

Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS
CURSO DE ESPECIALIZAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS
MINERAIS – CEERMIN

MONOGRAFIA

**Estudo de Caso sobre Aplicação de um Analisador Químico de Mão no Controle
de Qualidade de Minério de Ferro**

Autor: Emílio Evo Magro Corrêa Urbano

Orientador: Prof. PhD. Paulo Roberto Gomes Brandão

Julho 2013

Emílio Evo Magro Corrêa Urbano

**Estudo de Caso sobre Aplicação de um Analisador Químico de Mão no Controle
de Qualidade de Minério de Ferro**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Especialista em Engenharia de Recursos Minerais.

Área de concentração: Tratamento de Minério de Ferro.

Professor orientador: Paulo Roberto Gomes Brandão

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Julho 2013

DEDICATÓRIA

"Não sabendo que era impossível, foi lá e fez."

Jean Cocteau

*Dedico esse trabalho aos meus pais, Hugo e Moretti,
e aos meus irmãos, Hugo e Carlos, por sempre terem
me apoiado e incentivado.*

*Que as manifestações realizadas por milhões de brasileiros
em grande parte do país durante o mês de junho de 2013 exigindo
honestidade dos políticos, transporte, saúde e educação pública de
qualidade não sejam acontecimentos meramente passageiros e sim
o início de uma mudança de postura que promova o progresso
social da nação.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão, meu orientador, pela sua atenção e paciência durante a preparação deste trabalho.

Aos membros da Banca Examinadora pela leitura do texto e pelas sugestões oferecidas ao trabalho.

Aos demais professores do CEERMIN que contribuíram para ampliar meus conhecimentos.

Aos colegas de sala do CEERMIN pelo convívio e troca de experiências.

A minha família que sempre esteve ao meu lado para me apoiar nos momentos necessários.

As empresas Anacon Científica, Arotec e Olympus / Innov-X pela colaboração e cooperação.

A empresa Vale S.A. por ter cedido as amostras para a realização do trabalho.

SUMÁRIO

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 1. | INTRODUÇÃO..... | 7 |
| 2. | OBJETIVO E RELEVÂNCIA..... | 8 |
| 3. | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 9 |
| 3.1. | Os Princípios Físicos da Fluorescência de Raios-X..... | 9 |
| 3.2. | Espectrometria de Fluorescência de Raios-X..... | 17 |
| 3.2.1. | Análises Qualitativas | 19 |
| 3.2.2. | Análises Quantitativas | 20 |
| 3.2.2.1. | Remoção das Interferências de Fundo..... | 20 |
| 3.2.2.2. | Deconvolução..... | 20 |
| 3.2.2.3. | Cálculos Quantitativos..... | 21 |
| 3.2.3. | Análises Semiquantitativas..... | 23 |
| 3.3. | Localização da Área e Aspectos Geológicos | 24 |
| 4. | METODOLOGIA E MATERIAIS | 30 |
| 4.1. | Amostragem e Banco de Dados | 30 |
| 5. | DISCUSSÃO DOS RESULTADOS..... | 39 |
| 5.1. | Acurácia | 39 |
| 5.2. | Precisão..... | 44 |
| 5.3. | Miscelânea..... | 45 |
| 6. | CONCLUSÕES | 47 |
| 7. | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 48 |
| 8. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 49 |
| 9. | ANEXOS | 52 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 3.1 - Espectro eletromagnético de raios- γ até a luz visível (PANalytical, 2010). | 9 |
| Figura 3.2 - A parte superior da figura mostra as formas de retroespalhamento dos elétrons de um feixe. Na parte inferior observa-se a emissão de elétrons secundários, do raio-X característico e do elétron de Auger (KeveX, 1989)..... | 11 |
| Figura 3.3 - Modelo atômico de Bohr mostrando os orbitais KLMN e a nomenclatura dada aos raios-X de acordo com os orbitais envolvidos na transferência de elétrons (KeveX, 1989)..... | 14 |
| Figura 3.4 - Processos de interação elástica e inelástica entre feixe de raios-X e átomo (Brandão (2012)). | 16 |
| Figura 3.5 - Processo de incidência de um feixe de raios-X na amostra, excitação do átomo e emissão de raios-X característicos (www.niton.com, acesso em maio de 2013)..... | 16 |
| Figura 3.6 - Espectrômetro de dispersão de comprimento de onda, item A, WDS, e espectrômetro de dispersão de energia, item B, EDS (Jenkins, 1988)..... | 17 |
| Figura 3.7 - Equipamento de FRX-EDS de mão e seus principais componentes (www.niton.com, maio de 2013)..... | 19 |
| Figura 3.8 - Mapa regional do Cráton São Francisco exibindo a localização do Quadrilátero Ferrífero (Alkmin & Marshak, 1998). | 24 |
| Figura 3.9 - Mapa regional do Quadrilátero Ferrífero exibindo suas principais estruturas de deformação que definem seus limites (Alkmin & Marshak, 1998)..... | 25 |
| Figura 3.10 - Coluna estratigráfica do Quadrilátero Ferrífero (Alkmin & Marshak, 1998)..... | 26 |
| Figura 4.1 - Fluxograma sobre o processo de preparação física das amostras no laboratório. | 31 |
| Figura 4.2 - Fluxograma mostrando etapa de retirada de alíquota de 100g para formar o banco de dados. | 32 |
| Figura 4.3 - Gráficos comparativos das análises de FRX-WDS e FRX-EDS de mão dos elementos Fe, P, Al_2O_3 , SiO_2 , e Mn, gerados pela equipe técnica da empresa Anacom. | 34 |
| Figura 4.4 - Gráficos comparativos das análises de FRX-WDS e FRXP-EDS de P, Al_2O_3 e SiO_2 gerados utilizando todas as análises iniciais..... | 36 |
| Figura 4.5 - Gráficos de correlação das análises de FRX-WDS e FRX-EDS de mão dos elementos Fe, P, Al_2O_3 , SiO_2 e Mn utilizando os fatores de correlação. | 37 |
| Figura 5.1 - Ilustração sobre os conceitos de precisão e acurácia. Em (A) as amostras apresentam uma alta precisão e uma baixa acurácia. Já em (B) a acurácia é boa, mas a precisão é ruim (FONTE). | 39 |
| Figura 5.2 - Gráficos relacionando o teor de um elemento e o erro da leitura das amostras testadas. Os gráficos são referentes às análises sem fator de correlação. | 41 |
| Figura 5.3 - Gráficos relacionando o teor de um elemento e o erro da leitura das amostras testadas. Os gráficos são referentes às análises com fator de correlação. | 42 |
| Figura 5.4 - Gráfico exibindo o erro associado às análises de Fe em ordem crescente e a média do teor das amostras correspondentes. | 43 |
| Figura 5.5 - Carta de Controle de Qualidade com teor do concentrado de ferro produzido em 5 turnos. Pela análise química do lote do 2º turno, o teor de ferro foi abaixo do limite inferior da meta de produção (Ribeiro e Caten, 2012). | 46 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 4.1 - Análise química realizada por FRX-WDS da amostra 441 por faixa granulométrica. A composição química global calculada (QGC) é gerada pela média ponderada das faixas granulométricas. | 32 |
| Tabela 4.2 - Análises realizadas por FRX-WDS e FRX-EDS de mão. Os valores em amarelo foram excluídos para a construção dos gráficos da figura 4.3. | 35 |
| Tabela 4.3 - Fatores de correlação usados na calibração da FRX-EDS de mão. | 36 |
| Tabela 4.4 - Teste de precisão. Média, desvio padrão e coeficiente de variação das cinco análises realizadas nas cinco amostras. | 38 |
| Tabela 5.1 - Valores da média do erro relativo das análises e desvio padrão de cada elemento, sem fatores de correlação (SFC) e com fatores de correlação (CFC). Na última coluna, tem-se as variações relativas. | 40 |
| Tabela 5.2 - Valor médio do fechamento químico das análises de FRX-EDS de mão realizadas, sem e com fatores de correlação (SFC e CFC, respectivamente). Na última coluna à direita, observa-se a variação relativa dos valores. | 40 |
| Tabela 5.3 – Dados usados na construção do gráfico da figura 5.4. Na quarta coluna observa-se a média do teor de Fe correspondente à setorização proposta em relação ao erro da análise. | 44 |
| Tabela 5.4 – Média do desvio padrão e coeficiente de variação das cinco leituras de cinco amostras. | 45 |

LISTA DE ABREVIACOES

FRX - Fluorescência de raios-X

EDS - Espectrometria de dispersão de energia

WDS - Espectrometria de comprimento de onda

ROM - *Run of mine*

ES - Elétrons secundários

ER - Elétrons retroespalhados

SDD - Detector de silício a vácuo

ADI - rea de interesse

ZAF - Correções analíticas de número atômico (Z), absorções dentro da amostra (A) e fluorescência secundária (F)

QF - Quadrilátero Ferrífero

PPC - Perda por calcinação

QGA - Química global analisada

QGC - Química global calculada

SFC - Sem fator de correlação

CFC - Com fator de correlação

MSA - *Multi-stream analyser*

RESUMO

Na mineração de ferro, o controle de qualidade da lavra é feito com base no mapeamento geológico e na amostragem das frentes de lavra realizados pela equipe de geologia. As amostras de minério são enviadas para o laboratório químico da unidade operacional e, geralmente, são necessários alguns dias para que as análises sejam concluídas. Não raramente, a lavra do local amostrado ocorre antes que as análises químicas estejam prontas, o que implica num risco no controle da qualidade do minério lavrado. O analisador químico de mão pode ser uma ferramenta muito útil no controle de qualidade das frentes de lavra, se usado corretamente. Esse equipamento utiliza espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) por dispersão de energia (EDS, *energy-dispersive spectrometry*) para detectar cerca de 20 elementos, dentre eles: Fe, Si, P, Al, Mn, Mg, Ca.

Em 2010, foi criado um banco de dados com amostras de diferentes tipos de minério encontrados nas minas de Mar Azul e Capão Xavier para realizar testes de precisão e acurácia com a FRX-EDS de mão. Em 2011, 20 amostras deste banco de dados foram testadas por esse equipamento e seus resultados foram comparados com análises de FRX-WDS, realizadas em laboratório, com condições de análise totalmente quantitativas. Com base nos resultados dos testes, foi possível calcular curvas de calibração para cada elemento de interesse. Assim, essas amostras foram reanalisadas e observou-se uma significativa redução do erro das análises da FRX-EDS de mão. Também observou-se que as análises com maior erro estão associadas às amostras com menor concentração dos elementos de interesse e vice e versa.

Dessa forma, realizou-se uma setorização do erro por faixas de concentração do elemento Fe. A partir do gráfico desta setorização, foi possível observar que o equipamento apresenta um maior nível de acurácia para as faixas de concentração mais elevadas dos elementos de interesse e vice-versa. Logo, é necessário ter um maior cuidado ao interpretar as análises de elementos com baixos níveis de concentração.

Conclui-se que o aparelho de FRX-EDS de mão apresentou boas acurácia e precisão se comparado com outros métodos. Os resultados são considerados satisfatórios levando-se em consideração a portabilidade, o curto tempo usado na realização das análises

(aquisição de dados), a pouca preparação dedicada às amostras e pelo fato das análises terem sido realizadas sem padrões de calibração.

Palavras-chaves: controle de qualidade, analisador químico de mão, fluorescência de raios-X, mineração.

ABSTRACT

Geological mapping and ore sampling provides important information for quality control in iron mining. Samples are sent to the mine laboratory and it usually takes a couple of days for them to be analyzed. Not rarely, some mine fronts can be mined before chemical analysis are ready, what implies in risk for quality control. The handheld chemical analyzer can become a very useful tool for grade control, if used properly. This equipment uses energy-dispersive spectrometry (EDS) on X-ray fluorescence (XRF) to detect approximately 20 elements, like Fe, Si, P, Al, Mn, Mg, Ca.

In the year 2010 a database was created with different types of iron ore from Mar Azul and Capao Xavier mines to test the accuracy and precision of the handheld chemical analyzer. 20 samples from the database were tested with the handheld XRF-EDS in 2011 and the results were compared with the XRF-WDS analysis, performed in a laboratory with fully quantitative analysis conditions. Calibration curves were calculated for each element of interest from these results. After that, the samples were analyzed again with the handheld equipment and a significant error reduction was achieved. It was noted that the analyses with higher error are associated with lower concentrations of the elements of interest.

Thus, an error sectorization by concentration ranges was created for Fe. From the sectorization plot, it was observed that the equipment presents a better level of accuracy for higher concentration ranges of the elements of interest and vice versa. Therefore, it is necessary to take a greater care when interpreting analyses of elements with low concentration levels.

One can conclude that the handheld XRF-EDS analyzer showed good accuracy and precision compared with other methods. The results are considered satisfactory taking into account the portability, the short analysis time (data acquisition), the much simpler sample preparation and also because no calibration standards were used for the analyses.

Keywords: quality control, handheld chemical analyzer, X-ray fluorescence, mining.

1. INTRODUÇÃO

O controle de qualidade na lavra de minério de ferro é de grande importância para garantir o atendimento das especificações dos produtos e garantir o bom desempenho das usinas de beneficiamento mineral. Algumas das variáveis que devem ser monitoradas são a composição química, mineralogia, grau de liberação e distribuição granulométrica do minério. Atualmente o controle de contaminantes é feito visualmente e através de amostras de minério coletadas rotineiramente pela equipe de Geologia de Curto Prazo. Essas amostras são enviadas para os laboratórios químicos e são necessários alguns dias para que os resultados fiquem prontos. O uso correto de um aparelho de fluorescência de raios-X de mão (*x-ray fluorescence*, FRX) pode fornecer resultados confiáveis em poucos minutos e com baixos custos operacionais, permitindo rápidas tomadas de decisões e o melhor aproveitamento da jazida mineral.

Existem vários modelos e formatos de analisadores químicos portáteis. Neste trabalho define-se como um analisador químico portátil de mão aquele aparelho que possua um desenho semelhante a uma pistola, com gatilho de acionamento e uma janela para saída do feixe de raios-X. Outros equipamentos portáteis apresentam um desenho diferente, como, por exemplo, semelhante a uma maleta. Neste modelo as análises são realizadas dentro de uma câmara fechada que recebe a amostra.

Em 2010 foi criado um banco de dados geológico com cerca de 330 amostras de minério proveniente das minas de Mar Azul e Capão Xavier. Em 2011 foram realizados os primeiros testes laboratoriais de precisão e acurácia do aparelho.

2. OBJETIVO E RELEVÂNCIA

Este trabalho visa desenvolver parâmetros para o uso de aparelhos de FRX-EDS de mão no controle de contaminantes na lavra de minério de ferro. Este aparelho é uma alternativa para realizar análises químicas com maior agilidade, evitando-se assim perdas de produtividade das usinas de beneficiamento e na qualidade dos produtos. O uso da FRX-EDS de mão não visa substituir as análises químicas realizadas em laboratório e sim complementá-las. Serão comparadas e discutidas as análises químicas realizadas nas mesmas amostras com FRX-WDS em laboratório e com a FRX-EDS de mão. Espera-se que este trabalho sirva de fonte de consulta para aqueles interessados no uso de FRX-EDS de mão para a otimização do controle de qualidade da lavra de minério de ferro.

Os objetivos específicos deste trabalho são avaliar a acurácia e precisão das análises da FRX-EDS de mão comparando-as com as análises de FRX-WDS das mesmas amostras. Assim espera-se definir fatores de correlação que ajudem a reduzir o erro das análises realizadas por FRX-EDS de mão e definir as condições ideais para o uso deste aparelho.

O uso bem sucedido da FRX-EDS de mão pode ser muito útil no controle de qualidade do ROM (*run of mine*) contribuindo para uma melhor eficiência das usinas de tratamento de minério e no atendimento às exigências de qualidade do mercado. A análise química do pó de furos de perfuração para desmonte de frentes de lavra é uma alternativa para o uso da FRX-EDS de mão com poucos recursos.

No caso da fase de prospecção geológica, a FRX-EDS de mão pode ser usada para dar agilidade nas análises de amostras de solo, amostras de canais ou ajudar a decidir a continuidade ou não de um furo de sonda. Muitos projetos de prospecção localizam-se em áreas remotas e podem ser necessárias até semanas para transportar as amostras até um laboratório e analisá-las. A FRX-EDS portátil fornece análises instantâneas e pode ajudar a definir quais amostras devem ser enviadas aos laboratórios.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste item são apresentados, de forma simplificada, os princípios físicos de análises de FRX-EDS e WDS. Será apresentada a geologia da área de onde foram coletadas as amostras para ilustrar em qual contexto geológico se desenvolveu esse estudo.

3.1. Os Princípios Físicos da Fluorescência de Raios-X

Os raios-X podem ser entendidos como ondas eletromagnéticas com um determinado comprimento de onda, ou como fótons com uma determinada carga de energia. Outros tipos de ondas eletromagnéticas são ondas de rádio, microondas, infravermelho, luz visível, ultravioleta e raios- γ . A figura 3.1 mostra o comprimento de onda e energia de alguns tipos de ondas eletromagnéticas. O comprimento de onda dos raios-X varia de 0,01 até 10nm e o nível de energia varia de 125 até 0,125 keV (PANalytical, 2010).



Figura 3.1 - Espectro eletromagnético de raios- γ até a luz visível (PANalytical, 2010).

A fluorescência de raios-X (FRX), resumidamente, baseia-se no princípio de que a incidência de um feixe de elétrons sobre uma amostra irá provocar a emissão de energia na forma de raios-X. O nível de energia dos raios-X e sua abundância irão depender de quais e quantos átomos estão presentes na amostra, ou seja, irão depender da sua composição química. A análise química por FRX-EDS baseia-se no uso de componentes microeletrônicos para a classificação e medição das emissões de raios-X. Por outro lado, a análise química por FRX-WDS baseia-se na separação das emissões de raios-X pelo seu comprimento de onda através da sua difração por um cristal. Após a separação, essas emissões são detectadas e medidas (Kevex, 1989).

A incidência de um feixe de elétrons sobre um átomo irá causar a perda de um elétron de um orbital atômico de menor energia, por exemplo, orbital K, que será preenchido por outro elétron do orbital vizinho de maior energia, orbital L. Ao mudar de orbital, o elétron deverá ceder parte de sua energia na forma de radiação eletromagnética (raio-X). Essa energia é equivalente à diferença de energia entre os dois orbitais envolvidos nesse processo. Porém, o que torna mais complexo este processo é o fato de existirem vários orbitais atômicos (K, L, M, N, O, P, Q), diversos mecanismos de preenchimento desses orbitais vazios e outros fenômenos relacionados a esse processo.

No caso dos equipamentos de FRX-EDS, as emissões de raios-X são processadas por um conjunto de componentes microeletrônicos e transformadas em dados analisáveis na forma de espectros digitais. Os fótons do feixe de raios-X são detectados por um semiconductor e a interação destes fótons com o material ativo do detector produzirá uma corrente de elétrons. Essa corrente é então convertida em um pulso voltaico que terá uma amplitude proporcional à energia dos raios-X detectados. Por fim, o pulso voltaico é transformado em um sinal digital que será lido por um analisador de multicanais. Após sucessivas contagens de sinais, é gerado um espectro de raios-X da amostra analisada.

A complexidade dos mecanismos de interação entre elétrons torna complicada a obtenção de dados quantitativos exatos dos espectros de raios-X. É possível que surjam interferências no espectro de raios-X devido às emissões de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, etc, gerando picos falsos ou distorcendo picos verdadeiros. Porém, com os modernos sistemas de processamentos de dados atuais, os resultados das análises de FRX podem ser obtidos em poucos minutos e com boa precisão (Kevex 1989).

Interações Elétron-Amostra

Uma amostra recebe uma quantidade de energia através de um feixe de elétrons na forma de energia cinética. A dissipação dessa energia produz uma variedade de sinais de diferentes características. Para a compreensão desse processo será adotado o modelo atômico de Bohr (Kevex, 1989). Neste modelo, o núcleo do átomo é constituído por prótons e nêutrons e possui carga positiva. Os elétrons orbitam o entorno deste núcleo, possuem carga negativa e podem ter somente certas quantidades específicas de energia,

ou seja, são quantizados (Russel, 1994). A seguir, são apresentados os principais mecanismos de emissão de raios-X de uma amostra.

Durante o processo de excitação de uma amostra ocorre a interação de elétrons primários com os elétrons da amostra (figura 3.2).

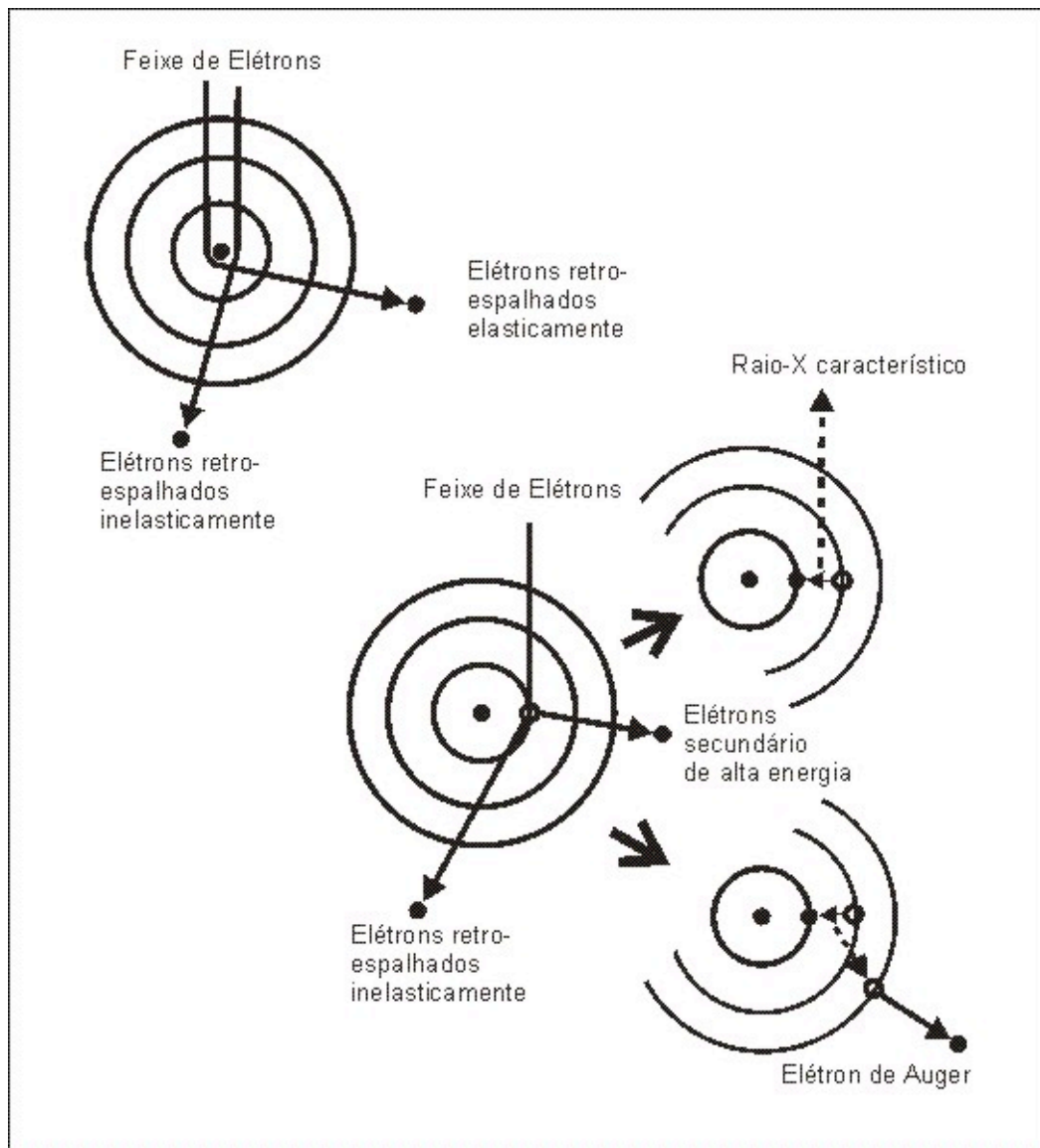


Figura 3.2 - A parte superior da figura mostra as formas de retroespalhamento dos elétrons de um feixe. Na parte inferior observa-se a emissão de elétrons secundários, do raio-X característico e do elétron de Auger (Kevex, 1989).

Os elétrons primários fazem parte do feixe emitido pelo equipamento de análise química. Os **elétrons secundários** (ES) apresentam uma fraca energia de ligação com os átomos, o que permite que sejam ejetados facilmente, e se caracterizam por um nível de energia cinética baixo, menor do que 50 eV. Conceitualmente todos os elétrons

ejetados de um átomo são secundários, porém essa denominação é dada a esses elétrons especificamente, devido a sua baixa energia. Os elétrons secundários são, preferencialmente, detectados se forem gerados próximo à superfície da amostra, o que também depende da topografia desta superfície (Kevex, 1989).

Se os elétrons primários provenientes da fonte de excitação sofrem interação com o núcleo do átomo, esses serão espalhados para várias direções. Os **elétrons retroespalhados** (ER) são aqueles que foram direcionados para fora da amostra e detectados (figura 3.2). Como os ER possuem um nível energético relativamente grande, eles poderão ser emitidos de profundidades maiores da amostra do que os elétrons secundários. A quantidade dos ER dependerá do tamanho médio do núcleo dos átomos da amostra. Os átomos que têm um número atômico grande terão maiores chances de emitir ER. Assim esse tipo de elétron fornece informações sobre a composição química da amostra.

O **raio-X contínuo** é produzido pelo retroespalhamento inelástico de um elétron primário devido à ação do campo de Coulomb do núcleo atômico. Esse processo causa a perda de energia do elétron produzindo os raios-X contínuos. A distribuição da energia desses raios-X emitidos é contínua e por isso essa radiação recebe esse nome. A quantidade de energia que o elétron primário perde está relacionada ao nível de interação com o núcleo do átomo. Quanto mais próxima a trajetória de colisão entre o elétron e o núcleo do átomo, maior é a perda de energia. As chances de um elétron colidir diretamente com um núcleo e causar uma grande perda de energia são menores do que o elétron passar próximo do núcleo e perder uma quantidade menor de energia (Kevex, 1989).

O **raio-X característico** é produzido quando um orbital atômico interage com um feixe de elétrons de alta energia e um elétron deste orbital é ejetado, resultando em um íon excitado. Em seguida, através de um processo chamado de relaxamento, este íon perde uma determinada quantidade de energia para retornar ao seu estado de energia normal. O principal mecanismo de relaxamento é através do preenchimento dessa lacuna do orbital interno por um elétron oriundo de um orbital externo. Essa transferência de elétrons produz uma perda de energia na forma de fótons de raios-X (ou radiação eletromagnética) que corresponde à diferença de energia entre os orbitais envolvidos no

processo. Dessa forma a quantidade de energia associada a essa radiação indica o seu elemento de origem (Kevex, 1989).

A relação entre o comprimento de onda de um raio-X característico e o número atômico Z de um elemento excitado foi estabelecida pela primeira vez por Moseley e definida pela equação 1:

$$1/\lambda = K(Z - \sigma)^2 \quad (1)$$

Onde λ é o comprimento de onda, K é uma constante para cada série do espectro de energia e σ é a constante de blindagem do elemento (Jenkins, 1988). A radiação eletromagnética (raios-X) pode ser classificada com base no seu comprimento de onda e também na sua quantidade de energia. Assim a equação de Planck pode ser aplicada (equação 2), onde E corresponde à energia e λ ao comprimento de onda.

$$\lambda = hc / E \quad (2)$$

Substituindo a velocidade da luz, c , e a constante de Plank, h , pelos valores apropriados tem-se a equação 3:

$$E = 12,4 / \lambda \quad (3)$$

A nomenclatura das emissões de raios-X é atribuída de acordo com o orbital a ser preenchido e com o orbital que irá ceder o elétron. Por exemplo, se o orbital K estiver com o número de elétrons incompleto e o orbital L ceder um elétron para preenchê-lo, será emitido um raio-X do tipo $K\alpha$. Se o elétron for cedido pelo orbital M, o raio-X emitido será do tipo $K\beta$ (figura 3.3). A nomenclatura dos tipos de raios-X pode tornar-se mais complexa à medida que o orbital doador de elétrons ocupe uma posição mais externa na estrutura atômica e o orbital receptor ocupe uma posição mais interna. Porém os raios-X mais importantes para a determinação dos elementos químicos de uma amostra são emitidos pelos orbitais K, L e M (Kevex, 1989).

A intensidade das emissões de raios-X característico, medida a partir da superfície da amostra, é influenciada por três fatores. O primeiro fator é o número atômico, tanto da fonte do feixe de elétrons quanto da média do número atômico da amostra. A influência do número atômico da fonte de elétrons é definida por dois parâmetros. O primeiro é o potencial de ionização do átomo, ou a probabilidade do átomo perder um elétron. O

segundo parâmetro é a probabilidade de, depois de perdido um elétron, seja gerado um raio-X característico. Já a média do número atômico da amostra interfere na quantidade de energia perdida para outros processos que não o processo de ionização, ou excitação, do átomo (Kevex, 1989).

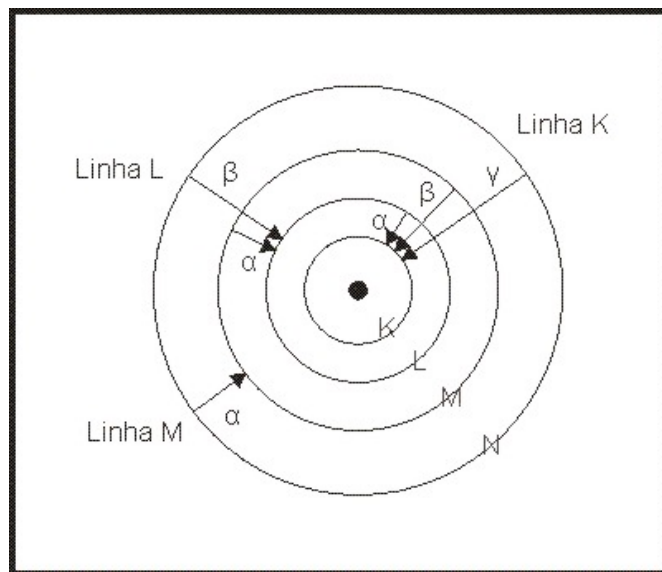


Figura 3.3 - Modelo atômico de Bohr mostrando os orbitais KLMN e a nomenclatura dada aos raios-X de acordo com os orbitais envolvidos na transferência de elétrons (Kevex, 1989).

O segundo fator de influência é a probabilidade do raio-X característico emitido ser absorvido antes de sair da amostra. O terceiro e último fator é a fluorescência secundária produzida pela reabsorção do raio-X. Isso ocorre quando um raio-X de alta energia do elemento A é absorvido pelo elemento B, estimulando a emissão de um outro raio-X de energia menor. A presença destes dois elementos aumenta as emissões de raios-X característico do elemento B e reduz as emissões do elemento A. Este efeito é conhecido como efeito matriz, que dependerá da composição de cada amostra (Kevex, 1989).

Como visto anteriormente, o relaxamento de um átomo excitado ocorre através da emissão de raios-X característicos. Porém comumente pode ocorrer um processo alternativo onde o relaxamento atômico se dá pela **emissão de elétrons de Auger**. Esse processo ocorre quando o raio-X característico é reabsorvido pelo mesmo átomo, causando a emissão de um elétron de menor energia de um orbital secundário. Assim o raio-X característico inicial não será detectado e poderá ser emitido um novo raio-X

característico de menor energia (fluorescência secundária) se este orbital secundário for preenchido por um outro elétron.

Esse elétron ejetado, elétron de Auger, irá conter a energia correspondente à diferença de energia do raio-X característico inicial e a energia de ligação do elétron. Essa informação é relevante, pois ajuda na identificação do seu átomo de origem. Porém, a energia contida no elétron de Auger é muito baixa e por isso este só consegue se deslocar por distâncias muito pequenas. Assim esses elétrons são detectados somente na superfície da amostra. Átomos com número atômico pequeno tendem a favorecer a emissão de elétrons de Auger e átomos com elevado número atômico tendem a favorecer a emissão de raio-X característico.

Já a resolução espacial de um sinal de raios-X é prejudicada pela fluorescência secundária gerada pelos processos posteriores à emissão do elétron de Auger. Isso ocorre devido à distância considerável que este sinal de fluorescência pode viajar dentro da amostra e à possibilidade de que se forme em um local relativamente distante da emissão primária (Kevex, 1989).

Interações Raios-X-Amostra

Assim como no processo de interação entre elétrons e átomos (figura 3.2), as interações entre um feixe de raios-X e a amostra podem ser divididas em elástica e inelástica (figura 3.4). No processo de interação elástica, não ocorre perda de energia e assim o comprimento de onda (λ) dessa radiação permanece constante. A mudança de direção do feixe de raios-X (espalhamento) é importante na técnica de difração e é denominada de espalhamento de Rayleigh. Já no caso das interações inelásticas, o feixe de raios-X perde energia para um elétron localizado no orbital do átomo com o qual ele interagiu, causando a ejeção ou não desse elétron.

Quando acontece a ejeção do elétron (efeito fotoelétrico), ocorre o fenômeno de emissão de raios-X característicos. Devido à perda de energia do feixe de raios-X primário nessa etapa, o comprimento de onda dessa radiação sofre um aumento e esse fenômeno recebe o nome de espalhamento de Compton (Brandão, 2012).

A emissão de raios-X característicos e também de radiação do contínuo, pela amostra, a partir da excitação de um feixe de raios-X primário, é denominada fluorescência de raios-X (Jenkins, 1988).

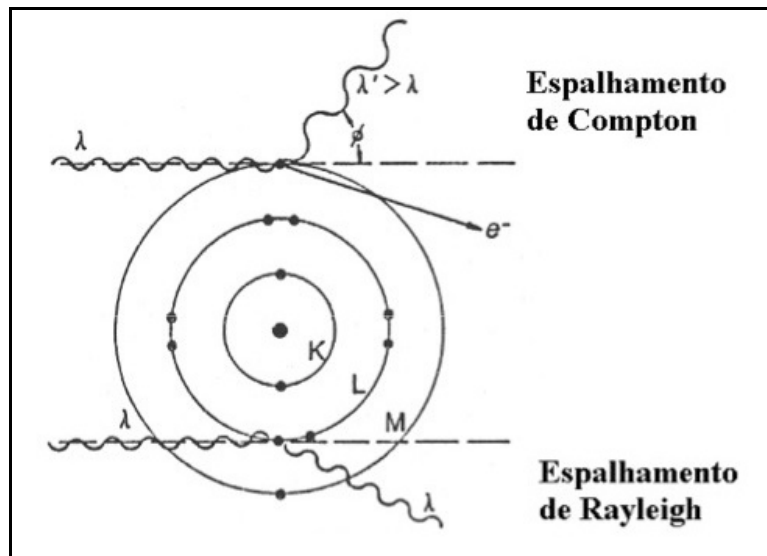


Figura 3.4 - Processos de interação elástica e inelástica entre feixe de raios-X e átomo (Brandão, 2012).

A figura 3.5 ilustra o processo de incidência de um feixe de raios-X primário na amostra, sua interação com o átomo e a emissão de raios-X característicos.

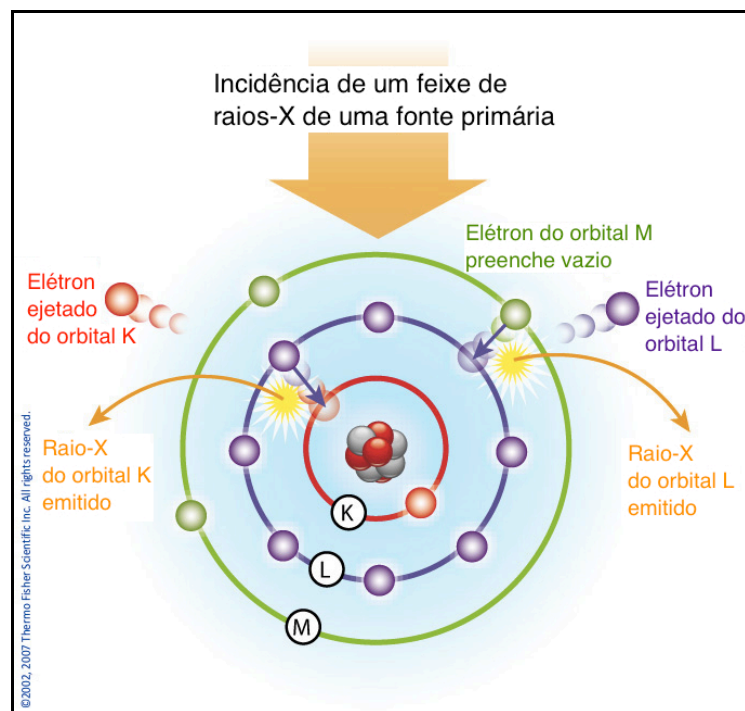


Figura 3.5 - Processo de incidência de um feixe de raios-X na amostra, excitação do átomo e emissão de raios-X característicos (Niton, 2013).

3.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

Segundo Jenkins (1988), a espectrometria de fluorescência de raios-X permite identificar elementos através da medição do comprimento de onda ou da energia de uma emissão de raios-X. O teor de um dado elemento em uma amostra poder ser medido relacionando a intensidade da emissão detectada a sua concentração.

Existem diversos tipos de equipamentos de fluorescência de raios-X baseados em diferentes formas de dispersão e fontes de energia. Os instrumentos mais comuns usados na espectrometria de raios-X baseiam-se nos métodos de dispersão de energia (EDS) e de dispersão de comprimento de onda (WDS). Os instrumentos de EDS ainda podem ser subdivididos em fonte de excitação primária ou secundária e os instrumentos de WDS podem ser divididos em detector de canal único ou multicanais (Kevex, 1989).

Os espectrômetros de dispersão de comprimento de onda (WDS) utilizam um cristal para separar a radiação policromática proveniente da amostra em seus componentes monocromáticos e, então, medir o comprimento de onda de cada componente (figura 3.6, item A).

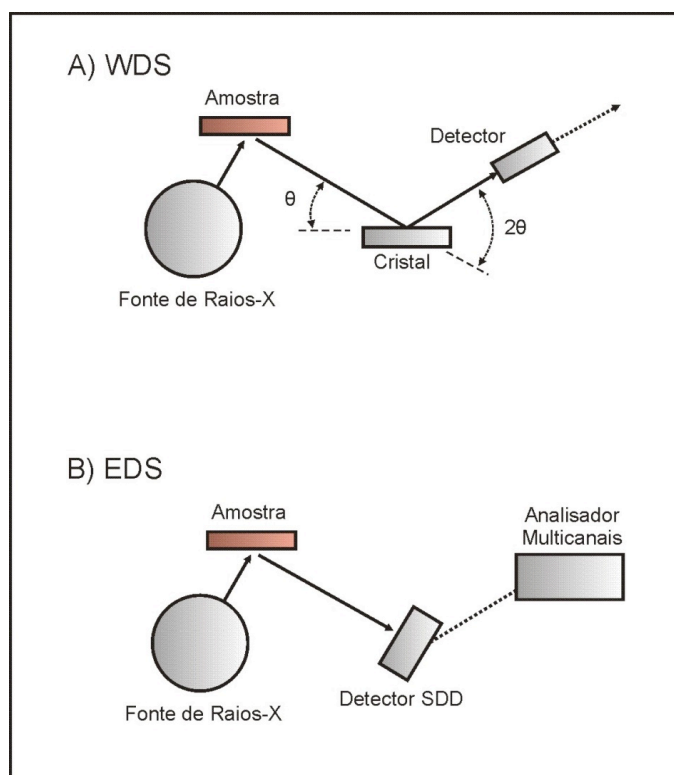


Figura 3.6 - Espectrômetro de dispersão de comprimento de onda, item A, WDS, e espectrômetro de dispersão de energia, item B, EDS (Jenkins, 1988).

Os planos cristalográficos desse cristal apresentam espaçamento conhecido, denominado d , e assim funciona como um analisador de espectro de comprimento de ondas. Outra característica que diferencia os espectrômetros WDS dos EDS é a necessidade de que o cristal se movimente ao longo de um ângulo θ , enquanto o detector gira em um ângulo 2θ , para que a aquisição do espectro seja completa, bem como a separação de cada comprimento de onda específico.

Já os espectrômetros por dispersão de energia (EDS) utilizam um detector estático para produzir um espectro de pulsos voltaicos que é proporcional ao espectro da energia dos raios-X detectados. Em seguida, um analisador de multicanais realiza a separação dos pulsos voltaicos por níveis de energia (figura 6, item B). Cada pulso voltaico está diretamente relacionado aos raios-X característicos de um elemento e o número de registros deste pulso está ligado ao nível de concentração do elemento na amostra (Jenkins, 1988).

Durante muitos anos os detectores dos equipamentos de EDS eram constituídos por silício dopado por lítio, Si(Li) (Jenkins, 1988), e era necessário o resfriamento do sistema a temperaturas muito abaixo de zero para o seu funcionamento. O surgimento dos detectores SDD (*Silicon Drift Detector*) na década de 1990 trouxe vários ganhos para os detectores como uma maior taxa de contagem, maior resolução da energia detectada e uma menor necessidade de resfriamento do sistema, devido ao baixo nível de energia da corrente (PNSensor, 2013) (Ketek, 2013). Essa última melhoria eliminou a necessidade do uso de nitrogênio líquido no resfriamento do aparelho, permitindo que este opere a temperaturas próximas da ambiente e contribuindo para o surgimento de equipamentos portáteis. A figura 3.7 ilustra o equipamento de FRX-EDS de mão e seus principais componentes.

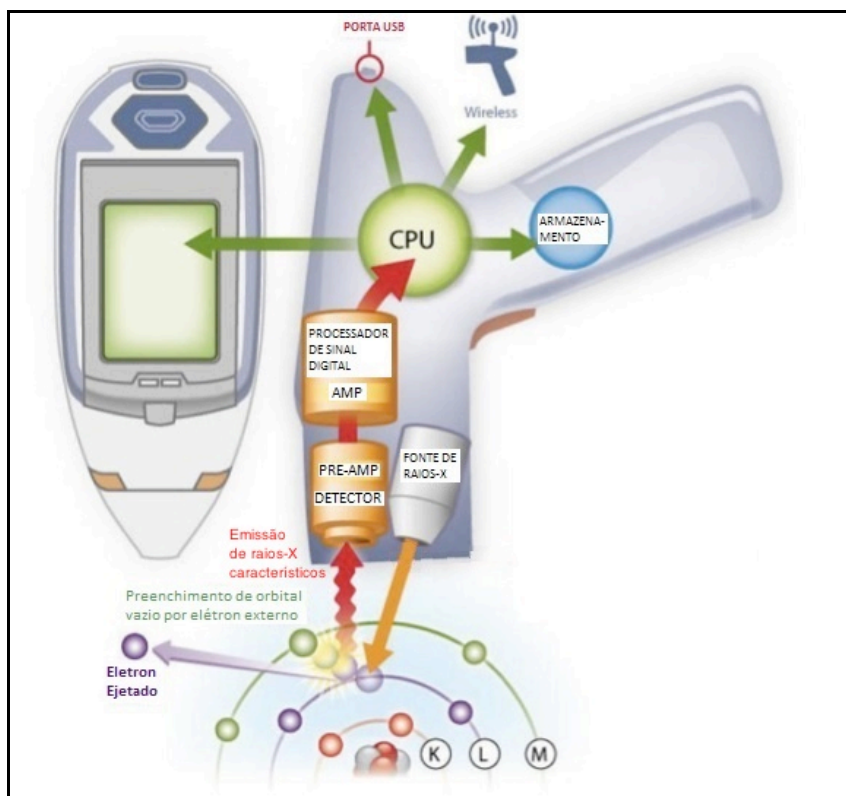


Figura 3.7 - Equipamento de FRX-EDS de mão e seus principais componentes (Niton, 2013).

3.2.1. Análises Qualitativas

A realização de análises qualitativas com EDS consiste na verificação se determinados elementos estão presentes ou não na amostra. Para isso, a concentração de um dado elemento deverá ser maior do que o limite de detecção mínimo do equipamento para que ele seja identificado (Kevex, 1989). De acordo com Jenkins (1988), o analisador de multicanais armazena os pulsos voltaicos provenientes do detector e, em seguida, os níveis de energia dos fótons detectados são relacionados ao elemento químico correspondente.

Algumas dificuldades na interpretação do espectrograma podem surgir devido a interferências na formação do mesmo, pela ocorrência de sobreposição de picos, picos de fuga e efeitos da variação da voltagem. Porém, é possível retirar esses ruídos do espectrograma com o auxílio de algoritmos adequados (Kevex, 1989).

No caso das análises qualitativas com WDS, os princípios são similares ao EDS. Ao invés de relacionar os principais níveis de energia detectados aos elementos correspondentes, é usado o comprimento de onda das emissões de raios-X para

determinar os elementos presentes na amostra. Em equipamentos modernos, a interpretação do espectrograma de WDS é feita por programas computacionais que relacionam o comprimento de onda e número atômico ao ângulo de difração do cristal analisador (Jenkins, 1988), por meio da equação de Bragg (Brandão, 2012).

3.2.2. Análises Quantitativas

Após a identificação dos elementos presentes numa dada amostra, é possível medir a concentração dos mesmos, mas para isso o espectrograma precisa passar por duas etapas: remoção das interferências de fundo (*background*) e deconvolução dos picos sobrepostos (Kevex, 1989)

3.2.2.1. Remoção das Interferências de Fundo

As interferências de fundo são formadas pela emissão de raios-X contínuos (como descrito no subitem 3.1) e podem ser removidas de várias formas. Uma forma simples e rápida de se retirar esses ruídos é através da interpolação linear das interferências vizinhas ao pico. Esse método é rápido, mas sua eficiência pode ser comprometida por nem sempre ser possível identificar os limites corretos para a interpolação devido à obstrução das interferências por outros picos (Kevex, 1989).

Um método mais moderno que não exige a linearidade da interpolação pode ser adotado, onde o analista seleciona um conjunto de pontos que serão usados pelo sistema analisador para definir a curva que melhor se ajusta a este conjunto. Esse método pode produzir resultados mais corretos, porém é mais lento e depende muito da experiência do analista.

Além deste método de interpolações, podem ser usados algoritmos para calcular um modelo teórico da forma das interferências de fundo. Assim, esse modelo consegue identificar áreas do espectrograma que não compreendem os picos característicos e eliminá-los.

3.2.2.2. Deconvolução

A etapa de deconvolução é responsável por separar os picos sobrepostos na mesma área de interesse (ADI) de um elemento químico. A ADI corresponde a um intervalo de energia do espectrograma equivalente aos raios-X característicos de um elemento. A

concentração de um elemento está relacionada com a intensidade do pico na sua ADI equivalente, porém, caso ocorra a sobreposição de picos, essa intensidade poderá ser superestimada. Daí a importância da deconvolução dos picos (Kevex, 1989).

Um dos métodos de deconvolução conhecidos baseia-se no uso de coeficientes de sobreposição. Esse coeficiente é calculado pela relação entre a parcela do pico dentro da ADI de um elemento e sua parcela dentro da ADI de um outro elemento. Esse método baseia-se em uma primeira contagem dos sinais em uma determinada ADI. Em seguida é avaliada a real contribuição de cada pico dentro desta ADI através do uso dos coeficientes de sobreposição e refeita a contagem dos sinais. Esse processo é repetido por diversas vezes até que se obtenha um resultado satisfatório.

A desvantagem desse método está na sua dependência da acurácia da calibração do espectrômetro. Pequenas variações na relação entre ADI e a posição dos picos pode causar erros na medição da intensidade destes. Além disso, o cálculo dos coeficientes de sobreposição de picos de orbitais diferentes do K é difícil de ser realizado, o que torna o método não recomendável para elementos com orbital K dificilmente excitável.

O outro método, a deconvolução referenciada, baseia-se no modelo de subtração dos picos sobrepostos por um pico conhecido de um determinado elemento. Esse pico usado como referência é obtido a partir de padrões. Essa técnica é mais eficiente quando um dos picos sobrepostos possui um tamanho bem maior do que o outro e, mais uma vez, variações na calibração do aparelho podem causar erros nas medições (Kevex, 1989).

3.2.2.3. Cálculos Quantitativos

Todas as etapas de tratamento de dados até esse ponto tiveram por objetivo a determinação da intensidade dos picos de cada elemento presente na amostra. Assume-se que a intensidade desses picos reflete a concentração do elemento, porém essa relação não é totalmente simples e direta. Os métodos de quantificação das análises procuram minimizar os fatores de interferência e fornecer dados da concentração dos elementos na amostra, o mais preciso possível.

As **correções ZAF** constituem um método que procura minimizar os efeitos que podem afetar na quantificação dos raios-X induzidos por elétrons, ou seja, os raios-X produzidos pelo processo de excitação/relaxamento dos átomos. Esse método agrupa os

efeitos em três categorias: efeitos do número atômico dos elementos que compõem a amostra (Z), absorção dentro da amostra e pelo detector (A) e contribuição dos raios-X induzidos por fluorescência secundária (F).

De acordo com Kevex (1989), a correção Z está ligada aos efeitos do número atômico dos elementos em relação a sua eficiência de excitação, produção de fluorescência e eficiência do detector. A eficiência de excitação está relacionada ao potencial de ionização do elemento e à eficiência dos processos concorrentes. Constituem processos concorrentes fenômenos secundários da interação do feixe de elétrons e a amostra, como perdas por retroespalhamento de elétrons e a capacidade de retenção de radiação pela amostra. A correção A corresponde à probabilidade de, depois de criada dentro da amostra, a radiação seja reabsorvida antes que seja detectada. A correção F está relacionada à contribuição da radiação gerada numa segunda etapa devido à reabsorção dos raios-X característicos produzidos inicialmente. Esses raios-X induzidos por fluorescência são divididos em fluorescência causada por raios-X característicos de outros elementos e fluorescência gerada por raios-X contínuos.

As correções ZAF estão fortemente relacionadas à geometria do sistema excitação-deteção e devem levar em consideração o caminho percorrido pelo feixe de elétrons e da radiação produzida. Uma das principais fontes de erro das correções ZAF está ligada à idéia de que a radiação é produzida toda em um único ponto da amostra. Assim, parâmetros geométricos do sistema e aceleração da voltagem são dados importantes para o cálculo do percurso percorrido pela radiação (Kevex, 1989).

Em seguida, as correções ZAF são aplicadas nas chamadas **taxas-k**, que são calculadas pela relação entre a intensidade de raios-X detectados na série de picos de um determinado elemento, na amostra em análise, e a intensidade da mesma série de raios-X detectados para o mesmo elemento, sob as mesmas condições, de uma amostra com composição química conhecida (ou amostra padrão).

$$\text{taxa-k} = \text{contagens amostra} / \text{contagens amostra padrão}$$

Assim é esperado, a grosso modo, que a taxa-k seja proporcional à concentração medida de um elemento. Por exemplo, é esperado que uma amostra com 20% de Fe emita um quinto dos raios-X característicos de uma amostra composta 100% por Fe. Porém o que ocorre na realidade é diferente, isto é, não é realmente linear, devido a vários fenômenos

que acontecem dentro da amostra. Mas apesar dessas interferências, essa radiação detectada é uma informação que serve de ponto de partida para a aplicação das correções ZAF. A aplicação dessas correções ajuda a fornecer uma estimativa de teor que leva em consideração os principais fatores de interferência e novamente as correções são aplicadas fornecendo dados mais e mais refinados. À medida que essa rotina é repetida, as diferenças de concentração são cada vez menores até atingirem um valor final (Kevex, 1989).

Uma observação importante é que para análises de FRX-EDS, a necessidade de preparação cuidadosa da amostra é menor do que os outros métodos. Porém, para realizar análises quantitativas com precisão melhor, são necessários alguns cuidados. Neste trabalho utilizou-se amostras com granulometria abaixo de 1 mm. Essa medida teve dois objetivos. O primeiro foi garantir que a superfície do leito da amostra fosse regular, ou seja, relativamente plana, pois pequenas irregularidades podem causar alterações no efeito da distância percorrida pelos raios-X no interior da amostra e consequentemente pode afetar os resultados finais. O segundo objetivo é garantir um mínimo de homogeneidade da amostra, para que não haja diferenças marcantes na área iluminada e excitada pelo feixe de raios-X primário.

Outra forma de se realizar cálculos quantitativos de boa qualidade é através do uso de **curvas de calibração**. Esse método envolve a construção de uma curva com base em várias amostras de composição conhecida. Assim, é relativamente simples definir a concentração de um elemento a partir da correlação da intensidade das suas emissões com os valores da curva. As únicas restrições são que as condições de análise das amostras sejam as mesmas condições usadas para os padrões e que a composição química das amostras não seja muito diferente dos padrões (Kevex, 1989).

3.2.3. Análises Semiquantitativas

Existem várias alternativas às correções ZAF, sendo que algumas permitem realizar aproximações que eliminam a necessidade do uso de padrões puros de elementos e taxas-k empíricas. Durante as correções ZAF das análises com padrões, vários parâmetros são calculados sem fazer referência às informações dos padrões (correção de absorção, fator de perda dos elétrons retroespalhados, produção de fluorescência,

potencial de ionização, capacidade de retenção de radiação pela amostra e a parcela da radiação emitida na forma de raios-X do tipo α).

Seguindo essa metodologia, as **análises químicas sem padrão** baseiam-se no cálculo teórico de intensidade das emissões de raios-X de elementos puros, que então são usadas como base de taxas-k teóricas (Kevex, 1989).

3.3. Localização da Área e Aspectos Geológicos

As amostras usadas neste estudo são provenientes das minas de Capão Xavier e, principalmente, Mar Azul, localizadas em Nova Lima, Estado de Minas Gerais, Brasil. Essas duas minas se encontram no Quadrilátero Ferrífero, QF, (Dorr, 1969), uma das principais regiões produtoras de minério de ferro do mundo. O QF se localiza na borda sudeste do Cráton São Francisco (Almeida, 1977), conforme a figura 3.8.

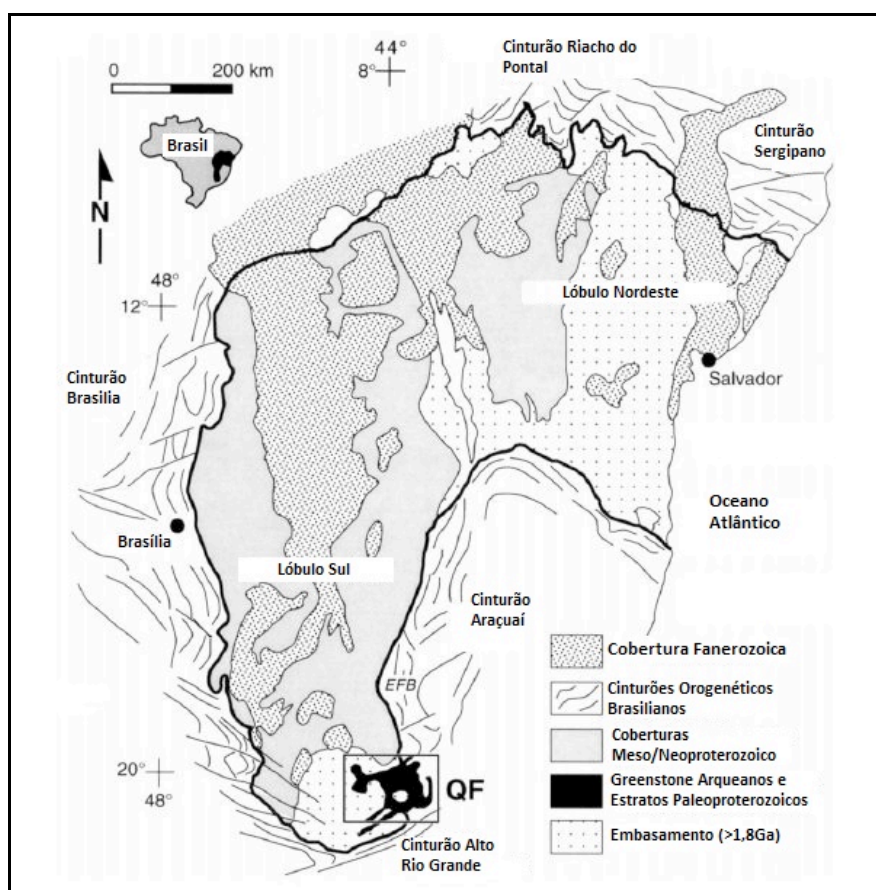


Figura 3.8 - Mapa regional do Cráton São Francisco exibindo a localização do Quadrilátero Ferrífero (Alkmin & Marshak, 1998).

Na porção centro-sul do cráton, ocorrem sedimentos de idade Mesoproterozóica a Neoproterozoica associados à bacia intracratônica do São Francisco. O QF se localiza na extremidade sul do cráton, onde os sedimentos dessa bacia foram erodidos e afloram rochas de idade Arqueana a Paleoproterozóica (Alkmin & Marshak, 1998).

O Quadrilátero Ferrífero é a denominação dada à região compreendida por um conjunto de estruturas de deformação que apresentam um contorno aproximadamente quadrangular. Essas estruturas de deformação, sinformes e homoclinais, são marcadas pela presença de rochas do Supergrupo Minas que, por serem mais resistentes à erosão, constituem feições topográficas mais elevadas que as demais. Intercalado às rochas do Supergrupo Minas ocorrem rochas do Supergrupo Rio das Velhas (*greenstone belt*) e domos de rochas cristalinas Arqueanas e Proterozóicas. O mapa da figura 3.9 mostra as principais estruturas do Quadrilátero Ferrífero (Alkmin & Marshak, 1998).

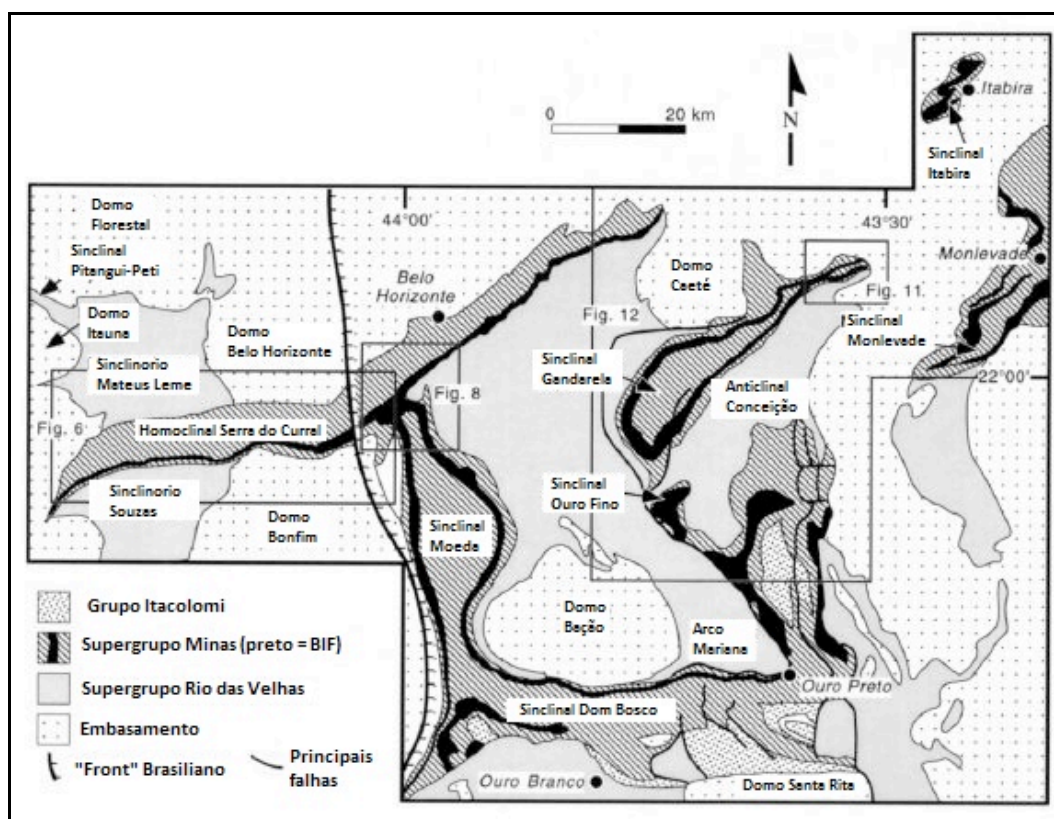


Figura 3.9 - Mapa regional do Quadrilátero Ferrífero exibindo suas principais estruturas de deformação que definem seus limites (Alkmin & Marshak, 1998).

O QF é formado por cinco unidades estratigráficas principais conforme a figura 3.10: Embasamento Cristalino, Supergrupo Rio das Velhas, Supergrupo Minas, Intrusivas Pós-Minas e Grupo Itacolomi. O embasamento cristalino é constituído por um

complexo gnáissico-migmatítico de 2,9 a 3,2 Ga e duas gerações de plútons arqueanos tardios: um plúton cálcio-alcálico de 2,78 a 2,77 Ga e granitos anorogênicos de 2,73 a 2,61 Ga. (Alkmin & Marshak, 1998).

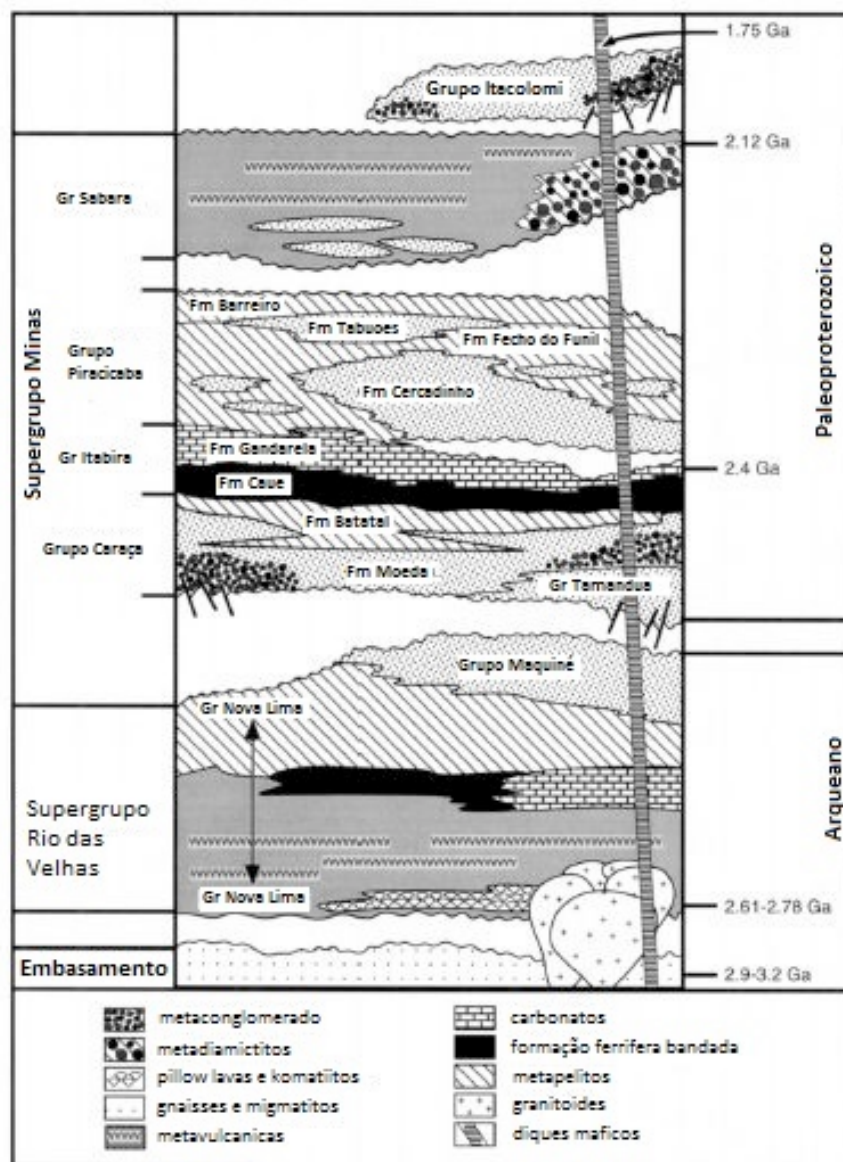


Figura 3.10 - Coluna estratigráfica do Quadrilátero Ferrífero (Alkmin & Marshak, 1998).

O Supergrupo Rio das Velhas consiste em um *greenstone belt*, onde ocorrem na sua base derrames de basaltos, derrames komatiíticos e intercalações de lavas riolíticas com rochas sedimentares. Essas rochas sedimentares consistem em formações ferríferas do tipo Algoma, rochas carbonáticas e rochas siliciclásticas. A idade aproximada das lavas félsicas é de 2,776 Ga. Assim, o Supergrupo Rio das Velhas e as rochas plutônicas caracterizam um terreno granito *greenstone belt* (Alkmin & Marshak, 1998).

O Supergrupo Minas é uma unidade metassedimentar depositada de forma discordante sobre o Supergrupo Rio das Velhas. A sua unidade basal consiste em arenitos e conglomerados que evoluem estratigraficamente para pelitos marinhos de águas rasas (Grupo Caraça). Em seguida, ocorrem formações ferríferas do tipo Lago Superior (Formação Cauê) que gradam para uma sequência carbonática (Formação Gandarela). Essas formações ferríferas bandadas da Formação Cauê são responsáveis pelos principais depósitos de ferro do QF.

Logo acima da Formação Gandarela, uma espessa pilha de sedimentos foi depositada em ambiente de águas rasas e deltaico e constitui o Grupo Piracicaba. O contato entre essas duas unidades é discordante localmente. O Grupo Sabará ocorre logo acima estratigraficamente do Grupo Piracicaba, também de forma discordante, e é constituído por uma espessa sequência de turbiditos, tufos, rochas vulcanoclásticas, conglomerados e diamictitos (Alkmin & Marshak, 1998).

A Unidade Intrusiva Pós-Minas é formada por finos veios pegmatíticos e diques máficos que cortam tanto o embasamento cristalino quanto rochas do Supergrupo Minas. A idade aproximada dos pegmatitos é de 2,08 Ga e dos diques máficos é de 1,714 Ga (Alkmin & Marshak, 1998). O Grupo Itacolomi é uma unidade metassedimentar, constituída por arenitos grosseiros e conglomerados polimíticos, restrita ao extremo sudeste do QF. A sua área de ocorrência é caracterizada por uma zona de dobramentos e falhamentos na forma de calha alinhada leste-oeste, sendo a vergência do dobramento principal para oeste. A idade aproximada do Grupo Itacolomi é de 2,1 Ga, ligeiramente mais jovem do que o Grupo Sabará, e o contato entre as duas unidades é discordante (Alkmin & Marshak, 1998).

As minas de Capão Xavier e Mar Azul localizam-se na porção oeste do QF, na região do Sinclinal Moeda. Essa estrutura apresenta eixo alinhado norte-sul aproximadamente e o flanco leste invertido. A mina Capão Xavier localiza-se no flanco invertido do Sinclinal Moeda, próximo à junção dessa estrutura com o Homoclinal Serra do Curral. Já a mina Mar Azul, apesar da proximidade de Capão Xavier, está localizada no Homoclinal Mutuca, estrutura esta que constitui um desmembramento do flanco leste do Sinclinal Moeda por falhamento transcorrente (Anexo 1). O Homoclinal Mutuca possui direção norte-sul e por isso é paralelo ao flanco leste do Sinclinal Moeda, até um determinado ponto que pode ser visto no mapa do Anexo 5. A partir desse ponto, a

direção do eixo e dos flancos do Sinclinal Moeda passa a ser sudeste-noroeste. Tanto o Sinclinal Moeda quanto o Homoclinal Mutuca são constituídos por rochas dos grupos Caraça (formações Cauê e Gandarela) e Itabira (formações Moeda e Batatal).

O início do Homoclinal Mutuca se dá próximo à mina Tamanduá e a estrutura se estende ao norte até a mina da Mutuca, onde esta termina entre as rochas do Supergrupo Rio das Velhas. O Homoclinal Mutuca é limitado a leste pela falha de empurrão Gorduras e a oeste pela falha de empurrão Mutuca, ambas com vergência para oeste. Dependendo do local, essas falhas apresentam uma componente transcorrente (Amexo 1).

A Formação Cauê é constituída por itabiritos, dolomitos ferruginosos e filitos hematíticos. Essas rochas são produtos do metamorfismo e da deformação que atuaram nesta região, modificando as características originais dos sedimentos depositados nesta bacia. As principais rochas formadoras dos depósitos de minério de ferro do QF são os itabiritos, nome regional dado às formações ferríferas bandadas metamorfisadas na fácies xisto-verde a anfíbolito (Rosiere & Chemale, 2000). Segundo James (1954), as formações ferríferas bandadas são divididas em quatro fácies de acordo com o mineral portador do ferro: sulfeto, carbonato, óxido e silicato. Na fácies óxido, o mineral portador de ferro é a hematita ou a magnetita e ocorre intercalado com níveis de chert, jaspe, carbonato e/ou silicatos de ferro. Apesar da obliteração de vários elementos da textura sedimentar pela deformação e metamorfismo, os itabiritos são marcados pela alternância de bandas milimétricas de quartzo e hematita.

Quando essas rochas são submetidas a processos de enriquecimento supergênico e/ou hipogênico, grandes depósitos de minério de ferro de alto teor são formados. O enriquecimento supergênico ocorre através do intemperismo químico, que causa a lixiviação de minerais de ganga, como o quartzo e carbonatos, e a reprecipitação do ferro na forma de goethita e hematita (Ribeiro, 2003). O enriquecimento hipogênico está associado ao processo de percolação de líquidos hidrotermais através de zonas de falha e fraturas, o que causa a lixiviação e precipitação de novos minerais. Bons exemplos da combinação de processos mineralizantes supergênico e hipogênico são descritos em Rosière et al (2008), Spier et al (2008) e Angerer et al (2012). Devido à complexa interação entre os processos de enriquecimento supergênico e hipogênico, não

é raro encontrar rochas com diferentes níveis de concentração de ferro e contaminantes lado a lado nas minas de ferro do QF.

4. METODOLOGIA E MATERIAIS

A metodologia de amostragem e os critérios usados para a construção do banco de dados são descritos neste item. As análises laboratoriais e resultados também serão apresentados.

4.1. Amostragem e Banco de Dados

Na mineração de ferro, o controle de qualidade da lavra e o planejamento do minério a ser explotado nos meses seguintes é baseado em trabalhos de pesquisa geológica de mina como mapeamento, amostragem de superfície e sondagens.

O mapeamento geológico é realizado nos bancos, taludes, vias de acesso e área de entorno da mina e são cartografados os contatos de diferentes litologias, tipos de minério e as estruturas geológicas (foliação sedimentar, foliação metamórfica, flancos e eixos de dobras, veios, fraturas e falhas). A amostragem de superfície é feita através da abertura de trincheiras e canaletas horizontais com o auxílio de uma retroescavadeira de pequeno porte. Geralmente essas trincheiras são abertas perpendicularmente ao contato das formações geológicas e têm aproximadamente 50cm de profundidade e 50cm de largura. As amostras têm cerca de 100kg e são coletadas em intervalos de 10 metros ou menos, caso haja um contato geológico.

Durante a amostragem de superfície, é realizado o levantamento das coordenadas geográficas com o uso de equipamentos de medição topográfica e a descrição geológica da amostra, o que envolve a descrição da litologia, mineralogia, estruturas e nível de dureza. Depois de ensacada e identificada com um código, as amostras são encaminhadas ao laboratório para preparação física e análise química.

No laboratório, as amostras passam por um britador de mandíbulas para controle de tamanho máximo de partículas e depois por uma sequência de peneiras para que sejam divididas por faixas granulométricas. A massa retida em cada intervalo de peneiras passa a constituir uma subamostra que então é levada a uma mufla para o cálculo da umidade e constituintes voláteis, ou perda por calcinação (PPC). Em seguida, as subamostras são moídas, transformadas em pastilhas fundidas e então submetidas a análise química por FRX-WDS. Para garantir uma melhor precisão nas análises, são usadas curvas de calibração durante o processo de determinação dos teores.

Além das subamostras por faixa granulométrica, é gerada uma outra subamostra que representa a amostra como um todo, chamada de global. O fluxograma da figura 11 ilustra as etapas desse processo. A composição química dessa subamostra global é denominada como Química Global Analisada (QGA).

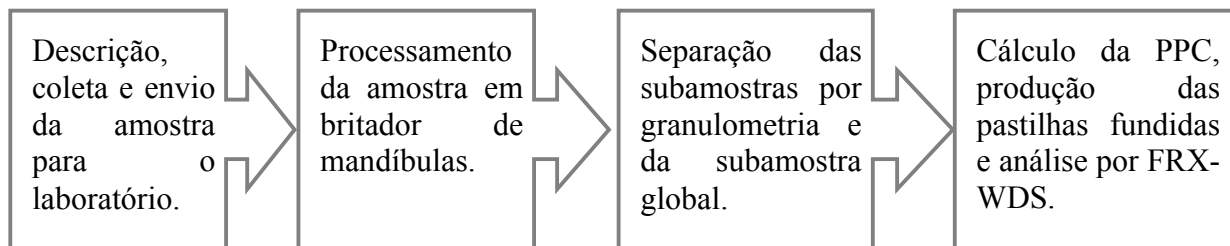


Figura 4.1 - Fluxograma sobre o processo de preparação física das amostras no laboratório.

Os intervalos granulométricos usados para gerar as subamostras são:

- 1) acima de 6,3mm;
- 2) entre 6,3 e 1mm;
- 3) entre 1 e 0,15mm
- 4) abaixo de 0,15mm

Depois de determinada a composição química de cada subamostra, é realizado o cálculo de fechamento químico e também o cálculo para validação da química global. O fechamento químico é calculado através do somatório dos teores dos óxidos Fe_2O_3 , P_2O_5 , SiO_2 , Al_2O_3 , MnO_2 e da PPC. Os teores de Fe, P e Mn são multiplicados por valores estequiométricos para que sejam obtidos os teores correspondentes em óxidos (Fe_2O_3 , P_2O_5 e MnO_2 , respectivamente) conforme a equação 4. O ideal é que o fechamento químico se aproxime de 100% e fique dentro de um intervalo de $\pm 2\%$.

$$\text{Fech. Químico} = (\text{Fe} \cdot 1,4297) + (\text{P} \cdot 2,2913) + (\text{SiO}_2) + (\text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{Mn} \cdot 1,2912) + \text{PPC} \quad (4)$$

O cálculo da química global da amostra é feito através de uma média dos teores dos elementos de cada faixa granulométrica ponderada pela massa correspondente. Esse resultado é denominado de Química Global Calculada (QGC). As faixas granulométricas F1, F2 e F3 envolvidas no cálculo correspondem respectivamente ao intervalo acima de 6,3mm, entre 6,3mm e 0,15mm e abaixo de 0,15mm. A tabela 4.1 exemplifica como é feito esse cálculo:

Tabela 4.1 - Análise química realizada por FRX-WDS da amostra 441 por faixa granulométrica. A composição química global calculada (QGC) é gerada pela média ponderada das faixas granulométricas.

| | Massa % | Fe | P | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Mn | PPC | FECH |
|-----|---------|-------|-------|--------------------------------|------------------|-------|------|--------|
| F1 | 34,95 | 55,53 | 0,056 | 0,56 | 16,28 | 0,090 | 2,98 | 99,54 |
| F2 | 24,90 | 59,40 | 0,061 | 1,25 | 9,97 | 0,381 | 2,84 | 99,72 |
| F3 | 40,15 | 35,30 | 0,044 | 2,11 | 45,00 | 0,137 | 1,93 | 99,88 |
| QGC | 100,0 | 48,37 | 0,052 | 1,35 | 26,24 | 0,181 | 2,52 | 99,72 |
| QGA | 100,0 | 49,44 | 0,057 | 1,24 | 25,42 | 0,205 | 2,41 | 100,26 |

O fechamento químico das análises da tabela 1 são realizados de acordo com a equação 4, ou seja, os teores de Fe, P e Mn são multiplicados por valores estequiométricos para que sejam convertidos em óxidos.

Por fim é feita uma comparação entre a composição química da amostra e a sua descrição geológica de campo. A QGC e a QGA também são comparadas. Caso haja alguma discrepância significativa entre os dados comparados, a amostra pode ser coletada novamente, reanalisada ou excluída do banco de dados geológico da mina.

Para realizar os testes iniciais com o aparelho de FRX-EDS de mão, foi construído um banco de dados para realizar testes a partir das amostras geológicas coletadas na mina. Com isso, foi possível aproveitar as informações de composição química e descrição geológica. Assim, no período de 2010 e 2011, foram separadas alíquotas de 100g de algumas amostras no laboratório durante o processo de preparação física. Estas alíquotas foram retiradas das subamostras globais, as mesmas usadas para gerar a QGA, e moídas abaixo de 1mm (figura 4.2).

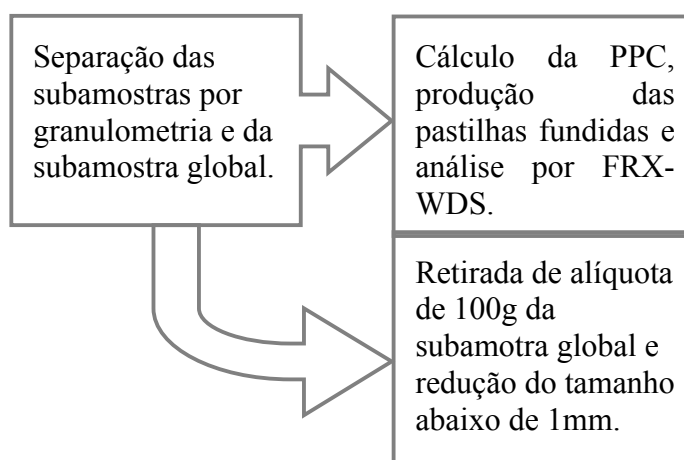


Figura 4.2 - Fluxograma mostrando etapa de retirada de alíquota de 100g para formar o banco de dados.

A decisão de moer as amostras abaixo de 1mm foi feito com o objetivo de estabelecer um padrão em comum de tamanho máximo de partículas, distribuição granulométrica e

homogeneidade para as amostras a serem testadas. Porém não foi avaliado de que forma a moagem das amostras abaixo de outros tamanhos poderia influenciar o resultado das análises de FRX de mão. Outros efeitos da almejados com essa moagem foi minimizar as interferências causadas por pequenas irregularidades no leito da amostra e por diferenças marcantes de composição entre a área excitada e o restante da amostra.

Para testar a precisão e a acurácia foram selecionadas 20 amostras com base na composição química fornecida pela FRX-WDS (Anexo 2). Em seguida essas amostras foram enviadas para a empresa Anacon Científica, responsável na época pela representação comercial da Olympus no Brasil. Todas as análises químicas de FRX-EDS apresentadas neste trabalho foram realizadas pela equipe técnica da Anacon Científica e os resultados gerados foram enviados de volta na forma de um relatório. O analisador químico de mão usado foi o modelo Delta Premium, marca Olympus Innov-X (Olympus, 2010) e a configuração usada foi a “Two Bean Mining”. Nesta configuração o aparelho emite um feixe de raios-X com uma voltagem maior e outro feixe com voltagem menor, o que permite que mais elementos sejam analisados. O tempo de análise de cada amostra foi de 120 segundos e estas estavam secas. Para realizar os cálculos quantitativos, o equipamento utiliza a técnica de Parâmetros Fundamentais (Olympus, 2010).

Inicialmente não foram usadas curva de calibração pelo equipamento. Os resultados das análises iniciais com a FRX-EDS de mão encontram-se no Anexo 3, juntamente com as análises realizadas por FRX-WDS no laboratório das minas. Também observam-se na mesma tabela uma coluna com o erro absoluto (valor da análise de FRX-WDS menos o valor da análise de FRX-EDS de mão) e outra coluna com o erro relativo (em porcentagem). Os valores de PPC correspondem ao cálculo da perda por calcinação das amostras da QGA. O fechamento químico foi calculado de três formas: somatório das análises de FRX-EDS de mão sem a PPC, somatório das análises de FRX-EDS de mão com a PPC e somatório das análises de FRX-WDS com PPC. A tabela do Anexo 3 ainda contém a média, mediana, desvio padrão, valor máximo e valor mínimo de cada item medido.

Em seguida, foram calculados fatores de correlação para cada elemento usando as análises químicas de FRX-WDS e as análises iniciais feitas com a FRX-EDS de mão. Para isso, foram gerados gráficos comparativos onde os eixos correspondem aos valores

das análises por WDS e EDS (figura 13). Em seguida, foram calculadas as retas de tendência que obedecem à equação (5).

$$y = ax + b \quad (5)$$

Nesta equação, a inclinação da reta “a” corresponde ao fator de correlação e “b” corresponde ao viés. O valor de R^2 na figura 4.3 significa o grau de correspondência da reta de tendências e dos valores das análises.

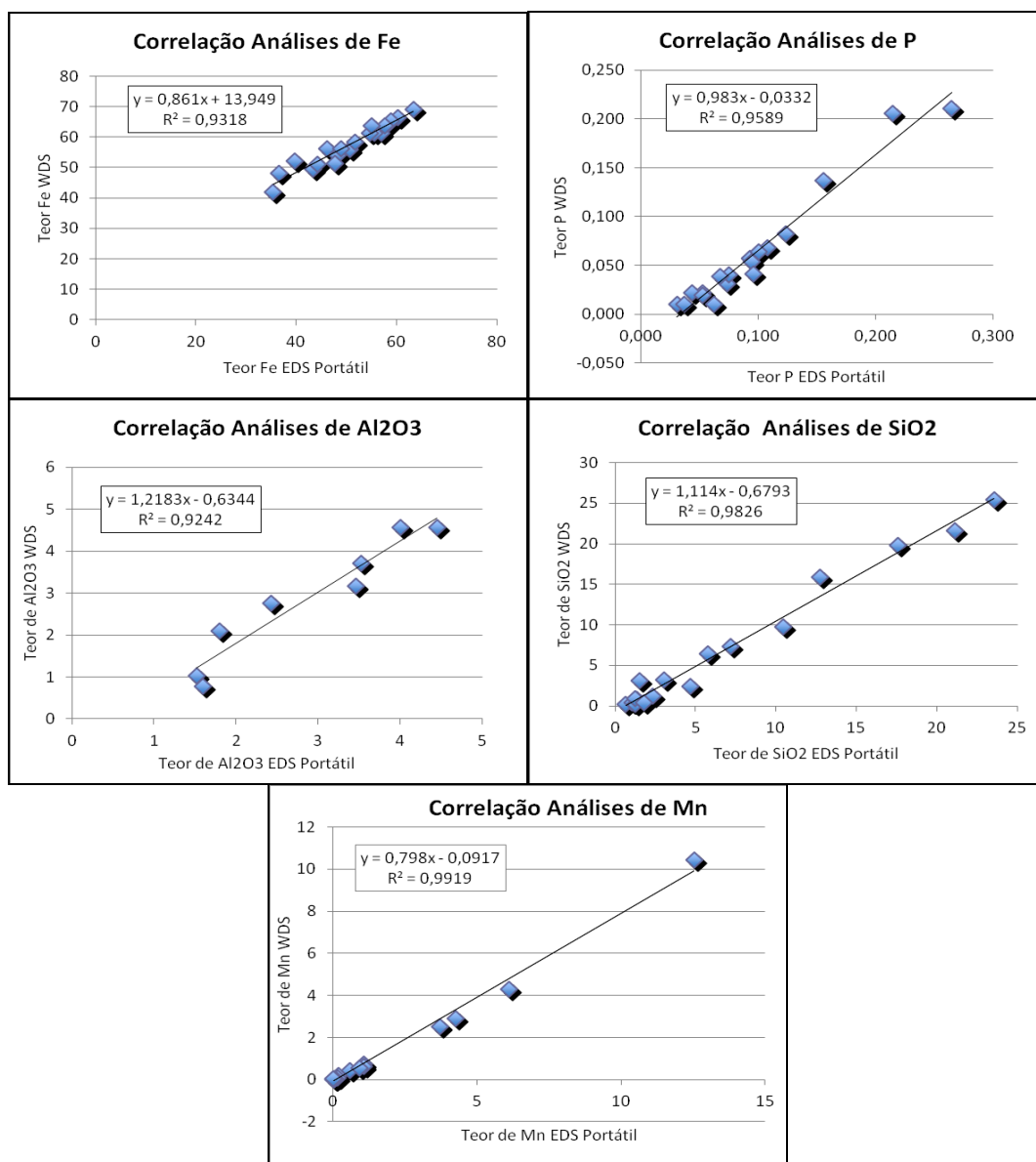


Figura 4.3 - Gráficos comparativos das análises de FRX-WDS e FRX-EDS de mão dos elementos Fe, P, Al₂O₃, SiO₂, e Mn, gerados pela equipe técnica da empresa Anacom.

É importante citar que os autores dos gráficos da figura 4.3 (equipe técnica da Anacon Científica) optaram por excluir alguns valores que se afastaram muito da média para os elementos medidos SiO_2 , P e, principalmente, Al_2O_3 . A exclusão desses valores extremos deve ser realizado através da definição de intervalos de confiança com base no desvio padrão das análises das amostras. Esse intervalo geralmente é definido com o valor de ± 3 sigmas (ou desvios padrão), o que garante uma representatividade de 93% da variabilidade das amostras (Ribeiro e Caten, 2012).

Porém a exclusão desses valores não foi informada no relatório e nem os critérios técnicos. Neste caso, foram retirados 2 valores extremos de SiO_2 , 2 valores de P e 12 valores de Al_2O_3 . Os valores excluídos encontram-se indicados pela cor amarela na tabela 4.2. Assim, isso causou mudanças na equação da reta de tendência para os elementos citados, sendo que as alterações mais substanciais verificadas foram na equação do Al_2O_3 .

Tabela 4.2 - Análises realizadas por FRX-WDS e FRX-EDS de mão. Os valores em amarelo foram excluídos para a construção dos gráficos da figura 4.3.

| AMOSTRA | Fe | | P | | Al_2O_3 | | SiO_2 | | Mn | |
|---------|------------|-------|------------|--------|-------------------------|------|----------------|-------|------------|--------|
| | EDS de mão | WDS | EDS de mão | WDS | EDS de mão | WDS | EDS de mão | WDS | EDS de mão | WDS |
| 441 | 43,37 | 49,44 | 0,0930 | 0,0570 | 2,36 | 1,24 | 23,56 | 25,42 | 0,179 | 0,210 |
| 458 | 50,59 | 55,92 | 0,1080 | 0,0680 | 3,46 | 3,17 | 10,47 | 9,80 | 0,599 | 0,440 |
| 497 | 56,99 | 61,41 | 0,2150 | 0,2060 | 2,43 | 2,76 | 1,33 | 0,85 | 0,055 | 0,040 |
| 499 | 55,55 | 61,42 | 0,2400 | 0,1640 | 3,53 | 3,72 | 1,04 | 0,42 | 0,081 | 0,040 |
| 503 | 48,22 | 54,02 | 0,1560 | 0,1370 | 4,14 | 7,94 | 0,65 | 0,25 | 0,032 | 0,010 |
| 506 | 51,64 | 58,34 | 0,2650 | 0,2110 | 4,00 | 4,57 | 1,07 | 0,36 | 0,026 | 0,010 |
| 540 | 58,56 | 64,51 | 0,0950 | 0,0540 | 3,30 | 2,35 | 2,34 | 1,26 | 1,068 | 0,740 |
| 544 | 46,07 | 56,17 | 0,0530 | 0,0220 | 3,54 | 2,24 | 12,74 | 15,93 | 1,075 | 0,630 |
| 545 | 36,63 | 48,04 | 0,0440 | 0,0220 | 1,60 | 0,78 | 20,30 | 16,89 | 6,114 | 4,290 |
| 546 | 47,69 | 51,31 | 0,0530 | 0,0190 | 3,11 | 1,60 | 21,14 | 21,65 | 0,043 | 0,020 |
| 552 | 39,78 | 52,05 | 0,1010 | 0,0640 | 1,80 | 2,10 | 17,59 | 19,79 | 0,138 | 0,080 |
| 555 | 35,40 | 42,03 | 0,0310 | 0,0100 | 2,02 | 0,88 | 22,60 | 36,95 | 0,932 | 0,560 |
| 562 | 48,98 | 56,30 | 0,0370 | 0,0100 | 4,45 | 4,57 | 7,17 | 7,38 | 4,271 | 2,900 |
| 589 | 54,63 | 61,28 | 0,1970 | 0,2060 | 2,00 | 2,84 | 1,26 | 0,17 | 0,07 | 0,050 |
| 593 | 60,33 | 66,41 | 0,0740 | 0,0310 | 1,84 | 0,46 | 4,70 | 2,46 | 0,161 | 0,070 |
| 605 | 58,93 | 65,22 | 0,1240 | 0,0820 | 1,39 | 0,75 | 1,26 | 0,89 | 0,032 | 0,020 |
| 608 | 57,61 | 63,84 | 0,0960 | 0,0410 | 1,52 | 1,02 | 1,52 | 3,08 | 0,083 | 0,040 |
| 654 | 63,31 | 69,02 | 0,0630 | 0,0100 | 1,60 | 0,16 | 1,81 | 0,39 | 0,026 | 0,030 |
| 662 | 54,96 | 63,68 | 0,0750 | 0,0400 | 1,43 | 0,48 | 3,04 | 3,18 | 3,727 | 2,500 |
| 663 | 44,22 | 51,12 | 0,0680 | 0,0390 | 3,69 | 2,41 | 5,76 | 6,45 | 12,548 | 10,430 |

Já os gráficos na figura 4.4 foram construídos utilizando as análises iniciais (sem fatores de correlação) das 20 amostras. Pode-se observar que existem diferenças nos valores das equações dos gráficos apresentados nas figuras 4.3 e 4.4, principalmente no caso das análises de Al_2O_3 , o que está relacionado aos dados usados na construção dos gráficos. Observa-se que os valores de R^2 nos gráficos do P, Al_2O_3 e SiO_2 da figura 4.3 estão muito mais próximos de 1 do que na figura 4.4. Esta variável, R^2 , indica o grau de correspondência da reta de tendências com os valores das análises e o ideal é que o valor desta variável se aproxime de 1.

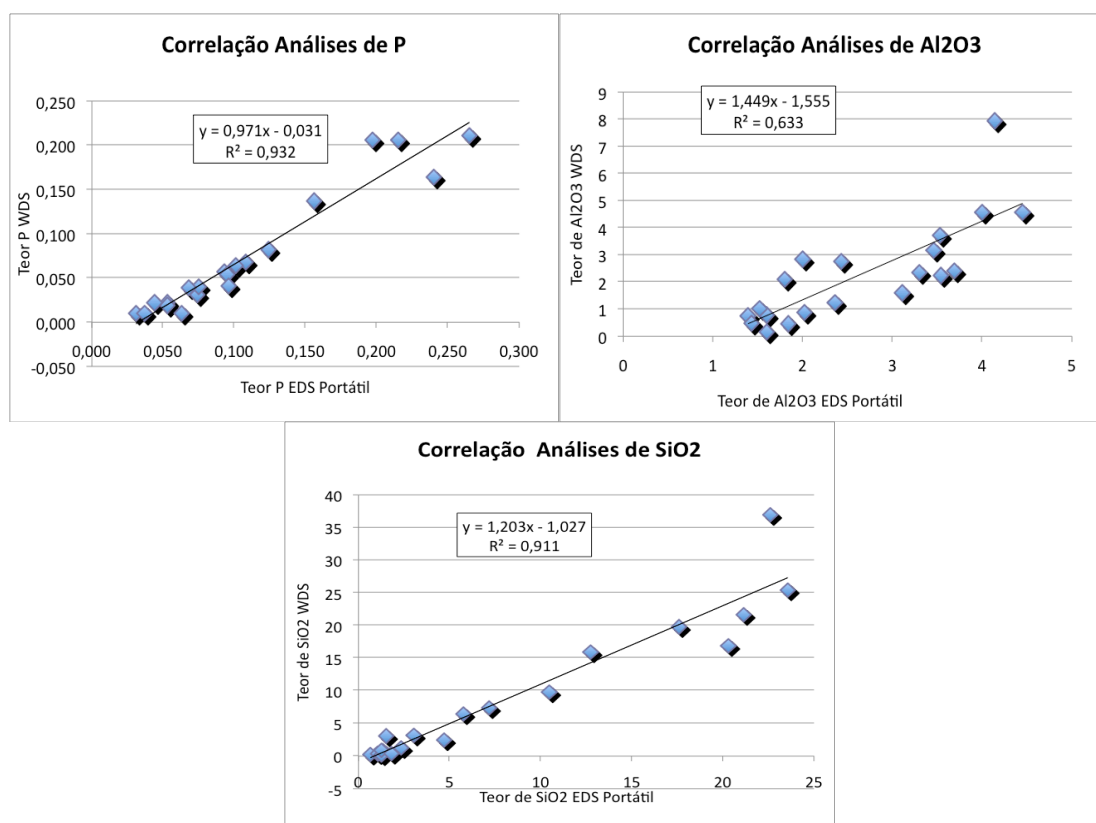


Figura 4.4 - Gráficos comparativos das análises de FRX-WDS e FRXP-EDS de P, Al_2O_3 e SiO_2 gerados utilizando todas as análises iniciais.

Os fatores de correlação calculados pelos gráficos comparativos das análises de FRX-WDS e FRX-EDS de mão na figura 4.3 foram os seguintes:

Tabela 4.3 - Fatores de correlação usados na calibração da FRX-EDS de mão.

| Elemento | Fator | Viés |
|-------------------------|--------|--------|
| Fe | 0,861 | 13,947 |
| P | 0,9835 | -0,033 |
| Al_2O_3 | 1,1978 | -0,549 |
| SiO_2 | 1,114 | -0,679 |
| Mn | 0,7979 | -0,091 |

Em seguida, as amostras foram analisadas novamente utilizando esses fatores de correlação. O resultado das análises da FRX-EDS de mão aplicando os fatores de calibração encontram-se no Anexo 4. Novamente, foram gerados gráficos para comparar os resultados de FRX-WDS e as análises de FRX-EDS de mão, conforme a figura 4.5.

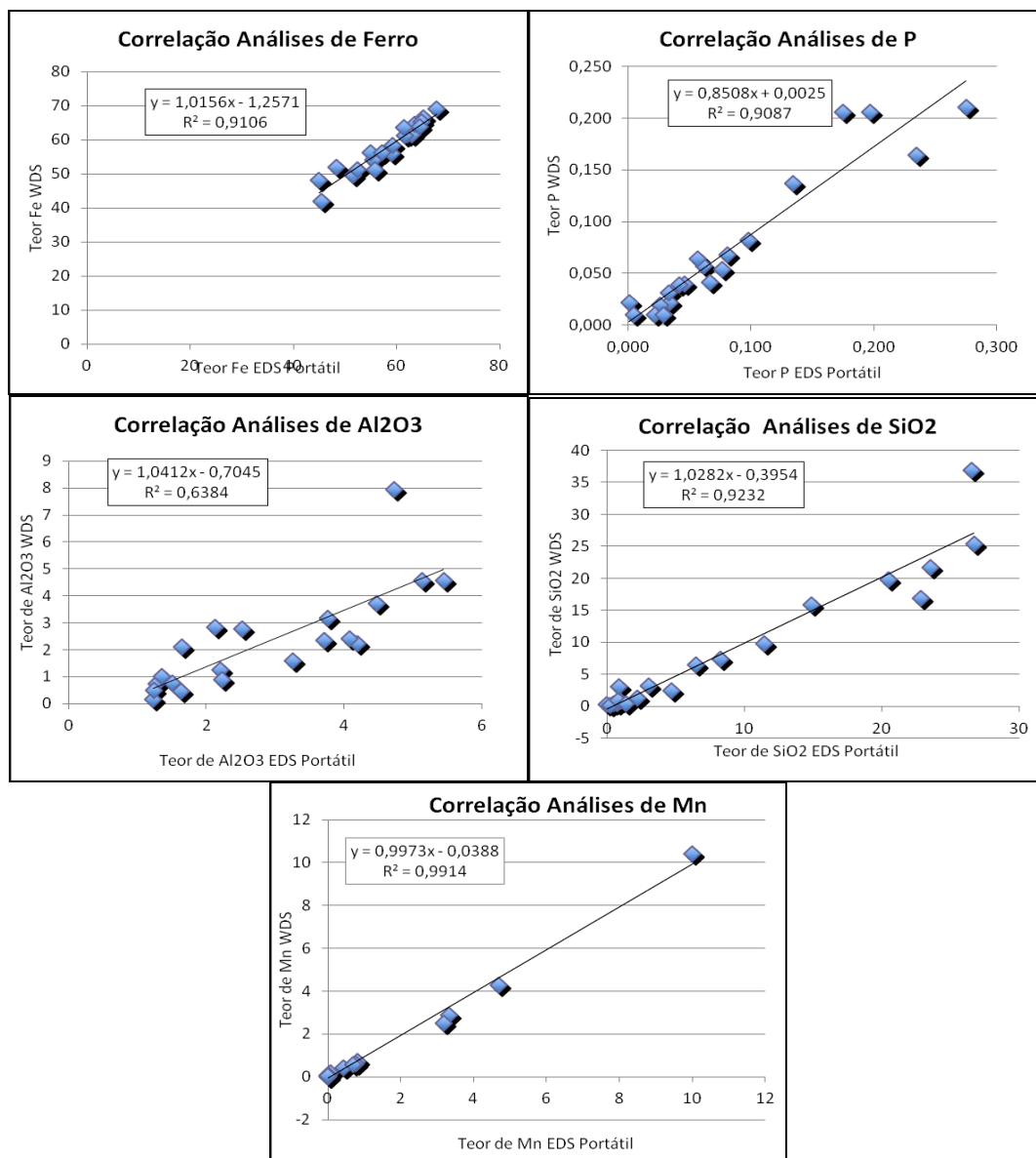


Figura 4.5 - Gráficos de correlação das análises de FRX-WDS e FRX-EDS de mão dos elementos Fe, P, Al₂O₃, SiO₂ e Mn utilizando os fatores de correlação.

A precisão do aparelho foi avaliada realizando cinco análises consecutivas de cinco amostras. Essas análises foram realizadas sem o uso dos fatores de correlação. Na tabela 4.4, encontram-se a média e o desvio padrão das cinco análises realizadas em cada

amostras. O desvio padrão está respresentado em valores absolutos e em porcentagem. Os dados completos do teste encontram-se no Anexo 5.

Tabela 4.4 - Teste de precisão. Média, desvio padrão e coeficiente de variação das cinco análises realizadas nas cinco amostras.

| | Amostra | Fe | P | Al2O3 | SiO2 | Mn |
|----------------------------------|---------|-------|--------|-------|-------|--------|
| Media | 458 | 58,68 | 0,089 | 3,98 | 11,77 | 0,381 |
| Desvio Pad | | 0,55 | 0,020 | 0,33 | 0,98 | 0,014 |
| Coeficiente de Variação | | 0,94 | 22,592 | 8,33 | 8,37 | 3,681 |
| Media | 497 | 63,03 | 0,179 | 2,49 | 0,63 | ND |
| Desvio Pad | | 0,28 | 0,002 | 0,06 | 0,02 | ND |
| Coeficiente de Variação | | 0,45 | 0,935 | 2,29 | 3,37 | ND |
| Media | 562 | 55,49 | 0,006 | 4,80 | 7,23 | 3,258 |
| Desvio Pad | | 0,53 | 0,004 | 0,07 | 0,09 | 0,040 |
| Coeficiente de Variação | | 0,95 | 70,053 | 1,37 | 1,31 | 1,216 |
| Media | 506 | 57,44 | 0,232 | 4,29 | 0,41 | ND |
| Desvio Pad | | 0,34 | 0,003 | 0,07 | 0,02 | ND |
| Coeficiente de Variação | | 0,60 | 1,383 | 1,64 | 4,56 | ND |
| Media | 593 | 65,77 | 0,037 | 1,60 | 4,38 | 0,033 |
| Desvio Pad | | 0,67 | 0,004 | 0,03 | 0,07 | 0,005 |
| Coeficiente de Variação | | 1,02 | 11,996 | 2,01 | 1,69 | 16,234 |
| Média Desv Padrão | | 0,468 | 0,0067 | 0,111 | 0,239 | 0,0197 |
| Média do Coeficiente de Variação | | 0,78 | 21,37 | 3,13 | 3,86 | 7,04 |

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Para avaliar a qualidade das análises realizadas com a FRX-EDS de mão, os resultados são discutidos segundo os conceitos de acurácia e precisão (figura 5.1). Acurácia é a proximidade do valor médio de um conjunto de amostras em relação ao valor real do lote amostrado, independente da sua dispersão. Já a precisão se refere à dispersão das amostras em relação a sua média, independente da proximidade do valor médio das amostras em relação ao valor real do lote (Chierigati, 2010).

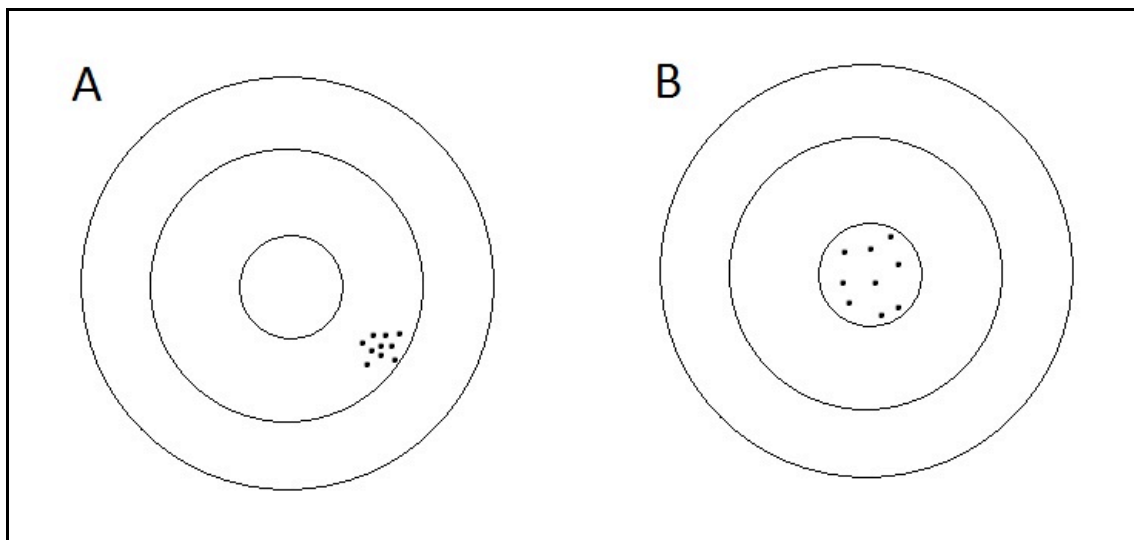


Figura 5.1 - Ilustração sobre os conceitos de precisão e acurácia. Em (A) as amostras apresentam uma alta precisão e uma baixa acurácia. Já em (B) a acurácia é boa, mas a precisão é ruim (FONTE).

5.1. Acurácia

A acurácia das análises foi calculada a partir da comparação dos resultados das análises de FRXP-EDS com os resultados de FRX-WDS das vinte amostras. Considerou-se as análises de FRX-WDS como referência, devido ao trabalho de validação feito com o banco de dados. Em seguida, foi calculado o erro da média para cada elemento.

Pode-se ver na tabela do Anexo 4 que houve uma redução da diferença da média das análises EDS e WDS e do desvio padrão das análises de EDS, após a aplicação dos fatores de correlação. É interessante observar que a diferença da média das análises de EDS e WDS é diferente da média da diferença das análises. O mesmo raciocínio se aplica no caso da mediana, desvio padrão, valor máximo e valor mínimo. O Al_2O_3 foi o único elemento que apresentou um aumento da média do erro; isso pode estar

relacionado fator de calibração utilizado e/ou à dificuldade de se analisar elementos leves em baixas concentrações. O Fe, por outro lado, é o elemento que apresentou a melhor média de acurácia após a aplicação do fator de correlação. A tabela 5.1 sintetiza essas informações:

Tabela 5.1 - Valores da média do erro relativo das análises e desvio padrão de cada elemento, sem fatores de correlação (SFC) e com fatores de correlação (CFC). Na última coluna, tem-se as variações relativas.

| ERRO RELATIVO | | | |
|------------------------------------|--------|--------|--------------|
| Fe | | | |
| | SFC | CFC | Variação (%) |
| Média | -11,99 | 0,62 | 94,85 |
| Desv Pad | 12,12 | -6,04 | 149,82 |
| P | | | |
| | SFC | CFC | Variação (%) |
| Média | 46,35 | 13,60 | 70,66 |
| Desv Pad | -0,86 | 12,04 | 1499,20 |
| Al₂O₃ | | | |
| | SFC | CFC | Variação (%) |
| Média | 15,57 | 25,43 | -63,32 |
| Desv Pad | -45,10 | -23,27 | 48,41 |
| SiO₂ | | | |
| | SFC | CFC | Variação (%) |
| Média | -7,04 | 1,69 | 124,06 |
| Desv Pad | -20,64 | -6,55 | 68,28 |
| Mn | | | |
| | SFC | CFC | Variação (%) |
| Erro % | 35,27 | 3,63 | 110,31 |
| Desv Pad | 24,81 | -0,16 | 100,66 |

O valor médio do fechamento químico das análises de FRX-EDS de mão apresentou uma melhora nos resultados, pois seu valor se aproximou de 100%, ficando próximo do valor médio do fechamento químico das análises feitas por FRX-WDS. O desvio padrão do fechamento químico também apresentou uma redução. A tabela 5.2 apresenta esses resultados descritos anteriormente.

Tabela 5.2 - Valor médio do fechamento químico das análises de FRX-EDS de mão realizadas, sem e com fatores de correlação (SFC e CFC, respectivamente). Na última coluna à direita, observa-se a variação relativa dos valores.

| Fechamento Químico | | | |
|---------------------------|-------|-------|--------------|
| | SFC | CFC | Variação (%) |
| Média | 85,44 | 96,28 | -12,68 |
| Desv Pad | 5,62 | 4,90 | 12,89 |

Outra mudança observada após a aplicação dos fatores de correlação foi na distribuição dos erros das análises. Antes do uso dos fatores de correlação, todas as análises realizadas por FRX-EDS de mão subestimaram o teor de Fe, se comparado com as análises de FRX-WDS. No caso dos outros elementos (SiO₂, Al₂O₃, P e Mn) as análises forneceram resultados que, na maioria, superestimaram as concentrações (figura 5.2).

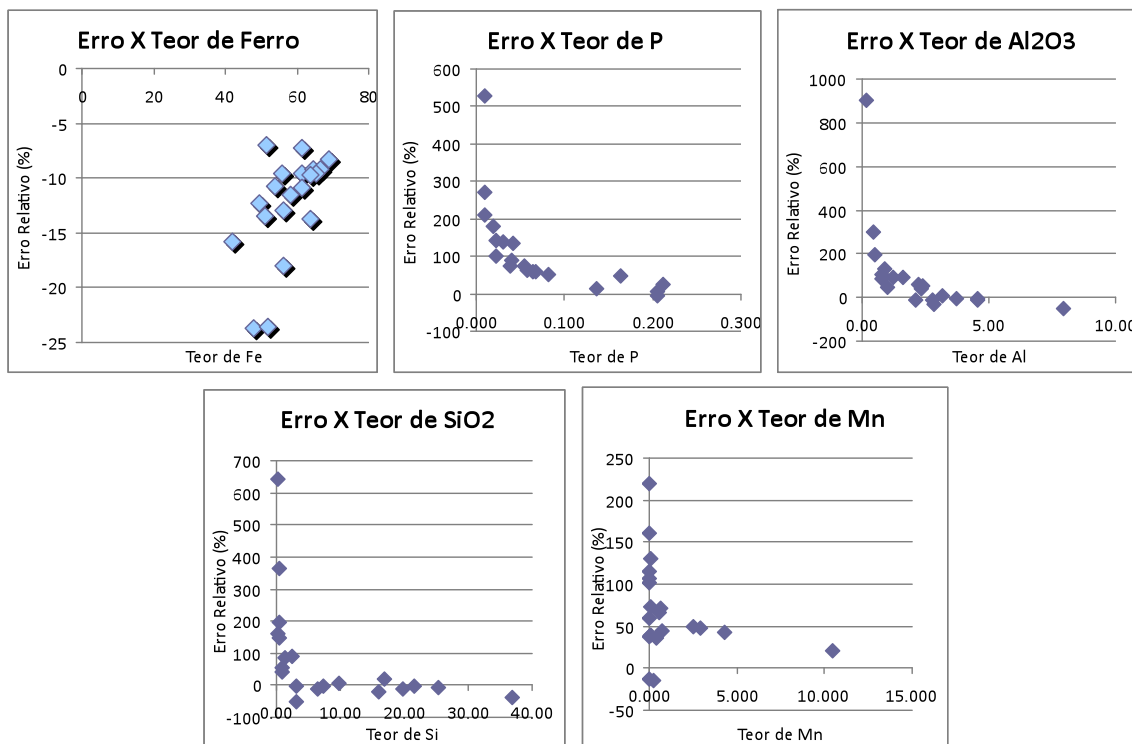


Figura 5.2 - Gráficos relacionando o teor de um elemento e o erro da leitura das amostras testadas. Os gráficos são referentes às análises sem fator de correlação.

Assim, ao analisar amostras de minério de ferro com a FRX-EDS de mão sem os fatores de correlação (ou curvas de calibração), pode-se esperar uma maior quantidade de estéril na mina do que o correto. Isso se deve ao padrão observado na figura 17 que tende a subestimar a concentração de ferro. Um dos principais critérios para a definição de minério e estéril na rotina do Planejamento e Geologia de Mina de Curto Prazo (colocar referência de notas de aula) está relacionado ao teor de corte do elemento de interesse, neste caso o Fe: as amostras que apresentam o teor de ferro abaixo do teor de corte são consideradas estéril.

Após a aplicação dos fatores de correlação na calibração do equipamento de FRX-EDS de mão, os resultados das análises passaram a mostrar uma distribuição equilibrada entre as análises superestimadas e subestimadas (figura 5.3). Assim, pode-se esperar

que a definição de minério e estéril seja feita mais corretamente a partir das análises de FRX-EDS de mão. A única exceção foi o Al_2O_3 que manteve uma grande quantidade de análises superestimadas. Esse comportamento das análises do Al_2O_3 , distinto dos outros elementos, provavelmente, foi causado pela remoção de vários valores durante o cálculo do fator de correlação.

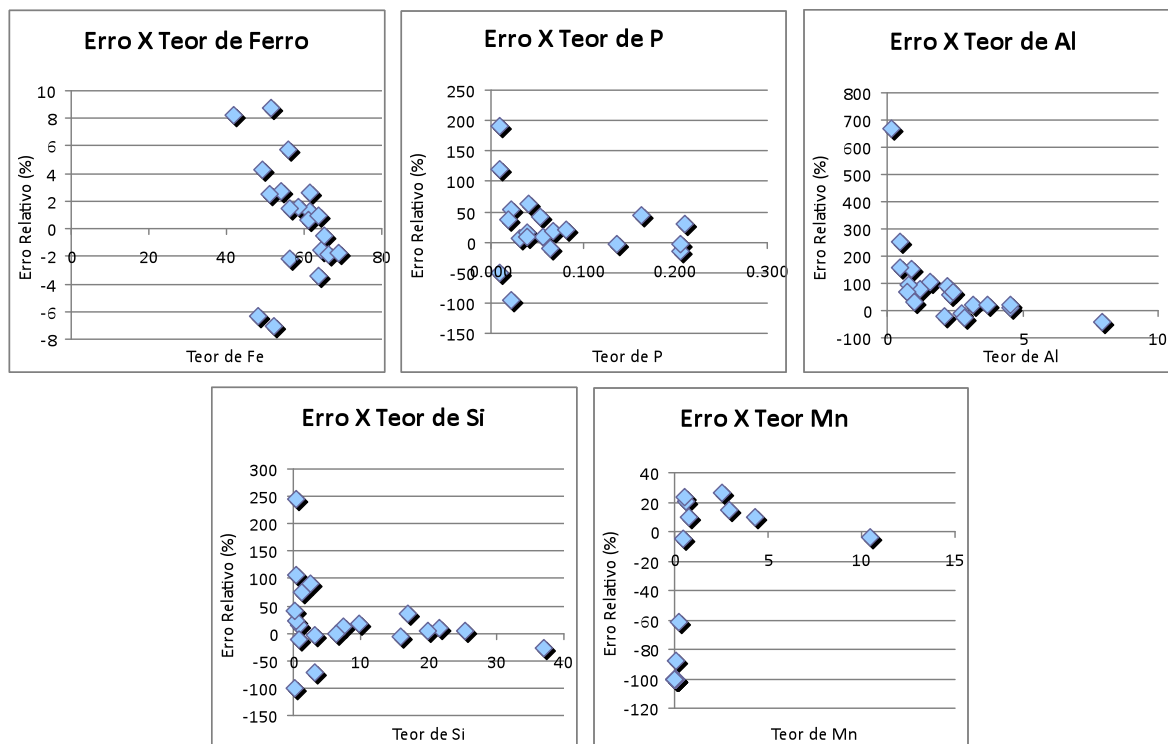


Figura 5.3 - Gráficos relacionando o teor de um elemento e o erro da leitura das amostras testadas. Os gráficos são referentes às análises com fator de correlação.

Observa-se ainda pelos gráficos da figura 5.3 que, quanto menor o teor do elemento analisado, maior é o erro associado. E a recíproca se mostra verdadeira: quanto maior o teor do elemento analisado menor será o erro da leitura. Isso mostra que os fatores de correlação aplicados causaram uma melhora na acurácia para a análise de concentrações mais elevadas. Logo, pode-se esperar que, se forem aplicados fatores de correlação diferentes para diferentes faixa de concentração dos elementos, a acurácia das análises será melhor.

Assim procurou-se criar outros gráficos que possibilitassem a visualização de qual seria o limite entre a concentração de um determinado elemento e a piora na acurácia. O gráfico da figura 5.4 foi construído com esse objetivo, utilizando-se as análises de Fe realizadas por FRX-EDS de mão sem os fatores de correlação.

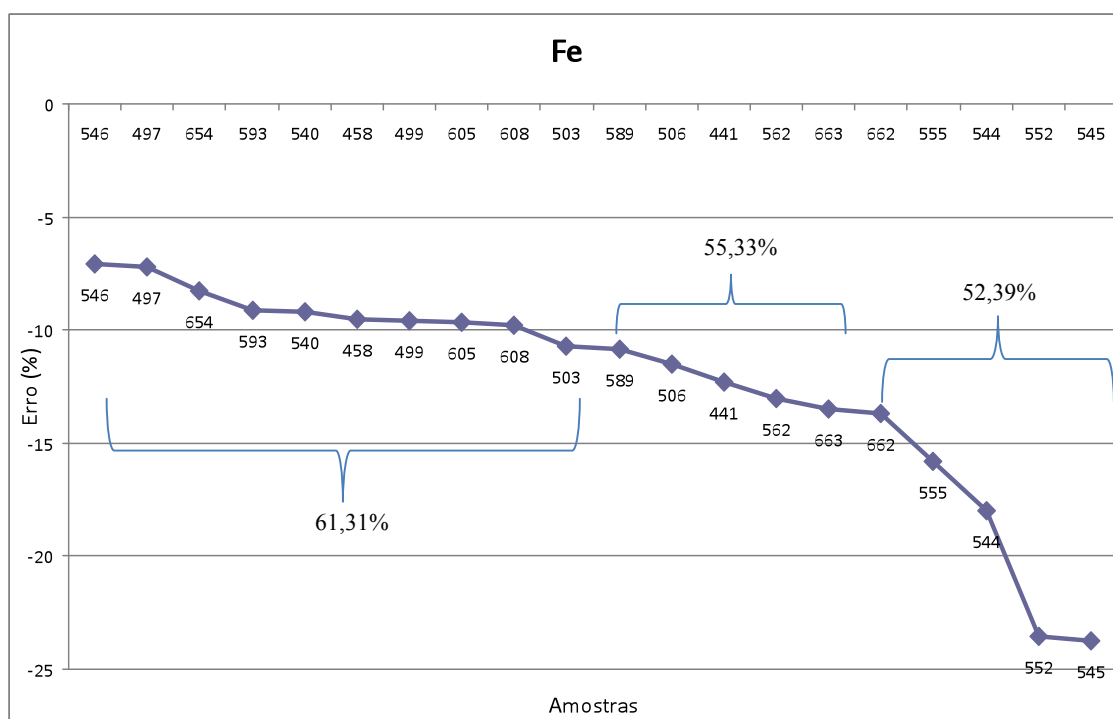


Figura 5.4 - Gráfico exibindo o erro associado às análises de Fe em ordem crescente e a média do teor das amostras correspondentes.

O gráfico da figura 5.4 mostra o erro associado às análises de Fe de forma crescente, o que permitiu realizar uma setorização do erro pela sua ordem de grandeza. Isso se refletiu em uma nítida variação no teor médio das amostras do intervalo correspondente. Esses limites são mais facilmente visualizados pela tabela 5.3.

A partir da setorização apresentada na figura 5.4, é possível observar que o equipamento apresenta um maior nível de acurácia para as faixas de concentração mais elevadas do elemento de interesse. Logo, conclui-se que é necessário ter um maior cuidado ao interpretar as análises de elementos a baixos níveis de concentração. Por exemplo, a análise química de uma amostra de minério de ferro de alto teor terá um erro maior associado ao resultado dos principais elementos contaminantes (SiO_2 , Al_2O_3 , P e Mn) e um erro menor na análise do Fe. Isso se deve ao fato de que a concentração de elementos contaminantes é muito baixa em minérios de alto teor.

Tabela 5.3 – Dados usados na construção do gráfico da figura 5.4. Na quarta coluna observa-se a média do teor de Fe correspondente à setorização proposta em relação ao erro da análise.

| Fe | | | | |
|---------|------------|-------|-----------|--------|
| AMOSTRA | EDS de Mão | WDS | Média WDS | ERRO % |
| 546 | 47.69 | 51.31 | 61.31 | -7.06 |
| 497 | 56.99 | 61.41 | | -7.20 |
| 654 | 63.31 | 69.02 | | -8.27 |
| 593 | 60.33 | 66.41 | | -9.16 |
| 540 | 58.56 | 64.51 | | -9.22 |
| 458 | 50.59 | 55.92 | | -9.53 |
| 499 | 55.55 | 61.42 | | -9.56 |
| 605 | 58.93 | 65.22 | | -9.64 |
| 608 | 57.61 | 63.84 | | -9.76 |
| 503 | 48.22 | 54.02 | | -10.74 |
| 589 | 54.63 | 61.28 | 55.30 | -10.85 |
| 506 | 51.64 | 58.34 | | -11.48 |
| 441 | 43.37 | 49.44 | | -12.28 |
| 562 | 48.98 | 56.30 | | -13.00 |
| 663 | 44.22 | 51.12 | | -13.50 |
| 662 | 54.96 | 63.68 | 52.39 | -13.69 |
| 555 | 35.40 | 42.03 | | -15.77 |
| 544 | 46.07 | 56.17 | | -17.98 |
| 552 | 39.78 | 52.05 | | -23.57 |
| 545 | 36.63 | 48.04 | | -23.75 |

Já a análise química de uma amostra de minérios de ferro de baixo teor terá um erro maior associado ao resultado do Fe, pois esse elemento tem uma concentração relativamente menor. Porém, não deve-se esperar que a análise dos elementos contaminantes dessa mesma amostra tenha erro pequeno sem antes observar em qual faixa de concentração que estes se encontram. Por exemplo, em um itabirito rico em quartzo, geralmente o único elemento contaminante com alto nível de concentração é o SiO_2 . Este mesmo tipo de minério tende a apresentar baixas concentrações de Al_2O_3 , P e Mn. Assim pode-se esperar uma alta acurácia (erro pequeno) para análise de SiO_2 e uma baixa acurácia (alto erro) para análise de Fe, Al_2O_3 , P e Mn em amostras de itabiritos ricos em quartzo.

5.2. Precisão

A precisão do aparelho de FRX-EDS de mão foi calculada através do teste de repetibilidade. Esse teste consiste na realização de cinco análises consecutivas da mesma amostra, com as mesmas condições e tem como objetivo avaliar o desvio padrão

e o coeficiente de variação das análises. Foram testadas cinco amostras diferentes e os resultados estão na tabela 4.4.

Assim, com base nos dados da tabela 4, a precisão de análise de cada elemento pode ser definida pela média do desvio padrão das cinco análises das cinco amostras. Já o coeficiente de variação é uma medida de dispersão que representa o desvio padrão como porcentagem da média. Ou seja, o coeficiente de variação indica o tamanho do desvio padrão em relação a média e assim é possível avaliar se a variação de um resultado para o outro de uma mesma amostra é aceitável ou não. Os resultados de cada elemento são apresentados na tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Média do desvio padrão e coeficiente de variação das cinco leituras de cinco amostras.

| | Fe | P | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Mn |
|--------------------------------|-------|--------|--------------------------------|------------------|--------|
| Média Desvio Padrão | 0,468 | 0,0067 | 0,111 | 0,239 | 0,0197 |
| Coeficiente de Variação | 0,78 | 21,37 | 3,13 | 3,86 | 7,04 |

Pode-se observar que o P, Mn, SiO₂, Al₂O₃ e Fe apresentaram os maiores coeficientes de variação, respectivamente. É interessante observar que os elementos que geralmente ocorrem em níveis de concentração muito baixos, como o P e Mn, foram os que apresentaram os maiores coeficientes de variação.

5.3. Miscelânea

A amostragem de superfície é viável quando há a disponibilidade de uma retroescavadeira para a abertura de canaletas, porém a coleta das amostras é restrita à no máximo um metro de profundidade. Uma alternativa para fazer uma amostragem em sub superfície com possibilidade de ser representativa é a coleta de amostras do pó proveniente dos furos de detonação de frentes de lavra. Esses furos geralmente tem uma profundidade igual à altura do talude que será escavado e a sua malha varia de acordo com o nível de resistência e dureza da rocha.

Conforme as ferramentas e conceitos definidos pelo Controle Estatístico do Processo (Ribeiro e Caten, 2012), o ideal seria que o erro absoluto e precisão das análises feitas por FRX-EDS de mão fossem menores do que os limites superior e inferior estabelecidos na Carta de Controle de Qualidade para cada elemento analisado (figura 5.5). Dessa forma, esses parâmetros estariam dentro de limites aceitáveis para o processo.

Bastos Junior (2010) apresenta soluções de analisadores químicos on-line (que não são portáteis, nem de mão) para rotas de concentração de minério de ferro e discute os prós e contras de cada método. Nesse trabalho, o autor define como analisadores químicos *on-line* equipamentos que realizam amostragem de polpa, ensaios químicos e fornecem resultados automaticamente sem a necessidade de intervenção humana.

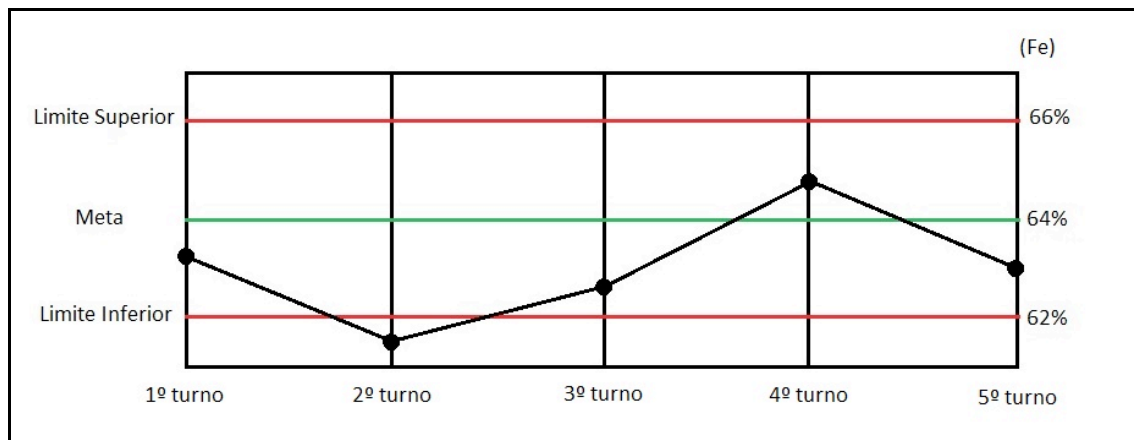


Figura 5.5 - Carta de Controle de Qualidade com teor do concentrado de ferro produzido em 5 turnos. Pela análise química do lote do 2º turno, o teor de ferro foi abaixo do limite inferior da meta de produção (Ribeiro e Caten, 2012).

As duas opções de analisadores on-line baseados em FRX apresentadas em Bastos Junior (2010), modelo Courier® da marca Outotec e modelo *Multi-Stream Analyser* (MSA) da marca Thermo Fisher Scientific, apresentam a vantagem de analisar 24 e 12 linhas de fluxos cada um, respectivamente. O erro associado às análises de elementos com teores maiores que 1% em massa é de até 4% e o tempo de análise por linha de fluxo é de um minuto para ambos os modelos. Além disso, o aparelho Courier analisa até 24 elementos e o MSA até 12. Porém os dois equipamentos descritos acima apresentam a restrição de analisarem somente elementos de número atômico acima de 20.

Já o aparelho de FRX-EDS de mão Delta Premium apresentou a vantagem em relação aos outros equipamentos de FRX por ser portátil e por analisar elementos de número atômico acima de 12, Mg (Olympus, 2010). Essa capacidade de analisar elementos de massa atômica leve é uma vantagem considerável, pois assim é possível detectar e quantificar importantes contaminantes de minério de ferro como Si, Al e P.

6. CONCLUSÕES

Do ponto de vista qualitativo e semiquantitativo, as análises de FRX-EDS de mão são considerados satisfatórias. Para julgar a aplicação desse equipamento deve-se levar em consideração as suas vantagens como a portabilidade, o curto tempo usado na realização das análises (aquisição de dados), a pouca preparação dedicada às amostras, a ampla variedade de elementos que podem ser identificados e o fato das análises terem sido realizadas sem padrões de calibração. Para efeito de comparação, nas análises de FRX-WDS, as amostras foram transformadas em pastilhas e submetidas ao processo de fusão. Além disso, foram usadas curvas de calibração construídas com auxílio de padrões de melhor qualidade para reduzir o erro nas análises quantitativas. Assim a aplicação da FRX-EDS de mão na prospecção geológica pode ser muito útil para uma definição rápida de anomalias geoquímicas no campo através de análises realizadas em amostras solo, sedimento corrente, rocha ou testemunhos de sondagem.

Já do ponto de vista quantitativo, as análises apresentaram algumas restrições, necessárias de serem levadas em conta, no momento da tomada de decisões com base nesses dados. Os fatores de correlação usados na FRX-EDS de mão foram úteis para melhorar a acurácia das análises, porém, ainda assim, é necessário melhorá-la em faixas de concentração menores dos elementos de interesse. Esse refinamento da acurácia é mais importante ainda no caso de minas em que o teor de corte dos contaminantes esteja dentro de faixas de concentração consideradas relativamente baixas. Como visto anteriormente, as análises com a FRX-EDS de mão de elementos em faixas de concentração mais baixas apresentam maior probabilidade de conterem um erro elevado. Neste caso, a alta probabilidade de erro da análise e a necessidade de classificação da rocha como minério ou estéril com base nos teores de corte do ferro e dos elementos contaminantes cria um elevado risco para o aproveitamento de minérios de baixo teor.

Por fim pode-se concluir que, para o sucesso da aplicação da FRX-EDS de mão no controle de qualidade da lavra de minério de ferro, é muito importante que os profissionais responsáveis por tal tarefa tenham um bom nível de conhecimento em relação ao funcionamento do equipamento, em técnicas de amostragem e no processo de produção de concentrados de minério de ferro.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Apesar das melhorias observadas pelo uso de fatores de correlação (ou curvas de calibração), as análises de amostras com baixa concentração dos elementos de interesse apresentaram os maiores erros. Assim sugere-se realizar outros testes gerando novos fatores de correlação para diferentes faixas de concentração dos elementos. Também sugere-se utilizar padrões de certificados por laboratórios químicos para gerar curvas de calibração de melhor qualidade.

Nesta pesquisa optou-se por trabalhar com amostras com granulometria abaixo de 1mm. Porém não foi pesquisado de que forma a moagem das amostras abaixo de outros tamanhos interfere nas análises de FRX de mão. Assim é interessante avaliar a influência da distribuição granulométrica e do tamanho máximo das partículas nas análises de FRX de mão. Para isso poderão ser analisadas alíquotas de uma amostra de composição conhecida com diferentes tamanhos máximos de partículas.

Por fim, sugere-se uma reconciliação mineira para comparar a qualidade química de uma frente de lavra fornecida pela FRX de mão com a qualidade do que foi produzido pela usina de beneficiamento e com a qualidade do minério prevista pelo modelo de blocos geológico. A amostragem pode ser feita no material pulverizado proveniente dos furos de detonação dessa frente de lavra. Esse estudo comparativo deve ser feita em relação à mesma frente de lavra da mina, por isso é necessário fazer um monitoramento da operação de lavra para garantir que esta seja realizada somente dentro da área amostrada. Assim, será possível verificar o nível de representatividade das análises realizadas com a FRX de mão.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F. F. M. O Cráton do São Francisco. *Revista Brasileira de Geociências* 7, 349 – 364. 1977.

ALKMIN, F. F.; MARSHAK, S. Transamazonian Orogeny in the Southern Sao Francisco Craton Region, Minas Gerais, Brazil: Evidence for Paleoproterozoic Collision and Collapse in the Quadrilátero Ferrífero. *Precambrian Research*, 90: 29 – 58. 1998.

ANGERER, T.; HAGEMANN, S. G.; DANYUSHEVSKY, L. D. Geochemical Evolution of the Banded Iron Formation-Hosted High-Grade Iron Ore System in the Koolyanobbing Greenstone Belt, Western Australia. *Economic Geology*, 107: 599 - 644. 2012.

BASTOS JUNIOR, G. Uso de Analisadores Químicos On-line para Controle de Processos na Concentração de Minérios de Ferro. Junho 2010. 85 p. Monografia (Especialização) - Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2010.

BRANDÃO, P.R.G. Notas de aula, Disciplina: Elementos de instrumentação e análise, Curso de Especialização em Engenharia de Recursos Minerais, Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

BROUWER, Peter. *Theory of XRF: Getting Acquainted with the Principles*. 3ª edição. Almelo (Holanda): PANalytical 2010. 59 p.

CHIEREGATI, A. C. Amostragem, Reconciliação Mineral e Geoestatística. Belo Horizonte: Treinamento Técnico Especializado (TTE). Apostila de Curso. Agosto 2010.

DORR, J. V. N. II. Physiographic, Stratigraphic and Structural Development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 641 – A U.S. Geological Survey, pp. 1 – 110. 1969.

JAMES, H. L. Sedimentary Facies of Iron Formation. *Econ. Geol.*, 49 (3): 235 – 293. 1954.

JENKINS, R. (1988). *X-Ray Fluorescence Spectrometry*. Swarthmore, Pennsylvania: John Wiley & Sons, 1988. 175 p.

KETEK. Silicon Drift Detector (SDD) Working Principles. Disponível em: www.ketek.net. Acessado em: 15 de maio de 2013.

KEVEX INSTRUMENTS, INC. Energy-Dispersive X-Ray Microanalysis: An Introduction. 1989. Estados Unidos da América: Publicação de Kevex Instruments, Inc. 52 p.

NITON. How XRF works. Disponível em www.niton.com. Acesso em 06 de maio de 2013.

NITON. Sample Analysis Using Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF). Disponível em www.niton.com. Acesso em 06 de maio de 2013.

OLYMPUS. Portable XRF for Mining & Exploration. Estados Unidos da América. Disponível em: www.olympus-ims.com. Acesso em 12 fevereiro de 2013.

OLYMPUS. OIX Delta Fe Ore Analysis. Estados Unidos da América. Disponível em: www.olympus-ims.com. Acesso em 12 fevereiro de 2013.

OLYMPUS. Innov-X Delta User Interface Guide. Revisão 2.5.15. Woburn, Estados Unidos da América. 2010. 124 p. Disponível www.olympus-ims.com. Acesso em 01/07/2013.

PNSENSOR. Silicon Drift Detector Development. Disponível em: www.pnsensor.de. Acesso em: 15 de maio de 2013.

RIBEIRO, D. T. Enriquecimento Supergênico de Formações Ferríferas Bandadas: Estruturas de Colapso e Desordem. 2003. 123 p. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências - UFRJ. Rio de Janeiro, dezembro de 2003.

RIBEIRO, J. L. D.; CATEN, C. S. Série Monográfica Qualidade: Controle Estatístico do Processo. Porto Alegre: Fundação Empresa Escola de Engenharia da UFRGS. 2012. 165p.

ROSIÈRE, C. A.; CHEMALE JR, F. Itabiritos e Minérios de Ferro de Alto Teor do Quadrilátero Ferrífero – Uma Visão Geral e Discussão. Geonomos 8 (2): 27 - 43. 2000.

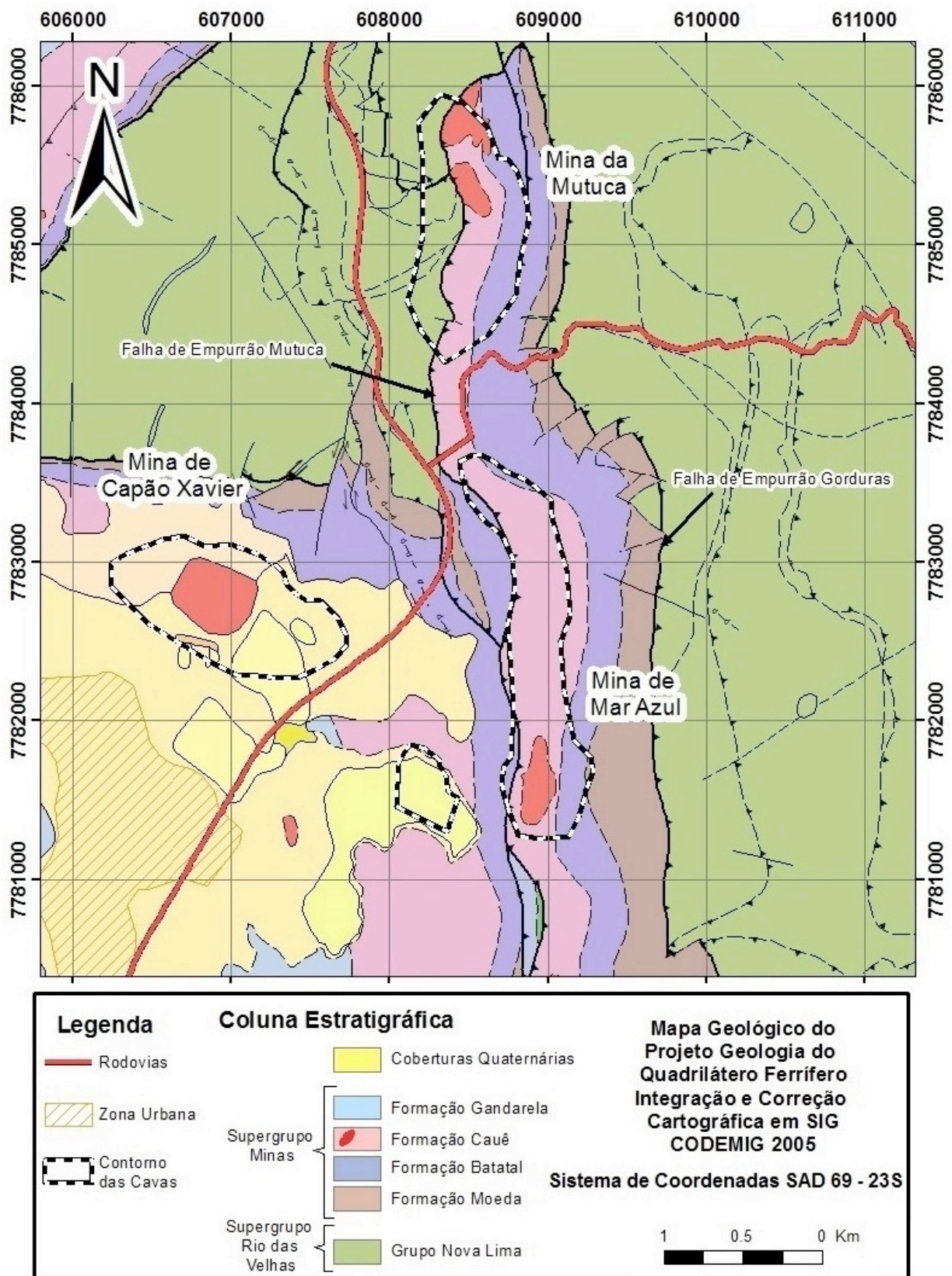
ROSIÈRE, C. A.; SPIER, C. A.; RIOS, F. J.; SUCKAU, V. E. The Itabirites of the Quadrilátero Ferrífero and Related High-Grade Iron Ore Deposits: An Overview. *Society of Economic Geologists* 15: 223 - 254. 2008.

RUSSEL, J. B. (1929). *Química Geral*. Tradução e revisão técnica: Márcia Guekezian et. al. 2ª edição. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 1994.

SPIER, C. A.; OLIVEIRA, S. M. B.; ROSIÈRE, C. A.; ARDISSON, J. D. Mineralogy and Trace-Element Geochemistry of the High-Grade Iron Ores of the Águas Claras Mine and Comparison with the Capão Xavier and Tamanduá iron ore deposits, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Mineralium Deposita* 43: 229 - 254. 2008.

9. ANEXOS

Anexo 1 - Mapa geológico da região das minas de Mar Azul, Capão Xavier e Mutuca.



Anexo 2 - Tabela com as análises químicas realizadas por FRX-WDS das 20 amostras usadas nos testes com o aparelho de FRX-EDS de mão. Os valores destacados em vermelho correspondem aos valores máximos e mínimos de cada elemento.

| AMOSTRA | Fe | P | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Mn | PPC | Fech. Quí. |
|------------------|--------------|--------------|--------------------------------|------------------|---------------|--------------|--------------|
| 441 | 49,44 | 0,057 | 1,24 | 25,42 | 0,205 | 2,41 | 100,26 |
| 458 | 55,92 | 0,068 | 3,17 | 9,80 | 0,441 | 4,39 | 98,38 |
| 497 | 61,41 | 0,206 | 2,76 | 0,85 | 0,037 | 7,16 | 99,29 |
| 499 | 61,42 | 0,164 | 3,72 | 0,42 | 0,044 | 6,17 | 98,70 |
| 503 | 54,02 | 0,137 | 7,94 | 0,25 | 0,014 | 13,88 | 100,30 |
| 506 | 58,34 | 0,211 | 4,57 | 0,36 | 0,010 | 8,74 | 98,20 |
| 540 | 64,51 | 0,054 | 2,35 | 1,26 | 0,740 | 3,82 | 100,87 |
| 544 | 56,17 | 0,022 | 2,24 | 15,93 | 0,625 | 1,95 | 101,48 |
| 545 | 48,04 | 0,022 | 0,78 | 16,89 | 4,291 | 5,85 | 98,01 |
| 546 | 51,31 | 0,019 | 1,60 | 21,65 | 0,020 | 1,86 | 98,65 |
| 552 | 52,05 | 0,064 | 2,10 | 19,79 | 0,084 | 3,85 | 100,47 |
| 555 | 42,03 | 0,010 | 0,88 | 36,95 | 0,555 | 0,93 | 99,66 |
| 562 | 56,30 | 0,010 | 4,57 | 7,38 | 2,899 | 3,01 | 99,83 |
| 589 | 61,28 | 0,206 | 2,84 | 0,17 | 0,049 | 7,65 | 99,00 |
| 593 | 66,41 | 0,031 | 0,46 | 2,46 | 0,073 | 1,19 | 99,35 |
| 605 | 65,22 | 0,082 | 0,75 | 0,89 | 0,021 | 4,85 | 100,07 |
| 608 | 63,84 | 0,041 | 1,02 | 3,08 | 0,041 | 3,03 | 98,66 |
| 654 | 69,02 | 0,010 | 0,16 | 0,39 | 0,027 | 0,49 | 99,91 |
| 662 | 63,68 | 0,040 | 0,48 | 3,18 | 2,503 | 1,84 | 100,02 |
| 663 | 51,12 | 0,039 | 2,41 | 6,45 | 10,428 | 4,76 | 100,46 |
| MÉDIA | 57,58 | 0,075 | 2,30 | 8,68 | 1,155 | 4,39 | 99,58 |
| MEDIANA | 57,32 | 0,048 | 2,17 | 3,13 | 0,079 | 3,84 | 99,74 |
| DESV PAD | 7,13 | 0,070 | 1,87 | 10,58 | 2,478 | 3,22 | 0,95 |
| VARIÂNCIA | 50,79 | 0,005 | 3,51 | 111,89 | 6,139 | 10,39 | 0,90 |