



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA – UNIPAMPA – CAMPUS CAÇAPAVA  
DO SUL – MESTRADO EM TECNOLOGIA MINERAL**

**RENATO DA SILVA MARQUES**

**METODOLOGIA PARA CONTROLE DE QUALIDADE DE MINÉRIO E  
DESTINAÇÃO DE BLOCOS DE LAVRA USANDO RAIOS-X**

**Maio  
2016**

**RENATO DA SILVA MARQUES**

**METODOLOGIA PARA CONTROLE DE QUALIDADE DE MINÉRIO E  
DESTINAÇÃO DE BLOCOS DE LAVRA USANDO RAIOS-X**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-graduação em Tecnologia Mineral – PPGTM, da Universidade Federal do Pampa, Campus Caçapava do Sul, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia Mineral.

Orientador: Prof. Dr. Luis Eduardo de Souza.

**Maio  
2016**

**RENATO DA SILVA MARQUES**

**METODOLOGIA PARA CONTROLE DE QUALIDADE DE MINÉRIO E  
DESTINAÇÃO DE BLOCOS DE LAVRA USANDO RAIOS-X**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia Mineral – PPGTM, da Universidade Federal do Pampa, Campus de Caçapava do Sul, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia Mineral.

Dissertação defendida e aprovada, em xx de Maio de 2016.

Banca Examinadora:

---

Eng°. Minas Prof. Dr. Luis Eduardo de Souza.  
Orientador - UNIPAMPA

---

Eng°. Minas Dr. Altair Flamarion Klippel

---

Eng°. Minas Prof. Dr. Enrique Munaretti  
UFRGS

---

Eng°. Minas Prof. Dr. Raul Oliveira Neto  
UNIPAMPA

Dedico este trabalho, *in memoriam*, aos meus pais Osvaldo R. Marques e Oscarina S. Marques, principalmente por minha formação moral, exemplos de dedicação e honestidade. Dedico também à minha esposa Adriana Leal Dias, fonte de inspiração, apoio, incentivo e amor, e ao meu neto Luiz Gustavo.

## **AGRADECIMENTOS**

A todos os professores da Unipampa, em especial ao professor orientador desta dissertação, que de uma forma ou de outra colaboraram para o melhoramento dos meus conhecimentos. A empresa Calcário andrezza Ltda, que gentilmente me acolheu e deu suporte para a realização deste estudo. A Universidade Federal do Pampa, Campus Caçapava do Sul que me recebeu e me proporcionou a oportunidade de realizar este curso. A aluna bolsista Tais Regina Cordeiro de Oliveira pela colaboração nas análises das amostras e a Empresa de calcário Dagoberto Barcelos S/A em nome da MsC Dircenéia, pelo empréstimo do laboratório de análises químicas.

## RESUMO

Bens minerais com altos teores ou com relativa facilidade de exploração, já foram lavrados ou atualmente as reservas estão próximas de serem exauridas, sendo que o mais frequente hoje é depósitos pequenos e com baixos teores ou muito profundos. Desta forma, a introdução de novas tecnologias e estudos mais detalhados é de extrema importância para o controle adequado da qualidade do minério ainda disponível.

Em qualquer empreendimento de mineração, um dos grandes desafios enfrentados é a dificuldade de prover às usinas de beneficiamento de minérios que possuam as especificações de teores adequadas para seu bom desempenho. O conhecimento geológico das diferentes litologias que formam uma jazida é etapa fundamental para a garantia da qualidade esperada do minério, porém, na maioria dos casos, isto não é suficiente, já que nem todo o material permite esse controle de forma expedita ou visual. Neste sentido, a aplicação de um método confiável e rápido de checagem e/ou amostragem se faz necessário.

Dessa forma, nesta dissertação intitulada “Metodologia de controle de qualidade de minério e destinação de blocos de lavra usando Raios-X”, buscou-se explicitar como esta metodologia auxilia na otimização da destinação adequada de lotes de minério. Este estudo permitirá a posse do controle da qualidade do minério enviado à planta de beneficiamento assim como o cumprimento das exigências econômicas e ambientais do empreendimento da mineração de calcário em questão.

Pode ser citado como benefícios: a redução da quantidade de estéreis e rejeitos, redução das áreas afetadas por deposições, menor desgaste nos equipamentos, colaborando assim, para a redução dos custos de produção, redução dos impactos ambientais e, conseqüentemente, aumento do lucro.

**Palavras chave:** Raios-X, mineração, análise química, controle de qualidade, destinação de minério.

## ABSTRACT

Currently, ore with high-grade and facility of exploitation, have been issued or no longer exists. Nowadays, we have small, deep and deposits low-grade therefore, the introduction of new technologies and detailed studies are extremely important for suitable control and quality of available minerals.

In mining enterprises, one of the major challenges is the difficulty of maintaining a beneficiation plants, operating with appropriate grade of ores resulting a better performance for the operation. The geological knowledge of the different types of lithology in a mine, is a very important stage to ensure the expected quality of the ore, however this is not enough in most cases. Generally, materials that comes from mine does not permit be controlled by expeditiously or visually way. Thus, the application of a reliable and fast method of checking and sampling is required.

This study in a limestone mining called: "Ore quality control methodology and allocation of mining blocks using X-rays," introduces implications of the method which requires for a positive results the suitable layout for ROM (Run of Mine) based on quality control of the ore forwarded to the beneficiation plant for becoming a requirement in economic and environmental terms.

Through this study, will be clear benefits such as reducing the amount of overburden and tailings, reducing of areas affected by deposits, less equipment wear, contributing to the reduction of production costs and consequently increasing profitability.

**Key-words:** X-Ray, mining, chemical analysis, quality control, allocation of ore.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração do analisador portátil XRF modelo S1 Turbo - Bruker. ....	31
Figura 2 - Esquematização do fenômeno de difração quando há mudança na direção do raio incidido em um determinado material. ....	34
Figura 3 - Esquematização do espectro por Fluorescência de Raios-X. ....	35
Figura 4 - Esquematização da ocorrência de Fluorescência de Raios-X (a) e espectro de quantificação e qualificação dos elementos (b). ....	36
Figura 5 – Mapa de localização da área de estudo. ....	39
Figura 6 – Mapa geológico regional. ....	40
Figura 7 – Mapa geológico local. ....	43
Figura 8 – Mapa de localização dos pontos coletados no levantamento topográfico planialtimétrico e contorno da cava de mineração. ....	50
Figura 9 – Bases utilizadas durante levantamento topográfico. ....	51
Figura 10 – (a) Lente principal e intercalações secundárias de mármore na parede sul e (b) mármore no piso da mina. ....	52
Figura 11 – Fluxograma do circuito do material desmontado. ....	53
Figura 12 – Posição dos furos amostrados F1 a F88 com o número do desmonte de D1 a D7. ....	55
Figura 13 – Fluxograma simplificado da unidade de beneficiamento e localização do ponto de amostragem. ....	56
Figura 14 – Detalhe da unidade de britagem de minério (1- britagem primária, 2 – britagem secundária, 3 – britagem terciária) e localização do ponto de amostragem (4). ....	57
Figura 15 – Ilustração apresentando o quarteador Jones e à direita, o conjunto de peneiras no agitador. ....	60
Figura 16 - Fluxograma de preparação e número de amostras por etapa. ....	61
Figura 17 – Modelo de apresentação dos resultados analisados com o espectrômetro Bruker. ....	63
Figura 18 – Gráfico dos teores médios para CaO(%) e MgO(%) por desmonte. ....	66
Figura 19 – Esquematização da incidência dos Raios-X na superfície da amostra. ....	68



Figura 20 – Curva granulométrica das amostras obtidas nos furos de sondagem. Em azul a curva de material retido e em vermelho a curva do material passante. ....	68
Figura 21 - Média da concentração de CaO e MgO obtida por análise granulométrica do desmonte 1.....	70
Figura 22 – Amostra <i>in situ</i> , coletada na frente de lavra, constituindo um incremento para representar valores correspondentes a um desmonte. ....	72
Figura 23 - Gráfico dos teores de CaO(%) e MgO(%) nas amostras <i>in situ</i> por espectrometria de fluorescência de Raios-X.....	72
Figura 24 – Gráfico dos teores médios de CaO(%) e MgO(%) por desmonte na britagem, obtidos pelo método de fluorescência de Raio-X. ....	74
Figura 25 - Análise por espectrometria de fluorescência de Raios-X nos furos amostrados.....	75
Figura 26 - Gráfico de teores de CaO e MgO obtidos por Titulação Complexométrica com EDTA na britagem. ....	77
Figura 27 - Análise por espectrometria de fluorescência de Raios-X nos furos amostrados.....	78
Figura 28 - Comparação das amostras <i>in situ</i> e das amostras da britagem. ....	80
Figura 29 - Comparação dos teores obtidos através das análises por complexometria com EDTA e fluorescência de Raios-X.....	81
Figura 30 - Comparação dos teores obtidos através das análises das rochas <i>in situ</i> e dos furos amostrados por complexometria com EDTA.....	83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais estatísticas do calcário no Brasil.....	30
Tabela 2 – Reatividade das partículas segundo a natureza física das partículas. ....	46
Tabela 3 – Classificação dos mármore. ....	47
Tabela 4 – Sumário estatístico dos teores médios para CaO(%) e MgO(%) por desmonte.....	67
Tabela 5 – Porcentagem de material retido e passante nas diferentes aberturas de peneira utilizadas. ....	69
Tabela 6 – Peso em gramas do material passante em diferentes aberturas das peneiras.....	69
Tabela 7 – Sumário estatístico da concentração em % de CaO e MgO obtida por análise granulométrica. ....	71
Tabela 8 - Sumário estatístico dos teores de CaO(%) e MgO(%) das amostras <i>in situ</i> pelo método de fluorescência de Raio-X.....	73
Tabela 9 – Sumário estatístico dos teores médios de CaO(%) e MgO(%) por desmonte na britagem, obtidos pelo método de fluorescência de Raio-X.....	74
Tabela 10 - Sumário estatístico da análise por espectrometria de fluorescência de Raios-X nos furos amostrados. ....	76
Tabela 11 – Sumário estatístico de teores de CaO e MgO obtidos por Titulação Complexométrica com EDTA na britagem. ....	77
Tabela 12 - Sumário estatístico da análise por titulação complexométrica com EDTA nos furos amostrados.....	79
Tabela 1 - Interpretação dos valores quanto à correlação.....	79
Tabela 14 - Sumário estatístico para comparação das amostras <i>in situ</i> e amostra da britagem para os óxidos de cálcio e magnésio.....	80
Tabela 15 - Sumário estatístico para comparação dos teores obtidos através das análises por complexometria com EDTA e fluorescência de Raios-X.....	82
Tabela 16 – Sumário estatístico para comparação das análises das rochas <i>in situ</i> e dos furos amostrados (pó de furação) por titulação complexométrica com EDTA ....	84

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BR – Brasil rodovias

Km – quilômetro

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

S/A – Sociedade Anônima

Lat. – Latitude

Long. Longitude

N – Norte

S – Sul

E - Leste

W – Oeste

WGS – World Geodetic System

UTM – Universal Transversa de Mercator

SIRGAS 2000 – Sistema de Referência Geocêntrico para as Américas

cm – Centímetro

mm – Milímetro

Kg - Quilograma

Ltda – Limitada

CaO – Óxido de cálcio

MgO – Óxido de magnésio

CaCO<sub>3</sub> – Carbonato de cálcio

ECaCO<sub>3</sub> – Equivalente Carbonato de cálcio

PN – Poder de neutralização

PRNT – Poder real de neutralização total

RE - Reatividade

KeV – Kilo eletro volt

HTML - Hypertext Markup Language

HTTP - HyperText Transfer Protocol

XML - eXtensible Markup Language

EDTA - Ethylenediamine tetraacetic acid (ácido etilenodiamino tetra-acético)

LATRAM - Laboratório de Lavra, Planejamento e Tratamento de Minério

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 .....	14
Introdução .....	14
1.1. Estado da arte .....	15
1.2. Meta .....	22
1.3. Objetivos específicos .....	23
1.4. Metodologia.....	23
1.5. Organização dessa dissertação .....	24
CAPÍTULO 2 .....	26
Aplicação e características gerais das técnicas de Raios-X .....	26
2.1. Propriedades dos Raios-X.....	26
2.2. Histórico .....	27
2.3 Características do analisador portátil por Fluorescência de Raios-X .....	30
2.4. Princípio de funcionamento.....	33
2.5. Vantagens do uso do analisador portátil por Fluorescência de Raios-X .....	36
2.6. Calibragem e bibliotecas do espectrômetro .....	37
CAPÍTULO 3 .....	39
3.1. Localização da área de estudo .....	39
3.2. Geologia regional .....	40
3.3. Geomorfologia Regional e Local .....	41
3.4. Geologia local .....	42
3.4.1. Sequência Parametamórfica.....	43
3.4.2. Sequência Ortometamórfica .....	44
3.5. Características do calcário produzido na indústria de Calcário Andreazza Ltda 44	
CAPÍTULO 4 .....	48
Metodologia para controle e previsão da qualidade .....	48
4.1. Levantamento topográfico.....	49
4.2. Estudo das lentes de mármore .....	51
4.3. Atividades de mineração .....	52
4.4. Amostragem.....	54
4.4.1 Preparação das amostras .....	57
4.4.2 Secagem .....	58

4.4.3	Homogeneização .....	58
4.4.4	Quarteamento e análise granulométrica .....	59
4.5.	Análise das amostras por Raios-X .....	60
4.6.	Análises químicas .....	61
4.6.1.	Elementos e compostos analisados.....	62
4.6.2.	Etapas para análise estatística e comparativa dos resultados.....	64
4.6.2.1.	Determinação dos teores (%) de CaO e MgO .....	64
4.6.2.2.	Análise granulométrica .....	67
4.6.2.3.	Análises das amostras <i>in situ</i> utilizando espectrometria de fluorescência de Raios-X. 71	
4.6.2.4.	Análises na britagem por espectrometria de Fluorescência de Raios-X	73
4.6.2.5.	Análises químicas por espectrometria de fluorescência de Raios-X nos furos amostrados.....	75
4.6.2.6.	Análises químicas por titulação Complexométrica com EDTA na britagem	76
4.6.2.7.	Análises químicas por titulação complexométrica com EDTA nos furos amostrados	78
4.7.	Comparativo entre amostras <i>in situ</i> e amostras da britagem (beneficiamento)..	79
4.8.	Comparativo de resultados obtidos utilizando titulação complexométrica com EDTA e espectrometria de fluorescência de Raios-X .....	81
4.9.	Comparativo dos resultados obtidos nas análises das rochas <i>in situ</i> e dos furos amostrados (pó de furação) por titulação complexométrica com EDTA.....	82
	CAPÍTULO 5 .....	85
	Conclusões e recomendações .....	85
5.1.	Sumário dos resultados obtidos .....	85
5.2.	Sugestões para trabalhos futuros .....	88
	REFERÊNCIAS.....	90
	ANEXOS .....	97
	Anexo 1 - Certificado de calibração dos espectrômetros de fluorescência de Raios-X. ....	97
	Anexo 2 - Protocolo de apoio para análises de calcário (CaO e MgO) por Titulação Complexométrica com EDTA – Laboratório Dagoberto Barcellos S/A.....	99
	Anexo 3 - Resultados das análises feitas com espectrômetro de fluorescência de Raios-X das amostras que foram também analisadas por Titulação Complexométrica com EDTA.....	101

Anexo 4 - Resultado das amostras que foram submetidas à análise por Titulação Complexométrica com EDTA. ....	115
--	-----

## CAPÍTULO 1

### Introdução

O mercado mundial de bens minerais vive um momento de extraordinário crescimento. A atratividade dos preços das *commodities* e a expansão da economia de diversos países emergentes redundaram em forte aporte de investimentos na indústria de mineração.

Observa-se a aplicação de investimentos voltados à exploração mineral na busca de novos depósitos minerais e em projetos de empreendimentos mineiros produtivos, em vários países, entre eles o Brasil, que passa por momentos, ora de baixa, ora de altos investimentos. Os grandes produtores de bens minerais como Estados Unidos, Canadá, Austrália, China, Brasil, Rússia, Índia, Chile e África do Sul, são os maiores beneficiados por essa expansão, sendo que em longo prazo essa tendência deve persistir. A mineração no exterior, de um modo geral, foi desenvolvida de forma mais homogênea que no Brasil, ocorrendo uma transição entre os métodos manuais, semimecanizados e mecanizados de lavra, com a introdução paulatina das novas tecnologias. Nessa transição, foram desenvolvidos os diferentes métodos de lavra a céu aberto e em subsolo que hoje determinam as operações e os equipamentos que integram as principais atividades de lavra, incluindo as operações de limpeza, preparação, perfuração, desmonte, carregamento e transporte do minério.

Novas tecnologias de avaliação de reservas e planejamento de lavra foram desenvolvidas a partir do advento da computação. A teoria geoestatística passou a ser reconhecida como atributo primordial na avaliação de recursos e reservas. Diversos *softwares* de planejamento de lavra e avaliação de depósitos incorporam a geoestatística e algoritmos, que facilitam e melhoram o desenho das cavas, além da visualização em três dimensões, que tornou mais fácil o planejamento e a compreensão do comportamento dos depósitos minerais.

No entanto, em muitos casos, estas tecnologias não estão ao alcance de pequenas e médias empresas mineradoras, às vezes por questões financeiras, outras vezes por falta de conhecimento técnico.

O mármore, por exemplo, que apresenta uma grande variedade de usos, matéria prima para a construção civil, matéria prima para a fabricação de cal e cimento, corretivos de solos ácidos, ingredientes na indústria de papel, ração animal, plásticos, química, siderúrgica, de vidros refratários entre outras, representa um produto relativamente barato, exceto em suas formas beneficiadas mais sofisticadas e de valor agregado elevado.

Não só a conscientização ambiental e os órgãos de fiscalização, mas também os investidores exigem das empresas mineradoras cada vez mais exatidão nos seus métodos e processos. Na maioria dos casos, a maior ou menor lucratividade está relacionada com pequenos detalhes, seja nas operações de lavra ou nas de beneficiamento.

Neste sentido, uma das questões principais é determinar com maior precisão, a qualidade do material que está sendo enviado para o beneficiamento, bem como daquele que está sendo depositado nas pilhas de estéril, fatores que colaboram diretamente nas questões ambientais e na diminuição dos custos de produção e, conseqüentemente, aumento da lucratividade, ocorre que, em diversas situações, visualmente não há como corretamente definir blocos como minério ou estéril e esta incorreta destinação provoca perdas econômicas e ambientais.

Desta forma, o uso de metodologias e/ou tecnologias, poderá facilitar a tomada de decisões com relação à destinação de blocos na mineração, os estudos e a aplicação do espectrômetro portátil de Raios-X ainda é restrita em muitos dos seguimentos industriais, porém, à medida que forem realizados novos estudos possivelmente se evidenciarão a necessidade da introdução desta metodologia.

### **1.1. Estado da arte**

Os principais países que atuam de forma decisiva e participam intensamente do mercado mundial de bens minerais são: Estados Unidos, Canadá, Austrália, África do Sul, Chile, Rússia, China e Índia. Merecem destaque também, pelo grande desenvolvimento tecnológico, os países escandinavos Suécia e Finlândia, onde



foram registrados grandes avanços no planejamento de lavra em larga escala, de equipamentos de perfuração, carregamento e transporte em subsolo e de automação (Koppe, 2006).

As questões relativas ao meio ambiente têm ocupado parcelas cada vez maiores dos investimentos e esforços administrativos de todos os segmentos da atividade econômica, tanto que hoje em dia não basta parecer e declarar-se comprometido com o meio ambiente ou com uma produção sustentável, é necessário demonstrar que se está agindo de forma responsável e que se está procurando aprimoramentos consistentes e diretamente relacionados com as atividades da organização (Oliveira Neto, 2013).

Paladini (2000) alerta para a necessidade de estar sempre mudando para se adaptar às condições exigidas pelo ambiente, o que foi feito com que a inovação e as novas tecnologias sejam partes indissociáveis do cotidiano das organizações. A implantação de sistemas de qualidade é uma preocupação cada vez mais frequente entre gestores para atingir os objetivos das organizações que presidem de forma eficiente.

Nos últimos anos, o uso de ferramentas de alta tecnologia na indústria mineral tem feito com que a mineração se desenvolva substancialmente em todas as suas fases, seja no conhecimento geológico, no planejamento de lavra, na produção e, principalmente, na fase de tratamento de minérios (Hustrulid & Kuchta, 1995).

Estas tecnologias têm gerado uma maior exigência do mercado mundial, considerando as expectativas dos clientes em relação à qualidade dos produtos e serviços, exigindo das empresas a adoção de sistemas de qualidade.

As empresas brasileiras estão procurando melhorar, adotando sistemas de qualidade. Segundo Russell (1998), o significado de qualidade pode ser classificado ou enquadrado de várias formas, dentro de perspectivas, seja do consumidor, das pessoas ou dos produtores (fornecedores). A diversidade de opções e alternativas de produtos e serviços já é uma realidade. Sobreviverá a empresa que tiver melhor aceitação de seus produtos e serviços. Essa aceitação se refere à qualidade no sentido de “adequação ao uso”.

Da mesma forma, as demandas da sociedade em relação ao meio ambiente têm exigido cada vez mais que os projetos de mineração diminuam riscos e incertezas relativas à qualidade, seja do minério produzido, do rejeito ou do estéril envolvido.

Cruz Junior (2001) destacou que o domínio ou o controle dos riscos e incertezas dos projetos também tem sido exigido pelos órgãos de financiamento devido à escassez de investimentos no setor e também devido à pressão da sociedade em relação aos cuidados que se deve ter com o meio ambiente.

Para Godoy (1998), atualmente a mineração está caracterizada pela moderna tecnologia, alta produtividade e grandes esforços na proteção do meio ambiente. Neste sentido, o controle da qualidade do minério que está sendo enviado para a planta de beneficiamento se torna uma exigência em termos econômicos e ambientais, encaminhando o minério com o teor ideal para a planta e o material estéril, para a pilha, promovendo um aproveitamento realmente sustentável da jazida.

Metodologias de amostragem deverão ser adotadas nas fases do processo, ressaltando-se que uma amostragem mal conduzida pode resultar em prejuízos vultosos ou em distorções de resultados com consequências técnicas imprevisíveis. A amostragem é, sem dúvida, uma das operações mais complexas e passíveis de produzir erros nas indústrias de mineração e metalurgia (Góes *et al.*, 2004).

Segundo Gambin (2004), as flutuações na qualidade do minério são transferidas para o consumidor final, principalmente nas grandes minerações, sendo que, contratos entre produtor e consumidor estabelecem limites para parâmetros geológicos e tecnológicos para o produto final. O descumprimento dos limites estabelecidos gera penalizações e/ou rejeição de lotes de minério. A utilização de técnicas geoestatísticas visa caracterizar a qualidade e a variabilidade do minério a ser lavrado. Uma vez que os teores e sua variabilidade são estimados, flutuações da qualidade do minério podem ser previstas para determinada rota de lavra e certo tamanho de lote entregue ao consumidor. Tradicionalmente, essa estratégia utiliza um modelo de blocos gerado por um estimador tradicional, geralmente krigagem ordinária. A estimativa de blocos por krigagem ordinária não considera a incerteza

associada ao modelo geológico, não sendo adequada para prever flutuações locais. Diferente da krigagem, os métodos de simulação estatística têm como objetivo reproduzir a variabilidade *in situ* e a continuidade espacial dos dados originais.

Faria Junior (2010) destacou que um dos grandes desafios encontrados pela indústria mineral é a dificuldade em prover à usina de beneficiamento, minérios que possuam especificações de teores adequados para o seu bom desempenho. Neste sentido. Neste sentido, o conhecimento geológico da jazida é etapa fundamental para a garantia da qualidade esperada do minério, mas não é suficiente.

O baixo preço do calcário, por exemplo, resulta numa estreita relação entre a demanda e a produção, levando a um baixíssimo nível de estoques na indústria. Por outro lado, dada a relação entre os baixos preços do calcário e o custo do frete, há pouco intercâmbio da produção, em nível internacional, exceto para os produtos beneficiados de maior valor agregado, que representam ínfima participação na produção total, menos de 1% (Da Silva, 2009).

Segundo Hoerlle *et al.* (2009), a maior parte dos mármore estudados da região de Caçapava do Sul tem a coloração branca, sendo estes compostos predominantemente constituídos por dolomita e em menor quantidade por calcita. Já os mármore de coloração esverdeada, assumiram esta cor devido à percolação de fluidos em intrusões graníticas que através de reações, buscando o equilíbrio físico-químico, deram a origem ao mineral serpentinito. Outros minerais como a calcita, a tremolita, o talco e o diopsídeo também foram encontrados neste processo. E por fim, as variedades avermelhadas encontradas de mármore são o resultado da presença de hematita, estando esta disseminada em veios ou em partes específicas desse mármore.

Marcos Coelho (2004) descreveu em um comunicado técnico, a eficiência do calcário de diferentes granulometrias na correção da acidez do solo, mostrando desta forma que a caracterização granulométrica é um fator relevante neste sentido.

A tecnologia portátil de Fluorescência de Raios-X (XRF) pode ser utilizada para coletar grandes quantidades de dados multi elementos, rapidamente e a custos relativamente baixos, sendo que o método que tem sido amplamente adotado na

indústria de minerais no exterior. No entanto, até o momento, tem sido difícil comparar conjuntos de dados coletados por diferentes usuários ou em momentos diferentes. A ausência de informações sobre os procedimentos de normalização e calibração levanta preocupações sobre a falta de consistência interna desses conjuntos de dados e impede a comparação entre diferentes conjuntos de dados (Fischer, 2014).

Weindorf (2012) destaca que a expansão urbana em áreas agrícolas tradicionais tem aumentado o potencial de contaminação por metais pesados dos solos, e apresenta estudos que examinaram a utilização do equipamento (XRF) para avaliar a qualidade ambiental dos campos de cana perto de dois complexos industriais em Louisiana, EUA. Os resultados obtidos indicaram que XRF forneceu resultados de qualidade e/ou quantidade dos níveis de metais pesados comparáveis às análises de laboratório tradicional. Quando combinado com a tecnologia de sistema de posicionamento global o uso de XRF permite a interpolação dos níveis de metais pesados em uma questão de minutos.

O equipamento portátil mostrou-se uma ferramenta eficaz para avaliação rápida de metais pesados em solos de áreas agrícolas periurbanas.

Weindorf relata ainda que o setor de mineração é responsável por grandes lançamentos de metais pesados no meio ambiente e também de outros poluentes no ar, além de toneladas de rejeitos, escórias e formação de drenagem ácida. Os perigos para a saúde humana causados pela exposição a metais pesados incluindo chumbo, cádmio, mercúrio e outros, como o cobre, molibdênio e volfrâmio foram exaustivamente documentados na República Federal da Nigéria. Estes metais causam uma variedade de déficits neurológicos em crianças e adultos. A exposição à sílica pode causar danos nos pulmões, câncer, pneumoconiose e numerosos outros problemas de saúde.

Em Yusuf (2014), o autor chamou atenção para o uso das técnicas de Raios-X, que proporcionam uma rápida avaliação do potencial econômico de um depósito geológico provando assim o seu valor, tanto para a indústria de mineração quanto para a saúde da comunidade impactada pelos poluentes nos processos de extração e beneficiamento.

Silva *et al.*, (2006) caracterizou estéreis de minas de ferro, frações de argila, silte e areia qualitativa e mineralogicamente utilizando difratometria de Raios-x após a preparação de lâminas pela técnica do esfregaço (Theisen & Harward 1962). Como resultado, foram obtidos difratogramas de identificação através de radiação monocromática de Cu-K, pelo uso de filtro de níquel.

Para maior exatidão em análises de amostras geológicas que apresentam variedade de elementos utilizando Raios-X, a fusão de lítio borato contendo óxido de lantânio é utilizada para criar um disco de vidro, Norrish e Hutton (1969), pensaram em criar discos similares puros de determinado elemento que será posteriormente analisado, para obtenção de leituras diretas mais precisas e em escala do mesmo. Notou-se através desta metodologia que, ao comparar as análises químicas convencionais com a difratometria de Raios-X, a margem de erro era menor do que 1%.

Antoniassi (2010) propôs aplicação de Raios-X associada ao método de Rietveld na determinação quantitativa da composição mineralógica de bauxitas de Porto Trombetas, PA. Definiram-se tipos mineralógicos de minério com o recurso de análise por agrupamento de dados de Raios-X para um conjunto de amostras, englobando materiais da pesquisa mineral e do beneficiamento de bauxita com o objetivo de otimizar o conjunto de amostras do estudo e a definição de seqüências específicas de refinamento pelo método de Rietveld em amostras com composição mineralógica similar. Além de elevada correlação linear entre as metodologias aplicadas, obteve-se satisfatórios valores de indicadores estatísticos de refinamento.

Ao analisarem, via Fluorescência de Raios-X, pigmentos esverdeados em artes rupestres, Newman e Loendorf (2005), concluíram ser muito provável que fosse o mineral variável da muscovita, o fuchsite, rico em cromo e encontrado em Montana e Wyoming e que foi utilizado para retocar e/ou repintar as esculturas.

Na sintetização de material zeolítico do carvão por ativação hidrotermal alcalina com o objetivo de descontaminação de águas oriundas das drenagens ácidas de minas (DAM), Fungaro e Izidoro (2006), utilizaram Fluorescência e

Difratometria de Raios-X na obtenção das características da composição química das zeólitas provenientes das cinzas leves de um depósito em estudo.

Pelo fato de o cálculo normativo e a difratometria de Raios-X evitarem problemas relacionados à heterogeneidade das amostras e inconsistência de operação, Ward *et al.* (1999) através da técnica quantitativa de Raios-X, utilizou porcentagens mineralógicas que correlacionaram bem com a composição química das areias e com a maioria das porcentagens de minerais derivados de cálculos normativos.

Desenvolvido pela Organização das Indústrias Canadense de Mineração, este projeto avaliativo teve como objetivo estudar os pontos positivos e negativos de equipamentos de Raios-X utilizados em exploração mineral e atividades de mineração resultando em um manual de boas práticas em análises de solo, rochas, sedimentos e furos de sondagem onde a exatidão e precisão das análises quanto à heterogeneidade e tamanho de partículas, por exemplo, obtiveram melhores resultados.

Baseado na posição e intensidade dos picos difratados, Shimizu (2012) comparou a diferença entre os principais minerais constituintes, distinguindo os tipos de minérios no depósito em questão. Constatou-se forte correlação do agrupamento com a origem das amostras devido aos diferentes tipos e intensidades das alterações hidrotermais que refletem diretamente na mineralogia das amostras.

Gazley *et al.* (2011) através de um estudo preliminar de análises de fluorescência de Raios-X, identificou a estratigrafia geoquímica que controlava a mineralização de ouro. Este estudo permitiu a investigação da mineralogia do ouro com associação da variação geoquímica dentro do depósito, e como resultado, pôde ser reconhecido os diferentes estilos da mineralização de ouro e a visualização destas diferentes associações mineralógicas em três dimensões.

A obra de Gwendy H. (2014), abrange importantes aspectos da espectrometria de Raios-x, ressaltando os princípios básicos para seleção de parâmetros instrumentais e preparação de amostras. Esta edição explica a utilização de dados

de Fluorescência de Raios-x e difração de Raios-x combinados e caracterizam novas aplicações em ambiente acadêmico, ciência forense, arqueologia e as análises de metais e ligas, minerais e minérios, materiais de cerâmica, catalisadores e metais vestigiais.

Siqueira (2011) traz os resultados de uma pesquisa que objetivou analisar o minério de ferro da província de Carajás localizada no sudeste do Pará em três frações granulométricas distintas: *pellet-feed*, *sínter-feed* e o minério granulado. Foi feito um estudo do princípio de funcionamento das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O minério de ferro obtido foi submetido às técnicas instrumentais de DRX e MEV no CETEM - Centro de Tecnologia Mineral localizado no Rio de Janeiro, enquanto a FRX foi realizada no Laboratório de Análises da SINOBRAS. Os resultados mostraram que o minério de ferro que apresentava a fração granulométrica mais reduzida (*pellet-feed*), apresentava um teor de ferro contido mais elevado quando comparado ao teor de ferro contido das outras frações granulométricas, a partir desse resultado pode-se observar a importância do processo de pelotização para as mineradoras, pois esse minério que por muitos anos era descartado na natureza pode ser recuperado através desse processo de aglomeração. A partir dos resultados foi possível comparar o teor das impurezas entre as frações granulométricas em especial o fósforo que causa fragilidade no aço. Os resultados permitiram obter informações referentes à basicidade do minério, fornecendo subsídios técnicos às indústrias siderúrgicas, de modo a verificar a compatibilidade entre a basicidade do minério com o refratário do alto-forno, utilizado para redução do minério de ferro nas usinas siderúrgicas.

## 1.2. Meta

A presente dissertação, levando em consideração o estado da arte, tem como meta aprimorar a metodologia do uso de Raios-X na mineração, possibilitando desta forma ao minerador, determinar com a maior precisão, de forma rápida e barata, a qualidade do minério que está sendo enviado para o beneficiamento, bem como, se não está sendo enviado para a pilha, um estéril enriquecido. Desta forma, gerando benefícios como a redução da quantidade de estéreis e rejeitos, redução das áreas

afetadas por depósitos, menor desgaste nos equipamentos, aumento na produção do minério e aumento da vida útil da mina, sendo que todos estes itens colaboram para a diminuição dos custos de produção e, conseqüentemente, aumento na lucratividade.

### **1.3. Objetivos específicos**

Para atingir a meta proposta, esta dissertação contempla desde os estudos iniciais para uma coleta de amostras que tenham representatividade devida a cada lote de minério até a análise dos resultados obtidos, conforme objetivos específicos descritos abaixo:

- i. introdução de uma metodologia de amostragem sistemática, rápida e eficiente;
- ii. determinação dos pontos onde deverão ser coletadas as amostras, na mina e na usina de beneficiamento;
- iii. desenvolver uma metodologia que permita dar destino correto aos lotes de material desmontado e
- iv. análise comparativa dos resultados das análises químicas convencionais com as medições obtidas por Fluorescência de Raios-X para a verificação da sensibilidade e exatidão do equipamento.

### **1.4. Metodologia**

A metodologia utilizada neste trabalho baseou-se em análises através do espectrômetro portátil de Raios-X (XRF), das amostras coletadas na área de mineração e comparando-as com as amostras coletadas na usina de beneficiamento. Estas amostras foram encaminhadas a um laboratório de análises químicas para a checagem dos resultados.



Para a efetividade na implantação desta metodologia no ambiente mineiro, necessita-se descrever de forma detalhada as diversas fases nela contida, como: o incentivo da aplicabilidade da nova metodologia, possibilitando a utilização desta técnica no processo de estimativa da qualidade de minério de outros bens minerais.

Foram realizados estudos geológicos, estruturais e topográficos, onde também foram testados diversos padrões de malhas de amostragem, levando em consideração a geometria, o espaçamento das amostras e o método de lavra, com a intenção de definição da malha ótima para o respectivo bem mineral (Hartman & Mutmansky, 2002).

De maneira a atender a meta da proposta, o estudo abrangeu as seguintes etapas:

- i. levantamento topográfico da área de estudo, contemplando limites da lavra e uma faixa no seu entorno;
- ii. estudo geológico da mina e o comportamento das lentes de mármore;
- iii. estudo dos equipamentos e operações de lavra;
- iv. estudo do circuito de beneficiamento;
- v. amostragem;
- vi. análises com espectrômetro portátil de Raios X;
- vii. análises laboratoriais convencionais;
- viii. comparativo dos resultados.

### **1.5. Organização dessa dissertação**

A presente dissertação está organizada e estruturada em capítulos da seguinte forma:

- i. capítulo 2: apresenta alguns conceitos e propriedades e faz um breve histórico em ordem cronológica relacionadas aos Raios-X de forma geral, apresenta o equipamento portátil de Fluorescência de Raios-X utilizado neste trabalho,

descrevendo seu princípio de funcionamento, calibragem e as vantagens no uso do mesmo;

- ii. capítulo 3: descreve a localização da área de estudos, bem como aspectos geológicos regionais e locais. Descreve também, as características químicas do mineral da área de estudo;
- iii. capítulo 4: é apresentada o desenvolvimento do trabalho onde é feita uma breve descrição sobre o levantamento topográfico planialtimétrico realizado na área da mineração, um estudo mais detalhado das lentes de mármore da mina, descreve também, as atividades de mineração e os equipamentos utilizados na frente da lavra. Este capítulo faz uma abordagem geral sobre a amostragem, descreve as análises químicas, granulométricas e estatísticas;
- iv. capítulo 5: encerra esta dissertação apresentando as análises dos resultados obtidos nas diversas formas de análise dos resultados, bem como recomendações para trabalhos futuros e as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho.

## CAPÍTULO 2

### Aplicação e características gerais das técnicas de Raios-X

Neste capítulo são apresentadas algumas características gerais e um breve histórico em ordem cronológica da evolução dos estudos dos Raios-X, assim como, características específicas do espectrômetro portátil de Raios-X, as vantagens no uso deste equipamento e princípio de funcionamento.

#### 2.1. Propriedades dos Raios-X

Amplamente utilizado na medicina, os Raios-x tornaram-se ferramentas importantes na detecção e quantificação de minerais a partir da década de 20 através de experimentos, quando o espalhamento responsável pela radiação de fundo de uma determinada medida de espectroscopia de Raios-x foi descrita por Compton.

Raios-X são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda ( $\lambda$ ) entre 0,1 a 100 Å ( $1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$ ), produzidas pela desaceleração de elétrons de alta energia e/ou transições de elétrons nas órbitas mais internas dos átomos (Goraieb, 2009).

Esta tecnologia, hoje bastante usada na prospecção mineral e na mineração, apresenta as seguintes propriedades:

- i. propaga-se com a velocidade da luz;
- ii. propaga-se sem transferência de massa;
- iii. propaga-se em linhas retas;
- iv. não é afetada por campos elétricos ou magnéticos;
- v. é invisível e não detectável pelos sentidos humanos;
- vi. sofre absorção diferencial pela matéria;

- vii. sofre dispersão pelos cristais (base do método de dispersão de comprimento de onda);
- viii. sofre reflexão, refração e polarização;
- ix. alteram propriedades elétricas de gases, líquidos e sólidos;
- x. ioniza gases;
- xi. induz a fotólise e outros efeitos químicos na matéria (fonte de dificuldades em análise de amostras líquidas);
- xii. impressiona chapas fotográficas (registro fotográfico de espectros de Raios-X e dosimetria);
- xiii. produzem luminescência visível e ultravioleta em certos tipos de materiais (base dos contadores de cintilação);
- xiv. mata, danifica e/ou causa mudanças genéticas em tecidos biológicos;
- xv. interage com a matéria o que pode produzir fotoelétrons;
- xvi. produz espectro com linhas características de Raios-X quando interage com a matéria (base da espectrometria de Fluorescência de Raios-X).

## 2.2. Histórico

Os primeiros estudos com Raios-X começaram no ano de 1895, com o trabalho do físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen sobre descargas elétricas. Estes estudos consistiram na constatação de que a região onde incidiam os raios catódicos emanava uma radiação que provocava luminosidade em substâncias fluorescentes. Devido às características e origem desconhecidas, foi chamada de radiação de Raios-X (Martins, 1990).

Esta descoberta trouxe quatro grandes campos de pesquisa:

- i. radiografia médica;
- ii. radiografia industrial;
- iii. difração de Raios-X;
- iv. espectrometria de Fluorescência de Raios-X.

A partir do ano de 1895, desenvolveu-se uma série de estudos sobre o tema, apresentados abaixo em ordem cronológica, segundo Riella (2014):

- i. 1896: O.T. Lindenthal fez a primeira “fotografia de contraste de Raios-X” de uma mão, na qual foi injetado um contraste (radiografia). A.W. Wriarth apresentou o primeiro papel fotográfico. J. Carbutt e A.W. Goodspeed trabalharam na primeira placa fotográfica especial para Raios-X. E.A. Woodward apresentou o primeiro tubo metálico de Raios-X. W. Konig e A.J. Mortn fizeram a primeira radiografia de dentes;
- ii. 1900: Roentgen recebeu o primeiro Prêmio Nobel em Física pelo desenvolvimento da dosimetria;
- iii. 1906: P. Lennard recebeu Prêmio Nobel pelas pesquisas em raios catódicos;
- iv. 1912: M. Von Laue, W. Friedrich e E. P. Knipping observaram que os Raios-X podiam ser difratados por cristais;
- v. 1913: H. G. J. Moseley mostrou a relação entre comprimento de onda das linhas espectrais dos Raios-X e o número atômico. W. D. Coolidge introduziu o filamento incandescente no tubo de Raios-X de alto vácuo. J. Chadwick observou pela primeira vez o espectro de Raios-X característico obtido com partículas alfas;
- vi. 1914: Max Von Laue recebeu Prêmio Nobel pelas pesquisas em difração de Raios-X por cristais;
- vii. 1921: A. H. Compton e Doan estudaram fenômenos de reflexão total, refração e difração de Raios-X;
- viii. 1923: A. H. Compton divulgou o “Efeito Compton”. A. Hadding usou os espectros de Raios-X para análise química de minérios. D. Conter e G. Von Ives identificaram o Hf (primeiro elemento químico identificado pelo espectro de Raios-X). K. M. Siegbahn elaborou um trabalho sobre as medidas de comprimento de onda dos espectros de Raios-X para todos os elementos químicos. K. M. Segbahn ganhou Prêmio Nobel pelo trabalho realizado. W. Soller construiu um espectrômetro utilizando colimadores de lâminas paralelas;
- ix. 1924: W. Soller construiu um espectrômetro utilizando colimadores de lâminas paralelas. A. H. Compton ganhou Prêmio Nobel pelos seus estudos de dispersão de Raios-X;

x. 1928: R. Glocker e H. Shreiber estudaram a espectrometria de emissão secundária de Raios-X (fluorescência). Muller desenvolveu um detector a gás com alto grau de confiança. Hilger and Watts Ltda. oferece o primeiro espectrômetro de Raios-X comercial desenhado por T. H. Laby;

xi. 1945: determinação da estrutura molecular da penicilina por meio de dados cristalográficos de Raios-X, o que permitiu a síntese de antibióticos. H. Friedman e L. S. Birks construíram o protótipo do primeiro equipamento comercial com tubo de Raios-X.

Na área da mineração, uma das principais descobertas foi o “Efeito Compton”, em 1923, por Arthur Holly Compton, na Universidade Washington. Ao medir em função do comprimento de onda, as intensidades dos Raios-X espalhados pelo alvo em certas direções selecionadas, Compton percebeu que embora o feixe incidente tivesse exclusivamente um único comprimento de onda, os Raios-X espalhados tinham picos de intensidade em dois comprimentos de onda. Estes picos correspondiam ao comprimento de onda do raio incidente e ao comprimento de onda maior em que estes deslocamentos, posteriormente foram denominados Deslocamentos de Compton dependiam do ângulo de espalhamento dos Raios-X (Silva, 2009).

Através desta descoberta, foi possível distinguir e estimar quantitativamente pela leitura do espectrômetro de fluorescência os elementos contidos em determinada amostra. A distinção consiste na diferenciação dos espectros gerados após a leitura do equipamento de Raios-X, este promove a interação inelástica entre os fótons gama e os elétrons presentes na matéria, princípio este descoberto por Arthur H. Compton em 1923 (Compton, 1923).

Segundo Da Silva (2009) apesar da importância do mármore, nas suas diversas formas de utilização, há relativamente poucos dados sobre a sua produção e consumo no Brasil como exemplificado na tabela 1, o que sugere a adoção de programas que atinjam simultaneamente apoio e extensão agrícola, aliados a programas de financiamento à aquisição de calcário agrícola e de medidas para melhorar a infraestrutura logística do país como fatores para incrementar o consumo de mármore. Boa parte desta dificuldade se deve ao fato de que as informações

sobre o mármore acabam sendo englobadas nos dados sobre o mármore com vários usos, dificultando um acompanhamento estatístico. Exceção se faz a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) que divulga os dados fornecidos pela Associação Brasileira dos Produtores de Calcário Agrícola (ABRACAL) e pelo Mapa - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

Tabela 2 - Principais estatísticas do mármore no Brasil

Discriminação	Unidade	2009	2010	2011	2012	2013
Produção	10 <sup>3</sup> t	14.565	18.930	28.718	33.077	33.131
Importação	10 <sup>3</sup> t	-	-	-	-	-
Exportação	10 <sup>3</sup> t	33,2	-	-	-	-
Consumo Aparente (1)	10 <sup>3</sup> t	14.022	18.263	28.201	31.973	31.980
	FOB					
Preço Médio de Venda	(R\$/t)	23,76	25,23	29	31,52	34,9
Valor Total da Produção	R\$ mil	333.000	460.788	817.870	1.007.884	1.116.244

Fonte: DNPM/DIPLAM

(-): dado nulo; (1) Consumo Aparente: (produção+importação)-exportação.

### 2.3 Características do analisador portátil por Fluorescência de Raios-X

Considerando redução de custos e a sustentabilidade necessárias para garantir a competitividade de mercado, este estudo propõe a utilização do analisador portátil de Raios-X (Figura 1) para definição da qualidade e destinação de material, de forma a atender a necessidade de predizer as possíveis oscilações na qualidade do minério *in situ* que serão transformados em produto final, garantindo no futuro, o controle da qualidade desse produto dentro de limites estabelecidos em contrato de venda, além de contribuir para o perfeito aproveitamento do bem mineral, colaborando assim, na redução dos desperdícios de minérios e na redução da prática da lavra predatória.

Figura 1 - Ilustração do analisador portátil XRF modelo S1 Turbo - Bruker.



O espectrômetro portátil de Fluorescência de Raios-X Bruker é fabricado na Alemanha, país líder mundial nesta tecnologia, sendo que este equipamento usado para análises elementares, pesquisa de materiais, determinação e quantificação de fases cristalinas, no intuito de contribuir com avanços tecnológicos que visam o crescimento da competitividade, propõe soluções inovadoras para as indústrias de mineração, metalurgia, petroquímica, química, farmacêutica, dentre outras.

O equipamento sendo portátil permite a realização *in loco* de análises sem a necessidade de levar as amostras ao laboratório, esta particularidade torna muito útil o uso do equipamento, pois permite aperfeiçoar o tempo quando pensamos em uma amostra grande ou pesada (Potts, 1992) ou no acompanhamento do avanço de frentes de lavra. Dentre as inúmeras aplicações do espectrômetro, as mais utilizadas são:

- i. análise de ligas metálicas;
- ii. separação de sucata;
- iii. substâncias restritas e perigosas;
- iv. mineração e prospecção mineral;



- v. análise ambiental e mapeamento de solo;
- vi. pesquisa e ensino;
- vii. arte e arqueologia.

O analisador por Fluorescência de Raios-X portátil pode ser usado no laboratório ou no campo, fornecendo a composição elementar de diversos tipos de materiais em poucos segundos, sem alterar as características da amostra. Para a análise de metais, é possível o acesso de uma biblioteca na memória interna do equipamento em que há mais de 400 tipos de liga, já que além da análise química elementar, pode-se identificar automaticamente a liga metálica. Essa tecnologia, aliada ao bom manuseio do equipamento, elaboração de biblioteca dos elementos e/ou compostos a serem analisados e calibração, permite que as análises sejam rápidas, além de possibilitar análises de elementos leves, como Mg, Al e Si, que facilita o uso em atividades de mapeamento em minas, em frente de lavras ou no monitoramento do minério e resíduos (Gazley *et al.*, 2011).

Tendo em vista a análise instantânea, cerca de um segundo para o tipo de material analisado e de dois a três segundos para completar o ensaio analítico, possui praticidade e alta sensibilidade na realização de análises de elementos leves como o magnésio, o espectrômetro portátil de Fluorescência de Raios-X proporciona taxas de alta resolução. Por esse motivo, a utilização deste equipamento foi de grande valia para obtenção da porcentagem dos elementos constituintes das amostras, enfatizando os teores de óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO), que são o foco principal deste estudo. É válido ressaltar que o uso da Fluorescência de Raios-X foi posteriormente comparado aos resultados dos testes químicos das amostras obtidos nas análises em laboratório por Titulação Complexométrica com EDTA para estes compostos químicos.

Ao possuir diferentes configurações, o instrumento permite que o usuário escolha qual delas se ajuste melhor à composição das amostras analisadas. Dentre as configurações, pode-se citar a biblioteca padrão com variedade de ligas metálicas que o espectrômetro é capaz de analisar. Neste trabalho, por priorizarmos o conhecimento das porcentagens de óxidos de cálcio e magnésio, adicionou-se uma

biblioteca específica no equipamento em que o resultado quantitativo da leitura abrangesse o intervalo de 0% a 100% dos elementos de cálcio (Ca) e magnésio (Mg). Assim procedendo, o aparelho de Fluorescência de Raios-X estaria apto a captar quaisquer valores percentuais destes elementos nas amostras analisadas.

Outro fator de grande importância é a calibração do equipamento pelo fabricante, este fator aumenta o grau de confiança nas análises, o certificado desta calibração deve acompanhar os resultados finais dos trabalhos realizados com este equipamento.

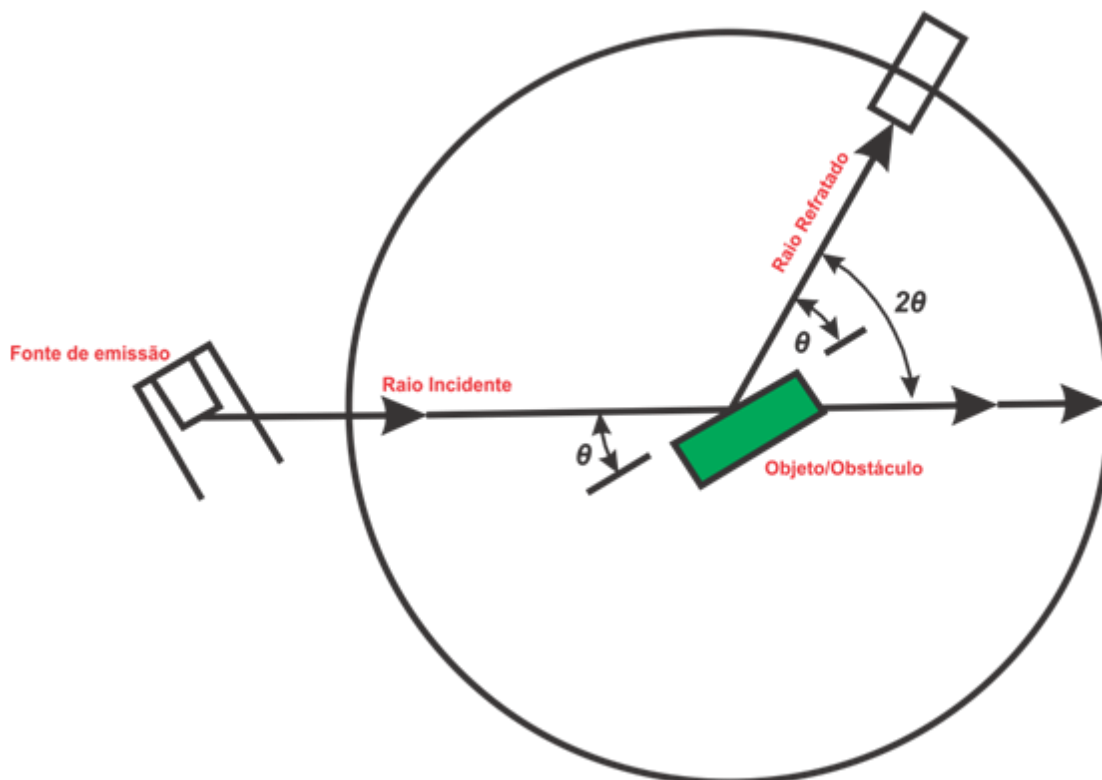
De acordo com o manual de instruções do espectrômetro (Manual Bruker, 2009), para o elemento mais leve, o magnésio (Mg), dependendo da matriz da amostra, a menor concentração detectável pode ser próxima de 5%. Porém, detectaram-se em algumas amostras, valores inferiores a este percentual, chegando até 2,8% MgO, sendo que nas amostras aonde não foram detectados nenhum valor, o percentual de MgO foi estipulado em 1,4%, valor que representa a metade do valor mínimo detectado pelo espectrômetro e também valor apresentado no boletim de análise convencional realizada pelo laboratório CELQA.

#### **2.4. Princípio de funcionamento**

Para melhor compreensão do princípio de funcionamento utilizado nesta dissertação, necessita-se distinguir duas aplicações práticas da utilização dos Raios-X, como:

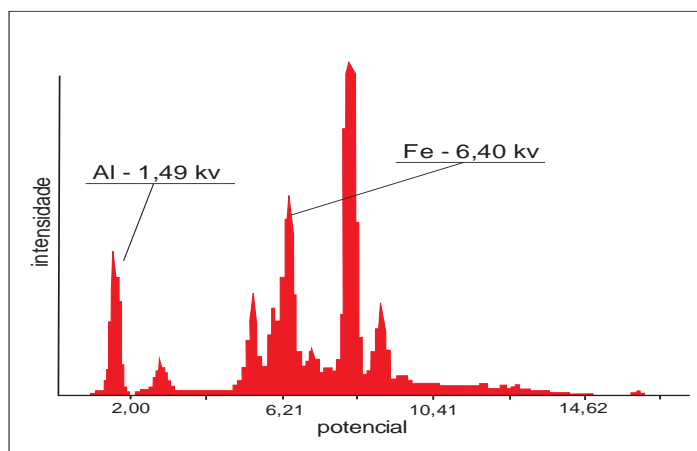
i. Difração de Raios-X: é o fenômeno que ocorre quando uma fonte radioativa com processo de decaimento emite Raios-X, estes raios quando incididos em um obstáculo têm a direção de propagação distorcida, ou seja, características como velocidade, ângulo e comprimento final são diferentes dos incididos inicialmente em um objeto, o que pode ser visto na figura 2.

Figura 2 - Esquematização do fenômeno de difração quando há mudança na direção do raio incidido em um determinado material.



Espectrometria de Raios-X: é o fenômeno que ocorre quando há emissão de feixe de elétrons de uma fonte radioativa na superfície de uma amostra; a superfície desta amostra emite Raios-X característicos de cada elemento que a constitui, pois cada um possui uma energia associada que permite a identificação dos elementos a partir da separação dos canais de energia. A figura 3 explicita o espectro resultante de uma amostra e seus constituintes.

Figura 3 - Esquematização do espectro por Fluorescência de Raios-X.



Nas análises de amostras com o espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, o princípio de funcionamento ocorre da seguinte maneira: uma amostra foi irradiada por um feixe de Raios-X, os átomos na amostra geram Raios-X característicos que são emitidos da amostra. Tais raios são conhecidos como Raios-X “fluorescentes” e possuem um comprimento de onda e uma energia específicos que são característicos de cada elemento. Conseqüentemente, a análise qualitativa pode ser feita pela investigação dos comprimentos de onda dos Raios-X.

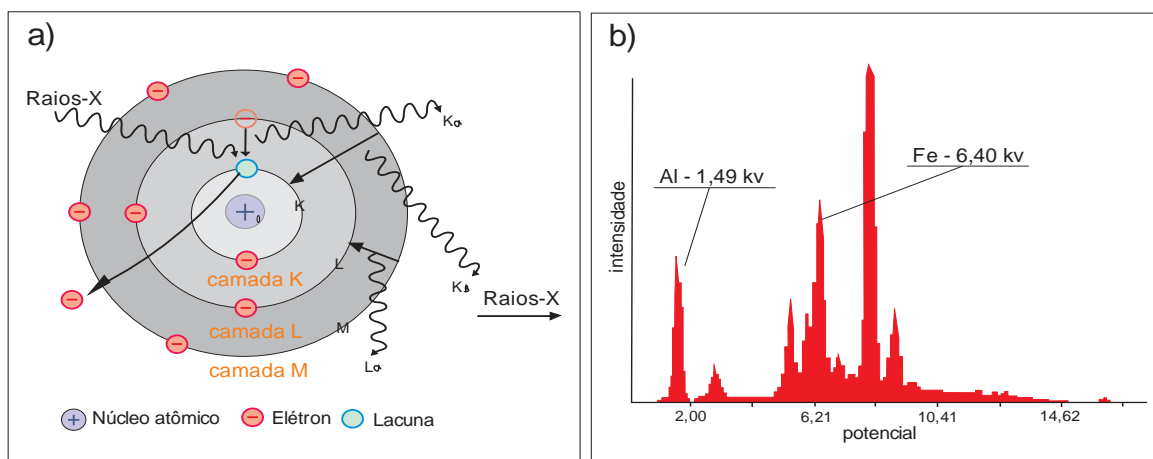
Como a intensidade dos Raios-X fluorescente é em função da concentração do elemento, a análise quantitativa também é possível pela medição da quantidade de Raios-X com o comprimento de onda específico de cada elemento (Figura 2).

O equipamento utiliza um tubo de Raios-X para ionizar a superfície da amostra, com a finalidade de identificar e quantificar os elementos presentes. Através da ativação via gatilho, o tubo de Raios-X, libera um feixe de fótons, que vai incidir na superfície da amostra. Por decorrência da colisão das partículas com os elétrons de cada átomo presente na superfície em análise, ocorre a ejeção destes elétrons, ionizando temporariamente a amostra.

Um elétron da camada mais externa ocupará esta vacância, liberando então uma energia denominada Raios-X, que possui um potencial particular para cada elemento químico. Um detector irá medir estas energias, transformando-as em

pulsos elétricos, que serão digitalizados e microprocessados em *software* específico de cada fabricante do analisador, para apresentar a qualificação e a quantificação dos elementos da amostra (Figura 4).

Figura 4 - Esquematização da ocorrência de Fluorescência de Raios-X (a) e espectro de quantificação e qualificação dos elementos (b).



## 2.5. Vantagens do uso do analisador portátil por Fluorescência de Raios-X

O processo de análise realizada pelo analisador portátil por Fluorescência de Raios-X, pode ser realizada diretamente no campo, sem a necessidade do transporte de grandes amostras ou de um número grande de amostras até o laboratório, além desta característica de grande importância, apresenta ainda, algumas vantagens que são descritas abaixo.

- i. análises rápidas;
- ii. análises não destrutivas;
- iii. nenhum espectro é afetado pela ligação química;
- iv. análises simples para elementos da mesma família;
- v. análises de alta precisão;
- vi. análises qualitativas simples;
- vii. análises de filmes finos;
- viii. fácil preparação de amostras;

- ix. versatilidade, ou seja, uso em atividades de campo ou em laboratório.

## **2.6. Calibragem e bibliotecas do espectrômetro**

O equipamento já vem calibrado de fábrica, o que pode ser comprovado pelo certificado de calibração emitido pela fabricante e entregue na aquisição do mesmo (Anexo 1 e 2).

Um dos procedimentos mais importantes que precedem a análise efetiva das amostras é a verificação da calibração do espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, segundo o Manual Bruker que o acompanha e esta deve ser realizada pelo menos uma vez ao iniciar uma campanha de análises ou diariamente, dependendo da duração dos trabalhos.

O procedimento para a verificação da calibração do aparelho deve ocorrer através da análise de uma amostra com teores já conhecidos, a amostra teste de pó de rocha, que também acompanha o equipamento.

Neste trabalho, quando realizada esta verificação, os teores da amostra teste e os apresentados pelo espectrômetro foram idênticos. Esta semelhança nos teores permite afirmar, segundo instruções do manual Bruker 2009, que o aparelho encontra-se perfeitamente calibrado e em totais condições de realização das análises.

Um segundo procedimento, tão importante quanto à verificação da calibragem é a configuração de uma biblioteca para a análise. O equipamento possui diversos modos de utilização e configurações que podem ser usados visando adequá-lo ao tipo de material analisado, neste caso, para óxido de cálcio e óxido de magnésio que são as composições químicas mais importantes para a determinação do destino dos blocos de minério lavrados.

Entretanto, no estudo que é foco desta dissertação, a calibração final do espectrômetro consistiu em adequar a leitura do aparelho às amostras a serem estudadas para que fossem obtidos resultados de forma mais precisa possível dentro dos parâmetros esperados. Considerando que o estudo diz respeito à

estimativa dos teores de óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO), adotamos uma biblioteca para óxidos e depois escolhemos alguns elementos que mesmo de forma secundária, poderiam ter peso na ocasião de determinar o destino dos lotes de minério explorados, ou seja, para a planta de beneficiamento ou para a pilha de estéril.

## CAPÍTULO 3

### Área de estudo

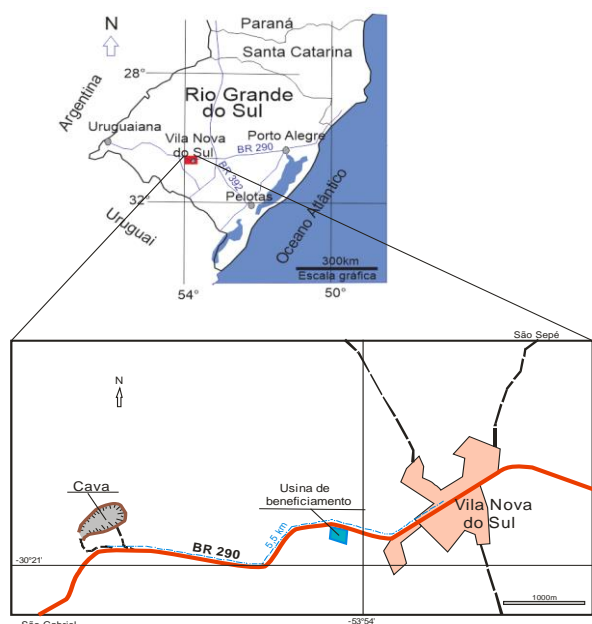
Neste capítulo será apresentada a localização da área de estudo, os aspectos geológicos regionais e locais relevantes ao estudo e as características dos produtos da mineração.

#### 3.1. Localização da área de estudo

A área de estudo pertence a um empreendimento de mineração cuja propriedade é da empresa Calcário Andrezza Ltda. com a cava localizada às margens da BR 290, situa-se a cerca de 5,5 km a oeste da sede do município de Vila Nova do Sul, estado do Rio Grande do Sul. A área da mineração está registrada no DNPM sob os números 803.650/1976 e 810.355/1979 com coordenadas geográficas no centro da mina, S 30°20'38" e W 53°56'21" no datum SIRGAS 2000.

O minério lavrado é transportado num percurso de 3 km até a usina de beneficiamento, localizada a aproximadamente 3 km da cava em direção à sede do município, também às margens da BR 290 (Figura 5).

Figura 5 – Mapa de localização da área de estudo.



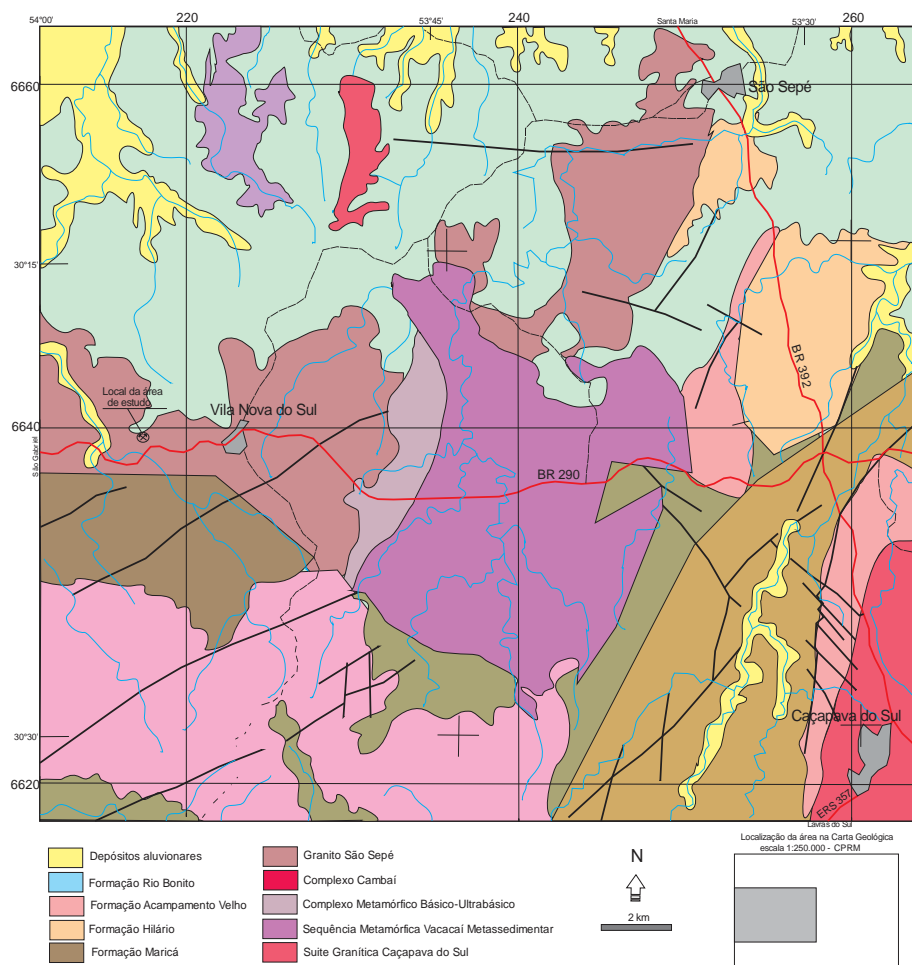


### 3.2. Geologia regional

O Escudo Sul Riograndense situa-se no Segmento Meridional da Província Mantiqueira (Almeida *et al.*, 1977), onde Carvalho *et al.* (1932) agrupou as litologias em diferentes fácies metamórficas, entre xistos e gnaisses. Posteriormente, Chemale Jr *et al.* (1995), compartimenta o Segmento Meridional da Província em: Núcleos Arqueanos/Paleoproterozóicos, Cinturão Tijucas, Bloco São Gabriel, Cinturão Dom Feliciano, Bacias Molássicas e Cobertura Fanerozóica.

Enquanto Babinskiet *et al.*, (1996), denominou as litologias equivalentes ao Bloco São Gabriel por Cinturão Vila Nova, Chemale Jr. (1996) associou o Complexo Cambaí e o Supergrupo Vacacaí ao Cinturão Vila Nova, com idades aproximadas de 700-750 Ma (Babinski *et al.*, 1996) e a Associação Seival, à qual teria se desenvolvido após a exumação do Cinturão de Vila Nova (Figura 6).

Figura 6 – Mapa geológico regional.



Fonte: modificado CPRM, 2000.

### 3.3. Geomorfologia Regional e Local

A localidade da mina do Cerro da Cadeia está inserida na porção noroeste da Unidade Geomorfológica denominada Planalto Rebaixado Marginal e nas proximidades dos contatos das Unidades Geomorfológicas Depressão Rio Jacuí e Planaltos Residuais Canguçu-Caçapava do Sul (Canali *et al.*, 1981).

O relevo datado do período Pré-Cambriano do Escudo Sul-Rio-Grandense, segundo Canali (1981) é constituído por colinas, interflúvios tabulares e cristas; as encostas são íngremes com vertentes de forte declividade, chegando às vezes a 45° e possuem matacões. Outra característica peculiar do relevo são as marcas de enrugamento ou saliências, resultado da justaposição de camadas dobradas de resistências diferentes.

Quanto ao comportamento dos rios da região, estes se alinham às fraturas, contato estratigráfico ou zona de cisalhamento, dá-se então origem aos vales ou sulcos estruturais. Ao tratar-se da área da mina em estudo, esta se situa à margem direita do Arroio Lindinho, afluente da margem direita do Arroio Cambaí.

O relevo do Sul do Brasil possui como características a dificuldade de identificação, correlação e determinação da evolução morfológica, agravado por grandes superfícies de aplanamento, em razão da superposição de sistemas morfoclimáticos. Ocorreram também neste relevo processos de degradação lateral que estão relacionados às condições semiáridas severas, com flutuações climáticas para condições mais úmidas e erosão linear, relacionados aos ambientes de alta e baixa energia, respectivamente (Canali *et al.*, 1981).

Processos como o intemperismo químico e a pedogênese estão relacionados às condições de clima úmido com flutuações para o seco, tendo sido a época em que a dissecação vertical do terreno foi mais efetiva (Bigarella *et al.*, 1975).

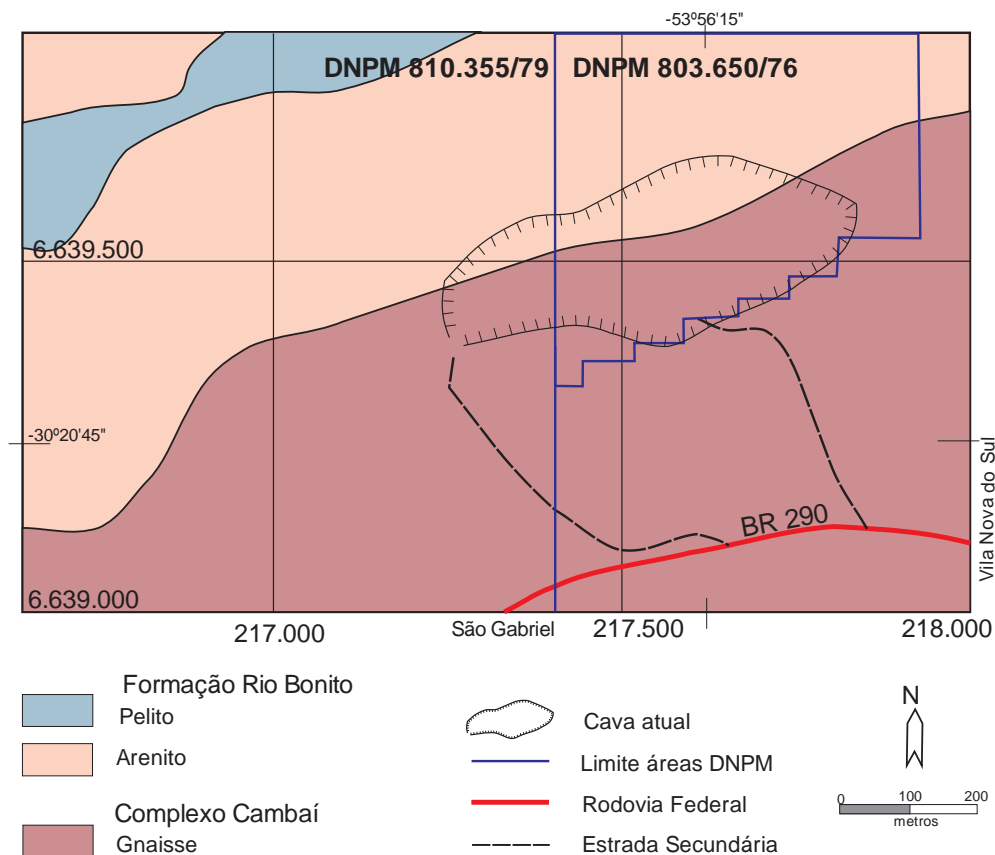
### 3.4. Geologia local

A geologia na área de influência da mina abrange unidades geológicas como o Supergrupo Cambaí, mais especificamente o Complexo Vila Nova, Formação Rio Bonito e por último os sedimentos Quaternários.

Nas áreas correspondentes aos processos de lavra da Mina do Cerro da Cadeia, encontram-se inserida na seqüência parametamófica do Complexo Vila Nova (Silva Filho, 1984). Onde os gnaisses apresentam textura granoblástica (quartzo+plagioclásio) e textura lepidoblástica (biotita). O epidoto ocorre nas variedades pistacita e zoizita; a apatita e zircão ocorrem como grãos subédricos e arredondados respectivamente, com tamanhos menores de 0,1 mm. Os mármores, oriundos da metamorfização dos calcários, que muitas vezes referidos como calcários neste estudo, ou seja, produto in natura será chamado de mármore e beneficiado será chamado calcário, têm composição calcítica (>90%), com tamanho médio de 1,6 mm, ocorrendo ainda, moscovita, epidoto, pirita e calcopirita.

Percebem-se em algumas áreas concentrações esporádicas de fluorita, sulfetos (pirita) e de carbonatos recristalizado em forma euédrica ou subédrica, a interferência de evento hidrotermal sobre os litótipos.

Figura 7 – Mapa geológico local.



### 3.4.1. Sequência Parametamórfica

É constituída por quartzo-biotita gnaisses de coloração cinza médio, bandamento milimétrico alternando bandas félsicas e máficas predominantes, a textura granoblástica é constituída por quartzo recristalizado a arredondado e lepidoplástica, formada pela orientação das biotitas, sendo os grãos de tamanho inferior a 3 mm e geralmente ocorrem associados a esta rocha níveis milimétricos de anfibolitos (níveis com elevada concentração de hornblenda), intercalados com o bandamento gnáissico; exploradas na mina do Cerro da Cadeia, as lentes de mármore concordantes com a foliação principal do biotita - gnaise, ou como megaboudains em zonas de charneira, tem coloração branca, equigranular e textura granoblástica; há também quartzitos, anfibolitos, rochas calcicossilicatadas apresentando bandeamento composicional, centimétrico a milimétrico, alternando bandas com mais quartzo, com bandas com mais carbonato, apresentando ainda, em níveis localizados, granada; os xistos magnesianos apresentam estruturação

principal dada pelas foliações NE-SW, com mergulhos para NW-SE, que delineiam dobras de escala regional (Bigarella *et al.*, 1975).

### **3.4.2. Sequência Ortometamórfica**

A mineralogia da rocha é composta por plagioclásio, biotita, quartzo, anfibólio, onde a foliação é marcada pela orientação destes minerais sendo raramente observados grãos estirados; o afloramento característico destas rochas é em lajeados ou blocos movimentados, apresentam contato intrusivo, em uma zona de alta deformação, com a seqüência parametamórfica apresentando relações de contato pouco evidentes. Correspondem das rochas tonalíticas (predominantemente) às dioríticas, subordinadamente granodioríticas. Essas se encontram metamorfizadas e deformadas. O metamorfismo varia de fácies xistos verdes até anfibolito inferior (plagioclásio recristalizado). Há uma predominância de metatonalitos foliados, com textura fina a média, em alguns locais nota-se textura grossa. Estas rochas apresentam uma estrutura foliada que grada para uma estrutura gnáissica nas zonas de alta deformação. As tardias injeções graníticas mostram-se cortando todas as rochas que constituem o Complexo Vila Nova. São de composição sienítica a sienogranítica e constituídas por corpos pequenos de leucogranitos (cor amarela clara e textura fina), monzogranitos (cor laranja esverdeado e textura média) e biotita granitos (Bigarella *et al.*, 1975).

### **3.5. Características do calcário produzido na indústria de Calcário Andrezza Ltda.**

A indústria de Calcário Andrezza Ltda produz calcário ensacado e a granel (mármora moído), basicamente para corretivo da acidez do solo e ração animal, porém o calcário calcítico tem outras diversas aplicações, tais como:

- i. indústria cimenteira;
- ii. construção civil;
- iii. agricultura;
- iv. siderurgia;

- v. produção de cal virgem;
- vi. fabricação de carbonato de cálcio;
- vii. indústria de azulejos e cerâmicas;
- viii. indústria açucareira;
- ix. indústria de papel;
- x. indústria de vidro;
- xi. produção de hipoclorito de sódio;
- xii. tratamento d'água;
- xiii. revestimentos;
- xiv. produção de tintas.

De acordo com a classificação dos corretivos de solo determinada pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, os corretivos são a combinação de três fatores: PN, % CaO + % MgO e PRNT. Esta combinação pode ser dividida em quatro faixas:

- i. Faixa A: PRNT entre 45 e 60%;
- ii. Faixa B: PRNT entre 60,1% e 75%;
- iii. Faixa C: PRNT entre 75,1% e 90% e
- iv. Faixa D: PRNT maior que 90%.

Ao estipular estas faixas, o uso do calcário é tanto menor se maior for o seu PRNT, onde estas quantidades serão aplicadas de acordo com a necessidade do solo.

Para melhor entendimento dos três fatores, uma breve explanação dos mesmos será necessária.

i. PN: expresso em teor neutralizante equivalente ao carbonato de cálcio ( $\text{ECaCO}_3$ ), o poder de neutralização (PN) é a capacidade potencial que o corretivo tem em neutralizar ácidos (FABRIS, 2015). Ou seja, quanto maior o PN de um calcário, maior é a quantidade de ácidos que ele neutraliza.

ii. % CaO + % MgO: este valor corresponde à soma das porcentagens de óxidos de cálcio e óxido de magnésio presente na amostra.

iii. Poder Relativo de Neutralização (PRNT): calcula a eficiência dos corretivos de solo e é estabelecido de acordo com os valores de PN e RE (reatividade das partículas, abaixo descrito). Por exemplo: o PRNT significa que uma tonelada deste calcário apresentará um efeito de neutralização da acidez do solo igual a 713 kg de carbonato de cálcio puro e finamente moído, no período de dois a três anos (Monte Braga, 2012).

Para que o calcário reaja rapidamente no solo, deve-se conhecer a granulometria de suas partículas. Para isto, se calcula a reatividade das partículas (RE) como explicitado na tabela 2 abaixo.

Tabela 3 – Reatividade das partículas segundo a natureza física das partículas.

REATIVIDADE (%)	RETIDAS (Peneira ABNT nº)	PASSANTES (Peneira ABNT nº)
0	10	-
20	20	10
60	50	20
100	-	50

Porém, a produção do calcário calcítico é dirigida principalmente aos produtores e consumidores de ração, atendendo a necessidade de cálcio para os animais. Com participação no equilíbrio ácido-básico e nos sistemas enzimáticos, o cálcio estabilizado ajuda a evitar perdas na criação, tornando-se componente essencial da cadeia de alta produtividade. O calcário destinado para ingrediente na ração animal é comercializado em diversas granulometrias, que vão desde 0,20 mm a 4,00 mm para uso em ração de acordo com a espécie animal consumidora. O calcário a ser utilizado, tanto para ração animal quanto para corretivo de solo, dependendo da necessidade de cálcio ou magnésio, a tabela 3 mostra os teores mínimos para sua classificação e/ou comercialização.

Tabela 4 – Classificação dos mármoreos.

<b>TIPO</b>	<b>CaO (%)</b>	<b>MgO (%)</b>
Mármore Calcítico	45-55	<5
Mármore Magnesiano	21-32	Entre 5 e 12
Mármore Dolomítico	25-40	>12

Fonte: EMBRAPA 1980

O produto é absorvido pelo animal proporcionando maior resistência e dureza à casca do ovo das aves, além de melhorar a estrutura óssea para sustentação do seu peso, esta fonte de cálcio fortalece os cascos e é muito importante para animais produtores de leite, inclusive no controle do pH ruminal.

No caso da empresa mineradora onde foram realizados os estudos, segundo solicitação D-14500-01 ao laboratório de química analítica CELQA – Análise Técnicas Ltda, as análises químicas realizadas com material coletado na expedição periodicamente e seus valores médios são:

- i. óxido de cálcio (CaO): 48,3%;
- ii. óxido de magnésio (MgO): 1,4%;
- iii. poder de neutralização (PN): 68,8%;
- iv. poder real de neutralização total (PRNT): 68,2%.



## CAPÍTULO 4

### Metodologia para controle e previsão da qualidade

Para o desenvolvimento do estudo, foram coletadas amostras *in situ*, nos furos, obedecendo a sequência de desmontes e em um dos níveis inferiores da cava. Primeiramente, sempre aproveitando o pó oriundo da perfuração, foram definidas a forma e a metodologia para uma boa amostragem, as quantidades suficientes e a não contaminação, tanto na amostragem na lavra e posteriormente na usina. Após, foi estudado o circuito do minério, desde o desmonte até a expedição e, desta forma, foi definido um ponto ideal no beneficiamento para a realização da amostragem de verificação de cada lote, correspondente a cada um dos desmontes analisados.

Além dos estudos básicos para o bom andamento deste trabalho e aplicação do método, tais como o aprimoramento nas técnicas de Raios-X, estudo do analisador portátil, outras etapas foram de grande importância nas tomadas de decisões:

- i. estudo geológico da área, com coleta de dados na mineração, com a finalidade do entendimento da complexibilidade geológica para um bom detalhamento do comportamento das lentes de mármore, bem mineral extraído pela mineradora;
- ii. levantamento topográfico planialtimétrico da mina, para cruzar com as informações geológicas e melhorar a compreensão do comportamento do minério;
- iii. realização de coleta experimental de amostras, onde foi coletado o pó da perfuração para o desmonte, seguida do quarteamento até a alíquota necessária para a realização das análises e, desta forma, definidos os pontos onde seria realizada a amostragem e as quantidades necessárias;
- iv. ensaios e melhoramento das técnicas de amostragem;
- v. a coleta definitiva das amostras foi realizada após a etapa anterior com a técnica de amostragem aprimorada e amostradores já treinados. Estas amostras foram submetidas à análise do espectrômetro portátil de Raios-X e, após o desmonte, o lote foi acompanhado em todo seu circuito, onde foi amostrado em um

ponto estratégico na britagem, com representatividade para o lote inteiro, correspondente a cada desmonte. Paralelamente, algumas amostras foram enviadas ao laboratório para análise por Titulação Complexometria com EDTA e posteriormente validação do método;

vi. aplicação do método usando o analisador portátil diretamente na rocha da frente de lavra, desta forma, os resultados apresentados pelo aparelho, mostrou os teores da rocha *in situ*. Simultaneamente foram coletadas amostras do pó da perfuração para desmonte, a seguir o material desmontado foi considerado como um lote único e amostrado também no beneficiamento;

vii. na composição da análise dos resultados foram realizados estudos baseados nas análises químicas, tanto pelo espectrômetro de Raios-X como por Titulação Complexométrica com EDTA.

O fator que mais influenciou positivamente na metodologia da amostragem foi o sistema operacional na lavra. A mineradora aplica nas operações de desmonte, carregamento e transporte, ações de forma extremamente seletiva, com pequenos desmontes, ora no estéril, ora no minério, seleção de material com a escavadeira e também seleção por cata manual. O circuito do minério na usina foi outro fator de grande importância neste contexto, pois determinou o melhor ponto de amostragem representando cada lote de minério estudado.

#### **4.1. Levantamento topográfico**

Na área da mineração, que compreende duas concessões, o levantamento topográfico planialtimétrico foi realizado na porção onde estão concentradas as operações de lavra e seu entorno.

O relevo, de maneira geral, é constituído por coxilhas suaves, levemente onduladas e vegetação composta por gramíneas e arbustos, sendo que, na parte norte da mina, a topografia se torna mais abrupta com vegetação de médio a grande porte. Nesta etapa foi realizado um levantamento topográfico planialtimétrico por irradiação, onde foram coletados 239 pontos de amostragem, que compuseram os bancos de dados de topografia.

Inicialmente foram instalados 02 marcos de concreto devidamente georreferenciados, registrados como M0, marco de azimute, com coordenadas UTM E= 22J 217.521; N=6.639.081; e M1, marco principal E= 22J 217.137; N= 6.639.504; Z= 143,00, datum SIRGAS 2000. Estes dois marcos serviram de apoio para o levantamento topográfico de detalhe, realizado na escala 1:1000, que abrangeu uma área superficial de 180.000 m<sup>2</sup>, apresentando uma densidade de 13,28 pontos por hectare.

A partir dos marcos de apoio, foi usada uma estação total para a definição das coordenadas X, Y e Z dos pontos necessários para a interpretação da conformação topográfica da área. Em planta, posteriormente, foram também plotados os furos dos desmontes onde foi realizada a amostragem. Na figura 8 é apresentada a distribuição de pontos cotados e na figura 9, a ocupação de bases durante o levantamento.

Figura 8 – Mapa de localização dos pontos coletados no levantamento topográfico planialtimétrico e contorno da cava de mineração.

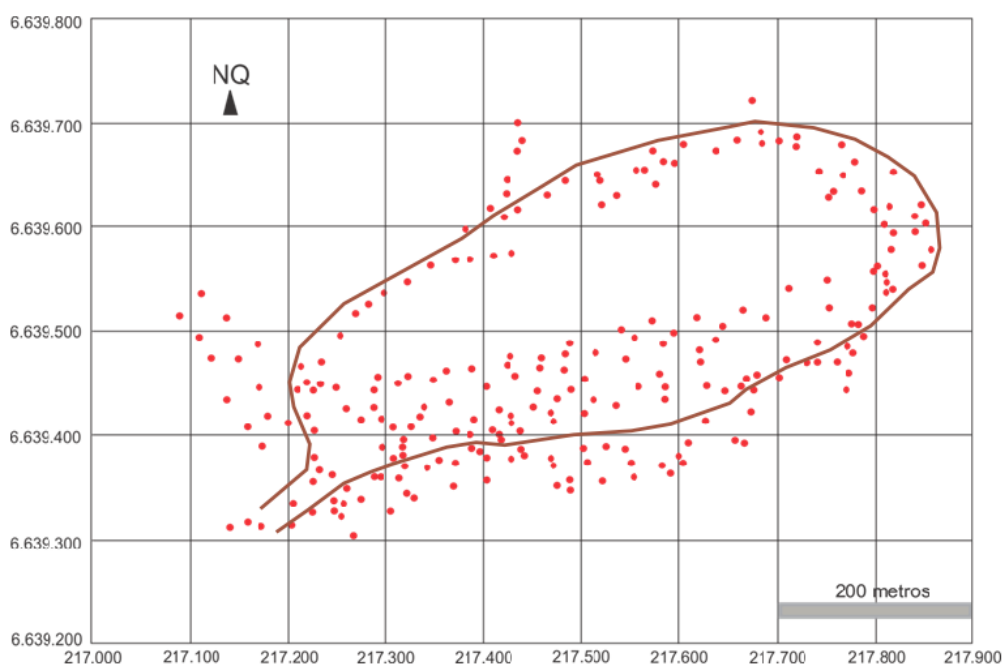


Figura 9 – Bases utilizadas durante levantamento topográfico.

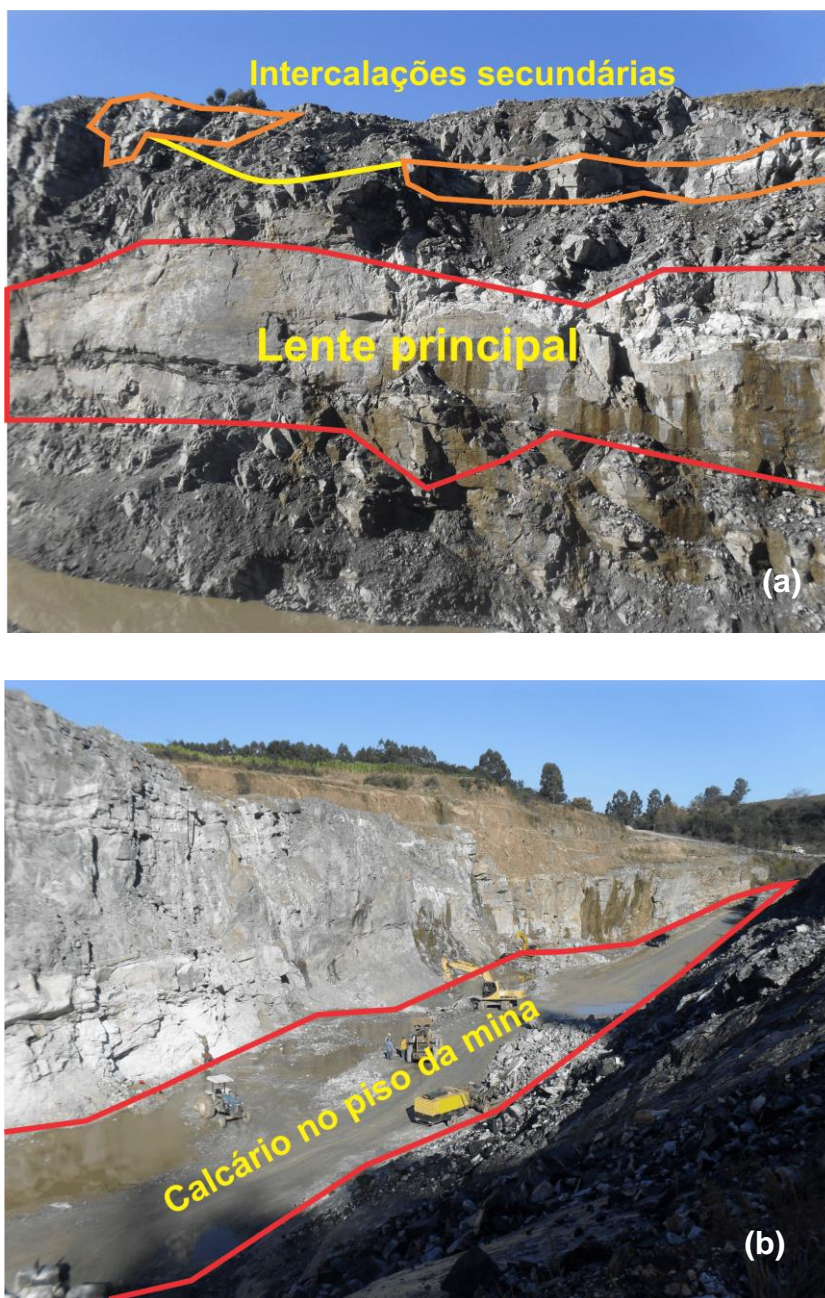


#### 4.2. Estudo das lentes de mármore

Na mina, o mármore aparece em forma de uma lente principal na parede da bancada ao sul, que varia de 4 a 7 metros de espessura, aparecendo ainda, outras lentes secundárias intercaladas ao gnaise, com espessuras variando de 0,30 a 1,00 metro, conforme pode ser observado na figura 10(a) e 10(b). O piso da bancada de cota de nível mais baixa da mina é predominantemente composto por mármore, local onde foram coletadas as amostras para este estudo.

Pode-se ainda observar minerais como pirita, calcopirita e fluorita em todos os desmontes.

Figura 10 – (a) Lente principal e intercalações secundárias de mármore na parede sul e (b) mármore no piso da mina.

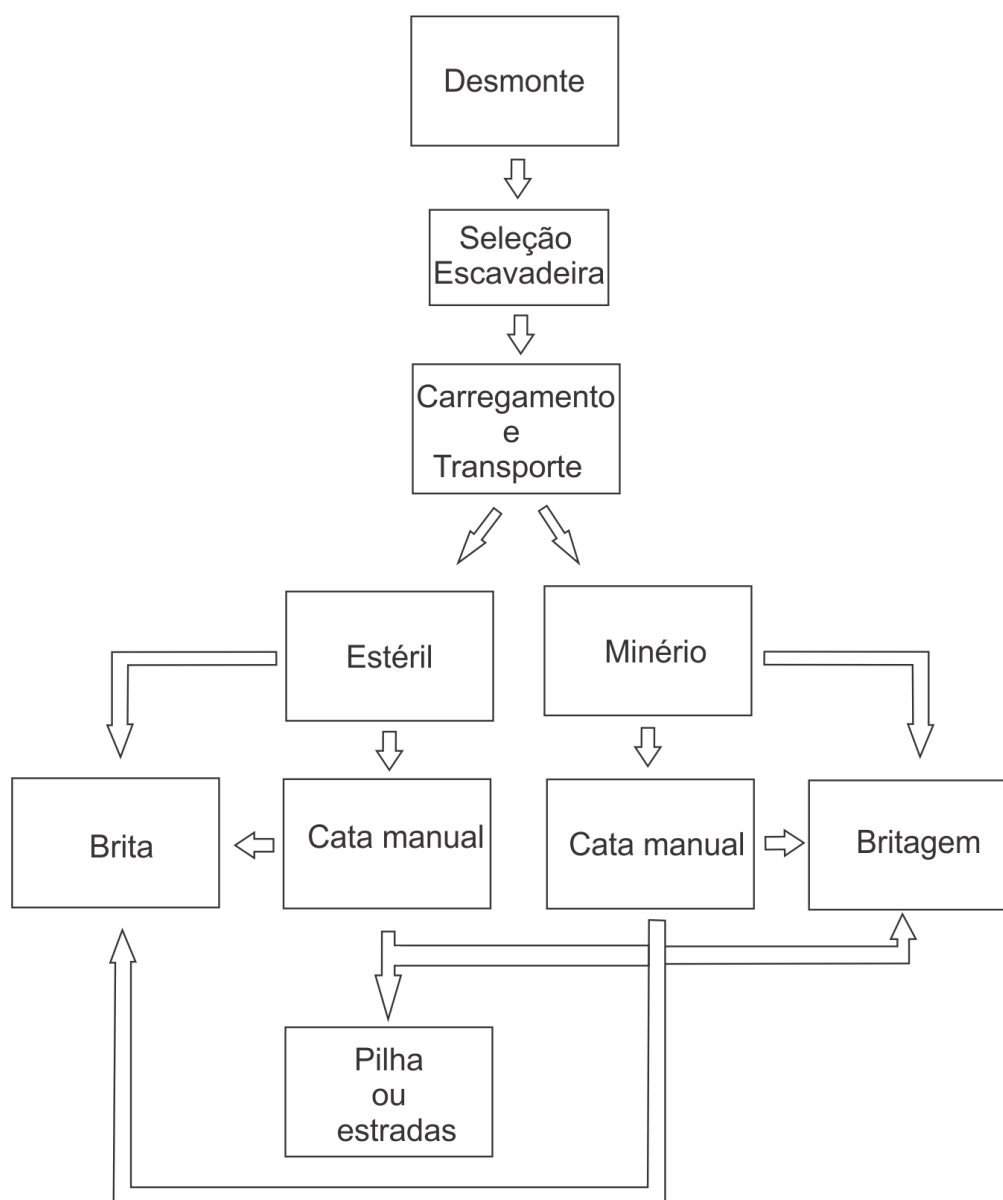


#### 4.3. Atividades de mineração

As operações unitárias de lavra (decapeamento, perfuração, desmonte, carregamento e transporte) compreendidas nas atividades de mineração apresentam algumas particularidades: enquanto pequenos desmontes possibilitam

seleção inicial, no carregamento, a escavadeira proporciona uma nova seleção, separando o minério do estéril que, por sua vez, passa pelo processo de cata manual antes de seguir para destinação, a britagem ou a pilha de estéril. O fluxograma da figura 11 ilustra o circuito do material desmontado desde o desmonte até o seu destino final.

Figura 11 – Fluxograma do circuito do material desmontado.



Os equipamentos de mineração que fazem parte das operações unitárias, desde o decapeamento até o transporte, são: 01 carreta perfuratriz, 02

escavadeiras, 01 pá carregadeira, 12 caminhões e um trator agrícola com plataforma traseira que é usado para transporte de explosivos do paiol até a frente de lavra. Para operar estes equipamentos, 07 funcionários trabalham em um turno diurno de 08 horas.

#### **4.4. Amostragem**

Para a determinação do desempenho de um processo de tratamento de minérios é extremamente importante que se tenha o conhecimento sobre a concentração de elementos nos diferentes fluxos circulantes na planta.

A determinação de dadas características e/ou propriedades de um fluxo só pode ser realizada em uma pequena fração do mesmo, denominada amostra. Tal amostra deve representar de melhor maneira possível o fluxo amostrado.

Os sistemas particulados são caracterizados por misturas que apresentam composição, forma e tamanhos variados. Logo, para obtenção das amostras representativas, é extremamente importante que os critérios de amostragem sejam bem estabelecidos, pois quando os procedimentos de coleta e seleção de amostras não são conduzidos de maneira correta e eficaz, os resultados das análises não corresponderão às características da massa original, podendo nos levar a conclusões incorretas. A amostragem de minérios pode ser definida como um conjunto de operações que visam à obtenção de uma amostra representativa de um determinado universo ou população. A elaboração do plano de amostragem tem como base a determinação de qualidade, participando das definições do universo amostrado, do objetivo e sequência de operações a serem realizadas (Faria Junior, 2010).

A obtenção da amostra consiste na determinação do número e sequência de coletas, precisão requerida para a amostragem e características dos fluxos. A preparação da amostra consiste em um conjunto de operações necessárias para adequar a amostra ao método de determinação do parâmetro de qualidade, podendo se citar a secagem, redução, homogeneização, quarteamento. Enquanto a determinação de um parâmetro de qualidade consiste em análises que irão

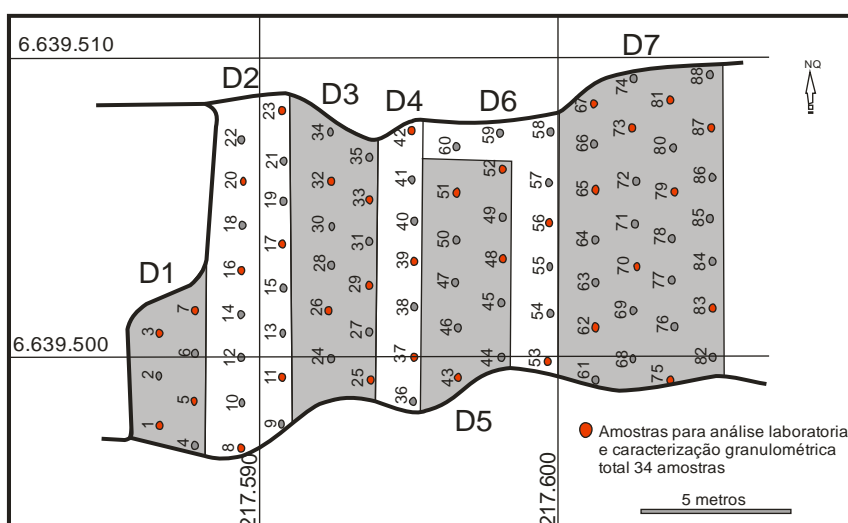


determinar de forma qualitativa o universo amostrado, tais como teores de vários elementos, distribuição e variação granulométrica e umidade. A composição dos vários incrementos constitui uma amostra primária, que pode ser denominada como a quantidade de material manipulável resultante da amostragem. Tal amostra primária possui massa superior àquela adequada para a realização de análises e testes de processamento. Então a amostra primária passa por processo de redução granulométrica e de massa resultando assim em uma amostra final (Faria Junior, 2010).

Para se chegar a uma amostra final é necessário que a amostra inicial seja dividida em partes de menor massa. O quarteamento é a operação responsável por esse processo, sendo esta operação realizada manualmente ou com auxílio de quarteadores mecânicos.

A amostragem foi realizada em 88 furos, numerados de F1 a F88 em 07 desmontes, também numerados, de D1 a D7. Cada furo com profundidade de 3 metros foi amostrado de 0,00 a 1,50 metros e de 1,50 a 3,00 metros, ou seja, duas amostras por furo, totalizando 176 amostras. A posição dos furos amostrados bem como a identificação do desmorte pode ser visualizada na figura 12.

Figura 12 – Posição dos furos amostrados F1 a F88 com o número do desmorte de D1 a D7.





No beneficiamento, o britador primário é abastecido pelos caminhões oriundos da frente de lavra, enquanto o minério contaminado com estéril é depositado no pátio para classificação por cata para posterior alimentação deste britador utilizando pás carregadeiras.

O minério passa ainda por um britador secundário e um terciário, que transportado por uma correia é levado até uma “pilha pulmão”, logo em seguida, quatro linhas de moinhos são abastecidos por uma pá carregadeira (figura13).

O material amostrado no beneficiamento foi coletado imediatamente após a britagem terciária e antes da moagem, a partir deste ponto não é possível identificar de qual desmonte é o lote (figura14). Cada amostra coletada neste ponto refere-se a um lote de minério que por sua vez corresponde a um desmonte.

Figura 13 – Fluxograma simplificado da unidade de beneficiamento e localização do ponto de amostragem.

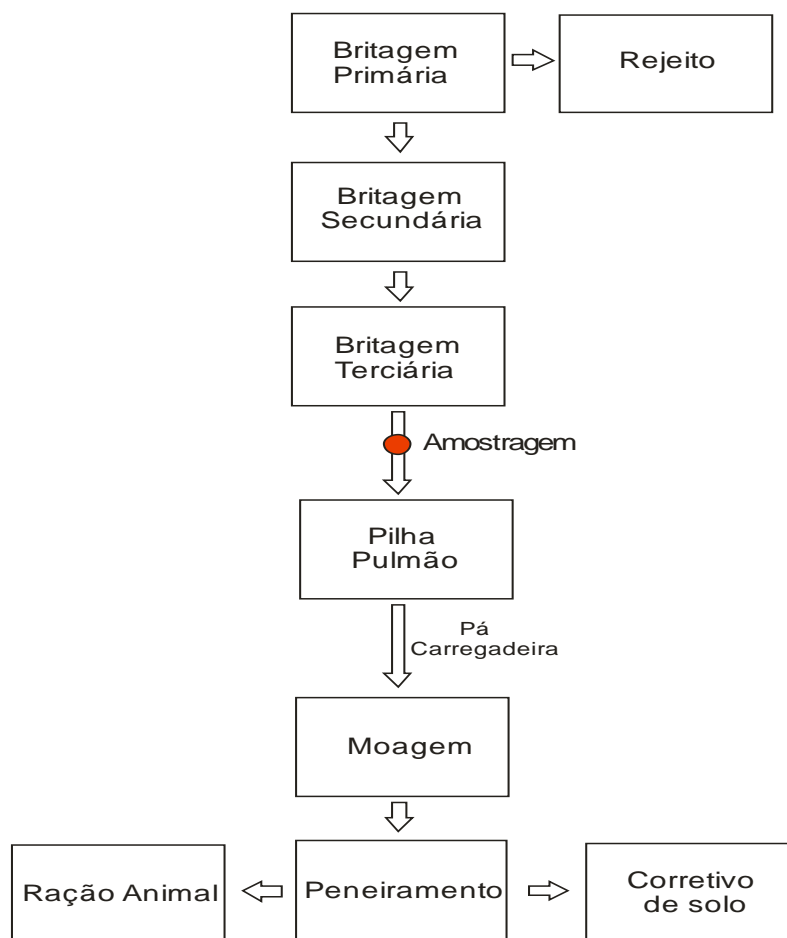


Figura 14 – Detalhe da unidade de britagem de minério (1- britagem primária, 2 – britagem secundária, 3 – britagem terciária) e localização do ponto de amostragem (4).



A amostra *in situ* foi analisada com o espectrômetro portátil de Raios -X na face da bancada e coletada também amostra de mão para arquivar, todas estas amostras foram acondicionadas em sacos plásticos devidamente identificados.

#### 4.4.1 Preparação das amostras

A amostragem é um processo aleatório, sendo que sua teoria envolve o estudo dos diferentes erros passíveis de ocorrer, tanto na etapa de amostragem propriamente dita como na etapa de preparação. A importância da amostragem é ressaltada, principalmente, quando entra em jogo a avaliação de depósitos minerais, o controle de processos em laboratório e indústria, e a comercialização de produtos (Góes *et al*, 2004).

Enfatiza-se que uma amostragem mal conduzida pode resultar em prejuízos vultosos ou em distorções dos resultados, de consequências técnicas imprevisíveis. Neste tipo de análise, ou seja, espectrometria por Fluorescência de Raios-X, o tamanho da partícula é extremamente importante, pois a incidência dos Raios-X deve compreender a maior área dentro da qual todas as partículas que compõem as amostras devem estar disponíveis para que a leitura seja, clara, objetiva e compreenda todos os elementos químicos presentes na amostra em questão. Para obter um bom resultado a cominuição e a homogeneização são indispensáveis. Por ser uma análise comparativa, a exatidão das análises dependem da qualidade dos padrões, da qualidade da calibração, qualidade da preparação de amostras e reprodutividade do ensaio (Brisola, 2008).

As amostras do estudo passaram por diversas etapas de preparação, inclusive cominuição (britagem e moagem em laboratório) das amostras coletadas na usina.

#### **4.4.2 Secagem**

As amostras dos furos que continham água precisaram passar pelo processo de secagem. Esse procedimento foi realizado em uma estufa da marca SOLAB, a uma temperatura de aproximadamente 60°C. Efetuou-se a secagem apenas para retirar o excesso de umidade e facilitar o peneiramento para caracterização granulométrica, mantendo as características originais das amostras e preparando-as para as etapas seguintes.

#### **4.4.3 Homogeneização**

A representatividade das amostras é um dos parâmetros a ser controlado, ou seja, a amostra que será utilizada para a análise deverá conter todos os elementos presentes na amostra principal. Para isso há necessidade de uma boa homogeneização, cuidados na etapa de amostragem e cominuição eficiente.

Com o objetivo de obter uma distribuição uniforme dos constituintes da amostra para a etapa de quarteamento, procedeu-se a homogeneização das amostras da seguinte maneira:

- i. cada amostra, separadamente, foi disposta em bancada sobre uma folha de papel almaço;
- ii. o material compactado foi desagregado;
- iii. as amostras foram revolvidas com o auxílio de espátulas, por sucessivas vezes, movimentando parcelas de um lado para outro e da parte inferior para a parte superior da pilha.

#### **4.4.4 Quarteamento e análise granulométrica**

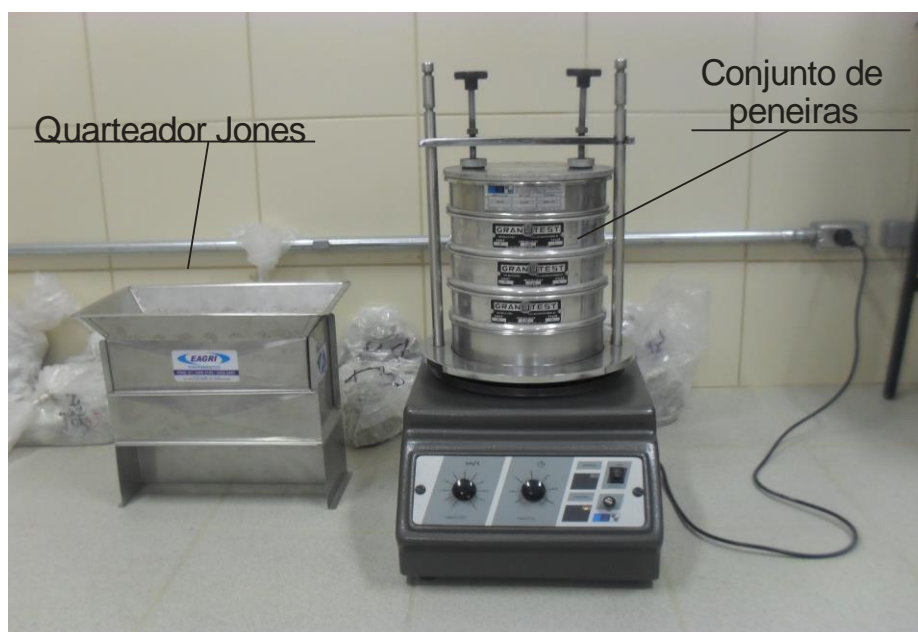
Todas as amostras precisaram ser quarteadas para redução da quantidade de material, até chegar a uma alíquota ideal para serem enviadas ao laboratório de análises químicas, aproximadamente 10 gramas. Este procedimento foi realizado com quarteadores tipo *Jones* (figura 13) com capacidades diferentes de acordo com o objetivo do quarteamento (ensaio granulométrico ou geração de subamostras).

A padronização das peneiras foi um dos avanços qualitativos dado ao processo de peneiramento de minérios. Uma das sugestões aceita pelos fabricantes de peneiras foi dada pelo professor alemão R. Von Rittinger onde na qual ficou estabelecida que a razão entre as aberturas de duas peneiras sucessivas é constante e igual a 2. Assim, foi criada uma série de peneiras conhecida também como série Tyler 2, porém a escolha da abertura das peneiras fica a critério do técnico, desde que atenda a sua necessidade de caracterização física das amostras (Sampaio, 2008).

A distribuição granulométrica das amostras foi obtida através de peneiramento a seco utilizando-se de peneiras sobrepostas com abertura 10#, 18# e 35#, escolhidas aleatoriamente e 60# de acordo com a exigência do laboratório para realização de análise por Titulação Complexométrica com EDTA e um vibrador de peneiras da marca Bertel (figura 15).

Nesta análise foram utilizadas amostras retiradas de cada furo, tal qual foram coletadas e com peso médio de 1.260 gramas. O tempo de cada amostra no vibrador foi estipulado em 10 (dez) minutos para obter um maior grau de precisão na separação das diversas granulometrias. Em seguida, utilizou-se uma balança de precisão da marca GEHAKA BK 300, sendo que as primeiras análises do material peneirado já mostraram que o material mais abundante estava retido na peneira 35#, passando na peneira 18#.

Figura 15 – Ilustração apresentando o quarteador Jones e à direita, o conjunto de peneiras no agitador.

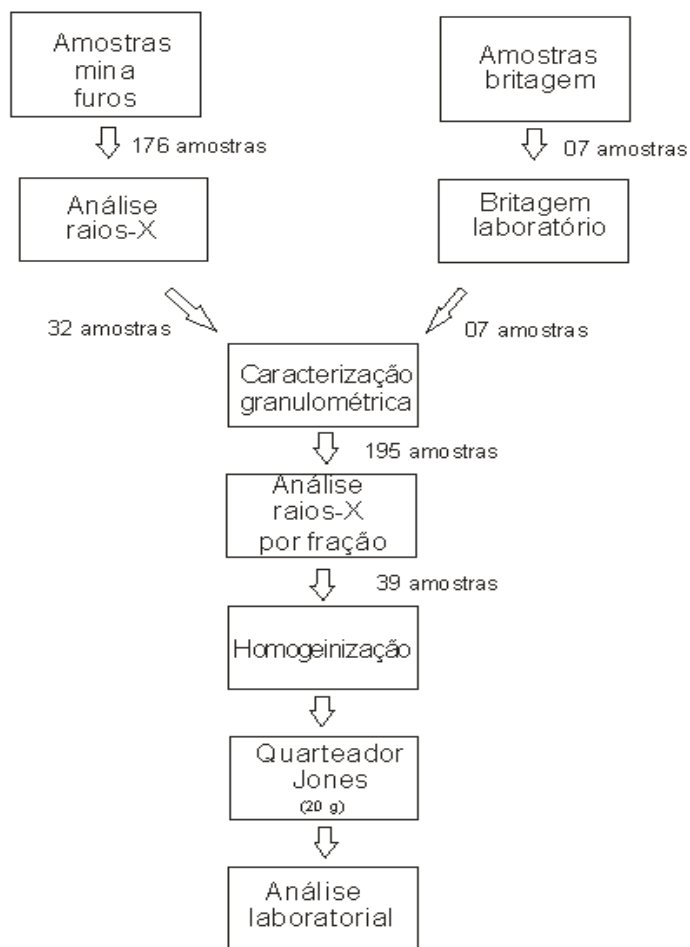


#### 4.5. Análise das amostras por Raios-X

Para as análises foi utilizado um espectrômetro portátil de Raios-X da marca BRUKER, série S1 TURBO SD. Este equipamento foi utilizado para analisar todas as amostras e subamostras oriundas da caracterização granulométrica, totalizando 378 análises. Ainda foram separadas pelo menos duas amostras por desmonte, totalizando 39, para serem analisadas, no laboratório da empresa Dagoberto Barcelos S/A, possibilitando assim uma comparação, entre as análises com o

espectrômetro de Raios-X e as análises por Titulação Complexométrica com EDTA. Na figura 16 pode ser observada a sequência na preparação e o número de amostras.

Figura 16 - Fluxograma de preparação e número de amostras por etapa.



#### 4.6. Análises químicas

Conforme mencionado anteriormente, neste trabalho também foram realizadas análises químicas por Titulação Complexométrica com EDTA em 39 amostras (anexo 4), como forma de checagem e comparação entre os métodos.

A análise estatística serviu como parâmetro para fazer as diversas comparações entre as amostras em suas diversas posições nos desmontes e também nas diversas granulometrias.

#### **4.6.1. Elementos e compostos analisados**

Os principais elementos para a análise da qualidade de um calcário são o óxido de cálcio e o óxido de magnésio, principalmente quando se trata de um produto para a correção da acidez do solo ou para suprimento da necessidade de cálcio nos animais. Porém, outros compostos também passam a ser de grande importância dependendo de sua aplicação.

Na figura 17 é mostrado o formato de saída do relatório de cada amostra analisada com o espectrômetro de Raios-X, onde estão descritos os elementos e compostos analisados neste trabalho, tendo sido tomado como exemplo a amostra do furo 87, de 0,00 a 1,50m de profundidade. Com excessão do óxido de cálcio e o óxido de magnésio, os valores apresentados neste quadro, são muito pouco representativos para o produto em questão, ou seja, o calcário para correção da acidez do solo e para ração animal, não apresentando teores significativos de foma a alterar as características e qualidade final do minério. No Anexo 3 são mostrados especificações de valores de alguns compostos para determinadas utilizações do calcário.

Na preparação para posterior análise das amostras coletadas na correia, utilizou-se no processo de cominuição um britador de mandíbulas e um moinho de bolas, equipamentos pertencentes ao LATRAM na UNIPAMPA.

Pelo método de Titulação Complexométrica com EDTA, foram analisados apenas o óxido e cálcio e o óxido de magnésio, que deverão servir como parâmetros comparativos para compor os resultados finais. O protocolo das análises realizadas nas amostras são descritas no Anexo 2 e os resultados destas podem ser visualizados no Anexo 4.

Ressalta-se que as análises realizadas com o espectrômetro portátil de fluorescência de Raios-X foram realizadas no Laboratório de Lavra, Planejamento e Tratamento de Minério (LATRAM) nas dependências da Unipampa, Campus Caçapava do Sul, enquanto as análise para os compostos CaO e MgO por Titulação Complexométrica com EDTA foram analisadas no laboratório da Empresa Dagoberto Barcellos S/A, situada no mesmo município acima citado, que produz calcário para corretivo da acidez do solo e cal.

Figura 17 – Modelo de apresentação dos resultados analisados com o espectrômetro Bruker

Bruker AXS GmbH  
Östliche Rheinbrückenstr. 49  
76187 Karlsruhe  
Germany



## S1 Report

Sample: RENATO	Date: 20/01/2015	Time: 05:05:09
----------------	------------------	----------------

Duration: 9,4 s

ID: 20/01/2014 F16 - 10

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys:                   RENATO (9,3)  
                              14-01-15 (8,5)  
                              A380 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Magnesium Oxide	MgO	0,10	8,44
Silicon Oxide	SiO <sub>2</sub>	1,18	0,53
Phosphorus Oxide	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,59	0,18
Chlorine	Cl	0,12	0,00
Potassium Oxide	K <sub>2</sub> O	0,04	0,02
Calcium Oxide	CaO	46,50	0,11
Iron Oxide	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,50	0,05
Cobalt	Co	0,00	0,01
Nickel	Ni	0,00	0,00
Zinc	Zn	0,00	0,00
Strontium	Sr	0,24	0,01
Zirconium	Zr	0,03	0,00



#### **4.6.2. Etapas para análise estatística e comparativa dos resultados**

Considera-se que a realização da análise estatística e comparativa dos resultados seja uma maneira de obtenção de resultados favoráveis quanto à estimativa de qualidade do minério foco deste estudo, esta análise ocorre em função da quantidade das análises nas amostras e seus resultados. Primeiramente serão apresentados os diversos resultados obtidos e um cruzamento posterior destes. No Capítulo 5, serão apresentados os resultados finais, acompanhados das conclusões e recomendações.

##### **4.6.2.1. Determinação dos teores (%) de CaO e MgO**

Durante as análises químicas realizadas em laboratório com o espectrômetro portátil de Raios-X, observou-se que não houve uma diferença significativa nas médias para CaO e MgO nas profundidades de 0,00m a 1,50m e de 1,50m a 3,00m, este fato ocorre em função do corpo de mármore ser bastante homogêneo no piso da cava, e também, pela baixa altura das bancadas neste nível da mina.

No primeiro desmonte (D1), as amostras de 0,00m a 1,50m apresentaram médias para óxido de cálcio e óxido de magnésio de 58,27% e 5,30%, respectivamente. Já para as amostras de 1,50m a 3,00m de profundidade as médias são de 57,36% para óxido de cálcio e 4,29% para óxido de magnésio, mostrando assim, uma pequena variação entre os teores, porém nada significativo. Os valores médios para óxido de magnésio apresentaram valores relativamente altos, com média geral do desmonte em 4,79% para este composto, valor que caracteriza o produto como mármore calcítico.

Os demais desmontes se comportaram da mesma forma quanto às profundidades, porém pequenas intrusões graníticas e gnáissicas ocasionaram valores mínimos bem mais baixos para óxido de cálcio nos desmontes 3, 6 e 7, com teores mínimos de 8,36%, 14,40% e 15,80% respectivamente, como pode ser observado nos gráficos e sumários estatísticos por camada do desmonte 1 (Figura 18), e dos desmontes 2 a 7 no Anexo 5.

Outros fatores importantes que foram observados no sumário estatístico são os valores máximo, mínimo e principalmente o desvio padrão, com valores apresentando diferenças relativamente baixas, tanto para óxido de cálcio como para óxido de magnésio. Isto implica em baixa variação de teores nos desmontes analisados.

Talvez, a impureza mais comum nas rochas carbonatadas em todo o mundo sejam as argilas. Os argilominerais, principalmente caulinita, illita, clorita, esmectita e outros tipos de micáceos, podem estar disseminados por toda a rocha ou, ainda, concentrados em finos leitos no seu interior. Neste contexto, a alumina em combinação com sílica encontra-se nos mármore sob a forma de argilominerais, embora outros aluminossilicatos, em forma de feldspato e mica, possam ser encontrados. Quando ocorrem em quantidade apreciável, as argilas convertem um mármore de alto cálcio em marga, rocha argilosa (Sampaio *et al.*, 2005).

No depósito mineral objeto deste estudo, a fluorita apresenta-se como a principal impureza. Este é um fator prejudicial à ração animal que em sua produção exige baixos teores de sílica e elevadas restrições quanto à presença de elementos como arsênio (Ar) e flúor (F).

O calcário é classificado em calcítico, magnesiano ou dolomítico quando apresenta menos de 5% de MgO, de 5-12% de MgO e acima de 12% de MgO, respectivamente, porém os valores mínimos e máximos de óxido de cálcio e óxido de magnésio, bem como a granulometria ideal, são estabelecidos de acordo com a utilização à qual se destina (Sampaio *et al.*, 2005).

Em relação aos demais desmontes amostrados, conforme mencionado anteriormente, a área onde os mesmos foram realizados é uma parte da cava onde os teores se comportam de uma forma muito homogênea, apresentando médias com valores próximos aos mínimos e máximos e desvios padrão considerados baixos para os valores dos teores em questão (Figura 17), somente quando aparecem pequenas intrusões graníticas ou gnáissicas, é que os valores mínimos para CaO baixam de forma significativa, mantendo os teores de MgO sem alteração significativa, em torno de 3,00%.

Os teores médios de CaO e MgO apresentados nesta amostragem caracterizam este produto como mármore calcítico, pois os valores mínimos destes

compostos exigidos são, tecnicamente, as características mais importantes do mármore, expressos respectivamente em percentagens de CaO (óxido de cálcio) e MgO (óxido de magnésio); poder de neutralização e reatividade do material, que depende principalmente da sua granulometria. O poder de neutralização (PN), juntamente com a reatividade do corretivo (RE) define o PRNT (poder relativo de neutralização total), que é um índice muito utilizado na escolha de calcários para corretivo de solo.

Figura 18 – Gráfico dos teores médios para CaO(%) e MgO(%) por desmonte.

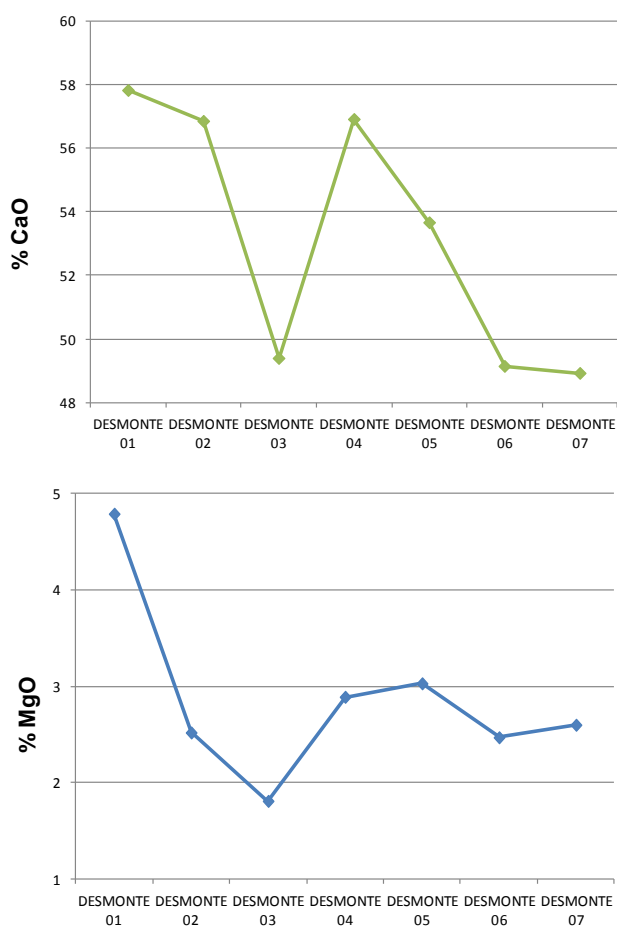


Tabela 5 – Sumário estatístico dos teores médios para CaO(%) e MgO(%) por desmonte.

Teor/Desmonte	CaO	MgO
Mínimo	48,92	1,81
Máximo	57,82	4,79
Média	53,24	2,87
Desvio Padrão	4,04	0,93

#### 4.6.2.2. Análise granulométrica

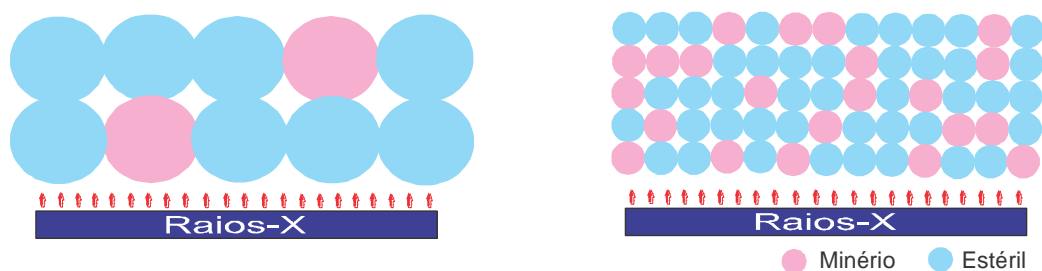
A ação dos corretivos nos solos depende, além da umidade, do contato do corretivo com as partículas do solo. Este contato, por sua vez, depende da granulometria do corretivo, ou seja, quanto mais moído, maior é o contato e mais rápida será a sua ação no solo.

Pode-se afirmar que atualmente, perde-se muito do leito residual dos corretivos devido à incorreção na aplicação. Deve ser lembrado que a diminuição do tamanho dos grãos de minério aumenta os custos de moagem e também as dificuldades de aplicação, tanto em relação aos equipamentos aplicadores quanto às perdas em consequência do vento.

A granulometria dos produtos calcários usados como ração animal também tem um grau elevado de importância, sendo dependente da espécie animal e do grau de insuficiência de cálcio.

Na preparação das amostras para a análise por fluorescência de Raios-X deve-se levar em consideração além de todo o cuidado com a contaminação da amostra, a homogeneização e a faixa granulométrica das partículas presentes, pois a energia incide nas partículas superficialmente e por isso há necessidade de uniformizar o tamanho das partículas para que ao incidir os Raios-X, todos os elementos presentes sejam caracterizados (figura 19). Se as partículas forem muito grandes, podem existir elementos que, presentes em menor quantidade não sejam analisados (Brisola, 2008).

Figura 19 – Esquematização da incidência dos Raios-X na superfície da amostra.



As mesmas amostras que foram analisadas em laboratório, também tiveram sua granulometria definida através da análise granulométrica realizada por peneiramento a seco; os resultados foram expressos em percentual nas frações correspondentes às peneiras com abertura 10#, 18#, 35# e 60#, da seguinte forma:

- i. peneira 10#: retido na peneira 10#;
- ii. peneira 18#: passante na peneira 10# e retido na peneira 18#;
- iii. peneira 35#: passante na peneira 18# e retido na peneira 35#;
- iv. peneira 60#: passante na peneira 35# e retido na peneira 60#;
- v. peneira < 60#: passante na peneira 60#.

O primeiro resultado que pode ser observado é a quantidade de material obtido em cada fração e oriundo do pó da perfuração apresentou maior concentração na fração 35, ou seja, retido na peneira 35 e a menor concentração de material se deu na fração 18, retido na peneira 18 (figura 20).

Figura 20 – Curva granulométrica das amostras obtidas nos furos de sondagem. Em azul a curva de material retido e em vermelho a curva do material passante.

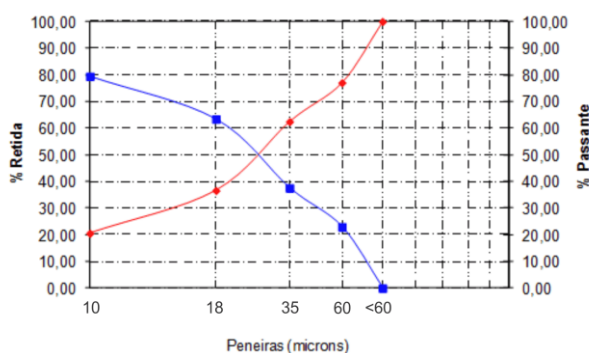


Tabela 6 – Porcentagem de material retido e passante nas diferentes aberturas de peneira utilizadas.

Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	20,55	20,55	79,45
60	16,05	36,61	63,39
35	25,85	62,46	37,54
18	14,57	77,03	22,97
10	22,97	100,00	0,00

Tabela 7 – Peso em gramas do material passante em diferentes aberturas das peneiras.

	Peso (g)	(%)
P10	268,10	22,97
P18	170,10	14,57
P35	301,80	25,85
P60	187,40	16,05
P<60	239,90	20,55
Total	1167,30	100,00

Após a análise com o espectrômetro de Raios-X, os resultados para óxido de cálcio se mostraram sempre com a mesma tendência: os teores mais baixos foram constatados em maiores granulometrias, enquanto os teores mais altos foram obtidos em granulometrias mais finas.

Os teores de óxido de magnésio no desmonte 1 não apresentaram correlação com as diferentes granulometrias analisadas, porém as maiores concentrações medidas apareceram na peneira 35# conforme mostrado na figura 21, que representa um modelo aproximado do comportamento dos teores de CaO e MgO para os demais desmontes, os gráficos e sumários estatísticos de todos os desmontes analisados são mostrados no anexo 5.

Para determinados tipos de minerais, talvez o comparativo entre as análises empregadas não tenha resultados que auxiliem no controle da qualidade do minério

que será expedido, porém para o calcário, os resultados foram excelentes pois representou fielmente o desmonte em questão com valores muito próximos aos valores obtidos após a britagem, podendo inclusive criar uma relação de proximidade destes através de uma análise estatística. Foi possível observar que, quanto mais fina a granulometria da amostra, maior a área de abrangência de leitura da mesma, o que possibilita maior precisão na estimativa de teores como por exemplo, o teor do óxido de cálcio.

Figura 21 - Média da concentração de CaO e MgO obtida por análise granulométrica do desmonte 1.

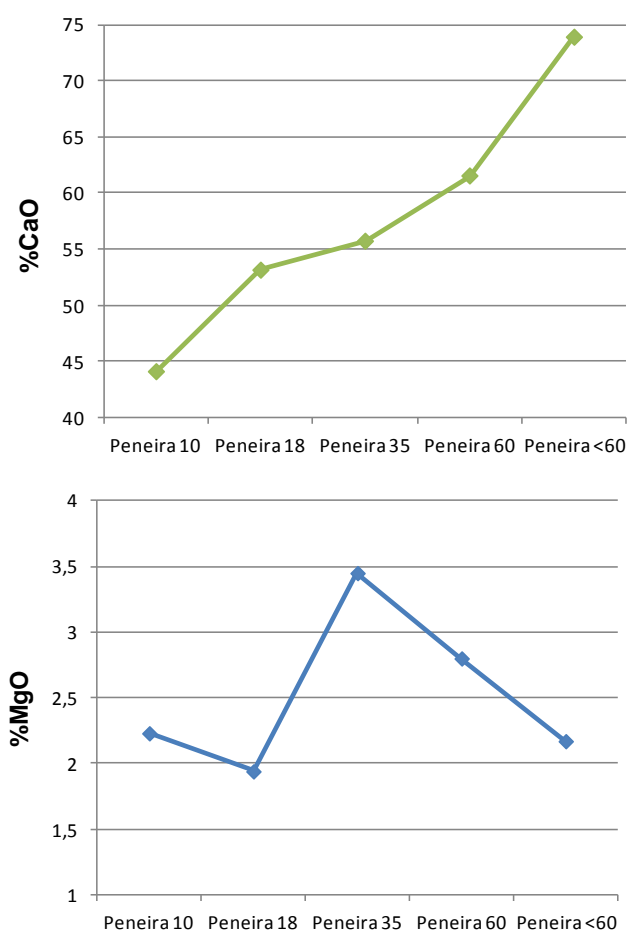


Tabela 8 – Sumário estatístico da concentração em % de CaO e MgO obtida por análise granulométrica.

	% CaO	% MgO
Mínimo	44,08	1,94
Máximo	73,9	3,45
Média	57,67	2,52
Desvio Padrão	11,04	0,61

Foram realizadas amostragens na britagem, amostras coletadas na correia transportadora com o objetivo de prever a qualidade final do produto através de um comparativo entre os valores dos teores obtidos na lavra. Logo após, na britagem terciária não é possível definir exatamente de qual desmonte é oriundo o material. A partir de então, o material britado é distribuído aos moinhos por uma pá carregadeira, impossibilitando a identificação e a procedência deste minério, impedindo assim, a coleta do material já moído.

Foi coletado aproximadamente 10 kg deste material, que possui uma granulometria grosseira, aproximadamente 50 mm. Após este material foi britado e moído em laboratório até chegar próximo à granulometria do material proveniente da perfuração, em seguida passou pelo peneiramento com o mesmo conjunto de peneiras usado anteriormente, quarteado e passado pelos mesmos processos de análises que as amostras oriundas do pó da perfuração.

#### **4.6.2.3. Análises das amostras *in situ* utilizando espectrometria de fluorescência de Raios-X.**

Ao compararmos os resultados para a aplicação do método, buscou-se diminuir as despesas financeiras e otimizar o processo de amostragem da rocha *in situ*.



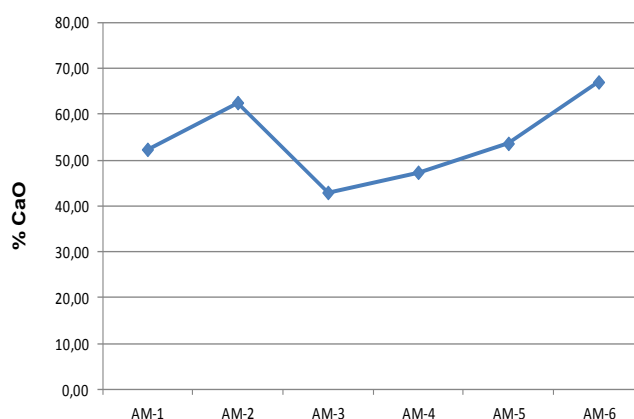
Foram coletados na frente de lavra seis incrementos, como mostra a figura 22, que compuseram a amostra total de forma que representasse com maior fidelidade possível, a porção de rocha que seria desmontada.

Figura 22 – Amostra *in situ*, coletada na frente de lavra, constituindo um incremento para representar valores correspondentes a um desmonte.



Estas amostras foram analisadas com o espectrômetro de Raios-X, na tentativa da obtenção de resultados analíticos (Figura 23 e Tabela 8) que pudessem ser comparados com os resultados das outras amostras da perfuração e, principalmente, com a amostragem do material britado, amostrado na correia.

Figura 23 - Gráfico dos teores de CaO(%) e MgO(%) nas amostras *in situ* por espectrometria de fluorescência de Raios-X



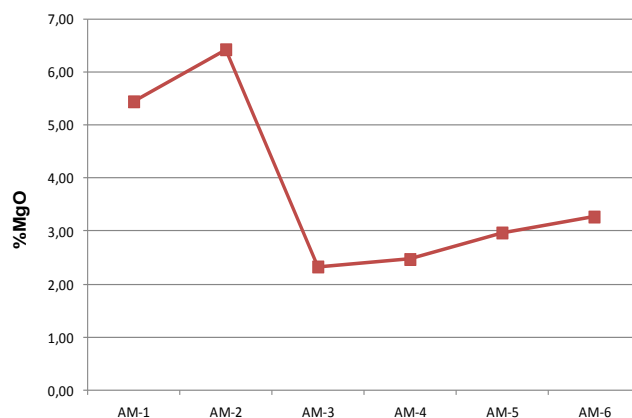


Tabela 9 - Sumário estatístico dos teores de CaO(%) e MgO(%) das amostras *in situ* pelo método de fluorescência de Raio-X.

	% CaO	% MgO
Mínimo	42,90	2,33
Máximo	67,00	6,42
Média	54,27	3,82
Desvio Padrão	9,08	1,70

#### 4.6.2.4. Análises na britagem por espectrometria de Fluorescência de Raios-X

Os valores das análises realizadas com o espectrômetro por Fluorescência de Raios-X nas amostras coletadas na britagem podem ser observados no gráfico da figura 24 e no sumário estatístico da tabela 9 assim, podendo assim comparar os resultados obtidos nas diferentes etapas das análises executadas.

Figura 24 – Gráfico dos teores médios de CaO(%) e MgO(%) por desmonte na britagem, obtidos pelo método de fluorescência de Raios-X.

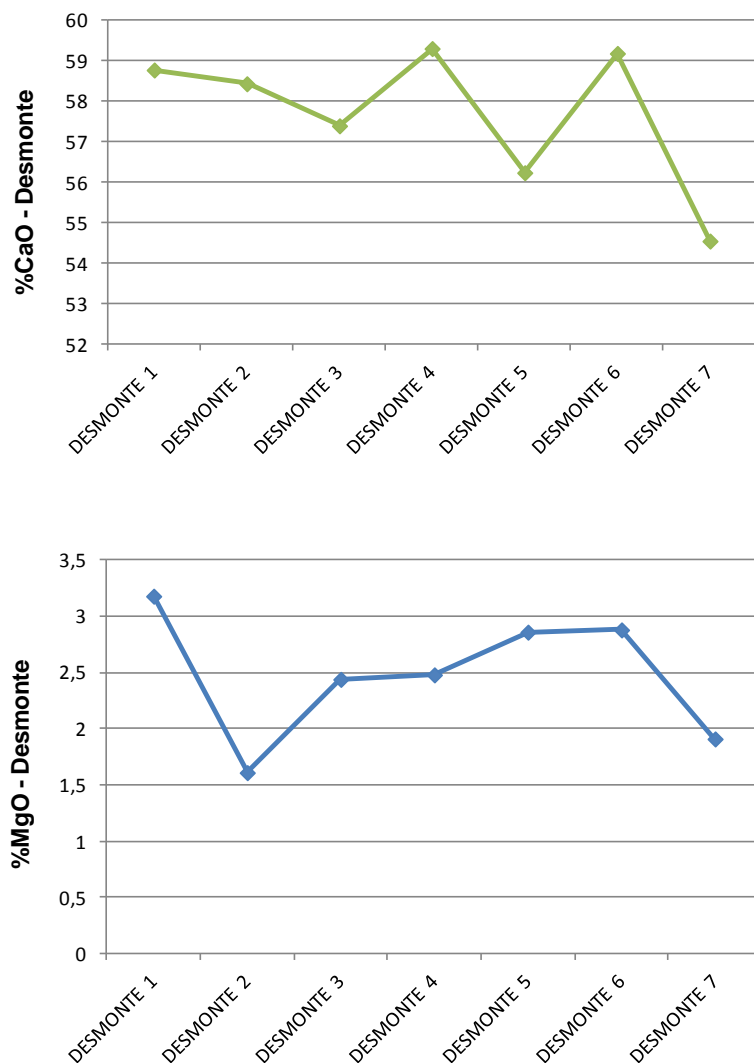


Tabela 10 – Sumário estatístico dos teores médios de CaO(%) e MgO(%) por desmonte na britagem, obtidos pelo método de fluorescência de Raios-X.

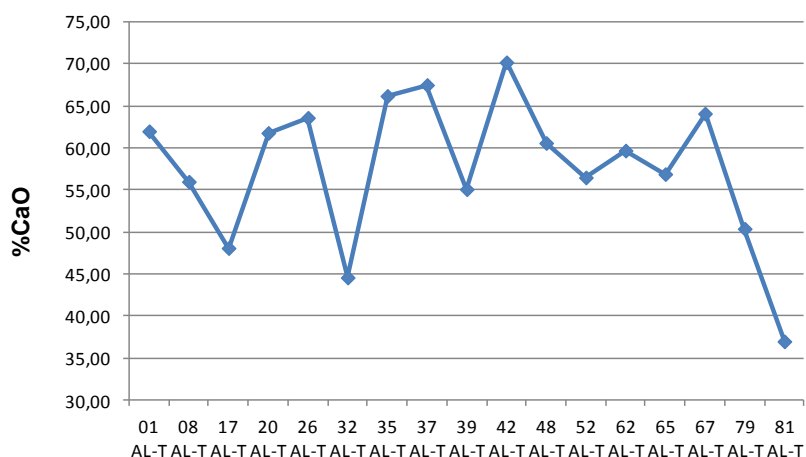
	% CaO	% MgO
Mínimo	54,55	1,61
Máximo	59,31	3,18
Média	57,70	2,48
Desvio Padrão	1,76	0,56

Percebe-se que os teores de CaO foram mais altos e o desvio padrão das amostras coletadas na britagem menor quando compara-se com as amostras dos furos. Este fenômeno se dá em função do método de carregamento, adotado na mineração pela escavadeira, selecionando as porções de material estéril de cada desmonte e carregando separadamente, direcionando este material para a pilha, tornando, desta forma, o material enviado para a britagem, um material mais homogêneo, ou seja, com muito poucos fragmentos de rochas das intrusões graníticas e/ou gnáissicas.

#### 4.6.2.5. Análises químicas por espectrometria de fluorescência de Raios-X nos furos amostrados

Os valores das análises realizadas com o espectrômetro por fluorescência de Raios-X nos furos amostrados podem ser observados no gráfico da figura 25 e no sumário estatístico da tabela 10 assim, podemos comparar de forma eficaz os resultados obtidos nas diferentes etapas das análises executadas.

Figura 25 - Análise por espectrometria de fluorescência de Raios-X nos furos amostrados





Foi solicitada pelo laboratório uma fração da amostra de aproximadamente 10 gramas na fração granulométrica 60#, ou seja, passante na peneira 35# e retida na peneira 60#.

Figura 26 - Gráfico de teores de CaO e MgO obtidos por Titulação Complexométrica com EDTA na britagem.

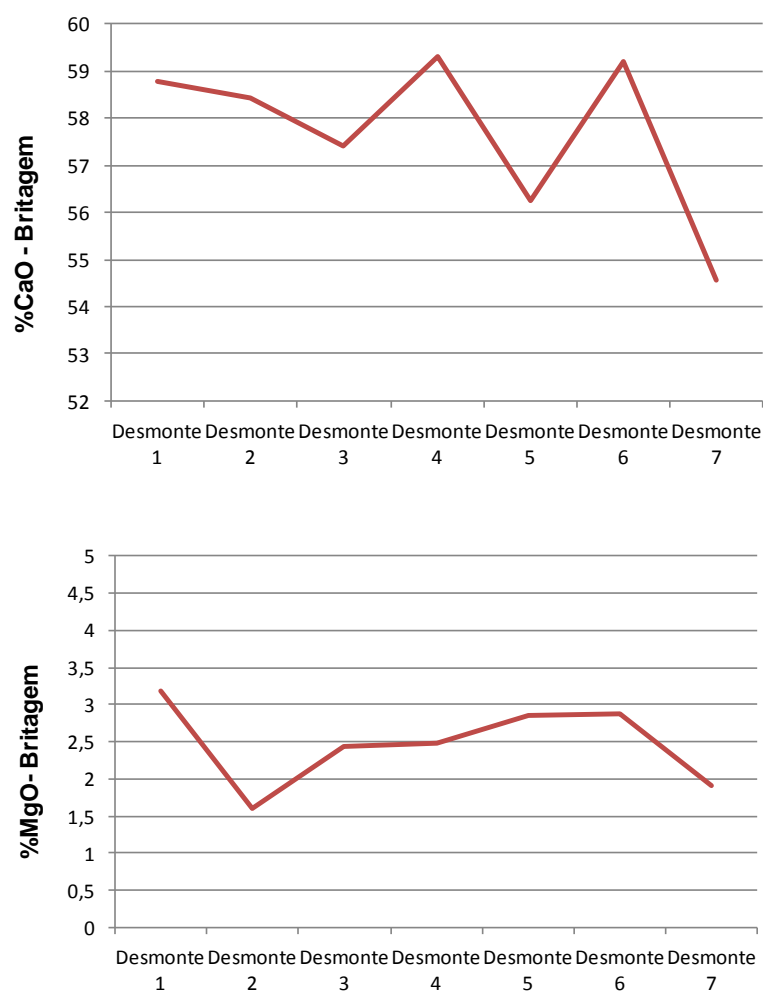


Tabela 12 – Sumário estatístico de teores de CaO e MgO obtidos por Titulação Complexométrica com EDTA na britagem.

	% / g CaO	% / g MgO
Mínimo	51,68	1,40
Máximo	59,30	7,93
Média	55,72	3,45
Desvio Padrão	3,00	2,15

#### 4.6.2.7. Análises químicas por titulação complexométrica com EDTA nos furos amostrados

As análises realizadas por complexometria com EDTA são mostradas no gráfico da figura 27, assim como a estatística dos dados referentes aos furos amostrados são explicitados na tabela 12, tendo apresentado baixa variação entre si, quando estimou-se os teores dos óxidos de cálcio e magnésio.

Figura 27 - Análise por espectrometria de fluorescência de Raios-X nos furos amostrados

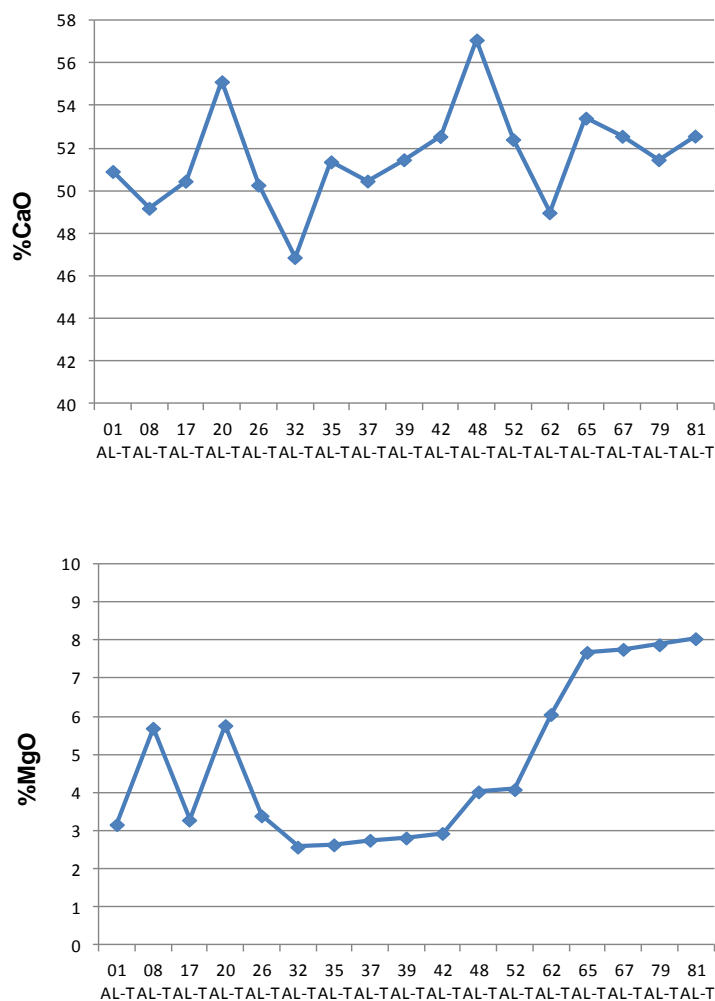


Tabela 13 - Sumário estatístico da análise por titulação complexométrica com EDTA nos furos amostrados

	% CaO	% MgO
Mínimo	46,88	2,58
Máximo	57,09	8,05
Média	51,6	4,74
Desvio Padrão	2,36	2,09

#### 4.7. Comparativo entre amostras *in situ* e amostras da britagem (beneficiamento)

Para melhor entendimento dos comparativos dos resultados analíticos, há que se enfatizar o conceito da ferramenta de estatística denominada correlação. Esta, utilizada como uma medida do grau de associação da relação linear de duas variáveis apresenta-se positiva quando à medida que a variável X cresce, a variável Y também cresce e apresenta-se negativa quando a medida que a variável X cresce, a medida de Y decresce (Shimakura,2006); veja tabela 13 onde Shimakura interpreta os valores quanto à correlação.

Tabela 14 - Interpretação dos valores quanto à correlação.

Valores de $\rho$ (+ ou -)	Interpretação
0,00 a 0,19	Correlação bem fraca
0,20 a 0,39	Correlação fraca
0,40 a 0,69	Correlação moderada
0,70 a 0,89	Correlação forte
0,90 a 1,00	Correlação muito forte

Pode-se afirmar que os resultados analíticos possuem valores muito próximos, se compararmos as análises das amostras *in situ* com as análises do material coletado na britagem por desmonte, figura 28. Porém, nota-se maior variação de teores para óxido de cálcio nas amostras *in situ* do que nas amostras da britagem, o que resultou em um valor elevado do desvio padrão, enquanto houve menor variação de teores para o óxido de magnésio com valores máximos, mínimos muito semelhantes e como consequência menor desvio padrão se comparado com o desvio padrão do óxido de cálcio, ver tabela 13. Estes resultados explicitam a



realidade relativa a teores do minério após as operações de desmonte, carregamento com seleção de material pela escavadeira, transporte e britagem após seleção manual do produto de melhor qualidade a ser cominuído. Nesta comparação, amostras *in situ* e da britagem apresentaram correlação moderada em torno de +0,56.

Figura 28 - Comparação das amostras *in situ* e das amostras da britagem.

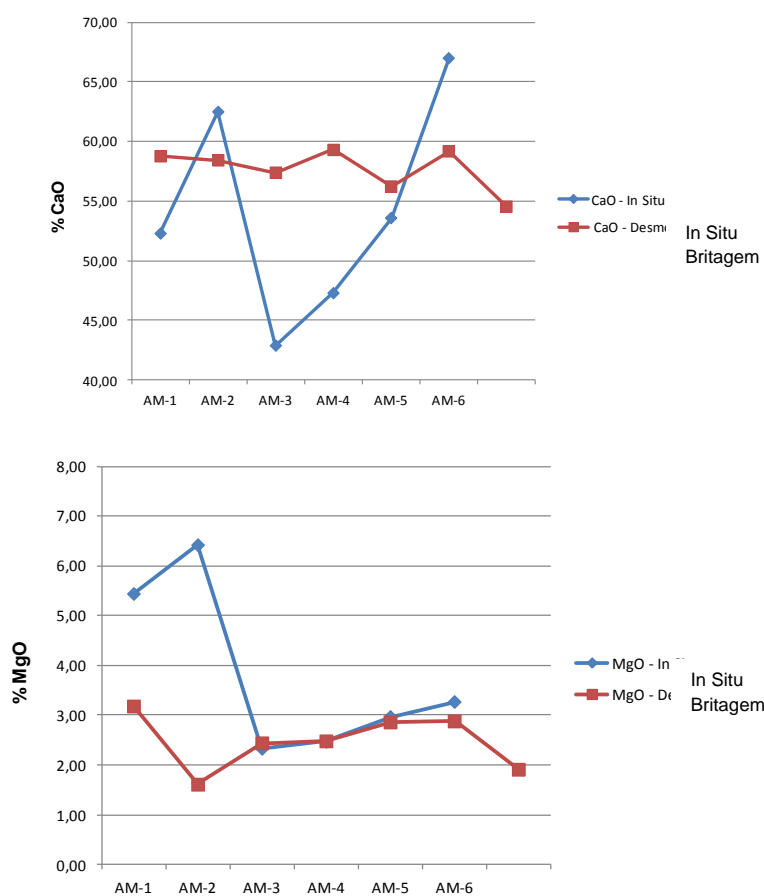


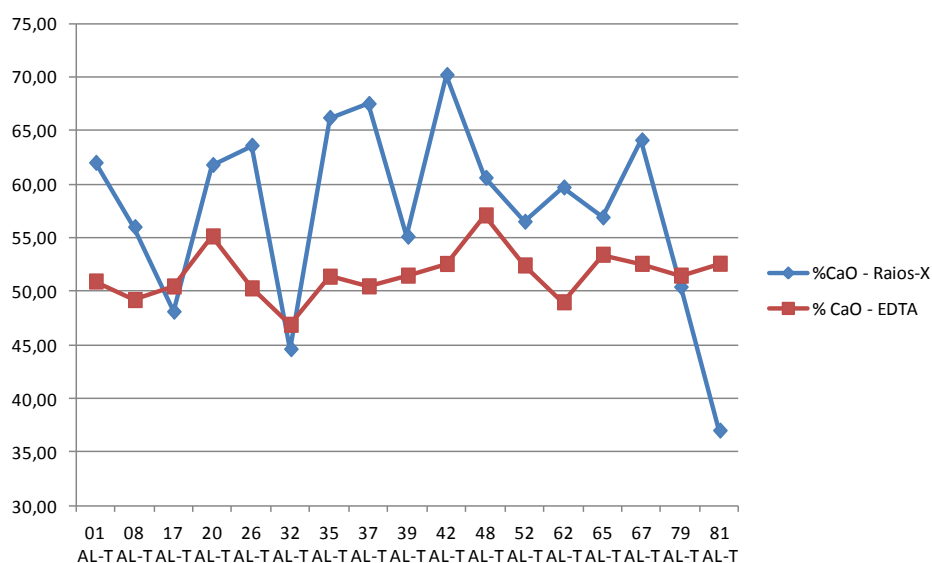
Tabela 15 - Sumário estatístico para comparação das amostras *in situ* e amostra da britagem para os óxidos de cálcio e magnésio

	%CaO - In situ	%CaO - Desmonte	%MgO - In situ	%MgO - Desmonte
Mínimo	42,90	54,55	2,33	1,61
Máximo	67,00	59,31	6,42	3,18
Média	54,27	57,70	3,82	2,48
Desvio Padrão	9,08	1,76	1,70	0,56

#### 4.8. Comparativo de resultados obtidos utilizando titulação complexométrica com EDTA e espectrometria de fluorescência de Raios-X

A comparação entre os dois métodos analíticos são mostrados no gráfico da figura 29, assim como a estatística desta comparação pode ser visualizada na tabela 14. Ao compararmos as análises realizadas por complexometria com EDTA e as análises por fluorescência de Raios-X, nota-se que as análises por complexometria apresentaram menor dispersão relativo á média entre os dados, ou seja, menor desvio padrão. Enquanto o contrário ocorre com as amostras analisadas por fluorescência de Raios-X. Nesta comparação, resultados de análise com EDTA e por espectrometria de fluorescência de Raios-X apresentaram forte correlação, em torno de +0,83.

Figura 29 - Comparação dos teores obtidos através das análises por complexometria com EDTA e fluorescência de Raios-X



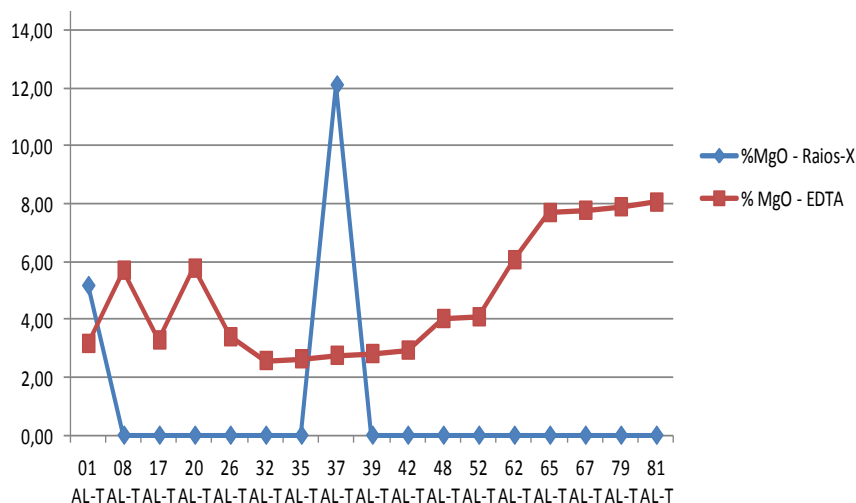


Tabela 16 - Sumário estatístico para comparação dos teores obtidos através das análises por complexometria com EDTA e fluorescência de Raios-X

	%CaO - Raios-X	%CaO – EDTA	%MgO - Raios-X	%MgO - EDTA
Mínimo	37,00	46,88	0,00	2,58
Máximo	70,20	57,09	12,10	8,05
Média	57,66	51,60	1,02	4,74
Desvio Padrão	8,68	2,36	3,12	2,09

#### 4.9. Comparativo dos resultados obtidos nas análises das rochas *in situ* e dos furos amostrados (pó de furação) por titulação complexométrica com EDTA

Para a comparação entre as análises das rochas *in situ* com as dos furos analisados por complexometria com EDTA, adotou-se o método de titulação já mencionado, pelo fato deste obter menor variação dos resultados se o compararmos à metodologia de fluorescência de Raios-X e para certificarmos a eficácia da análise com o espectrômetro de fluorescência de Raios-X. Como pode ser observado na tabela 15, pode-se afirmar que além dos resultados analíticos possuírem valores muito próximos, ao compararmos as análises realizadas nos furos amostrados por complexometria com EDTA e as análises das amostras *in situ* por fluorescência de Raios-X, as análises por complexometria apresentaram menor dispersão (menor desvio padrão) relativo à média entre os dados, ou seja, o valor dos teores para os

óxidos (MgO e CaO) analisados variou menos se comparado às análises por fluorescência. Esta diferença deve-se ao fato de que as amostras *in situ* foram analisadas através de sua superfície enquanto os furos amostrados foram analisados através do pó de furação que possui granulometria mais fina e é levemente mais homogeneizado se comparado às amostras *in situ*. Nesta comparação, análises por complexometria com EDTA das rochas *in situ* e dos furos amostrados apresentaram forte correlação, torno de +0,71.

Figura 30 - Comparação dos teores obtidos através das análises das rochas *in situ* e dos furos amostrados por complexometria com EDTA

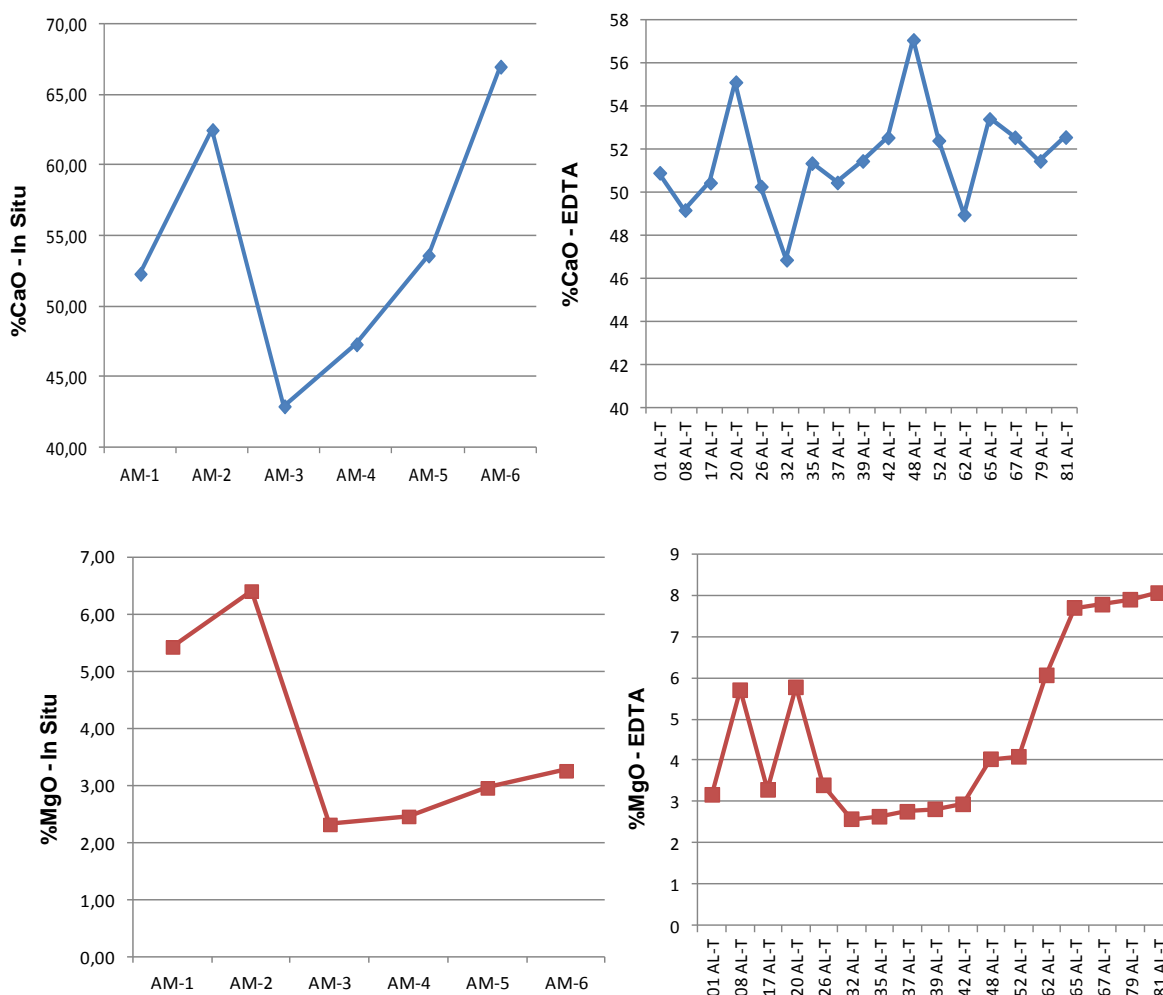


Tabela 17 – Sumário estatístico para comparação das análises das rochas in situ e dos furos amostrados (pó de furação) por titulação complexométrica com EDTA

	%CaO - In situ (Raios-X)	%CaO - Furos (EDTA)	%MgO - In situ (Raios-X)	%MgO - Furos (EDTA)
Mínimo	42,90	46,88	2,33	2,58
Máximo	67,00	57,09	6,42	8,05
Média	54,27	51,60	3,82	4,74
Desvio Padrão	9,08	2,36	1,70	2,09

## **CAPÍTULO 5**

### **Conclusões e recomendações**

O capítulo 5 encerra esta dissertação apresentando o conjunto de considerações finais relacionadas a este estudo, assim como o sumário dos resultados obtidos e as recomendações para a aplicação do método para outros estudos de caso. Uma discussão em torno do cumprimento dos objetivos específicos deste trabalho encontra-se também presente neste capítulo, seguida por proposições para trabalhos futuros e recomendações a respeito da aplicação da metodologia sugerida.

#### **5.1. Sumário dos resultados obtidos**

A principal meta deste estudo foi a determinação de forma precisa, rápida e barata da qualidade do minério que está sendo enviado para o beneficiamento, bem como a confirmação de que não está sendo enviado para a pilha de estéril, minério com valor comercial.

Como a etapa de beneficiamento envolve apenas cominuição e seleção, a metodologia proposta pelo estudo é simplificada se comparada a outras existentes, isto deve-se ao fato da não existência de processo de concentração do bem mineral. Tal metodologia foi aplicada considerando também o projeto de lavra já estabelecido para a cava em estudo, pois trata-se de uma mineração existente e em fase de produção. Neste sentido, os trabalhos foram realizados baseando-se nas atividades já estabelecidas de lavra e considerando os equipamentos pré-existentes e aspectos geológicos. A partir da execução deste estudo, observou-se grande eficiência desta metodologia para este bem mineral, pois as pequenas variações nos teores da mina com relação aos teores do beneficiamento não afetaram a tomada da decisão quanto ao destino dos blocos de minério, além de evidenciar pequenas diferenças que se deram em função da seletividade na lavra quando do envio de minério com

maiores teores para a britagem e de agregar valor comercial à produção de mineral devido à seletividade permitida pelo Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X.

Ressalta-se que as operações na mina ocorrem de acordo com os equipamentos disponíveis e a seletividade na lavra, bem como o comportamento das lentes de mármore, sendo estes fatores determinantes para a tomada de decisões, com relação à amostragem.

A destinação do material desmontado ocorre em função de seu grau de pureza. Este fator determinou que as amostragens fossem realizadas no piso da mina e no beneficiamento após a britagem, pois a partir deste ponto, de acordo com o método de operação utilizado no processo, perde-se o controle de qual lote está sendo amostrado.

O levantamento topográfico de detalhe e um estudo mais detalhado das lentes de mármore realizados na área da mineração e seu entorno, colaboraram de forma intensa, tanto na realização da amostragem como no entendimento dos resultados.

O custo do tipo de amostragem adotado e a forma de análise por fluorescência de Raios-X, além de satisfatórios para a determinação da qualidade do minério que estava sendo enviado para o beneficiamento, foram considerados muito baixos, constituídos apenas pela aquisição do equipamento e mão-de-obra especializada.

Um fator de grande importância é fazer um planejamento minucioso e diversos testes que deverão ser aplicados para cada cava e/ou cada tipo de mineral. Esta questão deve ser detalhada de forma a tornar rápida, eficiente e de baixo custo todo o processo de determinação da qualidade do minério.

Neste sentido, para cada caso deve ser estudado o espaçamento mínimo entre as amostras a serem analisadas para assim obter a melhor localização do ponto de amostragem, o número de amostras que será necessário para o controle e quais as amostras deverão ser enviadas para análise. De forma alguma, após a

introdução de uma metodologia básica cessam-se os estudos e testes, pois além de cada cava ter suas particularidades, as zonas em uma mesma cava possuem formas de apresentação do minério diferentes.

Estudos preliminares que antecederam a amostragem definitiva fizeram parte de uma série de procedimentos para o sucesso deste estudo. Os trabalhos de compreensão da geologia da área, os estudos e levantamento da conformação topográfica e o sistema de amostragem que seria adotado, foram de vital importância, dando um suporte definitivo para os resultados finais. Não menos importante, os conhecimentos das técnicas e o total controle no manuseio com os equipamentos de laboratório e neste caso também o conhecimento e domínio do equipamento de Raios-X.

Os resultados obtidos neste estudo mostram alguns fatores importantes para o sucesso da metodologia aplicada e certamente servirá de guia para aplicação em minerações de outros tipos de minérios. Dentre os principais resultados obtidos, podemos citar que:

- as análises *in situ* realizadas na frente de lavra com o espectrômetro de fluorescência apresentaram resultados satisfatórios para a destinação de blocos de minério, mostrando assim que o método, para este caso, pode ser aplicado de forma a proporcionar rapidez, eficiência e custo muito baixo para o objetivo proposto;
- comprova-se a eficácia do equipamento de análise química por fluorescência de Raios-X para aplicação neste mineral estudado, pois devido às pequenas variações nos teores, tanto nas análises nas diversas granulometrias como nos dois métodos de análise a que as amostras foram submetidas, não alteraram a classe do mármore que conforme explicitado anteriormente, o bem mineral em questão por conter menos de 5% de óxido de magnésio (MgO) em sua composição é classificado como mármore calcítico;
- na amostragem realizada na britagem, os teores para CaO e MgO mostraram-se ligeiramente mais elevados, isto ocorreu em função da introdução do método de separação do minério/estéril por cata, desta forma as intrusões graníticas e/ou gnáissicas já estão separadas quando o minério entra no britador e;



- as análises por Titulação Complexométrica com EDTA confirmaram os resultados das análises realizadas com o espectrômetro de Raios-X. Desta maneira, pode-se afirmar o resultado positivo da metodologia aplicada.

Algumas outras observações importantes ocorridas durante a confecção desta dissertação podem ser citadas, como:

- a análise granulométrica mostrou que a fração em que os teores mais se assemelharam aos dos resultados da análise por Titulação Complexométrica com EDTA foi a fração <60# (passante na peneira 60#), que é usualmente solicitada pelo laboratório para este tipo de análise, esta fração também apresentou teores muito próximo aos das análises com o espectrômetro de Raios-X, confirmando que a granulometria em que as amostras são submetidas à análise tem grande influência nos resultados;

- os desmontes estudados não apresentaram variação significativa nos teores nas duas profundidades analisadas, ou seja, profundidade de 0,00 m a 1,50 m e profundidade de 1,50 m a 3,00 m, desta forma fica mais fácil separar as classes de minério de uma forma geral, pois estudos geológicos e um bom entendimento do mineral proporcionam a tomada de decisão quanto a este fator;

- como também se espera resultado economicamente favorável, na cava de mineração deste estudo, é inviável a introdução do método de análise por Espectrometria de Fluorescência com Raios-X. Pois, além das múltiplas intrusões de material estéril, e da lavra seletiva através do desmonte, da escavadeira e da cata manual, os resultados não seria significativamente alterados.

## **5.2. Sugestões para trabalhos futuros**

Cada mineração, de um modo em geral, possui características geológicas, topográficas e operacionais muito particulares, um método aplicado em uma cava, mesmo que com resultados excelentes, deve ser estudado e adaptado à outra cava, este fator se amplifica quando o bem mineral extraído é um diferente do já estudado.

Todas as fases aqui estudadas e relatadas devem ser repetidas para outras minerações e/ou outros minerais, porém ficou claro que a sequência aqui utilizada funcionou de forma eficaz.

A amostragem é uma etapa em que pode se ter algumas variações nos teores de acordo com o espaçamento ou método utilizado, desta forma para cada mineração deve ser estudada uma amostragem com o espaçamento e a metodologia adequada.

O método de análise por espectrometria por Fluorescência de Raios-X mostrou eficiência, praticidade e baixo custo neste estudo, porém fica a sugestão da aplicação deste método em mineração de minerais metálicos, pois é possível que para esta classe de minerais o método também seja eficaz, com desdobramentos na amostragem e checagem dos resultados. Outra sugestão seria a comparação entre amostras *in situ* e amostras de material após o beneficiamento em situações em que neste processo haja concentração, calcinação e/ou outros métodos aplicados para melhoria da qualidade do minério.

O espectrômetro portátil por Fluorescência de Raios-X mostrou eficiência para a aplicação do método, mostrou também simplicidade de operação, porém somente pessoas com preparação técnica, habilitado para manusear equipamentos radioativos e com bom entendimento operacional devem utilizar o referido equipamento.

## REFERÊNCIAS

**Amostragem de Minério, Conceitos Básicos, [Beneficiamento](#)**. Disponível em: <<http://tecnicoemineracao.com.br/#sthash.iTUgkXm0.dpuf>>. Acesso em 15 de maio de 2015.

ANTONIASSI, J. L. **A difração de Raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA.**

<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3134/tde23112010090249/en.php#>, acesso em 19/03/2015.

BELMONTE, E. P. **Espectrometria por Fluorescência de Raios X Por reflexão total: um estudo simulado utilizando o método de Monte Carlo**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, março 2005.

BRISOLA, Daisiane Frozi. **Otimização no preparo de amostras para análise em espectrofotômetro de fluorescência de Raios-X – XVI Jornada de Iniciação científica – Rio de Janeiro, CETEM, 2008.**

Bruker, handheld XRF, Bruker Elemental division of Bruker, Inc. and Biosciences corporation, 2009, 62 páginas.

CPRM, Carta Geológica. **Serviço Geológico do Brasil**, Folha Cachoeira do Sul, SH. 22-Y-A, escala 1:250000, ano 2000.

CRUZ JUNIOR, A. C. **Impacto do efeito suporte e do efeito informação sobre a recuperação de reservas** Rev. Esc. Minas vol. 54 n.2 Ouro Preto, June 2001.

Da SILVA, J. A. **Perfil do calcário, Produto RT 35**, Banco Internacional para a Reconstrução e Desenvolvimento - BIRD, Projeto de Assistência Técnica ao Setor de Energia, Ministério de Minas e Energia – MME, 2009.

DA SILVA, J. A. **Perfil do calcário, Produto RT 38**, Banco Internacional para a Reconstrução e Desenvolvimento - BIRD, Projeto de Assistência Técnica ao Setor de Energia, Ministério de Minas e Energia – MME, 2009.

ELKINGTON, Jonh. **Cannibals With Forks – The triple bottom line**, of 21st century business - New Society Publishers, 1998 - 407 páginas.

FARIA JUNIOR, A.; TOMI, G.; SANT'AGOSTINO, L. M.; COIMBRA LEITE, J. F. **O impacto do tipo de amostragem no controle de qualidade de lavra**, REM, Revista da Escola de Minas, vol. 63, nº 2, Ouro Preto, Minas Gerais, 2010.

FISCHER *et. al.* **Resolution of geochemical and lithostratigraphic complexity: a workflow for application of portable X-ray fluorescence to mineral exploration**, Geological Society of London, 2014.

FLECK, A. C. B.; ZAGO, L. E. O.; **Estudo e caracterização para o reaproveitamento do rejeito remanescente da mineração de cobre das minas do Camaquã Caçapava do Sul – RS**, Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Pampa, RS, maio, 2013.

FUNGARO, Denise A.; IZIDORO, Juliana C. **Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão**. Revista Química Nova, v. 29, nº. 4, p.735-740, 2006.

GAMBIN, F.; COSTA, J.F.; KOPPE, J. C. **Estratégia de Controle de qualidade de minérios na lavra utilizando simulação estatística**, REM, Revista da Escola de Minas, vol. 58, nº 3, Ouro Preto, Minas Gerais, 2005.

GAZLEY, M.F. **Aplicação de handheld análises de Fluorescência de Raios-X para Metabasalt Estratigrafia, Plutônica Ouro Mine, Ocidental Austrália**, J. Geochem. Explor., 110, 74-80.

GAZLEY, M.F.; G, DUCLAUX; FISCHER, L. A.; BERR, L.; SMITH, P.; TAYLOR, M.; SWANSON, R.; HOUGH, R. M.; CLEVERLEY, J. S. **3D visualization of portable X-**

**ray fluorescence data to improve geological understanding and predict metallurgical performance at Plutonic Gold Mine**, Western Australia, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, vol. 120, n° 2, 2011.

GODOY, M. C. **Minimização de perdas em operações de lavra seletiva incorporando a incerteza da estimativa no controle de teores**. Porto Alegre: UFRGS, 1998. 91p. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais).

GÓES, M. A. C.; DA LUZ, A. B.; POSSA, M. V. **Amostragem**, CETEM - Centro de Tecnologia Mineral-Ministério da Ciência e tecnologia, CT 2004-180-00, Tratamento de Minérios, 2004, pág. 19 a 51.

**Grupo de Ensino de Física da Universidade Federal de Santa Maria – Ondas**. Disponível em: <<http://coral.ufsm.br/gef/Ondas/ondas14.pdf>>. Acesso em 19 de out. 2015, 11:24.

Hall, Gwendy E.M.; Bonham-Carter, Graeme F.; Buchar, Angelina. **Evaluation of portable X-ray fluorescence(pXRF) in exploration and mining: Phase1, control reference materials**. Geochemistry, v. 14, n°. 2, p. 99-123, 2014.

HARTMAN, H. L. & MUTMANSKY, J. M. **Introductory Mining Engineering**.2ª edition, John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-34851-1, 2002, 570 p.

HOERLLE, Guilherme Sonntag; REMUS, Marcus Vinicius Dorneles; DANI, Norberto. **Variedades dos Mármore de Caçapava do Sul- Aspectos genéticos e petrográfico**. UFRGS. 2009.

HORBACH. **A distribuição do níquel em perfis de alteração de rochas carbonatadas**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 1986.

HUSTRULID, W. & KUCHTA, M. **Open pit mine planning and design**. V.1. Rotterdam: A. A. Balkema, 1995, 636p.

JENKINS, Ron, *et al.* **Quantitative X-Ray Spectrometry, Second Edition, (Practical Spectroscopy)**, ISBN-10 0824795547, Hardcover, April 1995.

KOPPE, J. C. **A lavra e a indústria mineral no Brasil** – Estado da arte e tendências tecnológicas – Departamento de engenharia da URGFS - Capítulo 1 – 2006.

Marcos Coelho, Antonio. **Eficiência do calcário de diferentes granulometrias na correção da acidez do solo** – Comunicado Técnico ISSN 0102-0099 – Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – Seta Lagoas, MG – 2004.

MARTINS, R. A. **Cad. Cat. Ens. Fís.**, Florianópolis, 7 (Número Especial): 27-45, jun. 1990.

MONTE BRAGA, G.N. **Poder de Neutralização e Reatividade do Calcário**, Porto Alegre, 2012. Disponível em: <http://agronomiacomgismonti.blogspot.com.br>. Acesso em: 11 maio 2014.

NASCIMENTO, V.F. **Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF)** – Departamento de Ciências Exatas/ESALQ Lab. de Instrumentação Nuclear/CENA julho/99.

NEWMAN, Bonita; LOENDORF, Lawrence. **Portable X-Ray Fluorescence Analysis of Rock Art Pigments**. *Plains Anthropologist*. v. 50, N°. 195, p. 277-283, 2005.

NIENHAUS, K., Pretz, H., WOTRUBA H. **Sensor Technologies: Impulses for the Raw Materials Industry** – Aachen, Alemanha – 2014- 497p.

NIENHAUS, K.; PRETZ, H.; WOTRUBA H. **Sensor-Based Sorting 2014** – conference of RWTH Aachen, Department of processing and Recycling and GDMB Gesellschaft der Metallurgen und Bergleute e. v. March 2014, Aachen, Alemanha – 252p.

NIENHAUS, K.; PRETZ, T.; WOTRUBA, H. **Sensor Technologies: Impulses for the Raw Materials Industry**. 1ª edição, Alemanha, 2014.

NORRISH, K.; HUTTON, J.T. **An accurate X- ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 33, n°. 4, p. 431–453, 1969.

OLIVEIRA NETO, R. **Sistema de Gestão Ambiental** - Programa de Pós graduação da UNIPAMPA - SGA – ISO 14.001 Aplicado à Indústria da Mineração de Calcário, 2013.

PALADINI, E. P. **Gestão da qualidade: teoria e prática.** São Paulo: Atlas, 2000.

PORPHIRIO, N. H. *et al.* **Caracterização Mineralógica de Minérios-Parte I** Comunicação Técnica elaborada para o Livro Tratamento de Minérios, 5ª Edição – Cap. 3(Parte I) – pág. 57–84. Rio de Janeiro Agosto/2010 CCL00240010.

POTTS, P. J. **Handbook of Silicate Rock Analyses Blackie & Son**, 1992, 622p.

REMUS, M.D.V.; HARTMANN, L.A.; FORMOSO, M.L.L. 1993. **Os padrões de elementos terras raras (ETR) e a afinidade geoquímica komatiítica dos xistos magnesianos e rochas associadas do Complexo Cambaizinho, São Gabriel/RS.** Revista Brasileira de Geociências, 23(4): 370-387.

RIELLA, H.G. **Técnicas de caracterização de materiais Espectrometria de Fluorescência**, [www.labmac.eng.ufsc.br/upload\\_aulas/Fluorescencia](http://www.labmac.eng.ufsc.br/upload_aulas/Fluorescencia), acesso em 09-01-2014.

RUSSELL, R.S. **Operations management: focusing on quality and competitiveness.** [s.l.] Prentice-Hall Upper Saddle River, 1998.

SAMPAIO, J.A.; ARRUDA, F.N., **Análise Granulométrica por Peneiramento** – Instituto de Química/UFRJ, 2008.

SAMPAIO, J.A.; MATOS de ALMEIDA, S.L., **Calcário e Dolomita** - Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações – capítulo 15, Pág. 327 a 350 – COPM Coordenação de Processos Minerais, CETEM, Rio de Janeiro, Dezembro 2005.

SCHOFIELD C.G. **Homogenisation/Blending Systems Design and Control for Minerals Processing**, vol. 2, 1980, 283p.

SHIMAKURA, S. E. **Interpretação do coeficiente de correlação**. <http://leg.ufpr.br/~silvia/CE003/node74.html>. Acesso em 25-06-2016.

SHIMIZU, V.K. **Classificação e caracterização de tipos de minérios de cobre da mina Sossego- Região de Carajás**. UFPR, Paraná, 2006.

SILVA FILHO, B.C. da. 1984b. **Geology of the polyphase deformed precambrian terrane of the Vila Nova region, state of Rio Grande do Sul , Southern Brazil**. Parte I: petrogenesis. *Acta Geologica Leopoldensia*, 3(17) :35-152.

SILVA, A. **Elementos da física quântica**, <http://pt.scribd.com/doc/23891076/> Física-moderna, 2009, acesso em 11-05-2014.

SILVA, G.P. *et al.* **Caracterização química, física e mineralógica de estéreis e rejeito de mineração de ferro da mina de Alegria, Mariana-MG**. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, v.36, n.1, p.45-52, 2006.

SIQUEIRA, E.R. **Estudo da composição do minério de ferro da província de Carajás, localizada no sudeste do Pará utilizando as técnicas de Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**, Relatório CNPq 181447/2010-0, Curso de Engenharia de materiais UFPA, Marabá-2011.

TSCHIPTSCHIN, AP. **Fundamentos de Ciência e Engenharia de Materiais - Cristalografia e difração de Raios-X**. Disponível em: <http://www.pmt.usp.br/PMT5783/Cristalografia%20e%20Difracao%20de%20raios%20X.pdf>>. Acesso em 19 de out. 2015, 14:39.

WARD, Colin R.; TAYLOR, John C.; COHEN, David R. **Quantitative mineralogy of sandstones by X-ray diffractometry and normative analysis**. *Journal of Sedimentary Research*, v. 69, n°. 5, p.1050-1062, 1999.

WEINDORF *et. al.* **Use of portable X-ray fluorescence spectrometry for**

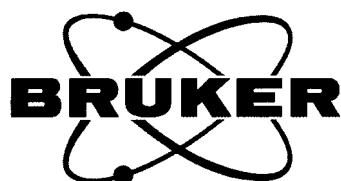


**environmental quality assessment of peri-urban agriculture, Louisiana, EUA 2012.**

**YUSUF, A. Z. *et al.* X-ray fluorescence: An accessible and effective technique for evaluation of hazards and economic potencial associated with important mineral deposits in Nigeria, Journal of Geology and Mining, vol. 6, janeiro 2014.**

## ANEXOS

**Anexo 1** - Certificado de calibração dos espectrômetros de fluorescência de Raios-X.

**CERTIFICATE OF CALIBRATION**

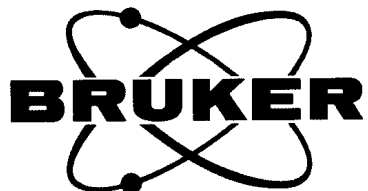
Company: FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA-UNIPAMPA

This document certifies that the below listed product has been calibrated to manufacturer's standards using Certified Reference Materials and Reference Materials.

Model: S1 TURBO SD LE  
Serial No: LE2340  
Date Calibrated: OCTOBER 26, 2012

Certified by:





## CERTIFICATE OF CALIBRATION

Company: FUNDACAO UNIVERSITY FEDERAL DO PAMPA-UNIPAMPA

This document certifies that the below listed product has been calibrated to manufacturer's standards using Certified Reference Materials and Reference Materials.

Model: S1 TURBO SD LE  
Serial No: LE2341  
Date Calibrated: OCTOBER 26, 2012

Certified by:



## Anexo 2 - Protocolo de apoio para análises de calcário (CaO e MgO) por Titulação Complexométrica com EDTA – Laboratório Dagoberto Barcellos S/A.



### Análise de Calcário

Procedimento de Apoio

Responsável: Auxiliar de Laboratório / Eng. Químico

Estabelecido: 14/06/02

LAB.05

Página: 3/7

Revisão: 3

Data Rev: 02/01/15

O excesso de ácido será quantificado por alcalimetria, obtendo-se indiretamente quanto ácido foi neutralizado pelo corretivo. Aplica-se a todos os corretivos agrícolas de acidez do solo.

#### Reagentes:

- Solução de HCl 0,5 M, padronizada (seção 5.1);
- Solução de NaOH 0,25 M, padronizada (seção 5.2);
- Solução alcoólica de fenolftaleína 10g/l: pesar 1g do indicador fenolftaleína e diluir a 100ml com álcool etílico homogeneizar em um Becker de 100ml.

#### Procedimento:

- Pesar 1g da amostra (se calcário) ou 0,5g (se calcário calcinado, cal virgem ou cal hidratada) com aproximação de 0,1mg(G), da amostra secada, moída e passada em peneira de 0,3 mm e transferir para erlenmeyer de 250ml;
- Adicionar exatamente 50ml de solução de HCl 0,5 M padronizada, cobrir com vidro de relógio e ferver suavemente por 5 minutos; Esfriar, transferir para balão de 100 ml e completar o volume com água destilada; deixar decantar ou filtrar em papel de filtro de porosidade média;
- Pipetar 50ml e transferir para erlenmeyer de 125ml;
- Acrescentar duas ou três gotas de solução de fenolftaleína e titular o excesso do ácido com a solução padronizada de NaOH 0,25 M, até o aparecimento de uma leve cor rosada do indicador. Anotar no F-052 o volume gasto ( $V_2$ ) de NaOH 0,25 M;
- Digitar os dados do F-052 no SI.

O SI calcula automaticamente o poder de neutralização do corretivo, em % de  $\text{CaCO}_3$  equivalente, pela expressão:

$$\text{PN (\% de CaCO}_3 \text{ equivalente)} = 10 (25.M_1 - V_2.M_2) / G$$

Onde:

$M_1$  = concentração molar da solução de HCl.

$V_2$  = volume, em ml, da solução de NaOH, gasto na titulação.

$M_2$  = concentração molar da solução de NaOH.

G = massa inicial da amostra, em grama.

### 3.2 – Determinação do Óxido de Cálcio (CaO)

Método volumétrico de EDTA: Fundamenta-se na solubilização do ácido contido no corretivo em meio ácido e sua determinação por volumetria com EDTA.

#### Reagentes:

- Solução de ácido clorídrico (HCl) (1+1), com água destilada;
- Solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) (1+1) com água destilada;
- Solução de hidróxido de potássio – cianeto de potássio - Dissolver 280g de KOH e 2g KCN (Cuidado: VENENOSO!), em 1 litro de água destilada;
- Solução padrão de  $\text{CaCO}_3$  0,020 M – Dissolver 2,000g de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), padrão primário, previamente seco a 105°-110°C, por 1 hora, em um volume mínimo de solução de HCl (1+1) e completar o volume a 1 litro, com água destilada;
- Solução de EDTA 0,020 M – Dissolver 7,4450g de sal dissódico di-hidratado do ácido etilendiamino-tetracético, p.a., previamente seco a 70-80°C, por duas horas, em água destilada e completar o volume a 1 litro. Caso o EDTA não seja de elevado grau de pureza, padronizar essa solução utilizando a solução padrão de cálcio 0,020mol/l e o procedimento para determinação de cálcio (seção 5.3);

#### Indicadores:

Calcon - Transferir 0,100g de calcon para um béquer de 100ml, contendo 10ml de trietanolamina e 10ml de álcool metílico; Esperar dissolver, transferir para recipiente de plástico e conservar em geladeira (duração: 30-45 dias).

  
Elaborador

  
Revisor

  
Aprovador

#### Controle de Documentos

- Cópia Controlada Nº   A    
 Cópia Não-Controlada  
 Documento Obsoleto


**Análise de Calcário**

Procedimento de Apoio

Responsável: Auxiliar de Laboratório / Eng. Químico

Estabelecido: 14/06/02

**LAB.05**

Página: 4/7

Revisão: 3

Data Rev: 02/01/15

**Calceína** – moer a mistura formada de 0,2g de calceína, 0,12g de timoftaleína e 20g de nitrato de potássio (KNO<sub>3</sub>).

**Murexida** – moer a mistura formada de 0,1g de murexida e 10g de cloreto de sódio, NaCl. Conservar em frasco escuro, bem fechado.

Procedimento:

Extração: Utilizar o extrato da determinação do PN, método da titulação ácido-base.

**Determinação:**

- Transferir 5ml do extrato para erlenmeyer de 125ml.
- Adicionar 50ml de água destilada, 5ml de solução de KOH-KCN e 15 ±1 mg do indicador calceína, ou 6 (seis) gotas de solução do indicador calcon ou 0,2 – 0,4g do indicador murexida, agitando após adição de cada reagente;
- Titular imediatamente o cálcio com solução de EDTA 0,020mol/l, agitando continuamente até a mudança permanente da cor do indicador: a calceína muda de verde fluorescente para rosa; o calcon muda de vinho para azul puro; e a murexida muda de vermelho para violeta intenso. Anotar no F-052 o volume (V<sub>1</sub>) da solução de EDTA consumido;
- Desenvolver uma prova em branco e anotar no F-052 o volume consumido (V<sub>2</sub>).
- Digitar os dados do F-052 no SI.

O SI calcula automaticamente a percentagem de CaO, pela expressão:

$$\% \text{ CaO} = 112,16 \text{ M } (V_1 - V_2) / G$$

Onde:

V<sub>1</sub> = volume (ml) da solução de EDTA padronizado gasto na titulação.

V<sub>2</sub> = volume (ml) da solução de EDTA padronizado gasto na titulação da prova em branco.

G = massa inicial da amostra, em grama.

M = concentração molar da solução de EDTA.

### 3.3 – Determinação do Óxido de Magnésio (MgO)

Método volumétrico do EDTA: Consiste em solubilizar o magnésio do corretivo em meio ácido e determiná-lo por volumetria com EDTA.

Reagentes:

- Aqueles já referidos no método 2.1, para análise do óxido de cálcio, e mais:
- **Solução tampão de pH 10** – Dissolver 67,5g de cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl) em água destilada, acrescentar 570ml de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) concentrado, 2g de KCN, 50ml de trietanolamina, 0,616g de sulfato de magnésio (Mg SO<sub>4</sub>-7H<sub>2</sub>O) e 0,931g de EDTA dissódico di-hidratado. Completar o volume a 1litro e homogeneizar.
- **Solução de negro de eriocromo T a 5g/l** - Dissolver 0,25g do indicador e 2g de cloridrato de hidroxilamina em 50ml de metanol. Estável por 20-25 dias; conservar em geladeira.

Procedimento:

Extração: Utilizar o extrato da determinação do PN, método da titulação ácido-base.

**Determinação:**

- Transferir 5ml do extrato para erlenmeyer de 125ml.
- Adicionar 50ml de água destilada, 5ml de solução tampão pH10 e de 10 (dez) gotas da solução de negro de eriocromo T, agitando após a adição de cada reagente.
- Titular imediatamente o cálcio mais magnésio com a solução de EDTA 0,020M até a viragem do indicador, da cor vermelho-vinho para azul puro e estável. Anotar no F-052 o volume (V<sub>3</sub>) da solução de EDTA consumido.
- Desenvolver uma prova em branco e anotar no F-052 o volume (V<sub>4</sub>) consumido.
- Digitar os dados do F-052 no SI.

O SI calcula automaticamente a percentagem de MgO, pela expressão:

$$\% \text{ MgO} = 80,62 \text{ M } \{ (V_3 - V_4) - (V_1 - V_2) \} / G$$

*B. Bandt*  
Elaborador

*B. Bandt*  
Revisor

*B. Bandt*  
Aprovador

**Controle de Documentos**

- Cópia Controlada Nº 1  
 Cópia Não-Controlada  
 Documento Obsoleto

**Anexo 3 - Resultados das análises feitas com espectrômetro de fluorescência de Raios-X das amostras que foram também analisadas por Titulação Complexométrica com EDTA.**

Sample: RENATO Date: 19/01/2015 Time: 05:39:32

Duration: 6,6 s  
 ID: AM-1  
 Field 1: 0  
 Field 2: 0  
 Alloys: RENATO (9,6)  
 A380 (0,0)  
 A332 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Aluminium Oxide	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,21	1,36
Phosphorus Oxide	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,36	0,18
Calcium Oxide	CaO	52,30	0,07
Iron Oxide	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,51	0,04
Magnesium Oxide	MgO	5,44	0,01
Nickel	Ni	0,01	0,00
Zinc	Zn	0,00	0,00
Strontium	Sr	0,17	0,00
Zirconium	Zr	0,02	0,00
Hafnium	Hf	0,02	0,00
Tungsten	W	0,00	0,00

Sample: RENATO Date: 19/01/2015 Time: 05:40:55

Duration: 10,4 s  
 ID: AM-2  
 Field 1: 0  
 Field 2: 0  
 Alloys: RENATO (9,1)  
 A380 (0,0)  
 A332 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Phosphorus Oxide	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,77	0,20
Calcium Oxide	CaO	62,50	0,16
Magnesium Oxide	MgO	6,42	0,03
Iron Oxide	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,19	0,10
Cobalt	Co	0,03	0,02
Nickel	Ni	0,01	0,01

Sample: RENATO Date: 19/01/2015 Time: 05:42:05

Duration: 5,6 s  
 ID: AM-3  
 Field 1: 0  
 Field 2: 0  
 Alloys: RENATO (9,6)  
 A380 (0,0)  
 A332 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Silicon Oxide	SiO <sub>2</sub>	3,56	0,77
Phosphorus Oxide	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,40	0,23
Sulfur	S	0,04	0,02
Magnesium Oxide	MgO	2,33	0,02
Calcium Oxide	CaO	42,90	0,14
Iron Oxide	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,84	0,06
Cobalt	Co	0,01	0,01
Nickel	Ni	0,01	0,00
Copper	Cu	0,00	0,00

Sample: RENATO Date: 19/01/2015 Time: 05:45:18

Duration: 10,3 s

ID: AM-4

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys: RENATO (6,3)  
A380 (0,0)  
A332 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Aluminium Oxide	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,01	1,46
Silicon Oxide	SiO <sub>2</sub>	4,05	0,60
Magnesium Oxide	MgO	2,47	0,18
Chlorine	Cl	0,09	0,01
Potassium Oxide	K <sub>2</sub> O	0,33	0,02
Calcium Oxide	CaO	47,30	0,13
Iron Oxide	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,88	0,11
Cobalt	Co	0,00	0,02
Nickel	Ni	0,00	0,01

Sample: RENATO Date: 19/01/2015 Time: 05:46:11

Duration: 5,6 s

ID: AM-5

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys: RENATO (9,5)  
A380 (0,0)  
A332 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Silicon Oxide	SiO <sub>2</sub>	1,95	0,77
Phosphorus Oxide	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,49	0,25
Potassium Oxide	K <sub>2</sub> O	0,15	0,03
Calcium Oxide	CaO	53,60	0,18
Iron Oxide	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,62	0,07
Magnesium Oxide	MgO	2,97	0,01
Hafnium	Hf	0,03	0,01
Tungsten	W	0,02	0,01

Sample: RENATO Date: 19/01/2015 Time: 05:47:16

Duration: 5,6 s

ID: AM-6

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys: RENATO (9,3)  
A380 (0,0)  
A332 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Silicon Oxide	SiO <sub>2</sub>	2,97	0,87
Phosphorus Oxide	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,96	0,29
Sulfur	S	0,05	0,03
Chlorine	Cl	0,13	0,01
Potassium Oxide	K <sub>2</sub> O	0,27	0,04
Calcium Oxide	CaO	67,00	0,26
Titanium Oxide	TiO <sub>2</sub>	0,00	0,04
Magnesium Oxide	MgO	3,27	0,04
Iron Oxide	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,50	0,12
Cobalt	Co	0,06	0,02
Zinc	Zn	0,01	0,00
Strontium	Sr	0,19	0,01
Zirconium	Zr	0,03	0,01

Sample: RENATO Date: 21/01/2015 Time: 06:29:56

Duration: 5,6 s

ID: 21/01/2015 D2 - 35

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys: RENATO (9,6)  
RENATO (9,6)  
14-01-15 (9,5)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Phosphorus Oxide	P2O5	0,41	0,25
Sulfur	S	0,01	0,02
Calcium Oxide	CaO	51,30	0,16
Iron Oxide	Fe2O3	0,39	0,05
Cobalt	Co	0,01	0,01
Nickel	Ni	0,01	0,00
Copper	Cu	0,01	0,00
Zinc	Zn	0,00	0,00
Strontium	Sr	0,13	0,01
Zirconium	Zr	0,04	0,00

Sample: RENATO Date: 21/01/2015 Time: 06:50:41

Duration: 9,4 s

ID: 21/01/2015 D4 - 35

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys: RENATO (9,1)  
14-01-15 (8,8)  
A380 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Phosphorus Oxide	P2O5	0,69	0,21
Calcium Oxide	CaO	60,30	0,16
Iron Oxide	Fe2O3	0,65	0,07
Nickel	Ni	0,00	0,01
Strontium	Sr	0,17	0,01
Zirconium	Zr	0,02	0,01

Sample: RENATO Date: 21/01/2015 Time: 06:51:57

Duration: 5,6 s

ID: 21/01/2015 D7 - 35

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys: RENATO (9,5)  
14-01-15 (9,4)  
A380 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Phosphorus Oxide	P2O5	0,43	0,25
Sulfur	S	0,01	0,02
Calcium Oxide	CaO	50,80	0,16
Iron Oxide	Fe2O3	0,28	0,04
Strontium	Sr	0,14	0,01
Zirconium	Zr	0,02	0,00
Rhodium	Rh	0,12	0,01
Hafnium	Hf	0,03	0,01

Sample: 21/01/2015 D3 - 35 Date: 21/01/2015 Time: 07:00:02

Duration: 5,6 s

ID: Renato

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys: RENATO (9,3)  
14-01-15 (9,1)  
A380 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Phosphorus Oxide	P2O5	0,68	0,27
Potassium Oxide	K2O	0,16	0,03
Calcium Oxide	CaO	61,60	0,22
Manganese Oxide	MnO	0,06	0,03
Iron Oxide	Fe2O3	0,81	0,08
Nickel	Ni	0,00	0,01
Strontium	Sr	0,15	0,01
Zirconium	Zr	0,02	0,01



Sample: 21/01/2015 D6 - 35 Date: 21/01/2015 Time: 07:08:11

Duration: 9,3 s

ID: Renato

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys: RENATO (8,6)  
14-01-15 (0,0)  
5182 Al (0,0)

Element	Concentration [%]	Stddev. [%]
Magnesium Oxide MgO	4,70	11,29
Phosphorus Oxide P2O5	1,10	0,24
Sulfur S	0,01	0,03
Chlorine Cl	0,14	0,01

Element	Concentration [%]	Stddev. [%]
Calcium Oxide CaO	77,80	0,25
Iron Oxide Fe2O3	0,42	0,07
Nickel Ni	0,00	0,01
Strontium Sr	0,18	0,01

Sample: 21/01/2015 D1 - 35 Date: 21/01/2015 Time: 07:14:22

Duration: 4,6 s

ID: Renato

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys: 14-01-15 (9,7)  
RENATO (9,7)  
A380 (0,0)

Element	Concentration [%]	Stddev. [%]
Phosphorus Oxide P2O5	0,40	0,29
Chlorine Cl	0,15	0,01
Potassium Oxide K2O	0,06	0,03
Calcium Oxide CaO	62,70	0,24
Titanium Oxide TiO2	0,03	0,04
Iron Oxide Fe2O3	1,15	0,10
Nickel Ni	0,00	0,01
Strontium Sr	0,18	0,01
Zirconium Zr	0,03	0,01
Rhodium Rh	0,12	0,01

Sample: 21/01/2015 F11 - 35 Date: 21/01/2015 Time: 10:00:37

Duration: 5,7 s

ID: Renato

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys: RENATO (9,4)  
14-01-15 (9,4)  
A380 (0,0)

Element	Concentration [%]	Stddev. [%]
Silicon Oxide SiO2	0,96	0,70
Phosphorus Oxide P2O5	0,77	0,24
Chlorine Cl	0,14	0,01
Potassium Oxide K2O	0,12	0,02
Calcium Oxide CaO	46,00	0,15
Manganese Oxide MnO	0,12	0,03
Iron Oxide Fe2O3	1,07	0,08
Cobalt Co	0,02	0,01
Nickel Ni	0,00	0,00
Zinc Zn	0,01	0,00
Arsenic As	0,01	0,00
Strontium Sr	0,12	0,01
Zirconium Zr	0,03	0,00
Cadmium Cd	0,35	0,01
Hafnium Hf	0,03	0,01
Tungsten W	0,03	0,01

Sample: 21/01/2015 F87 - 35 Date: 21/01/2015 Time: 10:18:48

Duration: 6,5 s

ID: Renato

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys: RENATO (7,3)  
14-01-15 (7,2)  
A380 (0,0)

Element	Concentration [%]	Stddev. [%]
Aluminium Oxide Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,20	1,88
Silicon Oxide SiO <sub>2</sub>	1,04	0,67
Phosphorus Oxide P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,70	0,23

Element	Concentration [%]	Stddev. [%]
Sulfur S	0,06	0,02
Chlorine Cl	0,12	0,01
Potassium Oxide K <sub>2</sub> O	0,32	0,03
Calcium Oxide CaO	54,60	0,19
Titanium Oxide TiO <sub>2</sub>	0,03	0,03
Manganese Oxide MnO	0,06	0,03
Iron Oxide Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,83	0,08
Nickel Ni	0,01	0,01
Copper Cu	0,01	0,00
Zinc Zn	0,01	0,00
Strontium Sr	0,19	0,01
Zirconium Zr	0,03	0,01
Cadmium Cd	0,25	0,02

Sample: 22/01/2015 F29 - 35 Date: 22/01/2015 Time: 01:07:05

Duration: 11,3 s

ID: Renato

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys: RENATO (9,3)  
14-01-15 (9,3)  
5182 Al (0,0)

Element	Concentration [%]	Stddev. [%]
Magnesium Oxide MgO	3,66	9,23
Phosphorus Oxide P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,71	0,18
Calcium Oxide CaO	56,70	0,14
Manganese Oxide MnO	0,14	0,04
Iron Oxide Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,29	0,10
Cobalt Co	0,07	0,02
Nickel Ni	0,00	0,00
Zinc Zn	0,01	0,00
Strontium Sr	0,09	0,01
Zirconium Zr	0,01	0,00
Rhodium Rh	0,10	0,01
Hafnium Hf	0,01	0,01

Sample: 22/01/2015 F5 - 35 Date: 23/01/2015 Time: 01:46:44

Duration: 5,6 s

ID: Renato

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys: RENATO (9,3)  
14-01-15 (6,3)  
3003 Al (0,0)

Element	Concentration [%]	Stddev. [%]
Magnesium Oxide MgO	10,60	12,94
Phosphorus Oxide P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,80	0,26
Sulfur S	0,04	0,03
Chlorine Cl	0,13	0,01
Calcium Oxide CaO	55,20	0,21
Iron Oxide Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,26	0,04
Nickel Ni	0,01	0,01
Copper Cu	0,01	0,00
Strontium Sr	0,12	0,01
Zirconium Zr	0,01	0,00

Sample: 22/01/2015 F73 - 35 Date: 23/01/2015 Time: 02:46:32

Duration: 9,3 s

ID: Renato

Field 2: 0

Alloys: RENATO (9,4)  
14-01-15 (9,2)  
A380 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Phosphorus Oxide	P2O5	0,63	0,21
Sulfur	S	0,15	0,02
Chlorine	Cl	0,14	0,01
Potassium Oxide	K2O	0,08	0,02
Calcium Oxide	CaO	62,80	0,17
Iron Oxide	Fe2O3	0,51	0,07
Cobalt	Co	0,01	0,01
Nickel	Ni	0,01	0,01
Zinc	Zn	0,00	0,00
Strontium	Sr	0,18	0,01

Sample: RENATO Date: 20/01/2015 Time: 06:30:59

Duration: 5,6 s

ID: 20/01/2015 F70 - 35

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys: RENATO (9,5)  
14-01-15 (9,4)  
A380 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Silicon Oxide	SiO2	0,49	0,72
Phosphorus Oxide	P2O5	0,65	0,26
Sulfur	S	0,19	0,02
Chlorine	Cl	0,19	0,01
Potassium Oxide	K2O	0,14	0,03
Calcium Oxide	CaO	54,50	0,19
Manganese Oxide	MnO	0,08	0,03
Iron Oxide	Fe2O3	0,69	0,07
Cobalt	Co	0,03	0,02
Nickel	Ni	0,01	0,00
Copper	Cu	0,01	0,00
Strontium	Sr	0,17	0,01
Zirconium	Zr	0,02	0,01

Sample: RENATO Date: 21/01/2015 Time: 06:19:37

Duration: 11,3 s

ID: 21/01/2015 D5 - 35

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys: RENATO (9,3)  
RENATO (9,3)  
14-01-15 (9,2)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Magnesium Oxide	MgO	5,74	9,36
Phosphorus Oxide	P2O5	0,79	0,19
Sulfur	S	0,03	0,02
Chlorine	Cl	0,15	0,01
Calcium Oxide	CaO	58,30	0,15
Titanium Oxide	TiO2	0,27	0,03
Iron Oxide	Fe2O3	1,00	0,09
Cobalt	Co	0,04	0,02
Zinc	Zn	0,01	0,00
Strontium	Sr	0,16	0,01
Zirconium	Zr	0,02	0,01
Rhodium	Rh	0,03	0,01
Hafnium	Hf	0,01	0,01

Sample: renato 1 Date: 20/01/2015 Time: 06:09:44

Duration: 9,4 s

ID: F83-35

Field 1: PA

Field 2: 0

Alloys: RENATO (9,4)  
14-01-15 (8,0)  
A380 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Silicon Oxide	SiO2	1,90	0,59
Phosphorus Oxide	P2O5	0,49	0,19
Chlorine	Cl	0,11	0,01
Potassium Oxide	K2O	0,35	0,02
Calcium Oxide	CaO	52,20	0,14
Titanium Oxide	TiO2	0,01	0,02
Iron Oxide	Fe2O3	1,01	0,08
Cobalt	Co	0,02	0,02
Rubidium	Rb	0,01	0,00
Strontium	Sr	0,17	0,01
Zirconium	Zr	0,02	0,00

Sample: RENATO Date: 20/01/2015 Time: 05:07:00

Duration: 6,5 s

ID: 20/01/2014 F16 - 35

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys: RENATO (9,3)  
14-01-15 (4,4)  
A380 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Silicon Oxide	SiO2	4,96	0,79
Phosphorus Oxide	P2O5	0,62	0,23
Chlorine	Cl	0,11	0,01
Potassium Oxide	K2O	0,26	0,03
Calcium Oxide	CaO	50,80	0,17
Iron Oxide	Fe2O3	0,78	0,07
Nickel	Ni	0,00	0,01
Strontium	Sr	0,11	0,01
Zirconium	Zr	0,01	0,00

Sample: RENATO Date: 20/01/2015 Time: 05:08:44

Duration: 9,4 s

ID: 20/01/2014 F53 - 35

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys: RENATO (9,2)  
14-01-15 (5,8)  
3003 Al (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Magnesium Oxide	MgO	10,30	10,04
Phosphorus Oxide	P2O5	0,74	0,21
Sulfur	S	0,01	0,02
Chlorine	Cl	0,11	0,01
Calcium Oxide	CaO	58,90	0,18
Iron Oxide	Fe2O3	0,49	0,07
Nickel	Ni	0,00	0,01
Strontium	Sr	0,13	0,01
Zirconium	Zr	0,02	0,01
Rhodium	Rh	0,04	0,01

Sample: RENATO Date: 20/01/2015 Time: 05:23:32

Duration: 4,6 s

ID: 20/01/2014 F51 - 35

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys: RENATO (9,6)  
14-01-15 (8,3)  
A380 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Silicon Oxide	SiO2	1,84	0,85
Phosphorus Oxide	P2O5	0,28	0,28
Chlorine	Cl	0,10	0,01
Potassium Oxide	K2O	0,44	0,03
Calcium Oxide	CaO	53,70	0,20
Titanium Oxide	TiO2	0,14	0,04
Manganese Oxide	MnO	0,05	0,04
Iron Oxide	Fe2O3	1,10	0,09
Cobalt	Co	0,05	0,02
Nickel	Ni	0,01	0,00
Copper	Cu	0,01	0,00
Zinc	Zn	0,00	0,00
Strontium	Sr	0,13	0,01
Zirconium	Zr	0,01	0,00

Sample: RENATO Date: 20/01/2015 Time: 05:36:41

Duration: 10,3 s

ID: 20/01/2014 F56 - 35

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys: RENATO (7,2)  
14-01-15 (6,7)  
A380 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Aluminium Oxide	Al2O3	3,55	1,58
Phosphorus Oxide	P2O5	0,77	0,20
Chlorine	Cl	0,12	0,01
Potassium Oxide	K2O	0,05	0,02

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Calcium Oxide	CaO	58,00	0,16
Titanium Oxide	TiO2	0,13	0,03
Manganese Oxide	MnO	0,05	0,04
Iron Oxide	Fe2O3	1,65	0,11
Cobalt	Co	0,05	0,02
Nickel	Ni	0,01	0,01
Zinc	Zn	0,00	0,01
Strontium	Sr	0,12	0,01
Zirconium	Zr	0,01	0,01

Sample: RENATO Date: 20/01/2015 Time: 05:40:50

Duration: 10,3 s

ID: 20/01/2014 F43 - 35

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys: RENATO (6,6)  
14-01-15 (3,8)  
A380 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Aluminium Oxide	Al2O3	4,31	1,43
Silicon Oxide	SiO2	6,77	0,65
Phosphorus Oxide	P2O5	0,42	0,18
Sulfur	S	0,00	0,02
Chlorine	Cl	0,11	0,01
Potassium Oxide	K2O	0,53	0,02

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Calcium Oxide	CaO	47,80	0,13
Iron Oxide	Fe2O3	0,43	0,05
Cobalt	Co	0,02	0,01
Nickel	Ni	0,01	0,00
Zinc	Zn	0,01	0,00
Strontium	Sr	0,12	0,01
Zirconium	Zr	0,01	0,00
Hafnium	Hf	0,01	0,01

Sample: RENATO Date: 20/01/2015 Time: 05:49:56

Duration: 9,4 s  
 ID: 20/01/2014 TOTAIS AL35AL\_T  
 Field 1: 0  
 Field 2: 0  
 Alloys: RENATO (9,1)  
 14-01-15 (8,8)  
 A380 (0,0)

Element	Concentration [%]	Stddev. [%]
Phosphorus Oxide P2O5	0,79	0,22
Potassium Oxide K2O	0,08	0,03
Calcium Oxide CaO	66,20	0,19
Iron Oxide Fe2O3	1,35	0,11
Cobalt Co	0,03	0,02
Strontium Sr	0,15	0,01
Zirconium Zr	0,02	0,01

Sample: RENATO Date: 20/01/2015 Time: 05:49:02

Duration: 9,3 s  
 ID: 20/01/2014 TOTAIS AL37AL\_T  
 Field 1: 0  
 Field 2: 0  
 Alloys: RENATO (9,2)  
 14-01-15 (4,3)  
 4343 Al (0,0)

Element	Concentration [%]	Stddev. [%]
Magnesium Oxide MgO	12,10	10,99
Silicon Oxide SiO2	2,36	0,66
Phosphorus Oxide P2O5	0,75	0,22
Sulfur S	0,04	0,03
Potassium Oxide K2O	0,49	0,04
Calcium Oxide CaO	67,50	0,23
Iron Oxide Fe2O3	0,92	0,10
Cobalt Co	0,03	0,02
Nickel Ni	0,01	0,01
Zinc Zn	0,00	0,01
Strontium Sr	0,16	0,01
Zirconium Zr	0,02	0,01

Sample: RENATO Date: 20/01/2015 Time: 05:48:06

Duration: 11,3 s  
 ID: 20/01/2014 TOTAIS AL79AL\_T  
 Field 1: 0  
 Field 2: 0  
 Alloys: RENATO (6,8)  
 14-01-15 (2,0)  
 A380 (0,0)

Element	Concentration [%]	Stddev. [%]
Aluminium Oxide Al2O3	3,82	1,40
Silicon Oxide SiO2	7,92	0,66
Phosphorus Oxide P2O5	0,51	0,17
Sulfur S	0,01	0,02
Potassium Oxide K2O	0,52	0,03
Calcium Oxide CaO	50,40	0,14
Titanium Oxide TiO2	0,01	0,02
Iron Oxide Fe2O3	1,08	0,09
Cobalt Co	0,03	0,02
Strontium Sr	0,14	0,01
Cadmium Cd	0,23	0,02
Hafnium Hf	0,02	0,01

Sample: RENATO Date: 20/01/2015 Time: 05:47:19

Duration: 5,6 s  
 ID: 20/01/2014 TOTAIS AL39AL\_T  
 Field 1: 0  
 Field 2: 0  
 Alloys: RENATO (9,2)  
 14-01-15 (9,1)  
 A380 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Phosphorus Oxide	P2O5	0,88	0,26
Calcium Oxide	CaO	55,10	0,18
Manganese Oxide	MnO	0,08	0,03
Iron Oxide	Fe2O3	0,39	0,05
Nickel	Ni	0,01	0,01
Zinc	Zn	0,01	0,00
Strontium	Sr	0,16	0,01
Zirconium	Zr	0,01	0,00
Hafnium	Hf	0,03	0,01

Sample: RENATO Date: 20/01/2015 Time: 05:46:35

Duration: 5,6 s

ID: 20/01/2014 TOTAIS AL62AL\_T

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys: RENATO (9,3)  
14-01-15 (9,1)  
A380 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Phosphorus Oxide	P2O5	0,83	0,27
Chlorine	Cl	0,13	0,01
Calcium Oxide	CaO	59,70	0,21
Manganese Oxide	MnO	0,06	0,03
Iron Oxide	Fe2O3	0,54	0,06
Nickel	Ni	0,01	0,01
Copper	Cu	0,01	0,00
Zinc	Zn	0,00	0,00
Strontium	Sr	0,16	0,01
Zirconium	Zr	0,02	0,01

Sample: RENATO Date: 20/01/2015 Time: 05:45:32

Duration: 9,4 s

ID: 20/01/2014 TOTAIS AL 32AL\_T

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys: RENATO (7,0)  
14-01-15 (3,7)  
A380 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Aluminium Oxide	Al2O3	3,74	1,41
Silicon Oxide	SiO2	7,25	0,69
Phosphorus Oxide	P2O5	0,56	0,18
Sulfur	S	0,02	0,02
Chlorine	Cl	0,09	0,01
Potassium Oxide	K2O	0,63	0,03
Calcium Oxide	CaO	44,60	0,13

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Manganese Oxide	MnO	0,12	0,04
Iron Oxide	Fe2O3	1,53	0,09
Cobalt	Co	0,02	0,02
Nickel	Ni	0,01	0,01
Copper	Cu	0,01	0,00
Zinc	Zn	0,01	0,00
Strontium	Sr	0,09	0,01
Zirconium	Zr	0,01	0,00

Sample: RENATO Date: 20/01/2015 Time: 05:44:21

Duration: 9,4 s

ID: 20/01/2014 TOTAIS AL 65AL\_\_T

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys: RENATO (9,2)  
14-01-15 (9,0)  
A380 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Aluminium Oxide	Al2O3	2,01	1,62
Silicon Oxide	SiO2	0,20	0,56
Phosphorus Oxide	P2O5	0,66	0,20
Sulfur	S	0,01	0,02
Potassium Oxide	K2O	0,08	0,02
Calcium Oxide	CaO	56,90	0,15
Manganese Oxide	MnO	0,05	0,04
Iron Oxide	Fe2O3	0,82	0,08
Cobalt	Co	0,01	0,01
Nickel	Ni	0,00	0,00
Zinc	Zn	0,00	0,00
Strontium	Sr	0,16	0,01
Zirconium	Zr	0,02	0,01

Sample: RENATO Date: 20/01/2015 Time: 05:50:49

Duration: 10,3 s  
 ID: 20/01/2014 TOTAIS AL20AL\_T  
 Field 1: 0  
 Field 2: 0  
 Alloys: RENATO (6,2)  
 14-01-15 (5,9)  
 A380 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Aluminium Oxide	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,45	1,60
Phosphorus Oxide	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,96	0,20
Chlorine	Cl	0,12	0,01
Calcium Oxide	CaO	61,80	0,17
Titanium Oxide	TiO <sub>2</sub>	0,02	0,03
Iron Oxide	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,83	0,08
Cobalt	Co	0,02	0,02
Nickel	Ni	0,01	0,01
Copper	Cu	0,00	0,00
Zinc	Zn	0,01	0,00
Strontium	Sr	0,15	0,01
Zirconium	Zr	0,02	0,01
Hafnium	Hf	0,02	0,01

Sample: RENATO Date: 20/01/2015 Time: 05:51:45

Duration: 6,5 s  
 ID: 20/01/2014 TOTAIS AL52AL\_T  
 Field 1: 0  
 Field 2: 0  
 Alloys: RENATO (9,2)  
 14-01-15 (9,0)  
 A380 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Silicon Oxide	SiO <sub>2</sub>	0,25	0,68
Phosphorus Oxide	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,61	0,24
Potassium Oxide	K <sub>2</sub> O	0,23	0,03
Calcium Oxide	CaO	56,50	0,18
Titanium Oxide	TiO <sub>2</sub>	0,70	0,04
Manganese Oxide	MnO	0,09	0,04
Iron Oxide	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,21	0,09

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Cobalt	Co	0,01	0,02
Nickel	Ni	0,01	0,01
Copper	Cu	0,01	0,01
Zinc	Zn	0,00	0,00
Strontium	Sr	0,12	0,01
Zirconium	Zr	0,02	0,01

Sample: RENATO Date: 20/01/2015 Time: 05:52:28

Duration: 9,4 s  
 ID: 20/01/2014 TOTAIS AL1AL\_T  
 Field 1: 0  
 Field 2: 0  
 Alloys: RENATO (9,2)  
 14-01-15 (9,0)  
 5182 Al (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Magnesium Oxide	MgO	5,17	10,28
Phosphorus Oxide	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,86	0,21
Chlorine	Cl	0,13	0,01
Calcium Oxide	CaO	62,00	0,18
Titanium Oxide	TiO <sub>2</sub>	0,15	0,03
Manganese Oxide	MnO	0,06	0,03
Iron Oxide	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,31	0,05
Cobalt	Co	0,01	0,01
Nickel	Ni	0,01	0,00
Strontium	Sr	0,15	0,01
Zirconium	Zr	0,02	0,01



Sample: RENATO Date: 20/01/2015 Time: 05:53:22

Duration: 6,5 s  
 ID: 20/01/2014 TOTAIS AL48AL\_T  
 Field 1: 0  
 Field 2: 0  
 Alloys: RENATO (9,3)  
 14-01-15 (9,3)  
 A380 (0,0)

Element	Concentration [%]	Stddev. [%]
Phosphorus Oxide P2O5	0,81	0,26

Element	Concentration [%]	Stddev. [%]
Sulfur S	0,06	0,02
Chlorine Cl	0,13	0,01
Calcium Oxide CaO	60,60	0,20
Titanium Oxide TiO2	0,44	0,04
Manganese Oxide MnO	0,06	0,05
Iron Oxide Fe2O3	0,54	0,07
Cobalt Co	0,02	0,02
Zinc Zn	0,01	0,00
Arsenic As	0,01	0,00
Strontium Sr	0,14	0,01
Zirconium Zr	0,01	0,01
Hafnium Hf	0,03	0,01
Tungsten W	0,02	0,01

Sample: RENATO Date: 20/01/2015 Time: 05:54:11

Duration: 5,6 s  
 ID: 20/01/2014 TOTAIS AL42AL\_T  
 Field 1: 0  
 Field 2: 0  
 Alloys: RENATO (9,2)  
 14-01-15 (9,1)  
 A380 (0,0)

Element	Concentration [%]	Stddev. [%]
Phosphorus Oxide P2O5	0,86	0,29
Potassium Oxide K2O	0,06	0,03
Calcium Oxide CaO	70,20	0,26
Iron Oxide Fe2O3	0,44	0,06
Nickel Ni	0,01	0,01
Copper Cu	0,01	0,01
Zinc Zn	0,01	0,00
Strontium Sr	0,19	0,01
Zirconium Zr	0,02	0,01

Sample: RENATO Date: 20/01/2015 Time: 05:54:58

Duration: 6,5 s  
 ID: 20/01/2014 TOTAIS AL26AL\_T  
 Field 1: 0  
 Field 2: 0  
 Alloys: RENATO (7,2)  
 14-01-15 (6,6)  
 A380 (0,0)

Element	Concentration [%]	Stddev. [%]
Aluminium Oxide Al2O3	3,27	2,04
Phosphorus Oxide P2O5	0,74	0,25
Sulfur S	0,08	0,02
Calcium Oxide CaO	63,60	0,22
Titanium Oxide TiO2	0,03	0,03
Manganese Oxide MnO	0,07	0,03
Iron Oxide Fe2O3	0,76	0,08
Cobalt Co	0,01	0,02
Strontium Sr	0,16	0,01
Zirconium Zr	0,02	0,01
Rhodium Rh	0,04	0,01

Sample: RENATO Date: 20/01/2015 Time: 05:55:37

Duration: 5,6 s  
 ID: 20/01/2014 TOTAIS AL81AL\_T  
 Field 1: 0  
 Field 2: 0  
 Alloys: RENATO (9,6)  
 14-01-15 (1,5)  
 A380 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Silicon Oxide	SiO2	9,37	0,92
Phosphorus Oxide	P2O5	0,23	0,21
Sulfur	S	0,01	0,02
Potassium Oxide	K2O	0,39	0,03
Calcium Oxide	CaO	37,00	0,13
Titanium Oxide	TiO2	0,07	0,02
Manganese Oxide	MnO	0,06	0,02
Iron Oxide	Fe2O3	1,60	0,08
Cobalt	Co	0,02	0,02

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Nickel	Ni	0,00	0,00
Copper	Cu	0,01	0,00
Zinc	Zn	0,01	0,00
Strontium	Sr	0,28	0,01
Zirconium	Zr	0,04	0,00

Sample: RENATO Date: 20/01/2015 Time: 05:56:27

Duration: 7,5 s  
 ID: 20/01/2014 TOTAIS AL17AL\_T  
 Field 1: 0  
 Field 2: 0  
 Alloys: RENATO (9,4)  
 14-01-15 (9,4)  
 A380 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Phosphorus Oxide	P2O5	0,74	0,22
Chlorine	Cl	0,12	0,01
Potassium Oxide	K2O	0,08	0,02
Calcium Oxide	CaO	48,10	0,13
Manganese Oxide	MnO	0,08	0,04
Iron Oxide	Fe2O3	0,92	0,07
Cobalt	Co	0,04	0,02
Nickel	Ni	0,01	0,00
Copper	Cu	0,01	0,00
Zinc	Zn	0,01	0,00
Strontium	Sr	0,07	0,01

Sample: RENATO Date: 20/01/2015 Time: 05:57:10

Duration: 8,4 s  
 ID: 20/01/2014 TOTAIS AL8AL\_T  
 Field 1: 0  
 Field 2: 0  
 Alloys: RENATO (9,4)  
 14-01-15 (9,3)  
 A380 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Phosphorus Oxide	P2O5	0,55	0,21
Potassium Oxide	K2O	0,01	0,02

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Calcium Oxide	CaO	56,00	0,15
Iron Oxide	Fe2O3	0,68	0,07
Cobalt	Co	0,01	0,01
Nickel	Ni	0,01	0,01
Copper	Cu	0,00	0,00
Zinc	Zn	0,01	0,00
Strontium	Sr	0,14	0,01
Zirconium	Zr	0,02	0,00
Hafnium	Hf	0,02	0,01

Sample: RENATO Date: 20/01/2015 Time: 05:58:00

Duration: 2,7 s

ID: 20/01/2014 TOTAIS AL67AL\_T

Field 1: 0

Field 2: 0

Alloys: 14-01-15 (9,1)  
RENATO (9,3)  
A380 (0,0)

Element		Concentration [%]	Stddev. [%]
Silicon Oxide	SiO2	0,82	1,13
Phosphorus Oxide	P2O5	0,78	0,40
Chlorine	Cl	0,16	0,01
Potassium Oxide	K2O	0,26	0,05
Calcium Oxide	CaO	64,10	0,34
Iron Oxide	Fe2O3	0,88	0,09
Cobalt	Co	0,03	0,02
Nickel	Ni	0,02	0,01
Zinc	Zn	0,00	0,00
Strontium	Sr	0,18	0,01
Zirconium	Zr	0,02	0,01

**Anexo 4 - Resultado das amostras que foram submetidas à análise por Titulação Complexométrica com EDTA.**

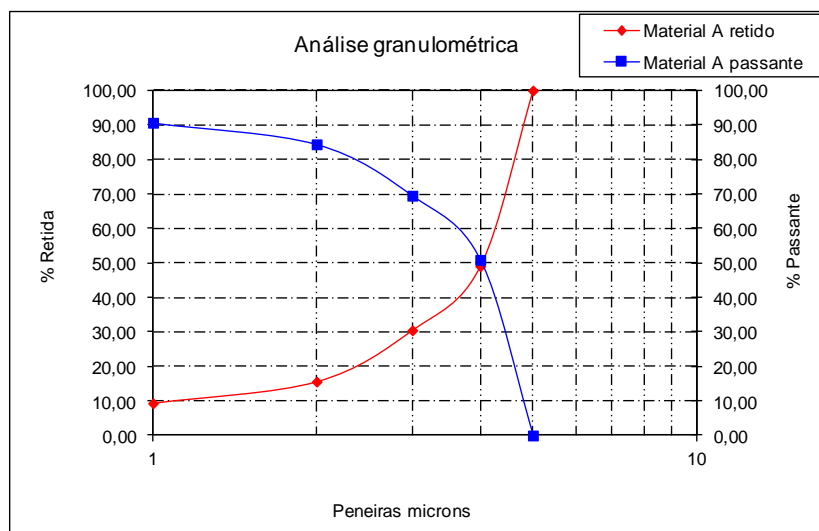
<b>Amostra</b>	<b>CaO (%/g)</b>	<b>MgO (%/g)</b>
D1-35	49,35	4,19
D2-35	50,02	3,55
D3-35	53,39	4,26
D4-35	52,72	3,64
D5-35	53,53	4,33
D6-35	50,02	7,9
D7-35	47,11	5,8
5AL-35	44,76	4,63
11AL-35	46,88	4,72
16AL-35	49,11	4,81
29AL-35	53,91	6,13
43AL-35	47,78	5,92
51AL-35	49,4	7,74
53AL-35	50,83	4,51
56AL-35	49,13	6,01
70AL-35	48,45	7,86
73AL-35	53,25	1,13
83AL-35	44,86	3,06
87AL-35	51,37	5,64
1AL-T	50,92	3,17
8AL-T	49,19	5,7
17AL-T	50,46	3,29
20AL-T	55,13	5,77
26AL-T	50,28	3,40
32AL-T	46,88	2,58
35AL-T	51,37	2,64
37AL-T	50,47	2,76
39AL-T	51,47	2,82
42AL-T	52,56	2,94
48AL-T	57,09	4,03
52AL-T	52,42	4,09
62AL-T	48,98	6,06
65AL-T	53,42	7,69
67AL-T	52,57	7,77
79AL-T	51,47	7,89
81AL-T	52,58	8,05

*Dircenéia Roberto de Barcellos*  
 Engenheira  
 Química e de Segurança do trabalho  
 CREA 220110365-8 CRQ 05301964

### Anexo 5 - Caracterização granulométrica das amostras analisadas por Titulação Complexométrica com EDTA.

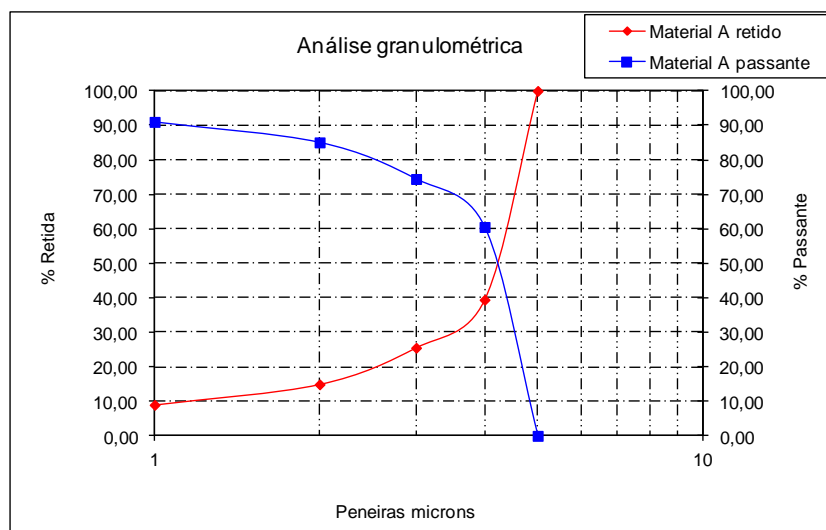
D1			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	9,34	9,34	90,66
60	6,25	15,59	84,41
35	14,90	30,49	69,51
18	18,60	49,09	50,91
10	50,91	100,00	0,00

	Peso (gr)	(%)
P10	929,80	50,91
P18	339,80	18,60
P35	272,10	14,90
P60	114,10	6,25
P<60	170,60	9,34
	1826,40	



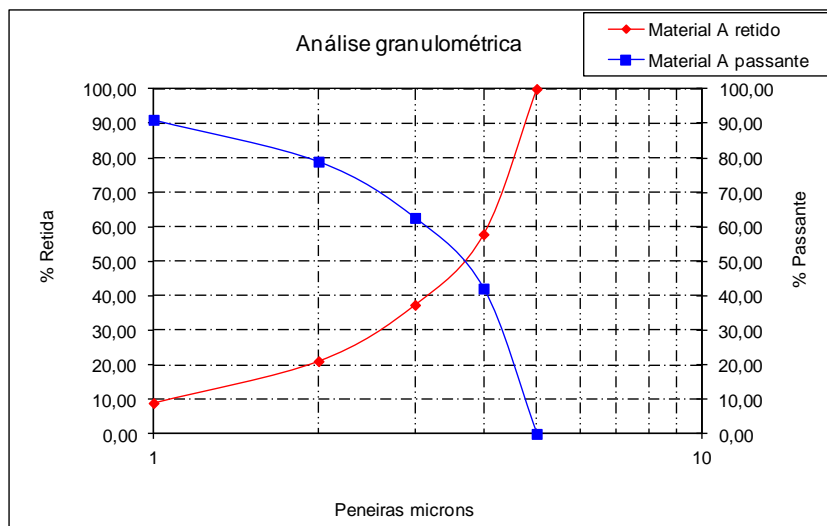
D2			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	8,98	8,98	91,02
60	5,94	14,92	85,08
35	10,61	25,53	74,47
18	13,92	39,45	60,55
10	60,55	100,00	0,00

	Peso (gr)	(%)
P10	894,80	60,55
P18	205,70	13,92
P35	156,80	10,61
P60	87,80	5,94
P<60	132,70	8,98
	1477,80	



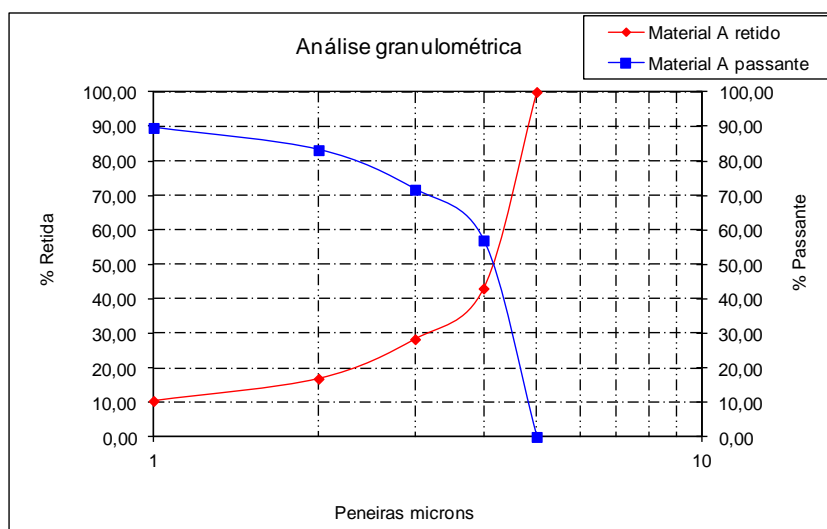
D3			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	8,94	8,94	91,06
60	12,13	21,07	78,93
35	16,32	37,38	62,62
18	20,48	57,86	42,14
10	42,14	100,00	0,00

	Peso (gr)	(%)
P10	768,3	42,138
P18	373,4	20,479
P35	297,5	16,317
P60	221,1	12,126
P<60	163	8,940
	1823,3	



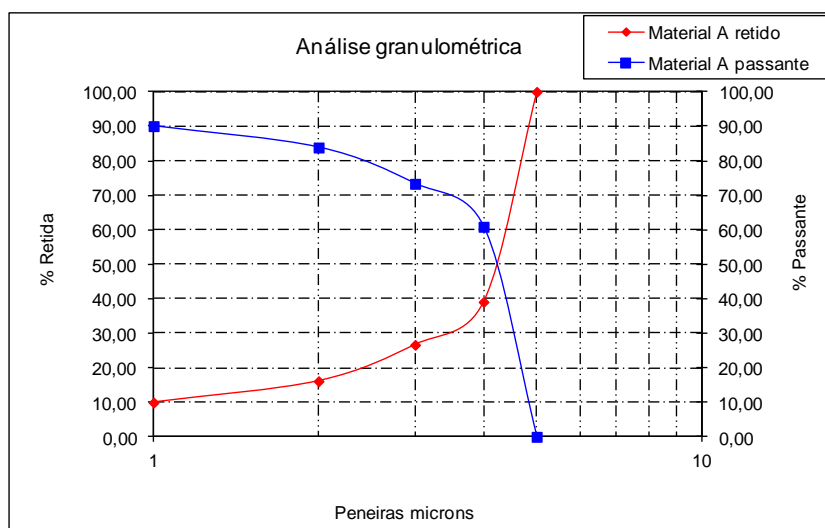
<b>D4</b>			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	10,42	10,42	89,58
60	6,44	16,86	83,14
35	11,46	28,32	71,68
18	14,72	43,04	56,96
10	56,96	100,00	0,00

	<b>Peso (gr)</b>	<b>(%)</b>
P10	831,5	56,964
P18	214,8	14,715
P35	167,3	11,461
P60	94	6,440
P<60	152,1	10,420
	1459,7	



<b>D5</b>			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	9,93	9,93	90,07
60	6,20	16,13	83,87
35	10,52	26,65	73,35
18	12,46	39,11	60,89
10	60,89	100,00	0,00

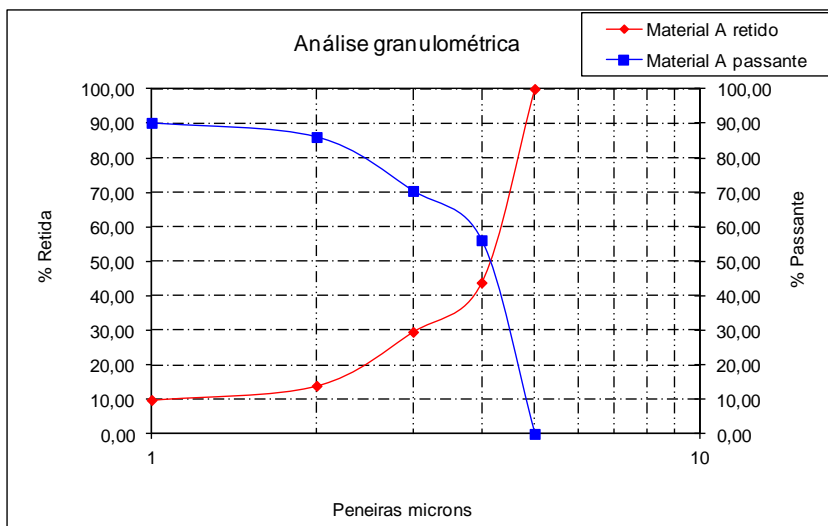
	<b>Peso (gr)</b>	<b>(%)</b>
P10	803	60,889
P18	164,3	12,458
P35	138,8	10,525
P60	81,7	6,195
P<60	131	9,933
	1318,8	



<b>D6</b>			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	9,82	9,82	90,18
60	4,12	13,94	86,06
35	15,63	29,57	70,43
18	14,29	43,85	56,15
10	56,15	100,00	0,00

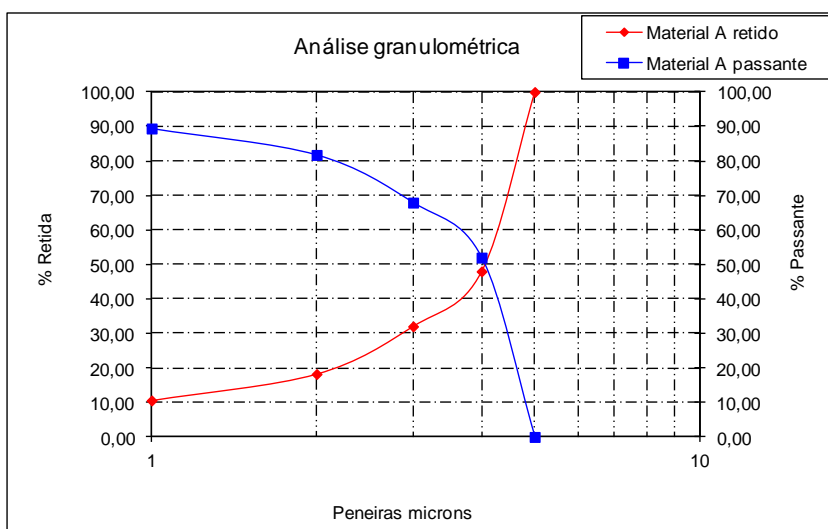
	<b>Peso (gr)</b>	<b>(%)</b>
P10	896,10	56,15
P18	228,00	14,29
P35	249,40	15,63
P60	65,70	4,12
P<60	156,80	9,82
	1596,00	





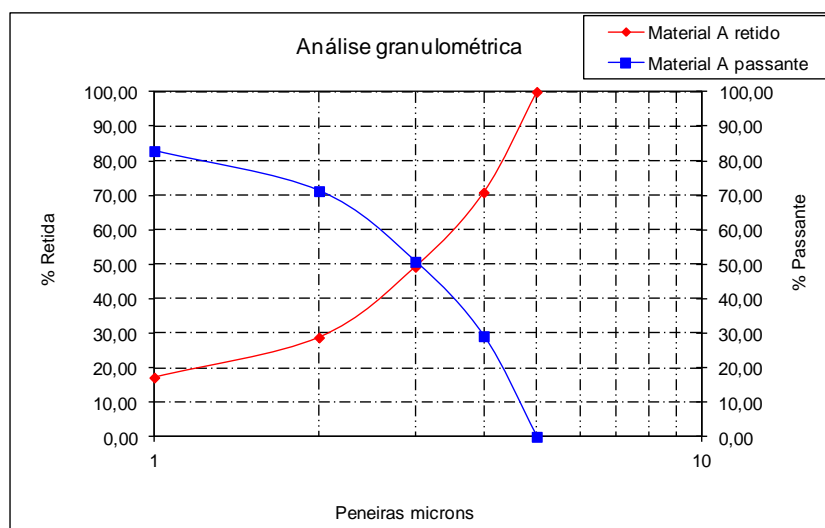
D7			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	10,58	10,58	89,42
60	7,66	18,24	81,76
35	13,82	32,06	67,94
18	15,95	48,01	51,99
10	51,99	100,00	0,00

	Peso (gr)	(%)
P10	787,10	51,99
P18	241,40	15,95
P35	209,20	13,82
P60	116,00	7,66
P<60	160,10	10,58
	1513,80	



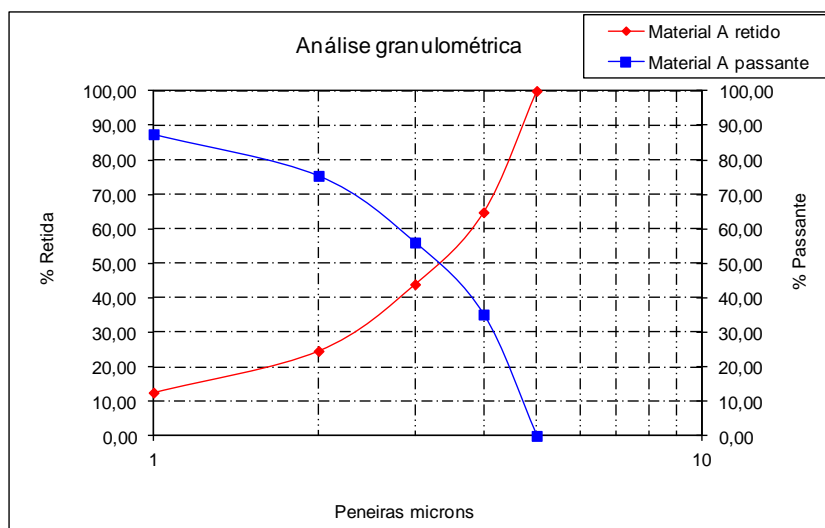
Furo 1			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	17,17	17,17	82,83
60	11,61	28,78	71,22
35	20,48	49,26	50,74
18	21,58	70,84	29,16
10	29,16	100,00	0,00

	Peso (gr)	(%)
P10	196,50	29,16
P18	145,40	21,58
P35	138,00	20,48
P60	78,20	11,61
P<60	115,70	17,17
673,80		



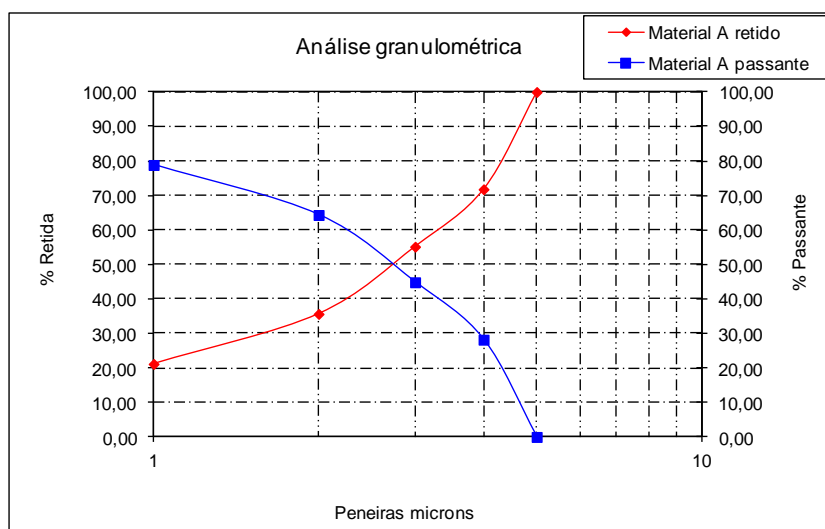
Furo 5			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	12,54	12,54	87,46
60	12,07	24,61	75,39
35	19,33	43,94	56,06
18	20,88	64,82	35,18
10	35,18	100,00	0,00

	Peso (gr)	(%)
P10	207,30	35,18
P18	123,00	20,88
P35	113,90	19,33
P60	71,10	12,07
P<60	73,90	12,54
589,20		



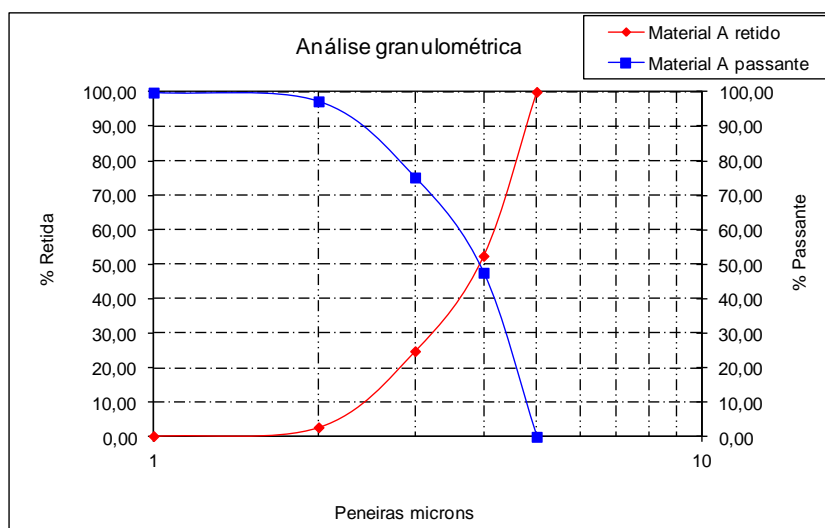
<b>Furo 8</b>			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	21,15	21,15	78,85
60	14,50	35,66	64,34
35	19,50	55,16	44,84
18	16,65	71,80	28,20
10	28,20	100,00	0,00

	<b>Peso (gr)</b>	<b>(%)</b>
P10	230,20	28,20
P18	135,90	16,65
P35	159,20	19,50
P60	118,40	14,50
P<60	172,70	21,15
	816,40	



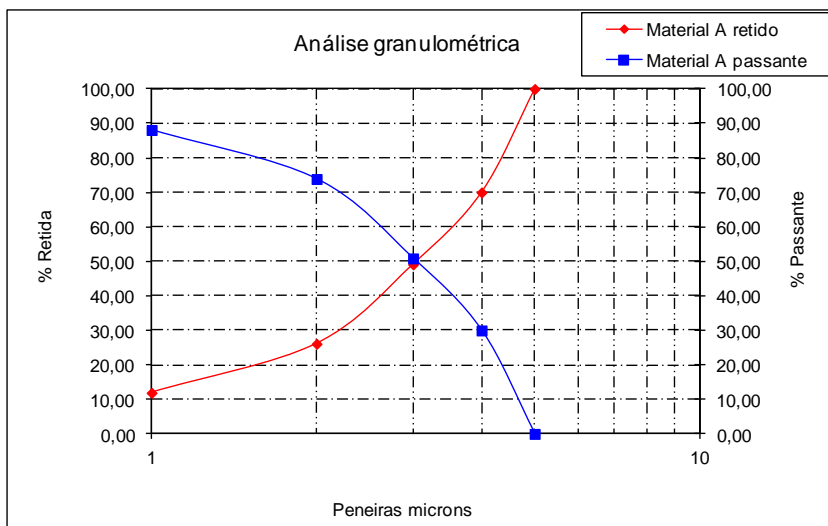
Furo 11			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	0,21	0,21	99,79
60	2,54	2,75	97,25
35	22,07	24,82	75,18
18	27,62	52,44	47,56
10	47,56	100,00	0,00

	Peso (gr)	(%)
P10	553,20	47,56
P18	321,20	27,62
P35	256,70	22,07
P60	29,60	2,54
P<60	2,40	0,21
1163,10		



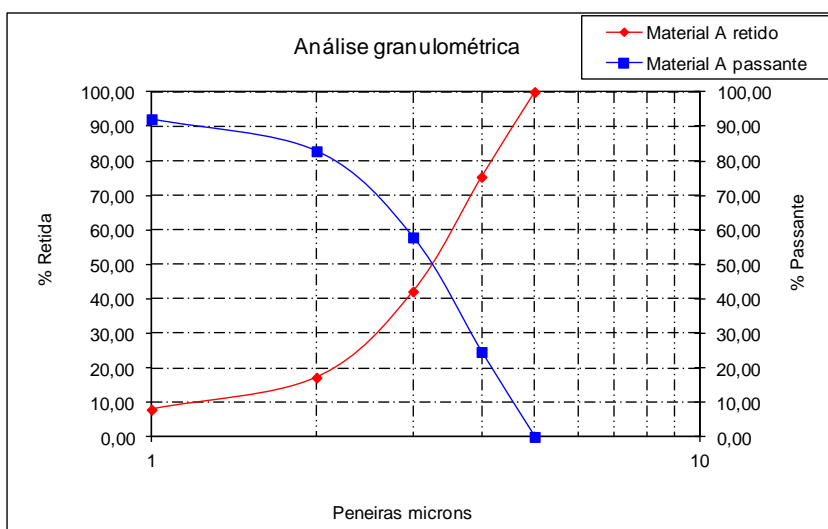
Furo 17			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	11,90	11,90	88,10
60	14,21	26,11	73,89
35	23,02	49,13	50,87
18	20,89	70,01	29,99
10	29,99	100,00	0,00

	Peso (gr)	(%)
P10	188,50	29,99
P18	131,30	20,89
P35	144,70	23,02
P60	89,30	14,21
P<60	74,80	11,90
628,60		



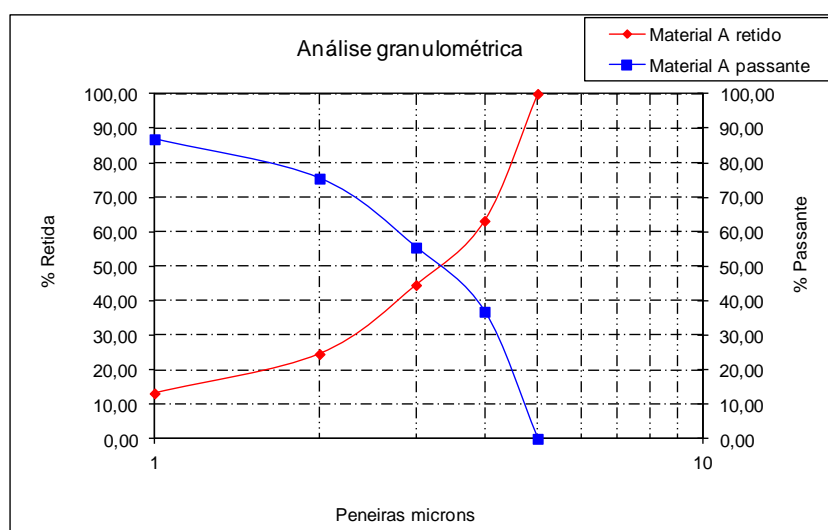
Furo 16			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	7,89	7,89	92,11
60	9,28	17,18	82,82
35	24,98	42,16	57,84
18	33,22	75,38	24,62
10	24,62	100,00	0,00

	Peso (gr)	(%)
P10	310,00	24,62
P18	418,30	33,22
P35	314,50	24,98
P60	116,90	9,28
P<60	99,40	7,89
	1259,10	



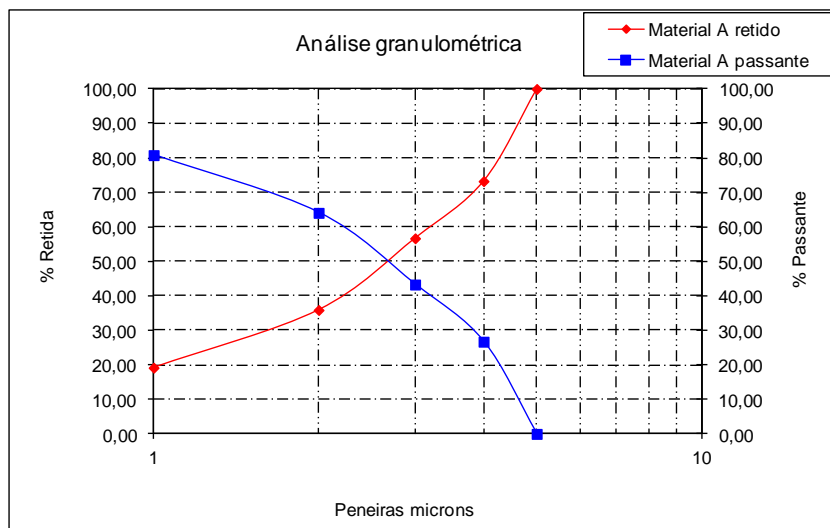
Furo 20			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	13,16	13,16	86,84
60	11,41	24,57	75,43
35	19,99	44,56	55,44
18	18,61	63,17	36,83
10	36,83	100,00	0,00

	Peso (gr)	(%)
P10	250,20	36,83
P18	126,40	18,61
P35	135,80	19,99
P60	77,50	11,41
P<60	89,40	13,16
	679,30	



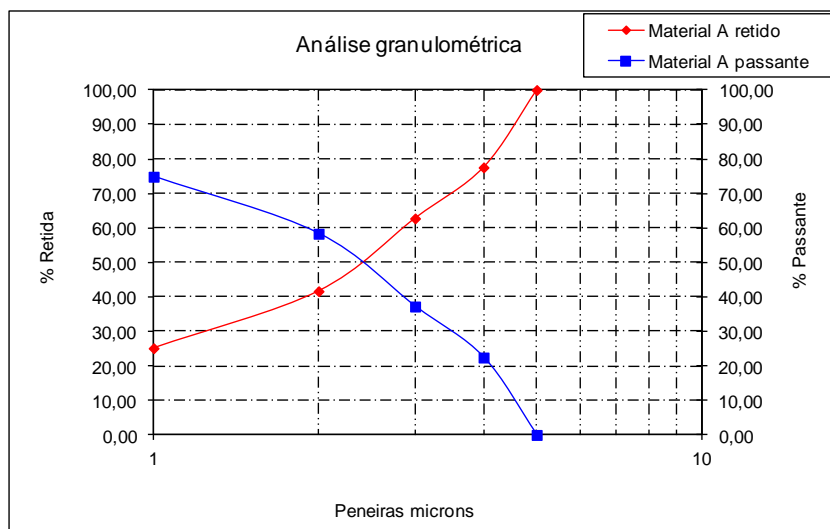
Furo 26			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	19,19	19,19	80,81
60	16,73	35,91	64,09
35	20,79	56,70	43,30
18	16,57	73,27	26,73
10	26,73	100,00	0,00

	Peso (gr)	(%)
P10	283,80	26,73
P18	175,90	16,57
P35	220,70	20,79
P60	177,60	16,73
P<60	203,70	19,19
	1061,70	



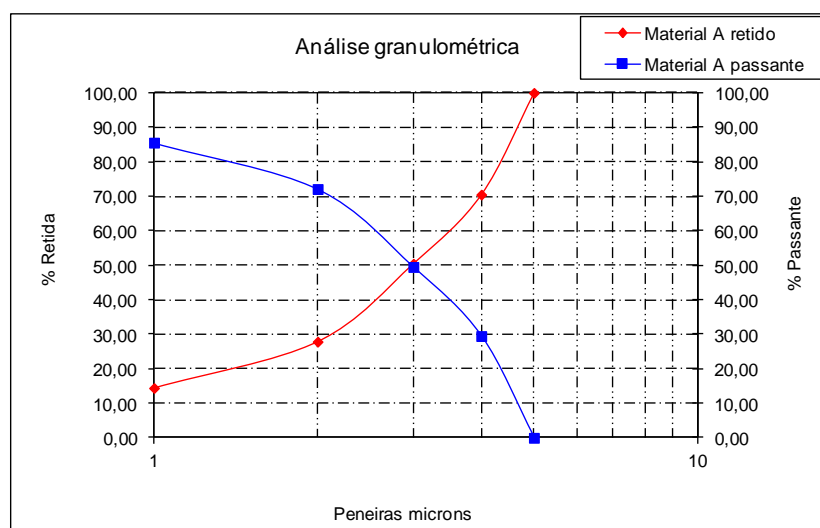
Furo 29			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	25,14	25,14	74,86
60	16,53	41,67	58,33
35	21,10	62,77	37,23
18	14,79	77,56	22,44
10	22,44	100,00	0,00

	Peso (gr)	(%)
P10	157,20	22,44
P18	103,60	14,79
P35	147,80	21,10
P60	115,80	16,53
P<60	176,10	25,14
700,50		



<b>Furo 32</b>			
Abertura	% Retida	% Retida	% Passante
(mm)	Simples	Acumulada	Acumulada
<60	14,43	14,43	85,57
60	13,44	27,88	72,12
35	22,60	50,48	49,52
18	20,02	70,50	29,50
10	29,50	100,00	0,00

	<b>Peso (gr)</b>	<b>(%)</b>
P10	185,20	29,50
P18	125,70	20,02
P35	141,90	22,60
P60	84,40	13,44
P<60	90,60	14,43
627,80		



<b>Furo 35</b>			
Abertura	% Retida	% Retida	% Passante
(mm)	Simples	Acumulada	Acumulada
<60	25,38	25,38	74,62
60	19,91	45,30	54,70
35	24,35	69,64	30,36
18	15,63	85,27	14,73
10	14,73	100,00	0,00

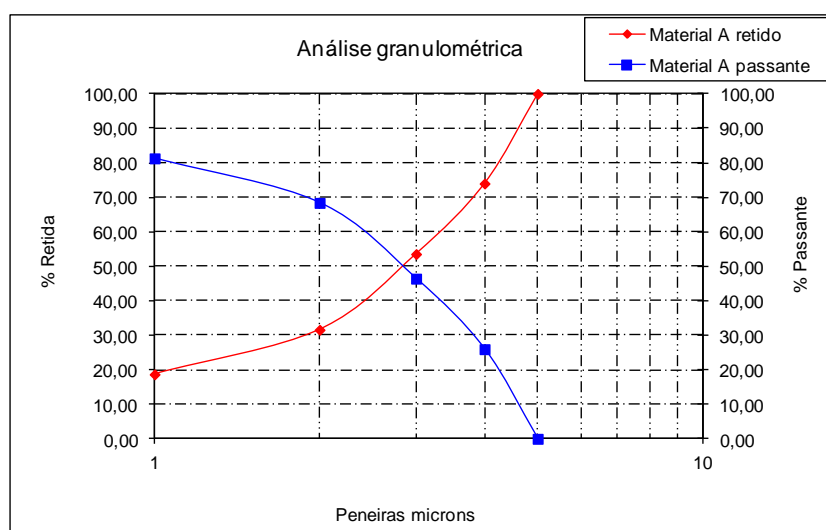
	<b>Peso (gr)</b>	<b>(%)</b>
P10	98,30	14,73
P18	104,30	15,63
P35	162,50	24,35
P60	132,90	19,91
P<60	169,40	25,38
667,40		





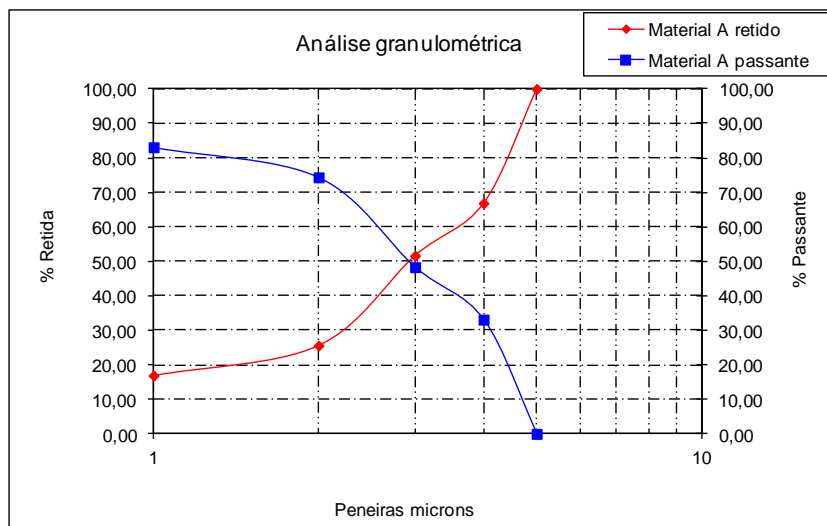
Furo 39			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	18,69	18,69	81,31
60	12,91	31,60	68,40
35	21,96	53,57	46,43
18	20,45	74,02	25,98
10	25,98	100,00	0,00

	Peso (gr)	(%)
P10	254,00	25,98
P18	199,90	20,45
P35	214,70	21,96
P60	126,20	12,91
P<60	182,70	18,69
977,50		



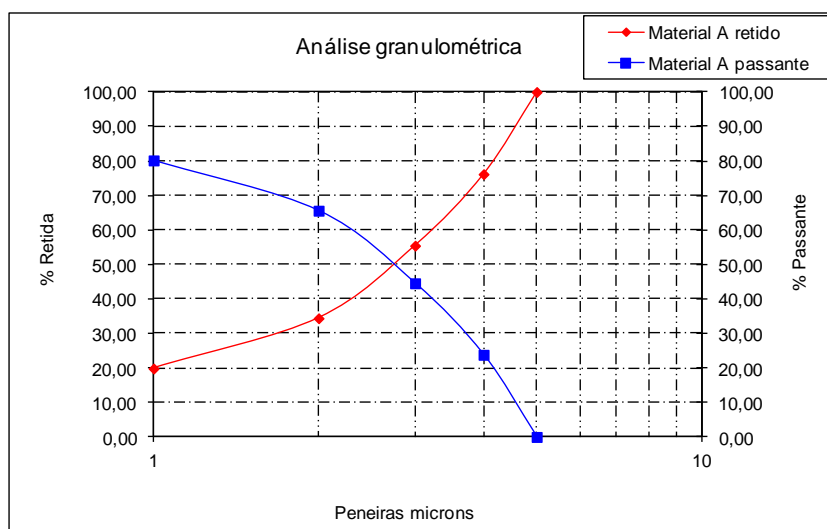
Furo 42			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	16,90	16,90	83,10
60	8,72	25,62	74,38
35	26,05	51,67	48,33
18	15,21	66,88	33,12
10	33,12	100,00	0,00

	Peso (gr)	(%)
P10	179,70	33,12
P18	82,50	15,21
P35	141,30	26,05
P60	47,30	8,72
P<60	91,70	16,90
542,50		



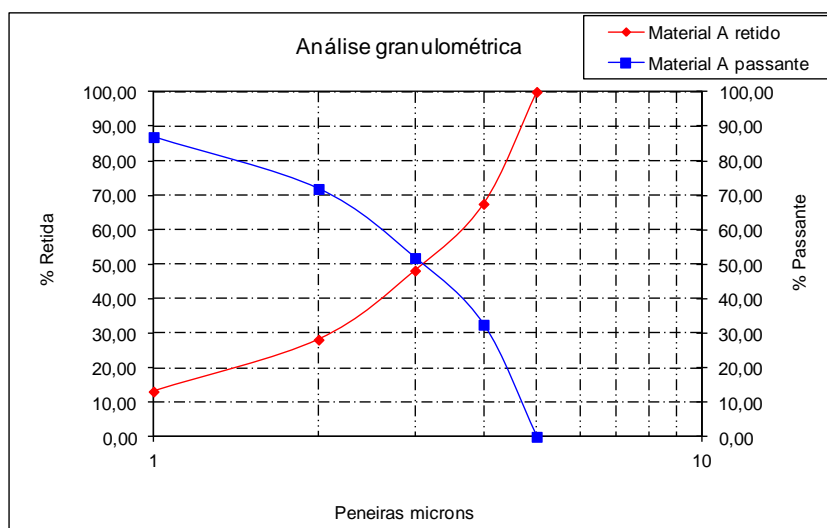
<b>Furo 43</b>			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	19,83	19,83	80,17
60	14,58	34,41	65,59
35	21,05	55,45	44,55
18	20,73	76,18	23,82
10	23,82	100,00	0,00

	<b>Peso (gr)</b>	<b>(%)</b>
P10	211,60	23,82
P18	184,20	20,73
P35	187,00	21,05
P60	129,50	14,58
P<60	176,20	19,83
	<b>888,50</b>	



Furo 48			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	13,12	13,12	86,88
60	15,03	28,15	71,85
35	20,03	48,18	51,82
18	19,33	67,51	32,49
10	32,49	100,00	0,00

	Peso (gr)	(%)
P10	238,80	32,49
P18	142,10	19,33
P35	147,20	20,03
P60	110,50	15,03
P<60	96,40	13,12
	735,00	



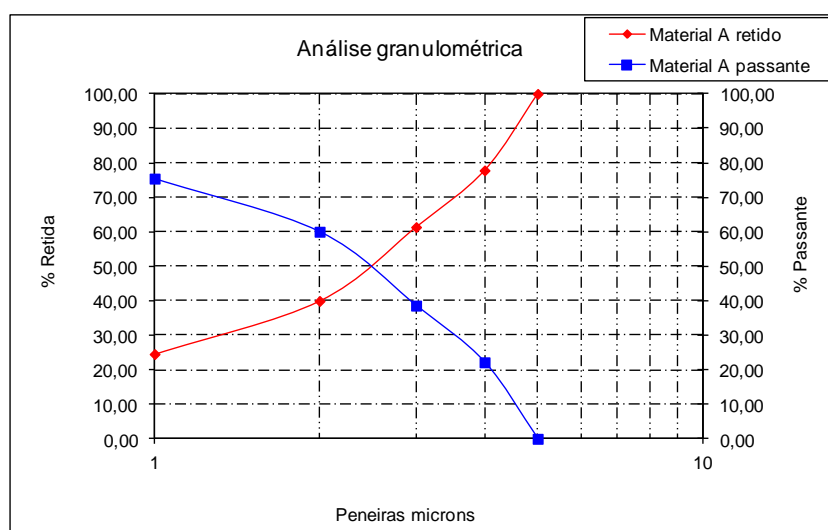
Furo 51			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	12,08	12,08	87,92
60	12,17	24,25	75,75
35	22,11	46,36	53,64
18	22,14	68,51	31,49
10	31,49	100,00	0,00

	Peso (gr)	(%)
P10	275,80	31,49
P18	193,90	22,14
P35	193,60	22,11
P60	106,60	12,17
P<60	105,80	12,08
	875,70	



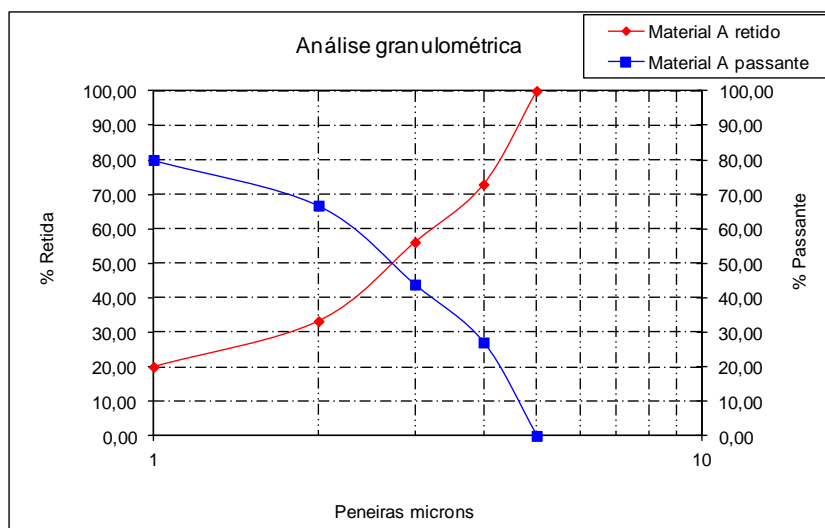
Furo 53			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	24,56	24,56	75,44
60	15,40	39,96	60,04
35	21,42	61,38	38,62
18	16,43	77,82	22,18
10	22,18	100,00	0,00

	Peso (gr)	(%)
P10	98,80	22,18
P18	73,20	16,43
P35	95,40	21,42
P60	68,60	15,40
P<60	109,40	24,56
	445,40	



Furo 56			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	20,00	20,00	80,00
60	13,25	33,25	66,75
35	22,88	56,13	43,87
18	16,78	72,91	27,09
10	27,09	100,00	0,00

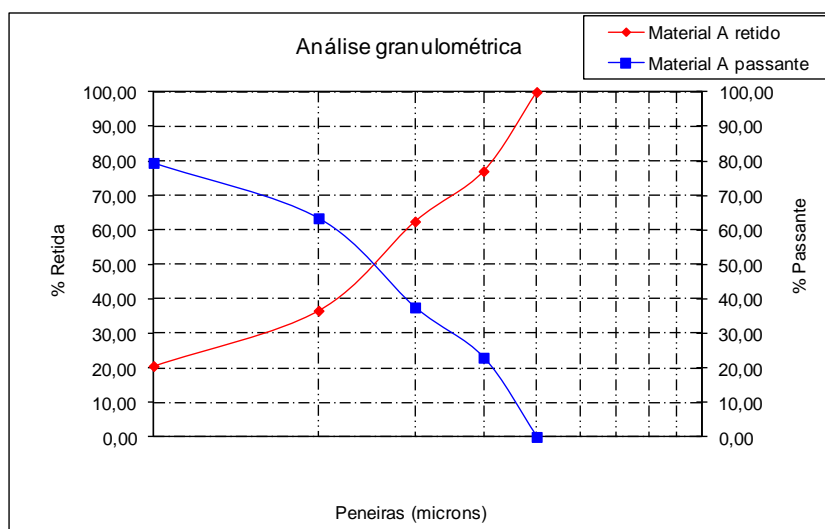
	Peso (gr)	(%)
P10	167,30	27,09
P18	103,60	16,78
P35	141,30	22,88
P60	81,80	13,25
P<60	123,50	20,00
	617,50	



**Furo 62**

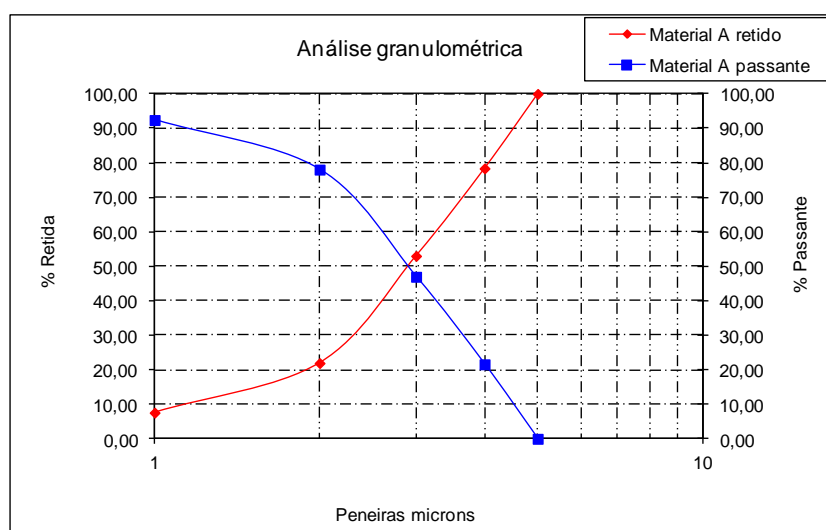
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	20,55	20,55	79,45
60	16,05	36,61	63,39
35	25,85	62,46	37,54
18	14,57	77,03	22,97
10	22,97	100,00	0,00

	Peso (gr)	(%)
P10	268,10	22,97
P18	170,10	14,57
P35	301,80	25,85
P60	187,40	16,05
P<60	239,90	20,55
	1167,30	



Furo 65			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	7,58	7,58	92,42
60	14,37	21,95	78,05
35	31,07	53,02	46,98
18	25,38	78,40	21,60
10	21,60	100,00	0,00

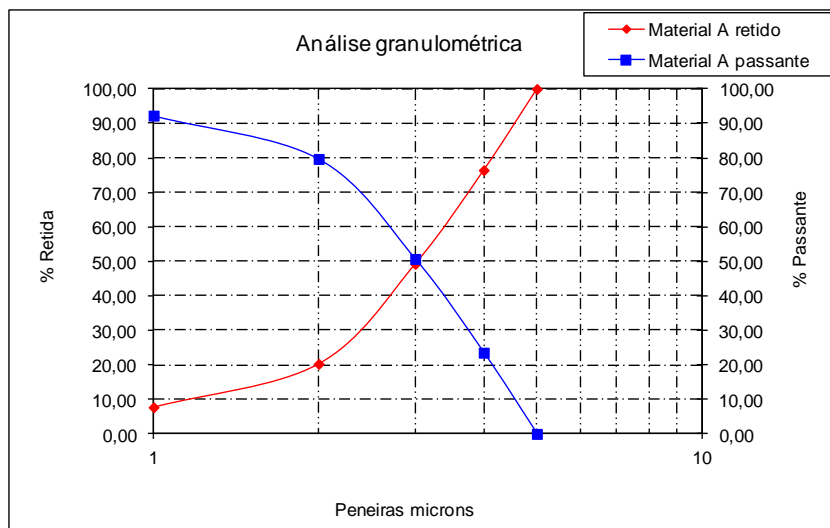
	Peso (gr)	(%)
P10	129,40	21,60
P18	152,00	25,38
P35	186,10	31,07
P60	86,10	14,37
P<60	45,40	7,58
599,00		



Furo 67			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	7,73	7,73	92,27
60	12,56	20,29	79,71
35	28,99	49,27	50,73
18	27,19	76,46	23,54
10	23,54	100,00	0,00

	Peso (gr)	(%)
P10	147,70	23,54
P18	170,60	27,19
P35	181,90	28,99
P60	78,80	12,56
P<60	48,50	7,73
627,50		

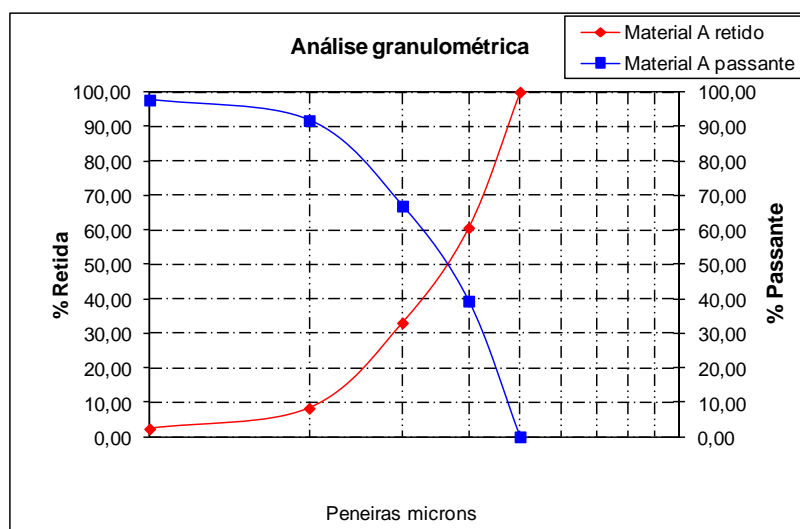




**Furo 70**

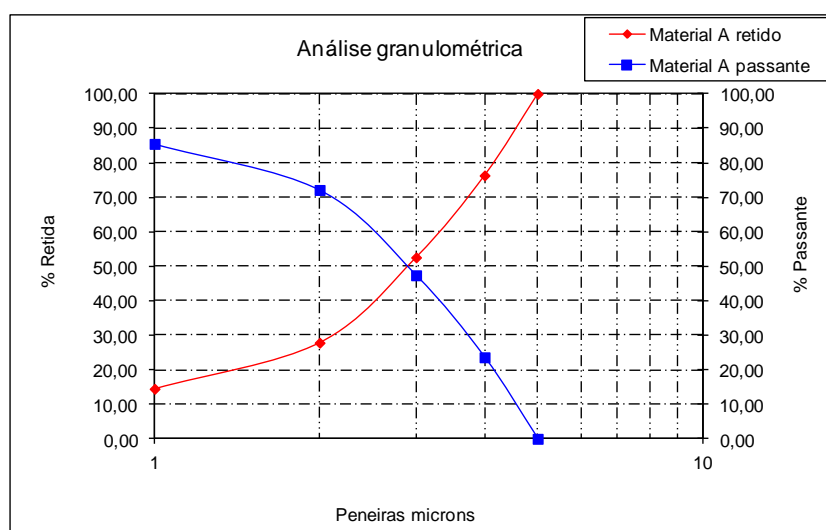
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	2,30	2,30	97,70
60	5,96	8,26	91,74
35	24,80	33,06	66,94
18	27,56	60,63	39,37
10	39,37	100,00	0,00

	Peso (gr)	(%)
P10	383,10	39,37
P18	268,20	27,56
P35	241,30	24,80
P60	58,00	5,96
P<60	22,40	2,30
973,00		



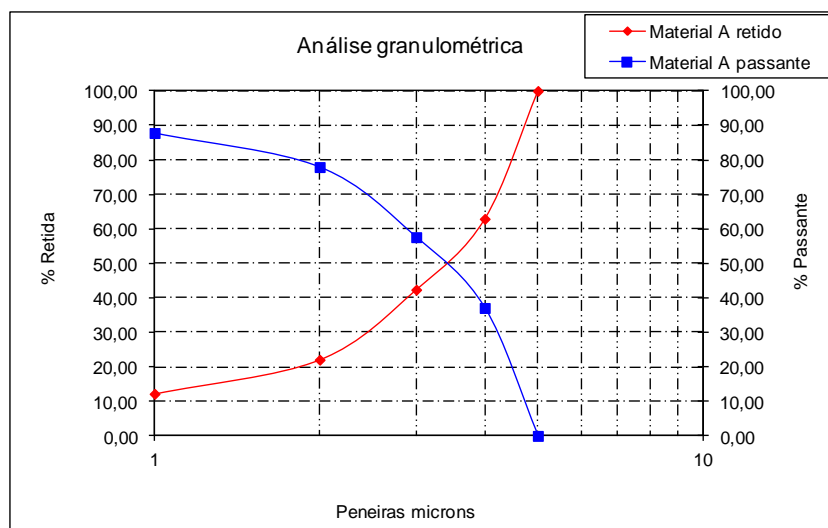
Furo 73			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	14,49	14,49	85,51
60	13,36	27,85	72,15
35	24,74	52,59	47,41
18	23,77	76,36	23,64
10	23,64	100,00	0,00

	Peso (gr)	(%)
P10	156,40	23,64
P18	157,30	23,77
P35	163,70	24,74
P60	88,40	13,36
P<60	95,90	14,49
661,70		



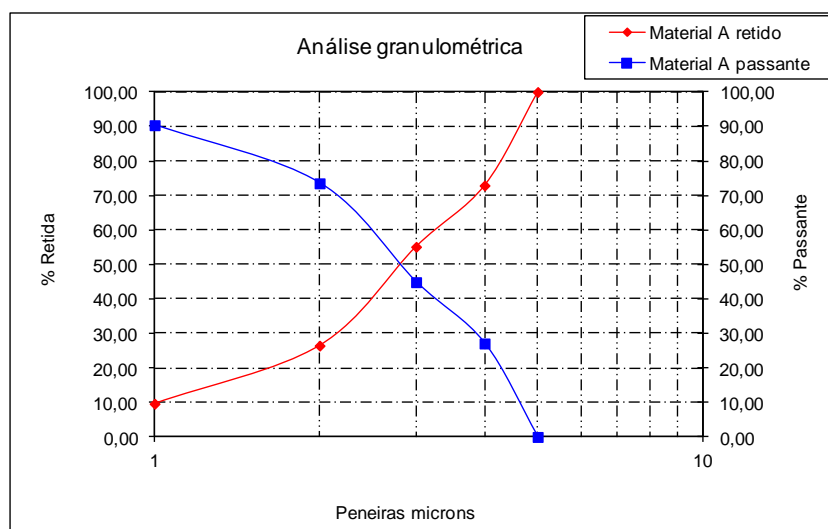
Furo 79			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	12,19	12,19	87,81
60	9,87	22,07	77,93
35	20,32	42,39	57,61
18	20,53	62,92	37,08
10	37,08	100,00	0,00

	Peso (gr)	(%)
P10	350,00	37,08
P18	193,80	20,53
P35	191,80	20,32
P60	93,20	9,87
P<60	115,10	12,19
943,90		



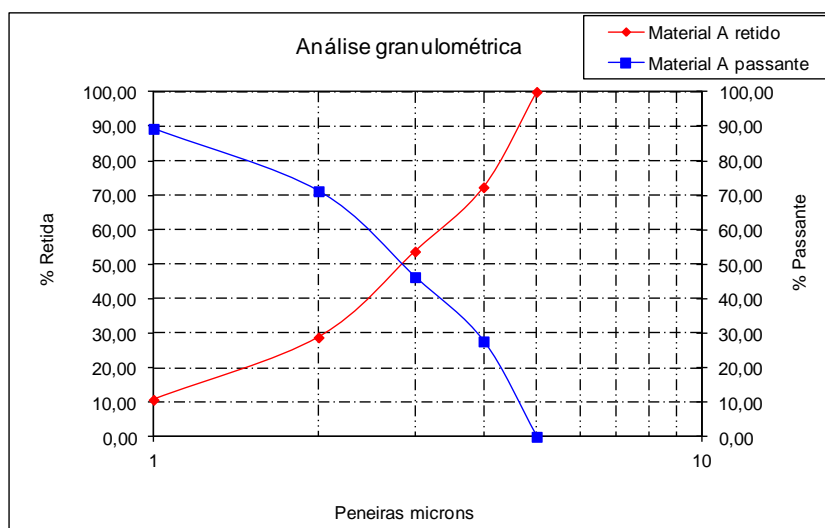
<b>Furo 81</b>			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	9,63	9,63	90,37
60	16,84	26,47	73,53
35	28,66	55,13	44,87
18	17,77	72,91	27,09
10	27,09	100,00	0,00

	<b>Peso (gr)</b>	<b>(%)</b>
P10	221,50	27,09
P18	145,30	17,77
P35	234,30	28,66
P60	137,70	16,84
P<60	78,70	9,63
817,50		



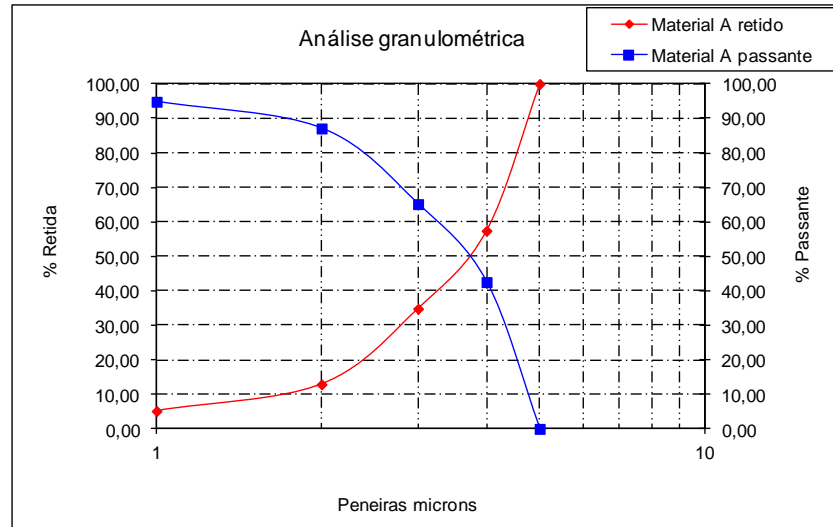
Furo 83			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	10,71	10,71	89,29
60	18,09	28,81	71,19
35	24,91	53,71	46,29
18	18,63	72,34	27,66
10	27,66	100,00	0,00

	Peso (gr)	(%)
P10	216,30	27,66
P18	145,70	18,63
P35	194,80	24,91
P60	141,50	18,09
P<60	83,80	10,71
	782,10	

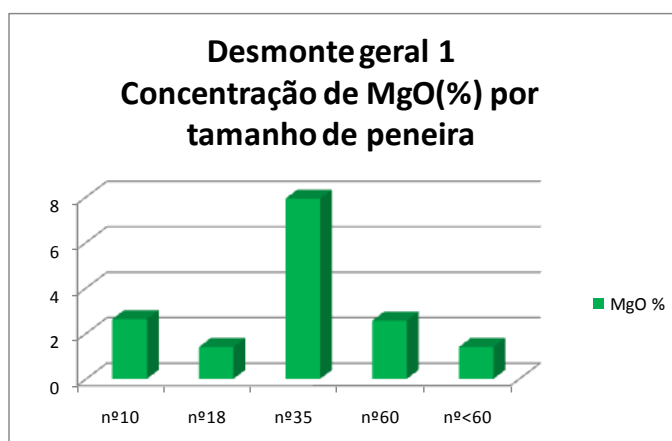
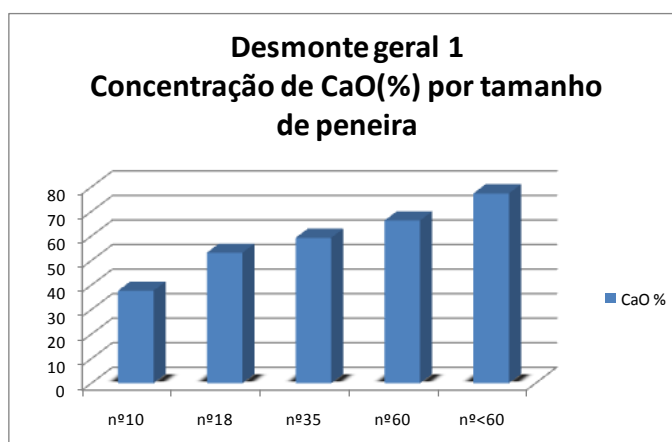


Furo 87			
Abertura (mm)	% Retida Simples	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
<60	5,16	5,16	94,84
60	7,74	12,90	87,10
35	21,93	34,84	65,16
18	22,61	57,44	42,56
10	42,56	100,00	0,00

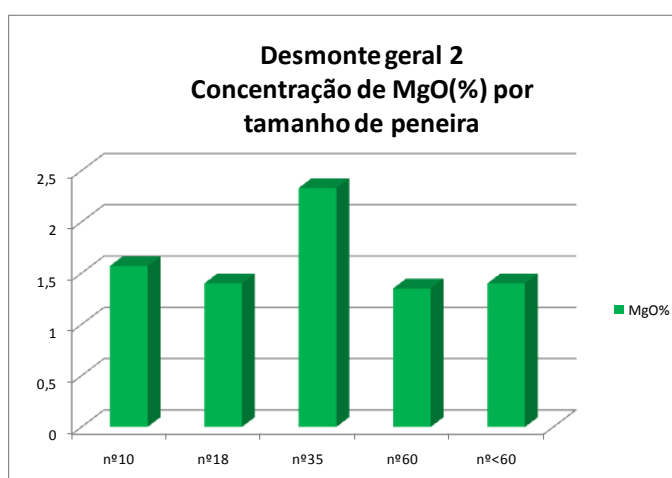
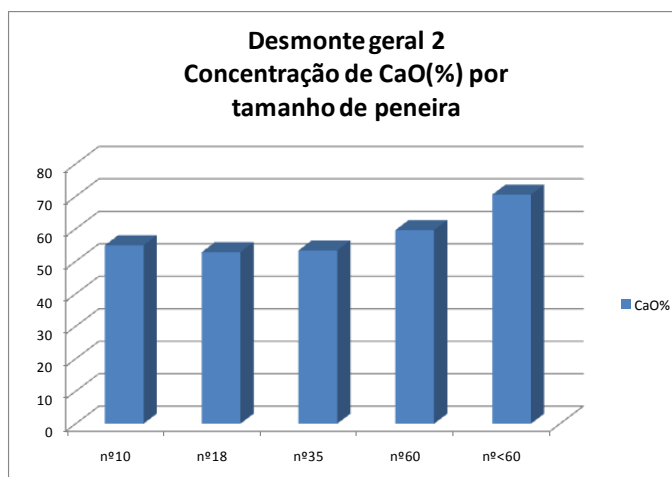
	Peso (gr)	(%)
P10	364,40	42,56
P18	193,60	22,61
P35	187,80	21,93
P60	66,30	7,74
P<60	44,20	5,16
	856,30	



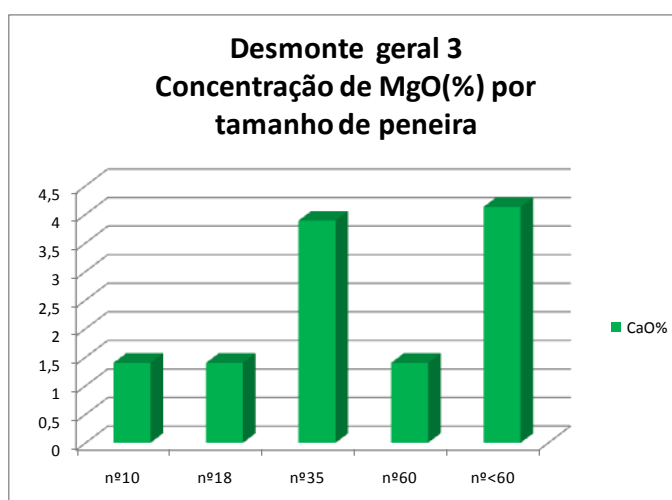
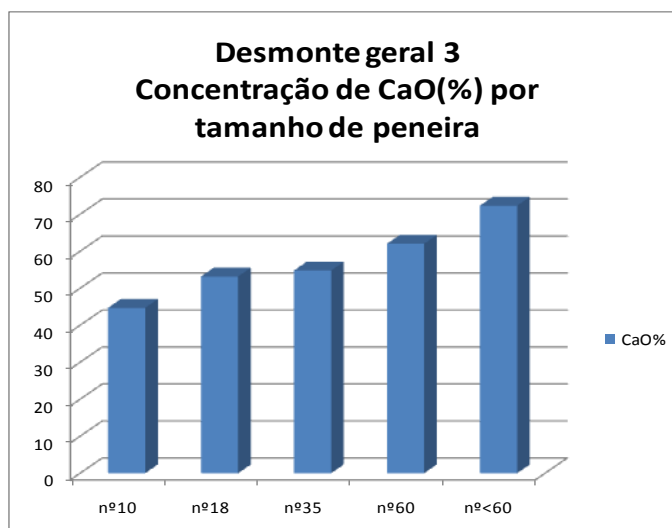
## Anexo 6 - Gráficos e o sumário estatístico dos desmontes de 1 ao 7



Teor/Desmonte	CaO	MgO
Mínimo	37,70	1,40
Máximo	77,37	7,93
Média	58,78	3,18
Desvio Padrão	14,82	2,72

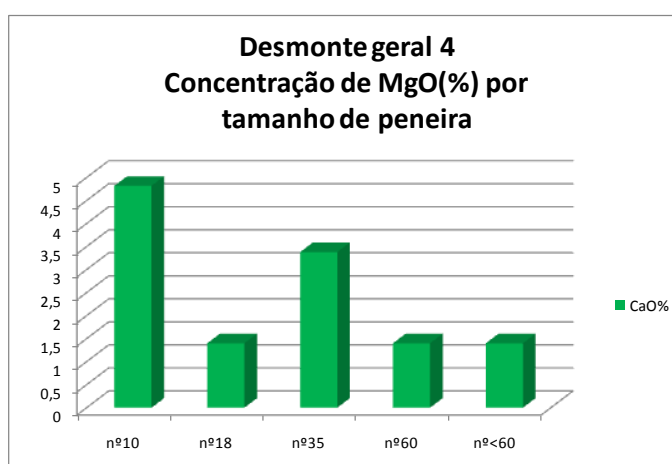
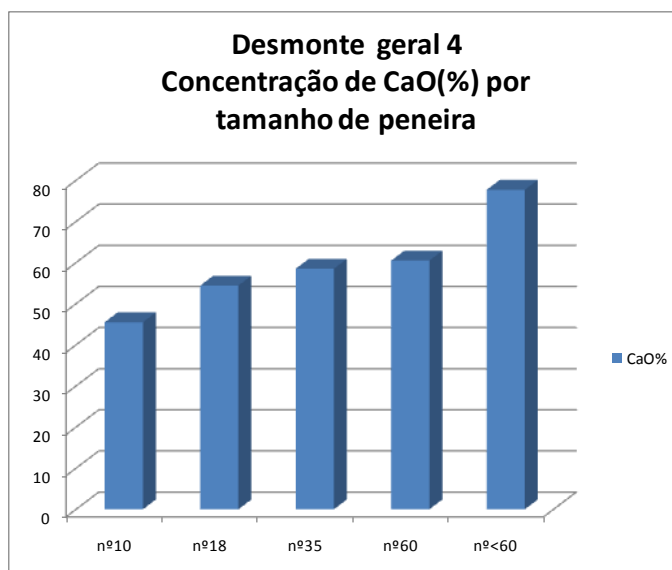


Teor/Desmonte	CaO	MgO
Mínimo	52,80	1,35
Máximo	70,53	2,33
Média	58,24	1,61
Desvio Padrão	7,37	0,41

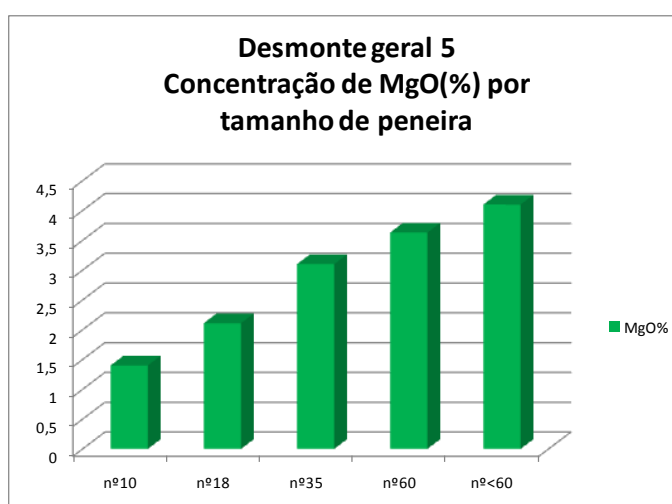
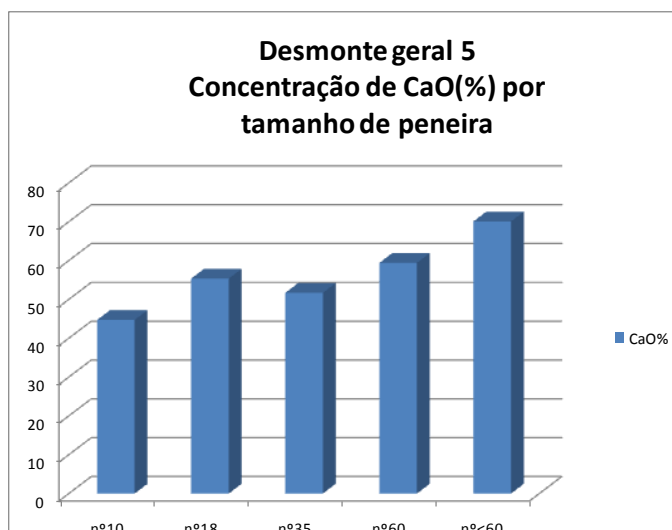


Teor/Desmonte	CaO	MgO
Mínimo	44,70	1,40
Máximo	72,33	4,13
Média	57,41	2,44
Desvio Padrão	10,37	1,43

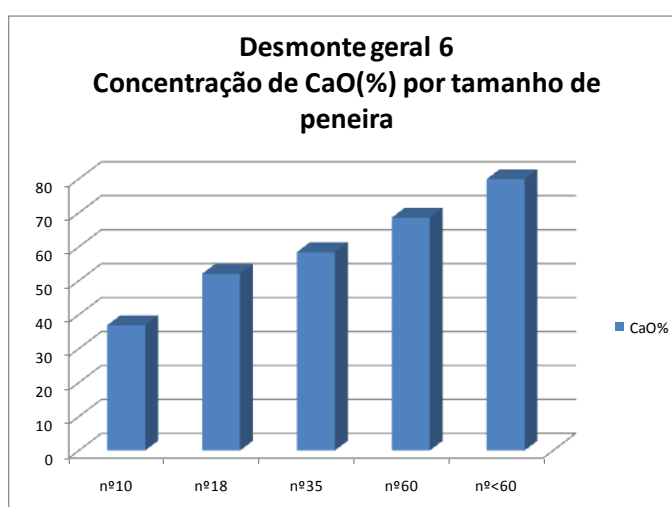
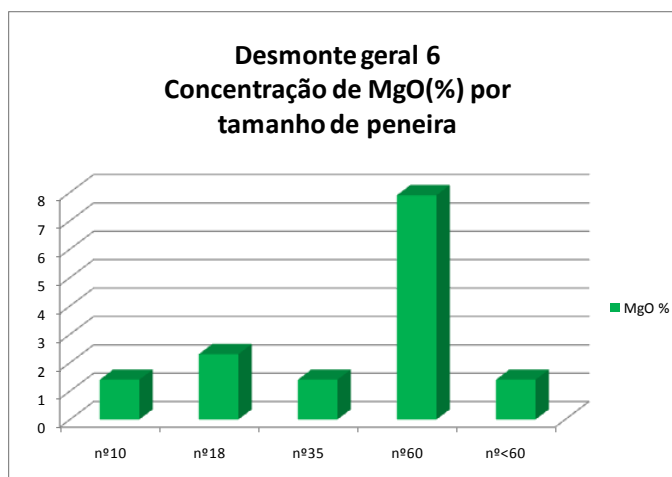




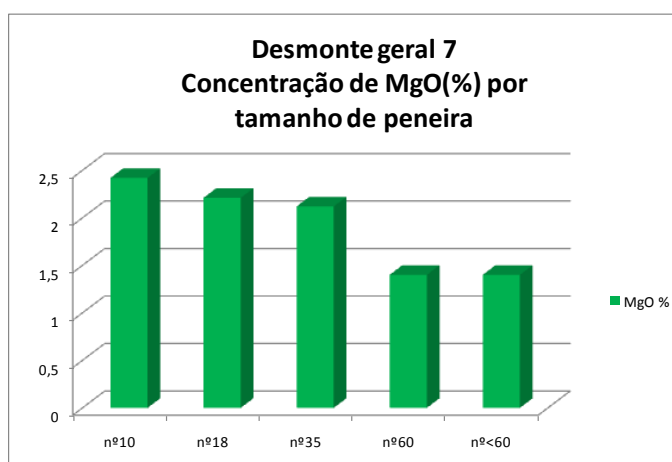
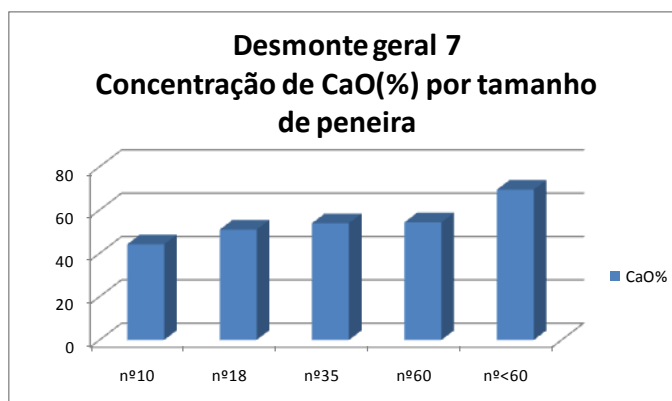
Teor/Desmonte	CaO	MgO
Mínimo	45,50	1,40
Máximo	77,70	4,82
Média	59,31	2,48
Desvio Padrão	11,78	1,56



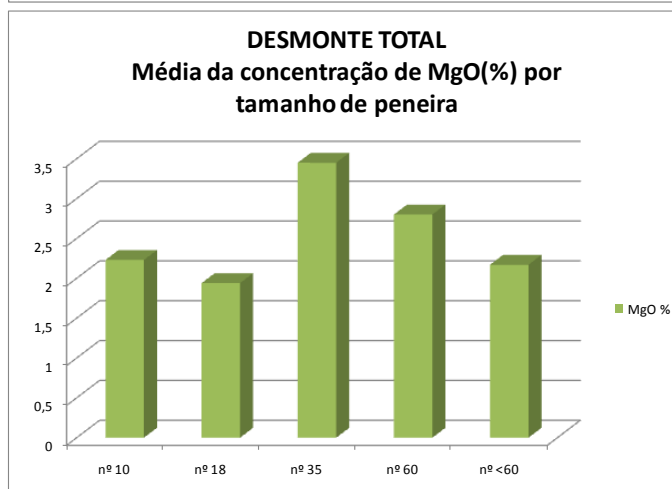
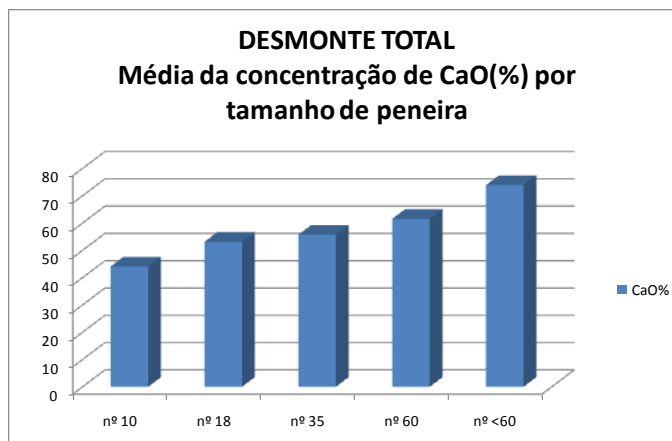
Teor/Desmonte	CaO	MgO
Mínimo	44,70	1,40
Máximo	70,08	4,10
Média	56,24	2,87
Desvio Padrão	9,44	1,10



Teor/Desmorte	CaO	MgO
Mínimo	36,90	1,40
Máximo	79,95	7,90
Média	59,19	2,88
Desvio Padrão	16,34	2,83



Teor/Desmonte	CaO	MgO
Mínimo	44,18	1,40
Máximo	69,40	2,42
Média	54,55	1,91
Desvio Padrão	9,24	0,48



Teor/Desmonte	CaO	MgO
Mínimo	44,08	1,94
Máximo	73,90	3,45
Média	57,67	2,52
Desvio Padrão	11,04	0,61