



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



TRABALHO DE LICENCIATURA

ANÁLISE QUANTITATIVA DA ILMENITE EXTRAÍDA EM MOMA-NAMPULA EM TERMOS DE TEORES DE TiO_2 , Fe_2O_3 , Th, U E Cr_2O_3



Autor: Roberto Bernardo Jane

MAPUTO, 24 DE JUNHO DE 2014



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

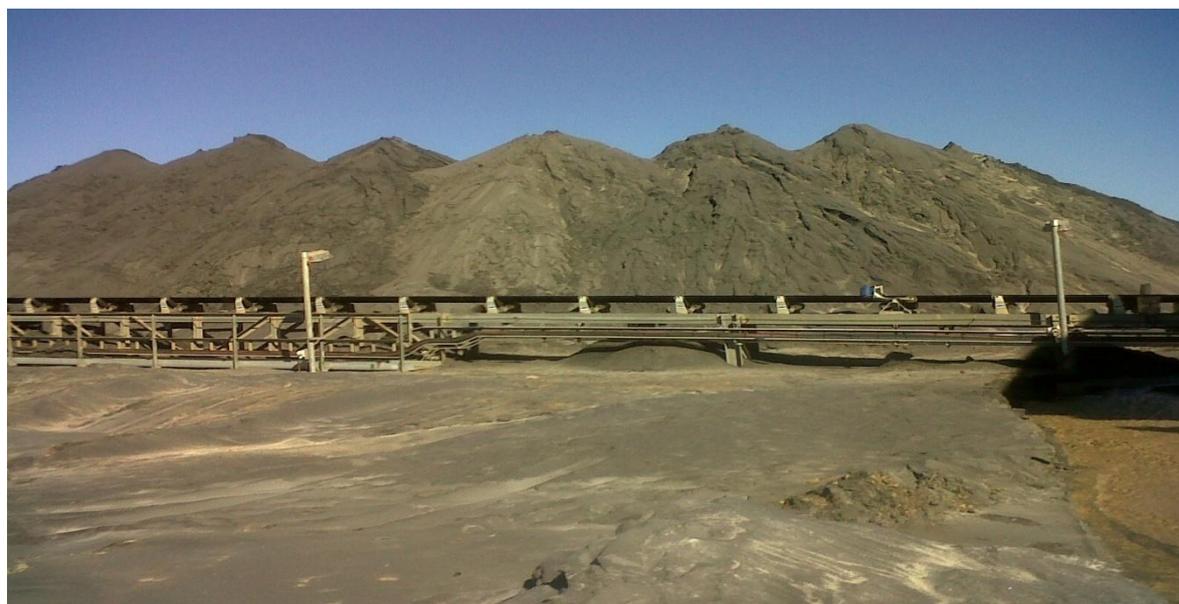
FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



TRABALHO DE LICENCIATURA

**ANÁLISE QUANTITATIVA DA ILMENITE EXTRAÍDA EM MOMA-
NAMPULA EM TERMOS DE TEORES DE TiO_2 , Fe_2O_3 , Th, U E Cr_2O_3**



Autor: Roberto Bernardo Jane

Supervisora: dra. Eulália Uaila

Co-supervisora (UEM): dra. Noor Jehan Gulamussen

Co-supervisor (Kenmare): dr. Lúcio Nhamundo

MAPUTO, 24 DE JUNHO DE 2014

DEDICATÓRIA

À minha família que se fez companheira em todos os momentos da minha vida.

“O Mestre na arte da vida faz pouca distinção entre o seu trabalho e o seu lazer, entre a sua mente e o seu corpo, entre a sua educação e a sua recreação, entre o seu amor e a sua religião. Ele dificilmente sabe distinguir um corpo do outro. Ele simplesmente persegue sua visão de excelência em tudo que faz, deixando para os outros a decisão de saber se está trabalhando ou se divertindo. Ele acha que está sempre fazendo as duas coisas simultaneamente”.

Texto budista

AGRADECIMENTOS

- ✚ A Deus que me deu vida, força e saúde para poder estudar.
- ✚ O meu especial agradecimento vai à dra. Eulália Uaila (UEM), pela orientação, críticas e pelas sugestões para o presente trabalho.
- ✚ A dra. Noor Jehan Gulamussen vai o meu agradecimento pela orientação, simpatia, paciência ajuda e sugestões para o trabalho.
- ✚ Ao dr. Lúcio Nhamundo (*Kenmare*) vai o meu imenso agradecimento concernente ao acompanhamento, ensinamentos, críticas e sugestões que constituíram a etapa mãe deste trabalho.
- ✚ O meu muitíssimo obrigado vai para dra. Edna Celina Chichango pela incansável ajuda no que se refere a interpretação das técnicas de “XRF”.
- ✚ Um obrigado especial vai à directora do laboratório da *Kenmare* Daleen Wohler pela disponibilidade que me deu para o uso dos recursos da empresa.
- ✚ Ao dr. Evaristo pelas críticas e sugestões de carácter organizativo.
- ✚ Aos meus colegas de profissão pelas sugestões e acompanhamento nas análises.
- ✚ Aos colegas da faculdade dr. Bregueje, Claudette e outros companheiros desta nobre missão não mencionados em momentos académicos.
- ✚ O meu incansável agradecimento vai aos meus pais Bernardo Jane e Ilda Fumbeco pela educação, amor e amizade.
- ✚ Aos meus irmãos, tios e primos pelo apoio moral e financeiro.

Os meus agradecimentos vão também a todos os que, directa ou indirectamente, me ajudaram para alcançar os meus objectivos mesmo diante das dificuldades que passei.

DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA

Declaro por minha honra que o presente trabalho foi realizado por mim com base nas pesquisas bibliográficas e trabalhos laboratoriais a que se faz referência ao longo deste trabalho.

Roberto Bernardo Jane

(Roberto Bernardo Jane)

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

Siglas e Símbolos	Significado
“ED-XRF”	Fluorescência de raios-X – Energia dispersiva
Gpa	Unidade da pressão no sistema internacional
ICP-MS	Plasma indutivamente acoplado - Espectrometria de massa
IFP	Produto Final da Ilmenite
K	Unidade da temperatura no sistema internacional
keV	Quiloelectrosvoltes
kJ	Quilojoule
kV	Unidade da energia dos elementos no espectrofotómetro
LST	Heteropolitungstato de lítio
MP	Mineral Pesado
MR	Material de referência
“MSDS”	Folha de dados de segurança do material
“MRF”	Alimentação do material magnético do calcinador
NC	Número de coordenação
“NMRF”	Alimentação do material não magnético do calcinador
OL	Não incluído no tratamento estatístico
ppm	Unidade da concentração
RI	Raio iónico
%RSD	Desvio padrão relativo percentual
t	T de “student”
“XRF”	Fluorescência de raios-X
“WD-XRF”	Fluorescência de raios-X – comprimento de onda dispersivo
λ	Comprimento de onda

RESUMO

No presente trabalho fez-se a avaliação dos principais derivados da ilmenite em termos de teores de TiO_2 e Fe_2O_3 como elementos maiores assim como de Th, U e Cr_2O_3 como principais contaminantes controlados pelo cliente, processados e exportados pela concessionária *Kenmare* durante os meses de Novembro e Dezembro de 2012.

Aplicou-se a técnica de “XRF” para a determinação do TiO_2 , Fe_2O_3 , Th, U e Cr_2O_3 (método principal) e a titulação redox (método auxiliar) para determinação de Fe nos diferentes estados de oxidação em que se encontra nas diferentes amostras dos produtos finais.

As amostras foram disponibilizadas pelo departamento de marketing e analisadas no laboratório da *Kenmare*. A colheita das amostras foi feita de forma automatizada num ponto de amostragem ao longo do tapete rolante que transporta até ao navio.

A exactidão para as determinações dos teores de TiO_2 , Fe_2O_3 e Cr_2O_3 por “XRF” usando o MR SARM 59 foi muito boa com valores de %Er variando de 0,00 a 0,28. A precisão da técnica de “XRF” revelou-se boa com %RSD variando de 0,01 a 10,31 para todas as amostras.

Foram analisadas três amostras dos produtos finais e comparou-se os resultados obtidos com os padrões de verificação de qualidade para MP (MSDS), onde se verificou que todas as espécies de interesse analisadas se encontravam dentro dos limites da especificação.

ÍNDICE DE CONTEÚDOS

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	OBJECTIVOS.....	2
2.1.	Geral.....	2
2.2.	Específicos.....	2
3.	METODOLOGIA DO TRABALHO	3
3.1.	Revisão bibliográfica	3
3.2.	Parte experimental.....	3
3.3.	Apresentação e tratamento estatístico dos resultados	3
3.4.	Elaboração do relatório	3
4.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
4.1.	Minerais pesados (MP)	4
4.2.	Processo de formação dos MP (geoquímica dos minerais).....	4
4.2.1.	Minerais do manto superior.....	6
4.3.	Processo de separação dos MP a seco na indústria	7
4.4.	Ocorrência dos MP em Moçambique.....	8
4.5.	Enquadramento geológico do distrito de Moma	9
4.5.1.	Topografia da mina onde foi extraído o MP em estudo.....	10
4.5.2.	Clima geral da região de Moma-topuito.....	10
4.5.3.	Geologia geral da região de topuito.....	11
4.6.	Ilmenite	11
4.6.1.	Propriedades físicas e especificação química da ilmenite.....	12
4.6.2.	Paragenese	13
4.6.3.	Classificação mineralógica da ilmenite	13
4.6.4.	Espécies maiores na ilmenite.....	13
4.6.4.1.	Titânio (Ti).....	13
4.6.4.2.	Ferro (Fe).....	17
4.7.	Espécies químicas contaminantes da ilmenite	19

4.8.	Técnicas de análise dos MP	21
4.9.	Espectrometria por fluorescência de raios - X	21
4.10.	Volumetria redox	23
5.	PARTE EXPERIMENTAL	24
5.1.	Equipamentos, materiais e reagentes	24
5.2.	Amostragem.....	26
5.3.	Preparação das amostras.....	27
5.3.1.	Procedimentos das análises pela técnica de “XRF”	27
5.3.2.	Preparação das amostras para análise por titulação (ataque da amostra).....	28
6.	APRESENTAÇÃO E TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS.....	29
6.1.	Material de referência	32
6.2.	Resultados das amostras.....	33
6.3.	Teste t para comparação de uma média experimental com um valor conhecido.....	34
7.	DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS.....	35
7.1.	Resultados da técnica de “XRF”.....	35
7.2.	Resultados da titulação.....	36
8.	CONCLUSÕES	37
9.	RECOMENDAÇÕES	38
	BIBLIOGRAFIA.....	39

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Pares iônicos que frequentemente se substituem nos minerais	5
Tabela 2: Composição química média da ilmenite que ocorre em Moçambique	9
Tabela 3: Propriedades físicas da ilmenite.....	12
Tabela 4: Especificação da composição química da ilmenite.	12
Tabela 5: Propriedades físico-químicas do Ti	14
Tabela 6: Especificação química de matéria-prima para produção dos pigmentos de tintas.	16
Tabela 7: Propriedades físico-químicas do Fe.	18
Tabela 8: Valores certificados do material de referência SARM-59	27
Tabela 9: Resultados da análise do material de referência SARM-59.....	32
Tabela 10: Resultados finais dos teores de Fe_2O_3 , TiO_2 , Th, U e Cr_2O_3 nas amostras do produto 1 (IFP1).. ..	33
Tabela 11: Resultados finais dos teores de Fe_2O_3 , TiO_2 , Th, U e Cr_2O_3 nas amostras do produto 2 (IFP2).. ..	33
Tabela 12: Resultados finais dos teores de Fe_2O_3 , TiO_2 , Th, U e Cr_2O_3 nas amostras do produto 3 (IFP3).. ..	34
Tabela 13: Comparação dos resultados experimentais com os valores certificados do material de referência.....	34

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de obtenção de rutilo, zircão e ilmenite	8
Figura 2: Mapa indicativo da zona onde se encontra o depósito do mineral.....	10

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO I	B
Preparação das soluções para ataque e titulação das amostras	B
ANEXO II	C
Curvas de calibração para as espécies químicas analisadas	C
Figura A1: Curva de calibração do Fe_2O_3	C
Figura A2: Curva de calibração do TiO_2	C
Figura A3: Curva de calibração do U	D
Figura A4: Curva de calibração do Th	D
Figura A5: Curva de calibração do Cr_2O_3	E
ANEXO III	F
Tabela anexo 1: Padrões para curva de calibração	F
ANEXO IV	G
Tabela anexo 2: Resultados de “XRF” do material de referência	G
Tabela anexo 3: Resultados de “XRF” das amostras do produto 1	G
Tabela anexo 4: Resultados de “XRF” das amostras do produto 2	G
Tabela anexo 5: Resultados de “XRF” das amostras do produto 3	H
Tabela anexo 6: Resultados do ferro das amostras do produto 1	H
Tabela anexo 7: Resultados do ferro das amostras do produto 2	H
Tabela anexo 8: Resultados do ferro das amostras do produto 3	I

1. INTRODUÇÃO

A *Kenmare* com centro das suas operações em Moçambique, é uma companhia Irlandesa com sede em Dublin, dedica-se à extracção, separação e exportação de minerais pesados-MP tais como: rutilo com 93,0-98,0% de TiO_2 , zircão com 65,0-66,8% de $\text{ZrO}_2+\text{HfO}_2$ e ilmenite com 50,0-58,0% de TiO_2 , sendo que este último é o mais abundante no depósito (com cerca de 95% da massa total concentrada de MP extraído, que culmina com a obtenção das formas derivadas da Ilmenite Produto Final 1-IFP1, Ilmenite Produto Final 2-IFP2, Ilmenite Produto Final 3/Alimentador do Material Magnético do Calcinador 3-IFP3/MRF e Ilmenite Produto Final 4/Alimentador do Material não Magnético do Calcinador-IFP4/NMRF depois da sua separação).

A ilmenite é um dos minerais pesados que encontra a sua aplicação no fornecimento de matéria-prima para obtenção de titânio, que por sua vez é usado para produção de pigmentos sintéticos de tintas, e pode ser usado em outras indústrias tais como: navais, aeronáuticas, artilharias e biomédicas, dependendo da sua pureza.

Os mercados a que se destinam os produtos finais são: China, Índia, Inglaterra, Alemanha, Itália, EUA, entre outros países.

O distrito de Moma localiza-se na região norte de Moçambique, na província de Nampula a 2400 km de Maputo e a 250 km da cidade de Nampula. A área de estudo topográfico é uma área onde muitas características topográficas estão alinhadas paralelamente à linha costeira. De forma geral, a área onde se encontra o depósito mineiro tem uma elevação média de aproximadamente 12 a 15m do nível médio do mar (MINISTÉRIO DE ADMINISTRAÇÃO ESTATAL, 2005; COASTAL & ENVIRONMENTAL, 2012).

A técnica de “XRF” é uma técnica muito usada em razão da sua simplicidade, rapidez e em grande parte por ser um método não destrutivo, que permite análises da composição de minerais, rochas assim como solos, sem necessidade de submeter as amostras a diversas reacções como é o exemplo da complexação (MOROS *et al.*, 2010).

Partindo do contexto acima descrito, surge o tema deste trabalho e a escolha da técnica de “XRF” como principal para o alcance dos objectivos traçados.

2. OBJECTIVOS

2.1. Geral

- ✓ Avaliação quantitativa da ilmenite extraída do depósito mineiro de Moma-Nampula.

2.2. Específicos

- ✓ Determinar os teores de TiO_2 , Fe_2O_3 , Th, U e Cr_2O_3 no material de referência e nas amostras pela técnica de “XRF”;
- ✓ Comparar os teores das espécies obtidas experimentalmente no material de referência, com os valores certificados para a validação dos resultados obtidos;
- ✓ Determinar os teores de TiO_2 , Fe_2O_3 , Th, U e Cr_2O_3 nas amostras dos produtos finais derivados da ilmenite por “XRF”;
- ✓ Determinar o teor de Fe nas formas de Fe^{2+} e Fe^{3+} por titulação redox nas amostras dos produtos finais derivados da ilmenite e;
- ✓ Comparar os resultados obtidos com os limites permitidos para a avaliação da qualidade do mineral.

3. METODOLOGIA DO TRABALHO

Para o alcance dos objectivos traçados, o presente trabalho foi realizado na base da seguinte metodologia:

3.1. Revisão bibliográfica

A pesquisa bibliográfica consistiu na busca de informação em livros, artigos científicos, manuais e na internet. Esta pesquisa teve como objectivo a familiarização do tema em estudo, com as técnicas a aplicar e com os métodos de validação dos resultados.

3.2. Parte experimental

Esta parte obedeceu seguinte procedimento:

- ✓ Amostragem;
- ✓ Preparação dos materiais, reagentes e das condições indispensáveis para uma análise laboratorial do mineral;
- ✓ Quarteamento das amostras no laboratório para sua preparação;
- ✓ Análise do material de referência e das amostras.

3.3. Apresentação e tratamento estatístico dos resultados

O tratamento dos resultados obedeceu a seguinte ordem:

- ✓ Apresentação dos resultados;
- ✓ Tratamento estatístico dos resultados;
- ✓ Discussão e interpretação dos resultados.

O tratamento estatístico dos resultados foi realizado com o auxílio de um programa informático “software”, aplicado à estatística: Excel 2007 (Microsoft).

3.4. Elaboração do relatório

Para a elaboração do relatório seguiu-se o regulamento dos trabalhos de licenciatura vigente na Faculdade de Ciências da UEM e aplicado no Departamento de Química.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Minerais pesados (MP)

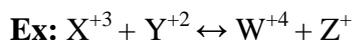
MP correspondem a grãos mineralógicos de areia, provenientes de rochas ígneas e metamórficas, onde ocorrem normalmente de forma acessória, cuja densidade é superior a $2,92\text{g/cm}^3$, isto é, superior à do quartzo ($2,62\text{g/cm}^3$) e à dos feldspatos ($2,56\text{-}2,70\text{g/cm}^3$). Estes minerais ocorrem de forma ínfima. Para a concentração e determinação da abundância relativa (pesquisas dos depósitos pelos geólogos) dos MP no laboratório da *Kenmare* usa-se um líquido muito denso chamado “heter-politungstato de lítio”-LST, com uma densidade de $2,85\pm 0,02\text{g/cm}^3$ a 25°C . Podem ser usados também líquidos como tetrabromoetano ($2,964\text{g/cm}^3$), bromofórmio ($2,890\text{g/cm}^3$), iodeto de metileno ($3,325\text{g/cm}^3$), entre outros. A escolha do líquido para ser usado na separação depende da sua toxicidade e da taxa de recuperação. São exemplos de MP que ocorrem na mina de Moma-topuito os seguintes: ilmenite, leucoxeno, rutilo, zircão, monazite, cromite, cianite, espinélio entre outros (DIAS, 2004).

4.2. Processo de formação dos MP (geoquímica dos minerais)

São vários os factores que influenciam na formação dos minerais tais como (KLEIN & DUTROW, 2012):

(1) Substituição iónica

É o processo pelo qual um ião pode ser parcial ou totalmente substituído por um outro ião mediante as condições de compatibilidade. As substituições decorrentes no retículo cristalino devem manter a neutralidade eléctrica da carga na forma final.



Com a substituição de um ião no retículo cristalino do mineral pode ocorrer ou não a sua alteração. As variáveis que caracterizam a substituição de um ião num cristal são: carga iónica, número de coordenação, raio iónico bem como a diferença de electronegatividade entre os substituintes. A tabela 1 mostra os pares iónicos substituíveis num retículo cristalino.

Tabela 1: Pares iónicos que frequentemente se substituem nos minerais

Ião	RI (Å)	NC	→	Ião	RI (Å)	NC
Al^{3+}	0,39	4	→	Si^{4+}	0,26	4
Ge^{3+}	0,39	4	→	Si^{4+}	0,26	4
Mn^{4+}	0,53	6	→	Fe^{3+}	0,55	6
Ga^{3+}	0,62	6	→	Al^{3+}	0,54	6
Mg^{2+}	0,72	6	→	Fe^{2+}	0,78	6
Hf^{4+}	0,83	8	→	Zr^{4+}	0,92	8
Mn^{2+}	0,98	6	→	Fe^{2+}	0,78	6
Na^+	1,24	8	→	Ca^{2+}	1,12	8
F^-	1,33	6	→	O^{2-}	1,40	6

Os tipos de substituições podem ser:

Substituição parcial-quando se substitui até 50% de um ião no retículo cristalino. Esta substituição não conduz à formação de um outro mineral.

Ex: Óxidos- MTiO_3 onde $\text{M}=\text{X}^{2+}$



ilmenite ilmenite ilmenite

Para este tipo de substituição, o que varia é a proporção molar dos iões que irão ser incorporados no retículo cristalino de modo a não perder se a estrutura do cristal inicial, já que o número de coordenação é o mesmo para os substituintes.

Substituição total-quando um ião é totalmente substituído no retículo cristalino do mineral principal. Aqui há formação de um outro mineral.

Ex: Olivinas - $(\text{X}_2\text{SiO}_4) \rightarrow \text{Mg}_2\text{SiO}_4 \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{SiO}_4$

forsterite faialite

Substituição acoplada-quando ocorre a substituição de um ião menor por um maior. Aqui também ocorre a formação de um outro mineral.

Ex: Plagioclases - $(\text{Ca,Na})(\text{AlSi})_4\text{O}_8 \rightarrow \text{NaAlSiO}_3 \leftrightarrow \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_3$

albite

anortite

Ocorre a substituição iónica quando: a $\Delta r \leq 15\%$; Δz (carga) ≤ 1 ; z/r é favorecida; e a Δ de electronegatividade é pequena.

De salientar que, sejam elementos maiores ou menores todos competem aos lugares do seu tamanho.

(2) Não equivalência nos minerais silicatados

Cada ião que entra no retículo cristalino pode mostrar preferência para um outro local. A sua partição intramineral depende da temperatura de cristalização do mineral e a história subsequente a que será sujeito durante a sua mobilidade na massa do magma.

(3) Compatibilidade dos elementos em rochas ígneas

Para que um elemento seja incorporado numa rocha é necessário que o mesmo seja compatível no lugar onde estiver a concorrer e, é necessário que se observe a condição de coeficiente de partição K, que é a razão entre a concentração de fase sólida e a concentração da fase líquida, mineral/mineral ou ainda fase fundida/fundida (SIAL & MCREATH, 1984).

Quando: $K > 10$ Extremamente Compatível

$10 > K > 2$ Muito Compatível

$2 > K > 1$ Compatível

$1 > K > 0,2$ Pouco Compatível

$0,2 > K$ Incompatível

De acordo com a verificação das condições do coeficiente de partição pode concluir-se que na ilmenite as únicas espécies que podem substituir parcialmente o Fe são: MnO e MgO por causa da sua compatibilidade (tabela 1), por isso, essas não podem ser tidas como contaminantes mas, sim como modificadores do retículo.

4.2.1. Minerais do manto superior

Os MP são formados no magma, que é uma rocha em estado de fusão. A temperatura de fusão do magma varia na ordem de 600 a 1450 °C. O magma é composto por componentes cálcicos-Ca, Fe, Mg e álcalis-Na, K, Al e Ti. Este conjunto de elementos geralmente forma

o grosso da rocha antes da fusão e formação dos minerais e, sendo assim, são tratados como elementos maiores ou principais. No conjunto atrás mencionado existem os chamados formadores do retículo que compõem grupo aniónico (representado por Si). Os grupos modificadores do retículo-Mg, Ca, Fe^{2+} , Na e K. Para além dos grupos atrás mencionados, existem aqueles que possuem um comportamento duplo tais como: Fe^{3+} e Ti^{4+} , que agem na formação do retículo aniónico assim como modificadores do retículo (SIAL & MCREATH, 1984).

4.3. Processo de separação dos MP a seco na indústria

O processo da obtenção dos MP individuais a partir do seu concentrado numa indústria de mineração é feito com base em duas propriedades principais da matéria que são: electrostática que é a capacidade do material conduzir corrente eléctrica quando submetido à acção do campo eléctrico e magnética que é a capacidade do corpo ser atraído quando é magnetizado.

Os separadores magnéticos são usados para separar a ilmenite do resto do concentrado visto ser o constituinte maioritário mais magnético. Durante esse processo, não é possível remover toda a ilmenite presente na matriz do concentrado e sendo assim, a parte restante fica empobrecida em teor de ferro ficando assim menos magnética havendo necessidade de re-alimentar de novo o circuito de separação electrostática para retirar a fracção não condutora como a monazite.

Os MP não magnéticos vão alimentar o circuito de separação electrostática para separar a fracção não condutora (zircão, cianite, quartzo e monazite) da fracção condutora (rutilo e leucóxeno). A fracção não condutora é submetida à separação por gravidade para separar o material mais leve (quartzo e cianite). Depois da separação por gravidade submete-se de novo à separação electrostática para eliminar o remanescente da monazite através de indução da corrente a rolos tendo como produtos nesta fase os rejeitos de quartzo e cianite (ILUKA, 2008).

Abaixo encontram-se esquematizados os processos de separação dos MP.

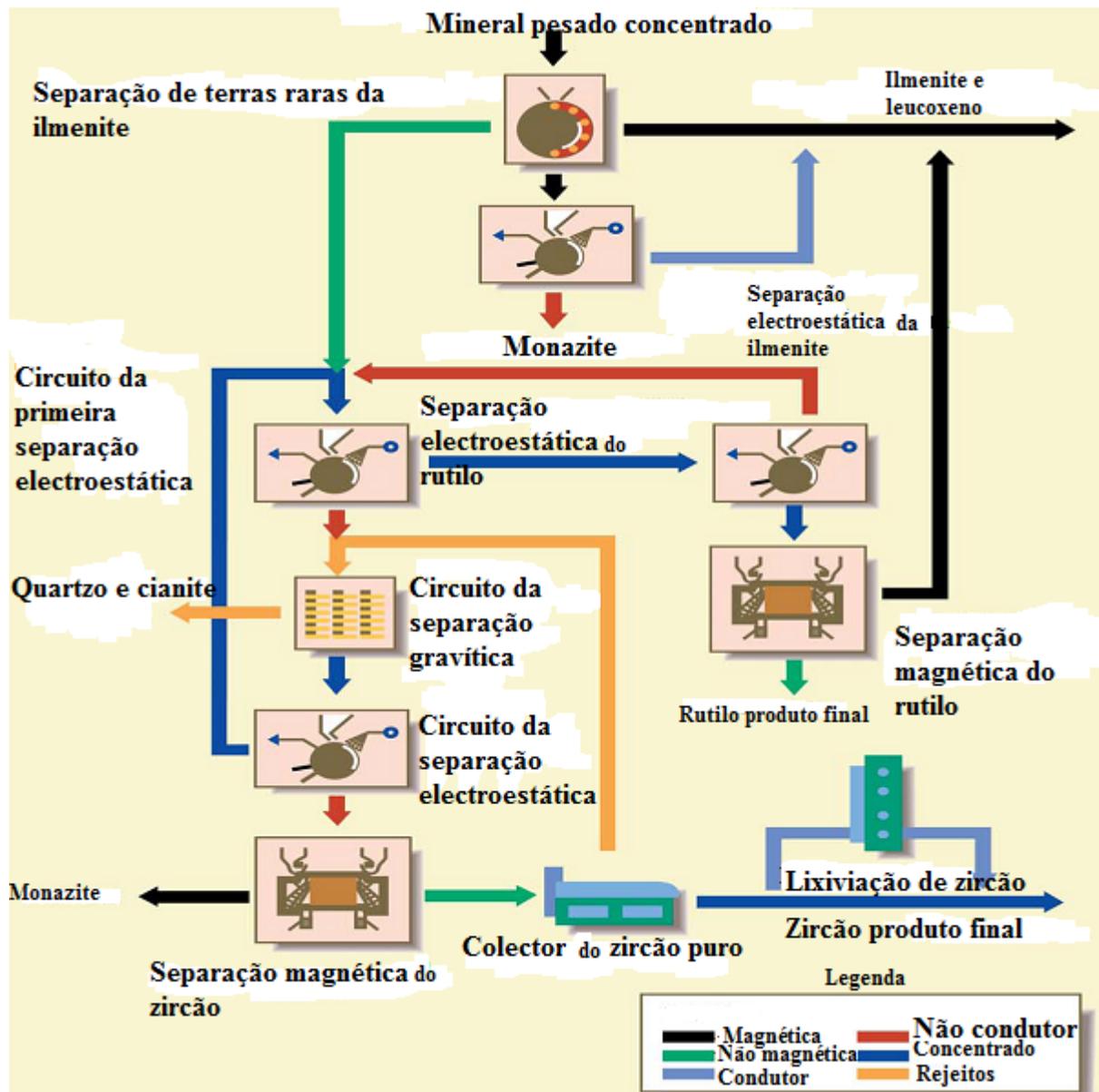


Figura 1: Esquema de obtenção de rutilo, zircão e ilmenite (ILUKA, 2008).

4.4. Ocorrência dos MP em Moçambique

Em Moçambique assim como em qualquer parte do mundo, o MP ilmenite bem como os seus acompanhantes, predominam ao longo da costa e a sua abundância numa determinada região/zona tem como responsável o movimento constante das ondas do mar e ventos que os transportam de um lugar para o outro formando dunas. Segundo pesquisas geológicas, a composição química da ilmenite que ocorre em Moçambique bem como as aéreas da sua predominância encontra-se na tabela 2 (AFONSO & MARQUES, 1998).

Tabela 2: Composição química média da ilmenite que ocorre em Moçambique

Áreas	TiO_2	FeO	Fe_2O_3	Cr_2O_3	P_2O_3	V
Ponta de Ouro	49,67	35,96	13,05	0,22	0,042	0,04
Marracuene	51,16	27,62	17,99	1,04	0,033	0,12
Limpopo	47,60	31,99	18,75	Traço	0,054	0,075
Xai-Xai	47,13	32,71	17,55	0,41	0,061	0,11
Zavora	48,83	33,86	15,72	Traço	0,036	0,093
Marrongulo	49,70	27,97	20,12	0,93	0,037	0,13
Zalala	46,13	27,91	21,79	0,80	0,34	0,098
Pebane	52,76	22,15	20,27	0,21	0,120	0,073
Angoche	54,41	22,47	23,09	0,23	0,078	0,063
Congolone	55,36	16,34	25,71	0,18	0,072	0,063
Quinga	56,80	14,43	26,06	0,17	0,120	0,052
Moebesa	53,75	20,14	23,86	0,26	0,42	0,081
Moma/topuito ¹	50,06	-	43,40	0,22	0,208	0,098

¹Calculado pela empresa (dados de 2012)

-Não determinado

4.5. Enquadramento geológico do distrito de Moma

O distrito de Moma (figura 2) localiza-se no norte de Moçambique na província de Nampula a 2400 km de Maputo e a 250 km da cidade de Nampula (MINISTÉRIO DE ADMINISTRAÇÃO ESTATAL, 2005).

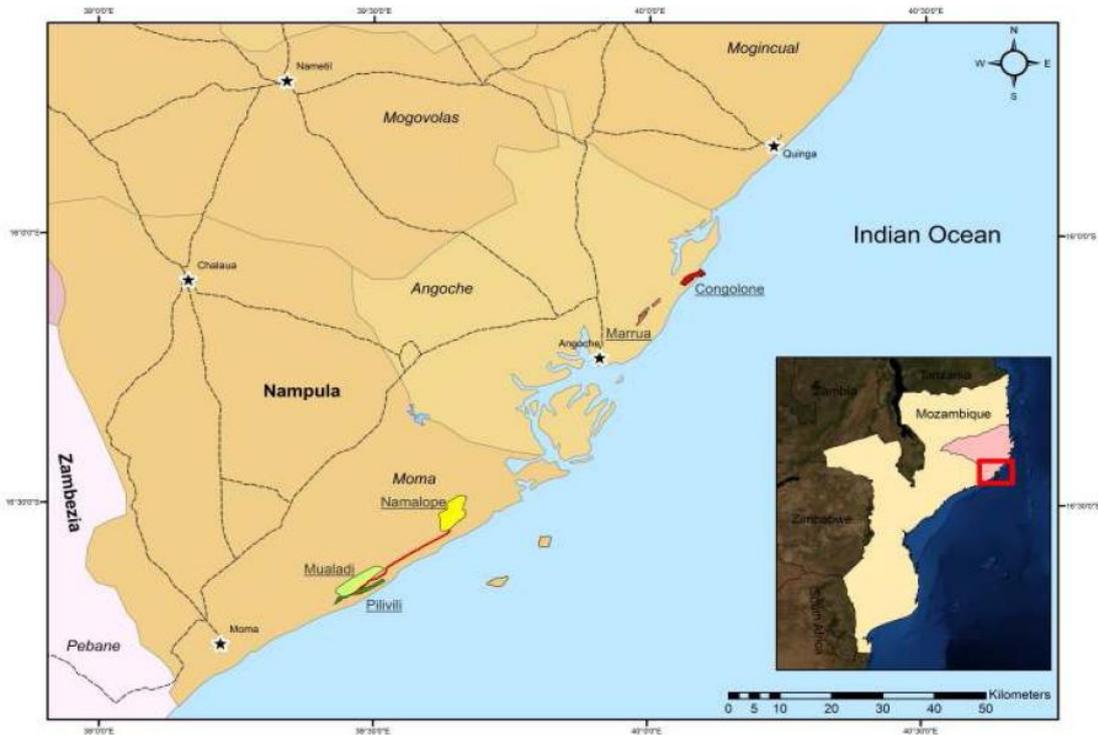


Figura 2: Mapa indicativo da zona onde se encontra o depósito dos MP (MINISTÉRIO DE ADMINISTRAÇÃO ESTATAL, 2005)

4.5.1. Topografia da mina onde foi extraído o MP em estudo

A topografia geral da mina tem uma elevação média de aproximadamente 12 a 15m acima do nível médio do mar e a mina está numa área onde muitas características topográficas estão alinhadas paralelamente à linha costeira (planícies, planaltos e algumas elevações em formas de dunas). O lado virado para terra do sistema de dunas é caracterizado por um nível baixo e largo do planalto da duna em relação ao nível do mar com uma largura de aproximadamente 1,5 km após o qual a topografia eleva-se até o planalto (COASTAL & ENVIRONMENTAL, 2012).

4.5.2. Clima geral da região de Moma-topuito

O clima desta região tem uma forte influência da corrente quente de Moçambique. É um clima tropical, com verões quentes e invernos amenos a quentes com uma pequena variação de temperatura entre o dia e a noite. Ocorrem duas estações climáticas distintas com um curto período de transição entre elas. A estação das chuvas geralmente começa repentinamente em Dezembro e estende-se até Abril quando ocorre cerca de 75% da pluviosidade anual total,

causando condições de temperaturas elevadas e húmidas. Muito embora chova durante todo o ano, as precipitações médias mais baixas registam-se no mês de Outubro (cerca de 9 mm de pluviosidade) (COASTAL & ENVIRONMENTAL, 2012).

4.5.3. Geologia geral da região de topuito

Os sedimentos das dunas de topuito, formam cadeias superiores que se estendem por quase 50km a sudoeste do depósito de namalope. Estas cadeias têm uma largura de cerca de 10 km, com uma elevação de 140m acima do nível médio do mar e contém níveis elevados de MP de base que geralmente excedem os 2% em média. Os MP retrabalhados nestas faixas costeiras são possivelmente suplementados por rios que desaguaram para o oceano mais próximo (Índico). Os mais recentes depósitos de dunas e de praia são caracterizados por níveis baixos de argila e lama (COASTAL & ENVIRONMENTAL, 2012).

4.6. Ilmenite

É um MP de TiO_2 na forma de FeTiO_3 , de ocorrência natural, com uma coloração preta brilhante, opaco e duro. Geometricamente tem uma rede cristalina de forma trigonal. Quando observado numa reflexão da luz, pode distinguir-se da magnetite por uma pronunciada reflexão das cores e uma coloração castanha parda. Para além de conter elementos como TiO_2 e Fe na forma de óxidos, contém também apreciáveis quantidades de MgO e MnO, nalgumas vezes a substituir parte do Fe_2O_3 e a sua fórmula ficando expressa como $(\text{FeMgMn})\text{TiO}_3$. Historicamente o nome ilmenite deriva do local onde foi descoberta pela primeira vez chamado de *type localities* no lago Ilmen nos Montes Ilmen, numa porção do monte Ural da Rússia. A ilmenite é a forma primária do mineral nas rochas máficas ígneas e concentra-se num processo denominado de segregação magmática. A cristalização deste mineral ocorre muito cedo antes dos outros minerais e como resultado da sua cristalização, ocorre a deposição dos cristais formados na câmara do magma.

A ilmenite não constitui a única fonte de TiO_2 , existem outros minerais que podem ser considerados como fontes de TiO_2 tais como: rutilo, brookite, anatase, osbornite, ecandrewsite, geikielite e perovskite. Em todos esses minerais o único que apresenta o titânio na forma de TiO_2 é o rutilo. A presença da ilmenite nos MP alterados é comumente reconhecida por uma coloração branca alterada, o chamado pseudo-mineral leucoxene. Frequentemente o mineral ilmenite, forma margens com o leucoxeno o que permite ser

distinguido da magnetite e outros óxidos de Fe-Ti (BRENNAN, 1991; ZUSSMAN *et al.*, 1992; BALTAR *et al.*, 2005).

4.6.1. Propriedades físicas e especificação química da ilmenite

As tabelas 3 e 4 mostram as características específicas da ilmenite (BALTAR *et al.*, 2005; ZUSSMAN *et al.*, 1992).

Tabela 3: Propriedades físicas da ilmenite.

Propriedades	Ilmenite
Dureza (escala de Mohs)	5,0-6,0
Transparência	Opaco
Fractura	Concoidal
Clivagem	Ausente
Propriedades magnéticas	Intensamente magnética
Propriedades electrostáticas	Condutor
Índice de refração	~2,7
Dispersão	Forte

Tabela 4: Especificação da composição química da ilmenite.

Fórmula química	Teor (%)
TiO_2	50-58
Fe total na forma de Fe_2O_3	30-48
Cr_2O_3	0,05-0,60
Al_2O_3	0,5-1,5
SiO_2	0,5-1,5
ZrO_2	0,05-0,5
V_2O_3	0,1-0,25
P_2O_5	0,02-0,2
MnO	1,3-1,8
CaO	0,01-0,1
MgO	0,3-0,5
U	5-20 ppm
Th	50-250 ppm

De acordo com as fases “estágios” de separação decorrente da ilmenite, a *Kenmare* obtém quatro variedades principais e como especificação designadas por IFP1 ($\text{TiO}_2 > 52\%$), IFP2 ($\text{TiO}_2 > 50$), IFP3/MRF ($\text{TiO}_2 > 57$) e IFP4/NMRF ($\text{TiO}_2 > 57$) sendo que esta última não é usada para exportação mas sim para corrigir alguma deficiência no teor de TiO_2 que se possa verificar num dos produtos.

4.6.2. Paragenese

A ilmenite ocorre comumente de forma acessória nas rochas ígneas e metamórfica, mas também pode existir em associações mineralógicas tais como de gabros, norites entre outras. Segundo análises geológicas verifica-se que a ilmenite é o primeiro mineral a cristalizar no magma principalmente nas rochas mais ricas em minerais como piroxenas do que ricas em olivinas (ZUSSMAN *et al.*, 2012).

4.6.3. Classificação mineralógica da ilmenite

A ilmenite é um MP pertencente ao grupo dos óxidos minerais naturais, subgrupo hematite com a fórmula geral MTiO_3 , onde o “M” pode representar um dos metais como: Fe, (Fe Mg) ou ainda (Fe Mg Mn). Os principais minerais associados a ilmenite são: zirconite, hematite magnética, rutilo, albite, apatite, monazite, calcite, microlina, olivina, pirrotite, piotite e quartzo.

Na ilmenite, a transformação do Fe^{2+} em Fe^{3+} é comum quando ocorre a oxidação do mineral. A forma cristalina da ilmenite altera-se para uma mistura amorfa FeO , Fe_2O_3 e TiO_2 condicionada por um processo de interperismo muito lento. Em condições ácidas, a desagregação, oxidação e a posterior lixiviação do Fe_2O_3 pela acção da água, resulta em um aumento do teor de TiO_2 . O produto final dessa alteração pode ser o mineral rutilo, anatáseo, pseudorite ou ainda leucoxeno sendo que este último apresenta-se como um mineral de cor cinzenta brilhante. As espécies resultantes da alteração da ilmenite são conhecidas como minerais secundários de titânio (BRENNAN, 1991; BALTAR *et al.*, 2005).

4.6.4. Espécies maiores na ilmenite

4.6.4.1. Titânio (Ti)

O titânio é um dos principais componentes da ilmenite, daí o nome atribuído à fonte como mineral de titânio tendo um teor de 50-58%. Para além da ilmenite existem outros minerais que fornecem este elemento tais como: rutilo, pseudorite e leucoxeno (sendo os dois últimos

considerados como minerais secundários de titânio). Na área industrial o Ti pode ser usado na forma de cloreto do metal, devido às propriedades como tenacidade, leveza, resistência à corrosão, opacidade, inércia química e toxicidade nula, elevado ponto de fusão, brancura, alto índice de refração e alta capacidade de dispersão. As propriedades físico-químicas do Ti bem como o seu diversificado campo de aplicação estão listadas a seguir (MAIA, 2001).

Tabela 5: Propriedades físico-químicas do Ti (ASM, 2000; MAGIL, 2005).

Grandeza	Valor	Unidade
Número atómico	22	-----
Forma de ocorrência na natureza	5 Isótopos	-----
Massa atómica	47,867	u.m.a
Massa específica do sólido	4507	kg/m ³
Ponto de fusão	1668±10	°C
Calor de fusão	18,70	kJ/mol
Ponto de ebulição	3268±10	°C
Calor de vaporização	9,83	MJ/kg
Electronegatividade	1,50	Pauling
Estados de oxidação	+4; +3	-
Resistividade eléctrica	420	nΩ.m
Condutividade térmica	11,4	W/(mK)
Calor específico	0,523	j/(gK)
Coefficiente de expansão térmica	0,86	10 ⁻⁵ (1/°C)
Coefficiente de Poisson	0,32	-
Módulo de elasticidade	116	Gpa
Velocidade do som	5090	m/s
Estrutura cristalina	Hexagonal	-
Secção transversal de absorção térmica de neutrões	5,60	Bams/átomo
Densidade	4,51	g/cm ³
Susceptibilidade magnética	180±1,70	*10 ⁻⁶ mks

Aplicações do titânio

Como se sabe, a principal aplicação da ilmenite é o fornecimento de matéria-prima à indústria de fundição para obtenção de titânio puro. Na forma de metal e suas ligas, cerca de 60% de titânio são utilizados nas indústrias aeronáuticas e aeroespaciais, para produção de peças de motores e turbinas, fuselagem de aviões e foguetes (forma impura) e os restantes 40% são utilizados na:

- ✓ Indústria química, devido à sua resistência à corrosão e ao ataque químico;
- ✓ Indústria naval, para a produção de equipamentos submarinos assim como equipamentos de dessalinização da água do mar;
- ✓ Indústria nuclear, para a produção de recuperadores de calor como usinas de energia nuclear;
- ✓ Indústria bélica, para a produção de mísseis e peças de artilharia;
- ✓ Indústria metalúrgica;
- ✓ Produção de esponjas de TiO_2 , carbetos e vidros especiais;
- ✓ Produção de papel para impressão;
- ✓ Produção de plásticos, borrachas de pneus, esmalte para porcelana, revestimento de paredes e fibras de vidro.

Ainda devido às propriedades atrás referenciadas, o titânio e suas ligas encontram aplicações na área biomédica, especialmente como implantes dentários. O implante consiste em um parafuso de titânio que se comporta como uma raiz dentária artificial que quando ele é fixado no organismo, deve ser resistente à acção mecânica de mastigação assim como ao ataque químico resultante dos produtos que passam pela boca (GENHRKE *et al.*, 2010).

De acordo com a importância económica dos MP, para que a ilmenite seja usada como fonte de TiO_2 usando os métodos de extracção é necessário que:

- ✓ O teor de TiO_2 se situe entre aproximadamente 50-60% para poder separar – se completamente utilizando o ácido sulfúrico;
- ✓ Tenha altos níveis de $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ que possam reagir com o ácido sulfúrico;

- ✓ Tenha baixos teores de Cr, V e Nb, pois quando altos afectam na coloração dos pigmentos formados e produzem rejeitos tóxicos;
- ✓ Tenha baixos teores de Ca e P pois quando altos dificultam a cristalização dos pigmentos;
- ✓ Tenha baixos teores de U, Th e Ra pois quando altos perigam os rejeitos gerados por serem radioactivos.

Na tabela 6 estão descritas as especificações químicas da ilmenite usada na extracção de TiO_2 para produzir pigmentos usando os dois métodos de extração assim como sulfatação (GENHRKE *et al.*, 2010).

Tabela 6: Especificação química de matéria-prima para produção dos pigmentos de tintas.

Óxidos	Processo de sulfatação %	Processo de cloração %
TiO_2	45-58	50-60
FeO	10-40	10-35
Fe_2O_3	5-27	5-27
Al_2O_3	0,2-1,2	0,1-0,6
Cr_2O_3	0,01-0,1	0,1-0,2
V_2O_5	0,01-0,15	0,01-0,3
Nb_2O_5	0,04-0,2	Sem relevância
P_2O_5	0,01-0,2	0,01-0,1
SiO_2	0,1-0,5	0,1-0,5
MnO	0,1-3,0	0,1-1,0
CaO	0,01-1,0	0,01-0,02
MgO	0,01	0,01-0,04
ThO_2	<200 ppm	<200 ppm
U_3O_8	<10 ppm	<10 ppm

A qualidade dos pigmentos a produzir depende da pureza do titânio obtido nos processos de separação (HARALD, 2012).

Exemplos das reacções usadas no processo de obtenção de TiO_2 (visão geral)

- ✓ Processo de sulfatação (HARALD, 2012).

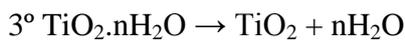
Para o processo da sulfatação é necessário que o conteúdo em TiO_2 seja de 45-58% e consiste em submeter a ilmenite na reacção com o ácido sulfúrico como ilustra a reacção a seguir:



Segue-se depois a lavagem com água fervente e o produto de titânio formado pode ser descrita pela reacção a seguir:



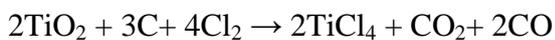
Submetendo o óxido de titânio hidratado a temperaturas de 800-1000 °C elimina-se completamente a água segundo a reacção:



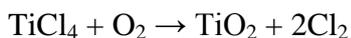
✓ Processo de cloração (HARALD, 2012):

Para que o processo da produção de pigmento ocorra com a cloração é necessário que o conteúdo de titânio no mineral bruto seja acima de 50-60% e consiste em:

1º Submeter o mineral constituído maioritariamente por titânio ao coque e com gás de cloro a 1000 °C num equipamento com libertação dos gases e resistente ao ataque químico do gás cloro como ilustra a equação abaixo:



2º Tendo ocorrido esta reacção submete-se o tetracloreto de titânio ao aquecimento com oxigénio para sua purificação como mostra a reacção:



4.6.4.2. Ferro (Fe)

É a segunda espécie química maior que constitui a rede cristalina da ilmenite com um teor que varia de 30-48%. A sua ocorrência na ilmenite depende essencialmente do teor do TiO_2 visto serem as duas espécies principais que formam este mineral. Devidas condições climáticas decorrentes nos solos verifica-se que com a oxidação da forma de Fe^{2+} para Fe^{3+} e a posterior lixiviação ocorre a perda desta espécie dando assim lugar ao aumento do teor de TiO_2 na ilmenite. É o segundo metal mais abundante a seguir ao Al, sendo o quarto em abundância relativa na crosta terrestre. Historicamente, da análise dos meteoritos que

atingiram a terra, constatou-se que este é o elemento mais abundante no restante sistema solar. As altas propriedades magnéticas do ferro fazem com que a ilmenite seja também magnética. É maleável, dúctil e apresenta na sua forma elementar uma cor prateada. Quando é exposto às condições atmosféricas apresenta uma cor de alteração artificial castanho-avermelhada devido à formação de óxidos e óxidos-hidróxidos. Os minerais típicos de Fe são a hematite (Fe_2O_3), a magnetite (Fe_3O_4), a siderite (FeCO_3), a pirite (FeS_2) e a ilmenite (FeTiO_3). A sua disponibilidade nos solos depende do pH, do teor de fosfatos e do teor de outros metais. As principais fontes ambientais deste elemento são entre outras a meteorização das rochas, as poeiras geogénicas e a indústria do Fe e aço (BALTAR *et al.*, 2005).

As propriedades físico-químicas do Fe são resumidas na tabela 7 (GREENWOOD & EANSHA, 1997; MAGIL & GALY, 2005).

Tabela 7: Propriedades físico-químicas do Fe.

Grandeza	Valor	Unidade
Massa atómica	55,845	u.m.a
Massa específica sólida	7,874	g/cm^3
Ponto de fusão	1538	$^{\circ}\text{C}$
Calor de fusão	13,80	kJ/mol
Ponto de ebulição	2861	$^{\circ}\text{C}$
Calor de vaporização	345	kJ/mol
Electronegatividade	1,83	Pauling
Estados de oxidação	+6; +3; +2; 0; -2	-
Resistividade eléctrica	9,7	$10^{-8}\Omega\text{m}$
Condutividade térmica	80	$\text{W}/(\text{m}^{\circ}\text{C})$
Calor específico	0,449	$\text{j}/(\text{Kg}^{\circ}\text{C})$
Coefficiente de expansão térmica	1,18	$10^{-5}(1/^{\circ}\text{C})$
Coefficiente de Poisson	0,29	-
Módulo de elasticidade	211	Gpa
Velocidade de som	5120	m/s
Estrutura cristalina	Cúbica de corpo centrado	-
Potencial ionização	7,902	-

Aplicações do Ferro

Embora da ilmenite não se possa extrair com uma viabilidade económica industrial, este elemento pode ser usado em vários tipos de compostos como cimento na forma de óxido e assim como material fundido para produção do aço (MARTINS & PEREIRA, 2010).

Processado, o ferro na forma de ligas metálicas pode ser usado para:

- ✓ Construção civil;
- ✓ Indústria automobilística;
- ✓ Produção de electrodomésticos.

4.7. Espécies químicas contaminantes da ilmenite

São espécies que acompanham este MP não porque resultam do processo da sua formação mas sim por ocorrerem juntos nos mesmos depósitos mineiros e que durante o processo de separação não se pôde eliminar na sua totalidade. Como já se vem referenciando ao longo do trabalho a ilmenite é um óxido de Fe-Ti ou (FeMgMn)-Ti, então qualquer espécie que aparecer diferente das que estão na estrutura cristalina constitui assim um contaminante. Os contaminantes mais comuns para a ilmenite são: Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , U, SiO_2 , CaO, Th, P_2O_5 .

Das espécies atrás mencionadas as que merecem atenção especial para o cliente são: Th, U, Cr_2O_3 .

O Th e U, devido às suas propriedades radioactivas em condições normais. Estas espécies emitem uma radiação natural que provoca problemas irreversíveis ao homem quando os minerais detentores ou fontes não são devidamente acondicionados para seu manuseamento (UNSCEAR, 2008).

Uma vez que a actividade da concessionária *Kenmare* é extracção, separação e exportação da ilmenite, zircão e rutilo e não minerais fontes destas espécies (Th e U), existe uma necessidade de se estabelecer mecanismos a partir dos quais o produto processado esteja em condições de ser exportado com a máxima segurança minimizando assim o risco da exposição à pessoas que irão lidar directamente com os mesmos para a sua transformação.

O Cr_2O_3 recebe limitação devido ao facto desta espécie ter como fonte a cromite $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$, que também é um mineral com propriedades similares às da ilmenite, desde as magnéticas até electrostáticas devido à presença do ferro na sua estrutura cristalina.

A diferença entre os dois minerais está na condição em que se pode realizar a sua separação. A altas temperaturas as propriedades magnéticas da cromite não se alteram mas as da ilmenite aumentam com aumento da temperatura. Durante o processo da separação do mineral usando os separadores magnéticos ocorre o arraste deste mineral para o produto final uma vez que não pode ser separado totalmente do mineral de interesse constituindo assim um dos principais contaminantes.

Em suma os teores desta espécie (Cr_2O_3) são limitados para não elevar de forma significativa a massa do produto final (SAMPAIO *et al.*, 2008).

Uma visão geral do efeito tóxico de Th e U

As consequências dos radionuclídeos (Th e U) para os humanos são diversas e dependem dos órgãos do corpo, dos sistemas atingidos e do tempo de exposição aos mesmos. Quando o organismo é exposto a uma radiação, ele absorve uma certa quantidade da energia dessa radiação, a chamada dose absorvida. Quanto maior a dose absorvida, maiores serão os danos provocados pela radiação, e quanto maior a exposição, maior é o risco dos efeitos biológicos, existindo assim uma relação contínua entre exposição e risco.

A exposição a doses de radiação muito altas pode causar falência do sistema nervoso central e síndrome gastrointestinal, seguida de morte em pouco tempo. Existem alguns efeitos que porém aparecem depois de muito tempo. Um exemplo típico é o cancro, que só aparece vários anos após a irradiação do organismo. Alguns radionuclídeos depositam-se em tecidos e órgãos importantes, e dessa forma constituem-se numa componente importante do “background” (histórico) radioactivo que irradia permanentemente o indivíduo.

A afinidade iónica faz do esqueleto humano um órgão retentor de metais, significando que, mesmo depois de cessada ou reduzida a fonte externa (exógena) emissora da radiação, o indivíduo continuará exposto ao elemento que ficou retido na sua estrutura óssea. O esqueleto passa a funcionar como uma fonte interna (endógena) de radiação. Assim sendo, quanto maior a retenção de elementos radioactivos no corpo, maior e mais longa será essa exposição (DUARTE, 2006; SODRE *et al.*, 2008; UNSCEAR, 2008).

4.8. Técnicas de análise dos MP

Para análise dos MP podem se usar os seguintes métodos:

- ✓ Análise instrumental por activação neutrónica;
- ✓ Plasma indutivamente acoplado - Espectrometria de massa;
- ✓ Espectrofotometria de emissão atómica;
- ✓ Espectrofotometria de absorção atómica;
- ✓ Espectrometria por fluorescência de raios-X;
- ✓ Espectrofotometria de absorção molecular;
- ✓ Métodos volumétricos;
- ✓ Métodos gravimétricos.

No presente trabalho, a análise do MP ilmenite foi feita pela técnica de “XRF” para a determinação dos teores totais de TiO_2 , Fe_2O_3 , Th, U e Cr_2O_3 e a volumetria redox para determinação do Fe nas amostras nos seus vários estados de oxidação a partir do ferro total obtido no método de “XRF”.

4.9. Espectrometria por fluorescência de raios - X

Os raios-X constituem uma radiação electromagnética de comprimento de onda (λ) muito curto produzido pela aceleração ou desaceleração dos electrões de alta energia, ou pelas transições electrónicas dos orbitais internos dos átomos. Os raios-X produzidos pela desaceleração de um feixe de electrões formam um espectro contínuo de distribuição de energia, que está directamente associado a alta tensão aplicada ao tubo gerador dos raios-X, enquanto que os raios-X originados pelas transições electrónicas formam um espectro discreto de distribuição de energia que está directamente associada ao número atómico do elemento em análise (SKOOG *et al.*, 1992; PARREIRA, 2006).

Para que ocorram transições electrónicas que darão origem aos raios-X característicos dos elementos, é necessário retirar os electrões das camadas mais internas dos átomos, camadas K, L, M, através do efeito fotoeléctrico, isto é, fazer incidir sobre a amostra a ser analisada um feixe de radiação excitando assim os electrões internos de modo a realizar um salto nas orbitais onde eles se encontram.

Princípio de funcionamento da técnica de “XRF”

Na técnica de “XRF” a amostra é irradiada com um feixe electrões de um tubo de raios-X ou de uma outra fonte radioactiva. Assim, os elementos na amostra são excitados pela absorção de um feixe primário (tubo de raios-X) e emitem um feixe secundário de λ característico do elemento analisado que é directamente proporcional à concentração do elemento na amostra. Esta radiação é detectada, medida e usada para identificar assim como fornecer a concentração do elemento na amostra (SKOOG *et al.*, 1992; PUTNIS, 1993).

O processo de análise da amostra pela técnica de “XRF” passa por:

✓ Excitação dos elementos

Para provocar a emissão dos raios-X característicos dos elementos que constituem a amostra, a excitação pode ser feita de várias maneiras tais como: por partículas aceleradas tais como electrões, prótons ou iões; por raios-X, partículas α , partículas β negativas ou raios- γ emitidos por radionuclídeos, além do processo mais utilizado até recentemente, que é através dos raios-X gerados em tubos (FILHO, 1999).

✓ Dispersão dos raios X

Os métodos de dispersão usados na maioria dos espectrómetros de raios-X podem ser classificados em duas categorias: dispersão por comprimento de onda (WD-XRF) e dispersão de energia (ED-XRF), também chamado de não dispersivo em que a principal diferença entre elas está no ponto onde ocorre a separação dos raios reflectidos. Na dispersão por comprimento de onda a separação é feita no cristal e na dispersão de energia é feito no detector (FILHO, 1999).

Para o presente trabalho, a fluorescência foi feita por dispersão por λ .

✓ Detecção e medida dos raios X

Nos sistemas de análise por fluorescência de raios-X por dispersão por λ (WD-XRF) são normalmente empregados os detectores proporcionais ao cristal cintilador sólido NaI(Tl) para a detecção dos raios-X característicos. O detector proporcional normalmente é utilizado para raios-X de baixa energia ou “moles” (na faixa de 1 a 15 keV), onde tem uma alta eficiência

de detecção, enquanto que cristais cintiladores são utilizados para raios-X de alta energia ou "duros" (na faixa de 15 a 100 keV), devido a sua maior eficiência de detecção (FILHO, 1999).

4.10. Volumetria redox

A volumetria redox constitui um método de análise, o qual tem princípio nas propriedades de transferência de electrões entre as espécies químicas envolvidas, ou seja, numa reacção de oxidação-redução entre o titulante e o analito e que encontra a sua importância na determinação directa dos elementos que apresentam mais de um estado de oxidação numa amostra. Por exemplo, quando uma amostra contendo ferro é dissolvida, normalmente a solução resultante contém uma mistura de iões Fe (II) e Fe (III). Neste caso se utilizarmos um padrão para determinar o Fe tratamos a solução contendo a amostra com um agente redutor auxiliar para converter todo o ferro existente na amostra em Fe (II). Neste tipo de volumetria, o fim da reacção é alcançada quando se verifica uma mudança brusca da coloração na solução titulada e a solução permanece corada por pelo menos 10 s e a este estágio chama-se de ponto equivalência. A volumetria redox é dependente do meio titulado, da temperatura, da velocidade de adição do titulante e da velocidade de homogeneização da solução durante a adição do titulante (SKOOG *et al.*, 2006; SANTOS & SILVA, 2010).

Interferências em volumetria redox

pH do meio

O não controlo adequado do meio em que é realizada a reacção pode conduzir a resultados errados resultantes da mudança brusca no valor do potencial padrão redox, ou seja, a quantidade de electrões ganhos ou perdidos varia de acordo com o meio reaccional. Abaixo estão ilustradas reacções do dicromato de potássio e o seu potencial padrão dependendo do meio reaccional (SKOOG *et al.*, 1992).

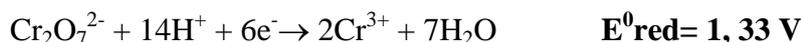
a) Meio fortemente alcalino



b) Meio básico



c) Meio ácido



Indicador redox

A reacção pode também ser interferida quando a solução indicadora não for adequada ao meio reaccional, pois o indicador deve reagir e causar uma mudança brusca nas vizinhanças do ponto de equivalência de modo a garantir que a reacção seja quantitativa, ou seja, o indicador deve ser capaz de reagir à mudança do meio reaccional.

Temperatura

Este parâmetro pode ter dois efeitos diferentes sobre a titulação: o primeiro quando se realiza a titulação em que o pH do ponto final da reacção é pré-definido, e a alteração da temperatura, condiciona a mudança do pH da amostra (grau de dissociação dos ácidos e bases presentes);

A temperatura também influencia na densidade da amostra, pois, uma pequena variação da temperatura nas condições da realização da titulação conduz a não constância do volume do titulante para o consumo da espécie de interesse e logo o teor do analito muda.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Equipamentos, materiais e reagentes

Equipamentos

- ✓ Espectrofotómetro de Fluorescência de raios-X “WD-XRF” (Panalytical, modelo AXIOS PW4400);
- ✓ Máquina para fusão (katanax K2 Primium);
- ✓ Múflua (ultrafuran);
- ✓ Balanças analíticas (Ohaus);

- ✓ Buretas digitais;
- ✓ Termómetro;
- ✓ Placa de aquecimento;
- ✓ Agitador magnético com placa de aquecimento;
- ✓ Desionizador da água.

Materiais

- ✓ Pinças, Funis plásticos e de vidro, Varetas de vidro;
- ✓ Frascos;
- ✓ Pedra magnética;
- ✓ Agitador magnético (Yellow);
- ✓ Espátula;
- ✓ Copos de precipitação de 250mL e de 4000mL, Balões volumétricos de 1000mL e de 100mL (Schott Duran);
- ✓ Cadinhos de platina/ouro (95/5%), de porcelana e de teflon;
- ✓ Erlenmeyer, 500mL (Schott Duran), Provetas graduadas de 1000mL, 100mL, 25mL (Schott Duran);
- ✓ “Splitter de refletor” (quarteador e homogeneizador de amostras);
- ✓ “Salamander”.

Reagentes

- ✓ H_2SO_4 , 98% (Rochelle Chemicals, $d=1,84 \text{ kg/dm}^3$);
- ✓ HF, 32% (Rochelle Chemicals);
- ✓ H_3PO_4 , 85% (Saarchem, $d=1,74 \text{ kg/dm}^3$);

- ✓ Cristais de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 98% (Saarchem);
- ✓ Cristais de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ (difenilamina sulfonato de sódio), 98% (Glassworld);
- ✓ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99,9% (Rochelle Chemicals, $d= 0,791 \text{ kg/dm}^3$);
- ✓ Cristais de LiB_4O_7 , 100% (RJM Systems (Pty) Ltd);
- ✓ Cristais de $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O.H}_2\text{O}$, 99,8% (Rochelle Chemicals);
- ✓ Cristais de H_3BO_3 , 99,9% (Rochelle Chemicals);
- ✓ Cristais de sílica gel.

5.2. Amostragem

As amostras analisadas neste trabalho foram fornecidas pelo laboratório da *Kenmare* e disponibilizadas pelo departamento de marketing que é responsável pela comercialização dos produtos finais. Elas foram colhidas de forma automatizada em 3 carregamentos dos produtos finais (IFP1, IFP2 e IFP3/MRF) para exportação decorridos nos meses de Novembro e Dezembro de 2012. O ponto de amostragem dispõe de um equipamento que monitora a passagem dos MP para o navio. Esse equipamento é constituído por um cronómetro e uma régua que em cada 10min da passagem dos MP abre-se e deixa cair o mineral para um canal em forma de tubo onde no fim do mesmo se coloca um saco para a sua colheita. No fim de cada 50min retira-se o recipiente e a quantidade da amostra parcial depende do fluxo dos MP que passam por aquele ponto. A cada amostra parcial recebida faz-se a análise da sua qualidade de modo a prever se os teores dos elementos no fim da composição.

No laboratório da *Kenmare* a massa de cada amostra parcial a ser quarteada para a composição final do carregamento segue a equação abaixo:

$$\frac{\text{massa equivalente a tonelagem da fracção parcial}}{\text{massa equivalente do carregamento total do navio}} * 5000\text{g (massa da composição final)}$$

Para a composição final:

$$\sum_{i=1}^{i=n} F_{\text{parcial}_1 + \dots + F_{\text{parcial}_n}} = 5000\text{g} \quad \text{onde: F representa a fracção}$$

5.3. Preparação das amostras

Moagem

Moeu-se cerca de 50g da amostra de cada produto da ilmenite não importando o tamanho das partículas finais obtidas visto que o método de preparação das amostras por fusão não sofrer o efeito do tamanho das partículas.

5.3.1. Procedimentos da preparação das amostras e da análise pela técnica de “XRF”

As análises do material de referência e das amostras seguiram o seguinte procedimento:

- ✓ Pesou-se cerca de 9g de LiBO_4 e adicionou-se cerca de 1g da amostra/material de referência para um frasco com tampa;
- ✓ Agitou-se o conteúdo até à homogeneização e passou-se para o cadinho de Pt/Au;
- ✓ Procedeu-se o ajuste da temperatura no katanax de 1050 a 1100°C;
- ✓ Fez-se a fusão;
- ✓ Levou-se os discos obtidos para as leituras dos teores dos elementos na forma de óxidos no espectrófotmetro de “XRF”.

Na tabela 8 estão os valores certificados do material de referência para os parâmetros analisados:

Tabela 8: Valores certificados do material de referência SARM-59

Espécie química	Valor certificado (%)	Limite baixo (%)	Limite alto (%)
Ti na forma de TiO_2	48,80	48,60	49,10
Fe na forma de Fe_2O_3	50,3	49,90	50,90
Cr_2O_3	0,10	0,09	0,11
U_3O_8 (ppm)	-----	0,80	1,70
ThO_2 (ppm)	-----	36,60	63,00

5.3.2. Preparação das amostras para análise por titulação (ataque da amostra)

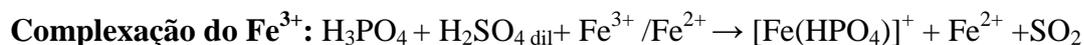
- ✓ Pesou-se, cerca de 0,5g de amostra moída da ilmenite num papel de alumínio, transferiu-se para o cadinho de teflon, adicionou-se 20mL de H₂SO₄, agitou-se suavemente e levou-se para a placa de aquecimento (banho de areia) até à sua dissolução total;
- ✓ Arrefeceu-se a amostra, adicionou-se 10mL de HF e levou-se de novo ao aquecimento até à ebulição (fumos abundantes);
- ✓ Retirou-se da placa de aquecimento e imediatamente juntou-se 100mL da solução de H₃BO₃ (para mascarar o HF assim como dissolver os possíveis fluoretos precipitados);
- ✓ Deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente.



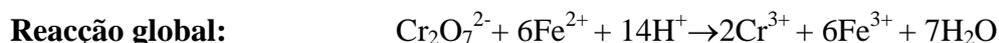
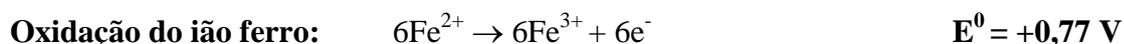
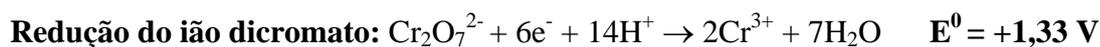
Descrição do procedimento da titulação

Com amostra arrefecida até à temperatura ambiente, passou-se a solução do cadinho de teflon para o erlenmeyer, juntou-se 25mL de mistura ácida (H₃PO₄ + H₂SO₄) para complexar os iões Fe³⁺, adicionou-se cerca de 10 gotas da solução indicadora de C₆H₅NHC₆H₄SO₃Na, mediu-se a temperatura da solução resultante (a temperatura ideal é de 25°C), e com a solução titulante de K₂Cr₂O₇ na bureta titulou-se a solução amostra até à mudança da coloração de incolor para violeta que determinou o ponto final da titulação.

Reacção



Reacções decorrentes até ao consumo total do ferro disponível na amostra (SKOOG *et al.*, 1992).



Laranja

Violeta

6. APRESENTAÇÃO E TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS

No presente capítulo, são apresentados todos os resultados experimentais das amostras da ilmenite analisadas pela técnica de “XRF” para as determinações totais das espécies químicas de interesse e os resultados de titulação redox para determinação dos teores de ferro nos seus diversos estados de oxidação. Aplicou-se parâmetros estatísticos que avaliam a concordância dos resultados, erros e outros.

✓ Precisão

A precisão é a concordância entre os valores numéricos para duas ou mais repetições das medidas, ou medidas que tenham sido feitas exactamente do mesmo modo. Os dois termos muito usados para descrever a precisão de um conjunto de repetições de dados incluem desvio-padrão (Eq. II) e desvio-padrão relativo percentual (Eq. III).

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (xi - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{(II)} \quad \%RSD = \frac{s}{\bar{x}} * 100\% \quad \text{(III)}$$

onde:

s : Desvio-padrão \bar{x} : Média aritmética das medidas realizadas para cada amostra

n : Número de réplicas $\%RSD$: Desvio-padrão relativo percentual

xi : Valor individual de cada medida

A precisão em qualquer técnica é normalmente muito boa se o %RSD for menor que 5% e boa se o %RSD estiver no intervalo de 5 a 10%.

✓ Exactidão

A exactidão descreve a concordância entre os valores de um ensaio e um valor aceite como verdadeiro (certificado) no material de referência.

A exactidão é geralmente expresso por erro relativo percentual (%Er) ou ainda erro absoluto (Ea), porém é de fácil compreensão quando é dado em erro relativo percentual (SKOOG *et al.*, 1992).

$$\%Er = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} * 100\% \quad (\text{IV})$$

onde:

\bar{x} - Média experimental

μ - Média do valor certificado

A exactidão em qualquer método é normalmente muito boa se o erro relativo for menor que 5% e boa se o %Er estiver no intervalo de 5 a 10%.

✓ Intervalo de confiança (IC)

É um intervalo a partir do qual se pode afirmar com um grau de certeza tal, que nele se encontra o valor verdadeiro. Os valores extremos são denominados limites de confiança. O intervalo de confiança é determinado pela equação (V).

$$IC = \bar{x} \pm \frac{t_{n-1} * s}{\sqrt{n}} \quad (\text{V})$$

O índice (n-1) indica a dependência da grandeza t, e se conhece como graus de liberdade (ν). O termo graus de liberdade refere-se ao número de desvios independentes ($x_i - \bar{x}$) que são usados no cálculo de s; o valor de t também depende do nível de confiança usado, e para este trabalho usou-se 95% (MILLER e MILLER, 2002).

Teste de significância

- ✓ Teste-t para comparação de uma média experimental com um valor conhecido (certificado)
- ✓ Hipóteses

Se $t_{calc} < t_{crit}$ $H_0: \bar{x} = \mu$ aceita-se

$H_A: \bar{x} \neq \mu$ rejeita-se

isto é, não há diferenças significativas entre a média experimental e o valor certificado

Se $t_{calc} > t_{crit}$ $H_0: \bar{x} = \mu$ rejeita-se

$H_A: \bar{x} \neq \mu$ aceita-se

isto é, há diferenças significativas entre a média experimental e o valor certificado

$$t_{calc} = (\bar{x} - \mu) * \frac{\sqrt{n}}{s} \quad (VI)$$

$$t_{crit} (P = 0,05; 2T; n = 4 ; v = n-1 = 3) = 3,18$$

$$e t_{crit} (P = 0,05; 2T; n = 5 ; v = n-1 = 4) = 2,78$$

onde: t_{calc} – Grandeza student calculado

t_{crit} – Grandeza student crítico

H_0 – Hipótese nula

H_A – Hipótese alternativa

P – Probabilidade

$2T$ – Teste bilateral

v – nº de graus de liberdade

n – Nº de medições

s – Desvio padrão

\bar{x} – Média experimental obtida

Contraste de “Dixon” para aceitação ou rejeição de uma medida

$$Q = \frac{V_s - V_p}{V_{ma} - V_{me}} \quad (VII) \quad \text{onde: } V_s - \text{valor suspeito}$$

V_p - valor mais próximo

V_{ma} - valor maior

V_{me} - valor menor

As expressões matemáticas para as determinações de ferro pela titulação são as seguintes:

$$\% Fe^{2+} = \frac{V_{dicromato} * 0,55347}{m_{amostra}} \quad (VIII) \quad \% Fe^{3+} = Fe(t) - Fe^{2+} \quad (IX) \quad \% FeO = Fe^{2+} * 1,2865 \quad (X)$$

$$\% Fe_2O_3 = Fe^{3+} * 1,4297 \quad (XI)$$

Factor de correcção para Fe^{2+} influenciado pela mudança da temperatura (1,001).

6.1. Material de referência

Usou-se SARM 59 como material certificado que é um material de referência certificado da ilmenite para a validação do método/programa “XRF”. A tabela 9 mostra os valores médios determinados experimentalmente (VE) cujas determinações individuais estão em tabelas dos anexos (AII-1) e os valores certificados (VC). Foi analisada um total de quatro réplicas e os cálculos foram realizados com um nível de confiança de 95% e o valor a negrito significa que se encontra fora do intervalo de consideração do valor certificado. As espécies Th e U foram convertidas da forma elementar para óxido segundo o certificado do material de referência.

Tabela 9: Resultados da análise do material de referência SARM-59

Parâmetros	VE (%)	VC (%)	%ER	%RSD
TiO_2	$48,7 \pm 0,3$	$48,8 \pm 0,5$	0,28	0,16
Fe_2O_{3T}	$49,82 \pm 0,2$	$50,3 \pm 0,5$	2,35	0,12
Cr_2O_3	$0,10 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,01$	0,0	0,01
ThO_2	4,32ppm	6,1 a 9,5ppm	-	-
U_3O_8	113,208ppm	0,8 a 1,7ppm	-	-

6.2. Resultados das amostras

As tabelas 10, 11 e 12 mostram os resultados obtidos das determinações dos teores de TiO_2 , Fe_2O_3 , Th, U e Cr_2O_3 pela técnica de “XRF” e do Fe obtido pela titulação redox. Constituem um resumo de toda a execução laboratorial até à emissão do certificado de qualidade para o cliente. Os resultados foram calculados a um nível de confiança de 95%. Os resultados individuais bem como as curvas de calibração para a técnica de “XRF” estão nos anexos.

Tabela 10: Resultados finais dos teores de Fe_2O_3 , TiO_2 , Th, U e Cr_2O_3 nas amostras do produto 1 (IFP1)

Parâmetros	Resultados de “XRF”					Resultados de titulação			
	(%) TiO_2	(%) Fe_2O_3	(%) Cr_2O_3	Th (ppm)	U (ppm)	(%) Fe^{2+}	(%) FeO	(%) Fe^{3+}	(%) Fe_2O_3
$\bar{x} \pm \text{LC}$	52,65 \pm 0,40	44,38 \pm 0,37	0,08 \pm 0,00	94,79 \pm 10,93	24,55 \pm 9,43	17,85 \pm 0,31	22,96 \pm 0,40	13,20 \pm 0,57	18,88 \pm 0,81
s	0,26	0,23	0,00 ₄	6,87	8,57	0,20	0,25	0,36	0,51
%RSD	0,48	0,53	5,74	7,25	0,06	1,09	1,09	2,70	2,70

Tabela 11: Resultados finais dos teores de Fe_2O_3 , TiO_2 , Th, U e Cr_2O_3 nas amostras do produto 2 (IFP2)

Parâmetros	Resultados de “XRF”					Resultados de titulação			
	(%) TiO_2	(%) Fe_2O_3	(%) Cr_2O_3	Th (ppm)	U (ppm)	(%) Fe^{2+}	(%) FeO	(%) Fe^{3+}	(%) Fe_2O_3
$\bar{x} \pm \text{LC}$	50,11 \pm 0,34	47,29 \pm 0,24	0,07 \pm 0,00	85,76 \pm 3,71	41,5 \pm 1,23	16,32 \pm 1,47	21,00 \pm 1,89	16,73 \pm 1,58	23,92 \pm 2,26
s	0,27	0,19	0,00 ₇	2,99	0,14	1,19	1,52	1,27	1,82
%RSD	0,54	0,40	10,31	3,49	0,00	7,26	7,26	7,60	7,60

Tabela 12: Resultados finais dos teores de Fe_2O_3 , TiO_2 , Th, U e Cr_2O_3 nas amostras do produto 3 (IFP3)

Parâmetros	Resultados de "XRF"					Resultados de titulação			
	(%) TiO_2	(%) Fe_2O_{3T}	(%) Cr_2O_3	Th (ppm)	U (ppm)	(%) Fe^{2+}	(%) FeO	(%) Fe^{3+}	(%) Fe_2O_3
$\bar{x} \pm \text{LC}$	55,85 \pm 0,12	36,39 \pm 0,05	0,55 \pm 0,00	324,21 \pm 13,54	56,86 \pm 1,6	6,34 \pm 0,08	8,15 \pm 0,10	19,13 \pm 0,07	27,35 \pm 0,10
s	0,10	0,04	0,00 ₉	10,90	1,02	0,06	0,08	0,06	0,08
%RSD	0,18	0,11	1,65	3,36	0,02	0,99	0,99	0,31	0,31

6.3. Teste t para comparação de uma média experimental com um valor conhecido

Para decidir se o método seria aceitável, efectuou-se o teste t-student a um nível de confiança de 95% e os resultados encontram-se na tabela 13, o resultado a negrito significa que encontra-se fora da especificação do valor certificado:

Tabela 13: Comparação dos resultados experimentais com os valores certificados do material de referência.

Teor (%), Test t-student (P=0,05)					
Espécie	VE	VC	t_{cal}	t_{crit} (2T, n=4, v=3)	Hipótese nula
Fe_2O_{3T}	49,82	50,30	1,94	3,18	Aceite
TiO_2	48,70	48,30	1,69		Aceite
Cr_2O_3	0,10 ₃	0,10	0,40		Aceite
ThO_2	4,32ppm	6,1 a 9,5ppm	-		-
U_3O_8	113,208ppm	0,8 a 1,7ppm	-		-

t_{cal} -t calculado, t_{crit} - t tabelado; n-número de medições; v-número de graus de liberdade; P-probabilidade, VE-valor experimental, VC-valor conhecido ou certificado

7. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

7.1. Resultados da técnica de “XRF”

Tratamento estatístico

- ✓ Avaliada a exactidão (%Er) para as determinações de TiO_2 , Fe_2O_3 e Cr_2O_3 pela técnica de “XRF” usando o MR SARM-59 (material certificado para ilmenite) verificou-se que ela foi muito boa com valores de %Er variando de 0,00 a 0,28% e a precisão revelou-se muito boa abrangendo um intervalo de %RSD na ordem de 0,01 a 0,16;
- ✓ Aplicado o teste t de comparação de uma média experimental com o valor conhecido, aceitou-se a hipótese nula, e pode dizer-se que não existem diferenças significativas entre a média experimental e o valor certificado (tabela 13) confirmando a validade do método de “XRF” para análise do TiO_2 , Fe_2O_3 e Cr_2O_3 nas amostras de ilmenite excepto para o ThO_2 e U_3O_8 pois no certificado não são apresentados os valores certificados. Para superar este inpasso, as mineradoras adoptam o sistema de envio de uma amostra com características semelhantes ao material de referência para vários laboratórios acreditados pelas normas de ISO 17025 de modo a determinar os limites de um determinado parâmetro cujo certificado do material de referência define como valores não certificados;
- ✓ Avaliada a precisão (%RSD) nas determinações das amostras (tabelas 10, 11 e 12) mostraram que ela variou de muito boa a boa com %RSD variando de 0,11 a 10,31;
- ✓ Usando o contraste de “Dixon”, foi possível eliminar certas medidas pelo facto destas se apresentarem como valores anómalos.

De acordo com a especificação química do MP ilmenite (tabela 4)

- ✓ Para a determinação do Cr_2O_3 somente a amostra do produto final 3 (IFP3/MRF) é que se encontra dentro dos limites da especificação. O facto de não estar dentro dos limites da especificação dos produtos IFP1 e IFP2 pode ser explicado a partir das propriedades magnéticas do mineral cromite ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), fonte de Cr_2O_3 que se assemelham as da ilmenite. Durante o processo de separação uma vez que a cromite possui propriedades semelhantes às da ilmenite em termos de magnetismo tende a concentrar-se na fracção mais magnética. Para minimizar o arraste deste mineral é

necessário que a separação se realize a altas temperaturas visto que com a elevação da temperatura, as propriedades magnéticas da ilmenite alteram (aumentam) mas as da cromite não alteram;

- ✓ O Th para os dois primeiros produtos encontra-se dentro das especificações (IFP1 e IFP2) somente o último é que se encontra fora (IFP3/MRF). Esta situação explica-se também recorrendo ao baixo magnetismo ou nulo do mineral fonte de Th que é a monazite $[(\text{Ce},\text{La},\text{Nd},\text{Th})\text{PO}_4]$, uma vez que os primeiros estágios do processamento consistem na separação dos materiais altamente magnéticos deixando para atrás fracções com baixos teores de ferro e não sendo possível eliminar na sua totalidade da matriz concentra-se mais na fracção com baixo magnetismo;
- ✓ O U para todas as amostras encontra-se fora da especificação, este facto explica-se não pelas propriedades magnéticas do mineral fonte que é a uranilite ou pitchblenda (U_3O_8) mas sim pela afinidade que esta espécie tem com as restantes espécies vestigiais que acompanham todos estes produtos, tais como ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 entre outros, que não foram objecto do estudo do presente trabalho.

7.2. Resultados da titulação

- ✓ A análise da precisão dos resultados das tabelas 10, 11 e 12 revelou que o método teve uma precisão que variou de muito boa para o IFP2 assim como para IFP3/MRF (0,31-2,70) a boa para os IFP1 e IFP3 (7,26-7,60);
- ✓ A mudança de coloração da solução amostra de incolor para violeta indicou que todo Fe disponível na amostra já ficou consumida na sua totalidade e que a primeira gota que faz a cor permanecer indefinidamente constitui o excesso da solução titulante;
- ✓ Não foi possível avaliar a exactidão do método de titulação pois o certificado do material de referência somente disponibiliza o valor do Fe total obtido por “XRF” e não nos seus diferentes estados de oxidação.

8. CONCLUSÕES

- ✓ Foi possível determinar os teores de TiO_2 , Fe_2O_3 e Cr_2O_3 nas amostras por “XRF”, a níveis de exactidão e precisão analiticamente aceitáveis (%Er e %RSD);
- ✓ A titulação redox possibilitou a determinação do teor de Fe na forma de Fe^{2+} e que culminou com o cálculo do Fe^{3+} nas amostras dos produtos finais derivados da ilmenite uma vez que a técnica de “XRF” somente determina o Fe total;
- ✓ A análise do material de referência e a posterior comparação dos resultados obtidos com os valores certificados revelou não existirem diferenças significativas entre os dois valores dos parâmetros de interesse pelo que são válidos os resultados com um nível de confiança de 95% para o TiO_2 , Fe_2O_3 e Cr_2O_3 ;
- ✓ O método foi exacto para a determinação do Fe_2O_3 (Er=0,75%), Cr_2O_3 (Er=0,03), TiO_2 (Er=2,35) e para a determinação de Th e U não foi possível avaliar pois os valores não são certificados;
- ✓ Os teores de Th, Cr_2O_3 , e U dependem da afinidade magnética ou electrostática que tem com cada um dos produtos;
- ✓ De acordo com os enunciados acima pode-se considerar que a ilmenite obtida em Moma-Nampula é de boa qualidade pelo facto de ter sido aqui provado que todas espécies químicas contidas encontram-se dentro dos limites dos MSDS “material safety data sheet” em uso para este material.

9. RECOMENDAÇÕES

De acordo com o presente trabalho recomendo:

- ✓ Fazer-se estudos de modo a avaliar a explorabilidade das fontes de energia nuclear (Th e U) visto que eles ocorrem nos mesmos depósitos da ilmenite, zircão e rutilo;
- ✓ Fazer-se extensão da leitura dos elementos nos minerais analisados no laboratório da *Kenmare* nos programas usados na técnica de “XRF” pois podem existir outros elementos a ocorrer nos minerais pesados que possam ser de maior interesse para a ciência tais como: Zn, Cu, Co, entre outros visto que estes elementos também provem de uma rocha ígnea;
- ✓ Realizar trabalhos similares nos produtos como zircão e rutilo com vista a mostrar a qualidade destes MP.

BIBLIOGRAFIA

1. AFONSO, R. S., MARQUES, M. J., (1998). Recursos Minerais da República de Moçambique, Instituto de Investigação Científica, 2ª edição, Lisboa, pp. 60-61.
2. ASM INTERNATIONAL, (2000). Introduction to Selection of Titanium Alloys, 2nd edition, USA, pp.5-10.
3. BALTAR, C. A. M., SAMPAIO, J. A., ANDRADE, M. C., (2005). Minerais de Titânio, Rio de Janeiro, pp.655-662.
4. BRENNAN, M. B., (1991). The Genesis of Ilmenite-rich Heavy Mineral Deposits in the Bothaville/Delmas Area, and an Economic Analysis of Titanium, with Particular Reference to the Dwarsfontein Deposit, Delmas District, Bothavil, P: 31-31.
5. COASTAL & ENVIRONMENTAL SERVICES MOZAMBIQUE LIMITADA, (2012). Estudo preliminar da pré-viabilidade e objetivos ambientais e termos de referência, pp.1-166.
6. DIAS, J. A., (2004). A Analise Sedimentar e o Conhecimento dos Sistemas marinhos, Brasil, pp.1-4.
7. DUARTE, E., (2006). Comissão do Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável, Brasilia, pp.27-31.
8. FILHO, V. F. N., (1999). Técnicas analíticas Nucleares de fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia e por reflexão total, Brasil, pp. 1-42.
9. GENHRKE, S., HELFENSTEIN, B., NETO, J.F.B., (2010). Estudo microestrutural de implantes dentários de titânio, XI Salão de Iniciação Científica – PUCRS, 09 a 12 de Agosto de 2010, pp.2509-2510.
10. HARALD, E., (2012). Heavy Minerals of economic Importance BGR, Germany, pp.39-40.
11. ILUKA, (2008). Mineral Sands: An Overview of the Industry, Jakin-Rd, pp.16-17.
12. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, (2001). Quantitative analysis of civetone and normuscone in secretion from *Viverricula indica* and in aromatic remedies by gas chromatography-mass spectrometry. Disponível em http://www.aoac.org/official_Methods/Slv_guidelines.pdf acessado em 10/06/13 as 19:25.

13. KLEIN, D., (2012). Manual de ciências dos Minerais, 23ª edição, Bookman, EUA, pp.75-124.
14. MAIA, A., (2001). Titânio, Brasil, pp.1-13.
15. MILLER, J. M., MILLER, J. C., (2002). Estadística y quimiometría para química analítica, 4ª edición, Isabel Capella, Madrid, pp.22-32, 44-57.
16. MAGIL, J., GALY, J., (2005). Radioactivity, Radionuclides, Radiation, pp.194-195.
17. MARTINS, J. G., PEREIRA, A. M., (2010). Materiais de construção (metais), 5ª edição, Brasil, pp.23-64.
18. MINISTÉRIO DA ADMINISTRAÇÃO ESTATAL, (2005). Perfil do Distrito de Moma - província de Nampula, Moçambique, p.10.
19. MOROS, J., GREDILLA, A., VALLEJUELO, S.F., DIEGO, A., MADARIAGA, J. M., GARRIGUES, S., GUARDIA M., (2010). Partial least squares X-ray fluorescence determination of trace elements insediments from the estuary of Nerbioi-Ibaizabal River, Nairobi, pp.1254-1260.
20. GREENWOOD, N. N., EANSHA, W. A., (1997). Chemistry of the Elements, 2nd edition, pp.954-967.
21. PARREIRA, P. S., (2006). Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada, 1ª edição, Volume 10, Londrina-Paraná, p.2.
22. PUTNIS, A., (1993). Introduction to Mineral Science, Cambridge University, United States of America, p.109.
23. SAMPAIO, J.A., ANDRADE, M. C., PAIVA, P.R.P., (2008). Cromita, Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia (CETEM), Rio de Janeiro, p.309.
24. SANTOS, O. M., SILVA, R. V., (2010). Padronização de permanganato de potássio e determinação de peróxido de hidrogénio em amostras farmacêuticas, Salvador, pp.1-13.
25. SIAL, A.N., MCREATH, I., (1984). Petrologia Ígnea, Volume 1, Bureau Gráfica e Editora Ltda, Salvador, pp.2-3; 33-52.

26. SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A., (1992). Principles of Instrumental Analysis, Fifth edition, Saunders Collegues Publishing, New York, pp. 272-294; 772-774.
27. SKOOG, A. S., WEST, D. M., HOLLER, L. T., CROUCH, S. R., (2006). Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª edição Norte Americana, Thomson, Brasil, p.826.
28. SODRE, M.I., (2008). Ciclo do Perigo; Impactos da Produção de Combustível Nuclear no Brasil, pp.16-19. Disponível em: <http://www.greenpeace.org/brasil/Global/brasil/report/2008/10/ciclo-do-perigo.pdf> acessado as 01:03.
29. TOMZZOLI, E. R. OLIVEIRA, U. R. FILHO, N. O., (2007). “Proveniência dos minerais de óxidos de Fe-Ti nas areias da praia do pântano do sul, Ilha de Santa Catarina (SC)”, Revista Brasileira de Geofísica, **5** (1): pp.49-64.
30. UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION-UNSCEAR, (2008). Sources and Effects of Ionizing Radiation, Volume II, pp.56-65.
31. ZUSSMAN J., HOWIE R.A., DEER W.A., (1992). An introduction to the Rock-Forming Minerals, Low Price Edition, Hong Kong, pp.543-547.

ANEXOS
I, II, III e IV

ANEXO I

Preparação das soluções para ataque e titulação das amostras

a) Solução de H_3BO_3 a $6,47 \cdot 10^{-4}$ moles/mL

Pesou-se 80g de cristais de H_3BO_3 para um copo de 50mL, transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 2000mL e dissolveu-se com 1800mL de água desionizada, adicionou-se 200mL de H_2SO_4 levou-se a placa magnética para a sua dissolução e homogeneização.

b) Solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a $1,03 \cdot 10^{-5}$ moles/mL

Pesou-se cerca de 100g de cristais de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ num vidro de relógio, levou-se à estufa a uma temperatura de 140°C para a secagem durante 2 horas, deixou-se arrefecer num excicador até a temperatura ambiente. Dos cristais secos de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ pesou-se 9,8g passou-se para um copo de 50mL, dissolveu-se com água desionizada e transferiu-se para um balão volumétrico de 2000mL por fim completou-se o balão volumétrico.

c) Solução do $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ numa proporção de 1,5:1,5:7,0% V/V resepectivamente

Transferiu-se quantitativamente 1400mL de água desionizada para um balão de 2000mL, adicionou-se 300mL de H_3PO_4 para o mesmo balão contendo água desionizada mexendo-se continuamente com uma vareta de vidro, por fim adicionou-se 300mL de H_2SO_4 , ainda no mesmo balão. Esta solução foi necessária nesta reacção pois o H_3PO_4 permitiu complexação o ião Fe^{3+} formando $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)]^+$ deixando assim livre o Fe^{2+} para a sua oxidação.

d) Solução indicadora de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ (difenilamina sulfonato de sódio) a $7,38 \cdot 10^{-6}$ moles/mL

Pesou-se 0,2 de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ para um copo limpo e seco, dissolveu-se e transferiu-se para um balão volumétrico de 100mL e preencheu-se com água desionizada.

e) Solução de H_2SO_4 a 50% V/V

Transferiu-se 1000mL de água desionizada para um balão de 2000mL, numa proveta graduada mediu-se 1000mL de H_2SO_4 . Adicionou-se este ácido no balão contendo água desionizada com cuidado e em água corrente para evitar a explosão.

ANEXO II

Curvas de calibração para as espécies químicas analisadas

Abaixo encontra-se em anexo as curvas de calibração das espécies químicas analisadas neste trabalho. A cada ponto na curva corresponde um padrão específico (sendo óxido puro ou mistura de óxidos).

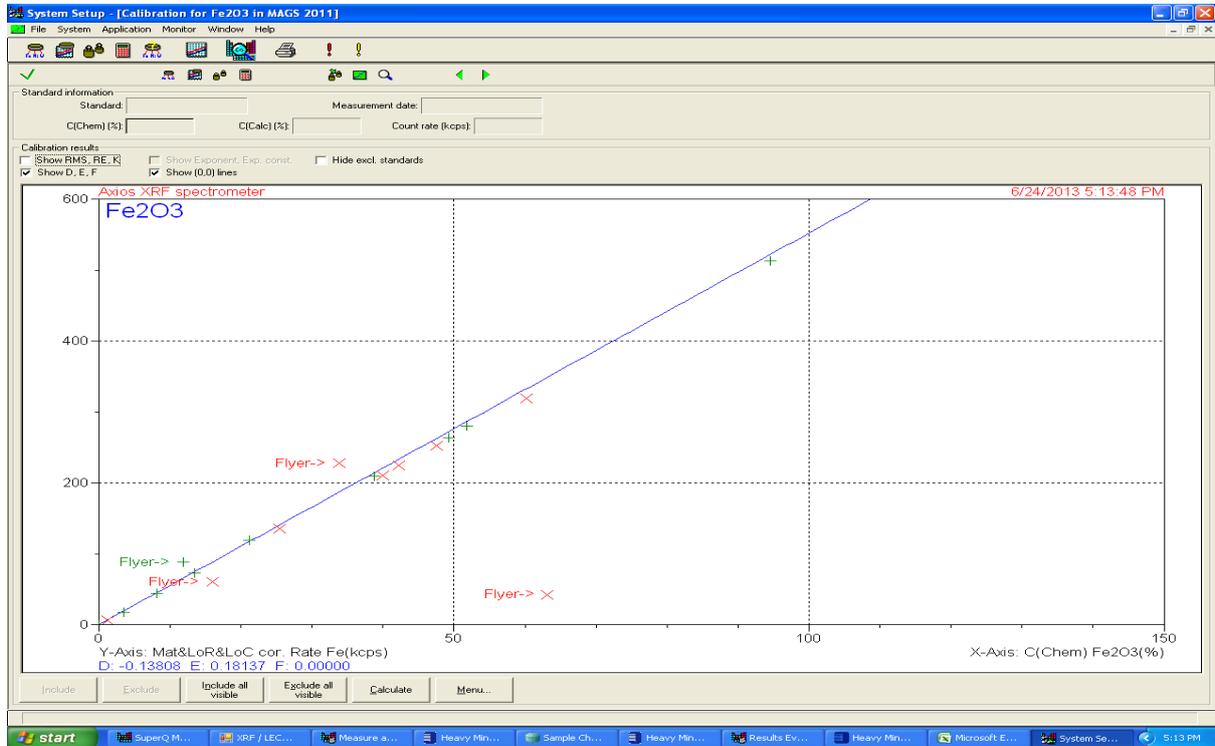


Figura A1: Curva de calibração do Fe_2O_3

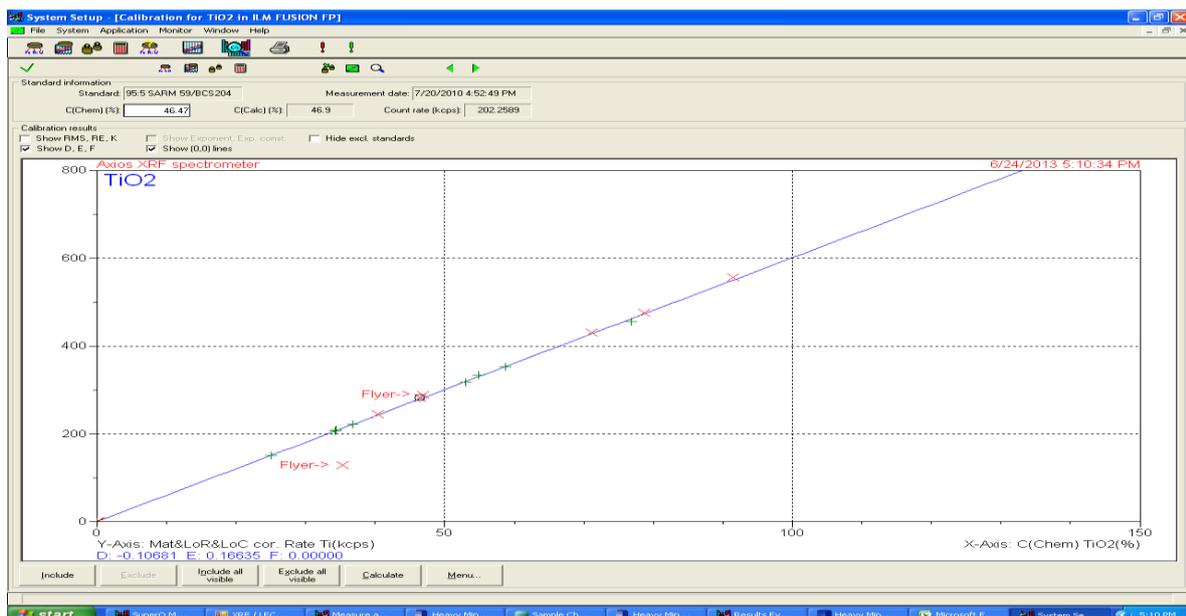


Figura A2: Curva de calibração do TiO_2

Análise quantitativa das variedades da ilmenite extraída em Moma-Nampula em termos dos teores de TiO_2 , Fe_2O_3 , Th, U e Cr_2O_3

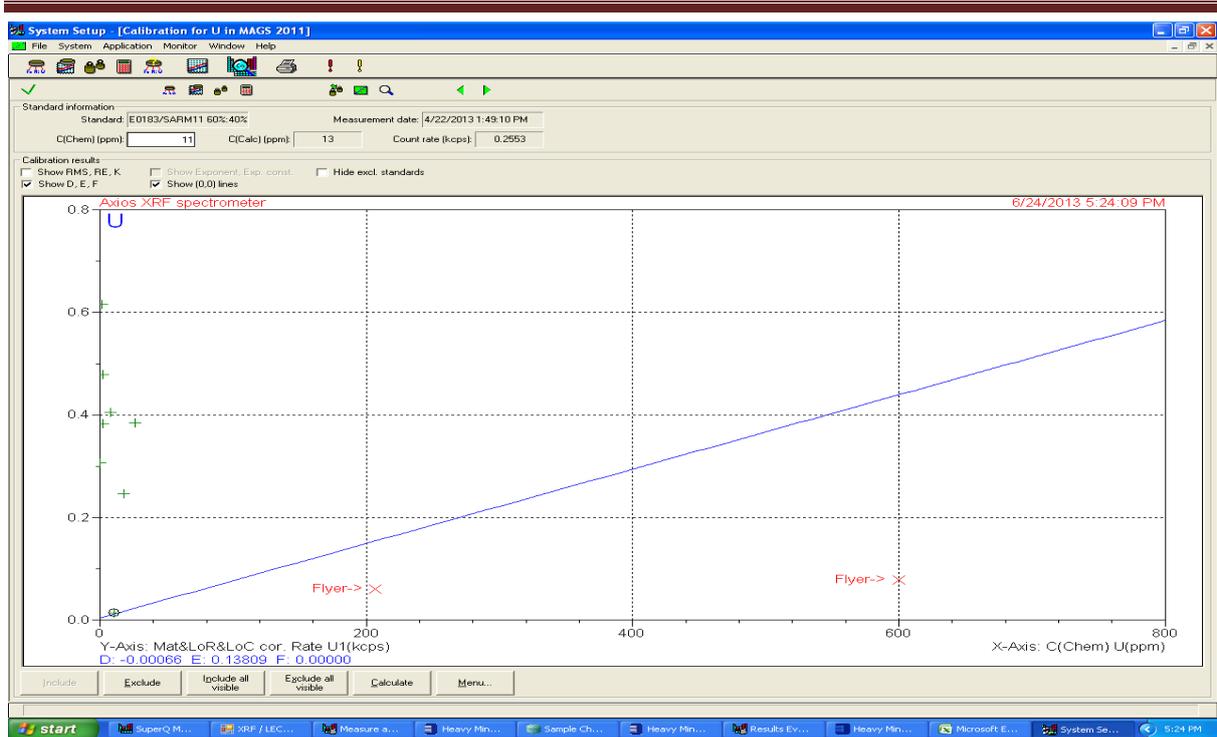


Figura A3: Curva de calibração do U

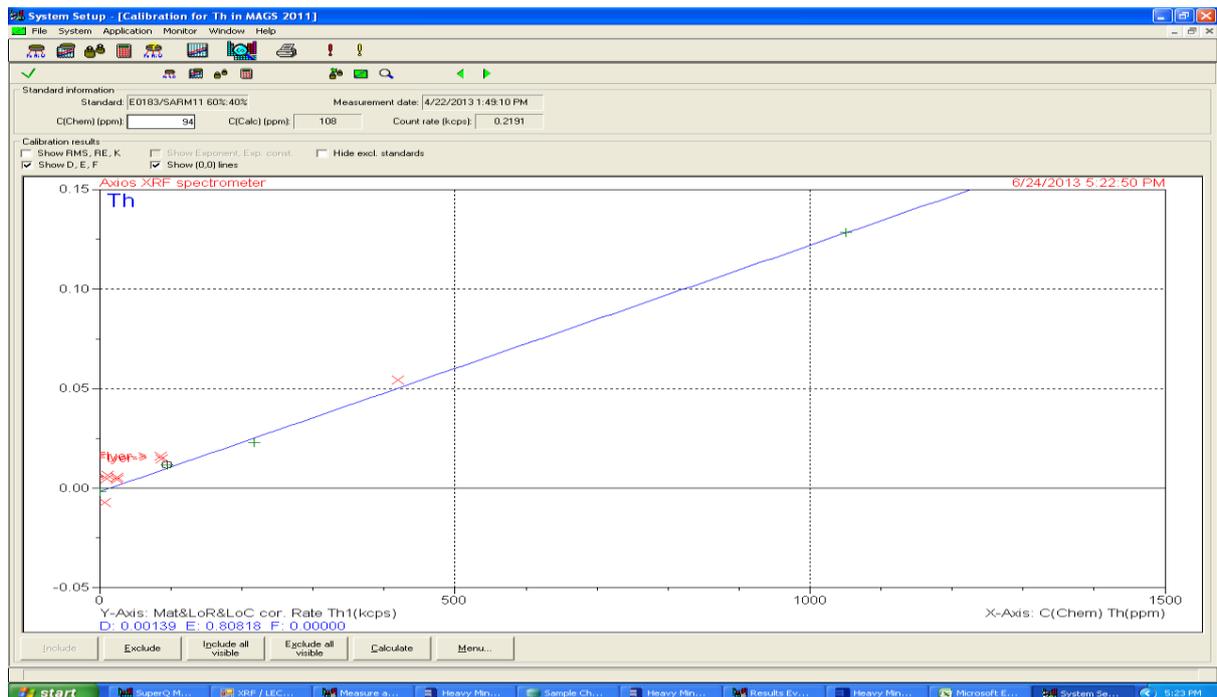


Figura A4: Curva de calibração do Th

Análise quantitativa das variedades da ilmenite extraída em Moma-Nampula em termos dos teores de TiO_2 , Fe_2O_3 , Th, U e Cr_2O_3

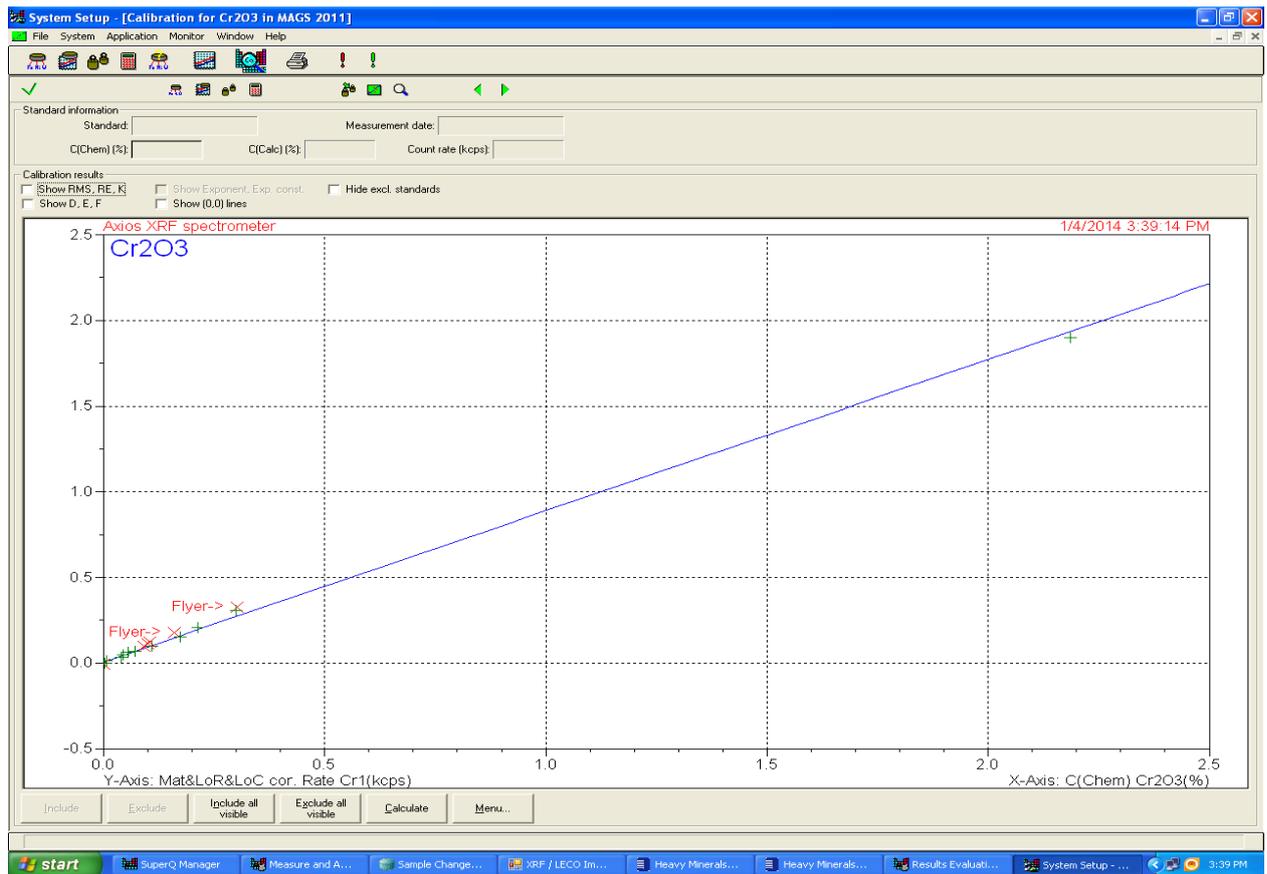


Figura A5: Curva de calibração do Cr_2O_3

ANEXO III

Padrões para curva de calibração

Na tabela abaixo encontram-se listados os padrões usados para as curvas de calibração do programa usado para análise da ilmenite para amostras preparadas via fusão. Indicam-se na mesma a diluição (para mistura de óxidos) e os teores das espécies no fim.

Tabela anexo 1: Padrões para curva de calibração

Nome do padrão	Diluição (%)	Teor do TiO_2 (%)	Teor do Fe_2O_3 (%)	Teor do Cr_2O_3 (%)	Teor do Th (ppm)	Teor do U (ppm)
E0181/BCS204	80:20	44,12	33,80	0,072	420	207
E0181/BCS204	50:50	28,41	21,19	0,045	1050	600
E0181/SARM11	60:40	32,79	63,16	0,056	----	----
E0183/SARM11	60:40	34,35	60,16	0,302	94	11
E0184 1	100	58,70	39,90	0,039	85	8
E0184	100	54,90	42,20	0,090	86	18
NCS DC8612	100	0,53	3,46	----	----	----
SARM11	100	0,06	94,59	0,006	----	----
SARM11/ TiO_2	50:50	50,03	47,49	0,003	----	----
SARM59/PbO	98:2	47,82	49,29	0,100	7	2
SARM61/59	50:50	71,05	25,49	0,105	24	26
$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ BRANCO	85:15	85	----	----	----	----
TRM-2	100	0,15	13,45	----	217,58	----

NCSDC8612-minerais de terras raras;

TRM-2- minerais de terras raras;

SARM 61- minerais de rutilo;

SARM 11- minerais de ferro;

SARM 57- escória de titânio;

BCS 204- silicato de zircão;

E0181,0183 e 0184-padrões internos da ilmenite.

ANEXO IV

Resultados individuais de cada amostra

Tabela anexo 2: Resultados de “XRF” do material de referência

Amostra	TiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	Cr_2O_3 (%)
Réplica 1	48,43	50,20	0,125
Réplica 2	48,78	49,99	0,100
Réplica 3	48,67	49,09	0,093
Réplica 4	48,77	50,82	0,094

Tabela anexo 3: Resultados de “XRF” das amostras do produto 1

Amostra	TiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	Cr_2O_3 (%)	Th [ppm]	U [ppm]
Réplica 1	52,965	44,541	0,0835	90,500	31,60
Replica 2	52,426	44,165	0,0777	91,000	23,50
Réplica 3	52,440	44,193	0,0763	92,667	25,60
Réplica 4	52,758	44,618	0,0728	105,000	42,60

Tabela anexo 4: Resultados de “XRF” das amostras do produto 2

Amostra	TiO_2 %	Fe_2O_3 %	Cr_2O_3 %	Th [ppm]	U [ppm]
Réplica 1	49,71	47,00	0,07	84,40	41,60
Réplica 2	50,03	42,29-OL	0,07	89,20	32,40
Réplica 3	50,11	47,24	0,07	81,40	29,80-OL
Réplica 4	50,38	47,49	0,07	87,40	8,40-OL
Réplica 5	50,33	47,44	0,08	86,40	41,40

Tabela anexo 5: Resultados de “XRF” das amostras do produto 3

Amostra	TiO₂ %	Fe₂O₃ %	Cr₂O₃ %	Th [ppm]	U [ppm]
Réplica 1	55,76	36,34	0,56	316,20	56,20
Réplica 2	55,83	36,36	0,55	336,20	56,00
Réplica 3	55,78	36,39	0,55	334,40	36,00-OL
Réplica 4	55,89	36,42	0,53	311,50	57,00
Réplica 5	56,01	36,45	0,54	322,75	58,25

Tabela anexo 6: Resultados do ferro das amostras do produto 1

Amostra	Fe²⁺ (%)	Fe³⁺ (%)	FeO (%)	Fe₂O₃ (%)
Réplica 1	17,51	15,24	22,53	21,79
Réplica 2	15,41	17,66	19,83	25,25
Réplica 3	15,69	15,36	20,18	24,82
Réplica 4	15,29	17,92	15,29-AL	25,62
Réplica 5	15,98	17,05	20,55	22,125

Tabela anexo 7: Resultados do ferro das amostras do produto 2

Amostra	Fe²⁺ (%)	Fe³⁺ (%)	FeO (%)	Fe₂O₃ (%)
Réplica 1	17,64	13,56	22,69	19,39
Réplica 2	18,11	12,75	23,30	18,23
Réplica 3	17,82	13,11	22,93	18,74
Réplica 4	17,82	13,39	22,92	19,14

Tabela anexo 8: Resultados do ferro das amostras do produto 3

Amostra	Fe²⁺ (%)	Fe³⁺ (%)	FeO (%)	Fe₂O₃ (%)
Réplica 1	6,35	19,07	8,17	27,27
Réplica 2	6,26	19,17	8,06	27,41
Réplica 3	6,31	19,19	8,12	27,44
Réplica 4	6,33	19,14	8,15	27,37
Réplica 5	6,43	19,06	8,27	27,25