



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 528

**CONTROLE DE QUALIDADE DE BAUXITA: OTIMIZAÇÃO
DO MÉTODO VIA ÚMIDA PARA R_xSiO_2 E MÉTODO
ALTERNATIVO VIA WDXRF PARA $A_vAl_2O_3$**

Dissertação apresentada por:

BRUNA SERRÃO GOMES

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Simone Patrícia Aranha da Paz (UFPA)

**BELÉM
2018**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca do Instituto de Geociências/SIBI/UFPA

Gomes, Bruna Serrão, 1993-

Controle de qualidade de bauxita: otimização do método via úmida para $RxSiO_2$ e método alternativo via WDXRF para $AvAl_2O_3$ / Bruna Serrão Gomes. – 2018

xv, 71 f. : il. ; 53 cm

Inclui bibliografias

Orientadora: Simone Patrícia Aranha da Paz

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2018.

1. Bauxita - Indústria - Controle de qualidade. 2. Ácidos - Dissolução.
I. Título.

CDD 22. ed.: 549.53

Elaborada por
Hélio Braga Martins
CRB-2/698



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

**CONTROLE DE QUALIDADE DE BAUXITA: OTIMIZAÇÃO
DO MÉTODO VIA ÚMIDA PARA $RxSiO_2$ E MÉTODO
ALTERNATIVO VIA WDXRF PARA $AvAl_2O_3$**

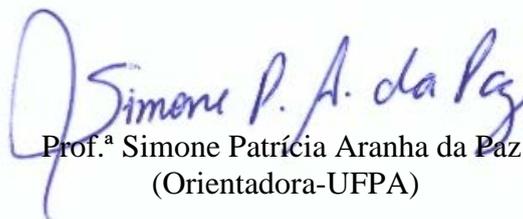
DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR:

BRUNA SERRÃO GOMES

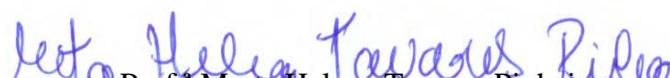
Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA.

Data de Aprovação: 09 / 07 / 2018

Banca Examinadora:


Prof.ª Simone Patrícia Aranha da Paz
(Orientadora-UFPA)


Prof. José Augusto Martins Corrêa
(Membro-UFPA)


Prof.ª Marta Helena Tavares Pinheiro
(Membro-UFPA)

AGRADECIMENTOS

A Deus, toda a minha gratidão pela dádiva de viver essa experiência tão preciosa, colocar anjos durante essa trajetória tão árdua e me permitir realizar mais um sonho.

Aos meus pais, em especial minha mãe Joana, pelos esforços, exemplo e amor que me direcionaram a acreditar que a educação é o melhor caminho.

À Ray (*in memoriam*), por me ensinar a ler, incentivar e torcer incansavelmente por mim.

Ao meu namorado Leandro Ferreira, pela parceria e amor ao longo desses 8 anos.

À minha tia de coração e alma Elizangela Gomes (Parenta), pelas orações, torcida e as vidrarias lavadas durante uma noite de experimentos.

Ao meu Tio Querido Jorge Gomes, pelo investimento, incentivo e carinho durante minha formação como profissional e pessoa.

À minha família querida por toda torcida, carinho e incentivo. Por sempre se alegrarem com minhas vitórias e acreditarem indubitavelmente em mim. Em especial a Brenda, Ellen Medeiros e Tio Regi.

À Professora Simone Paz, minha eterna gratidão e admiração. Pela oportunidade de aprendizado, paciência e incentivo ao longo deste trabalho.

Ao Professor Rômulo Angélica, pela oportunidade de trabalho e confiança durante esses 3 anos de trabalho que foram essenciais para meu crescimento profissional.

À Andréia Oliveira, amiga de longa data e de trabalho por toda ajuda e apoio possíveis a mim atribuídos. Ajuda a qual, boa parte desse trabalho se tornou possível.

Ao Alan Albuquerque, pela amizade, troca de ideias, risadas e parceria sem igual.

Ao Alexandre Máximo, pela parceria sem igual em momentos difíceis e igualmente hilários.

Ao Marcos Eduardo e Igo Leal, pelo preparo de amostras para FRX.

Ao Paulo Victor, Caio Melo, Evandro, Giulliana, Higor, Bruna Sena e Renata, pela ajuda no laboratório, conversas e principalmente na lavagem das infinitas vidrarias.

A todos os colegas de trabalho do Laboratório de caracterização mineral que contribuíram de alguma forma na elaboração desse trabalho.

Ao Laboratório de análises químicas do Instituto de Geociências, sob a coordenação do Professor José Augusto Martins. Em especial ao Seu Natalino pela paciência, ensinamentos e pela ajuda em mais de 200 análises.

Ao Professor Marcondes Lima e à Darilena Porfírio, pela disponibilidade em guardar minhas amostras quando precisei.

À Iza, técnica do Laboratório ParaIso, por socorrer-me quando precisei.

A CDM – VALE pela concessão das amostras de lama vermelha.

À CAPES pela concessão a bolsa de estudos.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho.

“Assim, os últimos serão os primeiros, e os primeiros serão os últimos, porque há muitos chamados e poucos escolhidos”. (São Mateus cap. XX, v. de 1 a 16)

RESUMO

Na indústria da bauxita metalúrgica o controle de qualidade do minério é realizado por dois parâmetros químicos, a saber: alumina aproveitável ($AvAl_2O_3$) e sílica reativa ($RxSiO_2$), determinados segundo um procedimento que simula a digestão Bayer em escala laboratorial. São parâmetros de controle prospectivo, da lavra, do beneficiamento e da alimentação do minério no processo Bayer. Para bauxitas gibbsíticas, que são as de interesse nesse trabalho, $AvAl_2O_3$ está associada ao mineral-minério gibbsita e $RxSiO_2$ ao mineral deletério caulinita, esse é indesejado e controlado no processo Bayer porque reage com NaOH (agente lixiviante) formando sodalita Bayer, causando perdas irreversíveis de NaOH - o que significa aumento considerável do custo de produção da alumina. A sodalita Bayer é um aluminossilicato de sódio, insolúvel nas condições de digestão Bayer e por isso descartada junto com os demais minerais de ganga insolúveis na lama vermelha (resíduo sólido insolúvel do processo Bayer). Nesse contexto, buscou-se nesse trabalho: (1) otimizar o método Alcan visando economia de ácido propondo novas condições de dissolução ácida variando tipo de ácido (HCl, H_2SO_4 e HNO_3), volume do ácido (20, 25 e 30 mL) e quantidade de sodalita (1,52; 2,28 e 3,8 g), uma das etapas para a determinação de $RxSiO_2$ e (2) propor um método alternativo para determinação de $AvAl_2O_3$ por WDXRF (Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Comprimento de Onda Dispersivo) através de balanço de massas na digestão. Os padrões secundários de lama vermelha foram devidamente caracterizados (XRD, DTA e XRF) e as curvas analíticas de bauxita e lama vermelha calibradas com resposta ótima quanto a linearidade e reprodutibilidade. O estudo da dissolução ácida da sodalita Bayer mostrou potencial de economia quanto ao volume de ácido para 25 mL de HCl para minérios com até 45% $RxSiO_2$ e 20 mL para minérios com até 9% de $RxSiO_2$. Os HNO_3 e H_2SO_4 apresentaram discrepâncias entre os teores dissolvidos em diferentes teores de $RxSiO_2$, que teve como principal influência, o sal utilizado para o efeito do íon comum, uma vez que o NaCl é utilizado no método Alcan para o HCl. Portanto é necessário investigar o melhor sal para ensaios de dissolução com esses ácidos. O balanço de massas por estimativa mineralógica mostrou-se mais eficiente para o futuro desenvolvimento da proposta alternativa para determinação de $AvAl_2O_3$ estudada neste trabalho.

Palavras-chave: controle de qualidade; dissolução ácida; WDXRF; bauxita.

ABSTRACT

In the metallurgical bauxite industry the quality control of the ore is performed by two chemical parameters, namely: available alumina (AvAl_2O_3) and reactive silica (RxSiO_2), determined according to a procedure that simulates Bayer digestion in laboratory scale. They are parameters for prospective control, mining, processing and ore feeding in the Bayer process. For gibbsite bauxites, which are of interest in this work, AvAl_2O_3 is associated with the mineral-gibbsite and RxSiO_2 to the mineral kaolinite, which is undesired and controlled in the Bayer process because it reacts with NaOH (leaching agent) to form Bayer sodalite, causing irreversible losses of NaOH - which means a considerable increase in the production cost of alumina. Bayer sodalite is a sodium aluminosilicate, insoluble in Bayer digestion conditions and therefore discarded along with the other insoluble bargain minerals in the red mud (insoluble solid residue of the Bayer process). In this context, we sought to: (1) optimize the Alcan method, aiming acid economy by proposing new acid dissolution conditions varying acid type (HCl, H_2SO_4 and HNO_3), acid volume (20, 25 and 30 mL) and (2, 2.28 and 3.8 g), one of the steps for the determination of RxSiO_2 and (2) proposing an alternative method for the determination of AvAl_2O_3 by WDXRF (X-Ray Fluorescence Spectrometry by Length of Dispersive Wave) through mass balance in digestion. Secondary patterns of red mud were properly characterized (XRD, DTA and XRF) and calibrated bauxite and red mud analytical curves with optimal response for linearity and reproducibility. The acid dissolution study of sodalite Bayer showed potential savings in the volume of acid for 25 mL of HCl for ores with up to 45% RxSiO_2 and 20 mL for ores with up to 9% of RxSiO_2 . The HNO_3 and H_2SO_4 presented discrepancies between the contents dissolved in different contents of RxSiO_2 , whose main influence was the salt used for the effect of the common ion, since NaCl is used in the Alcan method for HCl. Therefore it is necessary to investigate the best salt for dissolution tests with these acids. The mass balance by mineralogical estimation proved more efficient for the future development of the alternative proposal for AvAl_2O_3 determination studied in this work.

Keywords: quality control; acid dissolution; WDXRF; bauxite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Fluxograma resumido do processo Bayer (Fonte: Constantino et al., 2002).....	6
Figura 2- Figura esquemática do arranjo interno de um WDS (Fonte: Siemens SRS3400- Van Grieken & Markowicz, 2002).....	13
Figura 3- Representação esquemática da Lei de Bragg (Fonte: Van Grieken & Markowicz, 2002).....	15
Figura 4- Modelo representativo de uma curva de calibração (Fonte: Leandro Almeida – PANanalytical Brasil).....	19
Figura 5- Representação das Interferências Espectrais presentes na análise por XRF (modificado de Nagata et al.,2001).	21
Figura 6- Esquema representativo do fenômeno de absorção. (Fonte: Leandro Almeida – PANanalytical Brasil).....	22
Figura 7- Representação do fenômeno de intensificação da fluorescência. (Fonte: Nagata et al., 2001).....	23
Figura 8- Estruturação de um perfil laterítico-bauxítico típico da região de Paragominas e ao lado de cada horizonte a nomenclatura utilizada nesse trabalho para as lamelas vermelhas derivadas (Fonte: Silva et al., 2008).	30
Figura 9- Esquema simplificado da execução dos experimentos de dissolução. O ácido e volume de ácido com asterisco (*) referem-se ao método padrão, os demais ensaios referem-se ao método modificado.....	32
Figura 10- Sequência esquemática de tomada de alíquota representativa; a) amostra seca sendo previamente homogeneizada; b) distribuição da amostra em pilha; c) e d) retomada das pontas; e) divisão das alíquotas representativas.	34
Figura 11- Equilíbrio reacional em um sistema ideal.....	39
Figura 12- Comportamento quanto ao equilíbrio nos ensaios de dissolução no sistema padrão (a) e modificado (b) para do HCl.....	40
Figura 13- Comportamento quanto ao equilíbrio nos ensaios de dissolução no sistema padrão (a) e modificado (b) para do HNO ₃	40
Figura 14- Comportamento quanto ao equilíbrio nos ensaios de dissolução no sistema padrão (a) e modificado (b) para do H ₂ SO ₄	40
Figura 15- Comparação dos pontos de equilíbrio (Pe) para dissolução de minérios com 9, 18 e 45% de RxSiO ₂	42

Figura 16- Comparação dos modelos ajustados aos dados experimentais com o valor teórico.	43
Figura 17- a) Gráfico de dispersão para 9,18 e 45% de $RxSiO_2$ com 25 mL de HCl; b) DRX dos resíduos pós-dissolução ácida; c) Modelos ajustados para 9,18 e 45% de $RxSiO_2$ com 25 mL de HCl.	44
Figura 18- a) Gráfico de dispersão para 9,18 e 45% de $RxSiO_2$ com 20 mL de HCl; b) DRX dos resíduos pós-dissolução ácida; c) Modelos calculados para 9,18 e 45% de $RxSiO_2$ com 20 mL de HCl.	45
Figura 19- a) Gráfico de dispersão para 9,18 e 45% de $RxSiO_2$ com 25 mL de HNO_3 ; b) DRX dos resíduos pós-dissolução ácida;c) Modelos ajustados para 9,18 e 45% de $RxSiO_2$ com 25 mL de HNO_3	46
Figura 20- a) Gráfico de dispersão de pontos para 9,18 e 45% de $RxSiO_2$ com 20 mL de HNO_3 ; b) DRX dos resíduos pós-dissolução ácida; c) Modelos ajustados para 9,18 e 45% de $RxSiO_2$ com 20 mL de HNO_3	47
Figura 21- a) Gráfico de dispersão de pontos para 9,18 e 45% de $RxSiO_2$ com 25 mL de H_2SO_4 ; b) DRX dos resíduos pós-dissolução ácida; c) Modelos ajustados para 9,18 e 45% de $RxSiO_2$ com 25 mL de H_2SO_4	48
Figura 22- a) Gráfico de dispersão de pontos para 9,18 e 45% de $RxSiO_2$ com 20 mL de H_2SO_4 ; b) DRX dos resíduos pós-dissolução ácida; c) Modelos ajustados para 9,18 e 45% de $RxSiO_2$ com 20 mL de H_2SO_4	49
Figura 23- Comparação do valor médio aquisitivo para cada ácido estudado (valores mensurados no Brasil).	50
Figura 24- Difrátogramas das amostras de lama vermelha (Nota: Kln: caulinita; Sdl: sodalita; Ant: anatásio; Hem: hematita; Gth: goethita; Rtl: rutilo).	51
Figura 25- Curvas de calibração para os elementos de interesse na aplicação de bauxita.	56
Figura 26- Curvas de calibração para os elementos de interesse na aplicação de lama vermelha.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Teores certificados dos materiais de referência de bauxita.....	29
Tabela 2- Teores médios dos óxidos totais e perda ao fogo dos padrões secundários de lama vermelha.	30
Tabela 3- Proporções de gibbsita, caulinita e hematita utilizada nas misturas binárias.....	33
Tabela 4- Laboratórios comerciais e suas respectivas técnicas utilizadas no interlaboratorial.	35
Tabela 5- Condições de medida utilizadas nas aplicações de bauxita e lama vermelha.	38
Tabela 6- Resultados de distribuição de partícula das amostras de lama vermelha.	52
Tabela 7- Resultados obtidos para elementos maiores (valores em %wt) e seus respectivos coeficientes de variação, desvios padrão e média.	53
Tabela 8- Parâmetros estatísticos dos métodos parâmetros fundamentais e coeficiente empírico na aplicação bauxita.	55
Tabela 9- Concentração esperada e estimada dos padrões de bauxita com correção de matriz pelo modelo empírico.	55
Tabela 10- Parâmetros estatísticos dos métodos parâmetros fundamentais e coeficiente empírico na aplicação lama vermelha.	57
Tabela 11- Concentração esperada e obtida dos padrões de lama vermelha.....	57
Tabela 12- Teores obtidos em bauxitas e lamas sintéticas e naturais por WDXRF.....	59
Tabela 13 - Diferença do teor de Al_2O_3 total em bauxita e lama vermelha e teor de $AvAl_2O_3$ esperado para cada amostra.	59
Tabela 14- Valores de $AvAl_2O_3$ estimados pelo balanço mineralógico e seus respectivos teores teóricos.	60

LISTA DE ABREVIATURAS

$AvAl_2O_3$ – Alumina aproveitável

CDT VALE – Centro de desenvolvimento e tecnologia VALE

CETEM – Centro de tecnologia mineral

CONAMA – Conselho nacional de meio ambiente

DTP – Distribuição de tamanho de partícula

DRX – Difractometria de raios X

DSP – Produto de dessicalização (do inglês *desilication products*)

FRX – Fluorescência de raios X

OPEX – Custo operacional

$RxSiO_2$ – Sílica reativa

WDXRF – Espectrometria de fluorescência de raios X por comprimento de onda dispersivo

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iiv
AGRADECIMENTOS	iv
EPÍGRAFE	ivii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	ix
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 GERAL.....	3
2.2 ESPECÍFICOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 BAUXITA E ALUMINA METALÚRGICA.....	4
3.2 ALUMINA APROVEITÁVEL “ $AvAl_2O_3$ ” e SÍLICA REATIVA “ $RxSiO_2$ ”.....	7
3.2.1 Dissolução ácida da sodalita	8
3.2.2 Efeito do íon comum	9
3.2.3 Reações de dissolução da sodalita com ácidos inorgânicos	9
3.2.4 Sodalita Bayer	10
3.3 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	11
3.3.1 Espectrometria de fluorescência de raios X por comprimento de onda dispersivo (WDXRF)	12
3.3.1.1 Componentes de um WDXRF.....	13
3.3.2 Análise Quantitativa em WDXRF	18
3.3.2.1 Calibração.....	18
3.3.2.2 Fatores que afetam a calibração.....	20
3.3.3 Métodos matemáticos de correção	23
3.3.3.1 Parâmetros Fundamentais.....	23
3.3.3.2 Coeficiente empírico.....	24
3.3.4 Validação analítica	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 MATERIAIS	28
4.1.1. Materiais de Referência e Bauxitas Sintéticas	28

4.1.2. Lamas vermelhas	29
4.2 MÉTODOS	30
4.2.1 Otimização do método Alcan para determinação de $RxSiO_2$	30
4.2.1.1 Síntese da sodalita Bayer	31
4.2.1.2 Estudo da dissolução ácida da sodalita Bayer	31
4.2.2 Proposta alternativa para determinação de $AvAl_2O_3$	33
4.2.2.1 Formulação das Bauxitas sintéticas	33
4.2.2.2 Processo de digestão das bauxitas – obtenção de lama vermelha	33
4.2.2.3 Amostragem, homogeneização e preparação dos padrões secundários de lama vermelha	34
4.2.2.4 Validação interlaboratorial	35
4.3 ANÁLISES	35
4.3.1 Difratomia de raios X	35
4.3.2 Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP)	36
4.3.3 Determinação titrimétrica de alumínio – Método EDTA	36
4.3.4 Espectrometria de fluorescência de raios X (WDXRF)	37
4.3.4.1 Instrumentação.....	37
4.3.4.2 Reagentes.....	37
4.3.4.3 Preparo de amostra	37
4.3.4.4 Condições de medida.....	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 ESTUDO DA DISSOLUÇÃO ÁCIDA DA SODALITA BAYER	39
5.1.1 Efeito do íon comum: Sistema padrão versus Sistema Modificado	39
5.1.2 Dissolução com HCl usando o Método Padrão: Valores de Referência	41
5.1.3 Dissolução com HCl usando o Método Modificado: 25 mL	43
5.1.4 Dissolução com HCl usando o Método Modificado: 20 mL	44
5.1.5 Dissolução com HNO_3 usando o Método Modificado: 25 mL	45
5.1.6 Dissolução com HNO_3 usando o Método Modificado: 20 mL	46
5.1.7 Dissolução com H_2SO_4 usando o Método Modificado: 25 mL	47
5.1.8 Dissolução com H_2SO_4 usando o Método Modificado: 20 mL	48
5.1.9 Comparação entre ácidos	50
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PADRÕES SECUNDÁRIOS DE LAMA VERMELHA ...	51
5.2.1 Caracterização mineralógica	51
5.2.2 Distribuição de tamanho de partícula (DTP)	52
5.2.3 Validação interlaboratorial	52
5.3 CURVAS DE CALIBRAÇÃO – WDXRF	54

5.3.1 Aplicação de Bauxita	54
5.3.2 Aplicação de Lama Vermelha	56
5.4 DETERMINAÇÃO DE $A_vAl_2O_3$ POR WDXRF	58
5.4.1 Teores obtidos em bauxitas e lamas vermelhas	58
5.4.2 Balanço de massa por diferença	59
5.4.3 Balanço de massa por estimativa mineralógica	60
6 CONCLUSÕES	61
7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	63
REFERÊNCIAS	64
ANEXOS	68
ANEXO A – TABELA COM TEORES DE Al_2O_3 NOS ENSAIOS DE DISSOLUÇÃO ÁCIDA PARA 9% de $RxSiO_2$	69
ANEXO B - TABELA COM TEORES DE Al_2O_3 NOS ENSAIOS DE DISSOLUÇÃO ÁCIDA PARA 18% de $RxSiO_2$	70
ANEXO C - TABELA COM TEORES DE Al_2O_3 NOS ENSAIOS DE DISSOLUÇÃO ÁCIDA PARA 45% de $RxSiO_2$	71

1 INTRODUÇÃO

Na indústria da bauxita metalúrgica o controle de qualidade do minério é realizado por dois parâmetros químicos, a saber: alumina aproveitável ($AvAl_2O_3$) e sílica reativa ($RxSiO_2$), determinados segundo um procedimento que simula a digestão Bayer em escala laboratorial¹ (Ostap 1986; Paz et al. 2017a). São parâmetros prospectivos, de controle no beneficiamento e de controle na alimentação do minério no processo Bayer.

Para bauxitas gibbsíticas, que são as de interesse nesse trabalho, alumina aproveitável está associada ao mineral-minério gibbsita e sílica reativa ao mineral deletério caulinita, por isso também são referenciadas como alumina gibbsítica e sílica caulinitica.

Caulinita é indesejada e controlada no processo de purificação de gibbsita porque nas condições convencionais do processo Bayer, reage com NaOH (agente lixiviante) e forma sodalita Bayer, que tem como consequência perdas irreversíveis de NaOH, o que leva a um aumento considerável do custo operacional (OPEX) (Smith 2009; Paz et al. 2017a).

A sodalita Bayer é um aluminossilicato de sódio, insolúvel nas condições de digestão Bayer e por isso descartada junto com os demais minerais de ganga insolúveis na lama vermelha (resíduo sólido insolúvel do processo Bayer). São minerais de ganga comuns, além da caulinita: hematita, goethita, anatásio e quartzo (Smith 2009; Paz et al., 2017a).

Com relação aos números mundiais de bauxita, baseado nos últimos dados anuais de mineração (Bray 2017), o Brasil é o terceiro maior em reservas e o terceiro maior em produção. Suas reservas estão concentradas na região Amazônica em sua grande maioria no Estado do Pará; 96% delas são do tipo metalúrgica e 4% do tipo refratária. Três minas se destacam na produção de bauxita tipo metalúrgica no Estado do Pará: (a) Porto Trombetas, da Mineração Rio do Norte; (b) Mina Miltônia 3, na região de Paragominas, da Norsk Hydro; e (c) Juruti, da Alcoa. Também no Estado do Pará, tem-se a maior refinaria de alumina metalúrgica do mundo, a Hydro Alunorte.

Uma rápida análise de custo analítico para $AvAl_2O_3$ e $RxSiO_2$ - considerando apenas a mineradora Hydro Paragominas, onde são realizadas cerca de 60000 análises por ano, equivalentes a cerca U\$16,000.00 somente com o consumo de ácido² - vê-se a importância de se otimizar os métodos já existentes ou mesmo desenvolver novos métodos buscando qualidade analítica pela ótica do menor custo sustentável. Nesse contexto, buscou-se nesse trabalho otimizar o método Alcan visando economia de ácido propondo novas condições de

¹ Métodos Alcan 1243-89 e 1253-89; Métodos Alcoa PGI-OPE-146B-0069 e PGI-OPE-146B-0073.

² O consumo anual de HCl na Hydro Paragominas para determinação de $RxSiO_2$ é de ~ 1800 litros.

dissolução ácida, uma das etapas para a determinação de $RxSiO_2$ e ainda, propor um método alternativo para determinação de $AvAl_2O_3$ por WDXRF (Espectrometria de fluorescência de raios X por comprimento de onda dispersivo) através de balanço de massas na digestão.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Otimizar o método para determinação de sílica reativa visando redução de custo analítico e propor um método alternativo para determinação de alumina aproveitável por WDXRF.

2.2 ESPECÍFICOS

- Realizar um estudo de dissolução ácida da sodalita Bayer, nas condições do método Alcan, variando tipo de ácido (HCl, H₂SO₄ e HNO₃), volume do ácido concentrado (20, 25 e 30 ml) e percentual de RxSiO₂ (9, 18 e 45%, que equivalem a 1,52; 2,28 e 3,8 g de sodalita), visando reduzir o consumo de ácido na determinação de sílica reativa;

- Testar um método alternativo para determinação de alumina aproveitável por WDXRF segundo balanços de massas na digestão Bayer usando um material de referência certificado pelo CETEM (bauxita lavada de Paragominas, BXPA-3);

- Produzir 7 padrões secundários de resíduos sólidos insolúveis da digestão Bayer (lamas vermelhas) através de um interlaboratorial. Tais lamas são derivadas de minérios gibbsíticos de Paragominas;

- Para calibrar a medida por WDXRF: construir uma curva de calibração para o minério usando 11 padrões certificados do CETEM e uma curva para a lama vermelha usando 7 padrões secundários produzidos a partir de um interlaboratorial;

- Aplicar o método proposto para determinação de alumina aproveitável por WDXRF em bauxitas sintéticas com diferentes concentrações de gibbsita;

- Confrontar/validar os resultados obtidos pelo método desenvolvido via WDXRF com valores certificados (material de referência) e esperados (bauxitas sintéticas);

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BAUXITA E ALUMINA METALÚRGICA

A bauxita foi descoberta em 1821 por Pierre Berthier, na cidade de Les Baux no sul da França. Trata-se de uma rocha de coloração avermelhada, rica em alumínio e, geralmente, com mais de 40% de alumina (Al_2O_3). É constituída majoritariamente por hidróxidos de alumínio, assim como óxidos e hidróxidos de ferro, caulinita, óxido de titânio e outros minerais. É o minério mais utilizado para produção de alumina/alumínio (Authier-Martin et al. 2001; Luz & Lins 2005).

Os depósitos de Bauxita são formados a partir de processos superficiais, especificamente em depósitos residuais. Tais depósitos são provenientes do intemperismo químico e da lixiviação de diversas rochas, que ocorrem principalmente em climas tropical e subtropical, caracterizados por elevadas taxas de precipitação pluviométrica (Carvalho 1995; Authier-Martin et al. 2001).

As maiores reservas mundiais estão localizadas na Austrália, China, Brasil, Guiné, Jamaica e Índia. Sendo a brasileira a 3ª maior reserva do mundo. Estas se encontram distribuídas principalmente na região norte (especialmente no estado do Pará), seguidas pela região sudeste e sul. Cerca de 90% da produção de bauxita no Brasil é destinada à indústria de refino para obtenção da alumina e posterior produção do alumínio metálico. O restante é destinado à indústria de refratários e produtos químicos (Antunes et al, 2012; Barbato et al. 2013).

A bauxita pode ser classificada quanto a gênese do depósito, composição química e mineralógica e fins tecnológicos.

- *Gênese do depósito*: As lateríticas são derivadas de rochas aluminossilicáticas e são cerca de 90% das reservas do mundo; sendo encontradas em países de clima equatorial. E as cársticas, são formadas a partir da alternância de rochas carbonáticas e aluminossilicáticas e são mais comuns em países de clima temperado (Smith 2009).

- *Composição química e mineralógica*: em função do hidróxido de alumínio predominante em sua composição, podem ser classificadas como: gibbsítica, boehmítica e diaspórica. A bauxita na qual a boehmita é o mineral útil é chamada boehmítica ou monohidratada, o que vale ressaltar que a fórmula mineral do hidróxido é $\text{AlO}(\text{OH})$ e a representação química como óxido hidratado é $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A que apresenta diásporo ($\text{AlO}(\text{OH})$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) é também monohidratada, mas é denominada como diaspórica ou

monohidrata diaspórica, e aquela que apresenta gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) é denominada gibbsítica ou trihidratada.

Authier-Martin et al. (2001) ressaltam que mesmo as bauxitas gibbsíticas podem conter menos de 2% de boehmita, quantidade ínfima que dificulta a identificação pelos métodos de análise. No entanto, essa pouca quantidade pode interferir negativamente nos custos do processo, pois a boehmita pode atuar como semente nas etapas de digestão e decantação da lama vermelha, precipitando boehmita, ou até mesmo induzir a de gibbsita na separação da lama. A gibbsita tem a menor massa específica e menor dureza dentre os três, diásporo é o mais denso e o mais duro entre eles, enquanto a boehmita tem propriedades intermediárias. Devido a essas características, a gibbsita é mais solúvel nas condições do processo Bayer que a boehmita; o diásporo é o menos solúvel. Em função dessas características, o tipo trihidratada é mais apreciado para o processo de extração que o monohidratada, pois apresenta menor custo de processo (Authier-Martin et al. 2001; Antunes et al. 2012; Paz 2016, Paz 2017b).

Para bauxitas gibbsíticas, do ponto de vista econômico, uma importante subdivisão deve ser mencionada: *high-grade*, contendo $> 41\%$ m/m de alumina aproveitável e $< 5\%$ m/m de sílica reativa e *low-grade* $< 41\%$ de alumina aproveitável ou 5-20% de sílica reativa (Paz 2016).

- *Fins tecnológicos*: pode ser classificada como metalúrgica e não metalúrgica. As bauxitas metalúrgicas são destinadas à obtenção do alumínio metálico, e as não metalúrgicas à fabricação de refratários, abrasivos e outros usos cerâmicos. Considera-se bauxita metalúrgica a que contém mais que 48% de Al_2O_3 , menos de 4% de SiO_2 e de 11 - 12% de Fe_2O_3 . As bauxitas não metalúrgicas apresentam 50% de Al_2O_3 , 5-7% de SiO_2 e no máximo 2,5% de Fe_2O_3 (Luz & Lins 2005).

O processo Bayer é a principal rota para a obtenção de alumina metalúrgica a partir de bauxita. Desenvolvido em 1880 por Karl Bayer, baseia-se na alta solubilidade dos hidróxidos de alumínio em soda caustica sob temperaturas moderadas. Um esquema simplificado do processo é representado na Figura 1.

O minério é reduzido de tamanho necessariamente por britagem, seguido por escrubagem ou moagem semi-autógena nas usinas de beneficiamento. Nos casos em que a moagem é realizada na refinaria é comum a adição de soda cáustica já nessa etapa. A digestão é realizada sob temperatura e pressão moderadas. O resíduo insolúvel resultante é separado pelo processo de decantação, e o licor rico em aluminato de sódio é resfriado, adicionando-se sementes de gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) para a indução da precipitação dessa fase. A gibbsita assim

obtida é separada em duas frações: a fração grossa que é calcinada formando o produto alumina que será utilizada na produção do alumínio; e a fração fina é recolocada no processo para nuclear novos cristais de gibbsita.

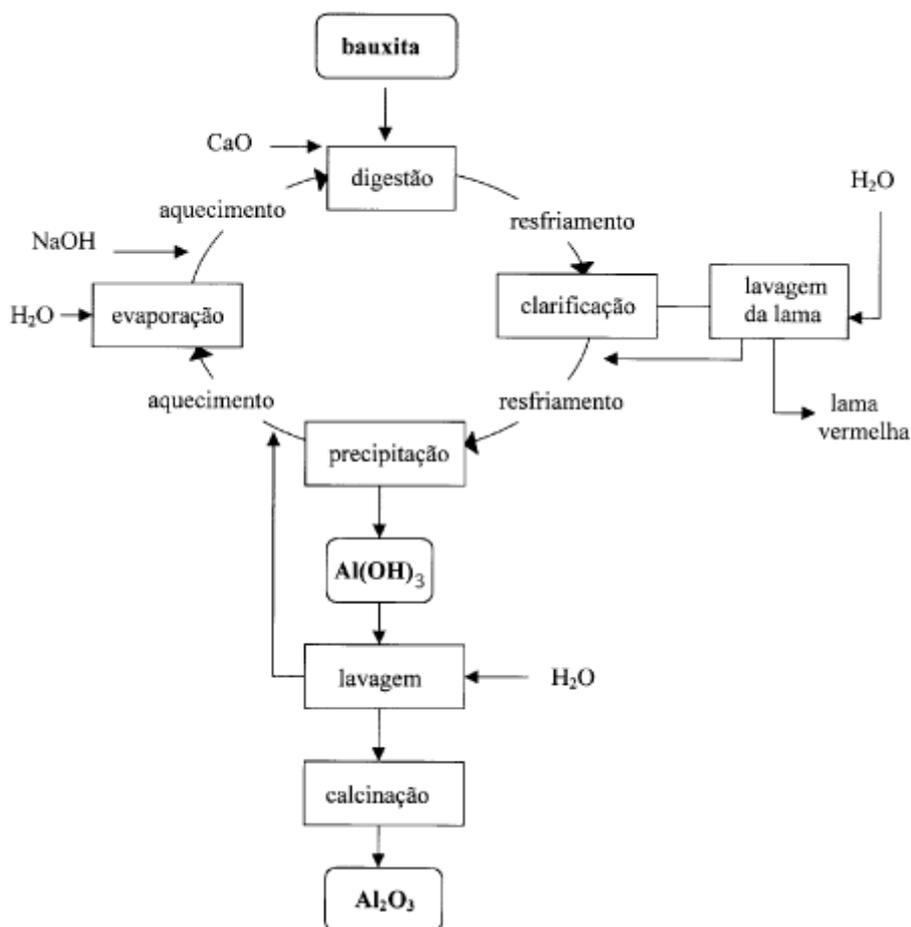


Figura 1- Fluxograma resumido do processo Bayer (Fonte: Constantino et al. 2002).

O resíduo insolúvel altamente alcalino gerado nesse processo (lama vermelha) é composto principalmente por óxidos-hidróxidos de ferro (goethita, hematita), óxidos de titânio (anatásio e rutilo) e sodalita. A lama é lavada para recuperação de licor rico e depois descartada.

Quando o minério apresenta elevada concentração de caulinita, significa que o consumo de NaOH irá aumentar, pois a reação de caulinita com NaOH nas condições Bayer forma sodalita. Além disso, o conteúdo e morfologia dos minerais de alumínio, bem como de impurezas minerais com diferentes solubilidades em soda cáustica, são críticos durante a extração de alumina.

As equações 1 e 2 mostram, respectivamente, a dissolução da caulinita e a formação da sodalita. Primeiro, a caulinita é indesejavelmente lixiviada pela soda caustica e dissolvida em meio ao licor, e a sílica dissolvida precipita como um silicato de alumínio-sódico, conhecido como DSP (produto de dessicalização) ou sodalita Bayer.



Onde X pode ser substituído por ânions de sulfatos, cloretos, aluminatos entre outros (Smith 2009).

De forma geral, as bauxitas gibbsíticas são as mais desejadas para a produção de alumina via processo Bayer, pois consomem menor quantidade de energia. Quanto maior a concentração de gibbsita menos energia é necessária para a realização da digestão, entre 100-150°C são suficientes para a digestão em bauxitas gibbsíticas. (Authier-Martin et al. 2001; Constantino et al. 2002). A pureza do produto final, perdas de soda cáustica e consumo de energia são parâmetros que regem a produção e os custos do processo (Authier-Martin et al. 2001; Paz 2016).

3.2 ALUMINA APROVEITÁVEL “ AvAl_2O_3 ” E SÍLICA REATIVA “ RxSiO_2 ”

A indústria da bauxita–alumina é regida por dois parâmetros químicos de qualidade: AvAl_2O_3 e RxSiO_2 , onde um é a medida indireta de gibbsita e outro a medida indireta de caulinita, respectivamente. Tais parâmetros são de fundamental importância para o controle de qualidade do refino da alumina, tanto para estimar a percentagem de alumina como para o controle do agente lixiviante consumido no processo (Paz 2016c; Paz 2017a).

O método Alcan é um daqueles dos mais antigos e utilizados até os dias atuais na medida de tais parâmetros. Trata-se de uma metodologia que simula a digestão Bayer em escala laboratorial, em que AvAl_2O_3 ou alumina gibbsítica é determinada a partir do licor rico por titrimetria, método Via Úmida bastante tradicional e amplamente conhecido por método EDTA. Trata-se de um método consolidado de indiscutível precisão e exatidão. RxSiO_2 ou sílica caulínica é determinada a partir da dissolução ácida da sodalita e posterior medida em equipamentos de AAS, AES, UV-VIS e em poucos casos por gravimetria. Os métodos de absorção e emissão atômica são os mais utilizados. Diferente da indiscutível precisão e

exatidão das medidas de $AvAl_2O_3$ pelo método titrimétrico, a qualidade das medidas de $RxSiO_2$ tem sido bastante questionada (Paz 2017a), isso tem sido um problema para o controle de qualidade.

O método para a determinação de $RxSiO_2$ é composto por dois momentos: primeiro, a dissolução ácida da sodalita a partir do resíduo insolúvel derivado da digestão alcalina com NaOH para passar o analito da fase sólida para a fase líquida, e segundo, a medida da $RxSiO_2$ agora na fase líquida por uma das técnicas descritas anteriormente.

Sendo a etapa de dissolução ácida da sodalita, vista com uma etapa de preparação da amostra para a medida de $RxSiO_2$ propriamente dita. O tópico a seguir foi dedicado especialmente ao entendimento desse procedimento.

3.2.1 Dissolução ácida da sodalita

A formação de sodalita Bayer pode ser vista desde o processo de digestão da bauxita causando perda de agente lixiviante, até incrustações nos permutadores de calor, porquanto, o excesso de silicato em solução pode precipitar nos trocadores de calor como escala diminuindo a eficiência dos mesmos. Visto isso, o método corriqueiramente utilizado para dissolução de tal fase é o ataque ácido (Radomirovic et al. 2013).

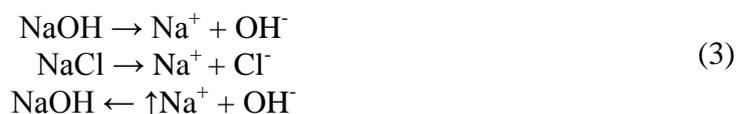
A limpeza ácida é parte integrante da função bem-sucedida da planta Bayer, uma vez que a escala de aluminossilicatos resulta em baixa condutividade térmica nos permutadores de calor e pode inserir impurezas no produto final. Tais escalas podem ser precipitadas em forma de sodalita Bayer, cancrinita ou uma mistura dessas fases. Chester (2003) estudou o processo de limpeza com 3 ácidos minerais com o intuito de encontrar a melhor condição para o processo de limpeza dos permutadores de calor na planta. Concluiu que os diferentes ácidos têm diferentes efeitos de dissolução sobre a escala. O ácido sulfúrico foi mais eficaz para a dissolução da escala do que o nítrico e o clorídrico devido à maior concentração molar na relação porcentagem/peso, visto que o volume dos ácidos utilizados nos ensaios foram os mesmos (Chester 2003; Radomirovic et al. 2013).

Uma vez que a medida de sílica reativa é a medida indireta de caulinita, e a caulinita é convertida em sodalita durante o processo de digestão, vê-se a necessidade de dissolução da DSP tipo sodalita contida na lama vermelha para tal determinação. O método padrão faz uso de 30 mL de HCl com posterior chocalhos e tempo de reação de 30 minutos. Após o tempo estabelecido uma alíquota é retirada para determinação de Si. Tal método já foi estudado quanto a eficácia de abertura total da fase e tempo de dissolução por Paz (2017a),

confirmando que a quantidade de ácido utilizada e o tempo de reação são mais do que suficientes para a abertura da fase desejada (30 mL de HCl e 30 minutos), visto que comprovou-se que em 3 minutos toda a sodalita havia sido decomposta. As condições estudadas não consideraram o hidróxido e cloreto de sódio no sistema (Paz 2017a).

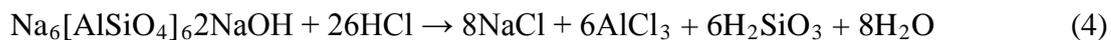
3.2.2 Efeito do íon comum

O princípio de Le Chatelier diz que, se adicionarmos um segundo sal ou ácido que fornece um dos mesmos íons, um íon comum, a uma solução saturada de um sal, então o equilíbrio tende a se ajustar, diminuindo a concentração de íons adicionados (Atkins & Jones 2012). Levando esse princípio para a etapa de dissolução no método Alcan, este artifício químico é utilizado para reduzir/evitar a reação de neutralização entre as OH^- do NaOH e os H^+ do ácido. Para tanto, adiciona-se um excesso de NaCl aumentando a $[\text{Na}^+]$, íon comum no sistema, que é representado pela equação 3. O excesso de íons Na^+ faz que o equilíbrio da dissociação do NaOH desvie para direção dos reagentes, forçando os íons OH^- e Na^+ retomarem a forma molecular do NaOH. Assim ao adicionar o ácido, a neutralização do mesmo será minimizada e sua concentração não será alterada.



3.2.3 Reações de dissolução da sodalita com ácidos inorgânicos

Os ácidos inorgânicos são comumente utilizados na dissolução de sodalita seja em forma de escala (incrustações) ou de DSP. Os ácidos clorídrico (HCl) e sulfúrico (H_2SO_4), são os mais utilizados na indústria para a dissolução da fase em questão. O HCl é um ácido forte de caráter não oxidante que dissolve facilmente a sodalita (equação 4) sendo utilizado no método Alcan para a dissolução da DSP (Chester 2003; Paz 2017a). O H_2SO_4 é um ácido forte de caráter altamente desidratante, comumente utilizado em sua forma diluída para limpeza dos trocadores de calor onde normalmente ocorrem incrustações de sodalita (equação 5), na solução de limpeza adiciona-se um inibidor de corrosão para minimizar o desgaste dos tubos (Fortin & Breault 2003). O HNO_3 é um ácido igualmente forte com característica oxidante, no entanto não é utilizado na indústria como agente de limpeza ou de abertura de amostra. A capacidade dissociativa deste ácido na sodalita Bayer pode ser observada na equação 6.



Os ácidos clorídrico e nítrico, ambos monopróticos, necessitam de 26 moles de ácido para cada mol de sodalita Bayer para completa dissociação. Os produtos formados na dissociação com HCl são os cloretos de Na e Al, ácido silícico e água. Na dissociação com HNO₃ nitratos de Na e Al, ácido silícico e água. E na reação com H₂SO₄ sulfatos de Na e Al, ácido silícico e água, vale ressaltar que o ácido sulfúrico é poliprótico e possui a maior concentração molar dentre os citados o que justifica a proporção molar 1:13 para a completa dissociação da sodalita. A formação de ácido silícico na reação com todos os ácidos é esperada e tal substância tem como característica a instabilidade em meio aquoso, podendo formar espécies menos solúveis como a sílica coloidal ou sílica gel.

3.2.4 Sodalita Bayer

O mineral sodalita com composição química Na₈[AlSiO₄]₆Cl₂, foi descoberto por Thomson em 1811 e teve sua estrutura descrita primeiramente por Pauling em 1930. Com base nas interações, os átomos das sodalitas possuem diferentes características químicas, as quais podem pertencer à categoria de feldspatoídes, zeólitas ou clatratos. Para os mineralogistas, a sodalita natural com composição típica descrita anteriormente é um feldspatoíde. No entanto, sodalitas sintetizadas sob condições diferentes daquelas encontradas no ambiente natural apresentam outras composições, pois não contém água nas cavidades, ocupadas somente por ânions de cloro (Paz; Angélica; Neves 2010).

O termo DSP engloba todas as possíveis formas de silicato insolúvel que podem ser encontradas na lama vermelha. Cancrinita [(Na,Ca,K)₆₋₈Al₆Si₆O₂₄(CO₃,SO₄,Cl)(1-5)H₂O] se forma em processo HTD e hidrogranadas [3CaO·Al₂O₃.mSiO₂.(6-2m)H₂O], podem ser formados pela consequente dissolução de cálcio advindo da própria bauxita ou da adição de cal para o controle de impurezas como o fósforo. A sodalita Bayer é a principal forma encontrada no resíduo do processo LTD (Whittington; Flether; Talbot 1998).

O produto de dessicalização (DSPs) ou sodalita Bayer forma-se no processo Bayer devido a dissolução de argilas solúveis (onde a caulinita é a mais comum) que reagem com o aluminato de sódio do licor rico formando aluminossilicatos cristalinos menos solúveis. Estes

tendem a ser minerais de estrutura zeolítica do tipo sodalita com diferentes ânions, do próprio licor Bayer, presos nas cavidades (Radomirovic 2013). Trabalhos anteriores constataram que a formação de DSP é pensada como na sequência mostrada abaixo:

Espécies aluminossilicatadas → fase amorfa → Zeolita A → Sodalita → Cancrinita

A sodalita Bayer precipita como aglomerados esféricos de finos discos ou placas hexagonais.

3.3 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

No contexto das novas técnicas analíticas instrumentais, a espectrometria de fluorescência de raios-X progrediu bastante. Pode-se dizer que a FRX hoje está bem disseminada na comunidade científica e na indústria, por sua habilidade em determinar elementos químicos, geralmente de forma rápida, sem destruir a matriz, com baixo custo operacional e mínimo preparo da amostra. Está pronta a solucionar certos problemas químicos, principalmente os que diz respeito a interferências espectrais além de aplicações multidisciplinar (Uo et al. 2015).

Por se tratar de uma técnica não destrutiva, e por permitir a análise de vários elementos simultaneamente, de modo rápido e a baixo custo, tem um elevado potencial de aplicação em várias áreas, onde há necessidade de correlação entre os elementos essenciais e tóxicos e quantificação (Borjesson 2003).

A Fluorescência de raios-X mostra-se uma técnica muito versátil, podendo ser aplicada em diversas amostras, incluindo amostras em estado sólido e líquidas, sem necessitar de tratamento exaustivo para a preparação das mesmas.

Oferece indiscutíveis vantagens em relação às técnicas espectrométricas de emissão e absorção atômica (GF AAS, FAAS, ICP OES, ICPMS), principalmente nos casos de análises de amostras sólidas. Embora não atinja limites de detecção comparáveis aos alcançados pelas técnicas de emissão e absorção atômica, a FRX possui amplas vantagens como o baixo custo de análise, geralmente requer baixo consumo de reagentes e vidraria, gera pouco ou nenhum resíduo, o que também a torna ideal para se trabalhar em análises de rotina (Santos et al. 2013; Kallithrakas-kontos et al. 2016).

3.3.1 Espectrometria de fluorescência de raios X por comprimento de onda dispersivo (WDXRF)

Os espectrômetros de comprimento de onda dispersivo (WDXRF, do inglês Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence) são constituídos essencialmente por um conjunto de cristais e um ou mais detectores que são usados para a medida sequencial de vários comprimentos de onda. Nos espectrômetros convencionais, um cristal de espaço interplanar conhecido (cristal analisador), que é movimentado por um goniômetro, atua como uma rede de difração. Ele dispersa o feixe policromático proveniente da emissão da amostra, difratando cada comprimento de onda característico a um ângulo específico. Ou seja, quanto maior o comprimento de onda, maior o ângulo de dispersão, segundo a lei de Bragg (Skoog et al. 2005).

Uma das grandes vantagens associadas à utilização de instrumentos de WDXRF está no fato das análises serem obtidas quase sem interferências espectrais, devido à alta resolução proporcionada pelo sistema cristal/goniômetro. Isso permite uma seleção de comprimentos de onda com máxima eficiência na linha de interesse ou eficiência mínima nas linhas interferentes. Além disso, existem filtros que possibilitam eliminar as interferências entre as linhas características da fonte e o sinal de emissão do elemento de interesse, bem como a escolha correta do cristal analisador, que permite separar e selecionar uma região específica e muito estreita do espectro de emissão de raios X (Awaj 2004; Bortoleto 2007).

As principais partes de um espectrômetro moderno estão representadas na Figura 2. O cristal é o ponto central do instrumento. À esquerda do cristal, encontramos a fonte de excitação, os filtros e dispositivos que moldam a radiação excitante (colimadores e máscaras), e a amostra. Do lado direito, encontramos dispositivos para moldar o feixe difratado (colimadores) e o detector. Os sinais do detector são alimentados por circuitos eletrônicos onde estes são processados pelo software instalado no computador para análise de dados. Um arranjo mais simplificado é possível, porém as reduções levam a dispositivos menos flexíveis e a complexidade não aumenta necessariamente a qualidade do instrumento (Van Grieken & Markowicz 2002).

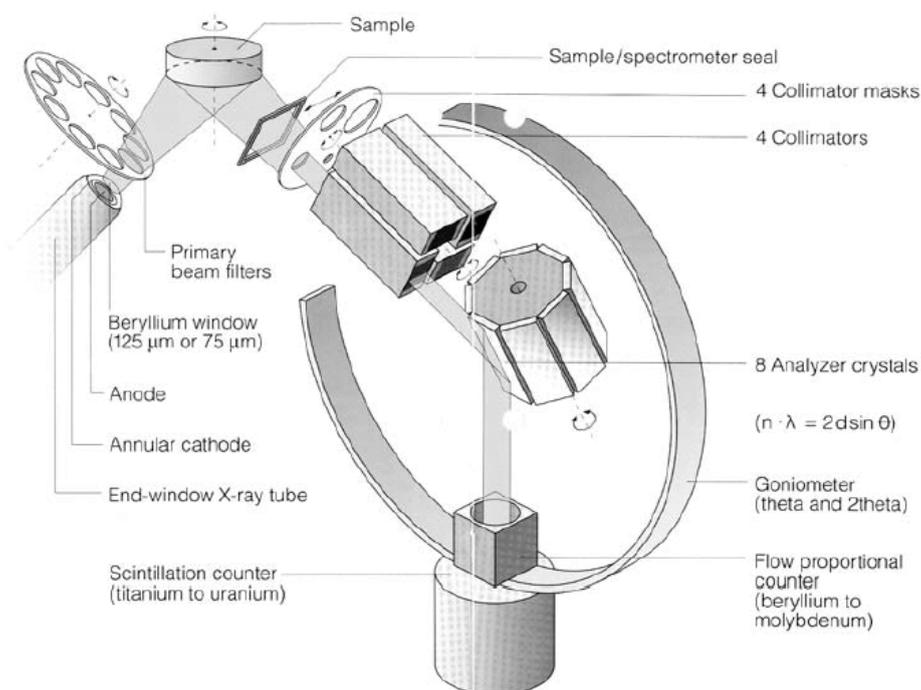


Figura 2- Figura esquemática do arranjo interno de um WDS (Fonte:Siemens SRS3400- Van Grieken & Markowicz 2002).

Para amostra líquida, de pó solto e de elementos de baixo número atômico em amostras como de carvão e biológicas o vácuo pode ser substituído por uma atmosfera de hélio. Em situações padrões, a análise ocorre em meio a vácuo (Wilis et al. 2011).

3.3.1.1 Componentes de um WDXRF

- Fonte

A fonte de todo XRF, exceto em alguns instrumentos portáteis, é um tubo de raios-X. Fontes radioisotópicas são usadas em instrumentos portáteis mais antigos e são raramente usados atualmente. Do ponto de vista prático, os tubos de raios-x são os preferidos entre outras potenciais fontes de excitação. Todos os tubos modernos devem sua existência ao tubo de raio X de cátodo quente de Coolidge, apresentado em 1913. Eles consistem essencialmente em um tubo de vidro selado contendo um filamento quente de tungstênio para a produção de elétrons, um ânodo arrefecido e uma janela de berílio. Um tubo de raio X é caracterizado pelo seu elemento ânodo ,podendo ser um único elemento ou dois. A intensidade de energia ou do comprimento de onda em um espectro depende do material constituinte do alvo e da escolha das configurações de tensão e corrente. Normalmente a potência é expressa em kW (Van Grieken & Markowicz 2002; Wilis et al. 2011).

No catodo deste dispositivo há um filamento em que uma corrente atravessa e o faz produzir elétrons por emissão termoelétrica. Estes elétrons são acelerados em direção ao anodo, a partir da alta voltagem positiva entre os dois eletrodos, de modo que o encontro entre estas partículas e o anodo provoca a emissão dos raios X, saem do sistema através de uma janela. Este feixe contém todos os comprimentos de onda e picos do elemento do anodo.

Algumas características devem ser analisadas na escolha do tubo: o design do tubo que pode ser de janela de frontal ou janela lateral; o material do alvo (anodo), que geralmente é de Rh mas pode ser Mo, Au, W, Cu Cr ou Sc; a espessura da janela do tubo (Be); potência; resfriamento e filtros primário (Wilis et al. 2011)

Os tubos de janela frontal (*end-window*) são caracterizados por possuírem um catodo circular e um circuito de arrefecimento no anodo, o qual se serve de água deionizada a fim de minimizar a condutividade e garantir a segurança durante sua operação. No entanto, uma fonte externa de resfriamento se faz necessária, pois a radiação oriunda do anodo aquece a janela do tubo. Como não há um ponto de voltagem, neste caso a água não precisa ser previamente tratada. Já os tubos de janela lateral (*side-window*), apresentam um anodo ligado à terra e, por isso, necessitam de apenas um sistema de arrefecimento de água normal, além de seu arranjo possibilitar que o catodo tenha potenciais maiores que em relação ao outro eletrodo. Soma-se a isso o fato de o potencial do anodo destes tubos poder ser regulado, o que permite o uso de anodos duplos. Contudo, seu grande trunfo está no fato de que este sistema proporciona uma saída de fótons que podem facilmente se tornar uniformes (Van Grieken & Markowicz 2002).

- Filtros

Os filtros podem ser simples ou balanceados. Os filtros simples suavizam as linhas da matriz, isto é, são empregados quando a linha do elemento a ser distinguido possui energia menor que a do interferente. Os filtros balanceados são um conjunto de filtros primários (instalados entre o tubo e a amostra) e secundários (entre a amostra e o detector) que permitem a passagem de uma faixa de radiação. Suas espessuras são projetadas afins de que suas absorções e transmissões sejam quase iguais nas laterais da banda passante.

- Colimadores

São placas metálicas que direcionam o feixe raios X da melhor maneira possível, de modo que estes estejam adequadamente paralelos ao chegarem ao cristal analisador ou ao detector. São possíveis 3 posições para colimador e no caminho ótico do espectrômetro: entre

a amostra e o cristal analisador; entre o cristal e o detector; e em casos específicos uma posição auxiliar entre dois detectores que funcionam em conjunto (Van Grieken & Markowicz 2002).

Dependendo da finalidade dos mesmos, os colimadores variam com o estágio de paralelismo que se quer obter e isto depende tanto do comprimento das lâminas quanto da separação entre elas. Para colimações elevadas, usam-se lâminas com menor separação e/ou com comprimento maior, porém, enquanto a resolução melhora, perde-se intensidade. No caso de elementos leves, por exemplo, a preferência é o uso de colimadores mais espaçados para que não se perca contagens. Portanto, deve haver um contrabalanço entre estas propriedades. Outro aspecto relevante destas lâminas é a sua espessura, pois as finas são usadas para colimar radiações de elementos leves e as grossas para elementos pesados (Castanho 2017).

- Cristal Analisador

O cristal analisador ou monocromador é o coração de um espectrômetro de comprimento de onda dispersivo. A dispersão da radiação eletromagnética na região dos raios X pode ser realizada apenas por difração em cristais ou, para longos comprimentos de onda, em multicamadas. A partir da Figura 3 considere um feixe monocromático de raios X de comprimento de onda λ com seus vetores elétricos de igual amplitude, em fase ao longo de qualquer ponto da direção de propagação. Suponha ainda que o feixe é paralelo e é incidente sobre um cristal em um ângulo θ entre um determinado plano do cristal (e todos os planos paralelos a este primeiro) e a direção do feixe incidente. O feixe é disperso e difrata raios de igual resultado, mas interferindo construtivamente apenas nas orientações para as quais a relação de fase é conservada.

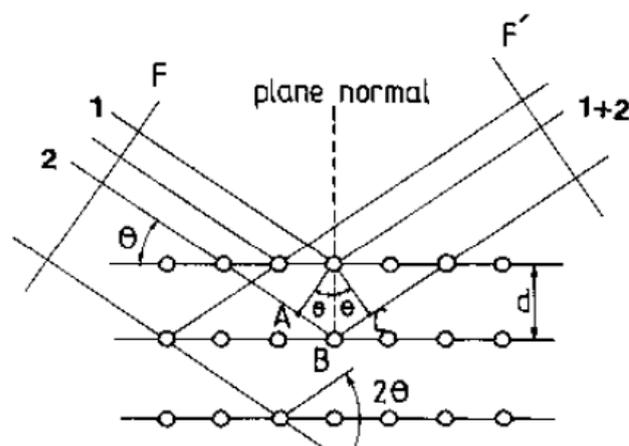


Figura 3- Representação esquemática da Lei de Bragg (Fonte: Van Grieken & Markowicz 2002).

A compreensão deste fenômeno foi formulada por Bragg em 1913 conforme a equação 3.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

Tal fenômeno faz com que as diversas linhas de raios X emitidas a partir da superfície da amostra são dispersas através da difração de cristais específicos para faixas de comprimentos de onda. Desta forma, o detector recebe somente um determinado comprimento de onda por vez. O cristal e o detector são programados para andar de forma sincronizada em ângulos de θ (cristal) e 2θ (detector).

Há dois tipos de cristais, os planos e os côncavos, que focalizam a radiação no detector, mas ambos possuem a mesma finalidade. Eles são de alta pureza e os que o diferencia, em prática, são os modos com que são lapidados, pois isto pode ser feito em diversos planos de acordo com a orientação destes, identificada através dos índices de Miller. Um cristal muito empregado é o de LiF, que pode ser encontrado em duas versões, de diferentes tipos de lapidação: LiF200 e LiF220 (Cienfungos 2000; Van Grieken & Markowicz 2002).

- *Goniômetro*

O goniômetro atua como um conjunto de peças com alta precisão disposto em um círculo ótico, e possui fundamental importância na obtenção de sinal analítico de qualidade. Pode ser dividido em dois tipos de conjuntos: no primeiro há uma espécie de coroa que contém o cristal analisador no seu eixo, mantido em um apoio, e também, com o auxílio de um braço, o detector. Esta primeira engrenagem é responsável por girar o cristal, mantendo a relação $\theta/2\theta$ para os raios incidentes e refletidos, aplicando velocidades de varredura previamente fixas. A segunda parte encarrega-se de relacionar a posição angular do cristal com as radiações apanhadas pelo detector.

- *Detector*

O principal objetivo de um detector é transformar fótons em pulsos elétricos para a posterior formação do sinal analítico. Os pulsos são contados durante um período de tempo e a taxa de contagem expressa em contagens por segunda ou qualquer outra unidade de tempo, é uma medida da intensidade do feixe de raios X detectado. Os detectores utilizados em WDXRF podem ser divididos em classes conforme a transformação energética com que trabalham: detectores de cintilação, de gás em fluxo e sólidos semicondutores. Eles diferem

na eficiência da detecção fótons de uma determinada energia, determinando a amplitude de energia ou o comprimento de onda para o qual são adequados. A largura da distribuição das amplitudes do pulso como resultado do impacto dos fótons determina a resolução espectral.

Os chamados detectores de cintilação são compostos por um cristal cintilador, uma janela de Be por onde entram os fótons de raios X e um tubo fotomultiplicador, tudo isso envolto por uma luz estreita. Os fótons geram emissão de luz quando se chocam ao cristal cintilador, estimulando o fotomultiplicador e os diversos elétrons liberados geram os pulsos a serem analisados. Estes detectores são utilizados elementos com curtos comprimentos de onda, ou seja, elementos pesados de alta energia.

Os detectores de gás são formados por um catodo ligado à terra e um fio central e isolado do corpo do detector o anodo. Comumente utilizado para a quantificação de elementos com longos comprimentos de onda. Nos detectores de gás, os fótons a serem reconhecidos entram pela janela do dispositivo, sendo acelerados em direção ao anodo, um fio central polarizado com alta tensão positiva, e se chocam com os átomos do gás presente no sistema, que pode ser Ne, Ar, Xe ou Kr. A colisão entre estes elétrons e as partículas do gás libera mais elétrons em um fenômeno chamado amplificação gasosa, que depende do campo eletrostático no detector e da densidade do gás. Mantendo-se constantes estas duas variáveis, a amplitude dos pulsos também permanecerá igual.

Nos detectores sólidos de semicondutores há um cristal de Si ou Ge dopado por Li que transforma os fótons em carga elétrica. Isto acontece porque a dopagem permite a criação de uma carga elétrica livre no cristal, quando o elemento está no núcleo da estrutura deste.

A resolução dos detectores leva em conta que o feixe de raios X é um fenômeno estatístico, cuja distribuição se aproxima à curva de Gauss. Atualmente, estes cálculos de resolução são feitos pelo próprio processador (Van Grieken & Markowicz 2002; Willis et al. 2011).

- Sistema de vácuo

Os sistemas de vácuo dos espectrômetros são usados para evitar a influência do ar atmosférico, não apenas nas análises, mas também no próprio sistema, uma vez que este é composto por N₂, O₂, umidade, micropartículas de pó, dentre outros possíveis elementos interferentes. Portanto, evitar vazamentos, quedas e erros de medidas é tão importante quanto os exames das amostras, pois isto conserva o dispositivo como um todo (Castanho 2017).

3.3.2 Análise Quantitativa em WDXRF

3.3.2.1 Calibração

A concentração de uma determinada amostra não pode ser medida diretamente, pois não se trata de algo de grandeza física perceptível. Na medida analítica de uma amostra a concentração é determinada a partir da medida de fenômenos físicos, como a absorção, emissão ou excitação de radiação, condutividade, ou até mesmo pesos ou volumes. Logo, para se chegar ao valor da concentração de uma amostra é necessária a elaboração de uma função que relacione a grandeza medida com a concentração procurada. Então, em qualquer medida analítica via instrumental necessita-se da chamada calibração ou curva de calibração (Pimentel 1996).

A calibração é um modelo construído a partir de uma série de padrões conhecidos que relaciona a grandeza medida com a concentração da espécie de interesse. Este modelo é utilizado para prever a concentração das amostras a partir dos sinais analíticos medidos. O processo consiste em duas etapas: a primeira é a chamada descritiva, que nada mais é do que a construção do modelo a partir de padrões conhecidos; e segunda é a fase preditiva, onde usa-se este modelo para prever concentrações de novas amostras a partir dos sinais analíticos (Pimentel 1996; Skoog et al. 2005).

A relação matemática utilizada para representar um modelo de calibração é o método dos mínimos quadrados. A ordenada é o eixo da variável dependente (intensidade), enquanto a abscissa é a variável independente (concentração). É desejável que o gráfico se aproxime de uma linha reta. Contudo, devido aos erros indeterminados envolvidos no processo de medida, nem todos os dados caem exatamente na linha reta. Portanto cabe ao analista traçar “a melhor” linha reta entre os pontos. A análise de regressão fornece um meio para a obtenção de forma objetiva dessa linha e também para especificar as incertezas associadas com o seu uso subsequente (Skoog et al. 2005). Pode-se ressaltar duas considerações: a primeira é que existe uma relação verdadeiramente linear entre a resposta medida y e a concentração analítica do padrão x . A relação matemática que descreve essa consideração é denominada modelo de regressão, que pode ser representada como:

$$y = mx + b \quad (4)$$

Em que b é o intercepto (o valor de y quando x for zero) e m , a inclinação da reta. A Figura 4 apresenta um modelo de curva de calibração.

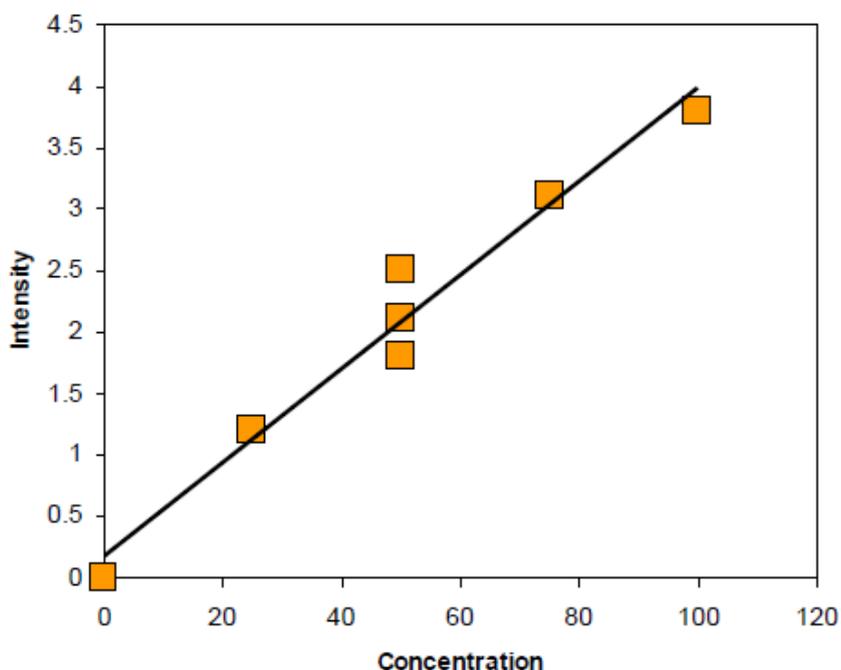


Figura 4- Modelo representativo de uma curva de calibração (Fonte: Leandro Almeida – PANalytical Brasil).

A calibração em WDXRF é realizada com uma série de padrões conhecidos. O principal diferencial desta técnica é que os padrões são, em sua maioria, da mesma matriz da amostra que será medida, quanto que as demais técnicas utilizam padrões estoque do analito que deseja-se determinar. Tais padrões devem atender uma série de requisitos analíticos a serem considerados como: a matriz precisa ser estável, baixo grau de heterogeneidade, composição conhecida e/ou alta pureza, a análise deve fechar próximo de 100% e devem ser de fácil pesagem (materiais higroscópicos, deliquescentes e muito pastosos dificultam a pesagem). A principal vantagem para esta técnica é a validade estendida da calibração, podendo ser usada por meses. Para a manutenção da qualidade da calibração, um padrão chamado de padrão de controle é utilizado para avaliar a precisão e acurácia da calibração, podendo-se ser avaliada de tempo em tempo. Recomenda-se que este padrão não seja inserido na curva para que não haja extrapolações ou falseamento dos resultados (Van Grieken & Markowicz 2002).

A estratégia de calibração multipontual é o método tradicional e mais utilizado no meio, que requer um conjunto de padrões onde tais atendem uma faixa de concentração que determina a concentração mínima e máxima de cada analito de interesse para a construção da

curva. Geralmente são usados 10 ou mais padrões, mas a quantidade depende da aplicação a ser construída assim como a disponibilidade de produtos no mercado e método de correção (Wilis et al. 2011)

A literatura apresenta diversos trabalhos de construção e otimização de calibrações para matriz geológica. Krishna et al (2016) construíram uma curva para determinação dos 10 elementos maiores e 16 elementos traço em amostras de solo e rochas silicáticas via WDXRF, empregando 42 MRC'S internacionais de diversas matrizes de rocha e solo alcançando um LD que variou de 0,67 – 32,1 mg/kg para os elementos maiores e 14,6 – 99,51 mg/kg para os elementos traço. Mejía-piña et. al (2016) utilizou um total de 33 padrões, dentre eles 18 são materiais de referência certificados, 4 misturas de materiais certificados e 11 amostras de sedimentos marinhos para o procedimento de calibração em uma XRF portátil afim de utilizar o equipamento em trabalhos de campo ou de laboratório, visando a obtenção de dados reprodutíveis e de alta qualidade (Krishna et al. 2016; Mejía-piña et. al 2016).

Além de materiais de referência pode-se utilizar padrões sintéticos, padrões secundários e misturas de materiais de referência.

3.3.2.2 Fatores que afetam a calibração

Uma vez que a técnica envolve a participação de elétrons das camadas mais internas, o sinal emitido pela amostra é insensível a sua forma química em que o elemento se encontra. Apesar de essa característica impedir a especiação química dos elementos, contribui para a ausência de interferências químicas, o que diferencia a XRF de outras técnicas espectroscópicas que envolvem transição de elétrons de valência. Em geral, a técnica de XRF é suscetível a três tipos de interferências:

- *Física da matriz*

Como em toda técnica analítica, a etapa de amostragem e preparo de amostra é crucial para o bom desempenho da técnica. Um dos principais problemas enfrentados nesse quesito é a alta heterogeneidade da amostra, que no caso da XRF é agravado pelo efeito de tamanho de partícula da amostra a ser mensurada. A diferença de granulometria dificulta a irradiação homogênea, gerando sombreamento nas partículas menores, quando estas encontram-se próximas a partículas maiores. No entanto, esse tipo de interferência pode ser minimizada efetuando-se pré-tratamentos amostrais como trituração, peneiramento, homogeneização,

assim como a preparação da amostra no modo disco fundida para leitura, pois devido a fusão a altas temperaturas não medidos via XRF são volatilizados (Nagata et al. 2001; Van Grieken & Markowicz 2002; Vendemiato & Enzweiler 2003)

- Sobreposição espectral (*overlap*)

Trata-se da sobreposição de linhas de emissão do espectro de XRF. Os problemas mais graves envolvem a interferência da principal linha de emissão do elemento de interesse e outra linha de emissão principal (Figura 5, As-K α : 10,530 keV e Pb- L α : 10,550 eV), de outro elemento presente na matriz. Os elementos causadores da sobreposição podem ser advindos da matriz da amostra, do alvo do tubo ou contaminantes no tubo de raios X. Em geral a técnica permite a quantificação de matrizes complexas, difíceis de serem determinadas por outras técnicas em função do elevado grau de semelhança nas propriedades químicas das espécies. Algumas alternativas podem ser utilizadas para contornar seus efeitos: escolha de linha espectral alternativa, métodos matemáticos e processos de separação química. No caso da WDXRF a utilização de cristal monocromador é muito eficiente na seleção de comprimentos de ondas específicos evitando sobreposições comuns, assim como a utilização de filtros para evitar a radiação vinda do alvo do tubo (Nagata et al. 2001; Van Grieken & Markowicz 2002).

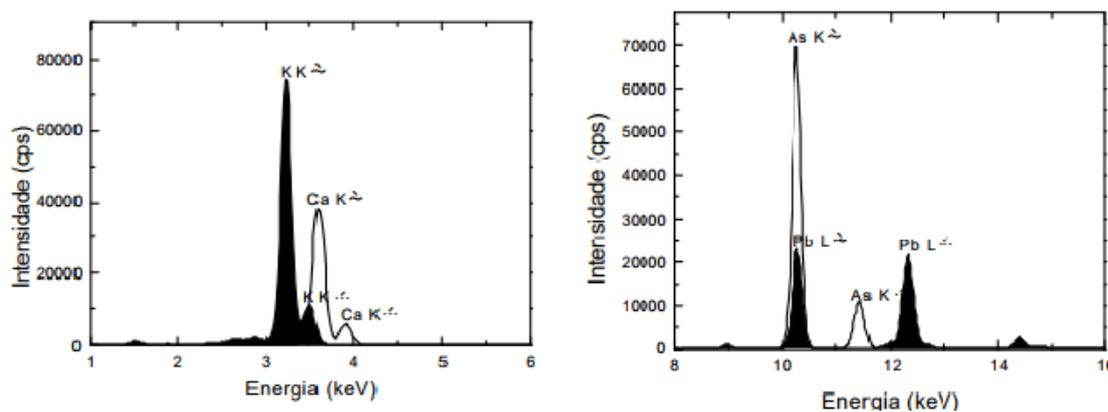


Figura 5- Representação das Interferências Espectrais presentes na análise por XRF (modificado de Nagata et al. 2001).

- Efeitos de matriz

Também conhecido como efeito inter-elementar, este tipo de interferência é causado por absorção ou intensificação do sinal de emissão por parte de outros elementos presentes na matriz amostral, assim como os efeitos químicos. É importante salientar que diferentes matrizes amostrais podem dar diferentes respostas em relação ao efeito de matriz, a mesma concentração de um elemento x pode dar diferentes resultados em amostras A, B ou C.

a) Absorção

Durante uma análise em XRF todos os elementos que compõem a amostra geram raios X característicos. Os elementos presentes na amostra inevitavelmente absorvem energia ou comprimentos de onda dos outros elementos, o que difere é que uns absorvem em maior grau que outros. Esse tipo de interferência se manifesta de duas formas, denominadas absorção primária e secundária. A absorção primária é resultante da absorção de fótons provenientes da fonte primária por todos os elementos da amostra. Os fótons disponíveis para a excitação do analito de interesse ficam comprometida por conta da competição com os outros elementos.

A absorção secundária está relacionada com a absorção de radiação característica emitida pelo elemento de interesse, por parte de outros elementos da matriz (Nagata et al. 2001; Wilis et al. 2011) A Figura 6 ilustra a absorção primária e secundária de forma simplificada.

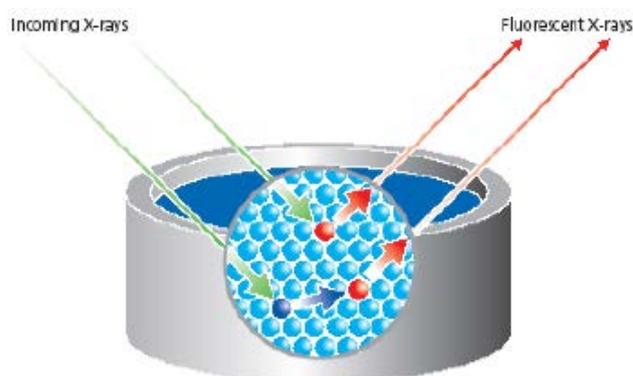


Figura 6- Esquema representativo do fenômeno de absorção. (Fonte: Leandro Almeida – PANanalytical Brasil).

b) Efeito de atenuação e realce ou intensificação da fluorescência

O fenômeno de Intensificação da Fluorescência contribui com o aumento de sinal de emissão do analito de interesse. Este fenômeno é produzido quando elementos presentes na matriz podem emitir radiação de energia igual ou superior à necessária para a excitação do elemento de interesse. Energia de emissão muito próxima entre um elemento de interesse e outro elemento qualquer pode comprometer a medida favorecendo um incremento de sinal. Interferências deste tipo podem envolver mais do que um elemento interferente. Um esquema representativo do processo, envolvendo a ausência deste fenômeno, como também a participação de um e dois interferentes, é apresentado na Figura 7 (Nagata et al. 2001). A

ilustração mostra que o elemento de interesse B emite sua radiação característica, e o elemento A emite energia suficiente para excitar B e intensificar o sinal do analito ($E_{b1} < E_{b2}$ e E_{b3}).

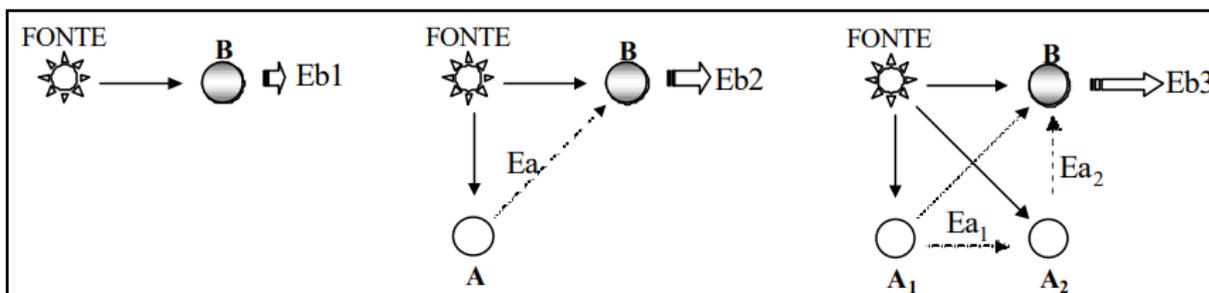


Figura 7- Representação do fenômeno de intensificação da fluorescência. (Fonte: Nagata et al. 2001).

3.3.3 Métodos matemáticos de correção

Em 1955, Jacob Sherman propôs equações matemáticas baseada em parâmetros fundamentais e instrumentais que permitiam o cálculo das intensidades de raios-X emitidas pelos elementos contidos em uma determinada amostra de composição conhecida, quando irradiada com um feixe de raios X policromático. Devido a elevada complexidade das equações teóricas propostas e da escassez de ferramentas computacionais, o método tornou-se inviável para os analistas da época. Em função disto, procurou-se condensar o efeito interelementar total em uma simples constante, denominada como coeficiente de influência (CI) (Criss & Birks 1968; Nagata et al. 2001). Os métodos matemáticos são divididos em duas categorias principais: o método dos parâmetros fundamentais e os métodos que utilizam coeficientes de influência. Ambos serão discutidos a seguir.

3.3.3.1 Parâmetros Fundamentais

O método é baseado no cálculo da intensidade da radiação fluorescente proveniente de um espécime de composição conhecida, o que permite calcular a composição analítica de uma amostra, a partir da medida de intensidade da linha de emissão do analito e valores tabelados de três parâmetros fundamentais: distribuição espectral primária (fonte), coeficiente de absorção (fotoelétrico e de massa), e rendimento de fluorescência. O coeficiente de absorção (μ) é uma constante que relaciona a perda de intensidade de fluorescência quando a radiação atravessa uma amostra, dividido pela espessura da mesma. A equação 7 abaixo mostra a

expressão matemática necessária para aplicação do processo de PF, considerando-se a excitação da amostra através de radiação monocromática. Utilizando-se fonte policromática na análise de amostras multicomponentes, a expressão torna-se bastante complexa, o que leva à utilização de recursos computacionais (Nagata et al. 2001; Willis et al. 2011).

$$I_L = I_0 \omega_A g_L \frac{r_A - 1}{r_A} \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{C_A \mu_A(\lambda_{\text{prim}}) \cos \sec \varphi}{\mu_M(\lambda_{\text{prim}}) \cos \sec \varphi + \mu_M(\lambda_L) \cos \sec \psi} \quad (5)$$

O método PF considera a amostra como: homogênea, espessura infinita e superfície razoavelmente plana. A confiabilidade do método melhora sensivelmente ao utilizar padrões adequados, apesar da possibilidade da análise sem padrões. O cálculo pode ser entendido em duas etapas: a etapa de calibração e a de análise. A calibração relaciona às intensidades teóricas as intensidades medidas, sendo que, a última é corrigida para cada linha característica. Na etapa de análise primeiramente estima-se a composição aproximada da amostra. Isto é feito considerando-se a intensidade relativa das linhas de emissão detectadas para cada elemento presente na matriz assumindo um total composicional aproximado a 100% (Nagata et al. 2001).

Um programa calcula as intensidades a serem observadas para determinada composição, compara com as intensidades medidas, ajusta a composição e calcula um novo conjunto de intensidades. O cálculo é repetido até a composição mostrar-se satisfatória dentro de uma margem de erro pré-determinado (Cris & Birks 1968; Omote et al. 1995; Nagata et al. 2001).

Diversos trabalhos visando a correção de efeitos de matriz com PF são encontrados na literatura para diversos tipos de matriz. Este método além de apresentar uma boa alternativa para contornar os problemas devidos absorção, permite, na maioria dos casos, minimizar o efeito de intensificação. O ponto fraco desta ferramenta está na sua ineficiência em correções espectrais. Tal interferência geralmente se manifesta em amostra de matrizes mais complexas (Omote et al. 1995; Nagata et al. 2001; Enzweiler & Vendemiatto 2004; Younis et al. 2016).

3.3.3.2 Coeficiente empírico

A intensidade de raios X de um elemento em uma determinada amostra geralmente não tem uma relação linear com a composição, isso ocorre, pois efeitos de matriz dos tipos

absorção seletiva ou fluorescência secundária ocorrem durante análise dentro do espécime. O método empírico é baseado na determinação de coeficientes numéricos capazes de corrigir o efeito de cada elemento da amostra, na resposta do elemento de interesse (Nagata et al. 2001). Logo, se o efeito de matriz do elemento interferente j em outro elemento da amostra i puder ser expresso como uma constante, a_{ij} , é possível escrever a seguinte correlação de Intensidade (I) como função de Concentrações (C) (Criss & Birks 1968):

$$I_i = \frac{C_i}{\sum a_{ij} C_j} \quad (6)$$

A equação considera 3 aproximações para validação do método: 1) a amostra é homogênea, com espessura infinita (espessura da amostra a partir da qual não há transmissão) e superfície plana, 2) a radiação primária é monocromática (se o feixe for policromático, poderá ser considerado como equivalente a uma radiação primária monocromática de alguns comprimentos de onda específicos), 3) o efeito de intensificação de fluorescência secundária dentro da amostra é considerada como absorção negativa (Criss & Birks 1968; Nagata et al. 2001).

3.3.4 Validação analítica

Um novo método é avaliado através de estudos de validação de metodologia. Tais estudos geram dados que denotam o desempenho total e os fatores que podem influenciar a estimativa de incerteza associada aos resultados do método em uso rotineiro (CITAC 2002). Estudos de validação devem garantir por meio de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados. Para isso, parâmetros são obtidos deve apresentar especificidade, linearidade, precisão, limite de quantificação, sensibilidade e exatidão adequados à análise (ANVISA 2003).

- *Precisão*

A precisão descreve a proximidade entre os resultados que foram obtidos exatamente da mesma forma. Geralmente, a precisão de uma medida é prontamente determinada simplesmente pela repetição da medida em réplicas da amostra. As principais medidas de precisão incluem desvio padrão de repetitividade (S_r) e desvio padrão de reprodutibilidade (S_R). A repetitividade indica a variabilidade observada dentro de um mesmo laboratório, mesmo equipamento e mesmo operador, em curto período de tempo. A reprodutibilidade só

pode ser estimada através de estudos interlaboratoriais, mostrando a variabilidade obtida através da análise em laboratórios diferentes. A precisão de um procedimento analítico é fundamental para estimar a incerteza total de um método (CITAC 2002; ANVISA 2003; Skoog et al. 2005)

- Linearidade

É a capacidade de uma metodologia analítica de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado (ANVISA 2003). É uma propriedade importante para realizar medidas em uma faixa de concentração, onde essa faixa de concentração deve-se ter no mínimo 5 concentrações diferentes. A linearidade normalmente não é quantificada, mas pode ser verificada, se houver relação linear aparente após exame visual do gráfico os resultados dos testes deverão ser tratados por métodos estatísticos apropriados para determinação do coeficiente de correlação, intersecção com o eixo Y, coeficiente angular, soma residual dos mínimos quadrados da regressão linear e desvio padrão relativo. O critério mínimo aceitável do coeficiente de correlação deve ser igual a 0,99 (CITAC 2002; ANVISA 2003).

- Limite de detecção

É a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas. O limite de detecção normalmente é determinado para estabelecer o limite inferior da faixa de operação prática do método (CITAC 2002; ANVISA 2003; Skoog et al. 2005).

- Robustez

A robustez de um método analítico é a medida de sua capacidade em resistir a pequenas e deliberadas variações dos parâmetros analíticos. Indica sua confiança durante o uso normal. Normalmente a investigação é feita através de um teste de rugosidade, no qual no qual o efeito de um ou mais parâmetros são observados. Constatando-se a susceptibilidade do método à variações nos parâmetros analíticos, estas deverão ser controladas e precauções devem ser incluídas no procedimento (CITAC 2002; ANVISA 2003).

- Seletividade/Especificidade

É a capacidade que o método possui de medir exatamente um composto em presença de outros componentes tais como impurezas, produtos de degradação e componentes da

matriz. Os estudos de especificidade investigam os prováveis efeitos de interferências, normalmente através da adição de potenciais interferentes nas amostras e no branco analítico e observação das respostas (CITAC 2002; ANVISA 2003).

- *Exatidão*

A exatidão de um método analítico é a proximidade dos resultados obtidos pelo método em estudo em relação ao valor verdadeiro. A exatidão é com frequência mais difícil de ser determinada porque o valor verdadeiro é geralmente desconhecido. Então, um valor aceito precisa ser utilizado em seu lugar. A exatidão é expressa em termos do erro absoluto ou erro relativo (ANVISA 2003; Skoog et al. 2005).

- *Sensibilidade*

A definição mais frequentemente utilizada de sensibilidade é a sensibilidade da calibração, ou a variação no sinal de resposta pela variação da unidade de concentração do analito. A sensibilidade da calibração é, portanto, a inclinação da curva de calibração. Se a curva de calibração for linear, a sensibilidade será constante e independente da concentração. Se a curva de calibração não for linear, a sensibilidade variará com a concentração e não tem um valor único (Skoog et al. 2005).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1. Materiais de Referência e Bauxitas Sintéticas

Para a síntese de sodalita Bayer com alta pureza e formulação das bauxitas sintéticas foi utilizada uma caulinita doada pela empresa Imerys Rio Capim Caulim, a qual comercializa caulim da região do Capim para cobertura de papel. Ressalta-se que a região do Capim está no mesmo contexto geológico das bauxitas da região de Paragominas, Estado do Pará. O produto Imerys, caulim beneficiado, apresenta todas as condições para ser usado como mineral padrão.

Além da caulinita, minerais de elevada pureza de gibbsita e hematita (>90% de pureza), ambos da Merck, foram utilizados na formulação das bauxitas sintéticas. Esses minerais foram adquiridos por compra indireta de seus fabricantes e as proporções utilizadas de cada mineral estão descritas na seção 4.2.2.2. O material de referência certificado de bauxita BXPA-3, proveniente da região de Paragominas e produzido pelo CETEM, foi utilizado na calibração e na validação do método proposto via WDXRF para determinação de $AvAl_2O_3$. Esse material foi certificado por um programa interlaboratorial incluindo 35 laboratórios especializados, utilizando técnicas de sua escolha. A composição mineralógica da BXPA-3 é: principalmente gibbsita, caulinita, goethita, hematita, anatásio, zircão, ilmenita e muscovita (CETEM 2016).

Além do BXPA-3, outros 10 materiais de referência certificados de bauxita do CETEM, foram utilizados como padrões na construção da curva de calibração para quantificação dos componentes químicos desse minério por WDXRF. Esses materiais representam as principais variedades de bauxitas do Brasil, distribuídas em quatro estados: Pará (PA), Minas Gerais (MG), Goiás (GO) e São Paulo (SP). A Tabela 1 mostra a análise química certificada dos 11 MRC's: óxidos totais e perda ao fogo.

Tabela 1- Teores certificados dos materiais de referência de bauxita.

Nome	Estado de origem	%w/w					P.F.*
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	
BXPA-1	Pará	52,8	12,8	4,93	1,42	0,066	27,5
BXPA-2		55,4	9,2	4,91	1,35	0,073	29,0
BXPA-3		53,7	11,6	4,19	1,92	0,210	28,2
BXPA-4		53,7	6,9	4,65	1,31	0,160	29,7
BXMG-1	Minas Gerais	50,1	17,4	3,10	2,11	0,029	26,8
BXMG-2		50,4	13,7	6,36	1,64	0,042	27,5
BXMG-3		37,9	35,3	2,29	2,01	0,050	22,0
BXMG-4		50,4	9,9	9,5	1,78	0,240	26,3
BXMG-5		50,5	9,2	10,7	1,28	0,250	26,7
BXGO-1	Goiás	60,7	4,6	0,63	0,46	-	33,3
BXSP-1	São Paulo	50,1	6,7	14,7	1,24	0,150	26,1

*Perda ao fogo

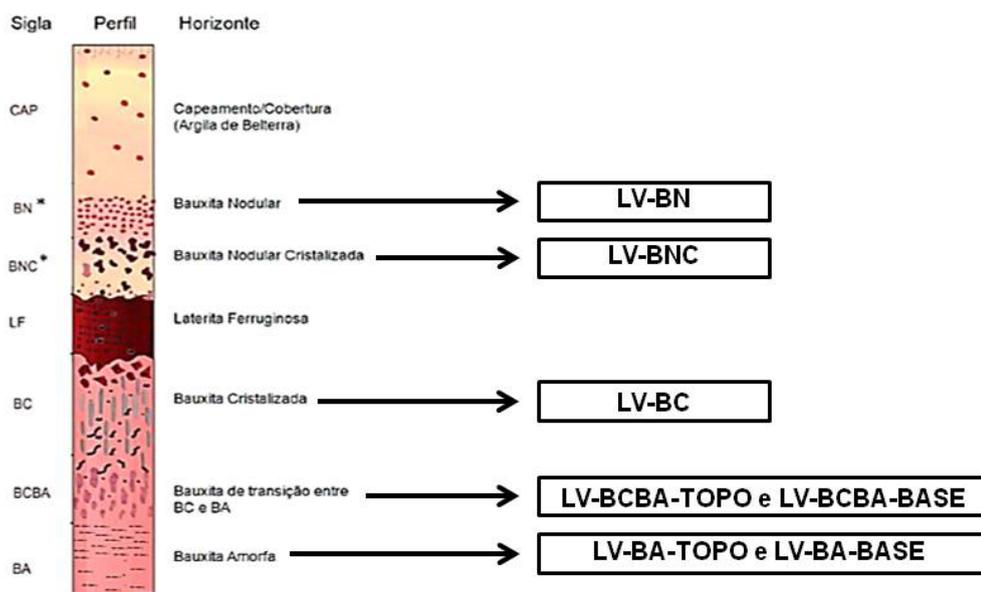
4.1.2. Lamas vermelhas

A respeito de materiais de referência certificados de lama vermelha, pode-se dizer que é praticamente inexistente. Isso tem sido um entrave para o amplo uso da técnica de WDXRF de um modo geral, pois diferente das outras técnicas de análise química instrumental, nessa os padrões devem ser da mesma matriz da amostra a ser analisada e nem sempre é possível tê-los para compra. A saída para os casos em que se tem dificuldade em obter padrões certificados é produzi-los de forma independente, seguindo as exigências de amostragem e análise estatística das medidas.

Para testar o método proposto via WDXRF para $AvAl_2O_3$ foi preciso produzir alguns padrões de lama vermelha. Assim, sete amostras de lamas vermelhas obtidas em planta piloto do processo Bayer pela CDM-VALE e doadas para execução desse trabalho foram caracterizadas a nível físico (DRX e DTP) e químico (programa interlaboratorial) para então serem utilizadas como padrões secundários. Tais amostras são derivadas de minérios gibbsíticos de um perfil característico de Paragominas, conforme ilustrado na Figura 8. A Tabela 2 apresenta as médias dos óxidos totais e perda por ignição obtidas pelo programa interlaboratorial para os padrões secundários.

Tabela 2- Teores médios dos óxidos totais e perda ao fogo dos padrões secundários de lama vermelha.

Padrões	%w/w						
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	TiO ₂	CaO	P.F.
LV-BNC	26,8	22,0	21,1	11,9	6,10	0,94	9,0
LV-BN	36,1	21,9	18,7	11,0	2,66	0,52	8,8
LV-BC	31,0	19,8	20,0	11,2	6,65	1,18	8,4
LV-BCBA-TOPO	17,9	26,1	25,3	15,1	4,89	1,15	9,6
LV-BCBA-BASE	16,1	25,7	27,1	14,5	4,93	1,17	9,0
LV-BA-TOPO	6,3	30,6	30,5	18,3	3,95	0,52	9,5
LV-BA-BASE	7,8	30,0	29,6	17,9	3,76	0,55	10,1

**Figura 8-** Estruturação de um perfil laterítico-bauxítico típico da região de Paragominas e ao lado de cada horizonte a nomenclatura utilizada nesse trabalho para as lamas vermelhas derivadas (Fonte: Modificado a partir de Silva et al. 2008).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Otimização do método Alcan para determinação de RxSiO₂

A RxSiO₂ que é a sílica caulínica, transforma-se em sodalita na etapa de digestão Bayer. A sodalita que é insolúvel no meio alcalino é altamente solúvel em meio ácido. Por isso, tem-se no procedimento do método Alcan para determinação de RxSiO₂, a etapa de dissolução ácida da sodalita com HCl. Visando uma economia de ácido, assim como, menor impacto ambiental, realizou-se um estudo de dissolução ácida como descrito a seguir.

4.2.1.1 Síntese da sodalita Bayer

Em um reator de aço de 50 mL de capacidade, misturou-se 0,9 g de caulinita e 25 mL de NaOH ($2,5 \text{ mol L}^{-1}$). O reator foi colocado em bloco digestor de bauxita (Brastorno B.T.) a 180°C por 2h sob rotação moderada (400 rpm). Após o tempo de reação, os reatores foram resfriados em água corrente e a sodalita lavada em papel de filtro qualitativo com água destilada até $\sim \text{pH} = 9$. O sólido retido foi seco em estufa a 105°C por no mínimo 1,5h e analisado por DRX (ver seção 4.3.1), confirmando-se a total conversão de caulinita em sodalita.

4.2.1.2 Estudo da dissolução ácida da sodalita Bayer

Nesse estudo variou-se: a) 3 tipos de ácido (HCl, HNO_3 e H_2SO_4), b) 3 volumes de ácido concentrado (20, 25 e 30 ml) e c) 3 teores de R_xSiO_2 (9, 18 e 45%, que correspondem a 1,52; 2,28 e 3,8 g de sodalita).

Os ensaios foram realizados em duplicata com a retirada de 4 alíquotas nos tempos de: 1, 3, 30 e 60 min. Ressalta-se que o tempo de dissolução descrito no método Alcan é de 30 min, no entanto para se testar o comportamento da dissolução de sodalita com menores volume de ácido, fez-se necessário estender o tempo de estudo até 60 min e verificar o(s) novo(s) ponto(s) de equilíbrio(s), assegurando assim a estabilidade do meio reacional estudado.

Duas condições experimentais foram estudadas: sistema padrão (com NaOH e NaCl) e sistema modificado (sem NaOH e NaCl). Tal comparação foi necessária para a discussão acerca da influência do hidróxido e cloreto de sódio juntamente com o ácido adicionado no meio reacional. A Figura 9 apresenta o planejamento dos experimentos. No total foram realizados 54 ensaios em duplicata ($n=2$) que geraram 405 alíquotas.

Ressalta-se que os termos **sistema padrão** e **sistema modificado** dizem respeito ao uso ou não de NaOH e NaCl; e os termos **método padrão** e **método modificado** dizem respeito ao uso do método tradicional e ele modificado quanto ao tipo de ácido e volume do ácido, como explicado na legenda da Figura 9.

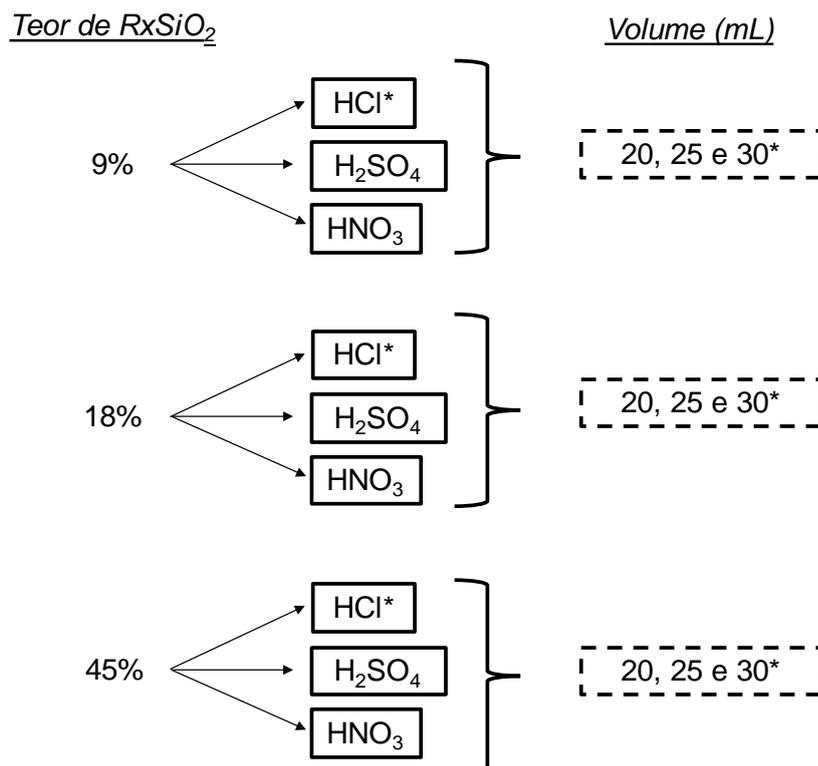


Figura 9- Esquema simplificado da execução dos experimentos de dissolução. O ácido e volume de ácido com asterisco (*) referem-se ao método padrão, os demais ensaios referem-se ao método modificado.

Experimento

Sistema Padrão: Em um balão volumétrico de 500 mL adicionou-se uma massa de sodalita Bayer seca e pulverizada, juntamente com um volume de água deionizada previamente calculado, respeitando a aferição do balão. Em seguida um volume de 25 mL de NaOH 2,5 mol/L e 50 mL de NaCl 20% foram adicionados ao sistema. Em capela de exaustão o volume de ácido foi adicionado ao sistema, imediatamente o cronômetro foi acionado e fez-se uma agitação manual. A cada intervalo de tempo previsto no planejamento experimental descrito na seção 4.2.3, uma alíquota de 5 mL foi coletada e filtrada em papel Whatman qualitativo 150 mm (nº 1001 150) e o filtrado aferido para 100 mL em balão volumétrico. A variável resposta foi a concentração de Al₂O₃, determinada pelo método titrimétrico EDTA (descrito na seção 4.3.3).

Sistema modificado: o procedimento foi o mesmo daquele descrito para o sistema padrão, apenas não acrescentando a solução de NaOH e NaCl.

Os resíduos pós dissolução ácida retidos no papel de filtro foram lavados e secos a 105°C e analisados por DRX (seção 4.3.1).

4.2.2 Proposta alternativa para determinação de $AvAl_2O_3$

O método titrimétrico CDTA, que é via úmida, é o método tradicional empregado para determinação de $AvAl_2O_3$. Uma proposta inovadora seria fazer essa medida via instrumentação com mais praticidade e menor consumo de água e de reagentes. Por se tratar de altas concentrações de Al_2O_3 , as técnicas de AA e AES não seriam as mais adequadas por conta dos quase sempre esperados erros significativos de diluição, embora o analito já esteja em solução líquida. Nesse trabalho, a proposta foi testar um método via WDXRF usando duas aplicações, uma para a bauxita e outra para a lama vermelha, e assim determinar $AvAl_2O_3$ por um balanço de massa na digestão Bayer. Tem-se a seguir, da seção 4.2.2.1 a seção 4.3.4.4 toda a descrição dos procedimentos realizados no desenvolvimento dessa nova proposta.

4.2.2.1 Formulação das Bauxitas sintéticas

Uma quantidade de $3,2500 \pm 0,0001$ g de cada uma das bauxitas foi preparada a partir de duas metades $1,6250 \pm 0,0001$ g e pesadas conforme proporções apresentadas na Tabela 3. Após a pesagem as misturas foram homogeneizadas em grau de Agatha e condicionadas em fracos de polietileno. As bauxitas foram submetidas ao processo de digestão sob a condição otimizada do método Alcan por Paz et al (2017a).

Tabela 3. Proporções de gibbsita, caulinita e hematita utilizada nas bauxitas sintéticas.

Nomenclatura	% massa		
	Gibbsita	Caulinita	Hematita
Gbs35Kln35Hem30	35	35	30
Gbs60Kln20Hem20	60	20	20
Gbs50Kln40Hem10	50	40	10
Gbs70Kln15Hem15	70	15	15
Gbs80Kln5Hem5	80	5	5

*Gbs: gibbsita; Kln: caulinita; Hem: hematita

4.2.2.2 Processo de digestão das bauxitas – obtenção de lama vermelha

As condições utilizadas para a digestão do material certificado de bauxita (BXPA-3) e bauxitas sintéticas estão relacionadas abaixo: 25 mL de NaOH 2,5 mol/L, tempo de reação: 1h, Temperatura: $180^\circ C \pm 3^\circ C$.

A solução caustica juntamente com uma massa de $3,2500 \pm 0,0001$ g foram adicionados ao reator, homogeneizados (agitação manual) e inseridos no bloco. Aguardou-se

um tempo de 15 minutos para estabilização do equipamento para a contagem do tempo de reação. Ao término da digestão, os reatores foram resfriados em água corrente por 10 minutos. O conteúdo do reator foi filtrado em papel whattman nº 40, e lavou-se o sólido com água destilada até o pH da água utilizada (pH= 5). O volume de água utilizado na lavagem foi de 500 mL, tal volume foi superdimensionado para assegurar a total remoção de NaOH e íons alumínio. As lamas obtidas foram secas em estufa a 105°C por 1,5h e submetidas a análise de DRX para assegurar que nenhum resquício de gibbsita restante no material.

4.2.2.3 Amostragem, homogeneização e preparação dos padrões secundários de lama vermelha

Cerca de 250 g de cada uma das sete amostras de lama vermelha obtidas em planta piloto do processo Bayer pela CDM-VALE e doadas para execução desse trabalho foram homogeneizadas-quarteadas pelo método da pilha alongada com retomada das pontas. Uma amostragem secundária representativa foi realizada e alíquotas de ~ 10 g foram enviadas para análise química em três laboratórios diferentes. Medidas de DRX e DTP também foram realizadas para compor a caracterização dessas lamas. A Figura 10 ilustra a sequência de passos para tomada da amostra representativa.

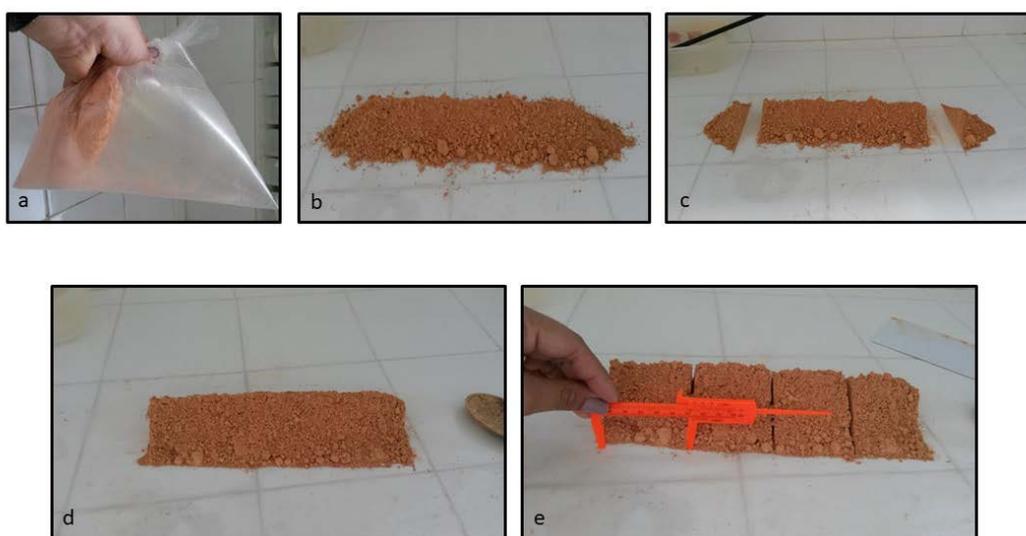


Figura 10- Sequência esquemática de tomada de alíquota representativa; a) amostra seca sendo previamente homogeneizada; b) distribuição da amostra em pilha; c) e d) retomada das pontas; e) divisão das alíquotas representativas.

4.2.2.4 Validação interlaboratorial

A validação ou comparação interlaboratorial é considerada importante quando busca-se a verificação do desempenho do método em relação aos dados de validação obtidos por meio de comparação interlaboratorial. Com esse intuito, as amostras de lamelas vermelhas representativas foram enviadas a 3 laboratórios comerciais para medida dos elementos de interesse e perda ao fogo. Além da comparação de dados a coleta dos mesmos em diferentes laboratórios possibilita o tratamento estatístico para utilização como valores de referência deste material. A Tabela 4 apresenta os laboratórios comerciais e as respectivas técnicas utilizadas.

Tabela 4- Laboratórios comerciais e suas respectivas técnicas utilizadas no interlaboratorial.

<u>Código da medida</u>	<u>Laboratório</u>	<u>Técnica utilizada</u>
1	LCT	XRF
2	SGS	ICP OES
3	ALS	XRF

4.3 ANÁLISES

4.3.1 Difractometria de raios X

As medidas foram realizadas em um difratômetro de feixe divergente, modelo Epyrean da PANalytical, com goniômetro θ - θ , tubo de raios X cerâmico selado de Co ($K\alpha_1=1,78901\text{\AA}$), foco fino longo de 1800W e filtro $k\beta$ de Fe. O detector utilizado foi de área, do tipo PIXel^{3D} 2x2, com abertura (*active length*) de $3,3473^\circ 2\theta$ e 255 canais ativos.

As amostras de sodalita, bauxitas sintéticas e padrões secundários de lama vermelha foram preparadas no modo pó desorientado em *back – loading*, e as condições instrumentais utilizadas foram: voltagem de 40kV e corrente de 35 mA; fendas soller de $0,04^\circ$ rad (nos feixes incidente e difratado); faixa de varredura 3° a 94° em 2θ ; tempo/passos de 59,9 s, fenda divergente: $1/4^\circ$ e anti-espalhamento: $1/2^\circ$, máscara: 10 mm e amostra em movimentação circular com frequência de 2 rotações/s.

As amostras de lamelas vermelhas (natural e sintética) e de resíduo pós dissolução ácida foram preparadas no modo micro preparação em porta amostra de silício *zero background* e as condições instrumentais utilizadas foram: voltagem de 40 kV e corrente de 35 mA; fendas soller de $0,04^\circ$ rad (nos feixes incidente e difratado); faixa de varredura 3° a 94° em 2θ ;

tempo/passo de 59,9 s, fenda divergente: $1/8^\circ$ e anti-espalhamento: $1/4^\circ$, máscara: 10 mm e amostra sem movimentação.

4.3.2 Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP)

A granulometria está ligada ao percentual de ocorrência de cada tamanho dos grãos constituintes da amostra em questão. O método granulométrico utilizado neste estudo, que mais corretamente se designa por LALLS – Low Angle Laser Light Scattering, baseia-se no princípio de que o ângulo de difração é inversamente proporcional à dimensão da partícula. O sinal dos detectores é então convertido para a distribuição de tamanho de partícula através de algoritmos matemáticos (Papini, 2003). Os padrões secundários de lamas vermelhas foram submetidos a análise de distribuição de tamanho de partícula, que foram realizadas por laboratório comercial em um granulômetro a laser Malvern – Mastersizer 2000, com Índice de refração das partículas: 1,54, absorção: 0,01, meio de dispersão: água deionizada / dispersante: Calgon e obscurecência: 6,47%.

4.3.3 Determinação titrimétrica de alumínio – Método EDTA

Colocou-se 25 mL da solução contendo alumínio dissolvido (solução acidificada) em um erlenmeyer de 250mL e acrescentou-se 3 gotas de azul de bromofenol (0,1% m/v), tornando a solução amarela. Com bureta, inseriu-se 10mL de solução de EDTA 0,05 mol/L, e em seguida, solução tampão de acetato de amônio pH=4,5 até o indicador virar para a coloração azul e mais 10 mL em excesso. A solução foi levada à ebulição por cerca de 5 minutos no bico de Bunsen, resfriada, e posteriormente deixada de 10 a 20 minutos em água gelada (com gelo). Então adicionou-se 50 mL de etanol P.A. e 2 mL do indicador ditizona (0,025% m/v) para em seguida titular com solução padrão de sulfato de zinco 0,05 mol/L, variando a cor de azul até o primeiro aparecimento de uma cor rósea permanente (ponto final da titulação).

4.3.4 Espectrometria de fluorescência de raios X (WDXRF)

4.3.4.1 Instrumentação

Um espectrômetro de fluorescência de Raios X por comprimento de onda dispersivo modelo Axios-Minerals, da PANalytical, foi utilizado nas análises quantitativas das bauxitas e lamas vermelhas. Ele é equipado com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) com nível máximo de potência de 2,5 KW e amostra no modo de pastilha fundida. O software analítico utilizado para as medidas foi o SuperQ da PANalytical.

4.3.4.2 Reagentes

Foi utilizado como fundente tetraborato de lítio anidro ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Vetec) e uma solução de brometo de lítio 25% (m/v%), Vetec, foi utilizada como desmoldante.

4.3.4.3 Preparo de amostra

As amostras de bauxitas sintéticas, BXPA-3 e suas respectivas lamas, assim como os padrões para a construção das curvas de calibração foram previamente secos em estufa a 105°C por no mínimo 2h. Uma massa de 1g de amostra foi misturada a 6g de fundente ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) em cadinho de Pt-Au (95%-5%). As misturas foram fundidas em máquina de fusão por ignição Vulcan 2MA – Cimrex VAA 4. Após o término do programa, o material fundido foi despejado em molde e vitrificado por resfriamento com ar comprimido por 4 minutos. A espessura do espécime obtido foi de 3 mm e diâmetro de 35 mm.

4.3.4.4 Condições de medida

Um dos principais pontos a se considerar na construção de uma nova calibração são as condições de análise estabelecidas para os analitos de interesse. Cada elemento analisado nas duas aplicações construídas, bauxita (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 e ZrO_2) e lama vermelha (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O , TiO_2 e CaO), tiveram as seguintes configurações otimizadas: cristal analisador, linha característica, detector, colimador (μm), voltagem (kv), amperagem (mA), ângulo (2θ), background (2θ), tempo de medida e correção de sobreposições espectrais

(*overlap*). A Tabela 5 apresenta as condições de medida para cada elemento nas aplicações de bauxita e lama vermelha.

Tabela 5- Condições de medida utilizadas nas aplicações de bauxita e lama vermelha.

Analito	Linha	Cristal	Detector	µm	kv	mA	Ang (2θ)	Bkg (2θ)	Tempo (s)	Overlap/correção
<i>Bauxita</i>										
Al₂O₃	Kα	PE002	Flow	300	24	86	144,864	1,864	70	Br/Lα
Fe₂O₃	Kα	LIF220	Flow	150	52	40	85,785	1,383	140	-
SiO₂	Kα	PE002	Flow	300	24	86	109,048	1,518	210	-
TiO₂	Kα	LIF200	Flow	150	24	86	86,173	1,408	210	-
ZrO₂	Kα	LIF200	Scint.		60	40	22,525	0,603	280	-
<i>Lama</i>										
Fe₂O₃	Kα	LIF220	Flow	150	52	40	85,938	1,157	50	-
Al₂O₃	Kα	PE002	Flow	300	24	86	144,901	1,886	150	Br/Lα
SiO₂	Kα	PE002	Flow	300	24	86	109,071	2,029	150	-
Na₂O	Kα	PX 1	Flow	300	24	86	27,005	1,982	210	Zn/Lα
CaO	Kα	LIF200	Flow	300	24	86	113,127	1,448	210	-
TiO₂	Kα	LIF200	Flow	150	24	86	86,175	0,999	180	-

*Ang (2θ): ângulo; Bkg (2θ): background

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ESTUDO DA DISSOLUÇÃO ÁCIDA DA SODALITA BAYER

5.1.1 Efeito do íon comum: Sistema padrão versus Sistema Modificado

Na etapa de dissolução ácida da sodalita com HCl para determinação de $RxSiO_2$, faz-se uso da adição de NaCl como um artifício para reduzir a solubilidade do NaOH e, conseqüentemente, diminuir a interação NaOH-HCl para favorecer a dissolução da sodalita. Em um sistema ideal, espera-se que a quantidade de alumina dissolvida por quantidade de sodalita, $[Al_2O_3/sodalita]$, aumente no decorrer do tempo até atingir o equilíbrio, como ilustrado na Figura 11. Todavia, o experimento executado, que segue o procedimento do método tradicional, isto é: balão volumétrico de 500 mL e agitação manual, contribui para maiores erros nos primeiros tempos de coleta, contudo não compromete a discussão dos resultados para maiores tempos, como pode ser observado na Figura 11.

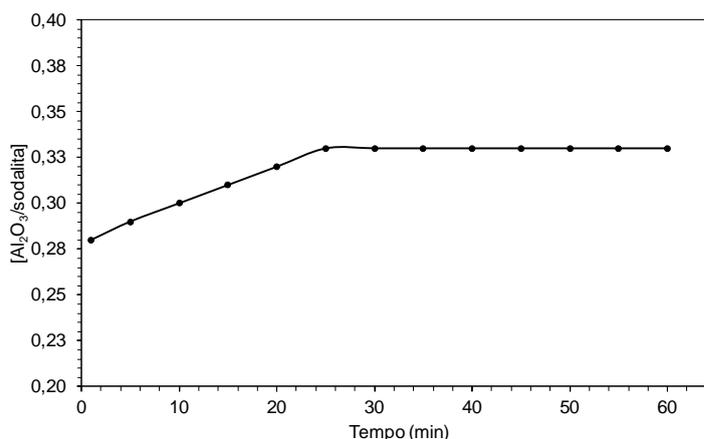


Figura 11- Equilíbrio reacional em um sistema ideal.

As Figuras 12a e 12b mostram que os sistemas padrão e modificado apresentaram valores de $[Al_2O_3/sodalita]$ diferentes: padrão entre 0,31 e 0,32 e modificado entre 0,28 e 0,29. Com isso, podemos observar que o método padrão apresentou maior concentração no equilíbrio, constatando-se a importância da adição do cloreto de sódio e o efeito íon comum para o sistema reacional de dissolução. Considerando o tempo de 60 min no equilíbrio, observa-se que para 9% $RxSiO_2$ o valor de $[Al_2O_3/sodalita]$ é maior que para 18 e 45%, nos dois casos. O sistema padrão foi executado conforme roteiro do método tradicional, a diferença de concentração entre os teores de sílica reativa no tempo 60 min, sugere uma certa limitação do método, quanto ao tempo de equilíbrio para minérios com médios e altos teores (18 e 45%).

As Figuras de 13a a 13b mostram os resultados para HNO_3 , onde os sistemas padrão e modificado apresentaram valores de $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{sodalita}]$ diferentes: padrão entre 0,28 e 0,32 e modificado entre 0,26 e 0,30. Já os resultados para H_2SO_4 mostraram: padrão entre 0,27 e 0,29 e modificado entre 0,26 e 0,30 (Figuras 14a e 14b).

Os resultados para HNO_3 e H_2SO_4 mostram diferenças significativas inclusive no sistema padrão. A utilização desses ácidos deve ser estudada mais profundamente testando espécies mais efetivas para uso do artifício do íon comum. Uma vez que os testes indicaram a importância de tal efeito.

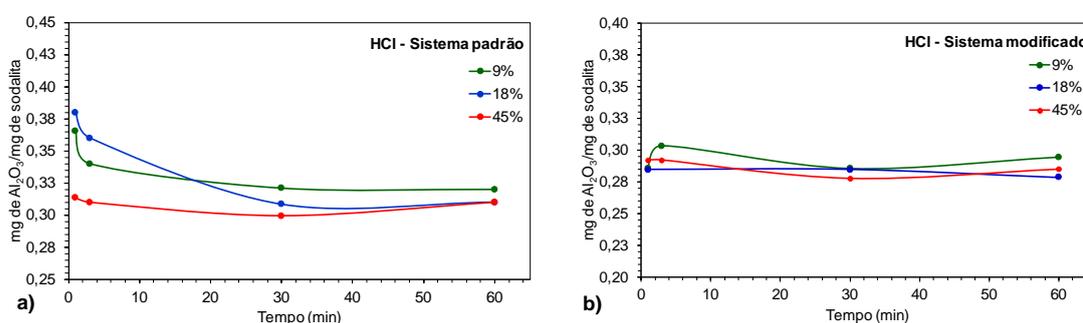


Figura 12- Comportamento quanto ao equilíbrio nos ensaios de dissolução no sistema padrão (a) e modificado (b) para do HCl.

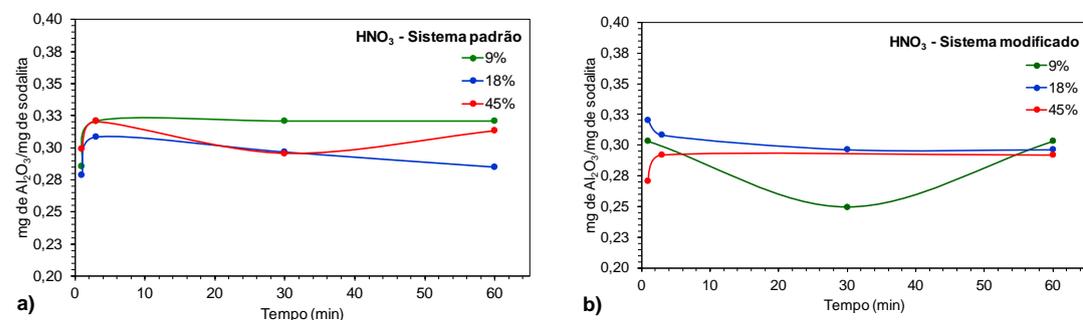


Figura 13- Comportamento quanto ao equilíbrio nos ensaios de dissolução no sistema padrão (a) e modificado (b) para do HNO_3 .

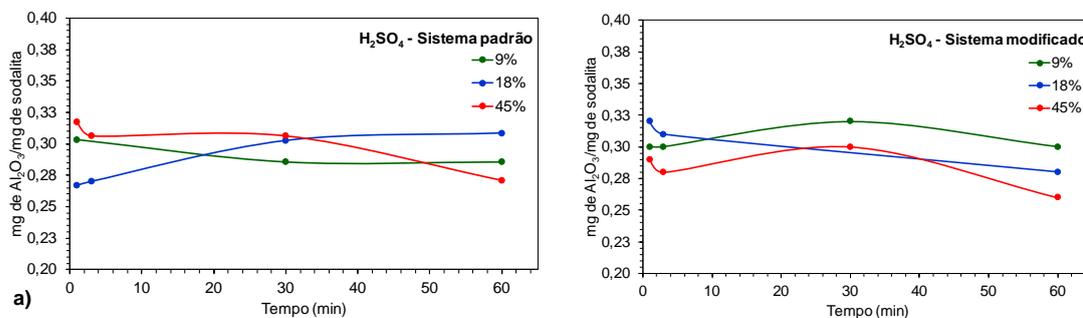


Figura 14- Comportamento quanto ao equilíbrio nos ensaios de dissolução no sistema padrão (a) e modificado (b) para do H_2SO_4 .

5.1.2 Dissolução com HCl usando o Método Padrão: Valores de Referência

Considerando inicialmente somente o volume padrão, 30 mL, comparou-se o comportamento da dissolução da sodalita para minérios com 3 diferentes teores de $RxSiO_2$: 9, 18 e 45%, cujo o valor teórico para $[Al_2O_3/sodalita]$ no equilíbrio é de 0,33. Assim, tem-se como base nos resultados apresentados na Figura 15, que para o método padrão o equilíbrio foi atingido com 22 min para 9% (valor experimental = 0,32), 27 min para 18% (valor experimental = 0,31) e 56 min para 45% de $RxSiO_2$ (valor experimental = 0,31).

A principal discussão que pode-se levantar nessa sessão diz respeito a pequena, mas não desprezível, diferença nos tempos de equilíbrio entre bauxitas com baixo teor de $RxSiO_2$ (9%) para com médio e alto teores (18 e 45%). Enquanto para bauxitas com até 9 % de $RxSiO_2$ o tempo foi de 22 min, para bauxitas com 18 até 45% foi de até 56 min. Esse resultado pode estar sinalizando uma limitação do método padrão (30 min) para bauxitas com médios e altos teores de $RxSiO_2$, portanto pode estar alertando que se for de interesse usá-lo para bauxitas com maiores teores, o tempo deve ser no mínimo dobrado para 60 min. Informação importante para os laboratórios de controle das indústrias de bauxita e laboratórios comerciais que usam o mesmo método de 30 min para diferentes amostras, por exemplo: prospecção, frente de lavra e rejeitos do beneficiamento.

A Figura 15 mostra uma pequena diferença entre as concentrações obtidas no equilíbrio (60 min) para as três concentrações de $RxSiO_2$, de aproximadamente 1%. Ressalta-se que uma margem de erro de até 1% de $RxSiO_2$ pode trazer revés ao beneficiamento e principalmente ao processo de refino, uma vez que tal parâmetro é fortemente controlado pois influencia diretamente na qualidade do produto final e custo operacional. Portanto, o método padrão sinaliza limitações tanto quanto ao tempo de equilíbrio quanto ao teor dissolvido para médios a altos teores de $RxSiO_2$, sendo assim, a dissolução ótima é somente para minérios com até 9% $RxSiO_2$.

As Tabelas nos Anexos A, B e C, apresentam os resultados de todas as medidas realizadas para o método padrão e modificado. A Tabela em anexo A, mostra boa reprodutibilidade no método padrão com 30 mL e média $0,32 \pm 0,00$ a partir de 30 min. O mesmo podemos observar nos anexos B e C para os minérios com até 45% de $RxSiO_2$, com $0,31 \pm 0,00$.

A partir do levantamento discutido, o valor de 0,32 foi considerado o valor de referência experimental para a razão $[Al_2O_3/sodalita]$ para minérios com até 9% de $RxSiO_2$ e 0,31 para até 45% de $RxSiO_2$.

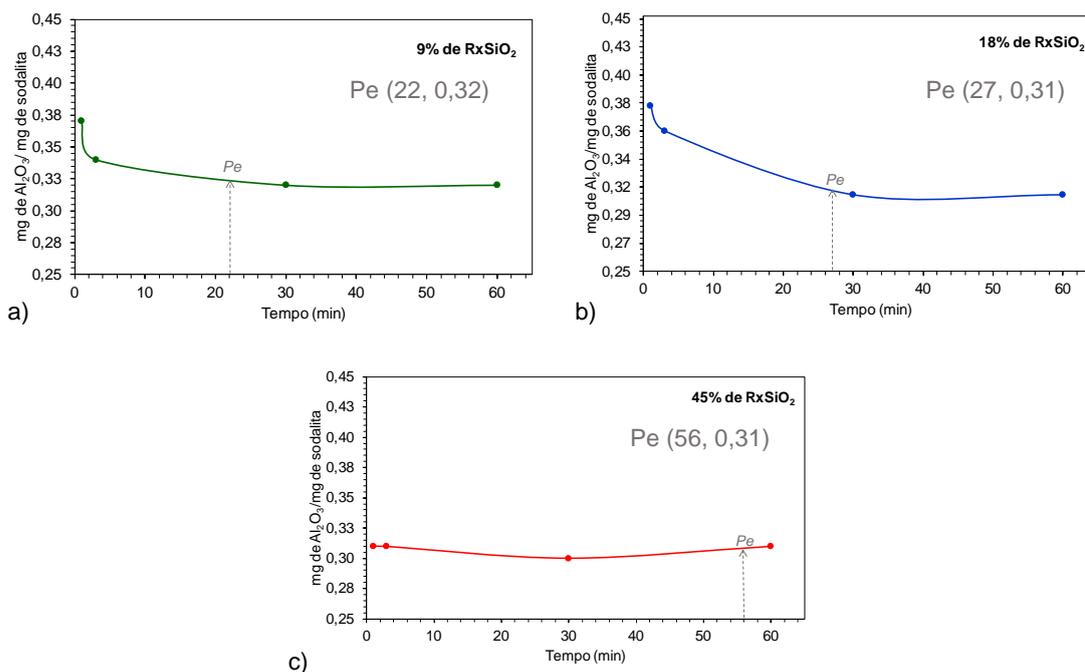


Figura 15- Comparação dos pontos de equilíbrio (Pe) para dissolução de minérios com 9, 18 e 45% de RxSiO_2 .

Modelos de regressão não linear foram ajustados aos dados experimentais e as equações 6, 7 e 8 foram escolhidas como aquelas que melhor representam as dissoluções para 9, 18 e 45% de RxSiO_2 , respectivamente. Os modelos foram considerados satisfatórios, uma vez que os coeficientes de correlação (R^2) ficaram acima de 0,7.

$$\text{Para } 9\% \text{ RxSiO}_2 \rightarrow [\text{Al}_2\text{O}_3/\text{sodalita}] = 0,00002t^2 - 0,0021t + 0,3598 \quad R^2 = 0,7962 \quad (6)$$

$$\text{Para } 18\% \text{ RxSiO}_2 \rightarrow [\text{Al}_2\text{O}_3/\text{sodalita}] = 0,00004t^2 - 0,0034t + 0,377 \quad R^2 = 0,9758 \quad (7)$$

$$\text{Para } 45\% \text{ RxSiO}_2 \rightarrow [\text{Al}_2\text{O}_3/\text{sodalita}] = 0,00001t^2 - 0,0007t + 0,3114 \quad R^2 = 0,9875 \quad (8)$$

A Figura 16 apresenta os modelos ajustados aos dados experimentais em relação ao valor teórico, onde a razão $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{sodalita}]$ no tempo 60 min são: 0,31 para 9 e 45 % de RxSiO_2 , respectivamente, e 0,32 para 18% de RxSiO_2 . Portanto, o valor de referência calculado é de $0,3133 \pm 0,0047$.

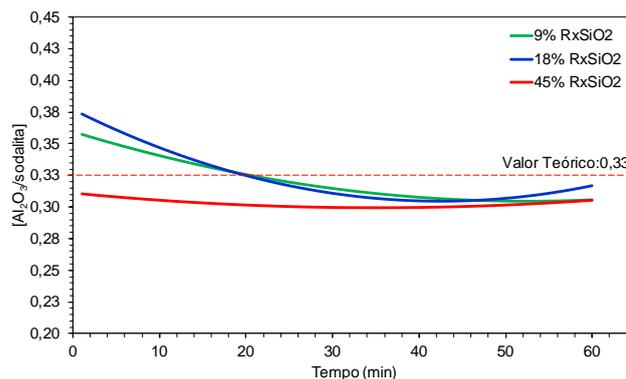


Figura 16- Comparação dos modelos ajustados aos dados experimentais com o valor teórico.

5.1.3 Dissolução com HCl usando o Método Modificado: 25 mL

A Figura 17a mostra os gráficos para 9, 18 e 45% de $RxSiO_2$, onde o ponto de equilíbrio foi determinado por modelos de regressão não linear ajustados aos dados experimentais e as equações 9, 10 e 11 foram escolhidas como aquelas que melhor representam as dissoluções para 9, 18 e 45% de $RxSiO_2$, respectivamente. Os modelos foram considerados satisfatórios, uma vez que os coeficientes de correlação (R^2) ficaram acima de 0,7. Observa-se que os modelos ajustados (Figura 17c) apresentam comportamento similar com o teste experimental (Figura 17a) quanto ao equilíbrio, especialmente entre 30 e 60 min. Os teores obtidos experimentalmente no tempo 60 min foram: 0,32, 0,31 e 0,31 para 9, 18 e 45% de $RxSiO_2$, respectivamente. Considerando os teores calculados nos modelos no mesmo tempo: 0,32, 0,31 e 0,32 para 9, 18 e 45% de $RxSiO_2$, podemos observar a proximidade dos valores obtidos com os calculados.

A partir do valor de referência experimental (9, 18 e 45%: 0,32, 0,31 e 0,31) e calculado ($0,3133 \pm 0,0047$), o teste com o volume de economia atingiu o teor esperado para os 3 teores: 0,32, 0,31 e 0,31. Tais resultados apontam o potencial de dissolução do volume para a dissolução de minérios com até 45% de $RxSiO_2$. A Figura 17b apresenta os difratogramas pós-dissolução ácida, com anatásio, mica e quartzo como fases remanescentes.

$$\text{Para } 9\% \text{ } RxSiO_2 \rightarrow [Al_2O_3/sodalita] = 0,00002t^2 - 0,0006t + 0,2916 \quad R^2=1 \quad (9)$$

$$\text{Para } 18\% \text{ } RxSiO_2 \rightarrow [Al_2O_3/sodalita] = 0,000006t^2 - 0,0002t + 0,3003 \quad R^2 = 0,9993 \quad (10)$$

$$\text{Para } 45\% \text{ } RxSiO_2 \rightarrow [Al_2O_3/sodalita] = -0,00001t^2 + 0,0011t + 0,289 \quad R^2 = 1 \quad (11)$$

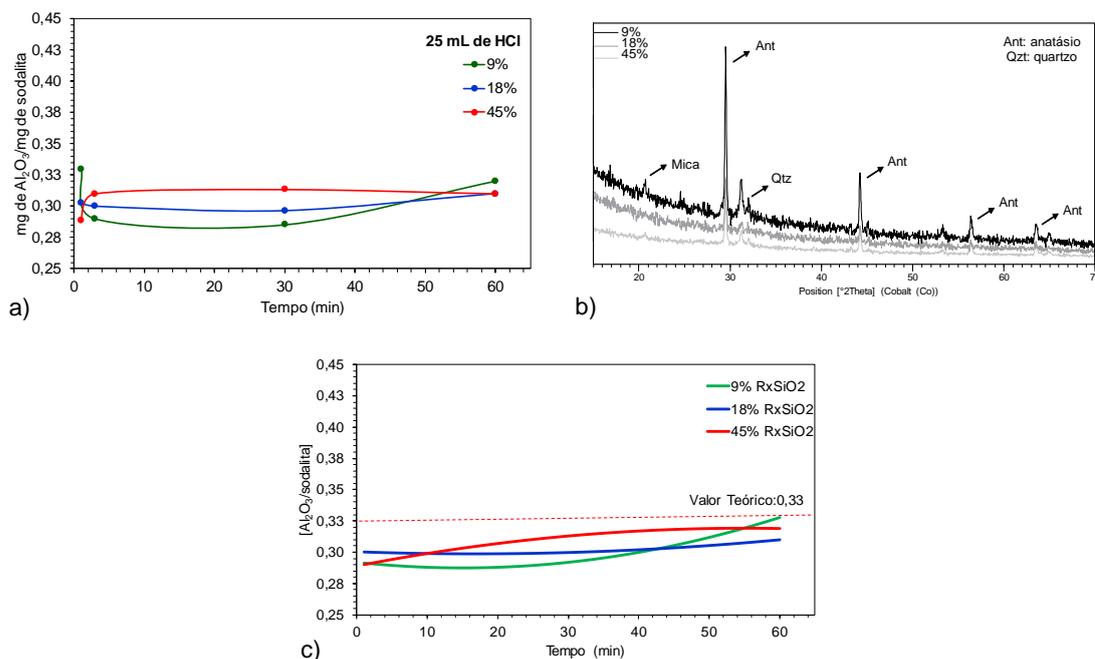


Figura 17- a) Gráfico de dispersão para 9,18 e 45% de RxSiO₂ com 25 mL de HCl;b)DRX dos resíduos pós-dissolução ácida;c) Modelos ajustados para 9,18 e 45% de RxSiO₂ com 25 mL de HCl.

5.1.4 Dissolução com HCl usando o Método Modificado: 20 mL

A Figura 18a mostra os gráficos para 9, 18 e 45% de RxSiO₂, onde o ponto de equilíbrio foi determinado por modelos de regressão não linear foram ajustados aos dados experimentais e as equações 12, 13 e 14 foram escolhidas como aquelas que melhor representam as dissoluções para 9, 18 e 45% de RxSiO₂, respectivamente. Os modelos foram considerados satisfatórios, uma vez que os coeficientes de correlação (R^2) ficaram acima de 0,7. Os teores obtidos experimentalmente no tempo 60 min foram: 0,32, 0,30 e 0,33 para 9, 18 e 45% de RxSiO₂, respectivamente. Onde somente os resultados para minérios com até 9% RxSiO₂ mostraram-se dentro do valor de referência calculado ($0,3133 \pm 0,0047$) e experimental (9, 18 e 45%: 0,32, 0,31 e 0,31). O obtido para minérios com até 18% de RxSiO₂ ficou fora do valor de referência experimental, estando dentro do intervalo de confiança do valor de referência calculado.

O volume de 20 mL sinaliza boa dissolução para minérios com até 9% RxSiO₂, e com tempo mínimo sugerido de 60 min. A Figura 18b apresenta os difratogramas pós-dissolução ácida, com anatásio como fase remanescente.

$$\text{Para } 9\% \text{ RxSiO}_2 \rightarrow [\text{Al}_2\text{O}_3/\text{sodalita}] = 0,00002t^2 - 0,0018t + 0,3417 \quad R^2=1 \quad (12)$$

$$\text{Para } 18\% \text{ RxSiO}_2 \rightarrow [\text{Al}_2\text{O}_3/\text{sodalita}] = 0,000007t^2 - 0,00002t + 0,2747 \quad R^2 = 0,8937 \quad (13)$$

$$\text{Para } 45\% \text{ RxSiO}_2 \rightarrow [\text{Al}_2\text{O}_3/\text{sodalita}] = 0,000009t^2 - 0,0002t + 0,2848 \quad R^2 = 0,9602 \quad (14)$$

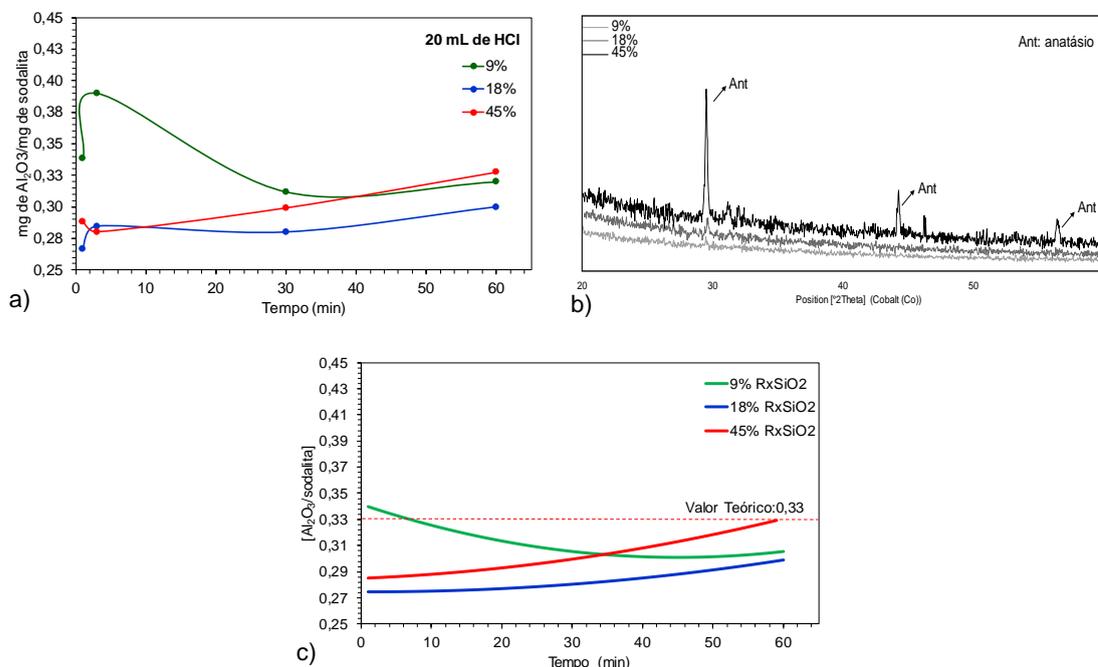


Figura 18- a) Gráfico de dispersão para 9,18 e 45% de RxSiO₂ com 20 mL de HCl;b)DRX dos resíduos pós-dissolução ácida;c) c) Modelos calculados para 9,18 e 45% de RxSiO₂ com 20 mL de HCl.

5.1.5 Dissolução com HNO₃ usando o Método Modificado: 25 mL

A Figura 19a mostra os gráficos para 9, 18 e 45% de RxSiO₂, onde o ponto de equilíbrio foi determinado por modelos de regressão não linear (Figura 19c) e foram ajustados aos dados experimentais e as equações 15, 16 e 17 foram escolhidas como aquelas que melhor representam as dissoluções para 9, 18 e 45% de RxSiO₂, respectivamente. Os modelos foram considerados satisfatórios, uma vez que os coeficientes de correlação (R^2) ficaram acima de 0,7. A partir do valor de referência experimental (9, 18 e 45%: 0,32, 0,31 e 0,31) e calculado ($0,3133 \pm 0,0047$), o teste com o volume de economia não atingiu o teor esperado experimentalmente para minérios com 18%: 0,33 e 45%: 0,29. No entanto, os resultados para minérios com até 9% de RxSiO₂ (0,30) está dentro dos valores de referência. O tempo de equilíbrio estipulado pelo modelo foi de 28, 18 e 49 min respectivamente. Nota-se que o tempo de equilíbrio foi discrepante entre as concentrações, confirmando que o sistema não alcançou o patamar de equilíbrio desejável. O que pode ser confirmado pela instabilidade dos modelos calculados, uma vez que para 18% o valor obtido está acima do valor teórico, mostrando uma extrapolação e não concordância. A Figura 19b apresenta os difratogramas

pós-dissolução ácida, com anatásio, mica e quartzo como fases remanescentes.

$$\text{Para } 9\% \text{ RxSiO}_2 \rightarrow [\text{Al}_2\text{O}_3/\text{sodalita}] = 0,00002t^2 - 0,0018t + 0,3217 \quad R^2=1 \quad (15)$$

$$\text{Para } 18\% \text{ RxSiO}_2 \rightarrow [\text{Al}_2\text{O}_3/\text{sodalita}] = -0,00001t^2 + 0,0012t + 0,3066 \quad R^2=1 \quad (16)$$

$$\text{Para } 45\% \text{ RxSiO}_2 \rightarrow [\text{Al}_2\text{O}_3/\text{sodalita}] = -0,00002t^2 + 0,0011t + 0,308 \quad R^2=0,9958 \quad (17)$$

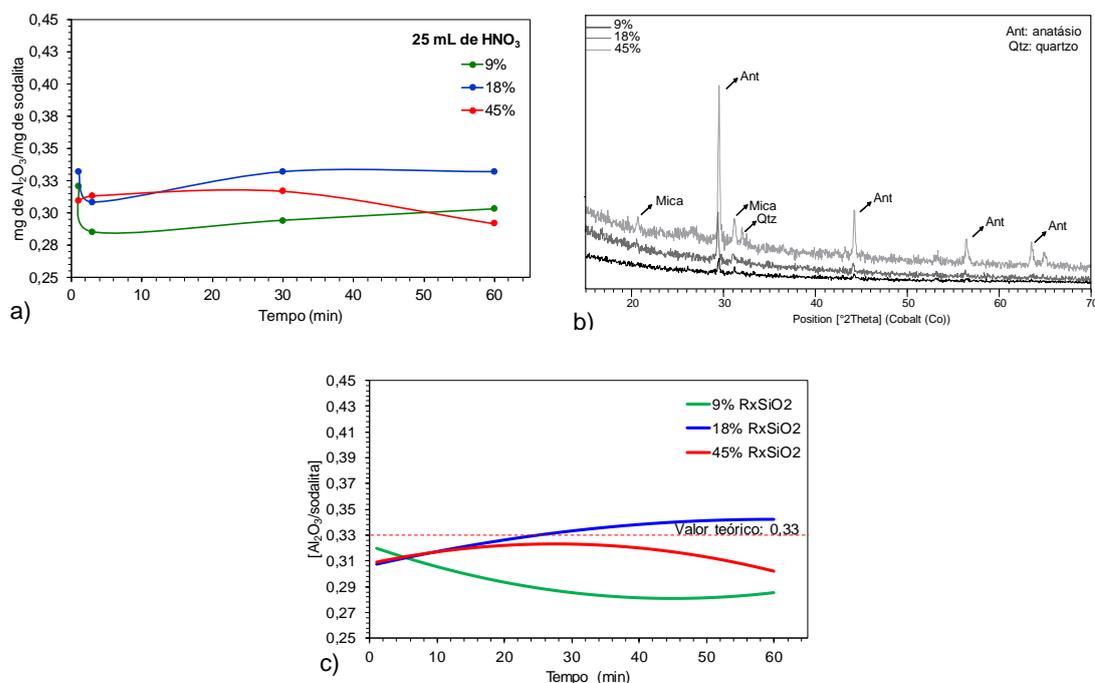


Figura 19- a) Gráfico de dispersão para 9,18 e 45% de RxSiO₂ com 25 mL de HNO₃;b)DRX dos resíduos pós-dissolução ácida;c) Modelos ajustados para 9,18 e 45% de RxSiO₂ com 25 mL de HNO₃.

5.1.6 Dissolução com HNO₃ usando o Método Modificado: 20 mL

A Figura 20a mostra os gráficos para 9, 18 e 45% de RxSiO₂, onde o ponto de equilíbrio foi determinado por modelos de regressão não linear (Figura 20c) e foram ajustados aos dados experimentais e as equações 18, 19 e 20 foram escolhidas como aquelas que melhor representam as dissoluções para 9, 18 e 45% de RxSiO₂, respectivamente. Os modelos foram considerados satisfatórios, uma vez que os coeficientes de correlação (R^2) ficaram acima de 0,7. O tempo de equilíbrio estipulado pelos modelos foi de 17, 29 e 48 min respectivamente. A partir do valor de referência experimental e calculado, o teste com o volume de economia atingiu o teor esperado experimentalmente somente para minérios com até 18% RxSiO₂ (0,31). Apesar de atingir o valor de referência para minérios com 18% RxSiO₂, esperava-se que o volume também atingisse a concentração esperada para 9%, o que não aconteceu. Confrontando os teores obtidos (9, 18 e 45 %: 0,29, 0,31 e 0,29) com os teores calculados pelos modelos apresentados na Figura 20c (9, 18 e 45 %: 0,30, 0,30 e 0,29), ambos em 60

min, pode-se observar a proximidade entre os resultados confirmando a limitação do método. Sugere-se que o sistema com menor massa de sodalita “facilitou” a interação do ácido adicionado com a base do sistema reacional, uma vez que o sal adicionado não é o mais indicado para a indução do efeito do íon comum para o HNO_3 . Portanto, a reprodutibilidade do método usando este volume de economia para o HNO_3 não é satisfatória nas condições até aqui estudadas. A Figura 20b apresenta os difratogramas pós-dissolução ácida, com anatásio e mica como fases remanescentes.

$$\text{Para } 9\% \text{ RxSiO}_2 \rightarrow [\text{Al}_2\text{O}_3/\text{sodalita}] = -0,00001t^2 - 0,0011t + 0,269 \quad R^2=1 \quad (18)$$

$$\text{Para } 18\% \text{ RxSiO}_2 \rightarrow [\text{Al}_2\text{O}_3/\text{sodalita}] = 0,00001t^2 - 0,0008t + 0,3122 \quad R^2 = 1 \quad (19)$$

$$\text{Para } 45\% \text{ RxSiO}_2 \rightarrow [\text{Al}_2\text{O}_3/\text{sodalita}] = 0,00001t^2 - 0,0007t + 0,2907 \quad R^2 = 1 \quad (20)$$

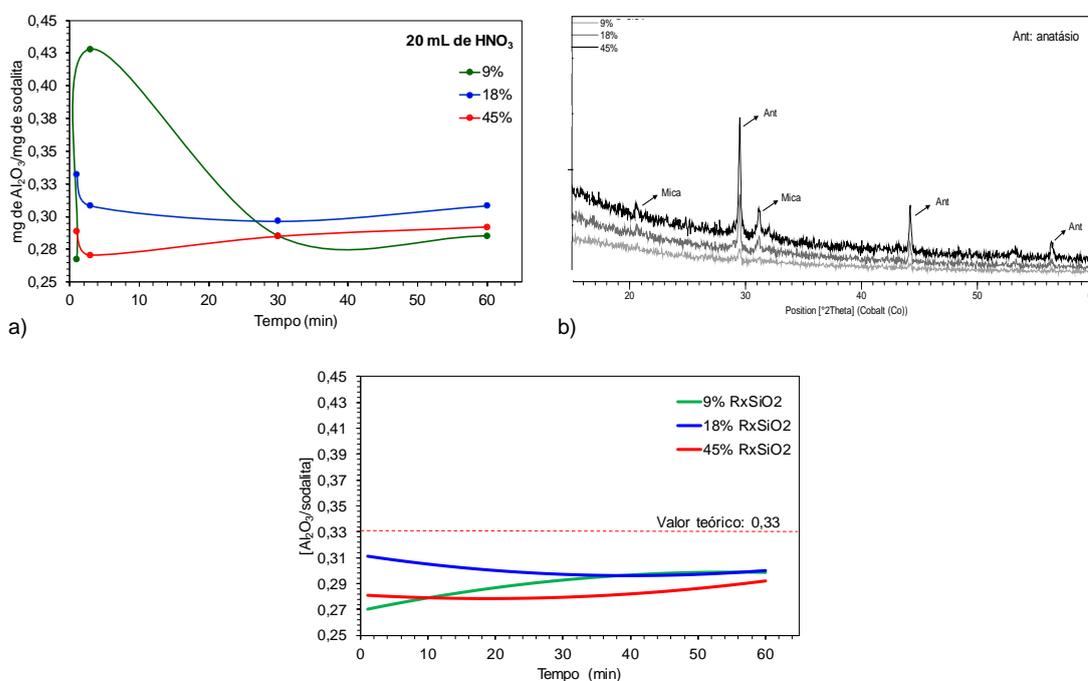


Figura 20- a) Gráfico de dispersão de pontos para 9,18 e 45% de RxSiO_2 com 20 mL de HNO_3 ; b) DRX dos resíduos pós-dissolução ácida;c) Modelos ajustados para 9,18 e 45% de RxSiO_2 com 20 mL de HNO_3 .

5.1.7 Dissolução com H_2SO_4 usando o Método Modificado: 25 mL

A Figura 21a mostra os gráficos para 9, 18 e 45% de RxSiO_2 , onde o ponto de equilíbrio foi determinado por modelos de regressão não linear e foram ajustados aos dados experimentais e as equações 21, 22 e 23 foram escolhidas como aquelas que melhor representam as dissoluções para 9, 18 e 45% de RxSiO_2 , respectivamente. Os modelos foram considerados satisfatórios, uma vez que os coeficientes de correlação (R^2) ficaram acima de 0,7. O tempo de equilíbrio estipulado pelos modelos foi de 56, 28 e 17 min, respectivamente. A partir dos valores de referência experimental e calculado, o teste com o volume de

economia atingiu o teor esperado experimentalmente para minérios com até 45% de $RxSiO_2$ (9%: 0,32; 18%: 0,32; 45%: 0,31). Nota-se que o tempo de equilíbrio diminuiu com o aumento do teor de $RxSiO_2$, o inverso do esperado. Os modelos ajustados apresentados na Figura 21c mostra a não conformidade do teste experimental, uma vez que em 60 min os teores são os mesmos, o que não acontece no experimental. Apesar de atingir o valor esperado, o tempo de equilíbrio não corresponde ao tempo de dissolução, mostrando que o sistema reacional não está em conformidade com o tempo cinético de dissolução. Pode-se inferir que o uso do NaCl também não foi eficaz como discutido na seção 5.1.1. A Figura 21b apresenta os difratogramas pós-dissolução ácida, com anatásio e mica como fases remanescentes.

$$\text{Para 9\% } RxSiO_2 \rightarrow [Al_2O_3/sodalita] = 0,00001x^2 - 0,0002x + 0,2851 \quad R^2=0,9403 \quad (21)$$

$$\text{Para 18\% } RxSiO_2 \rightarrow [Al_2O_3/sodalita] = -0,00004t^2 - 0,0032t + 0,2569 \quad R^2 = 1 \quad (22)$$

$$\text{Para 45\% } RxSiO_2 \rightarrow [Al_2O_3/sodalita] = 0,000006t^2 - 0,0006t + 0,3217 \quad R^2 = 1 \quad (23)$$

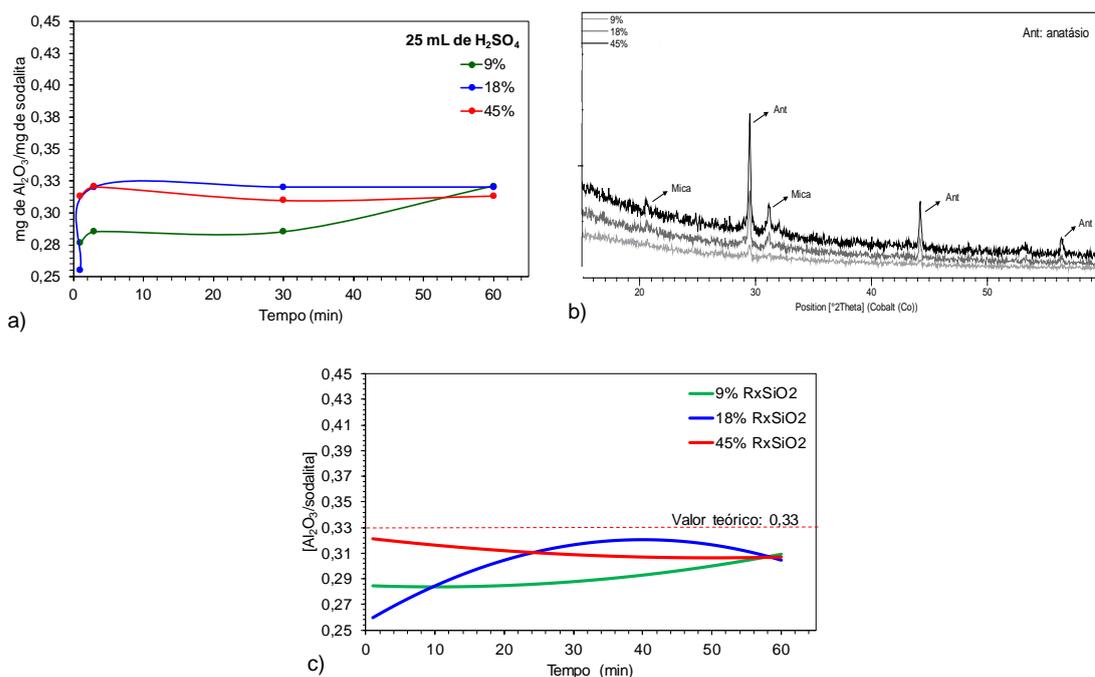


Figura 21- a) Gráfico de dispersão de pontos para 9,18 e 45% de $RxSiO_2$ com 25 mL de H_2SO_4 ; b) DRX dos resíduos pós-dissolução ácida;c) Modelos ajustados para 9,18 e 45% de $RxSiO_2$ com 25 mL de H_2SO_4 .

5.1.8 Dissolução com H_2SO_4 usando o Método Modificado: 20 mL

A Figura 22a mostra os gráficos para 9, 18 e 45% de $RxSiO_2$, onde o ponto de equilíbrio foi determinado por modelos de regressão não linear e foram ajustados aos dados experimentais e as equações 24, 25 e 26 foram escolhidas como aquelas que melhor

representam as dissoluções para 9, 18 e 45% de $RxSiO_2$, respectivamente. Os modelos foram considerados satisfatórios, uma vez que os coeficientes de correlação (R^2) ficaram acima de 0,7. O tempo de equilíbrio estipulado pelos modelos foi de 52, 56 e 54 min, respectivamente. A partir dos valores de referência experimental e calculado, o teste com o volume de economia atingiu o teor esperado experimentalmente para minérios com 9 e 45% de $RxSiO_2$ (9%: 0,32; 18%: 0,33; 45%: 0,31). A razão $[Al_2O_3/sodalita]$ apresentou a mesmo comportamento observado para o teste dom 25 mL em relação ao tempo de dissolução, sugerindo mais uma vez uma limitação quanto ao sal de indução ao íon comum. Os modelos ajustados apresentados na Figura 22c mostram comportamento semelhante ao experimental ao longo da reação, mas nota-se uma extrapolação entre 20 e 50 min com teores acima do valor teórico, sinalizando a limitação do método. A Figura 22b apresenta os difratogramas pós-dissolução ácida, com anatásio e quartzo como fases remanescentes.

$$\text{Para 9\% } RxSiO_2 \rightarrow [Al_2O_3/sodalita] = -0,00004x^2 + 0,0027x + 0,2922 \quad R^2=1 \quad (24)$$

$$\text{Para 18\% } RxSiO_2 \rightarrow [Al_2O_3/sodalita] = 0,00001x^2 - 0,0007x + 0,3314 \quad R^2=0,9875 \quad (25)$$

$$\text{Para 45\% } RxSiO_2 \rightarrow [Al_2O_3/sodalita] = -0,0004x^2 + 0,0024x + 0,3008 \quad R^2=0,882 \quad (26)$$

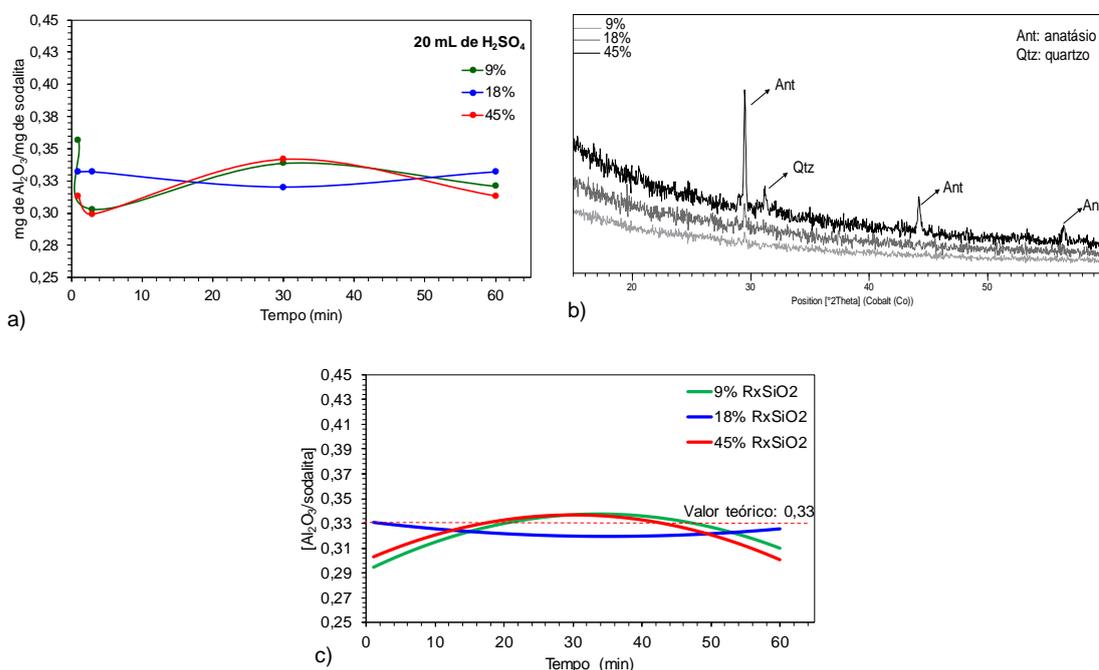


Figura 22- a) Gráfico de dispersão de pontos para 9,18 e 45% de $RxSiO_2$ com 20 mL de H_2SO_4 ; b) DRX dos resíduos pós-dissolução ácida;c) Modelos ajustados para 9,18 e 45% de $RxSiO_2$ com 20 mL de H_2SO_4 .

5.1.9 Comparação entre ácidos

O resultado dos testes utilizando volume de economia se mostraram promissores para HCl. Onde o ácido mostrou-se eficiente para a dissolução de minérios com até 45% de RxSiO_2 com 25 ml, e usando 20 mL somente para minérios com até 9% RxSiO_2 . Os ácidos HNO_3 e H_2SO_4 não mostraram-se viáveis para a etapa de dissolução devido a discrepâncias quanto ao equilíbrio e concentração dissolvida. Ressalta-se que tais resultados são colocados como indicativo de viabilidade para a otimização completa da etapa de dissolução.

Um paralelo custo/qualidade analítica é apresentado na Figura 23, em um gráfico de barras comparativo do valor médio de mercado para cada ácido. Pode-se observar o HCl com o menor valor e o H_2SO_4 com o maior valor médio de mercado. Sendo o primeiro mais viável quanto a visão de OPEX.

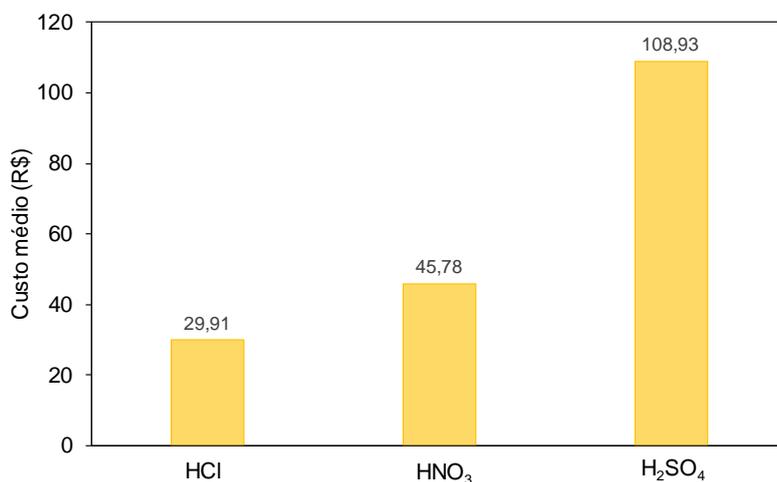


Figura 23- Comparação do valor médio aquisitivo para cada ácido estudado (valores mensurados no Brasil).

Com relação aos resíduos gerados pelo ácido clorídrico, o íon Cl^- é um ânion encontrado em maior abundância em esgotos domésticos e industriais, e a ingestão em excesso pode gerar efeitos laxativos em humanos. A Resolução N° 357, de 17 de março de 2005 do CONAMA, recomenda como teor máximo 250 mg/L para Cl^- . Dentro dos quesitos discutidos, o HCl mostra-se altamente promissor a otimização quanto ao volume de economia na etapa de dissolução do método Alcan. Onde estudos mais aprofundados ainda são necessários para estabelecer condições ótimas de trabalho e reprodutibilidade do método.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PADRÕES SECUNDÁRIOS DE LAMA VERMELHA

5.2.1 Caracterização mineralógica

As amostras de lamas vermelhas apresentaram (Figura 24) um padrão difratométrico semelhante entre si. As fases identificadas foram: sodalita, caulinita, hematita, goethita, anatásio e calcita.

É possível observar que a sodalita e hematita são as fases majoritárias em todas as amostras. Esse fato é justificado por serem amostras de lamas vermelhas de litologias laterítico-bauxítica da região de Paragominas processadas em planta Bayer (piloto).

Nota-se que as amostras LV-BN e LV-BNC são as únicas que não apresentam picos de caulinita remanescente, o que segundo Melo (2017) é justificado pela caulinita em sua forma mais reativa contida nas litologias nodular e nodular cristalizada. (Melo et. al 2017)

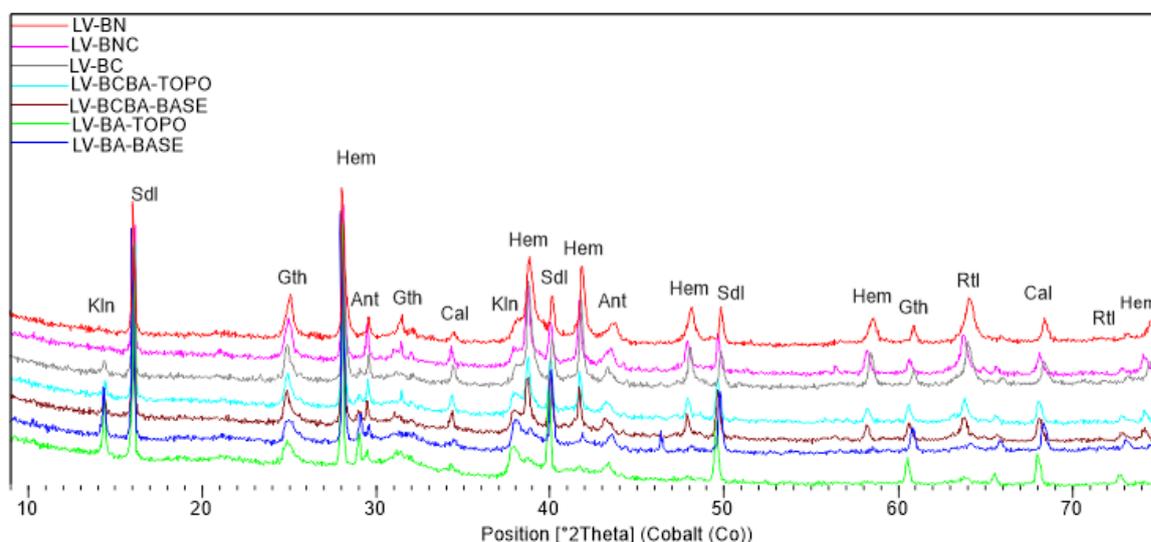


Figura 24- Difratoformas das amostras de lama vermelha (Nota: Kln: caulinita; Sdl: sodalita; Ant: anatásio; Hem: hematita; Gth: goethita; Rtl: rutilo).

Ressalta-se que em todas as amostras observou-se um pico modesto de calcita, mineral resultante da adição de leite de cal no processo de refino para controle de interferentes como o fósforo e matéria orgânica.

5.2.2 Distribuição de tamanho de partícula (DTP)

Os valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} , representam a quantidade relativa de partículas com diâmetro igual ou inferior a um determinado tamanho, sendo o valor de D_{50} o representante do valor do diâmetro médio. A Tabela 6 apresenta a quantidade relativa e a distribuição de tamanho de partícula nas amostras de lamas vermelhas, respectivamente.

Tabela 6- Resultados de distribuição de partícula das amostras de lama vermelha.

Amostra	D_{10} μm	D_{50} μm	D_{90} μm
LV-BN	0,152	1,569	60,227
LV-BNC	0,157	1,219	64,891
LV-BC	0,167	1,154	21,128
LV-BCBA-TOPO	0,258	1,395	16,697
LV-BCBA-BASE	1,704	3,462	31,329
LV-BA-TOPO	1,199	2,448	19,473
LV-BA-BASE	1,031	2,260	18,086

O tamanho de partícula do espécime é um parâmetro importante a se considerar, uma vez que grãos maiores que 100 μm são mais difíceis de dissolver no preparo de pastilha fundida, requerendo condições mais severas de preparo para garantir a homogeneidade da pastilha (Nakayama & Nakamura 2005; Younis et al. 2016). Todas as amostras estudadas apresentaram granulometria abaixo de 100 μm , apresentando tamanho de partícula adequada para preparação no modo pastilha fundida.

5.2.3 Validação interlaboratorial

As amostras de lama foram submetidas à análise química em três laboratórios comerciais, com o intuito de realizar um estudo interlaboratorial para a estimativa da incerteza e tratamento estatístico para a padronização secundária do material. A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos nos diferentes laboratórios com seus respectivos desvios padrão, médias e coeficientes de variação (RSD%).

Tabela 7- Resultados obtidos para elementos maiores (valores em %wt) e seus respectivos coeficientes de variação, desvios padrão e média.

Amostra	Lab	Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO(%)	NaO(%)	P.F.(%)
<u>LV-BN</u>	1	37,0	18,0	21,5	2,7	0,5	11,2	9,8
	2	35,2	19,7	22,0	2,6	0,5	10,9	8,9
	3	35,9	18,4	22,3	2,7	0,5	<LD	7,7
Média		36,1	18,7	21,9	2,7	0,5	11,0	8,8
D. P.		0,90	0,86	0,39	0,1	0,02	0,23	1,03
RSD (%)		2,5	4,6	1,8	1,9	4,0	2,1	11,7
<u>LV-BNC</u>	1	26,4	22,3	20,7	5,8	1,0	11,4	9,7
	2	26,4	21,0	22,5	6,1	0,9	12,31	9,0
	3	27,6	19,9	22,8	6,4	0,9	>LD	8,3
Média		26,8	21,1	22,0	6,1	0,9	11,9	9,0
D. P.		0,7	1,2	1,2	0,3	0,1	0,6	0,7
RSD (%)		2,6	5,7	5,2	5,1	5,6	5,4	8,0
<u>LV-BC</u>	1	31,7	20,4	19,3	6,4	1,2	10,8	9,7
	2	29,8	20,1	19,7	6,6	1,1	11,5	8,2
	3	31,4	19,4	20,4	7,0	1,2	<LD	7,4
Média		31,0	20,0	19,8	6,7	1,2	11,2	8,4
D. P.		1,0	0,5	0,6	0,32	0,03	0,5	1,2
RSD (%)		3,2	2,5	2,9	4,9	2,7	4,38	13,6
<u>LV-BCBA-TOPO</u>	1	18,1	24,0	25,0	4,73	1,2	14,5	11,0
	2	17,2	26,8	26,6	4,53	1,1	15,7	9,4
	3	18,4	25,1	26,6	5,42	1,2	>LD	8,5
Média		17,9	25,3	26,1	4,89	1,2	15,1	9,6
D. P.		0,6	1,4	0,9	0,5	0,03	0,9	1,3
RSD (%)		3,4	5,6	3,5	9,5	2,6	5,62	13,3
<u>LV-BCBA-BASE</u>	1	16,2	29,1	23,8	4,8	1,2	13,7	9,4
	2	15,5	26,7	26,2	4,8	1,2	15,4	9,2
	3	16,7	25,5	26,9	5,2	1,2	>LD	8,3
Média		16,1	27,12	25,7	4,9	1,17	14,5	9,0
D. P.		0,6	1,8	1,6	0,2	0,03	1,2	0,6
RSD (%)		3,8	6,7	6,4	3,94	2,47	8,2	6,4
<u>LV-BA-TOPO</u>	1	6,6	29,3	29,8	3,91	0,53	17,7	10,4
	2	6,1	31,7	30,48	3,83	0,51	18,89	9,6
	3	6,4	30,5	31,41	4,1	0,53	>LD	8,5
Média		6,3	30,5	30,56	3,95	0,5	18,3	9,5
D. P.		0,3	1,2	0,8	0,1	0,01	0,84	0,9
RSD (%)		4,0	3,9	2,6	3,5	2,2	4,6	9,8
<u>LV-BA-BASE</u>	1	8,3	28,8	29,2	3,9	0,6	17,5	11,9
	2	7,2	30,8	30,1	3,5	0,5	18,3	9,8
	3	8,0	29,4	30,7	3,9	0,6	>LD	8,5
Média		7,8	29,6	30,0	3,8	0,6	17,91	10,1
D. P.		0,6	1,0	0,8	0,2	0,02	0,6	1,7
RSD (%)		7,7	3,4	2,5	6,1	2,8	3,2	16,9

Nota: (<*) valores inferiores ao limite de detecção pelo método de análise; P.F.: Perda ao fogo.

O desvio padrão relativo (do inglês *relative standard deviation*) classifica a qualidade e precisão de um determinado grupo de dados. As faixas são divididas em: ótimo até 5%, bom até 10% e ruim >10%.

Os dados obtidos a partir da validação interlaboratorial mostram que todos os desvios relativos estão abaixo de 10% para os analitos estudados e somente para a medida de perda ao fogo pode-se notar valores acima de 10%. O que já era esperado, visto que tal medida pode

inserir até 20% de erro, por se tratar de uma medida gravimétrica, que muito dependente da habilidade do operador, condições ambientais e do forno. É importante ressaltar que a medida de perda ao fogo é realizada para a determinação de voláteis (água de constituição, hidroxilas, carbonatos e matéria orgânica) permitindo avaliar a porcentagem dos argilominerais bem como os hidróxidos de ferro e alumínio presentes em cada horizonte. Pode-se observar que as amostras derivadas das litologias mais profundas como BCBA e BA, apresentaram teores mais altos. O que é típico desses horizontes, que são ricos em caulinita, convertida em sodalita durante o processo de refino.

5.3 CURVAS DE CALIBRAÇÃO – WDXRF

Os critérios utilizados para selecionar as melhores curvas de calibração foram com base nos parâmetros estatísticos organizados em: coeficiente linear (D), coeficiente angular (E), fator erro (K) e índice de correlação a nenhum erro (RMS). É importante ressaltar que a melhor correção é escolhida por um conjunto de fatores, que envolvem os parâmetros estatísticos e o valor reproduzido de cada padrão após cada correção.

5.3.1 Aplicação de Bauxita

Para a aplicação de bauxita, os canais de cada analito tiveram os efeitos de matriz corrigidos por tentativa e erro pelos métodos: parâmetros fundamentais ou coeficiente empírico. Tentativas foram feitas para corrigir os efeitos da matriz com o modelo empírico e teórico com base na concentração que produziu calibração aceitável. A eficiência da correção é visualizada através dos parâmetros estatísticos logo mais citados.

A Tabela 8 apresenta os índices estatísticos para as correções com ambos os métodos, mostrando que os parâmetros não apresentaram diferenças significativas. As faixas ótimas atribuídas a cada índice são: D e RMS, que devem apresentar-se próximo a zero; E e K devem ser maior e próximo de zero respectivamente. A curva ótima é aquela com menor diferença por mínimos quadrados, isto é: menor diferença entre o valor de referência do padrão (valor esperado) com o estimado, tal como mostrado na Tabela 9. Os efeitos da matriz foram corrigidos pelo modelo clássico (C.E.) em todos os canais usando coeficientes empíricos, mais especificamente alfas baseados na taxa de contagem. Tal modelo apresentou bons parâmetros estatísticos além de boa reprodutibilidade quanto a concentração dos padrões.

Tabela 8- Parâmetros estatísticos dos métodos parâmetros fundamentais e coeficiente empírico na aplicação bauxita.

Analitos	Modelo	Parâmetros estatísticos			
		Coefficiente linear (D)	Coefficiente angular (E)	Fator erro relativo (K)	Índice de correlação (RMS)
<u>Al₂O₃</u>	<i>P.F.</i>	1,3993	0,5025	0,0365	0,2601
	<i>C.E.</i>	3,1441	0,4156	0,0397	0,2831
<u>SiO₂</u>	<i>P.F.</i>	0,0557	0,7237	0,0222	0,0530
	<i>C.E.</i>	0,0507	0,5808	0,0241	0,0578
<u>Fe₂O₃</u>	<i>P.F.</i>	0,1748	1,3047	0,0325	0,1080
	<i>C.E.</i>	-0,1026	0,3310	0,0125	0,0404
<u>TiO₂</u>	<i>P.F.</i>	0,0299	0,9222	0,0131	0,0161
	<i>C.E.</i>	0,0228	0,3472	0,0132	0,0165
<u>ZrO₂</u>	<i>P.F.</i>	0,0033	0,0968	0,0104	0,0049
	<i>C.E.</i>	0,0056	0,0055	0,0077	0,0038

*P.F.:parâmetros fundamentais; C.E.:coeficiente empírico

Tabela 9- Concentração esperada e estimada dos padrões de bauxita com correção de matriz pelo modelo empírico.

Padrão	Al ₂ O ₃ (wt%)		Fe ₂ O ₃ (wt%)		SiO ₂ (wt%)		TiO ₂ (wt%)		ZrO ₂ (wt%)	
	<i>C.R.</i>	<i>C.E.</i>	<i>C.R.</i>	<i>C.E.</i>	<i>C.R.</i>	<i>C.E.</i>	<i>C.R.</i>	<i>C.E.</i>	<i>C.R.</i>	<i>C.E.</i>
<u>BXPA-1</u>	52,8	53,1	12,8	12,8	4,93	5,01	1,42	1,45	0,066	0,066
<u>BXPA-2</u>	55,4	55,4	9,2	9,2	4,91	4,87	1,35	1,35	0,073	0,071
<u>BXPA-3</u>	53,7	53,8	11,6	11,6	4,19	4,17	1,92	1,91	0,210	0,205
<u>BXPA-4</u>	53,7	57,3	6,9	6,9	4,65	4,65	1,31	1,31	0,160	0,163
<u>BXMG-1</u>	50,1	49,8	17,4	17,4	3,10	3,12	2,11	2,10	0,029	0,032
<u>BXMG-2</u>	50,4	50,0	13,7	13,8	6,36	6,26	1,64	1,63	0,042	0,040
<u>BXMG-3</u>	37,9	38,0	35,3	35,3	2,29	2,29	2,01	2,01	0,050	0,050
<u>BXMG-4</u>	50,4	50,6	9,9	9,9	9,5	9,54	1,78	1,79	0,240	0,245
<u>BXMG-5</u>	50,5	50,6	9,2	9,2	10,7	10,71	1,28	1,29	0,250	0,250
<u>BXGO-1</u>	60,7	60,7	4,6	4,6	0,63	0,63	0,46	0,46	-	-
<u>BXSP-1</u>	50,1	50,0	6,7	6,7	14,7	14,69	1,24	1,23	0,150	0,146

*C.R.:Concentração de referência; C.O.:Concentração estimada

Para demonstrar uma calibração final, a Figura 25 apresenta as típicas curvas de calibração dos elementos de interesse obtidas e seus respectivos R² (coeficiente de correlação) e equação da reta. Os coeficientes de correlação obtidos para os canais apresentados mostram boa linearidade e ótima correlação entre os pontos.

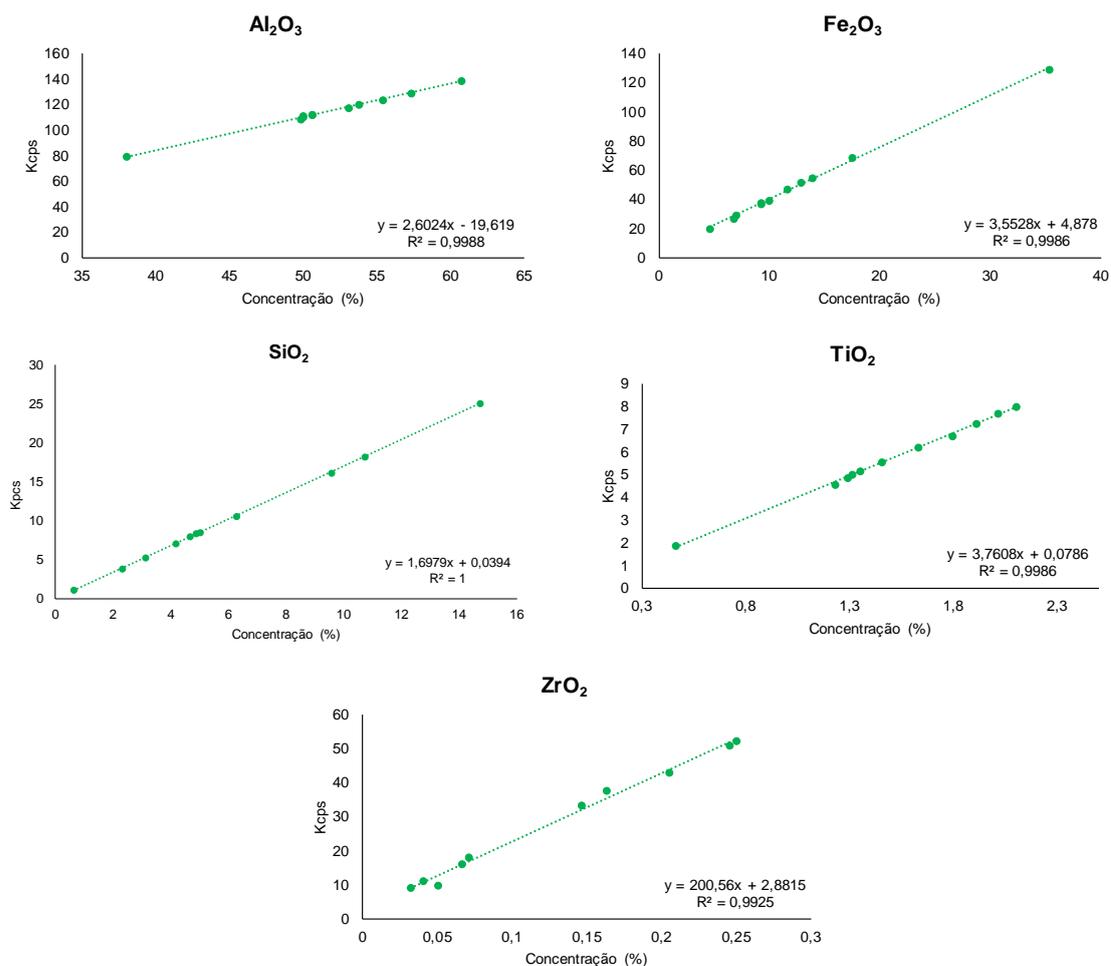


Figura 25- Curvas de calibração para os elementos de interesse na aplicação de bauxita.

5.3.2 Aplicação de Lama Vermelha

A eficiência da correção para a aplicação de lama vermelha é visualizada através dos parâmetros estatísticos citados na Tabela 10. Os canais de cada analito tiveram os efeitos de matriz corrigidos pelo método do coeficiente empírico, após testes com ambos os métodos disponíveis (modelo teórico e clássico).

Sabendo-se a faixa ótima para cada índice (ver seção 5.3.2), a Tabela 10 apresenta os índices estatísticos para as correções com ambos os métodos. Onde nota-se que os parâmetros não tiveram diferença significativa entre si, no entanto o modelo teórico apresentou melhor resposta, onde a definição da escolha foi a comparação do valor de referência do padrão com o estimado mostrado na Tabela 11. As concentrações obtidas mostraram-se muito próximas das de referência utilizando o modelo empírico.

Os efeitos da matriz foram corrigidos pelo modelo clássico (C.E.) em todos os canais usando coeficientes empíricos, mais especificamente alfas baseados na taxa de contagem. Tal

modelo apresentou bons parâmetros estatísticos além de boa reprodutibilidade quanto a concentração dos padrões.

Tabela 10- Parâmetros estatísticos dos métodos parâmetros fundamentais e coeficiente empírico na aplicação lama vermelha.

Analitos	Modelo	Parâmetros estatísticos			
		Coeficiente linear (D)	Coeficiente angular (E)	Fator erro relativo (K)	Índice de correlação (RMS)
<u>Al₂O₃</u>	<i>P.F.</i>	0,6758	0,5131	0,0495	0,2505
	<i>C.E.</i>	-2,0529	0,5984	0,0514	0,2727
<u>SiO₂</u>	<i>P.F.</i>	1,2278	0,7194	0,1313	0,6526
	<i>C.E.</i>	1,9487	0,8368	0,1231	0,6054
<u>Fe₂O₃</u>	<i>P.F.</i>	-0,0174	1,5492	0,0745	0,3660
	<i>C.E.</i>	-0,0444	0,4253	0,0848	0,3920
<u>CaO</u>	<i>P.F.</i>	-0,0023	0,3867	0,0192	0,0202
	<i>C.E.</i>	-0,0269	0,0794	0,0183	0,0190
<u>Na₂O</u>	<i>P.F.</i>	-0,7447	0,9969	0,0793	0,3000
	<i>C.E.</i>	1,0889	1,3491	0,0817	0,3108
<u>TiO₂</u>	<i>P.F.</i>	0,3013	0,8419	0,0777	0,1721
	<i>C.E.</i>	0,2746	0,4506	0,0924	0,2050

Tabela 11- Concentração esperada e obtida dos padrões de lama vermelha.

Padrão	Al ₂ O ₃ (wt%)		Fe ₂ O ₃ (wt%)		SiO ₂ (wt%)		TiO ₂ (wt%)		CaO(wt%)		Na ₂ O(wt%)	
	<i>C.R.</i>	<i>C.E.</i>	<i>C.R.</i>	<i>C.E.</i>	<i>C.R.</i>	<i>C.E.</i>	<i>C.R.</i>	<i>C.E.</i>	<i>C.R.</i>	<i>C.E.</i>	<i>C.R.</i>	<i>C.E.</i>
<u>LV-BNC</u>	22,0	22,1	26,8	27,2	21,1	20,8	6,10	6,21	0,94	0,92	11,9	12,1
<u>LV-BN</u>	21,9	21,9	36,1	36,1	18,7	18,6	2,66	2,67	0,52	0,53	11,0	11,0
<u>LV-BC</u>	19,8	19,8	31,0	30,7	20,0	20,6	6,65	6,66	1,18	1,19	11,2	11,0
<u>LV-BCBA-TOPO</u>	26,1	25,8	17,9	17,5	25,3	25,4	4,89	3,97	1,15	1,14	15,1	14,9
<u>LV-BCBA-BASE</u>	25,7	25,8	16,1	16,3	27,1	26,4	4,93	4,95	1,17	1,19	14,5	14,9
<u>LV-BA-TOPO</u>	30,6	30,4	6,3	6,3	30,5	30,6	3,95	3,97	0,52	0,52	18,3	18,0
<u>LV-BA-BASE</u>	30,0	30,3	7,8	7,9	29,6	30,0	3,76	3,88	0,55	0,55	17,9	18,0

Nota: C.R.: Concentração de referência; C.E.: Concentração estimada

As linhas de calibração foram obtidas com o software analítico do instrumento usando regressão linear das intensidades versus concentração. Para demonstrar uma calibração final, a Figura 26 apresenta as típicas curvas de calibração dos elementos de interesse obtidas e seus respectivos R² (coeficiente de correlação) e equação da reta. Os coeficientes de correlação obtidos para os canais apresentados mostram boa linearidade e ótima correlação entre os pontos.

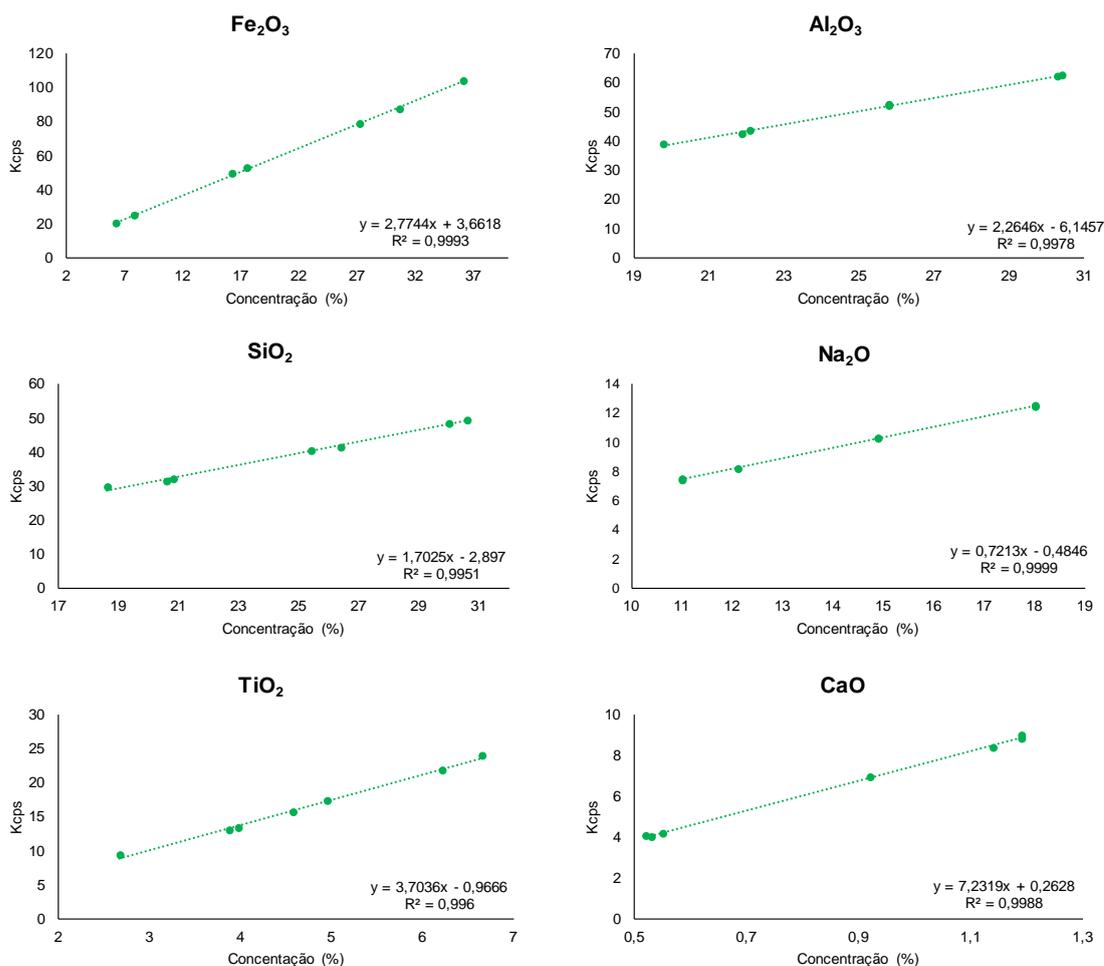


Figura 26- Curvas de calibração para os elementos de interesse na aplicação de lama vermelha.

5.4 DETERMINAÇÃO DE $A_vAl_2O_3$ POR WDXRF

5.4.1 Teores obtidos em bauxitas e lamas vermelhas

Os teores totais obtidos por WDXRF para bauxitas e lamas (sintética e natural) são apresentados nas Tabelas 12. Os teores obtidos para BXPA-3 estão dentro do valor certificado. Assim como para as demais amostras de bauxitas sintéticas. As amostras de lamas vermelhas apresentaram uma concentração mais alta de Fe₂O₃, como já esperado, pois a bauxita ao perder o mineral majoritário (gibbsita) no processo de digestão Bayer, concentra na lama vermelha o segundo mais abundante, no caso a hematita.

Tabela 12- Teores obtidos em bauxitas e lamas sintéticas e naturais por WDXRF.

Amostras	Analitos						
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	CaO	Na_2O
<i>Bauxita</i>							
Gbs50Kln40Hem10	49,3	10,7	18,49	0,21	0,011	-	-
Gbs60Kln20Hem20	47,6	20,4	9,11	0,12	0,008	-	-
Gbs70Kln15Hem15	52,3	15,6	6,93	0,09	0,008	-	-
Gbs80Kln10Hem10	56,4	10,2	4,49	0,07	0,007	-	-
Gbs35Kln35Hem30	36,9	30,1	15,82	0,18	0,010	-	-
BXPA-3	54,03	11,06	4,18	1,93	0,209	-	-
<i>Lama</i>							
Gbs50Kln40Hem10	27,6	17,6	29,8	0,54	-	-	15,9
Gbs60Kln20Hem20	17,4	47,4	19,4	0,45	-	-	10,6
Gbs70Kln15Hem15	17,5	45,8	19,1	0,45	-	-	10,4
Gbs80Kln10Hem10	18,0	45,4	19,2	0,45	-	-	11,1
Gbs35Kln35Hem30	17,1	42,8	21,1	0,46	-	-	10,7
BXPA-3	16,3	43,3	17,1	6,63	-	-	9,03

5.4.2 Balanço de massa por diferença

A Tabela 13 mostra a diferença do teor de Al_2O_3 determinada nas bauxitas e em suas respectivas lamas. Os valores esperados de $AvAl_2O_3$ para as bauxitas sintéticas foram estimados a partir do percentual de gibbsita contido em cada amostra, como mostra a equação 27.

Tabela 13 - Diferença do teor de Al_2O_3 total em bauxita e lama vermelha e teor de $AvAl_2O_3$ esperado para cada amostra.

Código	% Al_2O_3 Bauxita	% Al_2O_3 Lama	% $AvAl_2O_3$ (Diferença)	% $AvAl_2O_3$ Teórico
<u>Gbs50Kln40Hem10</u>	49,3	27,6	21,7	31,79
<u>Gbs60Kln20Hem20</u>	47,6	17,4	30,2	38,16
<u>Gbs70Kln15Hem15</u>	52,3	17,5	34,8	44,51
<u>Gbs80Kln10Hem10</u>	56,4	18,0	38,4	50,87
<u>Gbs35Kln35Hem30</u>	36,9	17,1	19,8	22,26
<u>BXPA-3</u>	54,03	16,3	37,7	49,76±0,31*

*Teor certificado

$$\%AvAl_2O_3 = 0,6436 \cdot \%Gibbsita \quad (27)$$

A diferença entre o teor de entrada (bauxita) e de saída (lama) mostrou-se fora do valor teórico/ou certificado de $AvAl_2O_3$. Ressalta-se que um erro de $\pm 12\%$ entre o teórico e o estimado. Nota-se que está sendo contabilizado mais Al_2O_3 na lama do que o esperado, gerando um erro sistemático para menos no teor final de $AvAl_2O_3$. A Figura 27 apresenta os perfis difratométricos das lamas após a lavagem, mostrando que entre as fases remanescentes não há picos referentes a gibbsita. No entanto, não pode-se descartar a possibilidade de Al_2O_3

residual em outra espécie, como o próprio aluminato de sódio, já que a lavagem não foi monitorada quanto ao teor de Al_2O_3 na água de lavagem.

5.4.3 Balanço de massa por estimativa mineralógica

Um segundo balanço de massas foi testado com o intuito de confrontar o balanço anteriormente discutido. Uma estimativa mineralógica a partir do teor de Al_2O_3 e Na_2O nas lamas foi testado usando as equações 28,29 e 30.

$$\% \text{Sodalita} = 3,7608 \cdot \% \text{Na}_2\text{O}(\text{Lama}) \quad (28)$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3(\text{Sodalita}) = \% \text{Sodalita} \cdot 0,3282 \quad (29)$$

$$\% \text{AvAl}_2\text{O}_3 = \% \text{Al}_2\text{O}_3(\text{Bauxita}) - \% \text{Al}_2\text{O}_3(\text{Sodalita}) \quad (30)$$

Considerando que a sodalita é a única fase com Na_2O , estimou-se o percentual de sodalita a partir da concentração deste – equação 28. Com o teor de sodalita, o percentual de Al_2O_3 nessa fase é encontrado, e então a diferença entre o total e o estimado na sodalita resulta no teor de AvAl_2O_3 (equação 29 e 30). A Tabela 14 mostra os teores teóricos/certificado e obtidos após o balanço de massa por estimativa mineralógica.

Tabela 14- Valores de AvAl_2O_3 estimados pelo balanço mineralógico e seus respectivos teores teóricos.

Código	%Al_2O_3 Bauxita	%Al_2O_3 sodalita	%AvAl_2O_3 estimado	%AvAl_2O_3 Teórico
Gbs50Kln40Hem10	49,3	19,6	29,7	31,79
Gbs60Kln20Hem20	47,6	17,4	34,5	38,16
Gbs70Kln15Hem15	52,3	12,8	39,5	44,51
Gbs80Kln10Hem10	56,4	13,7	42,7	50,87
Gbs35Kln35Hem30	36,9	13,2	23,7	22,26
BXPA-3	54,03	11,1	42,9	49,76±0,31*

Nota-se que AvAl_2O_3 estimada neste balanço é mais próxima dos valores esperados (teórico/certificado), a diferença chegou a $\pm 4\%$, diferente do balanço de massa proposto anteriormente (seção 5.4.2) que apresentou diferença de até 12%. Apesar do resultado está mais próximo do esperado, ainda há um erro sistemático para mais nos resultados de lama vermelha, impactando no teor de estimado AvAl_2O_3 . Nota-se uma melhora significativa utilizando a estimativa mineralógica, mostrando o potencial do método e direcionando o desenvolvimento e otimização deste em futuros estudos.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste estudo, teve-se as seguintes conclusões:

- O estudo da dissolução ácida da sodalita Bayer mostrou potencial de economia quanto ao volume de ácido para 25 mL de HCl para minérios com até 45% $RxSiO_2$ e 20 ml para minérios com até 9% de $RxSiO_2$. Apresentando uma alternativa de economia significativa para indústrias da cadeia produtiva do alumínio. Vale ressaltar que os dados apresentados neste estudo não concluem a otimização do método, sendo necessário estudos complementares quanto a reprodutibilidade.

- Os testes com HNO_3 e H_2SO_4 mostraram que o NaCl não induz com eficácia o efeito do íon comum, limitando a dissolução da sodalita mesmo atingindo o valor de referência em alguns casos, já que a reprodutibilidade da dissolução entre os teores não foi obtida.

- Os padrões secundários de lama vermelha foram produzidos com sucesso dentro do rigor e qualidade analítica necessária, sendo caracterizados quanto a química e física do material. Assim foi possível produzir valores de referência a partir de um programa interlaboratorial para um tipo de material em que não se tem no mercado materiais de referência certificados.

- A curva analítica de bauxita construída a partir de 11 padrões primários de bauxita, foi obtida com sucesso uma vez que os parâmetros estatísticos e figuras de mérito e coeficiente linear estão dentro da faixa ótima.

- A curva analítica de lama vermelha construída a partir de 7 padrões secundários de lama vermelha produzidos nesse trabalho, foi obtida com sucesso uma vez que os parâmetros estatísticos e figuras de mérito e coeficiente linear estão dentro da faixa ótima.

- Quanto a proposta alternativa para determinação de $AvAl_2O_3$ por WDXRF: o balanço de massas por estimativa mineralógica mostrou-se mais eficiente que o balanço por diferença, com resultados mais próximos dos valores teórico/certificado. É válido concluir que a partir desse estudo tem-se novas perspectivas e fôlego para se seguir tentando nessa

proposta alternativa, que tem potencial de inovação.

- Por fim, este estudo deixa contribuições importantes quanto a alternativas metodológicas visando economia, impacto ambiental quanto a resíduos químicos, capacidade analítica e melhoria de metodologias clássicas.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Em função dos resultados obtidos aqui, pensa-se em trabalhos futuros que envolvam: estudo do melhor sal para uso do efeito do íon comum para HNO_3 e H_2SO_4 , assim como, testes com maior variedade de bauxitas para 20 e 25 mL com o HCl.

Da mesma forma sugere-se experimentos para o desenvolvimento da proposta alternativa de determinação de Al_2O_3 via WDXRF, otimizando as etapas experimentais como a de lavagem da lama vermelha.

REFERÊNCIAS

- Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. 2003. Resolução nº 899. *Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos*. Brasília, DF, 29 de maio de 2003.
- Antunes M. L. P. et al. 2012. Bauxita e seu resíduo, caracterização e estudo por microscopia eletrônica. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba. *Anais*. p. 2066 - 2074.
- Authier-Martin M. et al. 2001. The Mineralogy of Bauxite for Producing Smelter-Grade Alumina. *Mineralogy Overview*, Quebec, **5** (8): 36-40.
- Awaji N. 2004. Wavelength dispersive grazing incidence X-ray fluorescence of multilayer thin films. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **59**(8):1133-1139. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2004.02.014>>. Acesso em: 10 out. 2017.
- Barbato Carla N. et al. 2013. Avaliação Estatística das Variáveis que Influenciam a Viscosidade da Polpa de Bauxita do Pará com Alto Teor de SiO₂ Reativa. *Revista Matéria*, Rio de Janeiro, **18** (04):1410-1424.
- Borjesson. 2003. X-ray fluorescence analysis in medical sciences: a review. *Acta Diabetologica*, **40** (1):39-44, jan.
- Bortoleto G. G. 2007. *Desenvolvimento de métodos analíticos usando espectrometria de raios x e quimiometria*. PhD Thesis, Curso de Química, Departamento de Química Analítica, Unicamp, Campinas. 97 p.
- Carvalho A. et al.(ed).1997. *Brazilian bauxites*. São Paulo, Usp, Orstom, 334 p.
- Castanho R. S. 2017. *Qualidade analítica EDXRF e WDXRF para materiais aluminossilicatados sob avaliação da preparação e menor quantidade da amostra*. Trabalho de conclusão de curso, Curso de Química, Faculdade de Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 59 p.
- CETEM. *Certificado de Análise - BXPA-3*. Disponível em: <www.cetem.gov.br/mrc>. Acesso em: 01 jul. 2016.
- Chebotarev V.k. et al. 1998. Prognostication criterion of potential and practical use of analytical reagents in titrimetria of individual substances. *Talanta*, (47):1043-1051.
- Chester H. 2003. *A study of scale formed in the Bayer process*. PhD Thesis, Curso de Philosophy, Loughborough University, Loughborough, 86 p.
- Chierigati A.C. & Pitard F.F. 2012. Fundamentos teóricos da amostragem. In: Chaves A.P. (org.). *Teoria e prática do tratamento de minérios*. 2. ed. rev. e aprim. São Paulo, Oficina de Textos, cap. 7, p. 323-364.
- Cienfuegos F. & Vaitsman D. 2000. *Análise Instrumental*. Rio de Janeiro, Interciência, 606 p.

CITAC. 2002. *Guia EURACHEM/CITAC: determinando a incerteza nas medições analíticas*. 2. ed. [S.l.], Eurachem - Versão Brasileira, 166 p.

Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. 2005. Resolução N° 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF, 18 mar. 2005, p. 58-63.

Constantino V. R. L. et al. 2002. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. *Química Nova*, São Paulo, **25**(3): 490-498.

Criss J W. & Birks L. S. 1968. Calculation Methods for Fluorescent X-Ray Spectrometry. *Analytical Chemistry*, Washington, **40** (7):1080-1086.

Enzweiler J. & Vendemiatto M. A. 2004. Analysis of Sediments and Soils by X-Ray Fluorescence Spectrometry Using Matrix Corrections Based on Fundamental Parameters. *Geostandards and research geoanalytical*, **28** (1):103-112.

Kallithrakas-kontos N. et al. 2016. A robust X-ray fluorescence technique for multielemental analysis of solid samples. *Environmental monitoring and assessment*, **188** (2):188-120. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10661-016-5127-4>>. Acesso em: 09 maio 2016.

Klein C. & Dutrow B. (ed.) 2008. *Manual de ciências dos minerais*. Porto Alegre, Bookman, 703 p.

Kotschoubey B. et al. (ed.). 2005. Caracterização e Gênese dos Depósitos de bauxita da Província Bauxitífera de Paragominas, Noroeste da bacia do Grajaú, Nordeste do Pará/Oeste do Maranhão. In: Marine O. J. & Queiroz T. Ramos B. W. *Caracterização de Depósitos Mineraiis em Distritos Mineiros da Amazônia*. Brasília, DF, DNPM, Cap. 11, p. 691-782.

Krishna A. K., Khanna T. C., Ramamohan K. 2016. Rapid quantitative determination of major and trace elements in silicate rocks and soil employing fused glass disc using wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta, Part B, Hyderabad, India*, **1**(122):165-171.

Luz A.B. & Lins F. A. F. (ed.). 2005. *Rochas & minerais industriais: usos e especificações*. Rio de Janeiro, Cetem/mct, 727 p.

Mejía-Piña K. G., Huerta-Díaz M. A., González-Yajimovich O. 2016. Calibration of handheld X-ray fluorescence (XRF) equipment for optimum determination of elemental concentrations in sediment samples. *Talanta*, **1** (161):359-367.

Melo C. C. A. 2016. *Cristaloquímica da sodalita bayer derivada de bauxitas com alta sílica reativa de Paragominas-PA*. 2016. Ms Dissertation, Curso de Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, 77 p.

Melob C.C.A., Paz S.P.A., Angélica R.S. 2017. Fases sodalita formadas a partir de caulinitas amazônicas sob condições de digestão Bayer. *Revista Matéria*, Rio de Janeiro, **22**(3):12.

Nagata N., Bueno M.I., Peralta-Zamora, Patricio G. 2001. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-x. *Química Nova*, **24** (4):531-539.

Omote J., Kohno H., Toda Katsuhisa. 1995. X-Ray fluorescence analysis utilizing the fundamental parameter method for the determination of the Elemental composition in plant samples. *Analytica Chimica Acta*, **307**: 1:107-126.

Ostap S. 1986. Control of silica in the Bayer process used for alumina production. *Can. Metall., Q.* **25**: 101–106.

Papini C. J. 2003. *Estudo comparativo de métodos de determinação do tamanho de partícula*. PhD Thesis, Curso de Tecnologia Nuclear - Materiais, INPE, São Paulo, 130 f.

Paz S. P. A. 2016. *Desenvolvimento e otimização de métodos de controle de qualidade e de processo de beneficiamento para bauxitas gibbsíticas tipo-Paragominas*. PhD Thesis, Curso de engenharia mineral, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 204 p.

Paz S.P.A., Angélica R.S., Kahn H. 2017a. Optimization of the reactive sílica quantification method applied to Paragominas-type gibbsitic bauxites. *International Journal of Mineral Processing*, **162**:48-57.

Paz S. P. A. et al. 2017b. Synthesis, Rietveld refinement and DSC analysis of Al-goethites to support mineralogical quantification of gibbsitic bauxites. *Journal of Thermal Analysis And Calorimetry*, **128** (2):841-854.

Paz S. P. A., Angélica R. S., Neves R. F. 2010. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. *Química Nova*, **33** (3):579-583.

Pimentel M. F. 1996. Calibração: uma revisão para químicos analíticos. *Química Nova*, **3** (19):269-277.

Radomirovic T. et al. 2013. Crystallization of sodalite particles under Bayer-type conditions. *Hydrometallurgy*, **50**(137):84-91.

Resende A.V. 2002. **Agricultura e qualidade da água**: contaminação da água por nitrato. Planaltina, Ed. EMBRAPA.

Ribeiro D. V., Silva A. M. S., Labrincha J. A. 2012. Estudo das reações alcalis-sílica associadas ao uso da lama vermelha em argamassas colantes e de revestimento. *Cerâmica*, Salvador, v. 5, n. 58, p.90-98.

Rodrigues L. C. & Santana M. A. E. 2008. Determinação do teor de sílica em madeira por espectroscopia de absorção atômica de chama versus espectroscopia no ultravioleta visível. *Ciência Florestal*, Santa Maria, **18** (2):259-264.

Ruan S. et al. 2016. Mechanism and kinetic of gibbsite-seeded sodium aluminosilicate crystallisation from synthetic Bayer liquor. *Hydrometallurgy*, **163**:1-8.

Santos E. S. et al. 2013. Espectrometria de fluorescência de raios-x na determinação de espécies químicas. *Enciclopédia Biosfera*, Goiânia, 9(17):3413-3432.

Santos R. D. et al. 2015. Estudo do tratamento mecanoquímico da bauxita do nordeste do Pará. In: Jornada de Iniciação Científica - CETEM, 16, Rio de Janeiro. *Resumo estendido*. Rio de Janeiro, p. 15 - 21.

Skoog D.A. et al. 2005. *Princípios de análise instrumental*. 8. ed. Porto Alegre, Bookman.

Smith P. 2009. The processing of high sílica bauxites — Review of existing and potential processes. *Hydrometallurgy*, Perth, **98**:162-167.

Uo M., Wada T., Sugiyama T. 2015. Applications of X-ray fluorescence analysis (XRF) to dental and medical specimens. *Japanese Dental Science Review*, Tokyo, 1(51):2-9.

VanGrieken R. E. & Markowicz A. A. 2002. *Handbook of X-Ray Spectrometry*. 2. ed. New York, Marcel Dekker, 985 p.

Vendemiatto M. A. & Enzweiler J. 2003. Robustez e versatilidade na análise de amostras geológicas por fluorescência de raios x. *Geochimica Brasiliensis*, Campinas, **17**(02):75-80.

Viana V. B. & Monteiro M. I. C. 2015. Determinação de sílica total em feldspatos por gravimetria. In: Jornada do Programa de Capacitação Interna – CETEM, 3., Rio de Janeiro. *Anais*. p. 1 - 5.

Whitney D.L. & Evans B. W. 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, **95**:185–187.

Whittington B. I., Flether B. L., Talbot C. 1998. The effect of reaction conditions on the composition of desilication product (DSP) formed under simulated Bayer conditions. *Hydrometallurgy*, **49**:1-22.

Wilis J., Tuner K., Pritchard G. (ed.). 2011. *XRF in the workplace: A guide to practical XRF Spectrometry*. Australia, Panalytical Australia, 250 p.

Younis A. et al. 2016. A simple method for quantitative analysis of elements by WDXRF using variable dilution factors in fusion bead technique for geologic specimens. *X-ray Spectrometry*, **46**(1):69-76.

ANEXOS

ANEXO A – TABELA COM TEORES DE Al_2O_3 NOS ENSAIOS DE DISSOLUÇÃO ÁCIDA PARA 9% DE $RxSiO_2$

Ácido	Medida	1 min		3 min		30 min		60 min	
		<i>Padrão</i>	<i>Modificado</i>	<i>Padrão</i>	<i>Modificado</i>	<i>Padrão</i>	<i>Modificado</i>	<i>Padrão</i>	<i>Modificado</i>
Volume: 30 mL									
HCl	<i>n=1</i>	0,34	0,29	0,34	0,29	0,32	0,25	0,32	0,29
	<i>n=2</i>	0,39	0,29	-	0,32	0,32	0,32	0,32	0,30
	<i>m±σ</i>	0,37±0,05	0,29±0,05	0,34±0,0	0,31±0,03	0,32±0	0,29±	0,32±0	0,30±0,01
HNO ₃	<i>n=1</i>	0,29	0,30	0,32	0,36	0,32	0,25	0,32	0,30
	<i>n=2</i>	0,29	0,30	-	0,36	0,32	0,25	0,32	0,21
	<i>m±σ</i>	0,29±0,0	0,30±0,0	0,32±0	0,36±0,0	0,32±0	0,25±0,0	0,32±0	0,26±0,06
H ₂ SO ₄	<i>n=1</i>	0,30	0,30	0,25	0,30	0,27	0,32	0,29	0,30
	<i>n=2</i>	0,30	0,30	-	0,30	0,29	0,32	0,29	0,30
	<i>m±σ</i>	0,30±0	0,30±0	0,25±0,0	0,30±0	0,28±0,01	0,32±0	0,29±0,0	0,30±0,0
Volume: 25 mL									
HCl	<i>n=1</i>	0,30	0,25	0,29	0,30	0,39	0,27	0,32	0,32
	<i>n=2</i>	0,36	0,18	-	0,27	0,29	0,25	0,32	0,27
	<i>m±σ</i>	0,33±0,04	0,22±0,05	0,29±0,0	0,29±0,02	0,34±0,04	0,26±0,01	0,32±0,0	0,30±0,04
HNO ₃	<i>n=1</i>	0,32	0,21	0,29	0,27	0,29	0,27	0,30	0,27
	<i>n=2</i>	0,32	-	-	0,29	0,30	0,29	0,30	0,29
	<i>m±σ</i>	0,32±0,0	0,21±0,0	0,29±0,0	0,28±0,01	0,30±0,01	0,28±0,01	0,30±0,0	0,28±0,01
H ₂ SO ₄	<i>n=1</i>	0,29	0,30	0,29	0,30	0,29	0,29	0,32	0,29
	<i>n=2</i>	0,29	0,30	-	0,30	0,29	-	0,32	0,29
	<i>m±σ</i>	0,29±0,0	0,30±0,0	0,29±0,0	0,30±0,0	0,29±0,0	0,29±0,0	0,32±0,0	0,29±0,0
Volume: 20 mL									
HCl	<i>n=1</i>	0,36	0,32	0,39	0,36	0,32	0,34	0,32	0,32
	<i>n=2</i>	0,32	0,32	-	0,34	0,30	0,29	0,32	0,32
	<i>m±σ</i>	0,34±0,03	0,32±0,0	0,39±0,0	0,35±0,01	0,31±0,01	0,32±0,04	0,32±0,0	0,32±0,0
HNO ₃	<i>n=1</i>	0,25	0,30	-	0,25	0,30	0,30	0,29	0,29
	<i>n=2</i>	0,29	0,27	-	0,25	0,27	0,30	0,29	0,30
	<i>m±σ</i>	0,27±0,03	0,29±0,02	-	0,25±0,0	0,29±0,02	0,30±0,0	0,29±0,0	0,30±0,01
H ₂ SO ₄	<i>n=1</i>	0,29	0,30	0,30	0,21	0,39	0,20	0,32	0,27
	<i>n=2</i>	-	0,30	-	-	0,29	0,21	0,32	0,29
	<i>m±σ</i>	0,29±0,0	0,30±0,0	0,30	0,21	0,34±0,07	0,21±0,01	0,32±0,0	0,28±0,01

**ANEXO B - TABELA COM TEORES DE Al_2O_3 NOS ENSAIOS DE DISSOLUÇÃO
ÁCIDA PARA 18% DE $RxSiO_2$**

Ácido	Medida	1 min		3 min		30 min		60 min	
		<i>Padrão</i>	<i>Modificado</i>	<i>Padrão</i>	<i>Modificado</i>	<i>Padrão</i>	<i>Modificado</i>	<i>Padrão</i>	<i>Modificado</i>
Volume: 30 mL									
HCl	<i>n=1</i>	0,38	0,28	0,36	0,24	0,31	0,28	0,31	0,28
	<i>n=2</i>	0,38	0,28	-	0,24	0,31	0,28	0,31	0,27
	<i>m±σ</i>	0,38±0	0,28±0	0,36	0,24±0	0,31±0	0,28±0	0,31±0	0,28±0,01
HNO ₃	<i>n=1</i>	0,26	0,32	0,31	0,31	0,31	0,30	0,28	0,27
	<i>n=2</i>	0,30	0,32	-	0,31	0,28	0,30	0,28	0,30
	<i>m±σ</i>	0,28±0,03	0,32±0,0	0,31	0,31±0,0	0,30±0,02	0,30±0,0	0,28±0,0	0,29±0,02
H ₂ SO ₄	<i>n=1</i>	0,27	0,32	0,28	0,31	0,30	0,20	0,31	0,28
	<i>n=2</i>	0,26	0,32	-	0,31	0,31	-	0,31	0,27
	<i>m±σ</i>	0,27±0,01	0,32±0,0	0,28	0,31±0,0	0,31±0,01	0,20	0,31±0,0	0,28±0,01
Volume: 25 mL									
HCl	<i>n=1</i>	0,30	0,29	0,30	0,32	0,31	0,27	0,31	0,31
	<i>n=2</i>	0,31	0,23	-	0,29	0,28	0,29	0,31	0,28
	<i>m±σ</i>	0,31±0,01	0,26±0,04	0,30	0,36±0,05	0,30±0,02	0,28±0,01	0,31±0,0	0,30±0,02
HNO ₃	<i>n=1</i>	0,33	0,31	0,31	0,32	0,33	0,30	0,33	0,28
	<i>n=2</i>	0,33	0,31	-	0,32	0,33	0,30	0,33	0,30
	<i>m±σ</i>	0,33±0,0	0,31±0,0	0,31	0,32±0,0	0,33±0,0	0,30±0,0	0,33±0,0	0,29±0,01
H ₂ SO ₄	<i>n=1</i>	0,32	0,31	0,32	0,24	0,32	0,26	0,32	0,32
	<i>n=2</i>	-	0,31	-	0,24	0,32	0,26	0,32	0,32
	<i>m±σ</i>	0,32	0,31±0,0	0,32	0,24±0,0	0,32±0,0	0,26±0,0	0,32±0,0	0,32±0,0
Volume: 20 mL									
HCl	<i>n=1</i>	0,27	0,34	0,28	0,34	0,28	0,34	0,28	0,30
	<i>n=2</i>	0,26	0,32	-	-	0,28	0,35	0,28	0,32
	<i>m±σ</i>	0,27±0,01	0,33±0,01	0,28	0,34	0,28±0,0	0,35±0,01	0,28±0,0	0,31±0,01
HNO ₃	<i>n=1</i>	0,31	0,30	0,31	0,30	0,28	0,31	0,31	0,30
	<i>n=2</i>	0,36	0,30	-	0,30	0,31	0,31	0,31	0,30
	<i>m±σ</i>	0,34±0,04	0,30±0,0	0,31	0,30±0,0	0,30±0,02	0,31±0,0	0,31±0,0	0,30±0,0
H ₂ SO ₄	<i>n=1</i>	0,33	0,32	0,33	0,25	0,32	0,27	0,33	0,31
	<i>n=2</i>	0,33	0,32	0,33	-	0,32	0,27	0,33	0,31
	<i>m±σ</i>	0,33±0,0	0,32±0,0	0,33±0,0	0,25	0,32±0,0	0,27±0,0	0,33±0,0	0,31±0,0

ANEXO C - TABELA COM TEORES DE Al_2O_3 NOS ENSAIOS DE DISSOLUÇÃO ÁCIDA PARA 45% DE $RxSiO_2$

Ácido	Medida	1 min		3 min		30 min		60 min	
		<i>Padrão</i>	<i>Modificado</i>	<i>Padrão</i>	<i>Modificado</i>	<i>Padrão</i>	<i>Modificado</i>	<i>Padrão</i>	<i>Modificado</i>
Volume: 30 mL									
HCl	<i>n=1</i>	0,31	0,29	0,31	0,29	0,28	0,31	0,31	0,28
	<i>n=2</i>	0,31	0,29	-	0,29	0,31	0,28	0,31	0,28
	<i>m±σ</i>	0,31±0,0	0,29±0,0	0,31	0,29±0,0	0,30±0,02	0,30±0,02	0,31±0,0	0,28±0,0
HNO ₃	<i>n=1</i>	0,31	0,27	0,32	0,29	0,29	0,24	0,31	0,29
	<i>n=2</i>	0,29	0,27	-	0,29	0,30	0,24	0,31	0,29
	<i>m±σ</i>	0,30±0,01	0,27±0,0	0,32	0,29±0,0	0,30±0,01	0,24±0,0	0,31±0,0	0,29±0,0
H ₂ SO ₄	<i>n=1</i>	0,31	0,29	0,31	0,28	0,30	0,30	0,27	0,27
	<i>n=2</i>	0,32	0,29	-	0,28	0,31	0,30	0,27	0,27
	<i>m±σ</i>	0,32±0,01	0,29±0,0	0,31	0,28±0,0	0,31±0,01	0,30±0,0	0,27±0,0	0,27±0,0
Volume: 25 mL									
HCl	<i>n=1</i>	0,28	0,28	0,31	0,28	0,33	0,29	0,31	0,28
	<i>n=2</i>	0,30	0,28	-	0,28	0,30	0,29	0,31	0,28
	<i>m±σ</i>	0,29±0,01	0,28±0,0	0,31	0,28±0,0	0,32±0,02	0,29±0,0	0,31±0,0	0,28±0,0
HNO ₃	<i>n=1</i>	0,31	0,23	0,31	0,29	0,34	0,29	0,29	0,29
	<i>n=2</i>	0,31	0,23	-	0,29	0,29	0,28	0,29	0,29
	<i>m±σ</i>	0,31±0,0	0,23±0,0	0,31	0,29±0,0	0,32±0,04	0,29±0,01	0,29±0,0	0,29±0,0
H ₂ SO ₄	<i>n=1</i>	0,32	0,26	0,32	0,27	0,32	0,28	0,31	0,25
	<i>n=2</i>	0,31	0,26	-	-	0,30	0,28	0,31	0,25
	<i>m±σ</i>	0,32±0,01	0,26±0,0	0,32	0,27	0,31±0,01	0,28±0,0	0,31±0,0	0,25±0,0
Volume: 20 mL									
HCl	<i>n=1</i>	0,26	0,29	0,28	0,28	0,30	0,28	0,33	0,28
	<i>n=2</i>	0,32	0,29	-	0,28	0,30	0,28	0,33	0,29
	<i>m±σ</i>	0,29±0,04	0,29±0,0	0,28	0,28±0,0	0,30±0,0	0,28±0,0	0,33±0,0	0,29±0,01
HNO ₃	<i>n=1</i>	0,31	0,26	0,27	0,28	0,30	0,31	0,29	0,30
	<i>n=2</i>	0,26	0,26	-	0,27	0,27	0,31	0,29	0,30
	<i>m±σ</i>	0,29±0,04	0,26±0,0	0,27	0,28±0,01	0,29±0,02	0,31±0,0	0,29±0,0	0,30±0,0
H ₂ SO ₄	<i>n=1</i>	0,34	0,31	0,30	0,25	0,36	0,26	0,31	0,28
	<i>n=2</i>	0,28	0,31	-	0,25	0,33	0,26	0,31	0,28
	<i>m±σ</i>	0,31±0,04	0,31±0,0	0,30	0,25±0,0	0,35±0,02	0,26±0,0	0,31±0,0	0,28±0,0

