SHEILA SCHUINDT DO CARMO

Avaliação de procedimentos de preparação de amostras e rotinas de análises de
imagem automatizada por microscopia eletrônica de varredura

São Paulo
2015

SHEILA SCHUINDT DO CARMO

Avaliação de procedimentos de preparação de amostras e rotinas de análises de
imagem automatizada por microscopia eletrônica de varredura

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção de título de Mestre
em Ciências

São Paulo
2015

SHEILA SCHUINDT DO CARMO

Avaliação de procedimentos de preparação de amostras e rotinas de análises de
imagem automatizada por microscopia eletrônica de varredura

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção de título de Mestre
em Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Mineral.

Orientador:
Prof. Dr. Henrique Kahn

São Paulo
2015

RESUMO

A análise de imagens automatizada tem atualmente importante papel no setor mineral, devido à rapidez das análises e à confiabilidade dos resultados. A técnica pode ser realizada por meio de imagens adquiridas em microscópio eletrônico de varredura, geralmente associada a microanálises químicas por EDS. Estas análises podem ser realizadas em diversas etapas de um empreendimento mineiro: no auxílio à exploração, lavra (blendagens), processos de beneficiamento (associação mineral), estudos de gênese e controles de mineralização.

Essa técnica permite a análise estatística de grande número de partículas/dados, fornecendo informações de composição mineralógica, química mineral, partição de elementos, associações minerais incluindo liberação de fases de interesse, entre outros.

Este estudo investiga a aplicabilidade da análise de imagens automatizada em amostras de minério de ferro, com base em diferentes procedimentos de preparação de amostras e rotinas de análise avaliadas por meio do sistema MLA.

Um minério de ferro foi escolhido por se tratar de um minério já bastante estudado e bem documentado na bibliografia e que mostra, em geral, mineralogia e texturas simples e repetitivas facilitando a análise dos resultados obtidos com os diferentes procedimentos e rotinas aplicadas. Além disso, o minério de ferro apresenta fases minerais com significativas diferenças de peso específico, o que pode acarretar em maiores dificuldades em termos de amostragem e preparação de amostras.

Palavras-chave: análise de imagem automatizada, microscopia eletrônica de varredura, EDS, minério de ferro.

ABSTRACT

The automated image analysis has an important role in the mineral industry due to the quickly analysis and the results reliability. The technique can be applied using images from a scanning electron microscope associated usually coupled with chemical microanalysis from an EDS system. These analyses are carried out in many stages of a mining project helping mineral exploration, mining (blending), mineral processing (mineral association), genetic studies and mineralization control.

This technique allows a statistic analysis of a large numbers particles and data, providing information of mineralogical composition, mineral chemistry, elemental distribution, mineral associations, phase and spectra liberation and others.

This study sets the applicability of automated image analysis of an iron ore sample with diverse preparation procedures and analysis routines, which were evaluated by the MLA system.

An iron ore sample was chosen because it is a familiar and well-documented ore in the literature, that usually shows simple textures and mineralogy which makes easier the interpretation of results by a diversity of preparation procedures and analysis routines. Furthermore, the iron ore shows mineral phases with significant differences in specific gravity resulting in more difficulties in sampling and preparation procedures due to potential density segregation.

Keywords: automated image analysis, scanning electron microscopy, EDS, iron ore

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

	pag.
Figura 1 – Método de De Lesse para determinar a proporção volumétrica de um mineral. Modificado de JONES (1987).....	10
Figura 2 – Método de Rosival ilustrando a grade de linhas paralelas sobre a superfície da amostra. Modificado de JONES (1987).....	11
Figura 3 – Método de contagem de pontos de Glagolev e Thompson. Modificado de Jones (1987).....	12
Figura 4 – Gráfico de Van der Plas e Tobi. N=número total de pontos contados; P=porcentagem do mineral estimada por volume; curvas de linhas cheias= valores 2S; curvas de linhas tracejadas=valores 2S relativo. Exemplo: para uma contagem total de 900 pontos, tendo uma estimativa de 10% por volume de pirita, o conteúdo real de pirita está entre 8 e 12% (isto é $10 \pm 2\%$) por volume.	14
Figura 5 - Seções em uma partícula mista binária, exemplificando o erro estereológico. Modificado de Fandrich; Schneider e Gay (1998).....	16
Figura 6 - Figura esquemática mostrando a magnitude do viés estereológico como uma função da textura de partícula, com as seções (linhas retas) através de partículas liberadas e mistas de tamanho similar. Traduzido de Spencer e Sutherland (2000).	17
Figura 7 - Nível de cinza e partícula segmentada (GU, 2003).....	26
Figura 8 - Exemplo do processo de desaglomeração: (a) Imagem original de BSE (b) Depois da remoção do fundo (<i>background</i>), notando-se a presença de partículas aglomeradas. (c) Partículas do aglomerado realçadas. (d) Depois da desaglomeração, o aglomerado de partículas é dividido em 6 partículas, uma delas é realçada para exemplificar a desaglomeração (GU, 2003).	27
Figura 9 – Sumário dos modos de coletas existentes ao MEV-MLA.....	30
Figura 10 – Ilustração do fenômeno de difração de raios X segundo a lei de Bragg.	32

Figura 11 – Aspecto geral da amostra estudada.....	39
Figura 12 – Difratoograma de raios X mostrando a presença de quartzo, óxidos de ferro (hematita + magnetita) e goethita.	40
Figura 13 – Fluxograma das atividades desenvolvidas.....	42
Figura 14 - Esquema de procedimento de preparação de seção polida convencional.....	44
Figura 15 - Esquema de procedimento de preparação de seção polida transversal.	45
Figura 16 - Esquema de procedimento de preparação de seção polida transversal com carbono.....	47
Figura 17 - Esquema de procedimento de preparação de seção polida monocamada.	48
Figura 18 – Procedimento da análise mineralógica quantitativa automatizada, com os programas utilizados em cada etapa.....	50
Figura 19 – Comparação entre os diferentes tipos de preparação de seção polida com dados coletados no modo XBSE.....	51
Figura 20 – Comparação entre os resultados de mineralogia modal obtidos nos diferentes modos de coleta (XBSE x XMOD) ao MEV-MLA e de análises químicas calculada (MLA) e dosada (FRX).	52
Figura 21 – Comparação entre os resultados de grau de liberação obtidos nos diferentes modos de coleta (XBSE – 2D e XMOD – 1D) ao MEV-MLA.	53
Figura 22 – Gráficos das médias dos resultados das diferentes preparações em função das frações granulométricas para Fe, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ e P.....	63
Figura 23 – Gráficos dos resultados das médias dos diferentes modos de coleta em função das diferentes frações granulométricas para o Fe.	69
Figura 24 – Gráficos dos resultados das médias dos diferentes modos de coleta em função das diferentes frações granulométricas para o SiO ₂	69
Figura 25 – Gráficos dos resultados das médias dos diferentes modos de coleta em função das diferentes frações granulométricas para o Al ₂ O ₃	70

Figura 26 – Gráficos dos resultados das médias dos diferentes modos de coleta em função das diferentes frações granulométricas para o P.	70
Figura 27 – Erro observado em partícula de quartzo na coleta XMOD.	74
Figura 28 – Gráficos dos resultados de liberação de óxi-hidróxidos de ferro liberados para os modos de coleta XBSE e XMOD – valores médios por fração granulométrica.	75
Figura 29 – Gráficos dos resultados liberação de quartzo liberadas para os modos de coleta XBSE e XMOD – valores médios por fração granulométrica.	76
Figura 30 – Gráficos de dispersão entre os resultados de liberação de oxi-hidróxidos de ferro e de quartzo para a seção monocamada - modo de coleta XBSE e XMOD.	78
Figura 31 – Gráficos de dispersão entre os resultados de liberação de oxi-hidróxidos de ferro e de quartzo para a seção transversal com carbono - modo de coleta XBSE e XMOD.	78

LISTA DE TABELAS

	pag.
Tabela 1 - Composição química da amostra estudada - Iron ore 3 (teores dosados)	39
Tabela 2 – Quantidade de seções polidas confeccionadas.	43
Tabela 3 – Composição química por fração granulométrica para 3 alíquotas.....	54
Tabela 4 – Fatores da equação de Pitard (PITARD, 1993)	56
Tabela 5 – Valores de α usados para os cálculos	56
Tabela 6 – Resultados do cálculo do erro fundamental para as seções monocamada, transversal e transversal com carbono (base % Fe - hematita).....	57
Tabela 7 – Composição química por fração granulométrica – Seção polida convencional	59
Tabela 8 – Composição química por fração granulométrica – Seção polida transversal	60
Tabela 9 – Composição química por fração granulométrica – Seção polida transversal com carbono. Modo de coleta XBSE	61
Tabela 10 – Composição química por fração granulométrica – Seção polida monocamada	62
Tabela 11 – Significâncias (p-values) da ANOVA fatorial.	64
Tabela 12 – Sumário dos dados estatísticos gerados a partir da análise de teores calculados por MLA para distintos tipos de preparação de seções polidas- Teste Tukey e Games-Howell.....	65
Tabela 13 – Composição química por fração granulométrica – Seção polida transversal com carbono. Modos de coleta XBSE e XMOD	67
Tabela 14 – Composição química por fração granulométrica – Seção polida monocamada	68
Tabela 15 – Resumo das significâncias (p-values) da ANOVA fatorial.	71

Tabela 16 – Sumário dos dados estatísticos gerados – Teste-t e Teste-t adaptado	72
Tabela 17 – Dados de graus de liberação (GL) por fração granulométrica – Seção polida monocamada	76
Tabela 18 – Dados de graus de liberação (GL) por fração granulométrica – Seção polida transversal com carbono	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1D	Uma dimensão
2D	Duas dimensões
3D	Três dimensões
ANOVA	Análise de variância (<i>Analysis of variance</i>)
AQ	Análise química
BIF	Formação ferrífera bandada (<i>banded iron-formations</i>)
BSE	Elétrons retroespalhados (<i>backscattered electrons</i>)
CSIRO	<i>Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization</i>
Dmax	Diâmetro máximo
Dmin	Diâmetro mínimo
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectrômetro por dispersão de energia (<i>energy dispersive spectrometer</i>)
FRX	Fluorescência de raios X
FEG	Microscópio eletrônico de varredura de efeito de campo (<i>field emission electron gun</i>)
FSE	Erro fundamental de amostragem de Gy
GXMAP	<i>Ford analysis or grain-based X-ray mapping</i>
LCT	Laboratório de Caracterização Tecnológica
MEV	Microscópio/microscopia eletrônico(a) de varredura
MLA	<i>Mineral Liberation Analyser (software system)</i>
MO	Microscopia óptica
MSA	Sistema de medição

PAN-ICSD	PANalytical <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
PF	Perda ao fogo
QEMSCAN	<i>Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning Electron Microscopy</i>
RPS	<i>Rare phase search</i>
SXBSE	<i>Super extended BSE liberation analysis</i>
SDD	<i>Silicon drift detector</i>
SE	Elétrons secundários (<i>secondary electrons</i>)
SPL	<i>Sparse phase liberation analysis</i>
SXBSE	<i>Latti analysis</i>
TIMA	TESCAN <i>Integrated Mineral Analyzer</i>
XBSE	<i>Extended BSE liberation analysis</i>
XMOD	<i>X-ray modal analysis</i>
WD	Distância de trabalho (<i>working distance</i>)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	2
1.2 Relevância e justificativa do estudo.....	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Minério de ferro	4
2.2 Aspectos geológicos dos depósitos de minério de ferro.....	4
2.2.1 Formações ferríferas bandadas (BIF – Banded iron formations)	4
2.2.2 Minérios de ferro oolíticos ou ironstone	6
2.2.3 Depósitos tipo bog ore	6
2.3 Beneficiamento de minério de ferro.....	7
2.4 Caracterização tecnológica	8
2.5 Análise de imagens	9
2.5.1 Erros em análise de imagens.....	13
2.5.2 Discriminação de minerais por análise de imagens	17
2.6 Microscopia eletrônica de varredura.....	18
2.7 Análise de imagens por feixe de elétrons.....	19
2.8 Preparação de amostras para análise de imagens por feixe de elétrons.....	20
2.9 Mineralogia quantitativa automatizada	22
2.10 MLA - aspectos gerais.....	25
2.10.1 Rotinas de análises do MLA.....	27
2.11 Técnicas analíticas complementares.....	30
2.11.1 Espectrometria por fluorescência de raios X.....	30
2.11.2 Difração de raios X.....	31
2.12 Estatística	32

2.12.1	ANOVA (Analysis of variance)	32
2.12.2	ANOVA fatorial.....	32
2.12.3	Testes de comparação de médias	33
2.12.4	Teste - T.....	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1	Amostra estudada	39
3.2	Procedimentos adotados	40
3.2.1	Montagem de seções polidas.....	42
3.2.2	Procedimentos da análise mineralógica quantitativa automatizada ...	49
3.3	Comparações realizadas para os procedimentos de análise estatística	50
4	RESULTADOS	54
4.1	Composição química por FRX.....	54
4.2	Validação do plano de amostragem	55
4.2.1	Avaliação da segregação da amostra	55
4.2.2	Erro fundamental da amostragem.....	55
4.3	Comparações estatísticas	58
4.3.1	Comparação I → Comparação entre os quatro tipos de preparação utilizando dados de composição química calculada (MLA - base análise modal).....	58
4.3.2	Comparação II → Comparação entre diferentes modos de coleta ao MEV-MLA (XBSE x XMOD)	66
4.3.3	Comparação III → Comparação entre os resultados de grau de liberação gerados por diferentes modos de coleta ao MEV-MLA (XBSE x XMOD).....	73
5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	79
6	CONCLUSÕES.....	80

6.1	Sugestões de trabalhos complementares	81
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

ANEXO

ANEXO 1 – Dados de grau de liberação (GL) por fração granulométrica

APÊNDICES

APÊNDICE 1 – Ilustração do procedimento de confecção de seções polidas

APÊNDICE 2 – Coleta e processamento dos dados através do sistema MLA

APÊNDICE 3 – Parâmetros utilizados na coleta

APÊNDICE 4 – Composição química das fases minerais

APÊNDICE 5 – Dados de mineralogia modal obtidos ao MEV – MLA (modo XBSE)

APÊNDICE 6 – Dados de mineralogia modal obtidos ao MEV – MLA (modo XMOD)

APÊNDICE 7 – Condições de coleta

APÊNDICE 8 – Dados obtidos

APÊNDICE 9 – Resultados da ANOVA

1. INTRODUÇÃO

No setor mineral a análise de imagens automatizada é uma ferramenta poderosa que permite ao usuário obter informações de forma e distribuição de tamanho de partículas, relações texturais, associações minerais e proporções de fases em amostras de material particulado e/ou fragmentos de rochas. O método fornece dados estatisticamente robustos, visto a grande quantidade de medidas realizadas em curto espaço de tempo (menor tempo → menor custo), proporcionando um relato mineralógico bastante preciso (PETRUK, 1989; SUTHERLAND; GOTTLIEB, 1991; KAHN; MANO; TASSINARI, 2002; FANDRICH et al., 2007).

O método mais difundido e de larga aplicação refere-se à análise de imagens conjugada à microscopia eletrônica de varredura (MEV), geralmente associada à coleta simultânea de informações de composições químicas adquiridas por espectrometria por dispersão de energia (EDS), além da microscopia óptica de luz refletida.

Ao MEV as fases minerais presentes nas amostras estudadas são diferenciadas e identificadas com base nos diferentes níveis de cinza das imagens e com as informações de composição química adquiridas por EDS. Para cada nível de cinza de cada partícula mineral é coletado um espectro de EDS que é armazenado para, posteriormente, ser comparado a uma biblioteca de espectros de forma a identificar cada espécie mineral presente na amostra.

Uma vez identificadas as fases presentes, cada qual com sua respectiva composição química e peso específico, a imagem digital de cada amostra é processada por ferramentas de análise estereológica, gerando dados de composição mineralógica, partição de elementos químicos, associações minerais e grau de liberação, entre outros.

No presente trabalho, foi utilizado o software de análise de imagens automatizada, MLA (*Mineral Liberation Analyser*) no estudo de amostras de minério de ferro gerando resultados quantitativos de mineralogia e associações minerais (grau de liberação). Foram avaliados comparativamente quatro procedimentos distintos de confecção de blocos de seções polidas (seção polida convencional, monocamada, transversal e

transversal com carbono) e dois modos distintos de coleta de dados no sistema MLA. Os resultados obtidos foram comparados com resultados de análises químicas e, para os procedimentos de preparação com menores desvios ou segregação de fases, foi também avaliado se há diferença estatisticamente significativa entre eles.

Deve-se ressaltar que um dos métodos de preparação (seção polida monocamada), tal como é descrito neste trabalho, é exclusivo do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Esta preparação desenvolvida pelo LCT vem apresentando resultados satisfatórios, sendo um dos objetivos deste trabalho avaliar e validar este tipo de preparação.

1.1 Objetivos

Este trabalho visa à comparação de diferentes formas de preparação de amostras e rotinas para a análise de imagem automatizada por microscopia eletrônica de varredura de amostras de minério de ferro.

O minério de ferro foi escolhido por apresentar fases minerais com significativas diferenças de peso específico (hematita, magnetita e quartzo), fato que proporciona elevado potencial de segregação na etapa de preparação e montagem de blocos de seções polidas.

Neste trabalho foram testados quatro tipos de montagens dos blocos de seções polidas: seção polida convencional (multicamada), seção polida monocamada, seção polida transversal e seção polida transversal com carbono. Já as análises foram efetuadas segundo rotinas de medidas por área (modo XBSE) e linear (modo XMOD).

Pretende-se assim, avaliar as diferenças existentes entre os procedimentos de preparação de amostras e também entre diferentes rotinas de coleta ao MEV - MLA para amostras com fases minerais com pesos específicos bastante distintos. E indicar preparação de amostra é mais indicada para o minério de ferro.

1.2 Relevância e justificativa do estudo

A análise de imagens automatizada tem atualmente importante papel no setor mineral, devido à robustez estatística dos resultados e à rapidez das análises. A técnica,

geralmente associada com microanálises químicas por EDS, pode ser utilizada em diversas fases e etapas de um empreendimento mineiro: auxílio à exploração, lavra (blendagens), processos de beneficiamento (associação mineral), estudos de gênese e controles de mineralização e geometalurgia (SUTHERLAND; GOTTLIEB, 1991; FANDRICH et al., 2007).

Há diversos estudos da aplicabilidade de sistemas de análise de imagens automatizados em amostras de minério de ferro, que seguem diferentes metodologias. Na bibliografia faltam estudos que indiquem se há semelhança estatística entre os dados gerados em diferentes tipos de preparação de amostras (seções polidas para microscopia eletrônica de varredura) e modos de coleta.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Minério de ferro

O recurso mineral metálico extraído em maior volume da crosta da Terra é o minério de ferro (DAMASCENO, 2007). Suas reservas mundiais são da ordem de 170 bilhões de toneladas, sendo 29,6 bilhões de toneladas de reservas brasileiras (com um teor médio de 52,9% de ferro), localizadas, em sua quase totalidade, nos Estados de Minas Gerais (79,7% das reservas e teor médio de 51,4% de Fe), Mato Grosso do Sul (9,9% e teor médio de 55,0%) e Pará (9,1% e teor médio de 67,0%) (JESUS, 2012).

2.2 Aspectos geológicos dos depósitos de minério de ferro

Os depósitos de minério de ferro ocorrem em diversos ambientes geológicos, propiciando a ocorrência de depósitos em diversos territórios (DAMASCENO, 2007; ROBERTO, 2010).

Em termos de textura, morfologia e mineralogia, há três tipos principais de minérios de ferro. Os três tipos, em ordem de importância decrescente, são: formações ferríferas bandadas, normalmente referenciada pela sigla BIF (*banded iron-formations*), depósitos oolíticos (*ironstone*) e depósitos de ferro *bog ore* (ROBB, 2005).

2.2.1 Formações ferríferas bandadas (BIF – *Banded iron formations*)

As formações ferríferas bandadas representam a mais importante fonte mundial de minério de ferro e superam em muito os depósitos do tipo “*ironstone*” e “*bog ore*” em termos de reservas e produção total.

Enquanto o *ironstone* ocorre predominantemente em sequências de rochas Fanerozóicas, as BIF's são muito mais antigas, sendo formadas em basicamente três períodos entre o Arqueano e o Proterozóico: 3500-3000 Ma, 2500-2000 Ma e 1000-500 Ma (ROBB, 2005). A restrição das BIF's no Pré-cambriano e a ausência de homólogos atuais favorecem a ideia de que as BIF's originaram-se em condições sensivelmente diferentes daquelas dos depósitos mais recentes (BASTA et al., 2011).

As formações ferríferas bandadas (BIF's) são provenientes de sedimentação química, que ocorreu em finas camadas ou estratificações, contendo 15% ou mais de ferro de

origem sedimentar, com ocorrência comum de sedimentação química de sílica (*chert*) (JAMES, 1954; BASTA et al., 2011).

A característica principal das BIF's é a presença de camadas ricas em ferro alternadas com camadas ricas em sílica. Hematita e magnetita dominam as camadas ricas em ferro, muitas vezes acompanhadas por outros óxidos metálicos, além de sulfetos, tais como calcopirita, pirita e ilmenita. Quantidades variáveis de fases minerais carbonáticas, tais como dolomita, ankerita e siderita, podem ou não estar presentes em ambas as camadas (ricas em ferro e ricas em sílex) (JAMES, 1983; HARNMEIJER, 2003; ROBERTO, 2010).

As BIF's são agrupadas em três classes que ocorrem em diferentes ambientes tectônicos e são referidas como: tipo Algoma, tipo Lago Superior e tipo Rapitan.

As BIF's tipo Algoma estão associadas com arcos vulcânicos e são normalmente encontradas em "*greenstone belts*" arqueanos. Estes depósitos tendem a ser relativamente pequenos.

A maioria das BIF's tipo Lago Superior estão localizadas nas plataformas continentais estáveis e foram depositadas principalmente em épocas Paleoproterozóicas (ROBB, 2005). Elas representam, de longe, a categoria mais importante de depósitos de minério de ferro e a maioria dos principais distritos de ferro atualmente produtores de minério, do mundo, encontram-se nesta categoria (ROBB, 2005; ROBERTO, 2010). Exemplos desses depósitos incluem a Bacia Hamersley na Austrália Ocidental, a Bacia do Transvaal na África do Sul e o Quadrilátero Ferrífero e Carajás no Brasil.

Finalmente, os depósitos do tipo Rapitan representam uma ocorrência bastante inusitada de minérios de ferro, associados a sedimentos glaciogênicos, formados durante as grandes eras glaciais Neoproterozóicas. A ocorrência tipo desse depósito é o Grupo Rapitan nas montanhas de McKenzie, noroeste do Canadá (ROBB, 2005).

As formações ferríferas bandadas tipo Lago Superior e Algoma ocorrem nas fácies óxido, silicato, carbonato e sulfeto. Os minerais de minério, na fácies óxido, são a magnetita e a hematita, sendo a fácies óxido a mais importante em volume e em valor associado.

Quando metamorvisada, a fácies óxido transforma-se no denominado itabirito (BIONDI, 2003). Este termo refere-se à formação ferrífera de fácies óxido, laminada e metamorvisada, na qual as bandas de chert ou jaspe originais foram recristalizadas em quartzo granular, macroscopicamente distinguível, e na qual o ferro está presente como hematita, magnetita ou martita (DERBY, 1910; DORR, 1964).

O enriquecimento supergênico seguido por metamorfismo é a explicação mais citada para a gênese de minério de ferro com alto teor de hematita (MORRIS, 1980).

2.2.2 Minérios de ferro oolíticos ou ironstone

Depósitos do tipo *ironstones* possuem tipicamente idade Fanerozóica. São depósitos com ocorrência considerável, sendo comumente referidos como minette ou minério de Lorraine por se tratarem de ocorrências bem conhecidas (ROBB, 2005).

Ironstones formam-se em ambientes marinhos rasos e deltáicos; tipicamente contêm goethita e hematita, que foram “enroladas” em forma de oólitos ou pellets, sugerindo a ação da abrasão mecânica (ROBB, 2005). Os oólitos consistem de hematita, goethita, siderita, ou chamosita, com ou sem sílica amorfa ou calcita (GUILBERT; PARK, 1986).

2.2.3 Depósitos tipo bog ore

Depósitos de minério de ferro do tipo *bog ore* são formados principalmente em lagos e pântanos das regiões de tundra glacial do hemisfério norte, como o norte do Canadá e Escandinávia. Os depósitos são tipicamente pequenos e delgados e compreendendo concentrações de goethita e limonita (hidróxidos de Fe), associados a xistos ricos em material orgânico. São depósitos formados no passado geológico recente (ROBB, 2005; RZEPA; BAJDA; RATAJCZAK, 2009), cujo mecanismo de concentração principal de ferro está relacionado com a ocorrência do ferro em duas valências, a saber, Fe^{2+} (o íon ferroso), que é geralmente solúvel em águas de superfície, e Fe^{3+} (o íon férrico) que é insolúvel e precipita a partir da solução de superfície. A concentração de ferro ocorre quando as soluções aquosas contendo Fe^{2+} instáveis, num ambiente relativamente redutor, são oxidadas, com a subsequente formação e precipitação de Fe^{3+} na forma de limonita e goethita (ROBB, 2005). O

clima úmido favorece a mobilidade e lixiviação do ferro, que é transportado através do fluxo de águas subterrâneas de uma área de maior captação em bacias sedimentares (KACZOREK; SOMMER, 2003).

2.3 Beneficiamento de minério de ferro

A maioria dos minérios de ferro ocorre em formações compostas de minerais de ferro maciços e disseminadas. Algumas formações são de alta qualidade e contêm minérios que requerem apenas uma adequação granulométrica para serem transportados e comercializados, mas a maioria deles contém quantidades significativas de outros minerais associados, preferencialmente portadores de silício, e precisam ser processados para a obtenção de um concentrado de minerais de ferro ou pellets (ROCHA, 2008).

Os principais minerais de minérios de ferro são a hematita – Fe_2O_3 (69,9% Fe) e a magnetita – Fe_3O_4 (72,4% Fe). Outros constituintes do minério são o quartzo, a goethita – $\text{FeO}(\text{OH})$ (62,8% Fe), que pode estar presente como grãos finos ou como massas botroidais, além de siderita, pirita e pequenas quantidades de ilmenita, assim como traços de apatita e zircão. O principal silicato é o quartzo, embora uma gama de outros silicatos também possa estar presente (PETRUK, 2000).

A presença de goethita, associada ao concentrado, faz com que o teor de Fe diminua substancialmente, ao mesmo tempo em que os níveis de sílica, alumina e fósforo podem ser enriquecidos, sendo estes críticos para as especificações metalúrgicas. Além disso, estudos recentes demonstram que a presença de goethita gera alterações no comportamento do minério nas etapas de processamento mineral, especialmente na flotação e nas etapas de aglomeração de pelotas (COUTO, 2009; COUTO et al., 2010), bem como na resistência destas.

No processamento do minério para fins metalúrgicos, a hematita e a magnetita são geralmente recuperadas por meio de técnicas de processamento gravitacionais e magnéticas e por flotação (PETRUK, 2000). A escolha do processo, no minério de ferro, é função da granulometria do material e de suas associações minerais.

A lavra começa com a remoção do material por meio de equipamentos de escavação, que deposita o material em caminhões de grande porte, que por sua vez alimentam

as usinas de beneficiamento. Já no processamento o material passa por classificação granulométrica em peneiras, que separam as partículas maiores, que vão para britagem e, posteriormente, retornam para nova classificação; enquanto as partículas menores seguem para diferentes processos. As partículas menores que 32 mm e maiores que 6,35 mm são denominadas de *lump* ou produto granulado e seguem para utilização em fornos. Já o produto menor que 6,35 mm e maior que 1,0 mm (o *sinter feed grosso*), se impuro, é concentrado por meio de processos magnéticos ou gravimétricos (a depender das associações minerais) mantendo as fases magnéticas ou pesadas e descartando as demais (rejeito); se puro, é empregado na alimentação de alto-fornos.

Já a fração menor que 1,0 mm e maior que 0,15 mm pode ser processada, de forma semelhante, para a geração do produto *sinter feed* fino ou cominuída e concentrada por meio de flotação (assim como a fração passante em 0,15 mm) para produção do *pellet feed* (material abaixo de 0,15 mm).

2.4 Caracterização tecnológica

Segundo Sant'Agostino e Kahn (1997) a caracterização tecnológica é uma expressão aplicada num sentido amplo para o estudo de minérios e recursos minerais para os quais se vislumbra o aproveitamento de um mineral. A caracterização tecnológica surgiu como uma nova forma de abordagem dos estudos aplicados ao desenvolvimento de alternativas de processos para o aproveitamento mineral (KAHN, 1999).

A caracterização tecnológica compreende o processo de descrição e quantificação da composição mineralógica, tamanho e forma dos grãos, associações minerais, grau de liberação, entre outros, de um material. A determinação destes parâmetros é fundamental para o aproveitamento de um recurso mineral, pois fornece informações sobre o potencial de recuperação do material, além de predizer a resposta do material frente aos processos de beneficiamento (NEUMANN; SCHNEIDER; ALCOVER NETO, 2004; SAMPAIO; TAVARES, 2005). Os resultados destes estudos também podem ser empregados para auxiliar na otimização de processos de beneficiamento já implantados.

As técnicas tradicionais de caracterização tecnológica compreendem processos relativamente lentos e trabalhosos, que envolvem análises granulométricas e químicas, separações minerais, difração de raios X, microscopia óptica (MO) e/ou eletrônica de varredura (MEV) (KAHN et al., 2008). Muitos trabalhos descrevem procedimentos adotados nesse tipo de estudo, já que estes variam de acordo com o tipo de minério e com os objetivos da caracterização (JONES, 1987; SANT'AGOSTINO; KAHN, 1997; PETRUK, 2000; NEUMANN; SCHNEIDER; ALCOVER NETO, 2004).

Nas duas últimas décadas a caracterização de materiais geológicos passou a contar com ferramentas de quantificação mineralógica automatizada, na qual são utilizadas técnicas de análise de imagens integradas à microscopia eletrônica de varredura e microanálise por EDS. Estas técnicas são discutidas adiante.

2.5 Análise de imagens

A análise de imagem refere-se à família das técnicas que se relacionam com a extração de informações quantitativas de imagens (FORTEY, 1995). Está relacionada com a medição de características geométricas que são expostas em imagens bidimensionais. Em estudos mineralógicos estas imagens são frequentemente oriundas de planos de corte de amostras de rocha, ou de seções de partículas minerais (JONES, 1987).

Sua origem, nas ciências da Terra, remonta do interesse nas propriedades geométricas de rochas e minerais, tais como tamanho, forma, proporção dos minerais na rocha e/ou de grãos em partículas e textura.

Anteriormente, mineralogistas somente conseguiam obter dados qualitativos de seções de rocha e/ou minerais. O primeiro registro do uso da técnica de análise de imagem quantitativa remonta a meados de 1848. De Lesse, mineralogista francês, estabeleceu a proporção volumétrica de um mineral em uma rocha, medindo a área ocupada por este mineral. Em seu experimento, estabeleceu as proporções volumétricas de um mineral selecionado dentro de uma rocha, medindo a área ocupada por esse mineral em uma seção de corte aleatório através dessa rocha. Traçou os contornos de todos os grãos do mineral selecionado, em um pedaço de

pano oleado, que era da mesma área da superfície da amostra; colocou então o pano oleado em uma folha de estanho (com peso conhecido), do mesmo tamanho, e as peças que representavam o mineral selecionado foram cortadas com tesoura e pesadas (P_P) (JONES, 1987).

De Lesse concluiu que dividindo o peso dos pedaços da folha de estanho, que representavam o mineral selecionado, com o peso total da folha, teria uma boa estimativa da proporção em área (A_A) do referido mineral sobre a superfície medida. A grande genialidade de De Lesse foi assumir que a proporção em área (A_A) deste mineral era equivalente à proporção volumétrica do mesmo (V_V). A Figura 1 ilustra o experimento de De Lesse.

Figura 1 – Método de De Lesse para determinar a proporção volumétrica de um mineral. Modificado de JONES (1987).

Já em 1898, Rosival desenvolveu um método mais simples para medir as proporções volumétricas considerando a medida de linhas de intersecção nos minerais, em vez de áreas (JONES, 1987) – intercepto linear.

Para tanto, um fragmento de rocha é seccionado e coberto por uma grade de linhas paralelas (Figura 2), sendo que a proporção do comprimento total dessas linhas que passam sobre um mineral específico (L_a), sobre o comprimento total da linha (L_t)

fornece a relação linear (La/Lt) do mineral. Rosival concluiu que a relação linear de um mineral é numericamente equivalente à proporção volumétrica (Vv) da amostra (JONES, 1987).

Figura 2 – Método de Rosival ilustrando a grade de linhas paralelas sobre a superfície da amostra. Modificado de JONES (1987).

Já em 1930, Glagolev e Thompson desenvolveram, concomitantemente, um método semelhante ao de Rosival. Porém, o método de Glagolev-Thompson ao invés de medir o comprimento das linhas que intercepta o mineral, considera o número de pontos que ocorrem nas intersecções de dois conjuntos de linhas paralelas, fixadas em ângulos retos uma para com a outra, que interceptam o mineral selecionado. A quantidade de pontos da intersecção da grade que cai sobre o mineral selecionado (Pa), dividida pela quantidade total de pontos de intersecção da grade (Pt) é equivalente à razão volumétrica do referido mineral na amostra (Vv). O método desenvolvido por Glagolev e Thompson recebeu a denominação de “contagem de pontos” (*Point counts*) (JONES, 1987). A Figura 3 ilustra esse método; nela observa-se uma grade de 6x6 linhas desenhadas sobre a seção da amostra, na qual o mineral de interesse é o mineral **a**; o total de pontos de intersecção (Pt) da grade é 36, e o total de pontos de intersecção da grade que interceptam o mineral **a** (Pa) é 9. Sendo assim, o volume ocupado pelo mineral **a** (V_A) é igual a Pa/Pt que é 0,25.

Figura 3 – Método de contagem de pontos de Glagolev e Thompson. Modificado de Jones (1987).

Os métodos acima citados são lentos e altamente dependentes da habilidade do analista, inviabilizando sua aplicação em larga escala. Estas técnicas manuais dependem da precisão e conhecimento do operador e erros podem tornar-se frequentes com o aumento da fadiga. Isso aumenta o custo de análise e as chances de erros analíticos. Para reduzir a possibilidade de erro humano e aumentar a velocidade de análise, técnicas assistidas ou automatizadas de análise de imagens vêm sendo cada vez mais empregadas na indústria mineral. A automação permite que a análise seja realizada em menor tempo, além de aumentar significativamente o número de partículas examinadas, elevando, assim, a representatividade estatística (GOODALL; SCALES, 2007).

Todos os sistemas de análise de imagens analisam superfícies 2D que foram derivadas de seções de espécimes 3D. A aquisição de dados 3D a partir de superfícies 2D é realizada pela estereologia (JONES, 1987).

A estereologia é o estudo de estruturas tridimensionais, por meio da avaliação de imagens bidimensionais (RUSS, 1986). É uma técnica que permite a análise de imagens não apenas em duas dimensões (2D), considerando como parâmetros comprimento e largura, mas também em três dimensões (3D), onde leva em conta a

profundidade. Trata-se de uma técnica que utiliza amostras sistemáticas e aleatórias para fornecer dados quantitativos, como associações minerais, tamanho, distribuição e forma de partículas, composição mineral, texturas, além de inúmeros outros parâmetros.

2.5.1 Erros em análise de imagens

Os erros em análise de imagens podem estar relacionados tanto a medidas globais quanto a medidas de campo que retratam amostragem, preparação de amostra e estatística de partículas.

Estes erros foram estudados por diversos pesquisadores, particularmente para contagens de pontos ao microscópio. Van der Plas e Tobi (1965), apud Henley (1983), apresentam um gráfico para avaliar o erro absoluto ou o erro relativo em função da proporção volumétrica da fase presente e do número de pontos contados (Figura 4). Segundo Henley (1983), a contagem de pontos de partículas em faixa estreita de tamanho é um método que está sujeito ao mesmo tipo de erro que ocorre com material com partículas de tamanhos variados, porém numa magnitude menor, desta forma o autor recomenda a prévia classificação em intervalos estreitos (razão de $\sqrt[2]{2}$).

Figura 4 – Gráfico de Van der Plas e Tobin. N=número total de pontos contados; P=porcentagem do mineral estimada por volume; curvas de linhas cheias= valores 2S; curvas de linhas tracejadas=valores 2S relativo. Exemplo: para uma contagem total de 900 pontos, tendo uma estimativa de 10% por volume de pirita, o conteúdo real de pirita está entre 8 e 12% (isto é $10 \pm 2\%$) por volume.

Russ (1986) considera que, como na maioria das medições há erros resultantes de viés nas técnicas utilizadas, torna-se necessário o uso de métodos estatísticos para avaliar a magnitude desses erros. Jones (1987), por sua vez, ressalta a necessidade de emprego de métodos automáticos de análise de imagens com grande quantidade de dados e sem viés de operador para minimizar os erros estatísticos.

Segundo Minkinen e Esbensen (2009) para sistemas constituídos apenas por duas fases minerais com distribuição binomial aleatória, e onde as propriedades do material

são conhecidas, a variância do erro fundamental de amostragem desse material pode ser estimada pela fórmula da equação (1):

$$s^2_{FSE} = a_L(1 - a_L) \frac{[f_a d_a^3 \rho_a (1 - a_L) + f_m d_m^3 \rho_m a_L]}{M_S} \quad (1)$$

Onde, a_L é a concentração média das partículas do analito no lote, expressa como fração de massa; f_a e f_m são os fatores de forma do analito e da matriz das partículas (f é a razão de volume de partícula para uma partícula cúbica, ambas tendo as mesmas características de dimensão, $d_a = d_m$; portanto $f = 1$ para uma partícula cúbica e $f = 0,524$ para uma partícula esférica). Sendo que, tamanho de partículas e densidades dos analitos e da matriz das partículas são d_a, d_m, ρ_a e ρ_m respectivamente. O tamanho da amostra em unidade de massa é M_S

A equação (1) é idêntica à fórmula da variância do erro fundamental de amostragem (FSE) de Gy, se o analito e a matriz da partícula são idênticos em tamanho e forma. Nesta escala mais fundamental das partículas, FSE é uma propriedade intrínseca do material, que não depende do método de amostragem ou da distribuição de heterogeneidade.

Adicionalmente às fontes citadas para medidas globais, têm-se também os erros associados a transformações estereológicas (1D $\rightarrow$ 2D $\rightarrow$ 3D) nas medidas de feições (por exemplo grau de liberação).

Na estereologia, sempre que as medições são feitas em seções ou em linhas desenhadas sobre as seções, algumas propriedades ou características destas medições são válidas apenas no espaço original, enquanto que um grande número de características, que são necessárias para a descrição do espaço real, são impossíveis de serem obtidas.

Barbery (1991) e Fandrich; Schneider e Gay (1998) ressaltam a necessidade de levar em consideração o erro estereológico que resulta em dados superestimados de liberação para medidas uni ou bidimensionais. A Figura 5 ilustra esse tipo de erro por meio de uma partícula mista em corte, onde a fase mais escura é a fase de interesse, com um teor aproximado de 40% do volume total. Observam-se nas seções apresentadas (cortes 1, 2 e 3), diferentes proporções em área através da partícula; as

seções 1 e 3 são liberadas, enquanto a seção 2 tem uma maior proporção em área, aproximado do teor real da partícula. Nota-se também, que o erro ocorre sempre numa direção, isto é, a medida de área (ou linear) de distribuição da liberação será sempre maior do que a liberação real da partícula. Isso vem do fato de que seções liberadas podem ser produzidas a partir de partículas mistas, mas seções mistas não podem ser produzidas a partir de partículas liberadas (FANDRICH et al., 1998; GOTTLIEB et al., 2000).

Gottlieb et al. (2000) e Spencer e Sutherland (2000) ainda ressaltam que, quanto mais simples for a textura, em partículas mistas, maior será o erro estereológico (Figura 6).

Figura 5 - Seções em uma partícula mista binária, exemplificando o erro estereológico. Modificado de Fandrich; Schneider e Gay (1998).

Figura 6 - Figura esquemática mostrando a magnitude do viés estereológico como uma função da textura de partícula, com as seções (linhas retas) através de partículas liberadas e mistas de tamanho similar. Traduzido de Spencer e Sutherland (2000).

O estudo de Latti e Adair (2001), entretanto, considera que o erro estereológico, para sistemas de minérios multifásicos naturais, pode não ser tão importante. Levando em conta que a maioria das correções considera apenas sistemas com duas fases minerais (FANDRICH; SCHNEIDER; GAY, 1998; LATTI; ADAIR, 2001), o que não ocorre com frequência na natureza, a aplicação dessa correção pode aumentar o viés ao invés de corrigi-lo (LATTI; ADAIR, 2001).

2.5.2 Discriminação de minerais por análise de imagens

Para a análise de imagens de minérios, os equipamentos mais utilizados são microscopia eletrônica de varredura ou óptica por luz refletida (LR). No caso da microscopia óptica utilizam-se, para a discriminação dos minerais, parâmetros de cor e reflectância e na microscopia eletrônica de varredura (MEV) são utilizadas imagens de elétrons retroespalhados (BSE) associadas com microanálises por EDS. Nas imagens de BSE o tom de cinza de cada pixel é proporcional ao número atômico médio daquele ponto. Quando os minerais possuem número atômico distinto, a discriminação pode ser feita apenas com a imagem de BSE, porém nos casos onde os minerais possuem número atômico muito semelhante (ex: calcopirita e esfalerita) e os tons de cinza não são distinguíveis entre si, a identificação é baseada em

espectros de EDS (NEUMANN; SCHNEIDER; ALCOVER NETO, 2004; FANDRICH et al., 2007).

Muitos dos princípios básicos utilizados nos métodos manuais de análise de imagem são empregados nos sistemas automatizados. O diferencial é que estes dispositivos automáticos podem, de forma rápida e fácil, obter dados de proporções de grãos minerais, distribuições de tamanho e forma de partículas. A análise automatizada de imagens já se estabeleceu como uma ferramenta usual e propícia à aquisição de dados mineralógicos estatisticamente confiáveis de amostras de materiais particulados e de seções de rocha, com efeito revolucionário no uso industrial de tais informações em estudos de geologia, lavra e processamento mineral (DOBBE et al., 2009).

2.6 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura teve seu início em 1935 com o trabalho de M. Knoll. Em 1938 Von Ardenne construiu o primeiro microscópio eletrônico de transmissão de varredura por meio do acréscimo de bobinas de varredura ao microscópio eletrônico de transmissão. Este aparelho possuía várias limitações (as amostras não podiam ser espessas e o tempo para obter uma foto era de cerca de 20 min). Em 1942 nos laboratórios da RCA, o primeiro microscópio eletrônico de varredura para observação de amostras espessas foi construído, sendo a imagem obtida por detector de elétrons secundários.

O desenvolvimento comercial do microscópio eletrônico de varredura começou na década de 1960 e prosseguiu quase em paralelo com o desenvolvimento da microanálise de raios X (JONES, 1987). Em 1965 foi lançado o primeiro MEV comercial pela Cambridge Scientific Instrument. Desde então, muitos avanços têm sido feitos, principalmente em relação as fontes de elétrons, a parte eletrônica e computacional.

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural extremamente versátil, na qual a interação de um fino feixe de elétrons, focalizado sobre a amostra, produz uma série de sinais que podem gerar imagens utilizadas para

caracterizar propriedades da amostra, tais como sua composição química, topografia e cristalografia (GOLDSTEIN et al., 1992; BRANDÃO et al., 2007).

Nesta técnica um fino feixe de elétrons é acelerado por uma diferença de potencial na fonte entre 0,2 a 40 kV e convergido, por meio de lentes eletromagnéticas, até penetrar na amostra gerando dois tipos distintos de interação:

- espalhamento elástico: afeta a trajetória dos elétrons dentro da amostra sem, no entanto, alterar a energia cinética dos mesmos. É responsável pelo fenômeno de elétrons retroespalhados (imagem onde o contraste está relacionado ao número atômico; difração de elétrons espalhados - EBSD);
- espalhamento não elástico: compreende diferentes interações em que há perda da energia cinética dos elétrons para os átomos da amostra, propiciando a geração de elétrons secundários (imagem de topografia), elétrons Auger, raios X (microanálise química e mapeamento elementar) e catodoluminescência.

2.7 Análise de imagens por feixe de elétrons

Nos últimos anos, os sistemas de análises automatizadas de imagens geradas por feixe de elétrons vêm avançando rapidamente com a melhoria dos microscópios eletrônicos de varredura e dos detectores de raios X (DOBBE et al., 2009). A automação de microscópios eletrônicos de varredura com espectrômetros de raios X por energia dispersiva acoplados e a integração de sistemas de análise têm por premissa a diferenciação das fases presentes, observadas em imagens de elétrons retroespalhados (contraste de número atômico), aliada à informação de composição química obtida por EDS (CHAUVIN, 1985; PETRUK, 1989; PETRUK, 1990; GOLDSTEIN et al., 1992; KAHN et al., 2002).

Estas várias opções foram inicialmente exploradas através de sistemas comerciais de análise de imagens integrados a MEV/EDS (PETRUK, 1989; PETRUK, 1990). Desde então, estes sistemas e equipamentos dedicados a estudos de mineralogia quantitativa evoluíram de maneira substancial, ganhando cada vez mais espaço na caracterização de minérios por serem capazes de coletar uma grande quantidade de

dados em curto espaço de tempo, gerando resultados estatisticamente confiáveis e robustos (SUTHERLAND; GOTTLIEB, 1991; FANDRICH et al., 2007).

Os procedimentos de análise de imagens envolvem aquisição da imagem, tratamento da imagem, identificação dos minerais, segmentação das fases, desaglomeração das partículas (para determinações do grau de liberação), manipulação dos dados e interpretação dos resultados (PETRUK, 1989).

2.8 Preparação de amostras para análise de imagens por feixe de elétrons

O sucesso ou não de qualquer técnica analítica está estritamente relacionado à representatividade do material amostrado e, inerentemente, a todos os procedimentos de amostragem e preparação de amostras empregados para a análise.

Desta forma, os resultados obtidos são dependentes dos procedimentos de amostragem e preparação, os quais devem ser validados de forma a se obterem resultados dentro de parâmetros estatísticos aceitáveis (GOTTLIEB et al., 2000).

A preparação de amostras, para a análise de imagens por feixe de elétrons, envolve a deposição de partículas dentro de um molde (tipicamente de 30 mm de diâmetro) com resina epóxi para formar um bloco endurecido. A resina epóxi é utilizada, pois um dos principais requisitos é que exista contraste suficiente entre o meio de montagem e os espécimes. Isto é convenientemente conseguido por meio de resina epóxi que tem um contraste de elétrons retroespalhados (intensidade de BSE) inferior à maioria dos minerais (SUTHERLAND; GOTTLIEB, 1991).

Há diversas formas de se embutir o material dentro do molde, mas, em geral, as partículas devem estar contidas em um intervalo de tamanho de 5 µm a 3 mm e, de preferência, em classes estreitas de tamanhos (DOBBE et al., 2009) para que durante o desbaste as partículas mais finas não sejam eliminadas no polimento e para garantir que as partículas sejam seccionadas até metade do seu diâmetro para que as extrapolações de dados 2D para 3D não fiquem enviesadas. Deve-se também assegurar que as partículas possuam orientação aleatória. A amostra resultante é um bloco com forma cilíndrica, em que as partículas são dispersas aleatoriamente (BARBERY, 1991).

Este bloco é desbastado para expor uma parte representativa de partículas que são subsequentemente polidas (DOBBE et al., 2009). Este procedimento visa garantir tanto a orientação aleatória quanto a separação das partículas individuais (GOTTLIEB et al., 2000). Por fim, a superfície do bloco é revestida com uma fina película de carbono para produzir uma superfície condutora sobre a amostra para análise ao MEV (DOBBE et al., 2009).

Há dois tipos distintos de dados que se pode obter de seções polidas. Dados de medida por campo (mineralogia modal) e dados de medida de feições (mineralogia modal mais associação mineral, grau de liberação, dentre outros) (RUSS, 1986). O tipo de preparação empregada é função do dado de interesse.

No caso onde o objetivo está em se obter dados de mineralogia modal, isto é, dados de porcentagens dos componentes minerais da amostra, o empacotamento das partículas não é algo crucial, deve-se somente garantir a representatividade da seção, não sendo necessário, neste caso, que a amostra esteja obrigatoriamente separada em intervalos granulométricos.

Em aplicações onde o interesse está em calcular a distribuição, o grau de liberação e a composição das partículas (medidas de feições), o protocolo experimental usual considera que as amostras sejam previamente classificadas, por uma série de peneiras, de tal maneira que D_{max}/D_{min} seja o mais próximo de um, em cada um dos intervalos granulométricos selecionados (BARBERY, 1991). Neste caso a adequada dispersão das partículas torna-se algo relevante, tendo em vista que se houver contato entre estas, os dados de grau de liberação serão enviesados.

Deve-se ainda ressaltar que os quatro tipos usuais de preparação (seções polidas: convencional, monocamada, transversal e transversal com carbono) podem apresentar problemas durante sua confecção.

No caso da seção polida convencional pode ocorrer a segregação do material devido às diferentes densidades destes ou morfologia das partículas; levando materiais mais densos para as posições inferiores do suporte (porção que será efetivamente observada durante a análise) e materiais de baixa densidade ou hábito placóide/lamelar para as porções intermediárias ou superiores do bloco. Desta forma uma superfície polida, gerada segundo este procedimento, pode não representar de

maneira apropriada as proporções das fases presentes não sendo ideal para se obterem dados de mineralogia modal (devido às grandes chances de segregação) ou de liberação (devido ao empacotamento das partículas).

Na seção polida monocamada podem ocorrer problemas de heterogeneidade do material disperso no suporte, remoção de partículas durante o polimento (arrancamento ou desgaste excessivo), principalmente em frações finas, tendo em vista que existe praticamente uma única camada de material e a base do suporte não ser totalmente plana.

Na preparação da seção polida transversal, não há obrigatoriedade de classificação granulométrica para análises de campo (análise modal) o que pode minimizar o tempo e custo de preparação e número de análises.

Já no estudo de feições (associações minerais, etc) a adição de esferas de carbono ou grãos de grafite, classificados em classes estreitas (seção polida transversal com carbono), minimiza o efeito da aglomeração (SUTHERLAND; GOTTLIEB, 1991). O carbono é considerado um material excelente para este fim, tendo em vista que possui peso atômico semelhante ao da resina (tornando-se praticamente indistinguível da mesma quando se controla adequadamente o brilho e contraste) apresentando praticamente o mesmo tom de cinza ao BSE.

2.9 Mineralogia quantitativa automatizada

Com o avanço tecnológico da informática nas últimas décadas, as ferramentas para caracterização mineralógica baseadas em microscopia eletrônica de varredura evoluíram significativamente, possibilitando hoje gerar dados estatísticos substancialmente mais robustos (PETRUK, 1989; SUTHERLAND; GOTTLIEB, 1991; KAHN et al., 2002; FANDRICH et al., 2007). Sistemas modernos possibilitam detalhar as características qualitativas e quantitativas dos minerais, como composição química e mineralógica, textura e associações minerais, liberação, distribuição de partículas mistas, etc., de modo automatizado e em tempo relativamente curto. A análise de imagens em seções polidas é uma técnica empregada para medir a liberação em pontos cruciais da usina de processamento mineral (SUTHERLAND; GOTTLIEB, 1991; FANDRICH; SCHNEIDER; GAY, 1998; LATTI; ADAIR, 2001). A liberação é

considerada um dos parâmetros mais importantes em estudos de caracterização de minérios, que influencia na definição de circuitos de moagem e etapas de concentração mineral no beneficiamento.

A aplicação de mineralogia automatizada em exploração mineral e produção de petróleo e gás é uma área nova, outras aplicações incluem carvão, cimento, minerais industriais e materiais extraterrestres (DOBBE et al., 2009; AYLING, 2011).

Atualmente, há uma série de sistemas de análise de imagens automatizadas comerciais para operação em MEV, dentro os quais podem-se destacar: QEMSCAN, MLA (*Mineral Liberation Analyser*) (ambos da marca FEI), TIMA (marca Tescan), INCAMineral (marca Oxford) e Mineralogic Mining & Mineralogic Reservoir (marca Zeiss), nos quais as fases presentes são identificadas e quantificadas pela conjugação entre o tons de cinza gerados nas imagens de elétrons retroespalhados e as composições químicas pontuais determinadas pelos sinais de raios X característico.

Abaixo é apresentada uma descrição mais detalhada dos sistemas supracitados. O sistema MLA será detalhado em capítulo separado, por se tratar do sistema empregado neste trabalho.

- QEMSCAN: O QEMSCAN® (*Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning Electron Microscopy*): é um sistema totalmente automatizado de microanálise, que permite a análise química quantitativa de materiais, além da geração de mapas minerais de alta resolução (GOTTLIEB et al., 2000). Ele emprega uma plataforma de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com uma fonte de feixe de elétrons em combinação *hardware* dedicado controlando até quatro detectores de energia dispersiva de raios X (EDS). As imagens de elétrons retroespalhados (BSE) e os resultados de EDS são usados para classificar a mineralogia da amostra. Porém deve-se ressaltar que originalmente, a diferenciação de fases no sistema QEMSCAN era feita exclusivamente por contagens de raios X. A tecnologia QEMSCAN® foi desenvolvida no final dos anos 1970 pela CSIRO, na Austrália (o modelo mais antigo foi chamado QEM*SEM) (AYLING et al., 2011) e, é parte da FEI Natural Resources desde dezembro de 2008 (DOBBE et al., 2009).

- *MLA (Mineral Liberation Analyser)*: desenvolvido pelo Julius Kruttschnitt Mineral Research Centre (JKMRC) da Universidade de Queensland, e apresentado pela primeira vez em 1997 (GU; NAPIER-MUNN, 1997). O sistema foi incrementado em 1996 e comercializado pela primeira vez em 2000. O software de automação, projetado pelo JKTech, controla o sistema de EDS das marcas Edax e Bruker; atualmente é comercializado pela FEI sendo que os produtos “MLA” baseiam-se na série FEI Quanta650 e MLA Express (DOBBE et al., 2009).
- *TIMA (TESCAN Integrated Mineral Analyzer)*: é um sistema de análise de imagens automatizada integrado ao microscópio eletrônico de varredura da TESCAN. TIMA é um software totalmente automatizado projetado especificamente para trabalhar com materiais geológicos. O software TIMA é desenvolvido essencialmente para coleta de BSE e EDS e, opcionalmente também, catodoluminescência e raios X por dispersão de comprimento de onda (WDS), seguindo-se as operações de processamento e análise dos dados. Trabalha na mais recente edição do Windows 64-bit™. O software obtém dados como liberação e associação mineral, tamanho de partículas, abundância modal, entre outros (TESCAN, 2013).
- *INCAMineral (Oxford Instruments)*: módulo complementar ao sistema INCA de microanálise por EDS para mineralogia quantitativa automatizada desenvolvido a partir do módulo INCAFeature; permite, por meio da combinação de dados de imagem e raios X, a obtenção de dados de mineralogia modal, grau de liberação entre outros.
- *Mineralogic Mining & Mineralogic Reservoir*: é um sistema de análise mineralógica automatizada, projetado para operar em qualquer MEV ZEISS, com múltiplos detectores de EDS integrados. Possui módulos específicos para o setor de Petróleo, indústria do gás e mineração (ZEISS).

2.10 MLA - aspectos gerais

O sistema MLA consiste em um software especialmente desenvolvido e acoplado a um detector de espectrômetro de energia dispersiva (EDS) com o controle remoto de um microscópio eletrônico de varredura (MEV). O software MLA controla o EDS que por sua vez controla o MEV, captando imagens, executando análises das imagens e adquirindo espectros de EDS de raios X de forma autônoma. Nas versões iniciais, tipicamente cerca de 40 a 100 imagens (contendo 4.000 a 10.000 partículas) eram adquiridas para cada seção polida da amostra e uma dezena de seções polidas (de 30 mm de diâmetro) eram medidas. Posteriormente, um processamento *off-line* das imagens das partículas e respectivos dados de raios X gera mapas digitais dos minerais e calcula proporções em massa, associações minerais e grau de liberação, dentre outros dados (GU, 2003).

O grande diferencial inicial do sistema MLA é o mecanismo que permitia combinar análise de imagens por elétrons retroespalhados (BSE) e espectros de raios X característicos. O uso de imagens por BSE para análise de grãos tem a vantagem de apresentar uma resolução substancialmente superior que a obtida por raios X, cerca de algumas dezenas de nanômetros (a depender do equipamento e magnificação) versus alguns micrômetros, além de ser muito mais rápido (GU, 2003). Isso torna a análise de imagens por BSE extremamente útil nos casos em que as fases constituintes apresentam tons de cinza bem distintos. Por outro lado, as análises por raios X são muito úteis para distinguir fases que possuem sobreposição de tons de cinza, porém composições químicas diferentes. As análises por raios X podem ser realizadas por pontos, por área ou mapeamento completo (semelhante ao conceito original do QEMSCAN), com tempos progressivamente maiores.

Um passo muito importante na análise mineralógica automatizada é o da discriminação das fases minerais (grãos) determinando seus limites na imagem. A segmentação de imagens é o método mais comumente usado para fazê-lo. A Figura 7 mostra a imagem ampliada de uma partícula mista que foi segmentada em 5 grãos minerais (alguns dos quais podem ser da mesma fase mineral). Esta função delimita as regiões de nível de cinza mais ou menos homogêneos na imagem das partículas (GU, 2003).

Figura 7 - Nível de cinza e partícula segmentada (GU, 2003).

Se o sistema for muito estável e sem ruído, cada mineral da amostra terá um valor de cinza na imagem de BSE bem definido sob um conjunto particular de condições de medição. Na prática, no entanto, o nível de cinza de um mineral pode variar em certa medida por variação da corrente do feixe de elétrons incidente durante o período de 1 a 5 horas, que é tipicamente o período necessário para medir a amostra (situação mais usual para filamento de tungstênio). Esta variação pode causar a sobreposição dos níveis de cinza de minerais diferentes; além disso, alguns minerais têm, naturalmente, o mesmo ou quase o mesmo número atômico médio (exemplo: pentlandita $\rightarrow (\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ e calcopirita $\rightarrow \text{CuFeS}_2$ com $Z = 23,5$), sendo assim, possuem exatamente o mesmo nível de cinza em uma imagem de BSE. Em ambas as situações, a discriminação de fases minerais é resolvida a partir dos respectivos raios X adquiridos (GU, 2003).

Adicionalmente, para facilitar a análise de associações minerais e de liberação esta mesma ferramenta de segmentação detecta a aglomeração de partículas e as separa em conformidade; a Figura 8 ilustra este processo.

A função de desaglomeração é utilizada na medição *on-line* e pode também ser utilizado em *off-line*; utiliza parâmetros de forma das partículas para avaliar se uma feição individualizada pelo MLA é ou não constituída por aglomerado de partículas e, assim, se é necessário passar pelo processo de desaglomeração (GU, 2003).

Figura 8 - Exemplo do processo de desaglomeração: (a) Imagem original de BSE (b) Depois da remoção do fundo (*background*), notando-se a presença de partículas aglomeradas. (c) Partículas do aglomerado realçadas. (d) Depois da desaglomeração, o aglomerado de partículas é dividido em 6 partículas, uma delas é realçada para exemplificar a desaglomeração (GU, 2003).

Os dados gerados permitem a determinação da composição mineralógica da amostra, grau de liberação do mineral de interesse, detalhes das associações de cada mineral em partículas mistas, distribuição dos elementos de interesse nos minerais portadores, distribuição de tamanho de partículas e grãos e forma das fases de interesse, dentre outras informações.

2.10.1 Rotinas de análises do MLA

Vários fatores entram em questão para a escolha dos parâmetros de medição ou coleta para a realização da análise. Em praticamente todos os casos, os requisitos de tempo de aquisição de dados têm de ser contrabalançados com a necessidade de alta resolução de imagem de BSE, bem como a resolução dos espectros de raios X coletados. A escolha da resolução em *pixels* da imagem e a resolução dos espectros

de raios X são definidas pelo usuário e dependem de requisitos pré-definidos e da aplicação (DOBBE et al., 2009).

Segundo Fandrich et al. (2007), o sistema MLA possibilita vários modos de coleta, que servem para lidar com os diferentes tipos de problemas e características das amostras. Os modos de medição são descritos abaixo, sendo destacados os modos XBSE e XMOD, os quais foram efetivamente aplicados neste estudo. Deve-se ressaltar que desde 2010 houve uma significativa evolução do sistema e novas rotinas e sub-rotinas foram criadas, de forma que algumas das rotinas citadas abaixo encontram-se praticamente em desuso.

1. *Standart BSE liberation analysis* (BSE): é o modo de medição mais básico de análise de liberação do MLA, onde uma série de imagens são coletadas *on-line* e depois processadas *off-line* para produzir dados de liberação. Este modo de medição baseia-se unicamente nos diferentes tons de cinza da imagem de BSE.
2. *Extended BSE liberation analysis* (XBSE): neste modo de medição cada imagem de BSE é coletada e segmentada para delinear contornos de grãos minerais, e em seguida cada grão mineral é analisado por raios X. O processamento *off-line* gera mapas de partículas minerais a partir de dados de partículas segmentadas e espectros de raios X.
3. *Ford analysis or grain-based X-ray mapping* (GXMAP): trata-se de um método de mapeamento seletivo. Emprega mapeamento de raios X segundo uma grade de pontos para as fases que não podem ser segmentadas por diferentes tons de cinza da imagem de BSE. O operador seleciona os grãos onde haverá mapeamento através de um gatilho BSE ou por um determinado espectro de raios X.
4. *Sparse phase liberation analysis* (SPL): este modo de medição busca as imagens de BSE com partículas contendo a fase de interesse, usando para isto a faixa da escala de tom de cinza da fase de interesse; em seguida executa uma análise XBSE sobre a partícula.
5. *X-ray modal analysis* (XMOD): este modo de medição só produz dados de mineralogia modal. Neste método, uma grade de pontos é definida pelo operador e para cada ponto da grade (sobre as partículas) um

espectro de raios X é coletado e guardado para a classificação *off-line*. O método XMOD também pode ser implementado para o modo *linescan*, que produz dados a partir do tradicional modo de medição por intercepto linear (espaçamento entre pontos da direção “x” é de 1 *pixel*). Nesse método a imagem BSE é utilizada somente para diferenciar as partículas do *background* (resina).

6. *Rare phase search* (RPS): este modo de medição procura a imagem BSE com o tom de cinza referente à fase de interesse e coleta o espectro de raios X nessa fase. Para cada imagem BSE encontrada, portadora da fase de interesse, o sistema salva a imagem da partícula, a sua localização e seu espectro de raios X.
7. *Latti analysis* (SXBSE): este modo de medição é considerado como uma análise de XBSE mais avançada. Um padrão de raios X é empregado como gatilho (de forma semelhante ao GXMAP) para iniciar uma denominada “contagem longa” de análises de raios X. Esta coleta de raios X pode durar até 20 segundos ou mais e conter até mais de 1.000.000 contagens, gerando dados quantitativos de alta qualidade. Estes espectros são armazenados separadamente e posteriormente analisados para obtenção de resultados precisos de quantificação elementar para os minerais de interesse.
8. *Schouwstra analysis* (SPL-dual zoom): este modo de medição realiza uma análise SPL padrão e quando uma fase de interesse é detectada em uma imagem, essa imagem é recoletada em uma resolução maior. Este modo de medição combina as vantagens de uma pesquisa rápida para a fase de interesse em baixa resolução (normalmente 1024x800) e imagens precisas em alta resolução (normalmente 4096x3200).

Como citado anteriormente, nos últimos anos, por demanda dos usuários do sistema MLA e implementação de novas tecnologias, alguns recursos adicionais e rotinas foram inclusas, tais como:

- gerenciamento de imagens e arquivo de dados e seu processamento em formato XML;
- discriminação por tons de cinza e raios X (*overlap*).

- novas rotinas e sub-rotinas de análise, a Figura 9 sumariza todos os distintos modos de aquisição existentes na atualidade, considerando sinais de BSE e raios X, como também agrupamento de similaridade entre as distintas alternativas de coleta. Dentre os novos modos de aquisição pode-se citar: SXBSE (super extended BSE liberation analysis)

Figura 9 – Sumário dos modos de coletas existentes ao MEV-MLA.

2.11 Técnicas analíticas complementares

2.11.1 Espectrometria por fluorescência de raios X

A composição química da amostra pode ser calculada a partir de proporções minerais e pela composição química de cada fase. A comparação de valores dosados e calculados de composição química é importante para validar os resultados calculados por técnicas de análise de imagem.

A espectrometria por fluorescência de raios X (FRX) trata-se de um método analítico, usado para se determinar a composição química de materiais em geral, sendo muito utilizado para materiais geológicos (DUTRA; GOMES, 1984). A técnica espectrometria por fluorescência de raios X consegue dosar elementos químicos do berílio ao urânio em termos de números atômicos.

A técnica determina a composição química das amostras por meio da identificação e distinção, por detectores, de radiação fluorescente característica do elemento que a emitiu. Esta radiação fluorescente (radiação secundária) característica, é gerada pela irradiação e excitação da amostra, por um feixe de raios X (JENKINS, 1999).

2.11.2 Difração de raios X

A difração de raios X pelo método do pó fornece informação qualitativa e/ou quantitativa de fases minerais presentes, sendo particularmente relevante no caso de identificação de materiais polimórficos ou de composição química semelhantes que não são passíveis de identificação ou diferenciação a partir do MEV/EDS.

A difração de raios X (DRX) é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Possui por princípio a interação de feixes de raios X com a amostra.

Os raios X ao atingirem a amostra podem ser espalhados elasticamente (sem perda de energia). O fóton de raios X muda sua trajetória, após a colisão com o elétron, porém, mantém o mesmo comprimento de onda do fóton incidente. Sendo assim, cada elétron atua como um novo centro de emissão de raios X (JENKINS; SNYDER, 1996).

Se houver um arranjo sistemático dos átomos que geram este espalhamento, como em uma estrutura cristalina, e havendo, entre estes átomos, distâncias (d) próximas ao do comprimento de onda (λ) da radiação incidente, pode-se observar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que o fenômeno de difração dos raios X é observado em vários ângulos de incidência do feixe (CULLITY, 1978).

As condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva), se considerados dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, dependem do comprimento de onda da radiação incidente e da diferença de caminho percorrida pelos raios X. Esta condição é expressa pela Lei de Bragg: $n\lambda = 2d \sin\theta$, onde n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar da estrutura cristalina e θ é o ângulo de incidência dos raios X (apud KAHN, 2000). A Figura 10 ilustra o fenômeno de difração de raios X.

Figura 10 – Ilustração do fenômeno de difração de raios X segundo a lei de Bragg.

2.12 Estatística

O objetivo de definir um método analítico é demonstrar que este método é adequado ao seu propósito, garantindo que a metodologia utilizada é reprodutível e flexível. A eficiência dessas decisões depende da qualidade dos dados e também da sua escala de confiabilidade. Este aspecto conduz à necessidade de um sistema de medição confiável (KAZEROUNI, 2009).

A seguir são discutidas as principais técnicas estatísticas a consideradas nestas avaliações.

2.12.1 ANOVA (*Analysis of variance*)

A análise de variância (ANOVA) é uma coleção de modelos estatísticos na qual a variância amostral é dividida em diversos componentes devido a diferentes fatores (variáveis), que nas aplicações estão associados a um processo, produto ou serviço (SMITH; MCCRARY; CALLAHAN, 2007; PEDOTT; FOGLIATTO, 2011).

2.12.2 ANOVA fatorial

ANOVA fatorial é usada quando se quer considerar o efeito de mais de um fator de diferenças na variável dependente. Um planejamento fatorial é um projeto experimental em que cada nível de cada fator é emparelhado ou cruzado com cada nível de todos os outros fatores. Em outras palavras, cada uma das combinações dos níveis dos fatores está incluída no projeto. Este tipo de projeto é frequentemente representado em uma tabela.

Planejamentos fatoriais nos permitem determinar se há interações entre as variáveis independentes ou os fatores considerados. Uma interação implica que as diferenças de um dos fatores dependem das diferenças de um outro fator.

Os fatores podem ser de dois tipos: fixos ou aleatórios. O modelo a ser utilizado depende da natureza dos fatores, podendo ser um modelo de efeito fixo, aleatório ou misto. A principal diferença dos modelos está nas inferências a serem feitas com os resultados. No caso de efeitos fixos, as inferências estão restritas aos tratamentos utilizados no experimento; já para os efeitos aleatórios a inferência é sobre a população de tratamentos da qual uma amostra foi utilizada no experimento.

2.12.3 Testes de comparação de médias

A análise estatística de um problema de comparação de médias nem sempre chega ao seu final com os resultados da tabela da análise de variância a qual estabelece a necessidade de se testar ou não os efeitos das médias em estudo (caso de rejeição de H_0). A primeira verificação a ser realizada é se existe ou não interação entre os fatores.

No caso da interação ser significativa, parte-se para a verificação do efeito de um fator dentro dos diferentes níveis do outro fator e os efeitos principais da ANOVA não devem ser considerados. Já se a interação não for significativa, analisa-se os efeitos principais.

Existem diversos testes estatísticos para comparação de médias entre grupos, sendo os mais usuais o teste F e o teste t (LOMAX; HAHS-VAUGHN, 2007).

Dois tipos de erro são reconhecidos pela teoria estatística, associados aos testes de comparação de médias: o erro tipo I (atribuir uma significância quando ela realmente não existir) e o erro tipo II (atribuir uma equivalência quando realmente houver uma diferença significativa) (LOMAX; HAHS-VAUGHN, 2007).

Quando a análise de variância de um experimento mostra que as médias dos tratamentos não são estatisticamente iguais, é natural perguntar quais são as médias que diferem entre si. Para fazer as comparações, há a necessidade de um método que forneça a diferença mínima significativa entre duas médias. Toda vez que o valor absoluto da diferença entre duas médias é igual ou maior do que a diferença mínima

significante, as médias são consideradas estatisticamente diferentes, ao nível de significância estabelecida (VIEIRA; HOFFMANN, 1989).

Segundo Martins e Fonseca (1996), o método de análise de variância indica a aceitação ou rejeição da hipótese de igualdade das médias. Se a hipótese de nulidade (H_0) for rejeitada, está se admitindo que, pelo menos, uma das médias é diferente das demais. Mas não há indicação de qual é a divergência.

Os testes estatísticos usuais fornecem o mesmo resultado quando existem apenas dois tratamentos e, portanto, um só contraste a ser avaliado (um grau de liberdade ou 1 gl), mas não são adequados para comparações múltiplas (quando temos mais de dois tratamentos a serem analisados).

O teste F , por exemplo, que testa a hipótese global, não informa quais são as médias que diferem entre si. Já no teste t , feito dois a dois, não existe um controle do erro global do experimento. Assim, existem testes adaptados para comparações múltiplas que realizam uma sequência de testes de hipóteses sobre um conjunto de combinações lineares das médias apontando as divergências e mantendo o erro global do teste controlado.

A maioria destes testes estabelece uma diferença mínima significativa (entre duas médias). Toda vez que o valor absoluto da diferença entre duas médias for maior ou igual que essa diferença, as médias são consideradas estatisticamente diferentes, ao nível de significância estabelecido.

A teoria estatística diz que frente a vários tratamentos (t) apenas os graus de liberdade $(t - 1)$ poderiam ser decompostos e testados enquanto, na realidade, existiam $t(t - 1)/2$ comparações possíveis. O interesse está justamente nestas $t(t - 1)/2$ comparações entre médias, já que os $t - 1$ contrastes permitidos nem sempre retratam a comparação de dois tratamentos e, sim, de grupos deles.

Na realidade, tem-se que, com o aumento do número de tratamento (e, portanto, da amplitude da menor para a maior média) há um aumento na probabilidade de se detectar diferenças significativas entre $t(t - 1)/2$ contrastes possíveis. Neste caso, o erro I estaria sendo beneficiado à medida que a distância entre duas médias fosse aumentando.

2.12.4 Teste - T

O teste t usual para média de duas amostras consiste em medir a probabilidade das médias amostrais serem iguais entre si. A hipótese nula (H_0) é de que as médias são iguais entre si.

Sua estatística (estatística t) é dada pela equação (2):

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2}} \quad (2)$$

onde $\bar{x}_i$, s_i^2 e n_i são, respectivamente, a média, a variância e o tamanho da amostra i.

Aplica-se o valor encontrado da estatística t à função densidade de probabilidade da distribuição t de Student medindo o tamanho da área abaixo dessa função para valores maiores ou iguais a t . Essa área representa a probabilidade da diferença das médias das amostras em questão ser igual a zero. Se a probabilidade desse resultado ter ocorrido for muito pequena, podemos concluir que a diferença observada é estatisticamente relevante. Essa probabilidade também é chamada de p-valor ou valor p. Consequentemente, o nível de confiança α é igual a $1 - \text{p-valor}$.

Normalmente, para definir se a hipótese nula deve ser rejeitada ou não, é usado um valor crítico para a estatística t que define o ponto de corte para o p-valor ou para o nível de confiança. Esse valor crítico encontra-se tabelado na literatura e depende basicamente do número de graus de liberdade dos dados e do nível de confiança desejado. Se o p-valor for menor que esse valor crítico a hipótese nula é rejeitada. Caso contrário, a hipótese nula não é rejeitada.

Na literatura, o ponto de corte mais usual para o p-valor é de 5% (nível de confiança de 95%). Também encontra-se, com frequência menor, pontos de corte mais restritos como 0,1%, 0,5%, 1% ou 2%, fazendo com que os níveis de confiança sejam, respectivamente, 99,9%, 99,5%, 99% ou 98%. Caso seja usado o p-valor 5% como "ponto de corte" e a área abaixo da função densidade de probabilidade da distribuição t de Student seja menor do que 5%, pode-se afirmar que a hipótese nula é rejeitada com nível de confiança de 95%.

2.12.4.1 Teste de Tukey

O teste proposto por Turkey (1953) é um teste de comparação múltipla usado em conjunto com a ANOVA para detectar diferenças estatisticamente significantes entre médias.

O teste assume que as observações são independentes e que as variâncias dos grupos são iguais (homocedasticidade).

Ele essencialmente é um teste t , mas controla o aumento do erro do tipo I, que cresce muito quando comparações duas a duas são realizadas através do teste t convencional. Para todas as $t(t-1)/2$ comparações duas a duas, a taxa de erro da família dos testes é exatamente α (e o intervalo de confiança é *exatamente* $1 - \alpha$), assim, é considerado um teste exato.

Como todos os testes de comparação de médias, o teste de Tukey precisa definir a menor diferença significativa. Supõe-se que existam k observações independentes, $Y_1, Y_2, \dots, Y_k$, de uma distribuição normal com média μ e variância σ^2 . A amplitude w desse conjunto de observações pode ser definida pela equação (3):

$$w = \max(Y_i) - \min(Y_i) \quad (3)$$

Define-se então a amplitude “studentizada”, independente de Y_i , pela razão $q = w/s$, onde s é a estimativa amostral do desvio padrão populacional S , baseado nos $N - k$ graus de liberdade (gl), em que N é o número total de observações. A razão q é um valor tabelado (MONTGOMERY, 2006).

O teste de Tukey resulta em duas médias significativamente diferentes, para amostras de tamanhos iguais, se o valor absoluto de suas diferenças amostrais for superior a: (4).

$$TSD = q_\alpha(k, gl) \sqrt{\frac{SQE}{n}} \quad (4)$$

em que n é o número de réplicas do nível e SQE é a soma dos quadrados dos resíduos da tabela ANOVA. Em outras palavras, rejeita-se a igualdade da média de dois níveis se (5):

$$|\bar{y}_i - \bar{y}_j| > TSD \quad (5)$$

No caso de comparações múltiplas entre amostras de tamanhos iguais, o procedimento mais eficiente parece ser o proposto por Tukey (COSTA NETO, 1977). Muito raramente, pode acontecer que, embora o teste F não tenha sido significativo na análise da variância, obtenha-se um ou mais contrastes significativos pelo teste de Tukey (GOMES, 2000).

O teste de Tukey controla adequadamente o erro tipo I por experimento e se torna rigoroso com o controle do erro tipo I por comparação, à medida que o número de níveis do fator aumenta. Por controle adequado deve-se entender que o valor nominal da significância é o tamanho real do teste (MONTGOMERY, 2006).

2.12.4.2 Teste de Games-Howell

O teste de Tukey, anteriormente mencionado, é construído sob as suposições de que os tratamentos, sob teste, possuem o mesmo tamanho amostral e a variabilidade dos elementos que os compõem é a mesma em todos os tratamentos (homocedasticidade). Em situações práticas, podemos nos deparar com casos onde alguma destas suposições é violada e o teste de Tukey pode não ser o mais adequado. Particularmente, para o caso de variâncias heterogêneas entre os tratamentos, existem estudos de simulação que comprovam a perda de robustez do teste (KESELMAN; ROGAN, 1978; DUNNETT, 1980).

O teste de Games-Howell (GAMES; HOWELL, 1976) essencialmente calcula uma distância diferente para cada par de grupos comparados e incorpora os tamanhos amostrais e as variâncias dos mesmos na estatística de teste. Apesar de utilizar a mesma amplitude “studentizada” tabelada $q_{\alpha}(k, gl)$ do teste de Tukey, em vez de utilizar $N - k$ graus de liberdade, calcula-se o mesmo da seguinte forma (6) para comparação dos tratamentos i e j :

$$gl_{ij} = \frac{\left(\frac{s_i^2}{n_i} + \frac{s_j^2}{n_j}\right)}{\frac{\left(\frac{s_i^2}{n_i}\right)^2}{n_i - 1} + \frac{\left(\frac{s_j^2}{n_j}\right)^2}{n_j - 1}} \quad (6)$$

onde s_i^2 e s_j^2 são as estimativas amostrais das variâncias de cada grupo, e n_i e n_j os tamanhos amostrais dos grupos. Como dificilmente a fórmula resulta em um número inteiro, utilizamos o valor tabelado cujos graus de liberdade mais se aproximam do cálculo.

A diferença mínima de Games-Howell ao nível α de significância para o par de tratamentos (i,j) é dada pela equação (7) a seguir:

$$GH_{ij} = q_{\alpha}(K, gl_{ij}) \sqrt{\frac{\frac{s_i^2}{n_i} + \frac{s_j^2}{n_j}}{2}} \quad (7)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostra estudada

A amostra de minério de ferro selecionada para o estudo, aqui identificada como “Iron ore 3”, refere-se a um minério de baixo teor, de 44,2% de Fe, parcialmente alterado. A assembleia mineralógica é representada basicamente por quartzo, hematita e goethita, além de menores quantidades de albita, anfibólio, ilmenita, óxido de manganês, calcita, apatita e gibbsita.

A Figura 11 apresenta um aspecto geral da amostra estudada. Já a Figura 12 apresenta o difratograma da mesma indicando a presença de quartzo, óxidos de ferro (hematita + magnetita) e goethita.

Figura 11 – Aspecto geral da amostra estudada.

A composição química da amostra está exposta na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química da amostra estudada - Iron ore 3 (teores dosados)

Teores (% em massa)										
Fe*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	Mn	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PF
44,2	32,9	1,85	0,05	0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	2,54

PF = perda ao fogo; * Ferro total

A amostra estudada apresenta teores de Fe de 44,2% e SiO₂ de 32,9%, apresentando ainda menores quantidades de Al₂O₃ de 1,85%, P de 0,05% e Mn de 0,10%. Teores

de TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O e K_2O são inferiores a 0,10%, enquanto que a perda ao fogo (PF – perda por calcinação a 1050°C) é de 2,54%.

Figura 12 – Difratoograma de raios X mostrando a presença de quartzo, óxidos de ferro (hematita + magnetita) e goethita.

3.2 Procedimentos adotados

As atividades foram desenvolvidas nas dependências do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP.

O fluxograma da Figura 13 apresenta as atividades realizadas, as quais compreenderam:

- amostragem, análise textural e definição da malha de cominuição;

- cominuição do material abaixo de 6,35 mm em britador de mandíbulas, seguida de homogeneização e amostragem em pilha alongada, com retirada de alíquotas representativas para os estudos;
- cominuição do material abaixo de 0,30 mm, em britador de rolos, a partir de alíquota obtida na cominuição anterior;
- análise granulométrica por peneiramento a úmido em peneiras, de malha retangular, com aberturas de 0,21 mm (65 malhas), 0,15 mm (100 malhas), 0,074 mm (200 malhas) e 0,037 mm (400 malhas);
- amostragem para análises químicas e mineralógicas das frações geradas no peneiramento;
- amostragem de cada fração e montagem de seções polidas dos tipos:
 - seção polida convencional,
 - seção polida monocamada,
 - seção polida transversal com carbono,
 - seção polida transversal;
- análises mineralógicas através da conjugação de microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectrômetro por dispersão de energia (EDS) e difração de raios X e de busca automatizada utilizando software *Mineral Liberation Analyser* (MLA-FEI), para as frações acima de 0,037 mm, visando avaliar a composição mineralógica, as características e associações dos óxidos de ferro, incluindo grau de liberação por fração granulométrica;
- análise de resultados e definição de procedimentos.

As análises químicas foram efetuadas no LCT pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X a partir de pérolas fundidas em espectrômetro por fluorescência de raios X Axios Advanced, marca PANalytical, com determinação de Fe, SiO₂, Al₂O₃, P, Mn, TiO₂, MgO, Na₂O, K₂O e perda ao fogo, sendo a perda ao fogo calculada pela seguinte fórmula (8):

$$\% \text{ de perda ao fogo} = \frac{(p - p_i)}{p_i} \cdot 100 \quad (8)$$

Onde p_i é o peso do corpo de prova antes da calcinação e p o peso do corpo de prova depois da calcinação a 1050°C.

As análises químicas foram efetuadas em duplicatas. Salienta-se ainda, que o LCT participa sistematicamente de duas a três proficiências anuais para análises químicas de minérios de ferro com resultados satisfatórios.

Figura 13 – Fluxograma das atividades desenvolvidas

3.2.1 Montagem de seções polidas

No presente trabalho confeccionaram um total de 48 seções polidas. A Tabela 2 apresenta a quantidade de seções polidas confeccionadas em função da fração granulométrica e do tipo de preparação.

Tabela 2 – Quantidade de seções polidas confeccionadas.

Frações (mm)	Número de alíquotas				Total/fração
	Monocamada	Convencional	Transversal	Transversal com C	
-0,30+0,21	3	3	3	3	12
-0,21+0,15	3	3	3	3	12
-0,15+0,074	3	3	3	3	12
-0,074+0,037	3	3	3	3	12
Total	12	12	12	12	48

Para cada uma das quatro frações granulométricas foram confeccionadas três seções polidas de cada tipo de preparação (triplicatas) para a realização de testes de reprodutibilidade estatística. Todas essas seções foram confeccionadas pela mesma pessoa, aqui denominada de Técnico I.

Todas as seções polidas foram confeccionadas com o uso de resina epóxi Epofix, marca Struers e foram recobertas com película de carbono em equipamento Sputter Coater SCD 050, marca Bal-Tec.

3.2.1.1 Seção polida convencional (multicamada)

A seção polida convencional (multicamada) é produzida por uma mistura de amostra (~2g) e resina epóxi. Nesse tipo de seção pode ocorrer segregação por peso específico, tamanho de partículas e/ou forma durante a secagem da resina com diminuição da representatividade da amostra (viés).

O procedimento de preparação é ilustrado esquematicamente na Figura 14 e detalhado no Apêndice 1.

Figura 14 - Esquema de procedimento de preparação de seção polida convencional.

3.2.1.2 Seção polida transversal

A seção polida transversal é produzida por uma mistura de amostra (6g) e resina epóxi, levada à centrífuga para que ocorra a segregação das partículas por peso específico, tamanho e forma. Após a cura da resina é efetuado um corte transversal nesta seção e feita montagem de nova seção expondo o corte transversal (superfície que será analisada).

O procedimento de preparação é ilustrado esquematicamente na Figura 15 e detalhado no Apêndice 1.

Figura 15 - Esquema de procedimento de preparação de seção polida transversal.

3.2.1.3 *Seção polida transversal com carbono*

A seção polida transversal com carbono é produzida por uma mistura de esferas de carbono, amostra (3g) e resina epóxi, levada à centrífuga para que ocorra segregação das partículas.

Após a cura da mistura resina+endurecedor+amostra+carbono é efetuado um corte transversal nesta seção e feita outra montagem de nova seção, expondo o corte transversal (superfície que será analisada).

O procedimento de preparação é ilustrado esquematicamente na Figura 16 e detalhado no Apêndice 1.

Figura 16 - Esquema de procedimento de preparação de seção polida transversal com carbono.

3.2.1.4 Seção polida monocamada

A seção polida monocamada é produzida pela dispersão do material (~1g) classificado por peneiramento em frações estreitas sobre uma fita dupla face colada na base do molde para montagem da seção, com posterior preenchimento com resina epóxi em um procedimento desenvolvido pelo LCT - Poli/USP.

O procedimento de preparação é ilustrado esquematicamente na Figura 17 e detalhado no Apêndice 1.

Figura 17 - Esquema de procedimento de preparação de seção polida monocamada.

3.2.2 Procedimentos da análise mineralógica quantitativa automatizada

O estudo mineralógico detalhado das formas de ocorrência e associação dos minerais de interesse foi realizado de forma automatizada, nas seções polidas, utilizando o software MLA - Mineral Liberation Analyser (MLA - FEI) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura Quanta 600 FEG (FEI) e sistema de microanálise por EDS Esprit (Bruker). Os procedimentos da análise mineralógica quantitativa automatizada são apresentados abaixo:

- Coleta (programa *Measurement*):
 - definição das condições de coleta das seções polidas (parâmetros);
 - aquisição de imagens de BSE;
 - aquisição de espectros de raios X (EDS);
- Processamento dos dados (programas: *Mineral Reference* e *Image Processing*):
 - identificação dos minerais presentes e elaboração de um banco de dados (lista de minerais);
 - classificação das imagens a partir da comparação com o banco de dados;
 - processamento das imagens (desaglomeração das fases de interesse para análise de associações minerais, *cleanup*, *BSE overlay*, *touch up ruído* e *touch up*)
 - extração das informações;
- Tratamento de resultados (programa *Data View*):
 - aferição dos resultados;
 - tratamento dos dados.

O esquema geral do procedimento da análise mineralógica quantitativa automatizada adotado está ilustrado na Figura 18.

Figura 18 – Procedimento da análise mineralógica quantitativa automatizada, com os programas utilizados em cada etapa.

Os parâmetros de coleta empregados para cada tipo de seção polida estudada e para cada rotina de trabalho ao MLA são apresentados no Apêndice 2.

O detalhamento das condições de coleta e processamento dos dados são detalhados no Apêndice 3.

3.3 Comparações realizadas para os procedimentos de análise estatística

Foram realizadas, ao todo, 3 comparações para avaliar a variabilidade estatística das preparações e dos modos de coleta.

A primeira comparação (Comparação I), usou dados de mineralogia modal (obtidos no modo XBSE), para identificar se havia variabilidade estatística entre os 4 tipos de preparação de seções polidas (monocamada, transversal, transversal com carbono e convencional) comparando os resultados com uma referência (AQ).

A análise química (FRX), foi utilizada como dado de referência (gabarito), para comparar os resultados obtidos ao MEV-MLA com os resultados obtidos por FRX e assim, poder dizer qual deles é melhor (se aproxima mais do valor da FRX) e qual deles é pior (está mais distante dos valores de FRX), possibilitando assim, definir qual preparação de seção polida é mais indicada para o material em questão.

Já nessa primeira comparação observou-se que havia segregação do material na seção convencional. Portanto, este tipo de preparação foi eliminado das comparações posteriores. Tais resultados serão discutidos de forma mais abrangente no decorrer do trabalho. Esta primeira comparação está sumarizada na Figura 19.

Obs: Todas as seção foram processadas

Figura 19 – Comparação entre os diferentes tipos de preparação de seção polida com dados coletados no modo XBSE.

A segunda comparação (Comparação II) foi realizada entre os resultados de mineralogia modal obtidos no modo XBSE e no modo XMOD, utilizando-se os dados obtidos nas seções monocamada e transversal com C. Adicionalmente, foram também comparados os resultados de análise química calculados a partir do MLA com determinações por FRX. Esta segunda comparação está sumarizada na Figura 20.

Obs: Todas as seção foram processadas

Figura 20 – Comparação entre os resultados de mineralogia modal obtidos nos diferentes modos de coleta (XBSE x XMOD) ao MEV-MLA e de análises químicas calculada (MLA) e dosada (FRX).

A terceira comparação (Comparação III) foi realizada entre os resultados de grau de liberação obtidos no modo XBSE e no modo XMOD, utilizando-se os dados obtidos nas seções monocamada e transversal com carbono. Utilizou-se somente estes dois tipos de preparação de seções polidas, devido ao trabalho excessivo da etapa de desaglomeração das partículas no modo de coleta XBSE (etapa esta necessária quando se deseja obter dados de grau de liberação). Esta terceira comparação está sumarizada na Figura 21.

Obs: Todas as seção foram processadas

Figura 21 – Comparação entre os resultados de grau de liberação obtidos nos diferentes modos de coleta (XBSE – 2D e XMOD – 1D) ao MEV-MLA.

4 RESULTADOS

Os resultados obtidos são abordados na sequência.

4.1 Composição química por FRX

As composições químicas das frações granulométricas da amostra estudada, determinadas por FRX através de análises em 3 alíquotas, além das respectivas médias está exposta na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química por fração granulométrica para 3 alíquotas.

Alíquota	Fração (mm)	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	Mn	TiO ₂	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PF
1	-0,30+021	54,2	19,2	0,63	0,04	0,17	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	1,64
2	-0,30+021	55,2	17,8	0,60	0,04	0,17	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	1,29
3	-0,30+021	55,7	17,8	0,86	0,09	0,12	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	1,71
Média		55,0	18,3	0,70	0,06	0,15	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	1,55
2S		1,52	1,59	0,28	0,06	0,06	...	...	...	...	0,45
Erro relat.		2,77%	8,72%	40,8%	105,2%	37,7%	...	...	...	...	29,1%
1	-0,21+0,15	48,4	28,4	0,47	0,03	0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,91
2	-0,21+0,15	47,7	29,1	0,44	0,03	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,94
3	-0,21+0,15	48,3	27,2	0,52	0,05	0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	1,00
Média		48,1	28,2	0,48	0,04	...	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,95
2S		0,81	1,94	0,08	0,03	...	...	...	...	...	0,09
Erro relat.		1,69%	6,86%	17,0%	68,4%	...	...	...	...	...	9,65%
1	-0,15+0,074	39,6	41,3	0,54	0,03	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,71
2	-0,15+0,074	39,3	41,1	0,40	0,03	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	1,30
3	-0,15+0,074	38,9	41,4	0,51	0,04	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	1,30
Média		39,3	41,3	0,48	0,03	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	1,10
2S		0,70	0,34	0,15	0,01	...	...	...	...	...	0,68
Erro relat.		1,79%	0,82%	30,5%	36,9%	...	...	...	...	...	61,7%
1	-0,074+0,037	40,9	38,6	0,71	0,04	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	1,28
2	-0,074+0,037	41,4	37,4	0,55	0,03	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	1,68
3	-0,074+0,037	40,3	37,6	0,56	0,03	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	1,68
Média		40,9	37,9	0,61	0,03	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	1,55
2S		1,07	1,32	0,18	0,01	...	...	...	...	...	0,46
Erro relat.		2,63%	3,47%	29,5%	29,0%	...	...	...	...	...	29,9%

PF = Perda ao fogo; ... = não é possível calcular.

Os teores médios acima apresentados foram posteriormente utilizados como valores de referência para comparações com teores calculados ao MEV-MLA.

4.2 Validação do plano de amostragem

Garante-se que uma amostra é representativa se duas condições forem satisfeitas:

1. a amostra é não enviesada;
2. sua variância é suficientemente pequena.

4.2.1 Avaliação da segregação da amostra

Foram calculados os desvios e os erros relativos para os dados de mineralogia modal para os diferentes tipos de preparação (Apêndice 5 e Apêndice 6).

Observando os dados, notamos que o erro relativo é pequeno para os minerais que aparecem em grandes quantidades (ex: hematita e quartzo) e maior para minerais que ocorrem em pequenas quantidades (ex: caulinita). Esse aumento do erro nos minerais que ocorrem em pequenas quantidades reflete a necessidade de coleta de uma maior massa de amostra para representar os minerais de menor teor.

4.2.2 Erro fundamental da amostragem

Para calcular a variância do erro fundamental de amostragem (S_{FE}^2) utiliza-se a equação (8) abaixo (PITARD, 1993), também chamada de “fórmula de Gy”.

$$S_{FE}^2 = \left(\frac{1}{M_S} - \frac{1}{M_L} \right) * c * f * g * l * d^3 \quad (8)$$

Onde M_S é a massa da alíquota retirada e M_L a massa total do lote inicial ou da amostra inicial (ambos em gramas). Os demais fatores da equação são detalhados na Tabela 4.

Essa variância deve ser calculada para cada etapa da amostragem e somada ao final, obtendo-se assim o desvio padrão final que deve estar abaixo de determinados valores dependendo da aplicação (PITARD, 1993).

- $S_{FE} \leq \pm 0,5\%$, para amostragens comerciais
- $S_{FE} \leq \pm 5\%$, para amostragens técnicas e controle de processos
- $S_{FE} \leq \pm 10\%$, para amostragens exploratórias e ambientais

Tabela 4 – Fatores da equação de Pitard (PITARD, 1993)

Fatores	Descrição
$c \rightarrow$ fator mineralogia	$c = \lambda_M * \frac{(1 - a_L)^2}{a_L} + \lambda_g * (1 - a_L)$ <p>Onde, λ_M = densidade do mineral de minério minério (5,3 g/cm³ – hematita; 2,62 g/cm³ – quartzo; 2,6 g/cm³ – caulinita), λ_g = densidade do mineral de ganga (2,62 g/cm³), a_L = teor do minério</p>
$f \rightarrow$ fator forma	<ul style="list-style-type: none"> • 1, para um material perfeitamente cúbico • 0,1, para minerais laminares (caulinita e goethita) • 0,2, para materiais moles e submetidos a tensões mecânicas • >1 para minerais aciculares • 0,5 (hematite e quartzo)
$g \rightarrow$ fator granulometria	<ul style="list-style-type: none"> • 1, para um material perfeitamente calibrado • 0,25 para materiais provenientes de um britador (não calibrado) • 0,55 para materiais calibrados, como provenientes de duas telas consecutivas de peneiras • 0,75 para materiais naturalmente calibrados
$l \rightarrow$ fator liberação	<ul style="list-style-type: none"> • 1, quando o mineral de interesse encontra-se perfeitamente liberado (hematita e quartzo). • 0,8 para materiais muito heterogêneos • 0,4 para materiais heterogêneos (caulinita) • 0,2 para materiais medianos • 0,1 para materiais homogêneos • 0,05 para materiais muito homogêneos
$d \rightarrow$ fator diâmetro	O fator diâmetro é definido como a abertura da malha quadrada, em cm, abaixo da qual encontra-se 95% do material

Em laranja encontram-se os dados utilizados nos cálculos

Tabela 5 – Valores de a_L usados para os cálculos

Preparação	Fração (mm)	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P
Monocamada	-0,30+0,21	57,0	16,2	0,58	0,06
Transversal		56,1	16,9	0,72	0,07
Transversal CC		56,3	16,7	0,68	0,07
Monocamada	-0,21+0,15	50,4	26,4	0,43	0,05
Transversal		48,2	29,6	0,44	0,05
Transversal CC		50,2	26,0	0,57	0,06
Monocamada	-0,15+0,074	40,1	41,1	0,41	0,04
Transversal		40,8	40,5	0,33	0,04
Transversal CC		42,5	37,6	0,43	0,05
Monocamada	-0,074+0,037	44,4	33,6	0,74	0,08
Transversal		46,5	31,9	0,44	0,05
Transversal CC		44,3	34,5	0,59	0,06

Para o presente trabalho as massas iniciais (M_L) por fração granulométrica (massa retirada para análise química), da amostra foi: 15 g/fração. Já a massa retirada da alíquota (M_S) foi: 0,1 g → seção polida monocamada; 6 g → seção polida transversal e 3 g → seção polida transversal com carbono.

O erro fundamental de amostragem foi calculado com base nos valores apresentados em laranja na Tabela 4, sendo efetuado o cálculo por fração granulométrica e para as seções monocamada, transversal e transversal com carbono para os teores de Fe, SiO₂, Al₂O₃ e P. Esses resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados do cálculo do erro fundamental para as seções monocamada, transversal e transversal com carbono (base % Fe - hematita).

Fração (mm)	elemento/óxido	S _{FE} (%) por tipos de preparação		
		mono	trans	trans C
-0,30+0,21	Fe	1,45	0,15	0,24
	SiO ₂	3,16	0,31	0,51
	Al ₂ O ₃	5,71	0,52	0,87
	P	23,0	2,12	3,50
-0,21+0,15	Fe	0,99	0,10	0,16
	SiO ₂	1,36	0,13	0,22
	Al ₂ O ₃	3,91	0,39	0,56
	P	15,80	1,56	2,20
-0,15+0,074	Fe	0,76	0,08	0,12
	SiO ₂	0,59	0,06	0,10
	Al ₂ O ₃	2,43	0,27	0,39
	P	9,74	1,07	1,54
-0,074+0,037	Fe	0,24	0,02	0,04
	SiO ₂	0,24	0,02	0,04
	Al ₂ O ₃	0,62	0,08	0,11
	P	2,48	0,33	0,46

A abordagem de Gy para o cálculo do erro fundamental de amostragem permite definir uma massa mínima de amostra representativa do lote inicial, para um máximo desvio padrão do erro fundamental de amostragem.

Os valores de S_{FE} mostram, portanto que as massas usadas no presente trabalho foram, no geral, adequadas. Há erros maiores associados a elementos que ocorrem em baixas concentrações (ex: P), onde uma variação mínima já causa elevação de S_{FE}.

4.3 Comparações estatísticas

Duas avaliações comparativas foram realizadas (conforme descrito no item 3.3), e uma outra comparação foi realizada com o uso de gráficos de dispersão. A técnica utilizada para as duas primeiras comparações foi a técnica estatística de ANOVA fatorial, em conjunto com testes de comparação de médias. A quantidade de fatores da ANOVA fatorial variou de acordo com o tipo de comparação realizada.

Para avaliar se existia interação entre os fatores, o primeiro passo foi realizar a análise por ANOVA fatorial. Nos casos onde comprovou-se a interação foram realizados testes de comparação de médias dentro de cada grupo.

Todos os teores apresentados nas comparações de mineralogia modal foram calculados a partir dos resultados de composições mineralógicas estabelecidos por análises de imagens (item 3.2.2) e das respectivas composições químicas destes minerais (Apêndice 4).

A composição mineralógica da amostra para as frações acima de 0,037 mm foi determinada através do sistema de análise de imagens MLA, com apoio de identificação das fases por DRX além de MEV.

Os dados de mineralogia modal obtidos ao MEV-MLA são apresentados no Apêndice 5 e no Apêndice 6. No Apêndice 7, são apresentadas as condições de coleta e no Apêndice 8 os dados obtidos para cada tipo de preparação de seção polida e modo de coleta.

Todas as comparações foram realizadas com o emprego do programa *SPSS Statistic*. (IBM).

4.3.1 Comparação I → Comparação entre os quatro tipos de preparação utilizando dados de composição química calculada (MLA - base análise modal)

A avaliação comparativa entre os dados foi realizada no intuito de avaliar quais tipos de preparações de seção polida são mais adequados para o minério em questão, utilizando para tanto dados de composição química gerados por MEV-MLA a partir de

diferentes tipos de preparações de seções polidas, sempre com emprego do modo de coleta XBSE.

A comparação I, utilizou dados de teores calculados de Fe, SiO₂, Al₂O₃ e P das seções das frações granulométricas. Os dados de Fe, SiO₂, Al₂O₃ e P, por fração granulométrica, por replicata e por tipo de seção polida, utilizados nessa comparação, estão expostos da Tabela 7 a Tabela 10. Os valores médios estão sintetizados nos gráficos da Figura 22 comparativamente com as respectivas médias determinadas por FRX (valores de referência).

Tabela 7 – Composição química por fração granulométrica – **Seção polida convencional**
Modo de coleta **XBSE**

Convencional - XBSE						
Fração (mm)	Replicata	N° LCT	Teores (%)			
			Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P
-0,30+0,21	A	102/13	64,5	4,98	0,74	0,08
	B	103/13	64,4	4,93	0,76	0,08
	C	104/13	65,6	4,22	0,58	0,06
<i>Média</i>			<i>64,8</i>	<i>4,71</i>	<i>0,69</i>	<i>0,08</i>
<i>2S</i>			<i>1,31</i>	<i>0,85</i>	<i>0,20</i>	<i>0,02</i>
-0,21+0,15	A	105/13	59,5	11,7	0,81	0,09
	B	106/13	61,1	8,27	0,86	0,10
	C	107/13	61,8	8,29	0,82	0,10
<i>Média</i>			<i>61,0</i>	<i>9,42</i>	<i>0,83</i>	<i>0,09</i>
<i>2S</i>			<i>2,59</i>	<i>3,95</i>	<i>0,06</i>	<i>0,01</i>
-0,15+0,074	A	108/13	52,9	19,5	1,12	0,13
	B	109/13	52,7	20,0	1,08	0,13
	C	110/13	53,7	19,3	0,93	0,11
<i>Média</i>			<i>53,1</i>	<i>19,6</i>	<i>1,05</i>	<i>0,12</i>
<i>2S</i>			<i>1,06</i>	<i>0,75</i>	<i>0,20</i>	<i>0,02</i>
-0,074+0,037	A	111/13	49,3	24,8	1,11	0,13
	B	112/13	48,4	25,7	1,16	0,13
	C	113/13	48,9	25,2	1,13	0,13
<i>Média</i>			<i>48,9</i>	<i>25,2</i>	<i>1,13</i>	<i>0,13</i>
<i>2S</i>			<i>0,87</i>	<i>0,95</i>	<i>0,05</i>	<i>0,01</i>

Tabela 8 – Composição química por fração granulométrica – **Seção polida transversal**Modo de coleta **XBSE**

Transversal - XBSE						
Fração (mm)	Replicata	N° LCT	Teores (%)			
			Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P
-0,30+0,21	A	144/13	56,1	17,6	0,60	0,06
	B	145/13	55,9	18,0	0,65	0,06
	C	146/13	57,2	15,6	0,66	0,07
<i>Média</i>			56,4	17,1	0,64	0,06
<i>2S</i>			1,38	2,56	0,06	0,01
-0,21+0,15	A	147/13	50,1	27,0	0,40	0,04
	B	148/13	49,8	27,5	0,41	0,04
	C	149/13	50,2	26,6	0,44	0,05
<i>Média</i>			50,0	27,0	0,42	0,04
<i>2S</i>			0,43	0,90	0,04	0,01
-0,15+0,074	A	150/13	39,9	41,7	0,35	0,04
	B	151/13	41,9	38,9	0,33	0,04
	C	152/13	41,1	40,1	0,34	0,03
<i>Média</i>			41,0	40,2	0,34	0,04
<i>2S</i>			1,99	2,80	0,02	0,00
-0,074+0,037	A	153/13	42,6	37,6	0,45	0,04
	B	154/13	43,1	36,9	0,45	0,05
	C	155/13	43,3	36,6	0,45	0,04
<i>Média</i>			43,0	37,0	0,45	0,04
<i>2S</i>			0,64	0,95	0,01	0,00

Tabela 9 – Composição química por fração granulométrica – **Seção polida transversal com carbono.** Modo de coleta **XBSE**

Transversal com C - XBSE						
Fração (mm)	Replicata	N° LCT	Teores (%)			
			Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P
-0,30+0,21	A	123/13	57,9	14,8	0,64	0,07
	B	124/13	55,5	17,9	0,68	0,07
	C	125/13	56,1	17,3	0,65	0,07
<i>Média</i>			<i>56,5</i>	<i>16,7</i>	<i>0,66</i>	<i>0,07</i>
<i>2S</i>			<i>2,52</i>	<i>3,34</i>	<i>0,04</i>	<i>0,01</i>
-0,21+0,15	A	126/13	49,7	27,1	0,50	0,07
	B	127/13	49,8	26,9	0,54	0,06
	C	128/13	50,2	26,4	0,46	0,05
<i>Média</i>			<i>49,9</i>	<i>26,8</i>	<i>0,50</i>	<i>0,06</i>
<i>2S</i>			<i>0,50</i>	<i>0,74</i>	<i>0,08</i>	<i>0,02</i>
-0,15+0,074	A	129/13	40,5	40,2	0,48	0,05
	B	130/13	38,8	43,0	0,43	0,05
	C	131/13	38,3	44,0	0,38	0,04
<i>Média</i>			<i>39,2</i>	<i>42,4</i>	<i>0,43</i>	<i>0,05</i>
<i>2S</i>			<i>2,35</i>	<i>3,96</i>	<i>0,10</i>	<i>0,01</i>
-0,074+0,037	A	132/13	44,3	34,1	0,63	0,07
	B	133/13	40,2	40,1	0,65	0,07
	C	134/13	41,3	38,9	0,55	0,06
<i>Média</i>			<i>42,0</i>	<i>37,7</i>	<i>0,61</i>	<i>0,06</i>
<i>2S</i>			<i>4,29</i>	<i>6,27</i>	<i>0,10</i>	<i>0,01</i>

Tabela 10 – Composição química por fração granulométrica – **Seção polida monocamada**Modo de coleta **XBSE**

Monocamada - XBSE						
Fração (mm)	Replicata	N° LCT	Teores (%)			
			Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P
-0,30+0,21	A	165/13	56,1	17,7	0,54	0,06
	B	166/13	56,4	17,3	0,55	0,06
	C	167/13	54,9	19,4	0,57	0,06
<i>Média</i>			<i>55,8</i>	<i>18,1</i>	<i>0,55</i>	<i>0,06</i>
<i>2S</i>			<i>1,61</i>	<i>2,18</i>	<i>0,04</i>	<i>0,01</i>
-0,21+0,15	A	168/13	52,0	24,5	0,37	0,04
	B	169/13	50,9	25,7	0,44	0,05
	C	170/13	50,4	26,7	0,39	0,04
<i>Média</i>			<i>51,1</i>	<i>25,6</i>	<i>0,40</i>	<i>0,04</i>
<i>2S</i>			<i>1,63</i>	<i>2,19</i>	<i>0,08</i>	<i>0,01</i>
-0,15+0,074	A	171/13	39,9	41,8	0,34	0,04
	B	172/13	40,0	41,7	0,33	0,03
	C	173/13	39,2	42,7	0,36	0,04
<i>Média</i>			<i>39,7</i>	<i>42,1</i>	<i>0,34</i>	<i>0,04</i>
<i>2S</i>			<i>0,84</i>	<i>1,10</i>	<i>0,02</i>	<i>0,00</i>
-0,074+0,037	A	174/13	44,9	33,8	0,54	0,06
	B	175/13	44,5	34,3	0,55	0,06
	C	176/13	44,8	33,9	0,55	0,06
<i>Média</i>			<i>44,7</i>	<i>34,0</i>	<i>0,55</i>	<i>0,06</i>
<i>2S</i>			<i>0,42</i>	<i>0,55</i>	<i>0,02</i>	<i>0,00</i>

Figura 22 – Gráficos das médias dos resultados das diferentes preparações em função das frações granulométricas para Fe, SiO₂, Al₂O₃ e P.

Visualmente, a indicação dos gráficos, é que pelo menos a preparação convencional se distingue das demais, sendo que essa distinção parece ser maior para a fração -0,15+0,074 mm e menor na -0,074+0,037 mm. Nota-se que a análise gráfica já aponta para uma interação entre os fatores (preparação e fração), uma vez que as diferenças entre as preparações parecem depender da fração.

Pelos gráficos ainda se observa que os teores de Fe para a preparação convencional estão muito acima das demais preparações, já na avaliação do SiO₂, este cenário se inverte, demonstrando clara segregação por densidade neste tipo de preparação.

A avaliação dos p-valores resultantes da ANOVA fatorial (Tabela 11) demonstra que há interação entre os fatores (p-valores da interação significantes ao nível de 1%),

sendo assim necessário os testes dentro de cada grupo. Os resultados completos da tabela da ANOVA são apresentados no Apêndice 9.

Tabela 11 – Significâncias (p-values) da ANOVA fatorial.

Fator	p-values da ANOVA - 2 fatores			
	dif_Fe	dif_SiO ₂	dif_Al ₂ O ₃	dif_P
preparação	,0000	,0000	,0000	,0000
fração	,0022	,0060	,0000	,0000
preparação*fração	,0000	,0000	,0000	,0000

Para avaliar os grupos seguiu-se com o teste de Levene. Quando o teste de Levene resultou em variâncias homogêneas (homocedasticidade), seguiu-se com o teste de Tukey para ver quais seções polidas se diferenciam. Já quando o resultado de Levene apontou variâncias heterogêneas (heterocedasticidade), o teste de Games-Howell foi utilizado. A Tabela 12 apresenta um sumário destes testes.

Para isso utilizaram-se os testes de comparação de médias descritos na seção 2.12.3. Para verificar qual tipo de seção mais se aproximou da análise química FRX, construiu-se uma diferença (Dif) entre cada uma das médias resultantes do MLA e os resultados obtidos por FRX. Assim, intuitivamente, assume-se que quanto menor o módulo da diferença média, mais próximos são os resultados da análise por MLA com os valores de referência determinados por FRX para a seção polida em questão.

Tabela 12 – Sumário dos dados estatísticos gerados a partir da análise de teores calculados por MLA para distintos tipos de preparação de seções polidas- Teste Tukey e Games-Howell

Fração (mm)	Química	Teste Levene	Variâncias Homogêneas?	Método de comparação	Grupo Monocamada	Grupo Transv.	Grupo Transv. CC	Grupo Convencional
+0.21	Fe	0,41	Sim	Tukey	a	a	a	b
	SiO ₂	0,15	Sim	Tukey	a	a	a	b
	Al ₂ O ₃	0,01**	Não	Games-Howell	a/c/d	a/b/c/d	a/b/c	a/b/c/d
	P	0,06	Sim	Tukey	a	a/b	a/b	b
+0.15	Fe	0,02**	Não	Games-Howell	a	a	a	b
	SiO ₂	0,04**	Não	Games-Howell	a	a	a	b
	Al ₂ O ₃	0,71	Sim	Tukey	b	a/b	a	c
	P	0,28	Sim	Tukey	a	a/b	b	c
+0.074	Fe	0,27	Sim	Tukey	a	a	a	b
	SiO ₂	0,11	Sim	Tukey	a	a	a	b
	Al ₂ O ₃	0,03**	Não	Games-Howell	a	a	a	b
	P	0,01**	Não	Games-Howell	a	a	a	b
+0.037	Fe	0,02**	Não	Games-Howell	a/c	a/b	a/b/c/d	a/d
	SiO ₂	0,01**	Não	Games-Howell	a/c	a/b	a/b/c	d
	Al ₂ O ₃	0,02**	Não	Games-Howell	a/b	a/c	a/b/c	d
	P	0,02**	Não	Games-Howell	b/c	a/c	a/b/c	d

Obs: Transversal CC=Transversal com carbono;

**p-values do teste de Levene inferiores a 5% (heterocedástico).

Na Tabela 12 observa-se também, os resultados das comparações múltiplas realizadas entre os métodos de preparação, para cada combinação de elemento químico e fração. Para diferenciar os grupos adotou-se, por convenção, identifica-los com letras de “a” a “d”. De maneira geral, a ordenação dos grupos adotada é: a<b<c<d, ou seja, quanto “maior” a letra do grupo associada ao tipo de preparação, maior é a diferença, em módulo, entre a leitura obtida através da correspondente preparação e os valores de referência considerados (análises por FRX).

Pelos resultados, percebe-se que não há um padrão definido para todas as frações e nem mesmo dentro das frações quando comparadas os distintos procedimentos de preparação para os diferentes elementos. Possivelmente há interferência dos distintos minerais na amostra (menores concentrações → maiores S_{FE}; como no caso do P).

Os métodos cujos grupos possuem a mesma letra não apresentaram diferença estatisticamente significativa, ao nível de 5%, entre os valores calculados para os distintos elementos (quando comparados com valores de referência por FRX,

apresentaram desempenho estatisticamente igual). Analogamente, métodos em grupos com letras diferentes, indicam que os valores possuem diferença estatisticamente significativa.

Exemplificando para o elemento Fe e a fração $-0,30+0,21$ mm, a preparação de seções monocamada, transversal e transversal com carbono não apresentam diferença estatisticamente significativa entre si (todas pertencem ao grupo “a”). O método de preparação de seção convencional está localizado isoladamente no grupo “b”, mostrando haver diferença estatisticamente significativa entre este tipo de preparação e as demais. De acordo com a convenção adotada, como somente foram obtidos dois grupos, atribui-se o grupo b para preparação convencional não apenas porque ela se distingue das demais, mas porque suas medidas se afastam mais da média das análises de referência consideradas (FRX).

Já para o elemento P e a fração $+0,21$ mm, a preparação das seções monocamada, transversal e transversal com carbono não apresentam diferença estatisticamente significativa entre si, por pertencerem ao grupo “a”. Além disso, a preparação transversal, transversal com carbono e convencional pertencem ao grupo b, ou seja não são estatisticamente diferentes. Seguindo essa linha de raciocínio, tem-se que para as frações $-0,30+0,21$ mm, $-0,21+0,015$ mm e $-0,15+0,074$ mm a preparação monocamada foi a que na média mais se aproximou dos valores de referência, no entanto, não houve muita diferença estatisticamente significativa entre as preparações de seções monocamada, transversal e transversal com carbono.

A preparação convencional foi a que mais se afastou dos valores de referência, bem como dos demais tipos de preparação, apresentando, em geral, diferenças estatisticamente significantes das demais. Este tipo de preparação não foi considerado para as demais avaliações apresentadas adiante.

4.3.2 Comparação II → Comparação entre diferentes modos de coleta ao MEV-MLA (XBSE x XMOD)

A comparação II, utilizou dados de teores calculados de Fe, SiO₂, Al₂O₃ e P a partir dos resultados de análises por MLA de seções monocamada e transversal com carbono segundo coletas nos modos XBSE e XMOD.

Os teores calculados de Fe, SiO₂, Al₂O₃ e P considerados nessa comparação estão expostos na Tabela 13 e na Tabela 14. As médias desses dados estão sintetizadas nos gráficos da Figura 23 a Figura 26.

Tabela 13 – Composição química por fração granulométrica – **Seção polida transversal com carbono**. Modos de coleta **XBSE** e **XMOD**

Fração (mm)	Replicata	Nº LCT	Transversal com C - XBSE				Transversal com C - XMOD			
			Teores (%)				Teores (%)			
			Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P
+0,21	A	123/13	57,9	14,8	0,64	0,07	56,0	16,3	1,52	0,05
	B	124/13	55,5	17,9	0,68	0,07	54,7	18,0	1,62	0,06
	C	125/13	56,1	17,3	0,65	0,07	56,6	16,1	1,11	0,06
	Média		56,5	16,7	0,66	0,07	55,8	16,8	1,42	0,06
	2S		2,52	3,34	0,04	0,01	1,95	2,13	0,54	0,01
+0,15	A	126/13	49,7	27,1	0,50	0,07	48,7	28,5	0,59	0,06
	B	127/13	49,8	26,9	0,54	0,06	49,9	26,7	0,62	0,05
	C	128/13	50,2	26,4	0,46	0,05	48,4	28,0	1,16	0,05
	Média		49,9	26,8	0,50	0,06	49,0	27,7	0,79	0,05
	2S		0,50	0,74	0,08	0,02	1,65	1,83	0,64	0,01
+0,074	A	129/13	40,5	40,2	0,48	0,05	40,3	40,5	0,73	0,04
	B	130/13	38,8	43,0	0,43	0,05	37,4	45,0	0,56	0,04
	C	131/13	38,3	44,0	0,38	0,04	37,5	44,6	0,63	0,04
	Média		39,2	42,4	0,43	0,05	38,4	43,3	0,64	0,04
	2S		2,35	3,96	0,10	0,01	3,27	4,92	0,18	0,00
+0,037	A	132/13	44,3	34,1	0,63	0,07	41,8	37,4	0,92	0,06
	B	133/13	40,2	40,1	0,65	0,07	39,6	40,6	0,87	0,06
	C	134/13	41,3	38,9	0,55	0,06	39,5	39,5	1,74	0,05
	Média		42,0	37,7	0,61	0,06	40,3	39,1	1,18	0,06
	2S		4,29	6,27	0,10	0,01	2,56	3,24	0,97	0,00

Tabela 14 – Composição química por fração granulométrica – **Seção polida monocamada**Modo de coleta **XBSE** e **XMOD**

Fração (mm)	Replicata	N° LCT	Monocamada - XBSE				Monocamada - XMOD			
			Teores (%)				Teores (%)			
			Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P
+0,21	A	165/13	56,1	17,7	0,54	0,06	56,3	17,4	0,62	0,05
	B	166/13	56,4	17,3	0,55	0,06	56,2	17,5	0,61	0,05
	C	167/13	54,9	19,4	0,57	0,06	54,5	19,8	0,69	0,06
Média			55,8	18,1	0,55	0,06	55,7	18,2	0,64	0,05
2S			1,61	2,18	0,04	0,01	2,00	2,71	0,10	0,01
+0,15	A	168/13	52,0	24,5	0,37	0,04	50,7	25,5	0,63	0,05
	B	169/13	50,9	25,7	0,44	0,05	50,1	26,3	0,62	0,05
	C	170/13	50,4	26,7	0,39	0,04	49,7	26,9	0,61	0,05
Média			51,1	25,6	0,40	0,04	50,2	26,2	0,62	0,05
2S			1,63	2,19	0,08	0,01	0,99	1,45	0,02	0,00
+0,074	A	171/13	39,9	41,8	0,34	0,04	37,3	44,8	0,60	0,04
	B	172/13	40,0	41,7	0,33	0,03	37,3	44,8	0,62	0,04
	C	173/13	39,2	42,7	0,36	0,04	36,5	45,7	0,65	0,05
Média			39,7	42,1	0,34	0,04	37,0	45,1	0,62	0,04
2S			0,84	1,10	0,02	0,00	0,91	1,05	0,05	0,01
+0,037	A	174/13	44,9	33,8	0,54	0,06	40,1	38,6	1,17	0,09
	B	175/13	44,5	34,3	0,55	0,06	40,9	37,9	1,08	0,08
	C	176/13	44,8	33,9	0,55	0,06	41,2	37,6	1,05	0,07
Média			44,7	34,0	0,55	0,06	40,7	38,0	1,10	0,08
2S			0,42	0,55	0,02	0,00	1,12	1,03	0,12	0,01

Figura 23 – Gráficos dos resultados das médias dos diferentes modos de coleta em função das diferentes frações granulométricas para o Fe.

Figura 24 – Gráficos dos resultados das médias dos diferentes modos de coleta em função das diferentes frações granulométricas para o SiO₂.

Figura 25 – Gráficos dos resultados das médias dos diferentes modos de coleta em função das diferentes frações granulométricas para o Al_2O_3 .

Figura 26 – Gráficos dos resultados das médias dos diferentes modos de coleta em função das diferentes frações granulométricas para o P.

A análise gráfica das médias dos diferentes modos de coleta para as diferentes frações (Figura 23 a Figura 26) aponta que os resultados obtidos para Fe e SiO_2 são bem semelhantes para os dois modos de coleta (XBSE e XMOD) e mais discrepantes quando se observa Al_2O_3 e P.

No geral, verifica-se que o modo de coleta XBSE e as preparações de seção transversal com carbono apresentam resultados mais próximos aos valores de referência (FRX).

A avaliação dos dados gerados pela ANOVA fatorial (Tabela 15) demonstra que não há interação entre os fatores preparação de amostra, modo de coleta e fração granulométrica, então se conclui que algum destes não interfere nos demais, porém não é possível afirmar qual.

Espera-se, pela primeira comparação, que os fatores fração e preparação interajam entre si, então, provavelmente, ou a preparação não interfere na coleta, ou a fração não interfere na coleta, ou ainda os dois. Foi necessário retirar tais interações uma a uma e reprocessar os cálculos ANOVA's para verificar essas relações, sendo os p-valores dos fatores e interações do modelo final de cada ANOVA expostos na Tabela 15. Os resultados completos das tabelas ANOVA geradas são apresentados no Apêndice 9.

Tabela 15 – Resumo das significâncias (p-values) da ANOVA fatorial.

Fator	p-values da ANOVA 3 fatores			
	dif_Fe	dif_SiO2	dif_Al2O3	dif_P
fração	,0000	,0000	,0643	,0000
preparação	,1133	,3682	,0046	,2850
coleta	,0000	,0022	,0000	,5410
preparação*fração	,0435	,0104	n.a	,0000
preparação*coleta	n.a	n.a	n.a	,0000
preparação*fração*coleta	n.a	n.a	n.a	n.a

n.a = não se aplica

A Tabela 16 apresenta um sumário destes testes com os resultados das comparações duas a duas realizadas entre os dois modos de coleta, para cada combinação de métodos de preparação, elemento químico/óxido e fração granulométrica.

Tabela 16 – Sumário dos dados estatísticos gerados – Teste-t e Teste-t adaptado

	Fração (mm)	Química	Teste Levene	Variâncias Homogêneas?	Método de comparação	XBSE	XMOD
Monocamada	+0.21	dif_Fe	0,57	Sim	teste-t	a	a
		dif_SiO2	0,57	Sim	teste-t	a	a
		dif_Al2O3	0,09	Sim	teste-t	b	a
		dif_P	0,95	Sim	teste-t	a	a
	+0.15	dif_Fe	0,36	Sim	teste-t	a	a
		dif_SiO2	0,57	Sim	teste-t	a	a
		dif_Al2O3	0,09	Sim	teste-t	a	b
		dif_P	0,13	Sim	teste-t	a	b
	+0.074	dif_Fe	0,81	Sim	teste-t	a	b
		dif_SiO2	0,92	Sim	teste-t	a	b
		dif_Al2O3	0,31	Sim	teste-t	b	a
		dif_P	0,29	Sim	teste-t	a	b
	+0.037	dif_Fe	0,15	Sim	teste-t	b	a
		dif_SiO2	0,26	Sim	teste-t	b	a
		dif_Al2O3	0,06	Sim	teste-t	a	b
		dif_P	0,12	Sim	teste-t	a	b

Transversal com carbono	+0.21	dif_Fe	0,58	Sim	teste-t	a	a
		dif_SiO2	0,34	Sim	teste-t	a	a
		dif_Al2O3	0,03**	Não	teste-t adapt	a	b
		dif_P	0,73	Sim	teste-t	b	a
	+0.15	dif_Fe	0,08	Sim	teste-t	a	a
		dif_SiO2	0,17	Sim	teste-t	a	a
		dif_Al2O3	0,03**	Não	teste-t adapt	a	a
		dif_P	0,36	Sim	teste-t	a	a
	+0.074	dif_Fe	0,42	Sim	teste-t	a	a
		dif_SiO2	0,57	Sim	teste-t	a	a
		dif_Al2O3	0,45	Sim	teste-t	a	b
		dif_P	0,07	Sim	teste-t	a	a
	+0.037	dif_Fe	0,35	Sim	teste-t	a	a
		dif_SiO2	0,21	Sim	teste-t	a	a
		dif_Al2O3	0,02**	Não	teste-t adapt	a	a
		dif_P	0,05**	Não	teste-t adapt	a	a

:**p-values do teste de Levene inferiores a 5% (heterocedástico).

Para o Fe, a um nível de significância não tão restrito, 5%, resta apenas a interação fração versus coleta (além da já esperada preparação e fração), ou seja, pode-se fazer os testes de comparação de média de forma marginal para a coleta em relação à preparação. Basta considerar os dados dentro de cada fração (independente da preparação).

Já para a SiO₂, somente a interação entre preparação de amostras e fração granulométrica resultou significativa, processando a ANOVA apenas com os fatores

(preparação, fração granulométrica e coleta) e com a interação restante, chega-se diretamente à conclusão de que a coleta XBSE e XMOD diferem entre si, independente da fração ou da preparação. Sendo que o XBSE é mais próximo, marginalmente, da referência (FRX). Porém, os testes de médias dentro dos grupos apontam que as médias entre os modos de coleta não são diferentes, exceto para as duas menores frações granulométricas da monocamada. Provavelmente, os testes de médias neste caso são mais confiáveis, uma vez que o fator coleta na ANOVA não foi tão significativo (p-valor de 0,2%).

Para o Al_2O_3 nenhuma interação resultou significativa e pela ANOVA sem as interações os modos de coleta diferem entre si, sendo o mais próximo, marginalmente, da referência o modo XBSE. Esse resultado é ratificado pelos testes de médias individuais, onde há grupos resultantes distintos, sendo que na maioria, o XBSE se aproxima mais, em média, da referência.

Para o P, apesar da interação dos três fatores não ter resultado significativo, as interações dois a dois entre os fatores resultaram significativas. Portanto, os testes dentro de cada preparação e fração foram necessários. Sendo que esses últimos resultaram em grupos distintos na maioria das frações da monocamada, mas iguais para a maioria das seções transversais com carbono. Nos casos onde ocorreu distinção nos grupos (monocamada), o modo XBSE se mostrou mais próximo em média, da referência.

4.3.3 Comparação III → Comparação entre os resultados de grau de liberação gerados por diferentes modos de coleta ao MEV-MLA (XBSE x XMOD)

A comparação III utilizou os resultados de grau de liberação obtidos nos modos XBSE e XMOD, considerando as seções monocamada e transversal com carbono.

Para a obtenção dos resultados no modo XMOD, foi realizada uma primeira coleta para as quatro frações utilizando valores de magnificação de 150 vezes e *scan speed* igual a 8. Porém, observou-se que os valores de liberação, dos óxido-hidróxidos de ferro e do quartzo, diminuíam substancialmente nas frações mais finas (-0,15+0,074 mm e -0,074+0,037 mm). Sendo este resultado contrário ao esperado (normalmente há maior liberação nas frações mais finas) e distinto das análises pelo modo XBSE.

A Figura 27 demonstra o problema observado, com magnificação de 150 vezes e *scan speed* igual a 8. Foi verificado um erro sistemático de classificação; há sempre um ponto tido como não identificado (*unknown* → pixel cinza) no canto direito.

Figura 27 – Erro observado em partícula de quartzo na coleta XMOD.

Após a análise detalhada das feições resultantes da classificação de minerais e resultados de liberação, foi realizada nova coleta no modo XMOD, utilizando valores de magnificação de 300 vezes e *scan speed* igual a 16 para a fração $-0,15+0,074$ mm e magnificação de 500 vezes e *scan speed* igual a 16 para a fração $-0,074+0,037$ mm. A magnificação das frações mais grossas e finas foi distinta objetivando a aumentar o número de pixels do intercepto linear de cada partícula (minimizando o conteúdo de pixels classificados como de *unknown*)

Os resultados obtidos nessa segunda coleta, apresentaram valores bastante semelhantes aos obtidos no modo XBSE e mais condizentes com o esperado. O inconveniente é que o tempo de coleta no modo XMOD aumentou expressivamente (ex: tempo de coleta seção 171-13; modo XBSE = 1 h 49 min 34 s; modo XMOD 1° coleta = 1 h 06 min 58 s; modo XMOD 2° coleta = 6 h 00 min 25 s).

Essas observações demonstraram uma limitação da configuração do sistema MLA utilizado para a obtenção dos dados no modo XMOD. Sendo assim, na coleta XMOD para se obter resultados mais próximos da realidade é necessário maior tempo de varredura, além de maior resolução/magnificação de imagem para as frações mais finas.

Os dados de partículas liberadas, para os minerais de ferro (magnetita + hematita + goethita) e para o quartzo obtidos nas duas coletas, para as seções monocamada e transversal com carbono estão expostos no ANEXO 1.

A Figura 28 e a Figura 29 apresentam graficamente os valores médios de liberação por fração granulométrica, respectivamente, para os óxi-hidróxidos de ferro e para o quartzo. Os gráficos indicam que os resultados entre XBSE e XMOD são mais parecidos para a liberação dos óxi-hidróxidos de ferro, sendo mais discrepantes para o quartzo.

Figura 28 – Gráficos dos resultados de liberação de óxi-hidróxidos de ferro liberados para os modos de coleta XBSE e XMOD – valores médios por fração granulométrica.

Figura 29 – Gráficos dos resultados liberação de quartzo liberadas para os modos de coleta XBSE e XMOD – valores médios por fração granulométrica.

Considerando a diferença entre os módulos de coleta XMOD e XBSE para medidas de feições de partículas, respectivamente, uni e bidimensionais (1D e 2D) não foi realizada uma comparação estatística e sim uma avaliação destes resultados através de gráficos de dispersão; os valores obtidos são apresentados na Tabela 17 e na Tabela 18.

Tabela 17 – Dados de graus de liberação (GL) por fração granulométrica – **Seção polida monocamada.**

Fração (mm)	Replic.	N° LCT	óxi-hidroxFé Liberadas		Quartzo Liberadas	
			XBSE	XMOD	XBSE	XMOD
-0,30+0,21	A	165/13	96	96	93	91
	B	166/13	95	96	93	92
	C	167/13	95	96	93	92
-0,21+0,15	A	168/13	98	96	94	89
	B	169/13	97	96	95	89
	C	170/13	97	96	95	90
-0,15+0,074	A	171/13	98	97	96	94
	B	172/13	98	97	96	94
	C	173/13	98	97	96	93
-0,074+0,037	A	174/13	99	98	97	96
	B	175/13	99	98	97	95
	C	176/13	99	98	97	95

Tabela 18 – Dados de graus de liberação (GL) por fração granulométrica – **Seção polida transversal com carbono.**

Fração (mm)	Replic.	N° LCT	óxi-hidrox.Fe Liberadas		Quartzo Liberadas	
			XBSE	XMOD	XBSE	XMOD
-0,30+0,21	A	123/13	97	95	94	92
	B	124/13	96	95	93	91
	C	125/13	95	96	94	93
-0,21+0,15	A	126/13	98	96	96	86
	B	127/13	97	97	94	86
	C	128/13	97	96	94	87
-0,15+0,074	A	129/13	98	98	96	98
	B	130/13	98	97	96	97
	C	131/13	98	97	97	97
-0,074+0,037	A	132/13	99	98	97	98
	B	133/13	99	98	97	98
	C	134/13	99	98	97	98

A comparação entre valores de liberação obtidos para os óxi-hidróxidos de ferro e quartzo nos distintos modos de coleta (XBSE e XMOD) é apresentada na Figura 30 para preparação monocamada e na Figura 31 para a preparação transversal com carbono.

Figura 30 – Gráficos de dispersão entre os resultados de liberação de oxi-hidróxidos de ferro e de quartzo para a **seção monocamada** - modo de coleta XBSE e XMOD.

Figura 31 – Gráficos de dispersão entre os resultados de liberação de oxi-hidróxidos de ferro e de quartzo para a **seção transversal com carbono** - modo de coleta XBSE e XMOD.

Para óxi-hidróxidos de ferro os resultados para seção monocamada e seção transversal com carbono foram praticamente idênticos para as análises por XBSE e XMOD e independentes do tipo de preparação. O mesmo foi observado para o quartzo na análise por XBSE, sendo que com coleta em XMOD se verificou maior variação de resultados entre estas duas preparações

Na comparação geral entre distintas preparações e modos de coleta verifica-se que a preparação monocamada apresenta melhor reprodutibilidade entre os distintos modos de coleta (coeficientes de correlação linear para seção monocamada são inferiores ao da seção transversal com carbono).

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Para a realização das comparações estatísticas dos teores calculados a partir dos resultados do sistema MLA através de testes de comparação de médias, assumiu-se a normalidade dos dados, uma vez que se tem apenas três replicadas para cada valor analisado. Assim, qualquer teste de normalidade não seria de fato confiável.

Essa é uma premissa razoável, quando se considera a natureza dos dados considerados. Todas as técnicas estatísticas utilizadas neste trabalho assumem essa premissa, exceto os cálculos realizados por meio do Games-Howell que é robusto a não normalidade.

Outro ponto importante para essa assunção é o fato de que os testes não paramétricos (que não exigem normalidade) precisarem em geral de grandes amostras (o que não foi possível nesse trabalho que conta com apenas três replicatas).

No mais, alguns trabalhos na literatura têm mostrado, principalmente por meio de simulações de Monte Carlo (SCHMIDER et al., 2010), que a ANOVA é robusta a não normalidade dos dados na prática.

Acerca da repetitividade e reprodutibilidade, medidas comuns de variabilidade de um sistema de medição, salienta-se que estas não foram calculadas neste trabalho devido as interações estarem presentes em praticamente todos os testes realizados. Assim, às avaliações se restringiram aos grupos, não podendo chegar a conclusões do experimento como um todo, mas sim conclusões individuais dentro dos grupos experimentais.

Por último, o fato de assumir os fatores como fixos nas análises ANOVA realizadas, implica que as inferências observadas são aplicáveis apenas aos tratamentos utilizados neste experimento.

Os resultados de liberação não foram objeto de análise estatística visto não ser fisicamente representativa uma comparação entre resultados de coleta uni e bidimensionais empregados para medidas de feições de partículas (1D - XMOD e 2D - XBSE). Neste caso a comparação considerou apenas correlação linear entre os resultados obtidos.

6 CONCLUSÕES

Ao avaliar os resultados, pode-se concluir que há segregação entre materiais de diferentes densidades na seção convencional, o que inviabiliza o uso desse tipo de preparação para a caracterização de amostras de minério.

Observa-se que, em geral, para as duas primeiras comparações (tipo de preparação e modos de coleta) não há um padrão definido para todas as frações e nem mesmo dentro das frações quando se realiza os testes individuais. Além disso, os elementos que ocorrem com teores mais baixos proporcionam interferências nos testes de comparações de médias, como no caso do elemento P, cujas concentrações são bastante reduzidas.

Dos dados gerados na comparação I, conclui-se que, em geral, não há diferenças significativas entre as preparações monocamada, transversal e transversal com carbono. Com base no cálculo do erro fundamental de amostragem, devido a pequena massa necessária para a confecção da seção monocamada ($\sim 0,1\text{g}$), espera-se que este tipo de preparação de seção polida apresente resultados mais distantes das demais e dos valores de referência (FRX). Porém, observou-se que os resultados da seção monocamada estão próximos dos resultados obtidos nas seções transversal e transversal com carbono (que necessitam de mais massa para sua confecção) e mais próximos dos valores de referência (FRX). Sendo assim, pode-se concluir que este tipo de preparação é o melhor para o material estudado.

Já na comparação II, observa-se que em termos de modo de coleta, a distinção entre os grupos foi mais expressiva para a preparação monocamada, sendo que para esse tipo de preparação o modo de coleta XBSE apresentou, em geral, dados mais próximos dos valores de referência considerados (determinações pela técnica de fluorescência de raios X). Na preparação transversal com carbono, a diferença foi menos significativa, ocorrendo somente para Al_2O_3 nas frações $-0,30+0,21\text{ mm}$ e $-0,15+0,074\text{ mm}$ e para o elemento P na fração $-0,30+0,21\text{ mm}$.

Por fim, na comparação III (associações minerais), as análises indicam elevada correlação entre os valores de liberação de óxi-hidróxidos de ferro e quartzo para as

preparações monocamada e transversal com carbono para determinações através do modo XBSE (2D).

Já ao se comparar XBSE e XMOD, os gráficos de dispersão indicam que os resultados entre XBSE e XMOD são mais parecidos para a liberação dos óxi-hidróxidos de ferro, sendo mais discrepantes para o quartzo. Na comparação geral entre distintas preparações e modos de coleta verifica-se que a preparação monocamada apresenta melhor reprodutibilidade que a seção transversal com carbono.

Nas análises de associações minerais pelo modo XMOD verificou-se uma grande discrepância inicial dos resultados coletados por meio do modo XBSE. Verificou-se a necessidade de aumentar o tempo de varredura para coleta de imagens de forma a minimizar erros de classificação do sistema MLA, bem como da necessidade de aumentar a magnificação para coleta de dados das frações mais finas objetivando a aumentar o número de pixels do intercepto linear de cada partícula

Essas observações demonstraram uma limitação de configuração do sistema MLA utilizado para a obtenção dos dados no modo XMOD. Sendo assim, na coleta XMOD para se obter resultados mais próximos da realidade torna-se necessário maiores tempos de varredura e maior resolução/magnificação de imagem para as frações mais finas; fato este que acarreta em significativo aumento do tempo de coleta.

6.1 Sugestões de trabalhos complementares

Como sugestões de trabalhos complementares têm-se:

- Ampliar o universo de replicatas a serem estudadas, explorando uma maior variabilidade e, portanto, possibilitando a obtenção de dados de repetitividade, reprodutibilidade e incertezas, obtendo assim, dados mais consistentes para avaliações estatísticas;
- Validação de dados de análises químicas a partir de testes de repetitividade e reprodutibilidade, buscando-se avaliar também a consistência e desvios dessa técnica;

- Realizar comparação entre os dados gerados em seções polidas confeccionadas por diferentes pessoas, para avaliar se há variação no empacotamento e consequentemente nos resultados, quando mais de uma pessoa realiza o procedimento.
- Desenvolver método de preparação de seções polidas que permita uma substituição adequada do modo XMOD pelo XBSE para frações finas e material não classificado – transversal impregnada com carbono. Tendo em vista que, no modo XMOD para resultados mais próximos da realidade requer maiores tempos de varredura e maior resolução/magnificação das imagens.
- Efetuar novo estudo comparativo de modos de coleta e preparações para material que apresente uma ampla variação nos valores de grau de liberação (p. ex. 50 a 90%)

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AYLING, B. *et al.* QEMSCAN® (Quantitative evaluation of minerals by scanning electron microscopy): capability and application to fracture characterization in geothermal systems. In: *AGU Fall Meeting Abstracts*, 2011. 2011. p. 1158.

BARBERY, G. Mineral Liberation : Measurement, Simulation and Practical use in Mineral Processing. Pennsylvania: Les Editions GB, 1991. 351 p.

BASTA, F. F. *et al.* Petrology and geochemistry of the banded iron formation (BIF) of Wadi Karim and Um Anab, Eastern Desert, Egypt: implications for the origin of Neoproterozoic BIF. *Precambrian Research*, v. 187, n. 3, p. 277-292, 2011.

BIONDI, J. C. Processos Metalogenéticos e os Depósitos Minerais Brasileiros. São Paulo: 2003. 528 p.

BRANDÃO, P. R. G. *et al.* *Introdução ao tratamento de minérios: Caracterização mineralógica e tecnológica*. Belo Horizonte: 2007.

CHAUVIN, W. J. Quantitative energy dispersive X-ray microanalysis. In: *Short Course in Applications of Electron Microscopy in the Earth Sciences*, 1985. Mineralogical Association of Canada, 1985. p. 189-213.

COSTA NETO, P. L. D. O. Estatística, São Paulo. SP, *Edgard Blücher*, 1977.

COUTO, M. L. F. Caracterização de alumínio e fósforo em minério de ferro. 2009.

COUTO, M. L. F. *et al.* Formas de ocorrência de alumínio e fósforo em minérios de ferro. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, p. 206-209, 2010.

CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. 2. Reading, MA: 1978.

DAMASCENO, E. C. *Série Estudos e Documentos*,: Disponibilidade, suprimento e demanda de minérios para a metalurgia. Rio de Janeiro: CETEM, 2007. 145 p.

DERBY, O. A. The iron ores of Brazil. In: *XI International Geological Congress*, 1910. Stockolmo. Proceedings. Stockolmo: 1910. p. 813-822.

DOBBE, R. *et al.* Scanning electron beam-based automated mineralogy-outline of technology and selected applications in the natural resources industry. In: *11 th European workshop on modern development and applications in microbeam analysis.*, 2009. Poland. **Proceedings**.Poland: 2009. p. 169-189.

DORR, J. V. N. Supergene iron ores of Minas Gerais, Brazil. *Economic Geology*, v. 59, n. 7, p. 1203-1240, 1964.

DUNNETT, C. W. Pairwise multiple comparisons in the unequal variance case. *Journal of the American Statistical Association*, v. 75, n. 372, p. 796-800, 1980.

DUTRA, C. V.; GOMES, C. B. A fluorescência de raios X na geologia. In: GOMES, C. B. (Ed.). *Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia*. São Paulo: Blucher/Pró-Minério, 1984. 84-158 p.

FANDRICH, R. *et al.* Modern SEM-based mineral liberation analysis. *International Journal of Mineral Processing*, v. 84, p. 310-320, 2007.

FANDRICH, R. G.; SCHNEIDER, C. L.; GAY, S. L. Two stereological correction methods-allocation method and kernel transformation method. *Minerals Engineering*, v. 11, n. 8, p. 707-715, 1998.

FORTEY, N. J. Image analysis in mineralogy and petrology. *Mineralogical Magazine*, v. 59, p. 177-178, 1995.

GAMES, P. A.; HOWELL, J. F. Pairwise multiple comparison procedures with unequal n's and/or variances: a Monte Carlo study. *Journal of Educational and Behavioral Statistics*, v. 1, n. 2, p. 113-125, 1976.

GOLDSTEIN, J. *et al.* Scanning electron microscopy and X-ray analysis. 2. New York: Plenum Press, 1992. 689 p.

GOMES, F.P. Curso de estatística experimental. 12a. edi, 2000.

GOODALL, W. R.; SCALES, P. J. An overview of the advantages and disadvantages of the determination of gold mineralogy by automated mineralogy. *Minerals Engineering*, n. 20, p. 506-517, 2007.

GOTTLIEB, P. *et al.* Using quantitative electron microscopy for process mineralogy applications. *Jom*, v. 52, n. 4, p. 24-25, 2000.

GU, Y. Automated scanning electron microscope based liberation analysis. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, v. 2, p. 33-41, 2003.

GU, Y.; NAPIER-MUNN, T. JK/Philips mineral liberation analyser – an introduction. In: *Minerals Processing '97*, 1997. Cape Town, SA. **Proceedings**. Cape Town, SA: 1997. p. 2.

GUILBERT, J. M.; PARK, C. F. The geology of ore deposits. WH Freeman New York, 1986.

HARNMEIJER, J. P. Banded Iron Formation: A Continuing Enigma of Geology. *University of Washington*, 2003.

HENLEY, K. Ore-dressing mineralogy a review of techniques, applications and recent developments. *Spec. Publ. Geo. Soc. S. Afr*, v. 7, p. 175-200, 1983.

JAMES, H. L. Sedimentary facies of iron-formation. *Economic Geology*, v. 49, n. 3, p. 235-293, 1954.

JAMES, H. L. *Distribution of banded iron-formation in space and time: Iron-formation facts and problems*. 1983. 534 p.

JENKINS, R. *X-Ray Fluorescence Spectrometry (Chemical Analysis: a Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications)*: Wiley 1999.

JENKINS, R.; SNYDER, R. Introduction to X-ray powder diffractometry. John Wiley & Sons, , 1996.

JESUS, C. A. G. Ferro. *Sumário Mineral 2012*, Brasília, 2012. Disponível em: < www.dnpm.gov.br >. Acesso em: 13 mar 2013.

JONES, M. P. Applied mineralogy - a quantitative approach. United States: Graham & Trotman, 1987. 259 p.

KACZOREK, D.; SOMMER, M. Micromorphology, chemistry, and mineralogy of bog iron ores from Poland. *CATENA*, v. 54, n. 3, p. 393-402, 2003.

KAHN, H. *Caracterização de matérias primas minerais associadas a complexos alcalino-carbonatíticos*. 1999. 216 p. Tese (Livre docência) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

KAHN, H. *Difração de raios-X. Curso apostilado (não publicado)*. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo: 17 p. 2000.

KAHN, H. *et al.* Mineralogia quantitativa através de análise de imagens automatizada conjugada a MEV/EDS: Estudos de caso aplicados a minérios de fosfato e ouro. In: *44º Congresso Brasileiro de Geologia*, 2008. Curitiba. **Proceedings**. Curitiba: 2008.

KAHN, H.; MANO, E. S.; TASSINARI, M. M. L. Image analysis coupled with a SEM-EDS applied to the characterization of a Zn-Pb partially weathered ore. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, v. 1, p. 1-9, 2002.

KAZEROUNI, A. M. Design and analysis of gauge R&R studies: making decisions based on ANOVA method. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, v. 52, p. 31-35, 2009.

KESELMAN, H. J.; ROGAN, J. C. A comparison of the modified-Tukey and Scheffe methods of multiple comparisons for pairwise contrasts. *Journal of the American Statistical Association*, v. 73, n. 361, p. 47-52, 1978.

LATTI, D.; ADAIR, B. J. I. AN ASSESSMENT OF STEREOLOGICAL ADJUSTMENT PROCEDURES. *Minerals Engineering*, v. 14, p. 1579-1587, 2001.

LOMAX, R. G.; HAHS-VAUGHN, D. L. Statistical concepts: a second course. Lawrence Erlbaum Associates Mahwah, 2007.

MARTINS, G. D. A.; FONSECA, J. S. D. Curso de estatística. *Atlas*, 6ª Edição, 1996.

MINKKINEN, P. O.; ESBENSEN, K. H. Grab vs. composite sampling of particulate materials with significant spatial heterogeneity - A simulation study of "correct sampling errors". *Analytica chimica acta*, v. 653, n. 1, p. 59-70, 2009.

MONTGOMERY, D. C. Design and analysis of experiments. Wiley. com, 2006.

MORRIS, R. A textural and mineralogical study of the relationship of iron ore to banded iron-formation in the Hamersley iron province of Western Australia. *Economic Geology*, v. 75, n. 2, p. 184-209, 1980.

NEUMANN, R.; SCHNEIDER, C. L.; ALCOVER NETO, A. Caracterização tecnológica de minérios. In: SAMPAIO, J. A. (Ed.). *Tratamento de Minérios*. 4º ed: CETEM, 2004. 55-109 p.

OXFORD. Mineral Liberation: Analysis using INCAMineral. *Application Note*, Disponível em: < http://www.oxford-instruments.com/OxfordInstruments/media/nanoanalysis/EDS/Solutions/EDS_Application_note_Mineral_Liberation_Analysis.pdf >. Acesso em: 26-08-2013.

PEDOTT, A. H.; FOGLIATTO, F. S. Estudo de repetitividade e reprodutibilidade para dados funcionais. In: *XXXI ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUCAO*, 2011. Belo Horizonte. **Proceedings**. Belo Horizonte: 2011. p. 12.

PETRUK, W. Short Course on Image Analysis Applied to Mineral and Earth Sciences. Ottawa: Mineral Association of Canada, 1989. 156 p.

PETRUK, W. Measurements of mineral liberation in connection with mineral beneficiation. In: *Process Mineralogy IX*, 1990. The Minerals, Metals & Materials Society, 1990. p. 31-36.

PETRUK, W. Applied Mineralogy in the Mining Industry. 1. Elsevier Science, 2000.

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

ROBB, L. Chemical sedimentation - banded iron-formations, phosphorites, and evaporites. In: (Ed.). *Introduction to ore-forming processes*: Blackwell Science, 2005. cap. 5, 266-272 p.

ROBERTO, J. B. *Influência dos diversos tipos litológicos nas operações de concentração da instalação de beneficiamento de Brucutu*. 2010. 534 p. Tese (Mestrado) - Engenharia Metalúrgica e de Minas, UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, Belo Horizonte,.

ROCHA, J. M. P. *Definição da Tipologia e Caracterização Mineralógica e Microestrutural dos Itabiritos Anfíbolíticos das Minas de Alegria da Samarco Mineração SA MG.* . 2008. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia, UFMG, Belo Horizonte.

RUSS, J. C. Practical stereology. Plenum, 1986.

RZEPA, G.; BAJDA, T.; RATAJCZAK, T. Utilization of bog iron ores as sorbents of heavy metals. *Journal of hazardous materials*, v. 162, n. 2, p. 1007-1013, 2009.

SAMPAIO, C. H.; TAVARES, L. M. M. Beneficiamento Gravimétrico. Editora UFRGS, 2005. 603 p.

SANT'AGOSTINO, L. M.; KAHN, H. *Metodologia para Caracterização Tecnológica de Matérias Primas Minerais.* 1997. 29 p. Tese (Boletim técnico) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SCHMIDER, E., ZIEGLER, M., DANAY, E., BEYER, L., & BUHNER, M. Is it really robust? Reinvestigating the robustness of ANOVA against violations of the normal distribution assumption. *Methodology: European Journal of Research Methods for the Behavioral and Social Sciences*, 2010, 6, 147-151.

SMITH, R. R.; MCCRARY, S. W.; CALLAHAN, N. Gauge repeatability and reproducibility studies and measurement system analysis: a multimethod exploration of the state of practice. *Journal of Industrial Technology*, v. 23, n. 1, p. 12, 2007.

SPENCER, S.; SUTHERLAND, D. Stereological correction of mineral liberation grade distributions estimated by single sectioning of particles. *Image Anal Stereol*, v. 19, p. 175-182, 2000.

SUTHERLAND, D. N.; GOTTLIEB, P. Application of Automated Quantitative Mineralogy in Mineral Processing. *Minerals Engineering*, v. 4, p. 753-762, 1991.

TESCAN. 2013. Disponível em: < <http://www.tescan.com/en/products/tima/tima-mineral-analyzer> >. Acesso em: 30-07-2013.

VIEIRA, S.; HOFFMANN, R. Estatística experimental. Atlas, 1989.

ZEISS. Mineralogic Systems. *Application Note*, Disponível em:
http://www.zeiss.com/microscopy/en_de/products/scanning-electron-microscopes/mineralogic-systems.html. Acesso em: 09-12-2014.

ANEXO 1

Dados de grau de liberação (GL) por fração granulométrica

Monocamada										
			1° coleta				2° coleta			
Fração (mm)	Replic.	N° LCT	óxi-hidrox.Fe Liberadas		Qtz Liberadas		óxi-hidrox.Fe Liberadas		Qtz Liberadas	
			XBSE	XMOD	XBSE	XMOD	XBSE	XMOD	XBSE	XMOD
-0,30+0,21	A	165/13	96	96	93	91	96	96	93	91
	B	166/13	95	96	93	92	95	96	93	92
	C	167/13	95	96	93	92	95	96	93	92
<i>Média</i>			<i>95</i>	<i>96</i>	<i>93</i>	<i>92</i>	<i>95</i>	<i>96</i>	<i>93</i>	<i>92</i>
<i>2S</i>			<i>0,99</i>	<i>0,31</i>	<i>0,52</i>	<i>0,80</i>	<i>0,99</i>	<i>0,31</i>	<i>0,52</i>	<i>0,80</i>
-0,21+0,15	A	168/13	98	96	94	89	98	96	94	89
	B	169/13	97	96	95	89	97	96	95	89
	C	170/13	97	96	95	90	97	96	95	90
<i>Média</i>			<i>97</i>	<i>96</i>	<i>95</i>	<i>89</i>	<i>97</i>	<i>96</i>	<i>95</i>	<i>89</i>
<i>2S</i>			<i>0,58</i>	<i>0,13</i>	<i>0,79</i>	<i>0,95</i>	<i>0,58</i>	<i>0,13</i>	<i>0,79</i>	<i>0,95</i>
-0,15+0,074	A	171/13	98	96	96	80	98	97	96	94
	B	172/13	98	96	96	80	98	97	96	94
	C	173/13	98	96	96	80	98	97	96	93
<i>Média</i>			<i>98</i>	<i>96</i>	<i>94</i>	<i>80</i>	<i>98</i>	<i>97</i>	<i>94</i>	<i>94</i>
<i>2S</i>			<i>0,13</i>	<i>0,33</i>	<i>0,67</i>	<i>0,39</i>	<i>0,13</i>	<i>0,00</i>	<i>0,67</i>	<i>1,15</i>
-0,074+0,037	A	174/13	99	98	97	75	99	98	97	96
	B	175/13	99	98	97	76	99	98	97	95
	C	176/13	99	98	97	75	99	98	97	95
<i>Média</i>			<i>99</i>	<i>97</i>	<i>90</i>	<i>75</i>	<i>99</i>	<i>98</i>	<i>90</i>	<i>95</i>
<i>2S</i>			<i>0,04</i>	<i>0,15</i>	<i>0,27</i>	<i>1,18</i>	<i>0,04</i>	<i>0,00</i>	<i>0,27</i>	<i>1,15</i>

ANEXO 1

Dados de grau de liberação (GL) por fração granulométrica

Transversal com carbono										
			1° coleta				2° coleta			
Fração (mm)	Replic.	N° LCT	óxi-hidroxi.Fe Liberadas		Qtz Liberadas		óxi-hidroxi.Fe Liberadas		Qtz Liberadas	
			XBSE	XMOD	XBSE	XMOD	XBSE	XMOD	XBSE	XMOD
-0,30+0,21	A	123/13	97	95	94	92	97	95	94	92
	B	124/13	96	95	93	91	96	95	93	91
	C	125/13	95	96	94	93	95	96	94	93
<i>Média</i>			<i>96</i>	<i>95</i>	<i>94</i>	<i>92</i>	<i>96</i>	<i>95</i>	<i>94</i>	<i>92</i>
<i>2S</i>			<i>1,48</i>	<i>0,28</i>	<i>1,04</i>	<i>2,23</i>	<i>1,48</i>	<i>0,28</i>	<i>1,04</i>	<i>2,23</i>
-0,21+0,15	A	126/13	98	96	96	86	98	96	96	86
	B	127/13	97	97	94	86	97	97	94	86
	C	128/13	97	96	94	87	97	96	94	87
<i>Média</i>			<i>97</i>	<i>96</i>	<i>95</i>	<i>86</i>	<i>97</i>	<i>96</i>	<i>95</i>	<i>86</i>
<i>2S</i>			<i>1,10</i>	<i>1,00</i>	<i>2,01</i>	<i>1,15</i>	<i>1,10</i>	<i>1,00</i>	<i>2,01</i>	<i>1,15</i>
-0,15+0,074	A	129/13	98	96	96	83	98	98	96	98
	B	130/13	98	96	96	80	98	97	96	97
	C	131/13	98	97	97	83	98	97	97	97
<i>Média</i>			<i>98</i>	<i>96</i>	<i>95</i>	<i>82</i>	<i>98</i>	<i>97</i>	<i>95</i>	<i>97</i>
<i>2S</i>			<i>0,91</i>	<i>0,67</i>	<i>1,15</i>	<i>3,29</i>	<i>0,91</i>	<i>1,15</i>	<i>1,15</i>	<i>1,15</i>
-0,074+0,037	A	132/13	99	97	97	77	99	98	97	98
	B	133/13	99	97	97	78	99	98	97	98
	C	134/13	99	97	97	78	99	98	97	98
<i>Média</i>			<i>99</i>	<i>97</i>	<i>91</i>	<i>77</i>	<i>99</i>	<i>98</i>	<i>91</i>	<i>98</i>
<i>2S</i>			<i>0,27</i>	<i>0,28</i>	<i>0,54</i>	<i>1,19</i>	<i>0,27</i>	<i>0,00</i>	<i>0,54</i>	<i>0,00</i>

APÊNDICE 1

Ilustração do procedimento de confecção de seções polidas

Seção polida convencional

Para a confecção de seção convencional é realizada uma mistura entre resina epóxi e endurecedor em uma proporção de oito partes para um. Com o auxílio de uma seringa, oito mililitros da mistura resina+endurecedor são despejadas em recipiente apropriado (a) juntamente com aproximadamente 1,5 g da amostra (b), previamente selecionada em micro amostrador rotativo MSR25, marca Microscal.

Em seguida, após, homogeneizada a amostra e a resina, o recipiente com a mistura amostra+resina+endurecedor é levado a aparelho de impregnação a vácuo Citovac, marca Struers, por 10 minutos a 0,17 Bar de pressão (c). Isso auxilia com que a resina penetre nos poros das partículas, além de expulsar as bolhas de ar formadas para a superfície da resina (d).

a - mistura resina+endurecedor sendo despejada em recipiente apropriado

b - amostra sendo adicionada em mistura resina+endurecedor

c - amostra+resina+endurecedor no Citovac

d - após Citovac bolhas concentram-se na superfície

APÊNDICE 1

Ilustração do procedimento de confecção de seções polidas

Os recipientes contendo a amostra levam menos de 12 horas para endurecer e após este período podem ser desenformados, desbastados (lixa 220, 600 e 1200) e polidos em tecidos com abrasivos de diamante de 9, 3 e 1 μm , em politriz Tegamin-30, marca Struers.

Seção polida transversal

Para a confecção da seção transversal é realizada uma mistura entre resina epóxi e endurecedor em uma proporção de oito partes de resina para uma de endurecedor. Em um tubo de PVC, 4 g da mistura resina+endurecedor é despejada juntamente com 6 g de amostra. O molde de PVC com a mistura resina+endurecedor+amostra é levado a centrífuga, marca Nova Técnica, modelo NT820, a 800 rpm por 10 minutos. Após esse procedimento, o tubo é levado à vaso de pressão, para que todas as bolhas sejam expulsas para a superfície; foi utilizada uma pressão de ar de 4 Bar, por um período de 3 minutos.

Após 12h a seção é desenformada do molde de PVC e levada para o corte (antes do corte ela é polida levemente para remover o excedente de resina e para “planificar” a seção). O corte é realizado em serra diamantada Accutom-50, marca Struers, onde fatias sucessivas de 1,2 mm são retiradas. Uma destas fatias é então depositada em outro molde adequado, onde a mistura resina+endurecedor é adicionada, e levada a aparelho de impregnação a vácuo em equipamento Citovac, marca Struers, por 10 minutos a 0,17 Bar de pressão. Espera-se endurecer por 12h, desenforma-se e realiza-se o desbaste e polimento de forma semelhante à da seção convencional.

Seção polida transversal com carbono

Para a confecção da seção transversal com carbono é realizada uma mistura entre resina epóxi e endurecedor em uma proporção de oito partes de resina para uma de endurecedor. Em um tubo de PVC (a), 4 g da mistura resina+endurecedor são despejados. Adiciona-se ao molde de PVC 3 g de amostra e 3 g de esferas de carbono marca Alfa Aesar, cuja granulometria é definida com base no tamanho das partículas da amostra (ver adiante).

APÊNDICE 1

Ilustração do procedimento de confecção de seções polidas

O tubo de PVC com a mistura resina+endurecedor+amostra+esferas de carbono é levado a um vaso de pressão a 4 Bar de pressão (b), por um período de 3 minutos após o qual o ar é totalmente retirado, para que todas as bolhas sejam expulsas para a superfície; após este procedimento, os tubos de PVC são levados a centrífuga marca Nova Técnica, modelo NT820, a 800rpm por 10 min (c).

Após 12h a seção é desenformada do tubo (d) e levada para corte; antes do corte ela é polida levemente (só para remover o excedente de resina e para “planificar” a seção). O corte é realizado em serra diamantada Accutom-50, marca Struers, onde fatias da ordem de 1,2 mm são retiradas (e). Uma destas fatias é depositada em molde onde a mistura resina+endurecedor é adicionada (f) e levada a aparelho de impregnação a vácuo (Citovac, marca Struers) por 10 minutos a 0,17 Bar de pressão. Espera-se endurecer por 12h, desenforma-se e realiza-se o desbaste e recobrimento com carbono.

a – tubos de PVC

b – vaso de pressão

APÊNDICE 1

Ilustração do procedimento de confecção de seções polidas

c - centrífuga

d – amostra desenformada

e – fatia em suporte adequado

f – fatia em suporte adequado com mistura resina+endurecedor

A Tabela abaixo apresenta a granulometria das esferas de carbono utilizadas nas misturas com as várias frações granulométricas.

Granulometria das esferas de carbono utilizadas

Frações (mm)	Esferas de C (µm)
+0,21	80-200
-0,21+0,15	80-200
-0,15+0,074	40-80
-0,074+0,037	20-50

APÊNDICE 1

Ilustração do procedimento de confecção de seções polidas

Seção polida monocamada

Para confecção da seção polida monocamada é colada uma fita dupla face (que propicia dispersão mais homogênea das partículas e minimiza problemas de remoção de grãos durante o polimento) sobre a base do molde; na sequência, é colado um aro de metal sobre a fita (a) o qual serve para impedir o posterior desbaste excessivo das partículas. A amostra é então distribuída sobre a fita em movimento de espiral, do centro para as bordas do suporte (b). A base com a amostra dispersa sobre a fita dupla face é encaixada no suporte (c), o qual é então preenchido com a mistura resina+endurecedor na proporção já citada.

Deve-se ressaltar que a amostra é previamente selecionada em micro amostrador rotativo MSR25, marca Microscal (d), sendo que todo o material contido em uma ou duas cubetas deve ser utilizado (máximo 1 g).

a – base de suporte onde aro metálico esta fixado sobre fita dupla face

b - amostra sendo distribuída sobre fita dupla face

c - base com a fita dupla face é encaixada no suporte

d – material selecionado em micro amostrador rotativo Microscal MRS25

APÊNDICE 1

Ilustração do procedimento de confecção de seções polidas

Em seguida o recipiente com a mistura amostra+resina+endurecedor é levado a vaso de pressão por 12 horas, à pressão de injeção de ar de 4 Bar, para que todas as bolhas (principalmente as geradas junto a fita dupla face) sejam expulsas para a superfície da resina. Após as 24 horas, a seção pode ser desenformada, desbastada e polida.

APÊNDICE 2

Coleta e processamento dos dados através do sistema MLA

Coleta

Os dados foram coletados no modo XBSE e XMOD. O modo XBSE considera a aquisição da imagem de BSE e de raios X para classificar as partículas; no entanto, possibilita a obtenção de dados de liberação mineral. Já o modo XMOD, utiliza somente dados de raios X, o que o torna mais rápido, porém, em teoria, não gera dados de liberação. A intenção deste trabalho também está no teste da coleta neste modo com espaçamento em “x” de zero (*linescan*) para ver se há possibilidade de gerar dados de liberação neste modo de coleta.

As condições de coleta foram definidas em função das características da amostra, tais como texturas, assembleia mineralógica, faixas granulométricas, proporção das fases de interesse, modo de coleta, entre outras.

Na aquisição das imagens foram definidas as condições ideais de brilho, contraste, magnificação, aceleração (kV), *spot size*, abertura, distância de trabalho (WD), velocidade de varredura e resolução. Já na coleta dos espectros de raios X (EDS), os parâmetros determinados foram a contagem média requerida, *dead time*, *live time*, resolução do espectro de raios X, além do modo de coleta (XBSE ou XMOD). Outros parâmetros como tamanho mínimo de partícula, máximo *background*, número máximo de partículas, de frames e/ou tempo máximo de coleta por seção, também foram definidos.

No modo de coleta XMOD (*mineralogia modal*) foi utilizada a configuração *line scan*, com o espaçamento de leitura de valor 1 no eixo X, enquanto que o eixo Y variou em função da fração granulométrica.

No modo de coleta XBSE foram definidos parâmetros de separação como: *combined ratio*, *circle ratio*, *rectangle ratio*, *fracture*, *touching*, *elongation*, *particle accept* (min. e max.). Neste modo o primeiro passo realizado pelo software durante a coleta é a segmentação.

É a segmentação que delimita as regiões de nível de cinza mais ou menos homogêneas na imagem, para delinear as fronteiras de grãos minerais em cada partícula, definindo uma cor para cada segmento identificado. O tom de cinza (da imagem de BSE) de cada região está diretamente relacionado a uma média do

APÊNDICE 2

Coleta e processamento dos dados através do sistema MLA

número atômico de cada fase mineral. O sistema MLA executa uma análise de raios X (EDS) no centróide de cada região de nível de cinza identificada em uma partícula e salva o espectro em uma biblioteca do software juntamente com respectivas coordenadas e a contagem obtida em cada espectro.

Processamento dos dados

Na etapa de processamento dos dados o primeiro passo consistiu na classificação das fases minerais presentes na amostra, por meio da elaboração de um banco de dados mineral (lista de minerais).

Para elaborar este banco, são conjugadas informações de análises de difração de raios X e análises semiquantitativas e pontuais em microscópio eletrônico de varredura/EDS.

As análises mineralógicas por difração de raios X, efetuadas para as frações obtidas no peneiramento, foram realizadas através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X, marca PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com os bancos de dados PDF2 do ICDD - International Centre for Diffraction Data (2003).

A composição elementar dos minerais presentes na amostra foi efetuada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se para tal microscópio modelo Stereoscan 440, marca Leo, com espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) INCA, marca Oxford, com detector SDD (silicon drift detector) Inca X-act.

Para a confecção da lista de minerais, um banco de dados foi criado no programa *Mineral Reference*, por meio da coleta de espectros de EDS característicos de cada uma das fases minerais identificadas na amostra. Para cada fase foi atribuída uma cor (para facilitar a visualização das fases minerais que constituem a amostra), além do peso específico e composição elementar (obtida ao MEV ou estequiométrica – a depender do mineral), com o intuito de gerar dados como proporção em massa e distribuição elementar. Deve-se ressaltar que para cada fase pode-se adicionar mais de um espectro, para que as variações composicionais de alguns minerais não

APÊNDICE 2

Coleta e processamento dos dados através do sistema MLA prejudiquem a classificação. A Figura abaixo apresenta a lista de minerais criada para este trabalho.

Lista de minerais com cores, densidades e composições elementares, de cada fase mineral identificada, definidas. O espectro de EDS e a composição elemental destacada são representativos da hematita.

Após a elaboração do banco de dados, a lista de minerais foi utilizada para a classificação mineralógica de cada uma das seções polidas, no módulo *Image Processing*, e os resultados foram avaliados. O software compara, um a um, os espectros coletados em cada um dos grãos com os espectros armazenados na lista de minerais; caso a similaridade (*match*) entre os espectros seja superior a 70% (valor definido pelo operador), o software identifica a fase com base na denominação dada àquele espectro no banco de dados, aplicando à fase a cor definida na lista de minerais; caso a similaridade seja inferior a 70%, a fase é classificada como *unknown* (fase desconhecida). A Figura abaixo ilustra a comparação entre os espectros.

APÊNDICE 2

Coleta e processamento dos dados através do sistema MLA

Comparação entre o espectro determinado como característico do quartzo na lista de minerais (em verde), com o espectro coletado no centróide de um grão (em azul). Apresentam similaridade (match) de 92,6% e, portanto, a partícula foi classificada como quartzo.

A existência de fase *unknown* pode ocorrer devido a uma lista de minerais defasada ou por espectros coletados em regiões não propícias das partículas (figura da próxima página), como poros, fraturas, contatos, entre outros. Portanto, durante a validação da classificação, as fases identificadas como *unknown* devem ser novamente observadas e, em alguns casos, novas fases minerais e espectros de EDS são adicionados à lista e nova classificação é aplicada às amostras. Para o presente trabalho considerou-se como aceitável a presença de minerais não identificados (*unknown*) inferiores a 1% (% em massa).

APÊNDICE 2

Coleta e processamento dos dados através do sistema MLA

Partícula porosa identificada com unknown. Notar que a similaridade (match) entre os espectros foi de 6,826% (muito inferior a 70%).

Depois de validada a classificação mineralógica, foi realizada a desaglomeração das partículas, que permite a separação das partículas que ficaram em contato umas com as outras durante a preparação da seção. As partículas aglomeradas são separadas utilizando-se ferramenta de edição de imagens do módulo *Image Processing* de forma não automatizada (figura da próxima página). Esta desaglomeração é realizada, pois partículas aglomeradas influenciam nos resultados de liberação e distribuição de tamanho. Deve-se ressaltar que a etapa de desaglomeração foi realizada somente para as seções polidas monocamada.

APÊNDICE 2

Coleta e processamento dos dados através do sistema MLA

Partículas aglomeradas sendo separadas por meio de ferramenta de edição de imagens do software de forma não automatizada.

Após a classificação (seções polidas convencional, transversal e transversal com carbono) e a desaglomeração (seções polidas monocamada) foi realizado o *cleanup*. O *cleanup* consiste na remoção de partículas finas (incompatíveis com o intervalo granulométrico) que podem ser geradas pela desaglomeração, por desagregação do material durante a preparação e/ou por secção não equatorial das partículas durante o polimento da seção. Para definir a área em *pixels* a partir da qual as partículas serão excluídas, deve-se organizar as partículas por tamanho (ferramenta *sort* → *area*; módulo *Image Processing*) (figura da próxima página) e identificar a última partícula que se encaixa no intervalo granulométrico da seção; a área em *pixel* da primeira partícula que não se encaixa no intervalo granulométrico será usada como valor mínimo para excluir os finos, ou seja, todas as partículas com área em *pixel* menor que o desta última serão excluídas. Esta etapa foi realizada tomando-se o cuidado de não se excluir muitas partículas, para não enviesar os resultados.

APÊNDICE 2

Coleta e processamento dos dados através do sistema MLA

Partículas ordenadas por área para definição do mínimo valor de área em pixels para o cleanup.

Após o *cleanup*, executou-se também o *touchup*, que permite que os grãos/partículas não identificados (*unknown*) sejam transformados em uma fase identificada. No módulo *Image Processing* há quatro opções de *touchup* que são:

1. *Mineral to host*
2. *Mineral to any host*
3. *Mineral to mineral*
4. *BSE overlay*

No presente trabalho foi utilizada a opção número 2 (*Mineral to any host*), por conta principalmente das características texturais dos minerais. Este método transforma os grãos/partículas não identificados, para aqueles ao seu entorno. A figura da próxima página exemplifica a transformação de *unknowns* (em amarelo) para magnetita (*unknown 1*) e quartzo (*unknown 2*). Cabe observar que o *unknown 1* foi gerado pela coleta de espectro de EDS em fratura.

APÊNDICE 2

Coleta e processamento dos dados através do sistema MLA

Grãos não identificados (*unknown*) sendo transformados para aqueles ao seu entorno.

Por fim, é realizado o *Datasource*, que é a extração dos dados gerados pelo sistema MLA para o módulo *Dataview* de visualização e tratamento final de resultados. Todas as etapas descritas anteriormente (classificação, desaglomeração, *cleanup* e *touchup*) foram realizadas no módulo *Image Processing*, por meio da criação e execução de *scripts*. A figura abaixo resume as atividades desenvolvidas no processamento dos dados e descritas acima.

Atividades desenvolvidas no processamento dos dados.

No módulo *Datasource* dados de mineralogia modal, total de partículas, grau de liberação e composição química são exportados em forma de planilhas do *Excel*.

APÊNDICE 3

Parâmetros utilizados na coleta – Rotina XBSE

Condições do equipamento				
Aceleração (kV):	20			
Spot:	6.0			
Abertura (µm):	50			
WD (mm):	14			
Stage rotate:	5			
Contagem média (quartzo):	615			
Brilho:	75,5			
Contraste:	28,5			
Grey level				
bloco de padrões - Qtz	36			
amostra - min1: (quartzo)	35			
amostra - min2: (hematita)	210			
PARÂMETROS DA ROTINA				
Fração (mm):	+0.21	+0.15	+0.074	+0.037
Modo de coleta:	XBSE	XBSE	XBSE	XBSE
diâmetro seção (µm; só monoc.):	22000	22000	22000	22000
Finish measurement				
after frames:	1000	1000	1000	1000
or particles:	20000	20000	20000	20000
or minutes:	360	360	360	360
Image				
scan speed:	16	16	16	16
magnif.:	200X	200X	200X	200X
resolution:	1000	1000	1000	1000
Feature				
min. size:	1500	4000	2500	600
bground max	5	5	5	5
remove bound particles (s/n):	não	sim	sim	sim
Separation				
combined ratio:	2,15	2,15	2,15	2,15
circle ratio:	1,05	1,05	1,05	1,05
rectangle ratio:	1,05	1,05	1,05	1,05
Fracture:	30	30	30	30
Touching:	6	6	6	6
Elongation:	6	6	6	6
Protect voids (s/n):	não	não	não	não
Sequence (ex: ETF):	FTE	FTE	FTE	FTE
Particle accept (min):	1000	1000	1000	1000
Particle accept (max):	999999	999999	999999	999999

APÊNDICE 3

Parâmetros utilizados na coleta – Rotina XMOD

Condições do equipamento				
Aceleração (kV):	20			
Spot:	5.3			
Abertura (μm):	40			
WD (mm):	14			
Stage rotate:	5			
Contagem média (quartzo):	610			
Brilho:	75,3			
Contraste:	29,5			
Grey level				
bloco de padrões - Qtz	37			
bloco de padrões - Cu	254			
amostra - min1: (quartzo)	35			
amostra - min2: (hematita)	215			
PARÂMETROS DA ROTINA				
Fração (mm):	+0.21	+0.15	+0.074	+0.037
Modo de coleta:	XMOD	XMOD	XMOD	XMOD
diâmetro seção (μm; só monoc.):	22000	22000	22000	22000
Finish measurement				
after frames:	999999	999999	999999	999999
or particles:	99999999	99999999	99999999	99999999
or minutes:	360	360	360	360
Image				
scan speed:	8	8	16	16
magnif.:	150x	150x	300x	500x
resolution:	400	400	400	400
Feature				
min. size:	950	480	350	200
bground max	5	5	5	5
Modal (XMOD)				
Step Size X	1	1	1	1
Step Size y	60	42	52	35

APÊNDICE 4

Composição química das fases minerais

Mineral	Peso especif.	Teores (%)														
		Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	Mn	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	F	H ₂ O	CO ₂
óxidos de ferro	5,20	70,2	0,42													
goethita	3,80	56,0	2,00	3,80	0,45										13,2	
caulinita (Fe)	3,00	19,6	26,0	34,0											12,0	
quartzo	2,65		100,0													
outros																
albita	2,60		67,4	20,4							12,3					
anfíbólio (Ca)	3,50	21,8	49,4	2,22		0,43	0,48	11,3	5,67						2,42	
silicato FeMg	3,00	28,7	51,5	0,13		0,53		0,57	8,10						2,01	
ilmenita	4,70	36,8				5,65	52,7									
óxido de Mn	4,00					61,9				6,00		14,0				
calcita	2,70							56,0								44,0
apatita	3,15				18,3			54,0					2,00	2,00		
gibbsita	2,30			65,4											34,6	

APÊNDICE 5

Dados de mineralogia modal obtidos ao MEV – MLA (modo XBSE)

Composição mineralógica por fração granulométrica – Seção polida convencional Modo de coleta XBSE

Convencional - XBSE								
Fração (mm)	Replicata	N° LCT	Mineralogia					
			óxido_Fe	goethita	quartzo	caulinita	outros*	total
-0,30+0,21	A	102/13	77,7	17,7	4,24	0,19	0,15	100,0
	B	103/13	76,7	18,7	4,17	0,15	0,28	100,0
	C	104/13	82,0	14,2	3,55	0,13	0,11	100,0
Média			78,8	16,9	3,99	0,16	0,18	
2S			5,66	4,74	0,76	0,06	0,18	
-0,21+0,15	A	105/13	68,8	19,9	11,0	0,14	0,11	100,0
	B	106/13	70,8	21,3	7,51	0,14	0,19	100,0
	C	107/13	71,5	20,7	7,52	0,11	0,19	100,0
Média			70,4	20,6	8,67	0,13	0,16	
2S			2,76	1,40	3,99	0,04	0,09	
-0,15+0,074	A	108/13	52,7	28,4	18,7	0,13	0,13	100,0
	B	109/13	53,4	27,1	19,2	0,14	0,19	100,0
	C	110/13	57,4	23,9	18,5	0,08	0,10	100,0
Média			54,5	26,5	18,8	0,12	0,14	
2S			5,08	4,61	0,69	0,07	0,09	
-0,074+0,037	A	111/13	48,0	27,8	24,0	0,16	0,07	100,0
	B	112/13	45,7	29,0	24,9	0,17	0,16	100,0
	C	113/13	47,2	28,1	24,4	0,17	0,14	100,0
Média			47,0	28,3	24,4	0,17	0,12	
2S			2,24	1,26	0,92	0,01	0,10	

*outros = albita, anfibólio, ilmenita, óxido-Mn, calcita, apatita, gibbsita.

APÊNDICE 5

Dados de mineralogia modal obtidos ao MEV – MLA (modo XBSE)

Composição mineralógica por fração granulométrica – Seção polida transversal Modo de coleta XBSE

Transversal - XBSE								
Fração (mm)	Replicata	N° LCT	Mineralogia					
			óxido_Fe	goethita	quartzo	caulinita	outros*	total
-0,30+0,21	A	144/13	69,5	12,9	17,0	0,28	0,31	100,0
	B	145/13	69,4	12,7	17,4	0,42	0,10	100,0
	C	146/13	69,7	14,7	15,0	0,23	0,48	100,0
Média			69,5	13,4	16,4	0,31	0,30	
2S			0,28	2,13	2,60	0,19	0,38	
-0,21+0,15	A	147/13	63,7	9,60	26,5	0,11	0,17	100,0
	B	148/13	63,6	9,06	27,0	0,20	0,13	100,0
	C	149/13	63,0	10,7	26,1	0,11	0,19	100,0
Média			63,4	9,77	26,5	0,14	0,16	
2S			0,79	1,62	0,90	0,10	0,06	
-0,15+0,074	A	150/13	50,2	8,32	41,3	0,09	0,12	100,0
	B	151/13	53,4	7,83	38,5	0,11	0,20	100,0
	C	152/13	52,5	7,55	39,7	0,14	0,12	100,0
Média			52,0	7,90	39,8	0,11	0,15	
2S			3,30	0,78	2,81	0,05	0,10	
-0,074+0,037	A	153/13	53,2	9,37	37,1	0,25	0,17	100,0
	B	154/13	53,6	9,64	36,4	0,22	0,13	100,0
	C	155/13	53,7	9,76	36,2	0,23	0,12	100,0
Média			53,5	9,59	36,5	0,23	0,14	
2S			0,61	0,41	0,93	0,03	0,05	

*outros = albita, anfibólio, ilmenita, óxido-Mn, calcita, apatita, gibbsita.

APÊNDICE 5

Dados de mineralogia modal obtidos ao MEV – MLA (modo XBSE)

Composição mineralógica por fração granulométrica – Seção polida transversal com carbono Modo de coleta XBSE

Transversal com C - XBSE								
Fração (mm)	Replicata	N° LCT	Mineralogia					
			óxido_Fe	goethita	quartzo	caulinita	outros*	total
-0,30+0,21	A	123/13	70,1	15,4	14,1	0,16	0,20	100,0
	B	124/13	66,0	16,2	17,2	0,19	0,33	100,0
	C	125/13	68,0	14,6	16,7	0,29	0,37	100,0
<i>Média</i>			<i>68,1</i>	<i>15,4</i>	<i>16,0</i>	<i>0,21</i>	<i>0,30</i>	
<i>2S</i>			<i>4,09</i>	<i>1,58</i>	<i>3,33</i>	<i>0,13</i>	<i>0,17</i>	
-0,21+0,15	A	126/13	61,4	11,7	26,6	0,15	0,15	100,0
	B	127/13	61,1	12,2	26,4	0,22	0,12	100,0
	C	128/13	62,7	10,9	25,8	0,12	0,42	100,0
<i>Média</i>			<i>61,7</i>	<i>11,6</i>	<i>26,2</i>	<i>0,16</i>	<i>0,23</i>	
<i>2S</i>			<i>1,71</i>	<i>1,32</i>	<i>0,75</i>	<i>0,10</i>	<i>0,33</i>	
-0,15+0,074	A	129/13	48,8	11,1	39,7	0,17	0,25	100,0
	B	130/13	46,9	10,4	42,5	0,11	0,06	100,0
	C	131/13	47,7	8,55	43,6	0,15	0,06	100,0
<i>Média</i>			<i>47,8</i>	<i>10,0</i>	<i>41,9</i>	<i>0,15</i>	<i>0,12</i>	
<i>2S</i>			<i>1,95</i>	<i>2,62</i>	<i>4,02</i>	<i>0,06</i>	<i>0,21</i>	
-0,074+0,037	A	132/13	51,2	15,0	33,6	0,18	0,12	100,0
	B	133/13	45,3	14,9	39,5	0,24	0,11	100,0
	C	134/13	49,2	12,1	38,4	0,27	0,14	100,0
<i>Média</i>			<i>48,5</i>	<i>14,0</i>	<i>37,1</i>	<i>0,23</i>	<i>0,12</i>	
<i>2S</i>			<i>5,96</i>	<i>3,29</i>	<i>6,29</i>	<i>0,09</i>	<i>0,03</i>	

*outros = albita, anfibólio, ilmenita, óxido-Mn, calcita, apatita, gibbsita.

APÊNDICE 5

Dados de mineralogia modal obtidos ao MEV – MLA (modo XBSE)

Composição mineralógica por fração granulométrica – Seção polida monocamada Modo de coleta XBSE

Monocamada - XBSE								
Fração (mm)	Replicata	N° LCT	Mineralogia					
			óxido_Fe	goethita	quartzo	caulinita	outros*	total
-030+0,21	A	165/13	69,6	12,7	17,1	0,16	0,32	100,0
	B	166/13	70,5	12,3	16,7	0,24	0,33	100,0
	C	167/13	67,3	13,5	18,8	0,17	0,27	100,0
<i>Média</i>			69,1	12,8	17,5	0,19	0,31	
<i>2S</i>			3,29	1,24	2,18	0,08	0,07	
-0,21+0,15	A	168/13	67,3	8,46	24,0	0,12	0,12	100,0
	B	169/13	64,5	9,92	25,2	0,18	0,21	100,0
	C	170/13	64,8	8,70	26,2	0,15	0,14	100,0
<i>Média</i>			65,5	9,02	25,1	0,15	0,16	
<i>2S</i>			3,06	1,56	2,18	0,05	0,10	
-0,15+0,074	A	171/13	50,6	7,74	41,3	0,14	0,17	100,0
	B	172/13	50,9	7,48	41,3	0,14	0,12	100,0
	C	173/13	49,4	8,10	42,3	0,14	0,12	100,0
<i>Média</i>			50,3	7,77	41,7	0,14	0,14	
<i>2S</i>			1,66	0,62	1,10	0,00	0,06	
-0,074+0,037	A	174/13	54,3	12,0	33,3	0,23	0,16	100,0
	B	175/13	53,3	12,6	33,8	0,22	0,14	100,0
	C	176/13	53,6	12,6	33,4	0,22	0,13	100,0
<i>Média</i>			53,8	12,4	33,5	0,22	0,14	
<i>2S</i>			1,03	0,66	0,54	0,02	0,03	

*outros = albita, anfibólio, ilmenita, óxido-Mn, calcita, apatita, gibbsita.

APÊNDICE 6

Dados de mineralogia modal obtidos ao MEV – MLA (modo XMOD)

Composição mineralógica por fração granulométrica – Seção polida transversal com carbono Modo de coleta XMOD

Transversal com C - XMOD								
Fração (mm)	Replicata	N° LCT	Mineralogia					
			óxido_Fe	goethita	quartzo	caulinita	outros*	total
-0,30+0,21	A	123/13	70,5	11,3	15,1	0,45	2,64	100,0
	B	124/13	67,4	12,6	17,1	1,12	1,81	100,0
	C	125/13	70,4	12,4	15,2	0,67	1,31	100,0
<i>Média</i>			<i>69,4</i>	<i>12,1</i>	<i>15,8</i>	<i>0,75</i>	<i>1,92</i>	
<i>2S</i>			<i>3,48</i>	<i>1,40</i>	<i>2,19</i>	<i>0,68</i>	<i>1,35</i>	
-0,21+0,15	A	126/13	60,4	10,9	27,6	0,42	0,70	100,0
	B	127/13	62,2	10,8	25,9	0,49	0,64	100,0
	C	128/13	60,1	10,8	27,2	0,36	1,62	100,0
<i>Média</i>			<i>60,9</i>	<i>10,8</i>	<i>26,9</i>	<i>0,42</i>	<i>0,99</i>	
<i>2S</i>			<i>2,33</i>	<i>0,09</i>	<i>1,85</i>	<i>0,13</i>	<i>1,10</i>	
-0,15+0,074	A	129/13	50,3	8,45	39,5	0,42	1,31	100,0
	B	130/13	46,3	8,30	43,9	0,45	1,07	100,0
	C	131/13	46,1	8,74	43,5	0,57	1,07	100,0
<i>Média</i>			<i>47,6</i>	<i>8,5</i>	<i>42,3</i>	<i>0,48</i>	<i>1,15</i>	
<i>2S</i>			<i>4,75</i>	<i>0,45</i>	<i>4,87</i>	<i>0,16</i>	<i>0,28</i>	
-0,074+0,037	A	132/13	48,9	12,7	35,9	0,78	1,74	100,0
	B	133/13	46,1	12,3	39,1	0,84	1,67	100,0
	C	134/13	46,1	12,0	38,0	1,01	2,90	100,0
<i>Média</i>			<i>47,0</i>	<i>12,3</i>	<i>37,7</i>	<i>0,88</i>	<i>2,10</i>	
<i>2S</i>			<i>3,20</i>	<i>0,68</i>	<i>3,22</i>	<i>0,24</i>	<i>1,39</i>	

*outros = albita, anfibólio, ilmenita, óxido-Mn, calcita, apatita, gibbsita.

APÊNDICE 6

Dados de mineralogia modal obtidos ao MEV – MLA (modo XMOD)

Composição mineralógica por fração granulométrica – Seção polida monocamada
Modo de coleta XMOD

Monocamada - XMOD								
Fração (mm)	Replicata	N° LCT	Mineralogia					total
			óxido_Fe	goethita	quartzo	caulinita	outros*	
-0,30+0,21	A	165/13	70,5	11,9	16,6	0,42	0,62	100,0
	B	166/13	70,6	11,6	16,7	0,42	0,68	100,0
	C	167/13	67,2	12,8	19,0	0,50	0,54	100,0
<i>Média</i>			<i>69,4</i>	<i>12,1</i>	<i>17,4</i>	<i>0,45</i>	<i>0,61</i>	
<i>2S</i>			<i>3,81</i>	<i>1,18</i>	<i>2,68</i>	<i>0,09</i>	<i>0,13</i>	
-0,21+0,15	A	168/13	62,7	11,6	24,6	0,43	0,58	100,0
	B	169/13	61,9	11,6	25,4	0,40	0,64	100,0
	C	170/13	61,7	11,2	26,1	0,44	0,60	100,0
<i>Média</i>			<i>62,1</i>	<i>11,5</i>	<i>25,4</i>	<i>0,42</i>	<i>0,61</i>	
<i>2S</i>			<i>1,13</i>	<i>0,50</i>	<i>1,48</i>	<i>0,04</i>	<i>0,07</i>	
-0,15+0,074	A	171/13	45,6	8,91	43,7	0,48	1,26	100,0
	B	172/13	45,0	9,69	43,7	0,47	1,22	100,0
	C	173/13	43,3	10,4	44,6	0,49	1,23	100,0
<i>Média</i>			<i>44,6</i>	<i>9,7</i>	<i>44,0</i>	<i>0,48</i>	<i>1,24</i>	
<i>2S</i>			<i>2,40</i>	<i>1,48</i>	<i>1,05</i>	<i>0,01</i>	<i>0,05</i>	
-0,074+0,037	A	174/13	41,1	19,4	36,9	0,89	1,76	100,0
	B	175/13	43,7	17,5	36,3	0,88	1,64	100,0
	C	176/13	45,0	16,4	36,0	0,90	1,71	100,0
<i>Média</i>			<i>43,2</i>	<i>17,8</i>	<i>36,4</i>	<i>0,89</i>	<i>1,70</i>	
<i>2S</i>			<i>3,99</i>	<i>3,01</i>	<i>0,93</i>	<i>0,03</i>	<i>0,11</i>	

*outros = albita, anfibólio, ilmenita, óxido-Mn, calcita, apatita, gibbsita.

APÊNDICE 7

Condições de coleta

Monocamada Técnico I - XBSE

Fração (mm)	magnif.	resolution	min. size	pixel size	Replicata	N° LCT	T. coleta	Frames	X-rays	N° Partículas	
										Classif	Process
+0,21	100	2000	1500	1,28	A	165/13	1:13:40	57	62298	5254	2600
	100	2000	1500	1,28	B	166/13	1:12:48	57	62398	5244	2591
	100	2000	1500	1,28	C	167/13	1:13:00	57	64545	5380	2518
						Média	1:13:09	57	63080	5293	2570
+0,15	200	1000	4000	1,28	A	168/13	1:33:15	197	35558	5326	4271
	200	1000	4000	1,28	B	169/13	1:35:55	197	37029	5846	4669
	200	1000	4000	1,28	C	170/13	1:36:45	197	37271	5926	4749
						Média	1:35:18	197	36619	5699	4563
+0,074	200	1000	2500	1,28	A	171/13	1:49:34	197	53891	14788	16451
	200	1000	2500	1,28	B	172/13	1:49:26	197	53306	14916	16567
	200	1000	2500	1,28	C	173/13	1:47:21	197	53159	15413	16895
						Média	1:48:47	197	53452	15039	16638
+0,037	200	1000	600	1,28	A	174/13	1:02:16	61	50958	20896	25204
	200	1000	600	1,28	B	175/13	0:55:17	61	44058	18586	21946
	200	1000	600	1,28	C	176/13	0:56:05	61	44881	18789	17881
						Média	0:57:53	61	46632	19424	21677

Monocamada técnico I - XMOD

Fração (mm)	magnif.	resolution	min. size	pixel size	Replicata	N° LCT	T. coleta	Frames	X-rays	N° Partículas	
										Classif	
+0,21	150	400	950	4,2667	A	165/13	0:32:42	101	131697	4294	
	150	400	950	4,2667	B	166/13	0:32:09	101	129316	4272	
	150	400	950	4,2667	C	167/13	0:31:54	101	127824	4145	
						Média	0:32:15	101	129612	4237	
+0,15	150	400	480	4,2667	A	168/13	0:31:32	101	125249	5598	
	150	400	480	4,2667	B	169/13	0:33:55	101	138004	6149	
	150	400	480	4,2667	C	170/13	0:33:37	101	136058	6235	
						Média	0:33:01	101	133104	5994	
+0,074	150	400	115	4,2667	A	171/13	1:06:58	101	314140	23040	
	150	400	115	4,2667	B	172/13	1:05:47	101	307390	22522	
	150	400	115	4,2667	C	173/13	1:06:27	101	311114	23160	
						Média	1:06:24	101	310881	22907	
+0,037	150	400	29	4,2667	A	174/13	2:07:42	101	637864	71225	
	150	400	29	4,2667	B	175/13	2:04:49	101	623447	70201	
	150	400	29	4,2667	C	176/13	2:06:36	101	632341	70383	
						Média	2:06:22	101	631217	70603	

APÊNDICE 7

Condições de coleta

Transversal com C Técnico 1 - XBSE

Fração (mm)	magnif.	resolution	min. size	pixel size	Replicata	N° LCT	T. coleta	Frames	X-rays	N° Partículas	
										Classif	Process
+0,21	100	2000	1500	1,28	A	123/13	0:48:39	32	19968	1936	893
	100	2000	1500	1,28	B	124/13	0:39:03	24	21514	2057	991
	100	2000	1500	1,28	C	125/13	0:48:17	32	19629	1732	899
						<i>Média</i>	<i>0:45:20</i>	<i>29,3333</i>	<i>20370</i>	<i>1908</i>	<i>928</i>
+0,15	200	1000	4000	1,28	A	126/13	0:56:37	136	11529	2015	1531
	200	1000	4000	1,28	B	127/13	0:59:05	135	12099	1891	1466
	200	1000	4000	1,28	C	128/13	0:47:05	112	12686	1847	1429
						<i>Média</i>	<i>0:54:16</i>	<i>127,667</i>	<i>12105</i>	<i>1918</i>	<i>1475</i>
+0,074	200	1000	2500	1,28	A	129/13	1:00:12	128	12129	3271	3616
	200	1000	2500	1,28	B	130/13	0:54:37	128	13434	3562	3946
	200	1000	2500	1,28	C	131/13	0:36:45	84	10030	2748	3039
						<i>Média</i>	<i>0:50:31</i>	<i>113,333</i>	<i>11864</i>	<i>3194</i>	<i>3534</i>
+0,037	200	1000	600	1,28	A	132/13	0:42:36	70	27522	10577	13423
	200	1000	600	1,28	B	133/13	0:46:06	78	27089	11092	13869
	200	1000	600	1,28	C	134/13	0:53:07	90	30968	12418	15373
						<i>Média</i>	<i>0:47:16</i>	<i>79,3333</i>	<i>28526</i>	<i>11362</i>	<i>14222</i>

Transversal com C Técnico 1 - XMOD

Fração (mm)	magnif.	resolution	min. size	pixel size	Replicata	N° LCT	T. coleta	Frames	X-rays	N° Partículas	
										Classif	
+0,21	150	400	950	4,2667	A	123/13	0:10:07	48	34292	1185	
	150	400	950	4,2667	B	124/13	0:09:38	55	29125	1001	
	150	400	950	4,2667	C	125/13	0:10:26	60	30952	1104	
						<i>Média</i>	<i>0:10:04</i>	<i>54,3333</i>	<i>31456</i>	<i>1097</i>	
+0,15	150	400	480	4,2667	A	126/13	0:14:09	65	48455	2343	
	150	400	480	4,2667	B	127/13	0:12:12	66	38293	1898	
	150	400	480	4,2667	C	128/13	0:12:43	60	42814	2154	
						<i>Média</i>	<i>0:13:01</i>	<i>63,6667</i>	<i>43187</i>	<i>2132</i>	
+0,074	150	400	115	4,2667	A	129/13	0:18:47	55	76311	5542	
	150	400	115	4,2667	B	130/13	0:20:32	66	81275	5924	
	150	400	115	4,2667	C	131/13	0:17:34	50	71834	5274	
						<i>Média</i>	<i>0:18:58</i>	<i>57</i>	<i>76473</i>	<i>5580</i>	
+0,037	150	400	29	4,2667	A	132/13	0:31:29	40	149945	17327	
	150	400	29	4,2667	B	133/13	0:35:38	44	168205	19280	
	150	400	29	4,2667	C	134/13	0:37:55	60	172349	19936	
						<i>Média</i>	<i>0:35:01</i>	<i>48</i>	<i>163500</i>	<i>18848</i>	

APÊNDICE 7

Condições de coleta

Transversal Técnico 1 - XBSE

Fração (mm)	magnif.	resolution	min. size	pixel size	Replicata	N° LCT	T. coleta	Frames	X-rays	N° Partículas	
										Classif	Process
+0,21	100	2000	1500	1,28	A	144/13	0:55:40	32	34988	2999	1520
	100	2000	1500	1,28	B	145/13	0:57:30	32	36237	2801	1312
	100	2000	1500	1,28	C	146/13	1:11:00	36	42071	3245	1583
						Média	1:01:23	33,3333	37765	3015	1472
+0,15	200	1000	4000	1,28	A	147/13	1:12:12	136	24864	3446	2496
	200	1000	4000	1,28	B	148/13	0:55:04	112	20620	3144	2318
	200	1000	4000	1,28	C	149/13	0:50:13	98	20641	3100	2222
						Média	0:59:10	115,333	22042	3230	2345
+0,074	200	1000	2500	1,28	A	150/13	0:54:09	105	23114	5894	5081
	200	1000	2500	1,28	B	151/13	1:01:37	126	23639	5763	4979
	200	1000	2500	1,28	C	152/13	0:59:04	112	26820	6397	5513
						Média	0:58:17	114,333	24524	6018	5191
+0,037	200	1000	600	1,28	A	153/13	1:14:40	112	52421	19098	17093
	200	1000	600	1,28	B	154/13	1:22:51	120	61655	21987	19558
	200	1000	600	1,28	C	155/13	1:26:21	120	62610	22911	20601
						Média	1:21:17	117,333	58895	21332	19084

Convencional Técnico 1 - XBSE

Fração (mm)	magnif.	resolution	min. size	pixel size	Replicata	N° LCT	T. coleta	Frames	X-rays	N° Partículas	
										Classif	Process
+0,21	100	2000	1500	1,28	A	102/13	2:32:51	261	50798	3956	2137
	100	2000	1500	1,28	B	103/13	2:38:00	261	52477	3962	2005
	100	2000	1500	1,28	C	104/13	1:56:08	261	47385	3849	2020
						Média	2:22:20	261	50220	3922	2054
+0,15	200	1000	4000	1,28	A	105/13	2:31:07	261	56940	7518	5364
	200	1000	4000	1,28	B	106/13	2:29:34	261	57890	7328	5248
	200	1000	4000	1,28	C	107/13	2:21:01	261	62143	8653	6137
						Média	2:27:14	261	58991	7833	5583
+0,074	200	1000	2500	1,28	A	108/13	2:34:08	261	68033	14162	11774
	200	1000	2500	1,28	B	109/13	2:44:30	261	65519	14472	12165
	200	1000	2500	1,28	C	110/13	2:29:55	261	71600	16263	13758
						Média	2:36:11	261	68384	14966	12566
+0,037	200	1000	600	1,28	A	111/13	1:05:49	89	60635	20017	17824
	200	1000	600	1,28	B	112/13	1:01:38	89	58713	19991	17796
	200	1000	600	1,28	C	113/13	1:06:10	89	58295	18903	16895
						Média	1:04:32	89	59214	19637	17505

APÊNDICE 8

Dados obtidos

Monocamada Técnico 1 - XBSE

Fração (mm)	Replicata	N° LCT	Mineralogia						Teores calculados (%)			
			óxido_Fe	goethita	quartzo	caulinita	outros	Total	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P
+0,21	A	165/13	69,6	12,7	17,1	0,16	0,32	100,0	56,1	17,7	0,54	0,06
	B	166/13	70,5	12,3	16,7	0,24	0,33	100,0	56,4	17,3	0,55	0,06
	C	167/13	67,3	13,5	18,8	0,17	0,27	100,0	54,9	19,4	0,57	0,06
		Média	69,1	12,8	17,5	0,19	0,31	100,0	55,8	18,1	0,55	0,06
+0,15	A	168/13	67,3	8,5	24,0	0,12	0,12	100,0	52,0	24,5	0,37	0,04
	B	169/13	64,5	9,9	25,2	0,18	0,21	100,0	50,9	25,7	0,44	0,05
	C	170/13	64,8	8,7	26,2	0,15	0,14	100,0	50,4	26,7	0,39	0,04
		Média	65,5	9,0	25,1	0,15	0,16	100,0	51,1	25,6	0,40	0,04
+0,074	A	171/13	50,6	7,7	41,3	0,14	0,17	100,0	39,9	41,8	0,34	0,04
	B	172/13	50,9	7,5	41,3	0,14	0,12	100,0	40,0	41,7	0,33	0,03
	C	173/13	49,4	8,1	42,3	0,14	0,12	100,0	39,2	42,7	0,36	0,04
		Média	50,3	7,8	41,7	0,14	0,14	100,0	39,7	42,1	0,34	0,04
+0,037	A	174/13	54,3	12,0	33,3	0,23	0,16	100,0	44,9	33,8	0,54	0,06
	B	175/13	53,3	12,6	33,8	0,22	0,14	100,0	44,5	34,3	0,55	0,06
	C	176/13	53,6	12,6	33,4	0,22	0,13	100,0	44,8	33,9	0,55	0,06
		Média	53,8	12,4	33,5	0,22	0,14	100,0	44,7	34,0	0,55	0,06

Monocamada Técnico 1 - XMOD

Fração (mm)	Replicata	N° LCT	Mineralogia						Teores calculados (%)			
			óxido_Fe	goethita	quartzo	caulinita	outros	Total	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P
+0,21	A	165/13	70,5	11,9	16,6	0,42	0,62	100,0	56,3	17,4	0,62	0,05
	B	166/13	70,6	11,6	16,7	0,42	0,68	100,0	56,2	17,5	0,61	0,05
	C	167/13	67,2	12,8	19,0	0,50	0,54	100,0	54,5	19,8	0,69	0,06
		Média	69,4	12,1	17,4	0,45	0,61	100,0	55,7	18,2	0,64	0,05
+0,15	A	168/13	62,7	11,6	24,6	0,43	0,58	100,0	50,7	25,5	0,63	0,05
	B	169/13	61,9	11,6	25,4	0,40	0,64	100,0	50,1	26,3	0,62	0,05
	C	170/13	61,7	11,2	26,1	0,44	0,60	100,0	49,7	26,9	0,61	0,05
		Média	62,1	11,5	25,4	0,42	0,61	100,0	50,2	26,2	0,62	0,05
+0,074	A	171/13	45,6	8,91	43,7	0,48	1,26	100,0	37,3	44,8	0,60	0,04
	B	172/13	45,0	9,69	43,7	0,47	1,22	100,0	37,3	44,8	0,62	0,04
	C	173/13	43,3	10,4	44,6	0,49	1,23	100,0	36,5	45,7	0,65	0,05
		Média	44,6	9,66	44,0	0,48	1,24	100,0	37,0	45,1	0,62	0,04
+0,037	A	174/13	41,1	19,4	36,9	0,89	1,76	100,0	40,1	38,6	1,17	0,09
	B	175/13	43,7	17,5	36,3	0,88	1,64	100,0	40,9	37,9	1,08	0,08
	C	176/13	45,0	16,4	36,0	0,90	1,71	100,0	41,2	37,6	1,05	0,07
		Média	43,2	17,8	36,4	0,89	1,70	100,0	40,7	38,0	1,10	0,08

APÊNDICE 8

Dados obtidos

Transversal com C Técnico 1 - XBSE

Fração (mm)	Replicata	N° LCT	Mineralogia						Teores calculados (%)			
			óxido_Fe	goethita	quartzo	caulinita	outros	Total	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P
+0,21	A	123/13	70,1	15,4	14,1	0,16	0,20	100,0	57,9	14,8	0,64	0,07
	B	124/13	66,0	16,2	17,2	0,19	0,33	100,0	55,5	17,9	0,68	0,07
	C	125/13	68,0	14,6	16,7	0,29	0,37	100,0	56,1	17,3	0,65	0,07
		Média	68,1	15,4	16,0	0,21	0,30	100,0	56,5	16,7	0,66	0,07
+0,15	A	126/13	61,4	11,7	26,6	0,15	0,15	100,0	49,7	27,1	0,50	0,07
	B	127/13	61,1	12,2	26,4	0,22	0,12	100,0	49,8	26,9	0,54	0,06
	C	128/13	62,7	10,9	25,8	0,12	0,42	100,0	50,2	26,4	0,46	0,05
		Média	61,7	11,6	26,2	0,16	0,23	100,0	49,9	26,8	0,50	0,06
+0,074	A	129/13	48,8	11,1	39,7	0,17	0,25	100,0	40,5	40,2	0,48	0,05
	B	130/13	46,9	10,4	42,5	0,11	0,06	100,0	38,8	43,0	0,43	0,05
	C	131/13	47,7	8,55	43,6	0,15	0,06	100,0	38,3	44,0	0,38	0,04
		Média	47,8	10,0	41,9	0,15	0,12	100,0	39,2	42,4	0,43	0,05
+0,037	A	132/13	51,2	15,0	33,6	0,18	0,12	100,0	44,3	34,1	0,63	0,07
	B	133/13	45,3	14,9	39,5	0,24	0,11	100,0	40,2	40,1	0,65	0,07
	C	134/13	49,2	12,1	38,4	0,27	0,14	100,0	41,3	38,9	0,55	0,06
		Média	48,5	14,0	37,1	0,23	0,12	100,0	42,0	37,7	0,61	0,06

Transversal com C Técnico 1 - XMOD

Fração (mm)	Replicata	N° LCT	Mineralogia						Teores calculados (%)			
			óxido_Fe	goethita	quartzo	caulinita	outros	Total	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P
+0,21	A	123/13	70,5	11,3	15,1	0,45	2,64	100,0	56,0	16,3	1,52	0,05
	B	124/13	67,4	12,6	17,1	1,12	1,81	100,0	54,7	18,0	1,62	0,06
	C	125/13	70,4	12,4	15,2	0,67	1,31	100,0	56,6	16,1	1,11	0,06
		Média	69,4	12,1	15,8	0,75	1,92	100,0	55,8	16,8	1,42	0,06
+0,15	A	126/13	60,4	10,9	27,6	0,42	0,70	100,0	48,7	28,5	0,59	0,06
	B	127/13	62,2	10,8	25,9	0,49	0,64	100,0	49,9	26,7	0,62	0,05
	C	128/13	60,1	10,8	27,2	0,36	1,62	100,0	48,4	28,0	1,16	0,05
		Média	60,9	10,8	26,9	0,42	0,99	100,0	49,0	27,7	0,79	0,05
+0,074	A	129/13	50,3	8,45	39,5	0,42	1,31	100,0	40,3	40,5	0,73	0,04
	B	130/13	46,3	8,30	43,9	0,45	1,07	100,0	37,4	45,0	0,56	0,04
	C	131/13	46,1	8,74	43,5	0,57	1,07	100,0	37,5	44,6	0,63	0,04
		Média	47,6	8,50	42,3	0,48	1,15	100,0	38,4	43,3	0,64	0,04
+0,037	A	132/13	48,9	12,7	35,9	0,78	1,74	100,0	41,8	37,4	0,92	0,06
	B	133/13	46,1	12,3	39,1	0,84	1,67	100,0	39,6	40,6	0,87	0,06
	C	134/13	46,1	12,0	38,0	1,01	2,90	100,0	39,5	39,5	1,74	0,05
		Média	47,0	12,3	37,7	0,88	2,10	100,0	40,3	39,1	1,18	0,06

APÊNDICE 8

Dados obtidos

Transversal Técnico 1 - XBSE

Fração (mm)	Replicata	N° LCT	Mineralogia						Teores calculados (%)			
			óxido_Fe	goethita	quartzo	caulinita	outros	Total	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P
+0,21	A	144/13	69,5	12,9	17,0	0,28	0,31	100,0	56,1	17,6	0,60	0,06
	B	145/13	69,4	12,7	17,4	0,42	0,10	100,0	55,9	18,0	0,65	0,06
	C	146/13	69,7	14,7	15,0	0,23	0,48	100,0	57,2	15,6	0,66	0,07
		Média	69,5	13,4	16,4	0,31	0,30	100,0	56,4	17,1	0,64	0,06
+0,15	A	147/13	63,7	9,60	26,5	0,11	0,17	100,0	50,1	27,0	0,40	0,04
	B	148/13	63,6	9,06	27,0	0,20	0,13	100,0	49,8	27,5	0,41	0,04
	C	149/13	63,0	10,7	26,1	0,11	0,19	100,0	50,2	26,6	0,44	0,05
		Média	63,4	9,77	26,5	0,14	0,16	100,0	50,0	27,0	0,42	0,04
+0,074	A	150/13	50,2	8,32	41,3	0,09	0,12	100,0	39,9	41,7	0,35	0,04
	B	151/13	53,4	7,83	38,5	0,11	0,20	100,0	41,9	38,9	0,33	0,04
	C	152/13	52,5	7,55	39,7	0,14	0,12	100,0	41,1	40,1	0,34	0,03
		Média	52,0	7,90	39,8	0,11	0,15	100,0	41,0	40,2	0,34	0,04
+0,037	A	153/13	53,2	9,37	37,1	0,25	0,17	100,0	42,6	37,6	0,45	0,04
	B	154/13	53,6	9,64	36,4	0,22	0,13	100,0	43,1	36,9	0,45	0,05
	C	155/13	53,7	9,76	36,2	0,23	0,12	100,0	43,3	36,6	0,45	0,04
		Média	53,5	9,59	36,5	0,23	0,14	100,0	43,0	37,0	0,45	0,04

Convencional Técnico 1 - XBSE

Fração (mm)	Replicata	N° LCT	Mineralogia						Teores calculados (%)			
			óxido_Fe	goethita	quartzo	caulinita	outros	Total	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P
+0,21	A	144/13	77,7	17,7	4,24	0,19	0,15	100,0	64,5	4,98	0,74	0,08
	B	145/13	76,7	18,7	4,17	0,15	0,28	100,0	64,4	4,93	0,76	0,08
	C	146/13	82,0	14,2	3,55	0,13	0,11	100,0	65,6	4,22	0,58	0,06
		Média	78,8	16,9	3,99	0,16	0,18	100,0	64,8	4,71	0,69	0,08
+0,15	A	147/13	68,8	19,9	11,0	0,14	0,11	100,0	59,5	11,7	0,81	0,09
	B	148/13	70,8	21,3	7,51	0,14	0,19	100,0	61,7	8,27	0,86	0,10
	C	149/13	71,5	20,7	7,52	0,11	0,19	100,0	61,8	8,29	0,82	0,10
		Média	70,4	20,6	8,67	0,13	0,16	100,0	61,0	9,42	0,83	0,09
+0,074	A	150/13	52,7	28,4	18,7	0,13	0,13	100,0	52,9	19,5	1,12	0,13
	B	151/13	53,4	27,1	19,2	0,14	0,19	100,0	52,7	20,0	1,08	0,13
	C	152/13	57,4	23,9	18,5	0,08	0,10	100,0	53,7	19,3	0,93	0,11
		Média	54,5	26,5	18,8	0,12	0,14	100,0	53,1	19,6	1,05	0,12
+0,037	A	153/13	48,0	27,8	24,0	0,16	0,07	100,0	49,3	24,8	1,11	0,13
	B	154/13	45,7	29,0	24,9	0,17	0,16	100,0	48,4	25,7	1,16	0,13
	C	155/13	47,2	28,1	24,4	0,17	0,14	100,0	48,9	25,2	1,13	0,13
		Média	47,0	28,3	24,4	0,17	0,12	100,0	48,9	25,2	1,13	0,13

AP 9

Resultados da ANOVA

[ANOVA → Comparação I](#)

p-values da ANOVA 2 fatores				
Fator	dif_Fe	dif_SiO ₂	dif_Al ₂ O ₃	dif_P
preparação	,0000	,0000	,0000	,0000
fração	,0022	,0060	,0000	,0000
preparação*fração	,0000	,0000	,0000	,0000

Dependent Variable: dif_Fe

Tests of Between-Subjects Effects

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
Corrected Model	918,101a	15	61,207	73,288	,0000	,972
Intercept	767,796	1	767,796	919,3457887	,0000	0,96636344
preparação	820,241	3	273,414	327,381	,0000	,968
fração	15,113	3	5,038	6,031909283	,0022	0,361222975
preparacao*fracao	82,747	9	9,194	11,009	,0000	,756
Error	26,725	32	,835			
Total	1712,622	48				
Corrected Total	944,826	47				

HOMOCEDASTICIDADE

Levene's Test of Equality of Error Variances^a

F	df1	df2	Sig.
3,287	15	32	,002

AP 9

Resultados da ANOVA

Dependent Variable: dif_SiO₂

Tests of Between-Subjects Effects

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
Corrected Model	2430,858a	15	162,057	92,861	,0000	,978
Intercept	1161,044	1	1161,044	665,294	,0000	0,954
preparação	2208,693	3	736,231	421,870	,0000	,975
fração	26,107	3	8,702	4,987	,0060	0,319
preparacao*fracao	196,057	9	21,784	12,483	,0000	,778
Error	55,845	32	1,745			
Total	3647,748	48				
Corrected Total	2486,703	47				

HOMOCEDASTICIDADE

Levene's Test of Equality of Error Variances^a

F	df1	df2	Sig.
4,078	15	32	,000

Dependent Variable: dif_Al₂O₃

Tests of Between-Subjects Effects

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
Corrected Model	2,427a	15	,162	81,971	,0000	,975
Intercept	,054	1	,054	27,332	,0000	0,461
preparação	1,773	3	,591	299,394	,0000	,966
fração	,145	3	,048	24,573	,0000	0,697
preparacao*fracao	,509	9	,057	28,629	,0000	,890
Error	,063	32	,002			
Total	2,544	48				
Corrected Total	2,490	47				

HOMOCEDASTICIDADE

Levene's Test of Equality of Error Variances^a

F	df1	df2	Sig.
4,355	15	32	,000

AP 9

Resultados da ANOVA

Dependent Variable: dif_P

Tests of Between-Subjects Effects

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
Corrected Model	,039a	15	,003	84,772	,0000	,975
Intercept	,028	1	,028	916,062	,0000	0,966
preparação	,027	3	,009	294,612	,0000	,965
fração	,005	3	,002	55,429	,0000	0,839
preparacao*fracao	,007	9	,001	24,606	,0000	,874
Error	,001	32	,000			
Total	,068	48				
Corrected Total	,040	47				

HOMOCEDASTICIDADE

Levene's Test of Equality of Error Variances^a

F	df1	df2	Sig.
3,804	15	32	,001

Resultados da ANOVA

ANOVA → Comparação II**1° ANOVA**

p-values da ANOVA 3 fatores				
Fator	dif_Fe	dif_SiO ₂	dif_Al ₂ O ₃	dif_P
preparação	,1018	,3520	,0008	,2439
fração	,0000	,0000	,0171	,0000
coleta	,0000	,0018	,0000	,5049
preparação*fração	,0354	,0085	,0225	,0001
preparação*coleta	,1371	,2131	,0769	,0000
fração*coleta	,0370	,1345	,0786	,0002
preparação*fração*coleta	,2360	,5095	,0377	,0344

Dependent Variable: dif_Fe

Tests of Between-Subjects Effects

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
Corrected Model	99,531 ^a	15	6,635	6,287	,000	,747
Intercept	30,61	1	30,61	29,00	,000	,475
preparacao	2,996	1	2,996	2,838	,102	,081
fracao	42,771	3	14,257	13,509	,000	,559
coleta	26,296	1	26,296	24,916	,000	,438
preparacao * fracao	10,214	3	3,405	3,226	,035	,232
preparacao * coleta	2,454	1	2,454	2,326	,137	,068
fracao*coleta	10,084	3	3,361	3,185	,037	,230
preparacao * fracao*coleta	4,716	3	1,572	1,490	,236	,123
Error	33,772	32	1,055			
Total	163,91	48				
Corrected Total	133,304	47				

a. R Squared = ,747 (Adjusted R Squared = ,628)

HOMOCEDASTICIDADE

Levene's Test of Equality of Error Variances^a

F	df1	df2	Sig.
2,920	15	32	,005

AP 9

Resultados da ANOVA

Dependent Variable: dif_SiO₂

Tests of Between-Subjects Effects

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
Corrected Model	161,806a	15	10,787	5,232	,000	,710
Intercept	3,594	1	3,594	1,743	,196	,052
preparacao	1,839	1	1,839	,892	,352	,027
fracao	87,039	3	29,013	14,071	,000	,569
coleta	23,805	1	23,805	11,546	,002	,265
preparacao * fracao	28,578	3	9,526	4,620	,009	,302
preparacao * coleta	3,328	1	3,328	1,614	,213	,048
fracao*coleta	12,342	3	4,114	1,995	,134	,158
preparacao * fracao*coleta	4,875	3	1,625	,788	,509	,069
Error	65,979	32	2,062			
Total	231,379	48				
Corrected Total	227,785	47				

R Squared = ,710 (Adjusted R Squared = ,575)

HOMOCEDASTICIDADE

Levene's Test of Equality of Error Variances^a

F	df1	df2	Sig.
3,547	15	32	,001

AP 9

Resultados da ANOVA

Dependent Variable: dif_Al₂O₃

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
Corrected Model	3,180a	15	,212	7,796	,000	,785
Intercept	,740	1	,740	27,228	,000	,460
preparacao	,368	1	,368	13,519	,001	,297
fracao	,320	3	,107	3,923	,017	,269
coleta	1,642	1	1,642	60,401	,000	,654
preparacao * fracao	,298	3	,099	3,657	,023	,255
preparacao * coleta	,091	1	,091	3,339	,077	,094
fracao*coleta	,203	3	,068	2,483	,079	,189
preparacao * fracao*coleta	,258	3	,086	3,164	,038	,229
Error	,870	32	,027			
Total	4,790	48				
Corrected Total	4,050	47				

a. R Squared = ,925 (Adjusted R Squared = ,890)

HOMOCEDASTICIDADE

Levene's Test of Equality of Error Variances^a

F	df1	df2	Sig.
10,099	15	32	,000

AP 9

Resultados da ANOVA

Dependent Variable: dif_P

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
Corrected Model	,007a	15	,000	26,378	,000	,925
Intercept	,009	1	,009	491,595	,000	,939
preparacao	,000	1	,000	1,409	,244	,042
fracao	,005	3	,002	89,770	,000	,894
coleta	,000	1	,000	,455	,505	,014
preparacao * fracao	,000	3	,000	9,139	,000	,461
preparacao * coleta	,001	1	,001	61,221	,000	,657
fracao*coleta	,000	3	,000	8,705	,000	,449
preparacao * fracao*coleta	,000	3	,000	3,250	,034	,234
Error	,001	32	,000			
Total	,016	48				
Corrected Total	,008	47				

a. R Squared = ,925 (Adjusted R Squared = ,890)

HOMOCEDASTICIDADE

Levene's Test of Equality of Error Variances^a

F	df1	df2	Sig.
2,359	15	32	,020

Resultados da ANOVA

2° ANOVA

p-values da ANOVA 2 fatores				
Fator	dif_Fe	dif_SiO ₂	dif_Al ₂ O ₃	dif_P
preparação	,1078	,3471	,0018	,2850
fração	,0000	,0000	,0312	,0000
coleta	,0000	,0016	,0000	,5410
preparação*fração	,0393	,0073	,0398	,0000
preparação*coleta	,1441	,2082	,1022	,0000
fração*coleta	,0410	,1272	,1187	,0010

Dependent Variable: dif_Fe

Tests of Between-Subjects Effects

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
Corrected Model	94,815a	12	7,901	7,185	,000	,711
Intercept	30,61	1	30,61	27,83	,000	,443
preparacao	2,996	1	2,996	2,724	,108	,072
fracao	42,771	3	14,257	12,965	,000	,526
coleta	26,296	1	26,296	23,912	,000	,406
preparacao * fracao	10,214	3	3,405	3,096	,039	,210
preparacao * coleta	2,454	1	2,454	2,232	,144	,060
fracao*coleta	10,084	3	3,361	3,057	,041	,208
Error	38,489	35	1,100			
Total	163,913	48				
Corrected Total	133,30	47				

a. R Squared = ,711 (Adjusted R Squared = ,612)

HOMOCEDASTICIDADE

Levene's Test of Equality of Error Variances^a

F	df1	df2	Sig.
1,635	15	32	,119

AP 9

Resultados da ANOVA

Dependent Variable: dif_SiO₂

Tests of Between-Subjects Effects

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
Corrected Model	156,932a	12	13,078	6,460	,000	,689
Intercept	3,594	1	3,594	1,775	,191	,048
preparacao	1,839	1	1,839	,908	,347	,025
fracao	87,039	3	29,013	14,332	,000	,551
coleta	23,805	1	23,805	11,759	,002	,251
preparacao * fracao	28,578	3	9,526	4,706	,007	,287
preparacao * coleta	3,328	1	3,328	1,644	,208	,045
fracao*coleta	12,342	3	4,114	2,032	,127	,148
Error	70,854	35	2,024			
Total	231,379	48				
Corrected Total	227,785	47				

R Squared = ,689 (Adjusted R Squared = ,582)

HOMOCEDESTICIDADE

Levene's Test of Equality of Error Variances^a

F	df1	df2	Sig.
2,688	15	32	,009

AP 9

Resultados da ANOVA

Dependent Variable: dif_Al₂O₃

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
Corrected Model	2,922a	12	,243	7,553	,000	,721
Intercept	,740	1	,740	22,968	,000	,396
preparacao	,368	1	,368	11,403	,002	,246
fracao	,320	3	,107	3,309	,031	,221
coleta	1,642	1	1,642	50,950	,000	,593
preparacao * fracao	,298	3	,099	3,084	,040	,209
preparacao * coleta	,091	1	,091	2,817	,102	,074
fracao*coleta	,203	3	,068	2,094	,119	,152
Error	1,128	35	,032			
Total	4,790	48				
Corrected Total	4,050	47				

R Squared = ,689 (Adjusted R Squared = ,582)

HOMOCEASTICIDADE

Levene's Test of Equality of Error Variances^a

F	df1	df2	Sig.
12,252	15	32	,000

AP 9

Resultados da ANOVA

Dependent Variable: dif_P

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
Corrected Model	.007a	12	,001	26961,000	,000	,902
Intercept	,009	1	,009	412114,000	,000	,922
preparacao	,025	1	,025	1181,000	,285	,033
fracao	,005	3	,002	75256,000	,000	,866
coleta	,008	1	,008	,381	,541	,011
preparacao * fracao	,000	3	,000	7661,000	,000	,396
preparacao * coleta	,001	1	,001	51323,000	,000	,595
fracao*coleta	,000	3	,000	7297,000	,001	,385
Error	,001	35	,021			
Total	,016	48				
Corrected Total	,008	47				

a. R Squared = ,902 (Adjusted R Squared = ,869)

HOMOCEDASTICIDADE

Levene's Test of Equality of Error Variances^a

F	df1	df2	Sig.
1,618	15	32	,124

Resultados da ANOVA

3° ANOVA

p-values da ANOVA 2 fatores				
Fator	dif_Fe	dif_SiO ₂	Fator	dif_Al ₂ O ₃
preparação	,1133	,3511	preparação	,0025
fração	,0000	,0000	fração	,0403
coleta	,0000	,0017	coleta	,0000
preparação*fração	,0435	,0078	preparação*fração	,0507
fração*coleta	,0453	,1319	preparação*coleta	,1156

NORMALIDADE

Dependent Variable: dif_Fe

Tests of Between-Subjects Effects

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
Corrected Model	92,361 ^a	11	8,396	7,383	,000	,693
Intercept	30,61	1	30,61	26,91	,000	,428
preparacao	2,996	1	2,996	2,634	,113	,068
fracao	42,771	3	14,257	12,536	,000	,511
coleta	26,296	1	26,296	23,121	,000	,391
preparacao * fracao	10,214	3	3,405	2,994	,043	,200
fracao*coleta	10,084	3	3,361	2,955	,045	,198
Error	40,943	36	1,137			
Total	163,913	48				
Corrected Total	133,304	47				

a. R Squared = ,693 (Adjusted R Squared = ,599)

HOMOCEDASTICIDADE

Levene's Test of Equality of Error Variances^a

F	df1	df2	Sig.
1,352	15	32	,230

AP 9

Resultados da ANOVA

NORMALIDADE

Dependent Variable: dif_SiO₂

Tests of Between-Subjects Effects

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
Corrected Model	153,604a	11	13,964	6,777	,000	,674
Intercept	3,594	1	3,594	1,744	,195	,046
preparacao	1,839	1	1,839	,892	,351	,024
fracao	87,039	3	29,013	14,080	,000	,540
coleta	23,805	1	23,805	11,553	,002	,243
preparacao * fracao	28,578	3	9,526	4,623	,008	,278
fracao*coleta	12,342	3	4,114	1,997	,132	,143
Error	74,182	36	2,061			
Total	231,379	48				
Corrected Total	227,785	47				

R Squared = ,674 (Adjusted R Squared = ,575)

HOMOCEDASTICIDADE

Levene's Test of Equality of Error Variances^a

F	df1	df2	Sig.
2,667	15	32	,010

AP 9

Resultados da ANOVA

NORMALIDADE

Dependent Variable: dif_Al₂O₃

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
Corrected Model	2,719a	9	,302	8,627	,000	,671
Intercept	,740	1	,740	21,141	,000	,357
preparacao	,368	1	,368	10,496	,002	,216
fracao	,320	3	,107	3,046	,040	,194
coleta	1,642	1	1,642	46,898	,000	,552
preparacao * fracao	,298	3	,099	2,839	,051	,183
preparacao * coleta	,091	1	,091	2,593	,116	,064
Error	1,331	38	,035			
Total	4,790	48				
Corrected Total	4,050	47				

a. R Squared = ,721 (Adjusted R Squared = ,626)

HOMOCEDASTICIDADE

Levene's Test of Equality of Error Variances^a

F	df1	df2	Sig.
5,384	15	32	,000

Resultados da ANOVA

4° ANOVA

p-values da ANOVA 2 fatores		
Fator	dif_SiO ₂	dif_Al ₂ O ₃
preparação	,3682	,0029
fração	,0000	,0457
coleta	,0022	,0000
preparação*fração	,0104	,0570

NORMALIDADE

Dependent Variable: dif_SiO₂

Tests of Between-Subjects Effects

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
Corrected Model	141,262a	8	17,658	7,959	,000	,620
Intercept	3,594	1	3,594	1,620	,211	,040
preparacao	1,839	1	1,839	,829	,368	,021
fracao	87,039	3	29,013	13,077	,000	,501
coleta	23,805	1	23,805	10,730	,002	,216
preparacao * fracao	28,578	3	9,526	4,294	,010	,248
Error	86,524	39	2,219			
Total	231,379	48				
Corrected Total	227,785	47				

R Squared = ,620 (Adjusted R Squared = ,542)

HOMOCEDASTICIDADE

Levene's Test of Equality of Error Variances^a

F	df1	df2	Sig.
1,885	15	32	,065

AP 9

Resultados da ANOVA

NORMALIDADE

Dependent Variable: dif_Al₂O₃

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
Corrected Model	2,628a	8	,329	9,013	,000	,649
Intercept	,740	1	,740	20,312	,000	,342
preparacao	,368	1	,368	10,085	,003	,205
fracao	,320	3	,107	2,926	,046	,184
coleta	1,642	1	1,642	45,058	,000	,536
preparacao * fracao	,298	3	,099	2,728	,057	,173
Error	1,422	39	,036			
Total	4,790	48				
Corrected Total	4,050	47				

a. R Squared = ,649 (Adjusted R Squared = ,577)

HOMOCEDASTICIDADE

Levene's Test of Equality of Error Variances^a

F	df1	df2	Sig.
3,144	15	32	,003

Resultados da ANOVA

5° ANOVA

p-values da ANOVA	
Fator	dif_Al ₂ O ₃
preparação	,0046
fração	,0643
coleta	,0000

NORMALIDADE

Dependent Variable: dif_SiO₂

Tests of Between-Subjects Effects

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
Corrected Model	2,330a	5	,466	11,380	,000	,575
Intercept	,740	1	,740	18,080	,000	,301
preparacao	,368	1	,368	8,977	,005	,176
fracao	,320	3	,107	2,605	,064	,157
coleta	1,642	1	1,642	40,108	,000	,488
Error	1,720	42	,041			
Total	4,790	48				
Corrected Total	4,050	47				

a. R Squared = ,983 (Adjusted R Squared = ,976)

HOMOCEDASTICIDADE

Levene's Test of Equality of Error Variances^a

F	df1	df2	Sig.
4,408	15	32	,000