

# OTIMIZAÇÃO DE PROTOCOLO DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS EM LABORATÓRIO DE ANÁLISES FÍSICAS\*

*Flávia Guimarães Rocha Godinho Campos Vargas<sup>1</sup>  
Warlei Gonçalves Xavier Rodrigues<sup>2</sup>  
Ana Carolina Chieregati<sup>3</sup>  
Éder Lúcio Martins<sup>4</sup>*

## Resumo

Amostragem pode ser definida como a sequência de operações que visam retirar do todo (lote) uma parcela (amostra) que conserve as propriedades de interesse do lote. O menor erro possível em um protocolo de amostragem é chamado de erro fundamental de amostragem (FSE), o qual está associado à heterogeneidade constitucional do minério e pode ser estimado através de testes de heterogeneidade. A realização do teste de heterogeneidade com minério fonte de zinco, proveniente da mina de Vazante, permitiu concluir que a heterogeneidade da willemita é menor que a heterogeneidade de minérios de ouro e maior que a de minérios fonte de alumínio, por exemplo. Além disso, os resultados do teste de heterogeneidade permitiram a otimização do protocolo de preparação de amostras do laboratório físico, reduzindo o erro total de 13,4% para 6,0% sem investimentos em infraestrutura de laboratório.

**Palavras-chave:** Amostragem; Erro fundamental; Willemita; Teste de heterogeneidade.

## OPTIMIZATION OF SAMPLES PREPARATION PROTOCOL IN LABORATORY OF PHYSICAL ANALYSIS

### Abstract

Sampling can be defined as a sequence of operations which aim to obtain a fraction (sample) that represents the lot and keep unaltered the characteristics of interest to be analyzed. The minor possible error of a sampling protocol is the fundamental sampling error (FSE) associated to the ore constitutional heterogeneity and calculate through the heterogeneity test. The execution of such test on zinc ore from Vazante mine concluded that willemite heterogeneity is lower than gold ores one and greater than alumina ores, for example. Moreover, the results guided the optimization of samples preparation protocol in laboratory of physical analysis by reducing the total error from 13.4% to 6.0% without any investment on infrastructure.

**Keywords:** Sampling; Fundamental sampling error; Willemite; Heterogeneity Test.

<sup>1</sup> Engenheiro de Minas, Graduado, Engenheiro de Processo Pleno, Processo, Votorantim Metais, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro de Minas, Graduado, Técnico, Processo, Votorantim Metais, Brasil.

<sup>3</sup> Engenheira de Minas, Professora, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica da USP, São Paulo, Brasil.

<sup>4</sup> Engenheiro Metalurgista, Mestre, Gerente de Tecnologia, Tecnologia, Votorantim Metais.

## 1 INTRODUÇÃO

Amostragem pode ser definida como uma sequência de operações que visa retirar do todo (lote) uma parcela (amostra) que conserve inalteradas as características de interesse. Na indústria mineral a amostragem é praticada desde a avaliação da viabilidade do empreendimento até a entrega do produto final ao cliente. Portanto, é parte de todas as etapas do processo produtivo e tem potencial de influenciar a tomada de decisões diária.

Quando realizados de forma correta, os trabalhos de amostragem contribuem para otimizar processos e alavancar resultados. Em contrapartida, as decisões guiadas por resultados decorrentes de uma amostragem incorreta podem desperdiçar tempo e recursos da empresa e, em casos extremos, inviabilizar o empreendimento mineiro.

A tomada de amostras não representativas é consequência da adição de erros durante as diversas etapas da operação de amostragem. Segundo Pitard (2009, apud Chierigati & Pitard, 2011), o erro total de amostragem (TSE) é a soma dos seguintes erros:

- Erro fundamental de amostragem (FSE)
- Erro de segregação e grupamento (GSE)
- Erro de flutuação da heterogeneidade (HFE)
- Erro de flutuação de qualidade (QFE)
- Erro de ponderação do incremento (IWE)
- Erro de materialização do incremento (IME)
- Erro de delimitação do incremento (IDE)
- Erro de extração do incremento (IEE)
- Erro de preparação do incremento (IPE)

Ou seja, quando todos os erros citados ocorrem individualmente, o erro total da amostragem (TSE) pode ser definido pela Equação 1 abaixo:

$$TSE = FSE + GSE + HFE + QFE + IWE + IME + IDE + IEE + IPE \quad (1)$$

O erro fundamental de amostragem (FSE) é consequência da heterogeneidade constitucional ( $CH_L$ ) de um determinado lote. Portanto, este é o menor erro existente em um protocolo, pois mesmo em condições ideais de amostragem, quando todos os demais erros são nulos, há a heterogeneidade própria do lote e o erro fundamental de amostragem (FSE) persiste.

Devido à dificuldade de calcular a heterogeneidade constitucional do lote ( $CH_L$ ), na prática, calcula-se o fator constante de heterogeneidade constitucional ( $IH_L$ ) pela multiplicação de outros fatores definidos por Pierre Gy (1998), conforme Equação 2 abaixo:

$$(IH_L) = c \cdot l \cdot f \cdot g \cdot d^3 \quad (2)$$

Onde  $d$  é tamanho máximo de partículas,  $c$  é o fator mineralogia,  $l$  é o fator liberação,  $f$  é o fator forma e  $g$  é o fator granulometria. Os fatores  $c$ ,  $l$ ,  $f$  e  $g$  podem ser estimados experimentalmente, no entanto, é uma determinação difícil. A estimativa experimental do fator de heterogeneidade constitucional, por meio de testes de heterogeneidade, é mais recomendada que o uso dos fatores da Equação 2, visto que permite calibrar o ( $IH_L$ ) para cada tipo específico de minério, gerando resultados mais confiáveis. O conhecimento da heterogeneidade do minério é de extrema importância para a otimização de protocolos de amostragem e preparação de amostras, de forma a caracterizar a heterogeneidade intrínseca do minério e definir as massas mínimas representativas em cada etapa do processo, minimizando os erros decorrentes da amostragem.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do teste de heterogeneidade com minério willemita foi coletada uma amostra de aproximadamente 300 kg na britagem W da usina de concentração de Vazante. Todo o material foi submetido a peneiramento em cinco malhas de aberturas 25,4 mm, 12,7 mm, 6,35 mm, 4,75 mm e 3,35 mm, formando quatro frações granulométricas distintas: “-25,4 mm +12,7mm”, “-12,7mm +6,35mm”, “-6,35mm +4,75mm” e “-4,75mm +3,35mm”.

Cada uma das quatro frações granulométricas foi então homogeneizada e disposta sobre uma matriz 5 × 10 desenhada em uma bancada de tamanho adequado, de forma que foi possível realizar a coleta de fragmentos individuais, de forma aleatória, com chances iguais de coleta para todos os fragmentos. Na Figura 1 a seguir, pode-se observar a disposição dos fragmentos na malha da fração -25,4mm + 12,7mm.



**Figura 1.** Fragmentos – 25,4mm + 12,7mm dispostos na malha de teste de heterogeneidade

Após a disposição da amostra na matriz 5 × 10, foi realizada a coleta aleatória de um fragmento por quadro, totalizando 50 fragmentos por amostra. Este método de seleção de amostra elimina todos os erros de amostragem, exceto o erro fundamental de amostragem (FSE), o qual caracteriza a heterogeneidade constitucional do minério. No total foram coletadas 50 amostras compostas por 50 fragmentos de cada uma das quatro frações granulométricas, totalizando 200 amostras, colocadas em sacos plásticos previamente identificados.

As análises químicas para obtenção dos teores de zinco (%) foram realizadas via complexometria.

Com os resultados de massa e análise química de cada um dos 50 grupos de amostras pode-se, para cada uma das frações granulométricas analisadas, estimar o valor do fator de heterogeneidade constitucional EST (IHL) através da Equação 3 abaixo:

$$EST\ IHL = g \sum \frac{(a_q - a_Q)^2}{a_Q^2} \frac{M_q^2}{M_Q} \quad (3)$$

Onde  $M_q$  e  $a_q$  são respectivamente a massa e teor de cada uma das 50 amostras geradas em cada uma das frações;  $M_Q$  e  $a_Q$  são o somatório de acordo com a Equação 4 e a Equação 5, respectivamente:

$$M_Q = \sum M_q \quad (4)$$

$$a_Q = \frac{1}{M_Q} \sum a_q M_q \quad (5)$$

O diâmetro nominal para cada uma das frações granulométricas pode ser obtido através da Equação 6 abaixo:

$$d = \sqrt[3]{\frac{d_1^3 + d_2^3}{2}} \quad (6)$$

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 abaixo apresenta os resultados de massa e teor de zinco (%) para as amostras geradas pelo teste de heterogeneidade.

Tabela 1. Identificação, massas e teores de Zn das amostras referentes ao teste de heterogeneidade

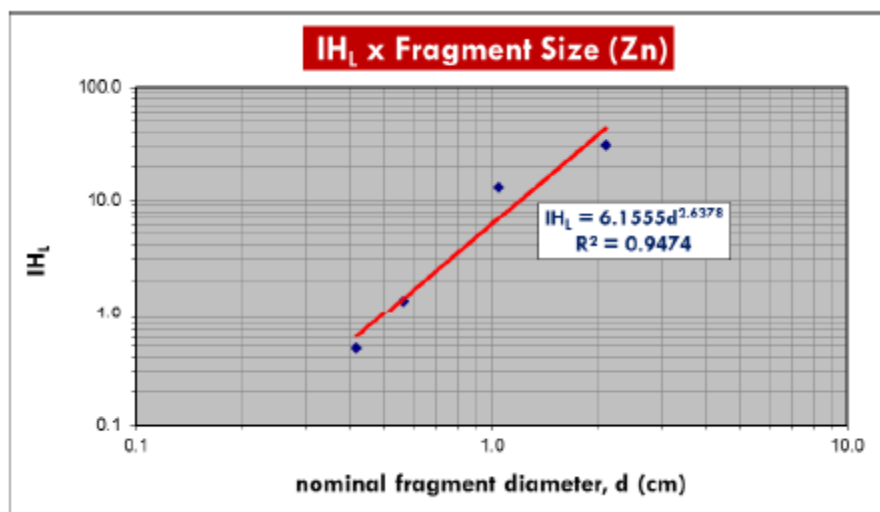
# sample	size fraction -4,75+3,35 mm		-6,35+4,75 mm		-12,7+6,35 mm		-25,4+12,7 mm	
	ID	mass (g) Zn(%)	ID	mass (g) Zn(%)	ID	mass (g) Zn(%)	ID	mass (g) Zn(%)
1	TH 301	59,00 6,57	TH 401	133,10 9,34	TH 601	243,90 6,86	TH 1201	842,60 10,95
2	TH 302	56,60 7,13	TH 402	126,70 11,27	TH 602	225,20 8,29	TH 1202	892,20 4,84
3	TH 303	60,40 7,54	TH 403	138,40 9,04	TH 603	179,00 7,01	TH 1203	840,80 8,85
4	TH 304	61,90 7,14	TH 404	134,50 8,37	TH 604	161,10 4,59	TH 1204	979,90 8,08
5	TH 305	64,40 5,77	TH 405	123,40 10,66	TH 605	154,70 4,69	TH 1205	824,10 8,61
6	TH 306	59,10 5,65	TH 406	120,80 10,59	TH 606	250,80 9,25	TH 1206	876,00 7,48
7	TH 307	61,30 7,37	TH 407	119,50 9,38	TH 607	245,00 3,26	TH 1207	812,70 6,87
8	TH 308	58,70 6,15	TH 408	127,40 9,42	TH 608	213,10 5,02	TH 1208	833,80 3,45
9	TH 309	62,70 6,61	TH 409	119,50 9,88	TH 609	261,40 3,32	TH 1209	822,20 10,39
10	TH 310	62,20 7,06	TH 410	128,30 7,47	TH 610	228,60 4,84	TH 1210	796,20 9,24
11	TH 311	61,60 8,52	TH 411	130,10 7,46	TH 611	253,40 3,76	TH 1211	823,50 9,99
12	TH 312	59,20 6,23	TH 412	122,20 8,02	TH 612	218,40 6,61	TH 1212	945,20 7,82
13	TH 313	60,50 8,38	TH 413	122,80 9,52	TH 613	242,90 6,41	TH 1213	772,60 6,01
14	TH 314	63,00 5,94	TH 414	128,10 9,37	TH 614	245,40 5,48	TH 1214	821,70 11,47
15	TH 315	60,50 8,42	TH 415	135,10 11,73	TH 615	217,30 11,31	TH 1215	795,30 11,60
16	TH 316	61,00 8,11	TH 416	127,80 11,72	TH 616	221,60 9,11	TH 1216	821,60 9,13
17	TH 317	58,70 6,60	TH 417	124,90 8,98	TH 617	210,40 8,22	TH 1217	840,40 8,99
18	TH 318	61,70 6,41	TH 418	128,10 7,61	TH 618	201,00 7,01	TH 1218	807,60 6,15
19	TH 319	63,10 7,99	TH 419	124,70 8,61	TH 619	179,20 8,94	TH 1219	709,10 6,67
20	TH 320	62,00 7,76	TH 420	123,00 8,96	TH 620	163,20 7,73	TH 1220	712,50 10,40
21	TH 321	55,40 7,55	TH 421	117,60 9,78	TH 621	200,20 6,47	TH 1221	778,40 9,73
22	TH 322	58,80 6,83	TH 422	116,50 8,30	TH 622	205,70 6,66	TH 1222	830,00 10,50
23	TH 323	58,10 7,8	TH 423	121,80 7,34	TH 623	224,40 7,75	TH 1223	723,30 7,34
24	TH 324	59,20 8,66	TH 424	116,20 9,03	TH 624	229,70 2,42	TH 1224	826,40 9,66
25	TH 325	58,80 7,53	TH 425	118,50 10,26	TH 625	223,50 3,77	TH 1225	761,50 8,98
26	TH 326	59,70 7,61	TH 426	121,40 10,49	TH 626	214,00 5,46	TH 1226	737,70 7,58
27	TH 327	65,60 8,52	TH 427	118,20 6,73	TH 627	216,00 10,94	TH 1227	794,20 11,52
28	TH 328	61,00 7,25	TH 428	124,10 9,16	TH 628	213,10 8,39	TH 1228	752,00 9,50
29	TH 329	59,00 7,57	TH 429	116,30 7,23	TH 629	178,70 3,89	TH 1229	653,80 9,15
30	TH 330	60,10 6,88	TH 430	117,80 7,74	TH 630	195,40 8,35	TH 1230	636,00 9,29
31	TH 331	59,10 8,65	TH 431	121,70 9,01	TH 631	193,80 10,00	TH 1231	711,10 9,91
32	TH 332	60,40 6,59	TH 432	124,70 8,29	TH 632	187,80 7,81	TH 1232	789,50 12,40
33	TH 333	58,00 6,87	TH 433	118,00 8,58	TH 633	198,00 5,98	TH 1233	692,70 6,99
34	TH 334	57,50 7,99	TH 434	118,90 8,53	TH 634	194,00 7,05	TH 1234	749,40 8,64
35	TH 335	61,90 7,55	TH 435	116,80 7,89	TH 635	196,80 7,38	TH 1235	820,90 9,39
36	TH 336	60,90 8,14	TH 436	121,20 7,24	TH 636	201,80 9,31	TH 1236	838,70 7,14
37	TH 337	61,10 8,02	TH 437	11,20 10,20	TH 637	191,10 12,82	TH 1237	649,90 6,82
38	TH 338	58,80 7,40	TH 438	115,80 8,01	TH 638	192,30 9,90	TH 1238	731,20 3,07
39	TH 339	60,30 8,07	TH 439	124,00 9,09	TH 639	185,70 3,82	TH 1239	748,10 11,44
40	TH 340	61,20 8,35	TH 440	115,90 6,73	TH 640	215,50 7,91	TH 1240	828,00 10,05
41	TH 341	60,50 7,22	TH 441	127,60 10,25	TH 641	197,60 8,68	TH 1241	733,60 7,31
42	TH 342	58,20 7,79	TH 442	119,60 10,20	TH 642	206,30 8,48	TH 1242	775,30 10,72
43	TH 343	56,70 8,39	TH 443	125,90 10,62	TH 643	199,10 8,15	TH 1243	833,90 14,16
44	TH 344	63,30 7,75	TH 444	128,70 7,55	TH 644	212,30 9,19	TH 1244	733,20 7,58
45	TH 345	57,90 5,83	TH 445	112,80 7,52	TH 645	207,40 4,64	TH 1245	820,10 13,38
46	TH 346	60,30 6,76	TH 446	123,30 9,32	TH 646	145,50 6,37	TH 1246	834,40 11,59
47	TH 347	60,80 9,16	TH 447	123,60 9,14	TH 647	198,40 4,51	TH 1247	823,00 14,85
48	TH 348	58,20 6,11	TH 448	114,00 9,97	TH 648	156,10 5,35	TH 1248	671,00 8,92
49	TH 349	58,30 5,68	TH 449	118,90 9,84	TH 649	185,20 5,09	TH 1249	737,70 9,96
50	TH 350	58,10 7,99	TH 450	121,00 8,33	TH 650	165,10 7,73	TH 1250	718,90 10,79
<b>total mass (M<sub>EL</sub>)</b>		<b>3004,8</b>	<b>6030,4</b>	<b>10246,1</b>	<b>39303,9</b>			
<b>mean</b>		<b>60,1 7,36</b>	<b>120,6 9,00</b>	<b>204,9 6,92</b>	<b>786,08 9,11</b>			
<b>abs std deviation</b>		<b>0,895</b>	<b>1,258</b>	<b>2,300</b>	<b>2,397</b>			
<b>rel std deviation (%)</b>		<b>12,2</b>	<b>14,0</b>	<b>33,2</b>	<b>26,3</b>			
<b>variance</b>		<b>0,801</b>	<b>1,583</b>	<b>5,288</b>	<b>5,744</b>			

A Tabela 2 abaixo apresenta os resultados do cálculo do valor estimado de  $(IH_L)$  conforme Equação 3, bem como dos diâmetros nominais conforme Equação 6.

**Tabela 2.** Constantes de heterogeneidade para os respectivos diâmetros nominais

Diâmetros Nominais (cm)	EST $(IH_L)$
0,42	0,48
0,57	1,31
1,05	13,19
2,10	30,41

A partir dos valores apresentados na Tabela 2 é possível construir um gráfico di-log (Figura 2) e determinar os valores de  $k$  e  $\alpha$ .



**Figura 2.** Correlação entre  $(IH_L)$  e tamanho do fragmento

Portanto, para o minério Willemita, as constantes calibradas pelo teste de heterogeneidade são  $K = 6,155$  e  $\alpha = 2,6378$ . Essas constantes indicam a heterogeneidade do minério, ou seja, quanto maiores  $K$  e  $\alpha$ , maior a heterogeneidade do minério. Valores típicos de  $K$  para minério de ouro variam de 50 a 1000, enquanto que para bauxita variam de 0,05 a 0,10. Os valores de  $\alpha$  variam, normalmente, de 1 a 3 independentemente do tipo de minério. Portanto, pode-se afirmar que a heterogeneidade do minério de vazante é menor que a heterogeneidade de minérios de ouro e maior que a de minérios de alumínio, por exemplo.

A variância  $s^2_{FSE}$  do erro fundamental para este minério pode ser escrita conforme Equação 7 abaixo:

$$s^2_{FSE} = 6,1555 d^{2,6378} \left( \frac{1}{M_s} - \frac{1}{M_l} \right) \quad (7)$$

A partir disto, é possível calcular a variância do erro fundamental de amostragem  $s^2_{FSE}$  e os desvios  $s_{FSE}$  para o atual protocolo de preparação de amostras primárias. A Tabela 3 abaixo apresenta os resultados:



**Tabela 3.** Variância do erro fundamental e desvios para o protocolo atual de amostragem

<b>CURRENT PROTOCOL</b>						
<b>stage</b>	<b>initial mass (g)</b>	<b>final mass (g)</b>	<b>d<sub>N</sub> (cm)</b>	<b>IH<sub>L</sub> (g)</b>	<b>rel var (s<sup>2</sup><sub>FSE</sub>)</b>	<b>rel dev (s<sub>FSE rel</sub>)</b>
1. Primary sampling	16.000.000	5.000	0,95	5,38	0,001075	3,28%
2. Quartering (Jones)	5.000	300	0,95	5,38	0,016846	12,98%
3. Disc grinding	300	300	0,03	0,00059	0,000000	0,00%
4. Quartering (scoop)	300	20	0,03	0,00059	0,000028	0,53%
5. Pulverization	20	20	0,0074	0,000015	0,000000	0,00%
6. Selection of analytical sam	20	20	0,0074	0,000015	0,000000	0,00%
<b>TOTAL</b>					<b>0,017949</b>	<b>13,40%</b>

Nota-se que a etapa crítica do processo de preparação atual é o quarteamento da amostra primária, sendo necessário reduzir este erro para 5%, valor máximo recomendado por Pitard (1993). A redução do erro passa obrigatoriamente pelo aumento da massa retirada ou pela redução da granulometria, o que implicaria em mais uma etapa de cominuição no protocolo.

A Tabela 4 apresenta o protocolo otimizado, de modo a garantir um desvio padrão relativo do erro fundamental inferior a 5% em cada uma das etapas de preparação.

**Tabela 4.** Variância do erro fundamental e desvios para o protocolo otimizado de amostragem

<b>OPTIMIZED PROTOCOL</b>						
<b>stage</b>	<b>initial mass (g)</b>	<b>final mass (g)</b>	<b>d<sub>N</sub> (cm)</b>	<b>IH<sub>L</sub> (g)</b>	<b>rel var (s<sup>2</sup><sub>FSE</sub>)</b>	<b>rel dev (s<sub>FSE rel</sub>)</b>
1. Primary sampling	1.000.000.000	5.000	0,95	5,38	0,001075	3,28%
2. Quartering (Jones)	5.000	1.500	0,95	5,38	0,002509	5,01%
3. Disc grinding	1.500	1.500	0,03	0	0,000000	0,00%
4. Quartering (scoop)	1.500	20	0,03	0,00059	0,000029	0,54%
5. Pulverization	20	20	0,0074	0,000015	0,000000	0,00%
6. Selection of analytical sam	20	20	0,0074	0,000015	0,000000	0,00%
<b>TOTAL</b>					<b>0,003614</b>	<b>6,01%</b>

Observa-se que a seleção de uma alíquota de 1,5 kg em vez de 300 g na etapa de quarteamento primário reduz o erro dessa etapa de 12,98% para 5,01%. Essa proposta de otimização, além de reduzir o erro, é de fácil aplicação prática pois não necessita de investimentos em equipamentos e não adiciona etapas (e, conseqüentemente, outras fontes de erros) no protocolo.

#### 4 CONCLUSÃO

O erro fundamental de amostragem (FSE) é intrínseco ao processo e está relacionado à heterogeneidade constitucional de cada tipo de minério. O teste de heterogeneidade é uma ferramenta que possibilita estimar a variância do erro fundamental (s<sup>2</sup><sub>FSE</sub>) e trabalhar na otimização de protocolos de amostragem através da sua minimização. A realização do teste de heterogeneidade com o minério de zinco de Vazante e a aplicação de seus resultados no protocolo de preparação do laboratório físico possibilitaram reduzir o erro de preparação de amostras de 13,4% para 6,01%, apenas aumentando a massa de amostra resultante do quarteamento primário.

Conseqüentemente, a confiabilidade nos resultados de teores das amostras enviadas ao laboratório aumentou significativamente.

### **Agradecimentos**

À Votorantim Metais – Vazante pela oportunidade de realizar este trabalho.

### **REFERÊNCIAS**

- 1 CHIEREGATI, A. C.; PITARD, F. F. Fundamentos teóricos da amostragem. In: Arthur Pinto Chaves. (Org.). Teoria e prática do tratamento de minérios: manuseio de sólidos granulados. 1ed. São Paulo: Signus, 2011, v. 5, p. 299-338.
- 2 Gy, P. Sampling for analytical purpose. Traduzido por A.G. Royle, John Wiley & Sons, West Sussex, Inglaterra.
- 3 PITARD, F.F. 1993. Pierre Gy's sampling theory and sampling practice: heterogeneity, sampling correctness, and statistical process control. 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, Florida.