

## TECHNICAL OUTCOMES

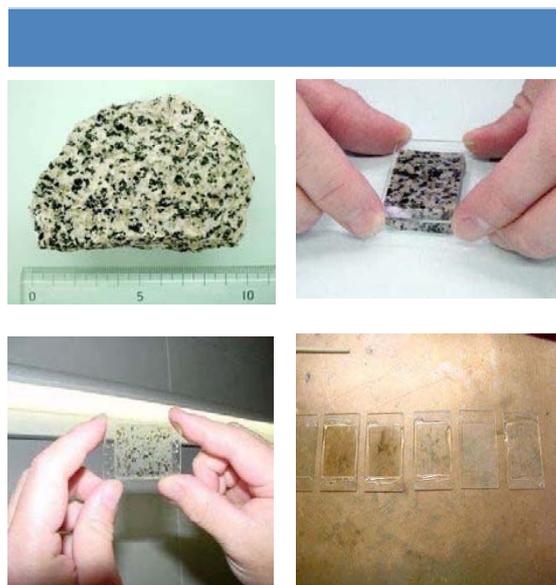
- I) Practical Training Manual and Maintenance Manual making Use of Donated Equipment in Both Universities

- I) Practical Training Manual and Maintenance Manual  
making Use of Donated Equipment in Both Universities

Procedure Manuals for Mineral Analysis  
in Eduardo Mondlane University (UEM)

Procedure Manual for  
Preparation of Thin Section

Procedure Manual for  
Preparation of Thin Section  
Short-term Training, 2016



Manual de Procedimento para preparação de lâminas delgadas e Superfícies polidas.

1

WU1

**1.Introdução**

O nosso conhecimento sobre a terra baseia se em séculos de observações,movidas pela curiosidade nata do homem em saber sempre mais e de ir mais além.Esta curiosidade e ênsia de saber,levaram o homem a enfretrar mares desconhecidos séculos e milenios atras,levaram ainda,mais recente,aventurar se pelo espaço cósmico.a atracção pelo desconhecido e a característica da especie humana que,a ssos de todas as espécies animais.E e esta caracterisca que tem levado o avanço das ciências e da tecnologia,que nos ultimos anos tem passos gigantescos.A Geologia,como uma ciência,tem obviamente beneficiado destes avanços.

2

**Indice**

- 1-Introdução
- 2-Preparação de lâminas Delgadas de amostra de rocha
  - 2.1-Itens da maquina ,sua montagem para o uso.
  - 2.2 -corte das amostra para lâminas delgadas
  - 2.3- Desgaste das lâminas delgadas.
  - 2.4•Polimento das lâminas delgadas.
  - 2.5 –Colagem com a resina.
  - 2.6 –Colagem co Bomd E.
  - 2.7 –Segundo corte das lâminas de Bomd E.
  - 2.8-Colagem das lâminas com Balsamo de Canada
  - 2.9-Limpeza das lâminas delgadas.
  - 2.10-Descrição das lâminas delgadas.

3

## Índice

### 3-Práticas de lâminas de superfícies polidas

3.1-Seleção de frascos para amostras de mineiros

3.2 Secagem das secções polidas no excitador

3.3-Desgaste e polimento das superfícies polidas.

3.4 Polimento das secções polidas com a lixa 600. .

3-5-Polimento das secções polidas com pasta de diamante e Alumina a  $3\mu\text{m}$ .

3.6-Demonstração do material usado no processo de polimento das secções polidas.

3-7-Polimento das secções polidas com a pasta de diamante  $3\mu\text{m}$

3-8-Descrição das lâminas de superfícies polidas.

4

## 2. Componentes da Máquina de corte



Fig.1 Máquina de corte



Fig.2 Serra de Diamante



Fig.4 Farrementa



Pedal da corrente para ligar/desligar



Fig.6 Quadro da corrente electrica

### 2.2-Corte de amostra para lâminas delgadas

Separamos algumas amostras com os respectivos nomes, suas características e corte em pequenos tamanhos,



Fig.1 Rocha ou amostra



Fig.2 Corte com Serra diamante

6

### Fig.3 Amostra cortada



2.3-Desgaste e polimento das laminas delgadas com os #150,#320 e #800 respectivamente

Estas laminas são preparadas no disco de ferro de diâmetro 240mm.



Fig.2 Disco de ferro 240mm

7

2.4-Polimento com o #1000 na Placa de Vidro.



8

2.5-Limpeza das Lâminas delgadas com o centrifugador magnético.



Fig.1 Máquina de limpeza da lâminas

2.5.1-Com a resina colamos a temperatura de 160° C com bico de gás regulada a chama de aquecimento.

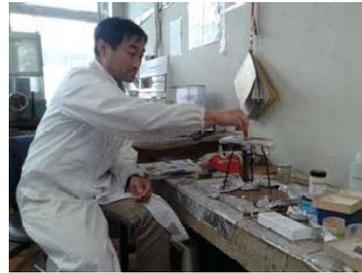


Fig.1 Resina

9



Fig.3 Regular a chama do bico de gás



Fig.4 Colar o vido com a rocha

10

2.6-Colagem com Bomd E

2.6.1-Estas são coladas a temperatura ambiente



Fig.1 Frasco de cola Bomd E

2.7-Segundo corte das lâminas delgadas com co Bomd E



Fig.2 Preparação da cola Bomd E

11

As lâminas delgadas preparadas com a resina e com bomd E voltam para o processo idêntico a foto 2.3 degaste e polimento com #150,#320 e #1000.



Fig.2 Disco

12

2.8- Colagem das Lamelas com o Balsamo de canada tamanho 24x36 Glass  
2.8.1Aquecimentos o balsamo de canada dentro de uma colher a uma tempetura adequada ate desaparecer as bolhas de água .



Fig.1 Balsamo de canada



13



Fig.3 Balsamo de canada para derreter no bico de gás



Fig.4 Colagem da lamela

14

2.9- Limpeza das lâminas delgadas com a acetona.  
Usa se a acetona para a retirada de todas as gorduras da cola existente na lâm



Fig.1 Acetona para limpeza das lâminas



Fig.2 Limpeza das lâminas

15

2.10-Descrição das lâminas delgadas no microscópio óptico e as suas respectivas fotografias.



16

Descrição de laminas delgadas e suas fotografias

O quartzo e plagioclase e o padrão destas lâminas.



17

3-Práticas de lâminas de superfícies polidas

Nota. Efectua-se primeiro o corte da rocha de acordo com a areia do estudo pretendido.



Fig.1 Amostra de mineiro

3.1-Selecionou-se 10 frascos para e 10 amostras de mineiros onde foram preparadas com a resina propporção de 105ml por 1ml com o uso de frasco plástico lubrificando com a vazelina.



18

Fig.3Secções preparadas



3.2 As secções polidas foram colocadas e levadas para o Excicador a bomba vácuo para absorção das bolhas existentes nos fracos com a resina.após 10 minutos são retiradas for a do aperelho. e das capsulas.



Fig.1Aparelho para absorcao de bolhas

19



Fig.2 Retirar do aparelho as secções



Fig.3 Retirada nas capsulas

20

3.3-Desgaste e polimento das superfícies polidas

Estas lâminas foram tratadas com o #150,#320,#800, #1000,#2000 e #3000.



Fig.1 Máquina para desgaste e polimento #150,#320 e #800

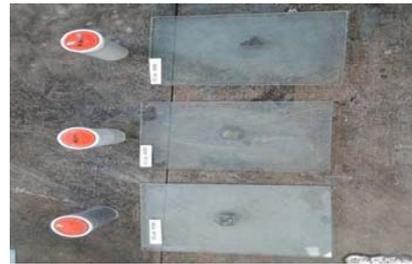
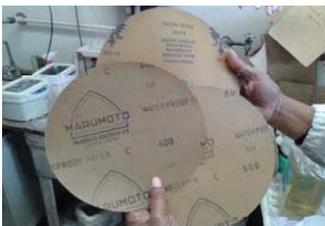


Fig2 Placas de polimento #1000 ,#2000e #3000

21

3-4 Foram também tratadas ou polidas com Lixa ou papel do polimento de 600 e com nas suas estremidades ou pontas da secção .



Variedades de Lixas #600,#800 e #1000

22



Fig.3 Máquina para limar as pontas da secção

3-5-Polimento das secções polidas com pasta de diamante e Alumina a 3 µm.

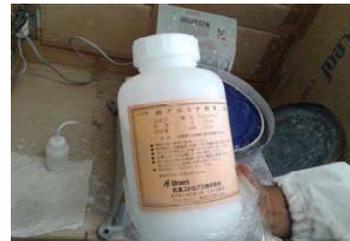


Fig.1 Frasco de alumina

23



Fig.3 Maquina com DP a 3µm

3.6 – Demonstração do material usado no processo de polimento das seções polidas para os sulfuretos com pasta de diamante 3micro,1micro e ¼ mico. De salientar que cada pasta tem o seu respectivo disco.



Fig.1 DP



Fig.2 apolas de massa lubrificante para DP



Fig.3 Disco da DP de 3µm

3-6-1-Continuação da demonstração do material usada para o polimento com as DP de 3µm,1µm e 1/4µm.



Fig.2 Massa lubrificante no tubo 3µm



Fig.3 LíquidoLubrificante



Fig.1 Máquinas para cada tratamento de minerais

3.7 As secções polidas podem ser de Sulfurectos ,Silcatos ,ou de Carbonatos tem a sua respetiva máquina de uso isto para evitar a contaminação no acto do pressamento por dez (10) minutos para cada

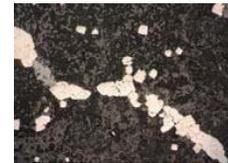
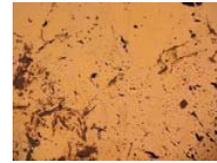


3-7.1-Polimento das secções polidas com a pasta de diamante 3 µm.



Fig.3 polimento da seccao com sulfureto e liquido lubrificante

3.8.1- aspecto relevante ,na descrição destas lâminas temos um manual padrão que serve como guia da interpretação dos minerais existentes .  
O microscópio e de luz transmitida e reflexão



Procedure Manual for  
Separation of Zircon



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

MANUAL DE PROCEDIMENTOS

Separação do Zircão

Autor: Sérgio Ezequiel Goenha

Maio, 2019

Índice de conteúdos

1. Introdução	02
2. Preparação da amostra	03
3. Crivagem	04
4. Separação via húmida	05
5. Separação magnética	07
6. Separação com líquidos pesados	08
7. Preparação de laminulas	21
8. Processo de polimento de laminulas	22
Bibliografia	27
Anexos	28

Índice de figuras

Figura 01 – Preparação da amostra	03
Figura 02 – Trituração e crivagem	04
Figura 03 – Separação via húmida	05
Figura 04 – Estufa com amostra	06
Figura 05 – Amostra seca	06
Figura 06 – Separação magnética	07
Figura 07 – Frasco contendo politungostato de sódio	08
Figura 08 – Preparação de politungostato de sódio	09
Figura 09 – Processo de introdução da amostra no tubo de ensaio	10
Figura 10 – Introdução do politungostato de sódio no tubo de amostra	11
Figura 11 – Tubo de ensaio com amostra e politungostato de sódio	11
Figura 12 – Separação usando centrifugador	12
Figura 13 – Minerais pesados no fundo do tubo de ensaio	13
Figura 14 – Retirada da parte flutuante (suja)	14
Figura 15 – Introdução de politungostato de sódio no frasco	14
Figura 16 – Processo de recuperação de politungostato de sódio	15
Figura 17 – Lavagem da amostra com água destilada	16
Figura 18 – Despejo da água de lavagem	16
Figura 19 – Amostra limpa	17
Figura 20 – Secagem da amostra na estufa	18
Figura 21 – Amostra com minerais pesados	18
Figura 22 – Processo de separação de zircão	19
Figura 23 – Preparação do vidro	20
Figura 24 – Preparação de laminulas	21
Figura 25 – Laminula antes do polimento	22
Figura 26 – Processo de polimento com abrasivos	23
Figura 27 – Processo de polimento na máquina usando alumina	24
Figura 28 – Observação ao microscópio	25
Figura 29 – Laminula	25
Figura 30 – Observação do zircão no microscópio	26
Figura 31 – Imagem do zircão	26

Índice de tabelas

Tabela 01 – Preparação do politungostato de sódio	08
---	----

1. Introdução

A separação e concentração dos minerais normalmente consistem de fragmentação, separação granulométrica, separação eletromagnética, separação por densidade e seleção manual.

O zircão é um mineral acessório muito frequente em quase todos os tipos rochas. Nas rochas magmáticas, eles são automorfos e subidiomórficos. As cores variam de laranja, rosa, marrom ou, às vezes, marrom escuro, devido a metamerização.

A sua granulometria varia de alguns micrômetros a centímetros. A presença de núcleos com idades mais antigas do que aquelas encontradas nos bordos do grão indica a participação do mineral em eventos de reciclagem crustal. Estes núcleos representam reliquias de cristais de zircão mais antigo que, depois de terem sofrido uma erosão e/ou fusão parcial, recristalizaram guardando um núcleo representativo do protólito antigo.

1. Preparação da Amostra

Uma amostra de mão deve ser previamente esquadrejada na máquina de corte e introduzir na britadeira até se tornar o mais fino possível.



Figura 01 – Preparação da amostra. A: máquina de corte, B: amostra de granito e C: Britadeira

## 2. Crivagem

Voltar a triturar a amostra usando almofariz e fazer se a separação usando crivos: (120, 200, 230, 180 e 300  $\mu\text{m}$ )



Figura 02 – Trituração e crivagem. A: Almofariz, B: sene de crivos e C: processo de separação granulométrica.

Nota: para os processos subsequentes usamos o conteúdo dos crivos de 180 e 300  $\mu\text{m}$ .

## 1. Separação via húmida

A figura 03, mostra o processo de separação via húmida. Neste caso, a separação consiste no seguinte: Numa bacia com água, introduzir a tina com amostras, inclinar a tina num ângulo que permita com que ao fazer se um movimento rotativo o material leve saia da tina. Numa outra tina, colocar o material denso.



Figura 03 – Separação via húmida

A figura 04, mostra uma estufa para a secagem das amostras. A amostra com minerais pesados é colocada na estufa, durante 24 horas a 60°C. Depois de 24 horas a amostra é retirada da estufa para procedimentos posteriores. A figura 05 mostra amostra seca.



Figura 04 – Estufa com amostra, no processo de secagem



Figura 05 – Amostra seca

## 2. Separação magnética

A figura 06, mostra o processo da separação magnética da amostra, usando o iman. Embrulha se o iman em dois papeis de limpeza. O primeiro serve para cobrir o iman e o segundo para assegurar a amostra com propriedades magnéticas. Numa tina de porcelana, coloca se a amostra e aproxima se o iman que vai atrair as amostras com propriedades magnéticas e os não magnéticos permanecem na tina.



Figura 06 – Separação magnética

### 3. Separação com líquidos pesados

A figura 7, mostra o frasco contendo o politungostato de sódio para a preparação do líquido pesado a usar na separação do zircônio.



Figura 07 - Frasco contendo Politungostato de sódio para a preparação da solução com densidade aproximada de 3.0 g/L.

Densidade (g/ml)	SPT (g)	Água Destilada (ml)
2.300	723	277
2.400	752	248
2.500	772	228
2.600	790	210
2.700	805	195
2.800	820	180
2.900	835	165
3.000	850	150

Tabela 01 – Preparação de líquido pesado. SPT – sódio politungostato

A figura 08, mostra o processo de preparação do politungostato de sódio. Pesar o frasco vazio e elimina-se ao zero. Em seguida pesa-se o politungostato de sódio. Num outro frasco mede-se a água destilada e mistura-se de acordo com a tabela 01.



Figura 08 – Preparação do politungostato de sódio

A figura 09, mostra o processo de separação com líquidos pesados. Introduzir uma porção de amostra no tubo de ensaio e em seguida o líquido pesado, figura 10 até 75 a 80% do volume.



Figura 09 – Processo de introdução da amostra no tubo de ensaio

A figura 10, mostra o processo da introdução do politungostato de sódio. Dentro do tubo de ensaio contendo amostra, introduz-se o líquido (politungostato de sódio) e agita-se.



Figura 10 – Introdução do politungostato de sódio no tubo contendo a amostra



Figura 11 – Tubo de ensaio com amostra e politungostato de sódio

A figura 12, mostra o processo de separação usando o centrifugador. As amostras são colocadas no centrifugador. Colocamos 10 minutos, rodar a rotação pouco a pouco até atingir 2000 rpm. Sempre deve se colocar os tubos na forma de cruz. Caso sejam em número ímpar, coloca se um tubo com água destilada para garantir o equilíbrio.



Figura 12 – Separação usando centrifugador

A figura 13, mostra a separação entre o material denso no fundo do tubo e menos denso por cima. O objectivo é recuperar o material no fundo do tubo de ensaio que contém os minerais pesados.

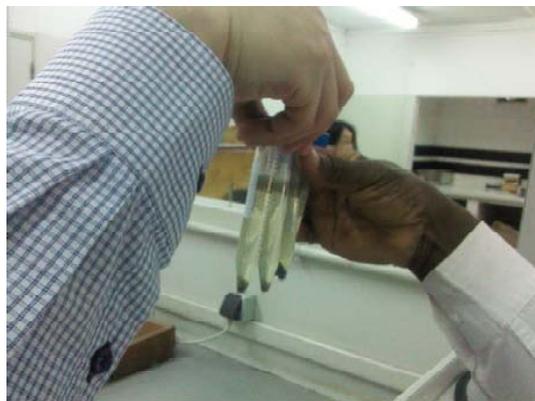


Figura 13 – Minerais pesados no fundo do tubo de ensaio

A figura 14, 15 e 16, mostram o processo de recuperação do líquido pesado. Com uma pipeta, retirar a parte flutuante (suja) e deitar se fora. O líquido é recuperado, filtrando e armazenado para outros usos.



Figura 14 – Retirada da parte flutuante (suja)



Figura 15 – Introdução do politungostato de sódio no frasco

A figura 16, mostra uma parte do líquido pesado (politungostato de sódio) já recuperado. No final deve se etiquetar, colocando a densidade aproximada e a data da preparação. Guardar em um lugar fresco e seco.



Figura 16 – Processo de recuperação do politungostato de sódio

A figura 17 e 18, mostram o processo de lavagem. Lavar com cuidado o tubo com água destilada, despejando pouco a pouco até se recuperar o material mais denso, com o cuidado de não perder. Fazer por 6 vezes para garantir a limpeza completa.



Figura 17 – Lavagem da amostra com água destilada



Figura 18 – Despejo da água de lavagem

A figura 19, mostra uma tina de porcelana onde despejamos a amostra já limpa, depois de aproximadamente seis lavagens.



Figura 19 – Amostra limpa

Secar as amostras na estufa a 90 °C, durante 24 horas. A escolha da temperatura depende da temperatura de fusão do material a analisar e esta deve estar abaixo deste, para evitar a fusão da amostra.



Figura 20 – Secagem da amostra na estufa

A figura 21, mostra a amostra com minerais pesados, prontos para a separação do zircônio.



Figura 21 – Amostra com minerais pesados



Figura 22 – Processo de separação do zircônio

Com uma agulha e com a ajuda da ampliação do microscópio faz-se a separação do zircônio. Preparar uma lâmina, colocar a cola apropriada para garantir que o zircônio permanece no vidro. Colocar o zircônio no vidro de forma vertical e na mesma zona e em ordem.

A figura 23, mostra o processo de preparação do vidro para o zircão. Colocar a fita cola na lâmina com muito cuidado, evitando criar bolhas de ar, pois estes podem aparecer em posterior análises, perturbando a informação. Depois de colar, reترا a parte de cima.



Figura 23 – Preparação do vidro

#### 4. Preparação de laminulas

Preparar a resina Specifix - 20, 1x1 num copo de vidro. Usando a balança pesa a primeira resina, antes retirar o peso do copo. Para acrescentar o segundo, registar o peso do primeiro e fazer o mesmo ao segundo frasco. Num copinho aberto nos dois lados, colocar vaselina para não colar a laminula. A figura 24 mostra o processo de preparação da laminula. O copinho deve cobrir as amostras do zircão. Deixar num lugar fresco e seco até formação da laminula pronta para a leitura.

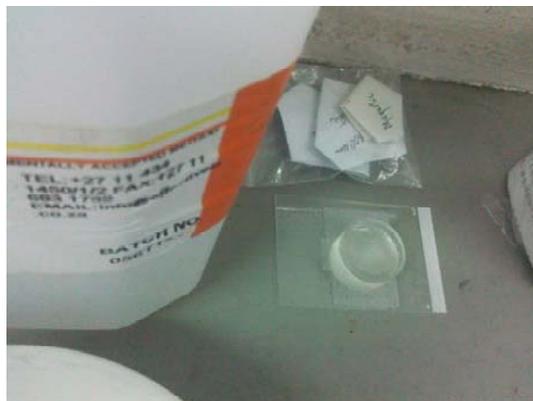


Figura 24 – Preparação de laminulas

#### 5. Processo de polimento de laminulas

A figura 25, mostra a laminula pronta para o polimento



Figura 25 – laminula antes do polimento

A figura 26, mostra o processo de polimento usando abrasivos. Usamos abrasivos de 250  $\mu\text{m}$  no lugar de 300  $\mu\text{m}$  que seria o ideal. Colocar um pouco de água e polir, rodando para evitar que não seja plana e de vez em quando verificar no microscópio.



Figura 26 – Processo de polimento com abrasivo

A figura 27, mostra o processo de polimento usando a máquina de polimentos. No início usamos alumina de 0,5  $\mu\text{m}$  e depois com 0,3  $\mu\text{m}$ . Cada vez que polimos verificamos no microscópio para vermos se já atingimos o ponto necessário.



Figura 27 – Processo de polimento na máquina, usando alumina

A figura 28, mostra o processo de verificação no microscópio.



Figura 28 – Observação ao microscópio

A figura 29, mostra a laminula pronta para posteriores determinações.



Figura 29 – Laminula

As figuras 30 e 31, mostram o processo de verificação do zircão no microscópio.



Figura 30 – Observação do zircão no microscópio



Figura 31 – Imagem do zircão

#### Bibliografia

[01] Helmut Schleicher, Mebus A. Geyh. Absolute Age Determination: Physical and Chemical Dating Methods and Their Application, 1990.

[02] William Alexandre Deer; An Introduction to the Rock-Forming Minerals, 2<sup>nd</sup> edition, 1962

Anexos



Anexo 01 – Conteúdo de papel de filtro para a recuperação do líquido denso



Anexo 02 - Vaselina para humedecer os copinhos na preparação de laminulas



Anexo 03 - Resina para a preparação de laminulas

Procedure Manual for  
Preparation of X-Ray Diffraction

Procedure Manual for  
Preparation of X-Ray Diffraction  
Short-term Training, 2017



XRD



MANUAL DE PROCEDIMENTOS

Aplicação de XRD na determinação de amostras geológicas

Autor: Sérgio Ezequiel Goenha

Julho, 2017

0

Índice

1.0.	Considerações iniciais	03
2.0.	Fulograma para a Determinação de amostras	04
3.0.	Preparação da Amostra	05
3.1.	Amostra Bruta	05
3.2.	Preparação das amostras usando a Elutriação hidráulica	11
3.3.	Preparação usando Etileno Glicol	14
3.4.	Tratamento com ácido clorídrico (HCl)	34
4.0.	Resultados	

Índice de Figuras

Figura 01	Fluxograma para a preparação das amostras	04
Figura 02	Amostra inicial	05
Figura 03	Material de limpeza e padrão de SiO <sub>2</sub>	05
Figura 04	Preparação de amostras moles	06
Figura 05	Suporte para a prensagem manual, martelo e moedor tipo pilão	06
Figura 06	colocação da amostra no papel de parafina	07
Figura 07	Colocação da amostra no plástico	07
Figura 08	Limpeza do material para colocação no aparelho de XRD	08
Figura 09	Sempre deve se começar com o padrão de SiO <sub>2</sub> , depois as amostras	08
Figura 10	Preparação da amostra para XRD	09
Figura 11	Amostras durante a leitura no XRD	09
Figura 12	Compartimento para colocar amostras	10
Figura 13	Amostra nao muito fina (tamanho da areia)	11
Figura 14	Amostra em água destilada	11
Figura 15	Solução sobrenadante em sedimentação	12
Figura 16	Centrifugador com amostra	13
Figura 17	Colocação da amostra no prato de vidro	13
Figura 18	Colocar a amostra no prato de vidro	14
Figura 19	Introdução do EG - Deixar secar e fazer se a leitura no XRD	14
Figura 20	Exemplo do efeito do EG	15
Figura 21	residuo dentro do copo	15
Figura 22	Processo de colocar o residuo no tubo de ensaio	16
Figura 23	Amostra (residuo) dentro do tubo de ensaio	16
Figura 24	Banho ultra-som	17
Figura 25	Introdução da água quente no banho ultra-som	17
Figura 26	Banho ultra-som com água a 80 °C e copo no se interior	18
Figura 27	Modo como deve estar equipado o técnico	18
Figura 28	Recipiente com HCl	19
Figura 29	Introdução de HCl no copo	19
Figura 30	Preparação do ácido	20
Figura 31	Introdução do ácido no tubo de ensaio com amostra	20
Figura 32	Processo ultra-sônico	21
Figura 33	Aparecimento de uma coloração esverdeada	21
Figura 34	Fim do processo ultra-sônico	22
Figura 35	Centrifugação	22
Figura 36	Recipiente para descarte de resíduos	23
Figura 37	Limpeza do ácido no tubo com amostra	23
Figura 38	Exemplo da aplicação do HCl	24
Figura 39	Fluxograma da amostra original (bulk)	25

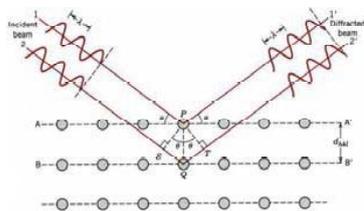
1

Figura 40	Fluxograma da amostra com elutriação hidráulica (EH)	26
Figura 41	Amostra depois do tratamento com etileno glicol (EG)	27
Figura 42	Método de Hanawalt	28
Índice de tabelas		
Tabela 1.	Resultados da amostra 2 (P3, basalto colunar)	29

2

### 1.0. Considerações iniciais

A difração de raios-X por um sólido cristalino pode ser demonstrada considerando a difração pelos pontos contidos num conjunto de planos.



$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

A - comprimento de onda; n - ordem de difração; d - a distância interplanar;  $\theta$  - ângulo de incidência.

Na análise por difractometria de raio x (XRD), existem duas técnicas de preparação de amostras, amostras orientadas aleatoriamente e amostras orientadas (hidratadas hidráulicamente). As amostras orientadas aleatoriamente são para análise em massa. As amostras orientadas são para a identificação dos minerais de argila tomando os minerais de argila extraídos a mesma orientação, o que torna os picos de mineral de argila mais pronunciados.

Após a orientação, alguns minerais ainda têm os mesmos picos, então o tratamento adicional para as amostras orientadas é por vezes necessário. O etileno glicol fará expandir o grupo de minerais de smectites, deslocando os picos para a esquerda do difractograma (aumento do espaçamento em d). Se encontrarmos este movimento dos picos, então pode se deduzir que tem uma argila em expansão. Outro tratamento adicional inclui tratamento com HCl, que entre chlorite e caulinite, elimina a chlorite, ficando caulinite. Outros métodos também podem ser aplicados como o aquecimento a 400 e 550 °C.

3

### 2.0. Fluxograma para a Determinação de amostras

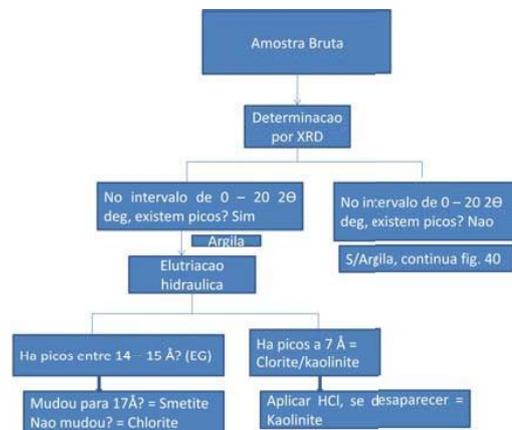


Figura 01 – Fluxograma para a preparação das amostras

A amostra bruta, depois de tratada, faz-se a leitura no XRD. Apresenta picos entre 0 a 20 2  $\theta$  deg? Se sim, temos argilas na amostra, então faz-se a EH (elutriação hidráulica), se não apresenta picos nesta faixa é só usamos a tabela de Hanawalt para identificar os minerais. - Tendo argilas e havendo picos no intervalo entre 14 a 15 Å, aplica-se EG (Etileno glicol) e havendo expansão para 17 Å, é smectite, se não há expansão significa que temos chlorite. - Havendo picos a 7 Å, aplica-se o tratamento com HCl (ácido clorídrico). Depois da adição de HCl, se o pico desaparecer, significa que temos Kaolinite, pois o ácido reage com a chlorite.

4

### 3.0. Preparação da Amostra

#### 3.1. Amostra Bruta



Figura 02 – Amostra inicial

Limpeza do material com detergente, água, água destilada, álcool etílico e papel higiênico. No início e no fim da operação.



5

Figura 03 – Material de limpeza e padrão de SiO<sub>2</sub>



Figura 04 – Preparação de amostras moles – Triturar até o tamanho com a granulometria desejada.



Figura 05 - Suporte para a prensagem manual, martelo e moedor tipo pilão – Esmagar a amostra dura até se obter um pó com granulometria desejada, usando crivos.

6

Como colocar a amostra no papel de alumínio

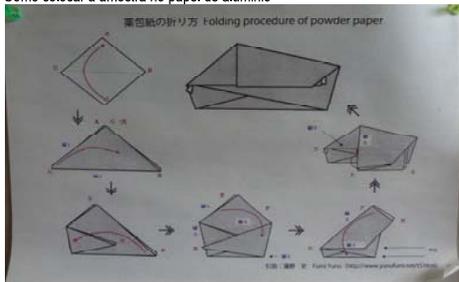


Figura 06 – colocação da amostra no papel de parafina



Figura 07 – Colocação da amostra no plástico - A amostra deve ser colocada dentro do plástiquinho e colocar sua identificação.

7



Figura 08 – Limpeza do material para colocação no aparelho de XRD

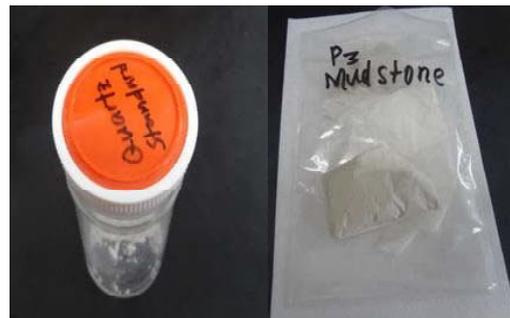


Figura 09 – Sempre deve se começar com o padrão de SiO<sub>2</sub>, depois as amostras.

8

Colocar a referência no prato, pode ser em numero(1,2,3, etc). Com ajuda da espátula, colocar a amostra no prato de alumínio e amassar com o vidro até obter uma massa plana e lisa.



Figura 10 – Preparação da amostra para XRD



Figura 11 – Compartimento para colocar amostras

9

Amostra no porta amostras de XRD, prontas para análise



Figura 12 – Amostras durante a leitura no XRD

10

### 3.2. Preparação das amostras usando a Elutriação hidráulica

Colocar a amostra num copo de precipitação de 300 ml (o copo deve ter o registo da amostra).



Figura 13 – Amostra não muito fina (tamanho da areia).

Deitar água destilada até 300 ml, agitando e mexendo com uma espátula, deixar em repouso durante 8 horas.



Figura 14 – Amostra em água destilada

11

Transferir o sobrenadante para um copo pequeno de 100 ml e deixar sedimentar.



Figura 15 – Solução sobrenadante em sedimentação

Depois de sedimentar, despeja-se o sobrenadante e restando aproximadamente 10 ml. Colocar no tubo de ensaio e depois coloca-se no centrifugador.

12



Figura 16 – Centrifugador com amostra

Ligar o botão (on), colocar para a centrifugação em 10 minutos (primeiro um pouco acima de 10 mn e acertar para 10 min) e, girar lentamente a rotação para 2,000 ppm.

Tirar do centrifugador, despejar o sobrenadante e retirar o residuo para um prato de vidro, previamente limpo e esterilizado.



Figura 17 – Colocar a amostra no prato de vidro

Este processo é feito com uso da espátula e aproveitando a tensão superficial, a amostra deverá cobrir todo o prato de vidro, sem espaços vazios. É preciso Deixar secar.

13

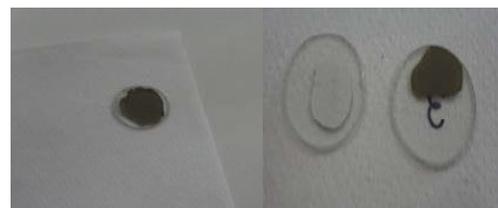


Figura 18 – Colocação da amostra no prato de vidro. a) Processo de colocação, b) situação Ideal, c) situação não ideal.

Leitura das amostras

- Instalar (fixação das amostras nos seus respectivos suportes (porta amostra).
- Definir as condições experimentais.
- Identificar o material desconhecido por DRX

### 3.3. Preparação usando Etileno Glicol

Pegar nas amostras usadas para a Elutriação hidráulica e colocar para cada uma, uma gota de Etileno glicol 15%.



Figura 19 – Introdução do EG - Deixar secar e fazer se a leitura no XRD

14

Leitura das amostras

- Instalar (fixação) das amostras nos seus respectivos suportes (porta amostra).
- Definir as condições experimentais.
- Identificar o material desconhecido por DRX

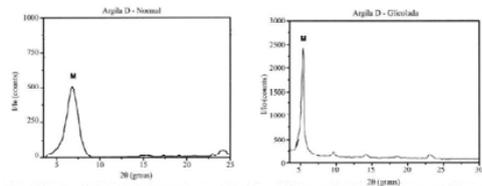


Figura 6: Difratograma da argila D, seguindo o procedimento geral (A).  
M: montmorilonita. [Figure 6: X-ray diffraction pattern of clay D, following procedure (A).  
M: montmorillonite.]

Figura 7: Difratograma da argila D, após solvatação com etileno-glicol (B). M: montmorilonita. [Figure 7: X-ray diffraction pattern of clay D, following procedure (B).  
M: montmorillonite.]

Figura 20 – Exemplo do efeito do EG

3.4. Tratamento com ácido clorídrico (HCl)

1. Usa se o resíduo não utilizado a quando da Elutriação hidráulica, colocado no outro tubo de ensaio.



Figura 21 – resíduo dentro do copo

Usando uma espátula, colocar uma porção no tubo de ensaio



Figura 22 – Processo de colocar o resíduo no tubo de ensaio

A quantidade deve ser mais ou menos igual a da figura a baixo



Figura 23 – Amostra (resíduo) dentro do tubo de ensaio

Preparara se o banho Ultra-som



Figura 24 – Banho ultra-som

É necessário Introduzir para dentro do banho ultra-som, água previamente aquecida a 80 ° C.



Figura 25 – Introdução da água quente no banho ultra-som

Para dentro do banho ultra-som, Introduzir também um copo de precipitação, com água a 80 °C. A água do copo deve estar um pouco acima da água do banho ultra-som, para que haja equilíbrio.



Figura 26 – Banho ultra-som com água a 80 °C e copo no se interior

Preparação de ácido clorídrico 1 : 3

Nota: O técnico deve estar bem equipado com bata, luvas e mascaras, para evitar queimaduras com o ácido.



Figura 27 – O técnico deve estar bem equipado



Figura 28 - Recipiente com HCl

Introduzir HCl, usando micro pipeta adequada para um copo de precipitação, dentro no nicho. Usamos HCl 1 : 1. Retirou se 5 ml deste ácido.



Figura 29 – Introdução de HCl no copo

19

Processo da introdução da água destilada até ao nível desejado



Figura 30 – Preparação do ácido

Introduzir o ácido no tubo de ensaio contendo amostra, até mais ou menos 2/3 do volume do tubo de ensaio



Figura 31 – Introdução do ácido no tubo de ensaio com amostra

Colocar o tubo de ensaio com amostra e ácido clorídrico no copo por dentro do banho ultra-som. A temperatura deve subir até 80 °C, durante 60 minutos.

20



Figura 32 – Processo ultra-sônico - Se aparecer uma coloração esverdeada, é suposto a existência do ferro e por conseguinte, chlorite.



Figura 33 – Aparecimento de uma coloração esverdeada

21

Depois do tempo, desliga se e retira se o tubo de ensaio ao centrifugador



Figura 34 – Fim do processo ultra-sônico

Colocar o tudo no centrifugador, garantir as condições de equilíbrio



Figura 35 - Centrifugação

A: Tubo com amostra B: Introduzir no centrifugador C: Ligar o centrifugador

Ligar o botão (on), colocar para a centrifugação em 10 minutos(primeiro um pouco acima de 10 minutos e acertar para 10 min) e, girar lentamente a rotação para 2,000 ppm.

No final, deitar o sobrenadante num recipiente apropriado para descarte de resíduos

22



Figura 36 – Recipiente para descarte de resíduos  
Lavar com água destilada, voltar ao processo ultrassônico e centrifugação por 3 vezes, como descrito anteriormente, para garantir que o ácido esteja eliminado completamente.



Figura 37 – Limpeza do ácido no tubo com amostra

No final retira-se o resíduo, coloca-se no prato de vidro, deixa-se secar e faz-se a leitura no XRD, como descrito nos itens anteriores.

23

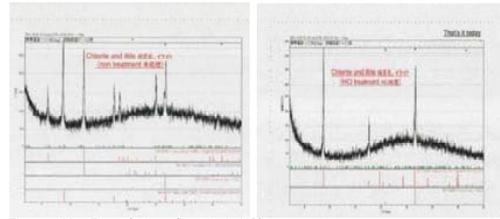


Figura – 38 – Exemplo da aplicação do HCl

O gráfico a esquerda mostra a sobreposição de 2 picos, por exemplo a 12,3 Å, antes da preparação com HCl. No gráfico 2, depois do tratamento, há desaparecimento de picos, o que pressupõe que o que desapareceu é clorite.

24

#### 4.0. Resultados

Fluxograma da amostra (bulk)

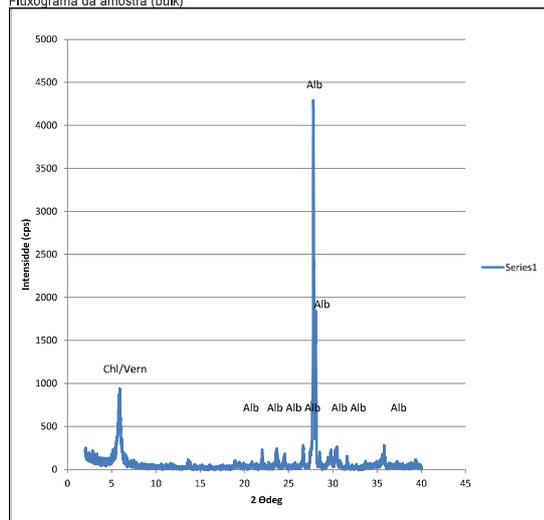


Figura 39 – Fluxograma da amostra original (bulk)

- Identificar o material desconhecido por DRX

- Instalar (fixação) das amostras nos seus respectivos suportes (porta amostra).
- Definir as condições experimentais.
- Identificar o material desconhecido por DRX

25

Amostra preparada através da Elutriação hidráulica (EH)

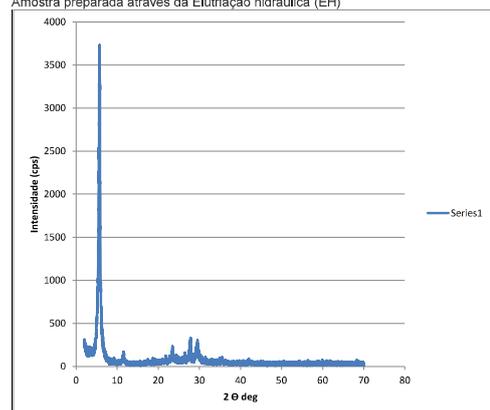


Figura 40 – Fluxograma da amostra com elutriação hidráulica (EH)

Com a amostra orientada hidráulicamente, os picos de minerais das argilas, se tornam mais pronunciados, facilitando a sua identificação.

26

Amostra preparada através da adição de Etileno glicol (EG)

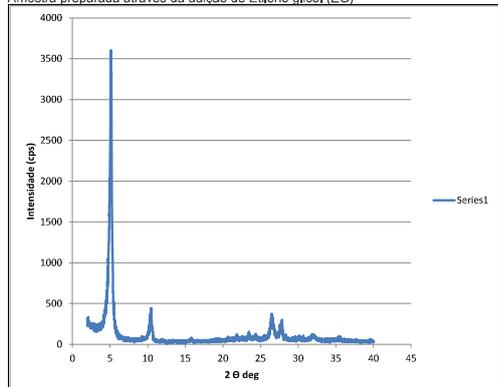


Figura 41 – Amostra depois do tratamento com etileno glicol (EG)

Este procedimento baseia-se na capacidade de alguns argilominerais admitirem em suas estruturas ligações com álcoois, e este por sua vez, com água. Desta forma, aumenta-se a distância interplanar referente à direcção (001). Neste caso concreto não houve expansão o que pressupõe que se trata de chlorite.

Método de Hanawalt



Figura 42 – Método de Hanawalt

Exemplo da tabela de Hanawalt para a identificação de quartz

- Escolher o pico mais intenso e o segundo mais intenso.
- Através da tabela de dados de Hanawalt, procura-se os dois valores na mesma linha (3,34; 4,26), e verificar-se na dados da amostra temos alguns valores restantes (1,62; 1,54; 2,46; 2,26; 2,28; 1,38 ou 2,13). Neste caso se encontrar mais alguns valores destes será quartz.

2θ	d	I	h	k	l	h <sup>2</sup> +k <sup>2</sup> +l <sup>2</sup>	Mineral	Ref.
3,37	2,68	100	100	0	0	100	Quartz	10-422
3,34	2,70	7,29	2,29	0	0	5,12	Quartz	10-422
3,31	2,72	2,72	1,72	0	0	2,96	Quartz	10-422
3,28	2,74	1,21	1,21	0	0	1,46	Quartz	10-422
3,25	2,76	0,49	0,49	0	0	0,61	Quartz	10-422

- Por exemplo, os que não fazem parte desta lista, faz-se de novo a escolha do pico mais intenso e o segundo, fazer como feito no número 2, até completar todos os picos.

Tabela de resultados

A tabela a baixo, mostra os resultados da amostra de um basalto colunar

2θ(theta)deg	d(ang)	Int. I(counts deg)	Minerais
5,911(10)	14,84(2)	43,8(8)	Chlorite/vermiculite *
22,028(4)	4,0323(7)	2,1(2)	Albite
23,64(2)	3,761(3)	4,1(3)	Albite
24,48(3)	3,633(4)	2,4(2)	Albite
27,805(2)	3,2058(2)	64,2(11)	Albite
28,061(3)	3,1773(3)	20,7(7)	Albite
28,49(3)	3,130(3)	2,2(4)	Albite
29,816(12)	2,9641(12)	5,9(3)	Albite
30,43(2)	2,935(2)	5,9(4)	Albite
35,806(11)	2,5057(7)	9,8(4)	Albite

Tabela 1. Resultados da amostra 2 (P3, basalto colunar)

- Não se fez a determinação por XRD, para confirmação

Anexos – Tabela de Anawalt e outros materiais pertinentes

Procedure Manual for  
SEM analysis and Mineral Identification

Procedure Manual for  
Picking of zircon, SEM analysis and Mineral Identification  
(1)  
Short-term Training, 2018

UNIVERSIDADE DE AKITA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS DE RECURSOS INTERNACIONAIS

JICA Project on Capacity Development in Mineral Resources Sector in  
Mozambique

Relatório do Treinamento

Título: "Training for Mining Education"

Participante  
Hernâni Vitorino Nhatinombe

Outubro, 2018

**Agradecimentos**

Tal como qualquer formação, esta também contou com a valiosa colaboração de pessoas singulares, professores, instituições, colegas, etc.

A todos estes, vai uma singela homenagem em reconhecimento dos esforços e atenção empreendidos para o sucesso desta formação.

Um agradecimento especial é dirigido às seguintes instituições e individualidades:

- Departamento de Geologia da Universidade Eduardo Mondlane que sempre privilegia a formação do seu quadro pessoal;
- À JICA – Agência Japonesa de Cooperação Internacional, pela oportunidade e todas condições logísticas para o sucesso da formação;
- À Faculdade de Ciências e Recursos Internacionais da Universidade de Akita, pela disponibilização dos seus laboratórios e todo material necessário para a formação;
- Ao Professor Takahashi, pelo acompanhamento e conhecimentos transmitidos durante a formação;
- Aos senhores Tanaka, Miyaike e Negishi pelo acompanhamento dado durante a formação;
- A senhora Haga, a nossa coordenadora e intérprete pela simpatia e conselhos dados durante a formação.
- Aos senhores Manuel, David e Earth pela instrução e acompanhamento dados durante a formação;
- Aos meus colegas Sergio, Dauce e Neves, pela companhia, amizade e espírito de irmandade;
- E aos demais envolvidos nesta formação.

MUITO OBRIGADO E QUE DEUS ESTEJA CONVOSCO!

**Índice**

Conteúdo.....	Página
Agradecimentos .....	i
Lista de figuras.....	iii
1. Introdução.....	1
2. Objectivos.....	2
2.1. Objectivos gerais .....	2
2.2. Objectivos específicos.....	2
3. Metodologia do trabalho.....	2
4. Procedimentos para extração do zircão para a datação .....	3
4.1. Preparação de amostras para a extração de zircão.....	3
4.1.1. Trituração e separação granulométrica .....	3
4.1.2. Flotação para concentrar minerais mais densos .....	4
4.1.3. Separação magnética dos minerais .....	4
4.1.4. Separação dos minerais mais densos usando a solução de polítungstato de sódio .....	5
4.2. Observação, identificação de minerais pelo microscópio e extração do zircão .....	6
4.3. Polimento e Carbon coating das secções polidas .....	6
4.4. Secções polidas do zircão no SEM (Scanning Electron Microscope).....	7
4.5. Identificação do zircão e interpretação dos dados do SEM .....	7
4.5.1. Interpretação das imagens produzidas no SEM .....	8
5. Preparação de lâminas delegadas para microscópio de luz polarizada .....	11
5.1. Observação de minerais pelo microscópio de luz polarizada .....	12
6. Identificação dos minerais usando a difracção de raios X (XRD).....	13
7. Conclusões.....	15
8. Referências bibliográficas .....	16

**Lista de figuras**

Figura 1: A) "Iron mortar" usado para a trituração da amostra; B) Crivo usado para a separação granulométrica da amostra.

Figura 2: A) Flotação para a concentração dos minerais pesados e amostra final de minerais pesados concentrados; B) Máquina usada para a secagem da amostra.

Figura 3: Processo de separação de minerais magnéticos dos minerais não magnéticos usando íman.

Figura 4: A) Copo de precipitação contendo solução de politungstato de sódio; B) Tubo de ensaio com amostra após a adição da solução de politungstato de sódio.

Figura 5: A) Máquina ultrassônica contendo amostras no tubo de ensaio; B) Máquina centrifugadora.

Figura 6: A) Extração do zircão usando agulha; B) Lâmina onde arrumam-se os zircões e secções polidas.

Figura 7: A) Preparação do carbono para "coating"; B) Máquina de "carbon coating" contendo amostras.

Figura 8: A) Scanning Electron Microscope; B) Medição da altura da amostra; C) Amostra para o SEM.

Figura 9: A e B) Mostram grãos eudrícos de zircão e com relevo positivo e algumas inclusões; A1 e B1) Grãos de zircão com zonamento concêntrico, indicativos de crescimento mineral durante a cristalização magmática.

Figura 10: C e D) Mostram grãos eudrícos de zircão e com relevo positivo e algumas inclusões; C1 e D1) Grãos de zircão com zonamento concêntrico, indicativos de crescimento mineral durante a cristalização magmática.

Figura 11: A) Corte da amostra de rocha para lâmina delegada; B) Grinder" para polimento da Superfície para colagem; C) Corte da amostra para a redução da espessura da lâmina e D) Polimento da lâmina delegada.

Figura 12: Fenocristais eudrícos da plagioclase e hornblenda suportados numa matriz fina Anicóis paralelos e A1 – nicóis cruzados.

Figura 13: Cristal eudríco do zircão, alta birrefringência, cor característica e relevo positivo. Anicóis paralelos e A1 – nicóis cruzados.

Figura 14: A) Amostra para a difração de raios X; B) Difratômetro de raios X.

Figura 15: Difratograma de raios X da amostra dacito, cada intensidade de pico é característico de um determinado mineral.

**1. Introdução**

A avaliação de uma série de propriedades físicas e químicas dos materiais geológicos (minerais e rochas) é um dos aspectos básicos no estudo das ciências dos minerais e, o reconhecimento destes materiais, sem o auxílio de instrumentos de apoio pode ser desenvolvido através de exercício e experiência até um nível considerável.

Avanços recentes na instrumentação disponibilizam um amplo conjunto de técnicas e métodos analíticos para a avaliação das propriedades físicas e químicas, aquisição de dados tanto quantitativos como qualitativos e também informações estruturais dos materiais geológicos.

O presente relatório encerra-se num projecto de treinamento de curta duração denominado "Training Mining for Education" no âmbito da cooperação entre o Departamento de Geologia da Universidade Eduardo Mondlane e a JICA – Agencia Japonesa de Cooperação Internacional. Neste contexto, o relatório traz de forma sintética alguns procedimentos usados para a preparação de amostras destinadas a extração do zircão para a datação.

**2. Objectivos****2.1. Objectivos gerais**

- Melhor as técnicas e métodos usados nas análises de minerais e rochas;
- Aprimorar os conhecimentos em relação as análises de minerais, rochas de modo a integrá-los no currículo

**2.2. Objectivos específicos**

- Extração dos grãos de zircão para a datação;
- Adquirir conhecimento sobre técnicas de identificação de rochas, depósitos e minerais para estudos petrológicos e propriedades mineralógicas.

**3. Metodologia do trabalho**

Para o alcance dos objectivos previamente traçados, várias etapas e procedimentos foram executados. Desde a escolha de amostra, preparação da amostra, trituração da amostra, separação granulométrica, etc., estas etapas e outras serão descritas mais adiante.

**4. Procedimentos para extração do zircão para a datação****4.1. Preparação de amostras para a extração de zircão**

Antes de mais nada, preparou-se o material que seria usado para a preparação das amostras de rochas.

- Triturou-se o "quartz sand" no "iron mortar";
- De seguida lava-se o "iron mortar" usando água corrente;
- Limpa-se o "iron mortar" com o etanol de modo a evitar a contaminação da nossa amostra.

**4.1.1. Trituração e separação granulométrica**

O processo de preparação de amostras de rochas para a extração do zircão, compreendeu os seguintes procedimentos:

- Quebrar a amostra de rocha para um tamanho adequado, usando martelo;
- Triturar a amostra no "iron mortar" até atingir uma granulometria fina;
- A separação granulométrica foi feita usando-se dois crivos, um de 500 µm e outro <350 µm;



Figura 1: A) "Iron mortar" usado para a trituração da amostra; B) Crivo usado para a separação granulométrica da amostra.

#### 4.1.2. Flotação para concentrar minerais mais densos

- A parte com a granulometria  $<350 \mu\text{m}$  foi submetida a flotação de modo a concentrar os minerais pesados e extrai os mais leves;
- Após a concentrar os minerais pesados, a amostra foi colocada numa máquina para secagem da mesma;

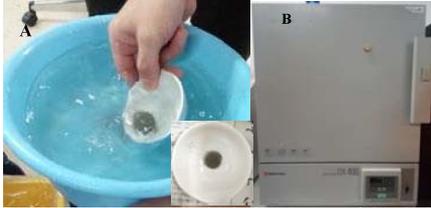


Figura 2: A) Flotação para a concentração dos minerais pesados e amostra final de minerais pesados concentrados; B) Máquina usada para a secagem da amostra.

#### 4.1.3. Separação magnética dos minerais

- Depois de secar a amostra, está é submetida a uma separação magnética, isto é, separação dos minerais magnéticos dos não magnéticos usando íman;
- Descarta-se a parte de amostra de minerais magnéticos e usa-se a parte de minerais não magnéticos;



Figura 3: Processo de separação de minerais magnéticos dos minerais não magnéticos usando íman.

#### 4.1.4. Separação dos minerais mais densos usando a solução de politungstato de sódio

- Põe-se a amostra num tubo de ensaio e adiciona-se a solução de politungstato de sódio;
- A amostra é colocada numa máquina ultrassónica contendo água, onde é aquecida durante 5 minutos;

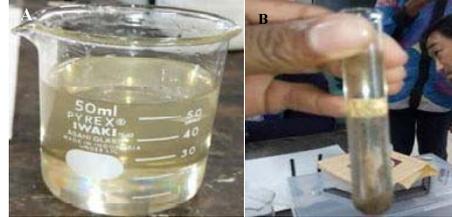


Figura 4: A) Copo de precipitação contendo solução de politungstato de sódio; B) Tubo de ensaio com amostra após a adição da solução de politungstato de sódio.

- A amostra é colocada na máquina centrifugadora, com o objectivo de concentrar os minerais mais densos no fundo do tubo de ensaio;
- A parte constituída por minerais densos é deixada na máquina de estufa para secar;



Figura 5: A) Máquina ultrassónica contendo amostras no tubo de ensaio; B) Máquina centrifugadora.

#### 4.2. Observação, identificação de minerais pelo microscópio e extração do zircão

- Observação e identificação de minerais usando microscópio;
- Extração do zircão usando agulha no microscópio;
- Os grãos de zircão são arrumados numa lâmina onde coloca-se uma fita-cola para que os grãos de zircão adiram a superfície;
- Faz-se secção polida, usando-se cola e deixa-se secar por três dias.

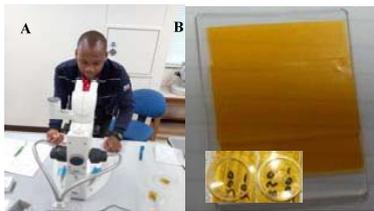


Figura 6: A) Extração do zircão usando agulha; B) Lâmina onde arrumam-se os zircões e secções polidas.

#### 4.3. Polimento e Carbon coating das secções polidas

- Depois da secagem das secções polidas do zircão, estas passam por um processo de polimento usando diferentes "grinders" e finaliza-se com o de diamante;
- "Carbon coating" das secções polidas, isto é, colocar uma camada de carbono nas amostras que permitirá a condução da corrente.



Figura 7: A) Preparação do carbono para "coating"; B) Máquina de "carbon coating" contendo amostras.

#### 4.4. Secções polidas do zircão no SEM (Scanning Electron Microscope)

- Limpa-se o porta amostra usando o etanol;
- As amostras são colocadas no porta amostra e afixadas com a ajuda da fita-cola, que também permite a condução da corrente eléctrica;
- Mede-se a altura da amostra usando-se a régua.

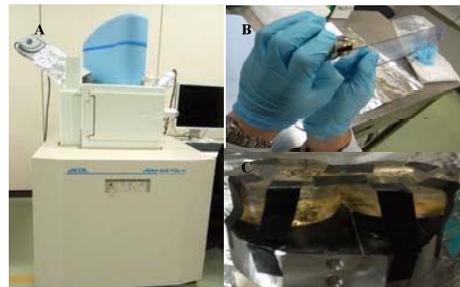


Figura 8: A) Scanning Electron Microscope; B) Medição da altura da amostra; C) Amostra para o SEM.

#### 4.5. Identificação do zircão e interpretação dos dados do SEM

O SEM (Scanning Electron Microscope) permite a identificação de minerais através da diferença de densidade. Os minerais mais densos apresentam uma tonalidade mais clara e os minerais mais leves apresentam uma tonalidade escura. O SEM faz um "scanning" da amostra e produz uma imagem BEC (Backscattered Electron Composition), onde cada grão do zircão pode ser detalhadamente analisado.

O zircão é identificado no SEM através das suas características principais, pois apresenta cristais eudrícos de diversos tamanhos, transparente a translúcido, castanho claro a incolor e com brilho adamantino.

Para a análise dos cristais do zircão no SEM, duas técnicas foram usadas, a técnica de Cátodo Luminescência (CL - Cathodoluminescence) e a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS – Energy Dispersive Spectroscopy).

Através da técnica de Cátodo Luminescência (CL) faz um “scanning” da amostra e produz uma imagem CLI (Cathodoluminescence Image). Esta imagem permite a identificação de zonamento nos grãos do zircão. E por sua vez a técnica de Espectroscopia de energia.

Dispersiva (EDS), usa as imagens BEC e CLI para observar a forma do grão do zircão, determinação da composição química qualitativa e quantitativa de qualquer ponto selecionado no zircão.

#### 4.5.1. Interpretação das imagens produzidas no SEM

As secções polidas produzidas foram levadas para o SEM (Scanning Electron Microscope) de modo a proceder-se a identificação e análise do zircão.

Foram seleccionados e analisados quatro grãos de zircão, e através do “sanning” das secções polidas foram produzidas oito (8) imagens, dos quais quatro (4) são imagens BEC (Backscattered Electron Composition) e as restantes imagens CLI (Cathodoluminescence Image), o que corresponde duas imagens (BEC e CLI) para cada grão do zircão.

Através das imagens BEC (figura 9: A, B e figura 10: C e D), pode-se observar a forma geométrica, isto é os grãos do zircão são eudrícos com relevo positivo, determinar a composição química qualitativa e quantitativa de cada ponto de qualquer ponto do zircão, e ainda identificar zonas de inclusões fluidais ou de outros minerais dentro do zircão. As zonas de inclusões apresentam uma tonalidade diferente da tonalidade do grão do zircão, por exemplo, a imagem A, na figura 9 aparecem zonas de inclusão com uma tonalidade mais escura. As imagens B e C apresentam estruturas circulares que são resultante de acumulação do ar durante o processo de preparação das secções polidas.

Por sua vez, as imagens CLI (figura 9: A1, B1 e figura 10: C1 e D1) permitem a identificação de um zonamento concêntrico em todos os cristais pese embora com estágios de desenvolvimentos diferentes, por exemplo, mais desenvolvidos na imagem A1 e menos desenvolvido na imagem D1. A imagem A1, apresenta um zonamento sectorial, isto é, caracterizado por duas zonas, uma

clara e outra escura. Os zonamentos presentes nestes grãos de zircão são indicativos do crescimento mineral durante a cristalização magmática.

Para efeitos da datação das rochas, o mineral zircão não deve apresentar inclusões e não se pode escolher o núcleo e nem a parte lateral do zircão pois estes apresentam idade mais antiga e mais jovem, respectivamente, para tal escolhe-se um ponto central.

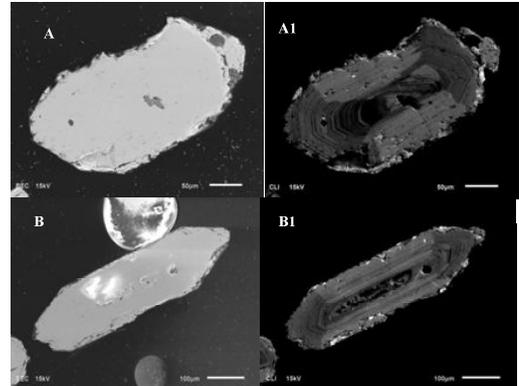


Figura 9: A e B) Mostram grãos eudrícos de zircão e com relevo positivo e algumas inclusões; A1 e B1) Grãos de zircão com zonamento concêntrico, indicativos de crescimento mineral durante a cristalização magmática.

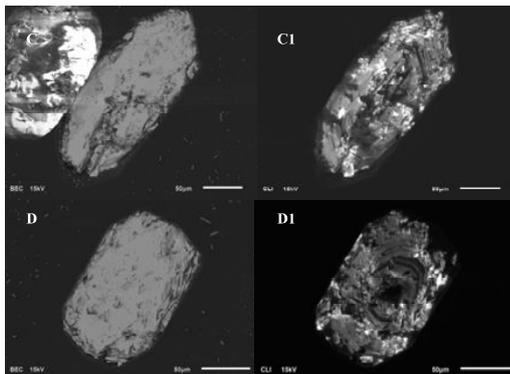


Figura 10: C e D) Mostram grãos eudrícos de zircão e com relevo positivo e algumas inclusões; C1 e D1) Grãos de zircão com zonamento concêntrico, indicativos de crescimento mineral durante a cristalização magmática

#### Observações:

- Conforme vem predefinido no princípio deste relatório, o objectivo principal deste treinamento é a extração do zircão para a datação.
- Durante o treinamento, todos os requisitos conducentes à extração do zircão foram rigorosamente observados, desde a preparação das amostras, extração e a interpretação dos dados do SEM.
- Apesar de ter-se definido a datação como o objectivo principal, consta que no presente treinamento não foi possível chegar-se a essa fase, pois o laboratório da Universidade de Akita para este tipo de trabalho envia as amostras para outros laboratórios de outras universidades.

#### 5. Preparação de lâminas delegadas para microscópio de luz polarizada

As lâminas delegadas para o SEM foram preparadas a partir da mesma rocha usada para a extração do zircão, isto é, da mesma amostra uma parte foi triturada e moída para a extração do zircão e outra serviu para a preparação de lâminas delegadas.

Para a preparação das lâminas delegadas foram feitos os seguintes procedimentos:

- Corte da amostra da rocha em tamanhos certos para as lâminas delegadas;
- Polimento de uma superfície para permitir a colagem numa placa de vidro;
- Colagem e secagem ao ar livre das lâminas;
- Redução da espessura da lâmina, segundo corte na máquina.

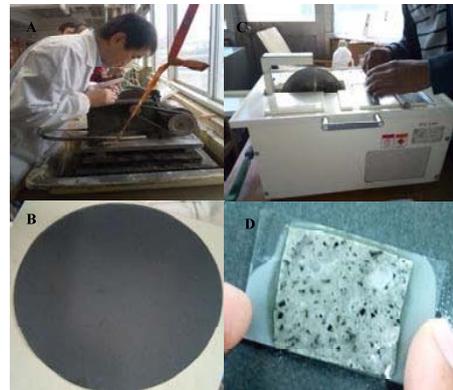


Figura 11: A) Corte da amostra de rocha para lâmina delegada; B) Grinde™ para polimento da Superfície para colagem. C) Corte da amostra para a redução da espessura da lâmina e D) Polimento da lâmina delegada.

### 5.1. Observação de minerais pelo microscópio de luz polarizada

O objectivo principal deste ponto era a observação e identificação de minerais (principalmente do zircão) através do microscópio de luz polarizada.

Para tal foram feitas duas lâminas delegadas da mesma rocha usada para a difracção de raios X (XRD) e extracção do zircão mas, somente foi observada uma lâmina devido a qualidade da outra lâmina.

Através do microscópio de luz polarizada, os minerais são identificados através das suas propriedades ópticas, por exemplo, o mineral zircão, apresenta alta birrefringência, grãos euédricos, extinção paralela e um relevo positivo.

Analisando as microfotografias A e A1 (figura 12) podemos observar tanto a nicóis paralelos assim como nicóis cruzados fenocristais euédricos da plagioclase e hornblenda suportados numa matriz fina.

Nas microfotografias A (nicóis paralelos) e B1 (nicóis cruzados) (figura 13) pode-se observar um grão euédrico do zircão através da sua cor característica, alta birrefringência e relevo positivo.

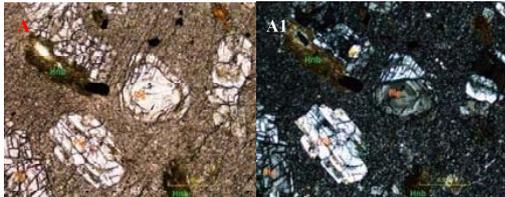


Figura 12: Fenocristais euédricos da plagioclase e hornblenda suportados numa matriz fina A—nicóis paralelos e A1—nicóis cruzados.

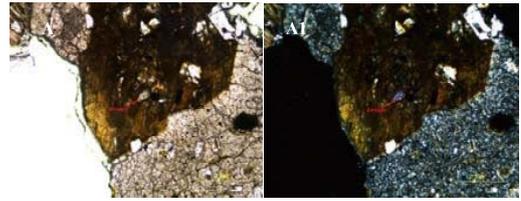


Figura 13: Cristal euédrico do zircão, alta birrefringência, cor característica e relevo positivo. A—nicóis paralelos e A1—nicóis cruzados.

### 6. Identificação dos minerais usando a difracção de raios X (XRD)

A amostra de rocha usada para a extracção do zircão é a mesma usada para a difracção de raios X (XRD). Depois da trituração da amostra de rocha e da separação granulométrica usando diferentes crivos, o pó usado para a difracção de raios X (XRD) foi moído para uma granulometria inferior a 150 µm. Nesse momento, é ligada a máquina de difracção de raios X (difratómetro de raios X) por 30 minutos de forma a aquecer antes da introdução da amostra.

Enquanto aguarda-se pelo aquecimento da máquina de raios, prepara-se o porta amostra, isto é, limpa-se o porta amostra usando o etanol. De seguida coloca-se a mostra no porta amostra, que é colocada no difratómetro de raios X por um periodo de tempo dependente do tipo de amostra a analisar, mas para o caso concreto foram 30 minutos.



Figura 14: A) Amostra para a difracção de raios X; B) Difratómetro de raios X.

Durante o intervalo do tempo em que a amostra foi introduzida no difratómetro, produz-se um difractograma de raios X que é visualizado no computador acoplado ao difratómetro.

Através do *software* *PDXL.2* faz-se a interpretação do difractograma produzido, onde cada intensidade do pico é característica de um determinado mineral.

A difracção de raios X foi feita para estudar a composição mineralógica da amostra. Para o caso da amostra usada (dacito), através da interpretação do resultado de XRD (difractograma), a amostra apresenta a seguinte composição mineralógica: Quartzo, albita, vermiculite e glauconite.

A presença do mineral glauconite no resultado de XRD, sugere uma possível alteração da rocha pois a glauconite é um mineral secundário formado através de processos de alteração e não em processos magmáticos.

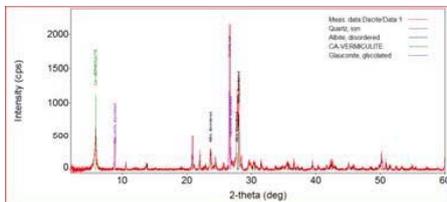


Figura 15: Difractograma de raios X da amostra dacito, cada intensidade de pico é característico de um determinado mineral.

Para além composição mineralógica fornecida pelo *software* *PDXL.2*, através da intensidade de picos do difractograma, pode-se determinar manualmente a composição a composição mineralógica da amostra, baseando-se na lei de difracção de Bragg:  $n\lambda = 2d\sin\theta$

### 7. Conclusões

Os métodos analíticos são importantes para o estudo das propriedades físicas e químicas dos materiais geológicos, rochas e minerais.

O *Scanning Electron Microscope* (SEM) usa um feixe de electrões que colide com a superfície sólida de amostra produzindo vários sinais. Estes sinais revelam a forma externa da amostra, a composição química e estrutura cristalina.

Depois de extracção do zircão, empregou-se o SEM para analisar os diferentes grãos de zircões selecionados, observação de zonas de inclusões usando imagens BEC (*Backscattered Electron Composition*) e através das imagens CLI (*Cathodoluminescence image*) foram identificados zonamentos nos zircões. Estes zonamentos reflectem o crescimento mineral durante a cristalização magmática.

A difracção de raios X (XRD) permitiu a identificação da seguinte composição mineralógica da amostra: quartzo, albita, vermiculite e glauconite. Tratando-se de uma rocha magmática, o aparecimento do mineral glauconite sugere uma alteração da rocha pois este mineral secundário resulta da alteração. A difracção de raios X não identificou o zircão facto que pode estar relacionado à sua granulometria.

Através da observação das lâminas delegadas usando o microscópio de luz polarizada foi possível observar fenocristais euédricos da plagioclase e hornblenda numa matriz fina. O zircão foi identificado usando as suas características ópticas, relevo positivo, cor característica, alta birrefringência e extinção paralela.

---

**8. Referências bibliográficas**

Procedure Manual for  
 Picking of zircon, SEM analysis and Mineral Identification  
 (2)  
 Short-term Training, 2018

MANUAL DE PROCEDIMENTOS

Procedimento para a separação do zircão com a finalidade da datação

Sérgio Ezequiel Goenha  
 Outubro, 2018

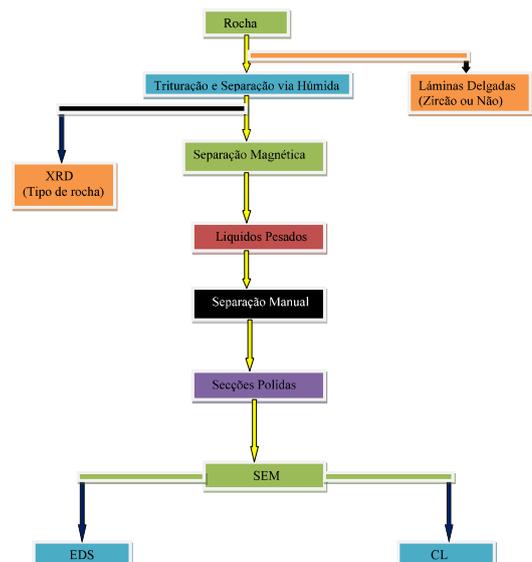
0

Índice

00. Fluxograma para análise do zircão	02
01. Preparação da Amostra	03
02. Separação Magnética	07
03. Separação com líquidos pesados	08
04. Separação no microscópio (picotagem)	14
05. Preparação de laminulas	16
06. Polimento de laminulas	18
07. Revestimento com películas de carbono	19
08. Leitura das Amostras no SEM	20
09. Preparação e interpretação de laminulas delgadas	22
10. Leitura e interpretação da amostra no XRD	29

1

Procedimento para a separação do zircão com a finalidade da datação



2

## SEPARAÇÃO DO ZIRCÃO

A separação e concentração dos minerais normalmente consistem de fragmentação, separação granulométrica, separação eletromagnética, separação por densidade e seleção manual.

### 01. Preparação da Amostra



Amostra de mão ou grandes quantidade, dependendo da finalidade a que se deseja

Figura 1 – Amostra bruta



O material que se vai usar na preparação da amostra, deve estar bem limpa e desinfetar com álcool etílico para evitar a contaminação. (Almofariz de ágata, almofariz com pilão, tinas de porcelana, copos de vidro, bacias. Usar, bata, luvas, protetor de som e óculos de proteção.

Figura 2 – Limpeza do material para a preparação da amostra

3



A figura 3, mostra o processo da redução da amostra usando almofariz de pilão. Colocar a amostra bruta no almofariz de pilão, por cima coloca se uma folha de papel para evitar que a amostra caia fora do recipiente.

Figura 3 – Redução do tamanho da amostra usando almofariz de pilão



A figura 4, mostra o processo de separação granulométrica. Neste caso, usa se crivos de 300 a 500  $\mu\text{m}$ . O que passa para o último crivo vai ser usado para outras análise (ex: XRD) O material que passa no crivo de 350  $\mu\text{m}$  é para a separação do zircão. O que restar no primeiro volta a ser esmagada até completar toda a amostra.

Figura 4 – Série de crivos para a separação granulométrica

4



Agitar manualmente no sentido circular e de baixo para cima e fim recolher o material separado.

Figura 5 – Processo de separação



A figura 6, mostra o processo de separação via húmida. Neste caso, a separação consiste no seguinte: Numa bacia com água, introduzir a tina com amostras, inclinar a tina num ângulo que permita com que ao fazer se um movimento rotativo o material leve saia da tina. Numa outra tina, colocar o material denso.

Figura 6 – Separação via húmida usando tina de porcelana

5



A figura 7, mostra uma estufa para a secagem das amostras. Na figura 6, dentro da tina de porcelana, podemos verificar o material pesado e seco. A amostra com minerais pesados é colocada na estufa, durante 24 horas dia a 60°C

Figura 7 – Estufa para secar a amostra



Depois de 24 horas a amostra é retirada da estufa para procedimentos posteriores.

Figura 8 – Minerais pesados secos na estufa

6

## 02. Separação Magnética



A figura 9 mostra o processo da separação magnética da amostra, usando o íman. Embrulha-se o íman em dois papéis de limpeza. O primeiro serve para cobrir o íman e o segundo para assegurar a amostra com propriedades magnéticas. Numa tina de porcelana, coloca-se a amostra e aproxima-se o íman que vai atrair as amostras com propriedades magnéticas e os não magnéticos permanecem na tina. A figura 8 representa a amostra separada, magnética e não magnética.

Figura 9 – Separação magnética usando o íman



Colocar as amostras separadas, guardar as que são magnéticas e continuar o processo para as que não são magnéticas.

Figura 10 – Amostras magnéticas e não magnéticas

7

## 03. Separação com líquidos pesados



Frasco contendo Politungostato de sódio para a preparação da solução com densidade aproximada de 3.0 g/L.

Figura 11 – Frasco contendo Politungostato de Sódio



Para garantir a densidade desejada, usa-se cubinhos de vidro com densidade conhecida. Introduzir no copo, diluir até que o cubo flutue, garantido que a densidade está acima da densidade do cubo.

Figura 12 – Cubinhos com densidade conhecida

8



Solução de Politungostato de Sódio com densidade desejada.

Figura 13 – Solução de Politungostato de Sódio com densidade aproximada de 3.0 g/L.



Colocar a amostra não magnética para um tubo de ensaio, previamente limpo e desinfetado com álcool etílico.

Figura 14 – Amostra no tubo de ensaio

9



Introduzir o líquido pesado (solução de politungostato de sódio) no tubo de ensaio contendo a amostra, até quase 75% de volume.

Figura 15 – Amostra e o líquido denso



A figura 16, mostra os tubos de ensaio com amostra. O material mais denso, acima da densidade de 3.0 g/L, deposita-se no fundo do tubo e o material leve flutua.

Figura 16 – Amostra nos tubos de ensaio

10



Figura 17 – Banho ultrassônico

Usa se o banho ultrassônico para garantir a limpeza do material. Ligar o banho ultrassônico por 5 minutos.



Figura 18 - Centrifugador

As amostras são colocadas no centrifugador. Colocamos 10 minutos, rodar a rotação pou a pouco até atingir 2000 rpm. Sepre deve se colocar os tubos na forma de cruz. Caso sejam em número impar, coloca se um tubo com água destilada para garantir o equilíbrio.



Figura 19 – Amostras no copo de precipitação

A amostra a separação entre o material denso no fundo do tubo e menos denso por cima. O objectivo é recuperar o material no fundo do tubo de ensaio.



Figura 20 – Filtro usado para recuperar o liquido pesado

Com uma pipeta, retirar a parte flutuante e deitar se fora. O liquido é recuperado, filtrando e armazenado para outros usos. Lavar com cuidado o tubo com água destilada, despejando pouco a pouco até se recuperar o material mais denso, com o cuidado de não perder.



Figura 21 – Estufa para secar a amostra

Secar as amostras na estufa a 90 °C, durante 24 horas. A escolha da temperatura depende da temperatura de fusão do material a analisar e esta deve estar abaixo deste, para evitar a fusão da amostra.



Figura 22 – Material de zircão retirado da estufa

Retirar da estufa e deixar num recipiente adequado, evitando que a amostra apanhe a humidade. Usando um crivo de 100 mm, separar o material fino e levar se ao microscópio.

#### 04. Separação no microscópio



Figura 23 – Observação do zircão no microscópio

De uma forma preliminar, antes de iniciar o processo de separação do zircão é preciso ter a certeza de que existe. Para tal usa se o microscópio, como ilustra a figura



Figura 24 – Observação do zircão no microscópio

Tendo a certeza de que temos o zircão na amostra, podemos começar com o processo de separação. O dedo indicado, aponta para um zircão ou para o formão do zircão.



Com uma agulha e com a ajuda da ampliação do microscópio faz-se a separação do zircão. Preparar uma lâmina, colocar a cola apropriada para garantir que o zircão permaneça no vidro. Colocar o zircão no vidro de forma vertical e na mesma zona.

Figura 25 – Processo de separação manual do zircão no microscópio



Colocar a fita cola na lâmina com muito cuidado, evitando criar bolhas de ar, pois estes podem aparecer em posterior análises, perturbando a informação. Depois de colar, retira a parte de cima.

Figura 26 – processo de colagem da lâmina

## 05. Preparação de laminulas



Preparar a resina Specifix - 20, 1x1 num copo de vidro. Usando a balança pesa a primeira resina, antes retirar o peso do copo. Para acrescentar o segundo, registar o peso do primeiro e fazer o mesmo ao segundo frasco. Num copinho aberto nos dois lados, colocar vaselina para não colar a laminula.

Figura 27 – Preparação da resina



A figura 28 mostra o processo de preparação da laminula. O copinho deve cobrir as amostras do zircão.

Figura 28 – Preparação de laminulas



Usando o exsiccador de vácuo para garantir que todo o ar que possa existir dentro da amostra seja retirado.

Figura 29 – Amostra no exsiccador de vácuo



Deixar num lugar fresco e seco até formação da laminula pronta para a leitura.

Figura 30 – Endurecimento das laminulas

## 06. Polimento de laminulas



Usando abrasivos de 800 mesh limar as arestas da laminula. Com abrasivo de 3000 mesh, limar suavemente a base com cuidado de não atingir as amostras do zircão. Este procedimento é feito usando abrasivo em pó num vidro para cada tipo.  
Nota: sempre que se trocar do abrasivo deve se passar pelo banho ultrassónico por 10 minutos para se retirar o abrasivo anterior.

Figura 31 – Polimento com abrasivos



Colocar a pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$ , limar entre 7 a 15 minutos a uma rotação de 250 rpm. Lavar por 5 minutos no ultrassónicos e limpar com álcool etílico. Fazer o mesmo processo para 1 e 0,25  $\mu\text{m}$ . Antes de passar para um outro abrasivo deve se passar pelo microscópio para ter a certeza do passo a seguir. Colocar as laminulas na estufa durante 1 dia a 60°C.

Figura 32 – Máquina de Polimento de diamante (Diamond Polishing Machine)

### 07. Revestimento com carbono



Usando luvas, retirar as amostras na estufa e colocar no dessicador, evitando poeiras e humidade.

Figura 29 – Dessicador com amostras



Limpar porta amostras do aparelho com etanol. Usando um afiador apropriado, afiar o carbono como na ponta de um lápis e a outra parte com um ângulo de 45° para garantir o contacto. Colocar a amostra na porta amostra por cima de um papel de alumínio e garantir que tenham a mesma altura. Colocar o indicador de cerâmica a mesma altura ou um pouco acima para garantir a cor desejada e o nível que se deseja do carbono. Para os silicatos o nível deve ser de 20 a 30 nm. Neste usado foi de 20 nm. Sempre usar luvas.

Figura 30 – Máquina de Revestimento de carbono

19

### 08. Leitura das amostras no SEM



Figura 31 – Scanning Electron Microscope (SEM) – Microscópio Electrónico de Varedura (MEV)



Figura 32 – Preparação e montagem da amostra na porta amostra do SEM.

20



A amostra é recoberta com iões metálicos de ouro (Au), ligas de ouro/paládio (Au-Pa) ou ainda platina (Pt), para que as amostras sejam condutoras, pois caso não funcionaria como fio terra que no lugar de reflectir os electrões estaria como passagem delas, o que não é desejável. Deve-se tomar muito cuidado no uso deste aparelho, somente pessoas especializadas devem o fazer, por causa da sensibilidade do aparelho.

Figura 33 – Amostra pronta para leitura no SEM



Figura 34 – Compartimento com amostra para a leitura

21

### 09 - Preparação de lâminas delgadas

As rochas que vão ser observadas ao microscópio devem obedecer uma preparação prévia usando equipamento apropriado. Antes de tudo, a amostra deve possuir uma dimensão adequado ao manuseamento nos equipamentos adequados. A título de exemplo a amostra de rocha deve apresentar no mínimo uma dimensão de uma mão fechada (amostra de mão)



Figura 1 – Amostra de mão para corte



Processo de corte da amostra para lâminas delgadas. Corta-se um pedaço de aproximadamente 0,5 cm.

Figura 2 – Processo de corte da rocha

22



Pedaco da amostra cortada nas dimensões apropriadas para se fazer lâminas delgadas.

Figura 3 – Pedaco preparado para a lâmina

Uma das superfícies é polida usando abrasivos apropriados com dimensões de 240, 320, 400, 800, 1000, 2000 e 3000 mesh, até se apresentar muito bem polida. A figura 4, mostra o processo de polimento. No de 3000 mesh, podemos usar o pó abrasivo num vidro específico.



Nota: Sempre que se mudar de um abrasivo para o outro é preciso colocar no ultrassônico por 10 minutos para garantir a limpeza.

Figura 4 – Processo de polimento



Ultrassônico no processo de limpeza depois de cada abrasivo.

É preciso deixar secar na estufa a 90 ° C por 11 horas. Mas antes é necessário lavar a amostra usando ultrassônico (durante 15 minutos), para limpar as poeiras e passar o álcool etílico (usando papel higiénico) para desinfetar. Figura 6.

Figura 5 – Banho ultrassônico



Figura 6 – Processo de secagem da amostra na estufa



Misturar 1 : 1, usando uma vareta e aquecer na estufa para a melhor homogeneização.

Figura 7 – Cola para as laminas.



Findo processo anterior, cola se a lamina no vidro e colocam se gancho para aperta la. Deixar durante um dia num lugar fresco e seco. Colocar uma nota para que ninguém toque na amostra.

Figura 8 – processo de colagem da lâmina



Colocar água e lubrificante na máquina. Fecha a tampa e ligar a máquina, depois de colocar o conjunto vidro pedaco da rocha no lugar apropriado. Cortar numa dimensão de 3 mm.

Figura 9 – Corte da segunda face da lâmina



Figura 10 – Lâmina depois do corte.

Passar pelo banho ultrassônico para a sua limpeza



Figura 11 – Banho ultrassônico com laminas para limpeza durante 15 minutos



Figura 12 – Abrasivos com a lâmina

Usando abrasivos de 150, 240, 320, 600, 800, 1000, 2000 e 3000  $\mu\text{m}$ . Para 800 e 1000  $\mu\text{m}$  pode se usar o pó abrasivo e 2000 e 3000 a máquina de polimento de diamante.

Nota:

- Ter atenção para que a espessura da lâmina seja a mesma.
- Sempre que se troca do abrasivo, passar pelo banho ultrassônico.
- Quando se atinge o abrasivo de 800  $\mu\text{m}$ , deve se verificar ao microscópio a necessidade do próximo passo.

27



Leitura e resultados petrográficos. De uma forma preliminar, pode se ver o zircão quase no centro da amostra.

Figura 13 – Verificar o estado da lâmina

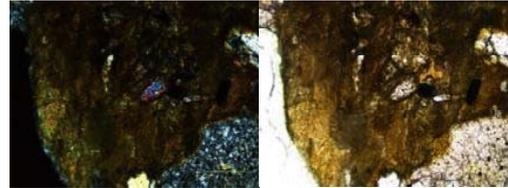


Figura 14 – Imagens petrográficas da

28

## 09. Leitura das Amostras no XRD



Figura 1 – Preparação de amostras para o XRD



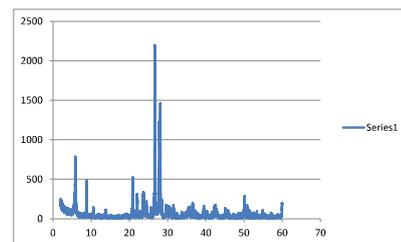
Figura 2 – XRD com amostras para a leitura

A amostra deve apresentar a granulometria de 100  $\mu\text{m}$ . Colocar as amostras no compartimento da amostra e ligar o

29

## Análise de dados

No instrumento, vamos para Análise e selecionamos Análise-Identificação, clicar em Pesquisa automática. Mas também existe pesquisa manual. A figura 3, mostra o fluxograma obtido.



Aqui é necessário dar alguns parâmetros ao instrumento, neste caso, tratando se de mineral, clicar mineral. Se quiser também pode fornecer os elementos possíveis caso seja necessário. Depois que todos os parâmetros forem incluídos é só clicar em executar. O software dará sugestões e selecionará 3-4 minerais na fase candidata.

Tendo a certeza dos minerais escolhidos, o instrumento mostra os respectivos picos e nomes, conforme ilustra a figura a baixo.

30

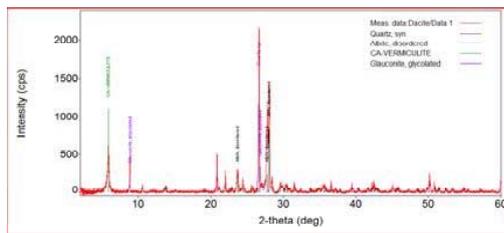


Figura 4 – Resultados obtidos depois da interpretação

Bibliografia

- [01] Helmut Schleicher, Mebus A. Geyh. Absolute Age Determination: Physical and Chemical Dating Methods and Their Application, 1990  
 [02] William Alexandre Deer, An Introduction to the Rock-Forming Minerals, 2<sup>nd</sup> edition, 1962

Agradecimentos

- Ryohci Takahashi, Ph. D – Regente, Universidade da Akita
- Yoshimitsu Negishi, Dr. Res. Sc – Mitsubishi Materials Techno Corporation
- Shusaku Miyaike
- Manuel Augusto Manuel Nopeia - Universidade da Akita
- David Augusto Bene Uganai - Universidade da Akita
- Apivut Veeravinitanukul - Universidade da Akita
- Hga Kumiko – Coordenadora
- Koichi Tanak – Japan Coal Energy Center
- Junko Saito – Japan Coal Energy Center

Procedure Manuals for Coal Analysis  
in Instituto Superior Politecnico de Tete (ISPT)

Procedure Manual for  
Utilization of SHIMADZU DTG 60



INSTITUTO SUPERIOR POLITÉCNICO DE TETE

DEPARTAMENTO DE PRÁTICAS PROFISSIONAIS



Medições Simultâneas de Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial  
(Shimadzu DTG\_60/60H)

MANUAL DE PROCEDIMENTO OPERACIONAL, Laboratório

2ª versão, Setembro 2018



INSTITUTO SUPERIOR POLITÉCNICO DE TETE

Elaborado por:

\_\_\_\_\_

(\*\*\*\*\*)

\_\_\_\_\_

(\*\*\*\*\*)

Responsável do Laboratório

\_\_\_\_\_

(\*\*\*\*\*)

Departamento Responsável

\_\_\_\_\_

(\*\*\*\*\*)



INSTITUTO SUPERIOR POLITÉCNICO DE TETE

## I. APRESENTAÇÃO

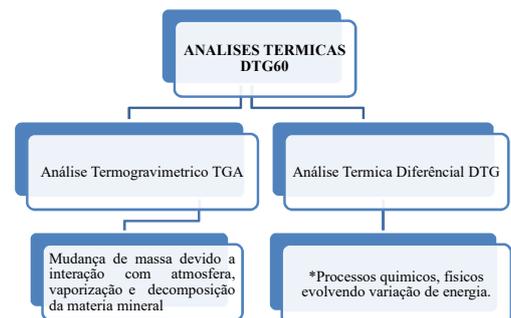
Manual de procedimentos operacionais, refere ao equipamento DTG – 60/60H (Termogravimetria-análises Simultâneas) do Instituto Superior Politécnico de Tete (ISPT).

Este manual descreve os procedimentos de manuseio do equipamento termogravimétrico da (Shimadzu DTG-60H), com vista a dar a nomenclatura o carvão mineral, sobre tudo a qualidade na aplicação industrial.



INSTITUTO SUPERIOR POLITÉCNICO DE TETE

## II. FLUXOGRAMA



## 1. INTRODUÇÃO

O Termogravimétrico é um equipamento laboratorial que tem a função de fazer análises simultânea de minerais, tais como, teor de humidade, materia volátil, carbono fixo e por análise percentual calcula-se o teor de cinza pela quantidade total menos os seus teores. É um equipamento sensível e de muita precisão nos resultados das análises.

No processo da preparação da amostra, deve se ter muita atenção no esquarteramento, porque este, que define a eficácia e eficiência do resultado. Para evitar colher maior teor de cinza ou maior percentagem do carbono, sendo assim os resultados não serão satisfatórios, para classificar a mesma amostra.

O manual apresenta os procedimentos de funcionamento do equipamento, de modo a determinar as análises laboratoriais de carvão mineral, usando Termogravimetria de Análise Térmica e Diferencial (Termobalança). (Fig.1 e 2).

O equipamento é sensível, por isso deve ter em conta o seu tempo de vida útil, durante operação.

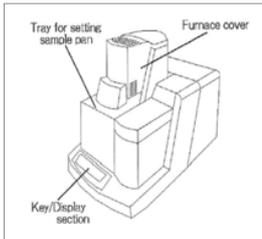


Fig.1: Ilustra os componentes do equipamentos.

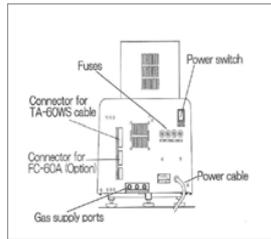


Fig.2: Ilustra as entradas dos acessórios.

1

O equipamento *Termogravimetria* ou *Termobalança*, permite determinar os componentes principais do carvão mineral e as suas proporções em peso, análises simultânea de minerais (Análise Imediata), e a importância é relacionado com a qualidade do carvão mineral, e outras qualificações do carvão mineral. É um equipamento sensível e de muita precisão nos resultados das análises. A seguir mostram-se os diferentes tipos de carvão, (veja fig.3, 4 e 5).



Fig.3: Carvão Lenhito.



Fig.4: Carvão Hulha.



Fig.5: Carvão Antracito.

### 1.1. Cuidados a ter com o Equipamento durante a operação

- 1.1.1. Antes de qualquer operação, observar todos os acessórios do equipamento se estão devidamente correctos e instalados, (veja Fig.2);
- 1.1.2. O equipamento deve estar instalado num lugar fixo e seguro, isto é, uma vez instalado, não se deve mudar/mover, caso haver necessidade deve contactar a empresa Shimadzu, porque o equipamento é sensível);
- 1.1.3. Evitar colocar o equipamento num lugar com altas vibrações, ou somente vibrações;
- 1.1.4. Não colocar perto de janela para evitar a entrada de vento e raios solares;
- 1.1.5. Evitar colocar na direcção do vento do aparelho (ar-condicionado), o equipamento não permite entrada de ar, pode alterar os resultados das análises.

2

## 2. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DE CARVÃO MINERAL

É a primeira etapa para o uso do equipamento, que consiste na fragmentação das amostras de modo a diminuir a sua granulometria para facilitar os processos subsequentes.

### 2.1. Princípios de preparação da amostra

- 2.1.1. Identificar a descrição/código da amostra (saco plástico) proveniente da mina.
- 2.1.2. Colocar a amostra numa proveta, para medir a quantidade que se pretende tritura, que seja representativa, (veja Fig.6).
- 2.1.3. Triturar a amostra manualmente, usando almofariz para obter a granulometria desejada, (veja Fig.7).



Fig.6: Ilustra amostra num bequer.



Fig.7: Amostra moída.

- 2.1.4. Depois do processo de trituração, a amostra, deve ser guardada numa garrafa ou em sacos plásticos e codificar para a sua identificação. (veja Fig 8 e 9).



Fig.8: Ilustra amostra em saco plastico.



Fig.9: Ilustra amostra na garrafa e identificada.

3

### 2.2. Crivagem ou Peneiramento

Os crivos, servem para separar as amostras após a trituração. Estes apresentam granulometrias diferentes "+0,210µm e -210µm" na qual usa se "-210µm" para as analises. Espaçamento de malhas 210µm e o crivo de 42mm e espaçamento de malhas 355µm e crivo de 38mm, (veja Fig. 10).



Fig.10: Ilustra diferentes crivos.

### 2.3. Quartilhamento

O quartilhamento é o processo de divisão da amostra em partes iguais, que tem como objectivo, encontrar uma parte representativa da "amostra" que representa um todo do carvão recebido, para efectuar as análises. Segue-se abaixo os princípios dos procedimentos que devem ser seguidos:

- 2.3.1. Tirar do processo de peneiramento, amostra retida no crivo 212µm, (veja Fig.11).



Fig.11: Ilustra o processo de peneiramento.

4

2.3.2. A amostra retirada no crivo 212 $\mu$ m, tirar toda e colocar por cima de um papel  $A_2$  ou  $A_3$ , (veja Fig.12).

2.3.3. Junta toda amostra retirada do crivo, para o processo de homogeneização, onde permitira tirar uma parte da amostra, de modo a tornar representativa, formando um cone. (veja Fig.13).



Fig.12: Ilustra papel  $A_2$  para colocar amostra. Fig.13: Ilustra a homogeneização da amostra.

2.3.4. Levar um papel  $A_4$ , dobrar quatro vezes e colocar por cima do cone formado "amostra" e achatar, (veja fig.14).

2.3.5. De seguida, dividir amostra em quatro (4) partes iguais, usando uma espátula ou papel  $A_4$ , dobrado, (veja Fig. 15 e 16).



Fig.14: Ilustra o achatamento. Fig.15: Ilustra a divisão de amostra. Fig.16: Ilustra amostra em quatro (4) partes iguais.

5

2.3.6. Consoante o procedimento anterior (Fig. 15 e 16), dividir a amostra até que se encontre/obtenha uma quantidade significativa, (veja Fig. 17 e 18).



Fig.17: Ilustra a diagonal em partes iguais. Fig.18: Ilustra partes representativa da amostra

2.3.7. Depois do processo de *quartilamento*, a amostra que sobra, deve se guardar em saco/garrafa plástica e identificar. (veja Fig. 19 e 20).



Fig.19: Ilustra reserva da mostra na garrafa. Fig.20: Ilustra amostra reservada no plastico.

#### 2.4. Lavagem dos crivos

2.4.1. Lavar os crivos com água da torneira, auxiliando-se com um pincel fino e leve, para não danificar as aberturas (veja Fig.21).

2.4.2. Em seguida embalar/guardar o almofariz, significa impedir a entrada do material adicional e colocar no forno quente para limpar a sujeira. (veja Fig.22).

6



Fig.21: Ilustra a limpeza dos crivos com pincel.

Fig.22: Ilustra almofaiz limpo.

7

### 3. ANÁLISE DE AMOSTRA DE CARVÃO MINERAL

O equipamento DTG-60/60H é de alta precisão nos resultados, para o carvão mineral e outros minerais.

#### 3.1. Análise Imediata do Carvão Mineral

Esta análise consiste em determinar o teor de Humidade, Material Volátil, Carbono Fixo e Cinza, usando o equipamento DTG-60/60H, (*Simultâneos DTA-TGA Shimadzu*). Para analisar, devem ser seguidos os seguintes procedimentos:

#### 3.2. Procedimentos

##### 3.2.1. Moer/pulverizar usando almofariz

3.2.1.1. Levar amostra *representativa* com a granulometria  $[-210 \mu\text{m}]$ , moer/pulverizar usando almofariz/pulverizador até atingir a granulometria  *fina* ou em forma de pó, (veja Fig.23).



Fig. 23: Ilustra processo de trituração/moagem com um almofariz.

8

### 3.2.2. Caderno de controlo diário (análises) laboratoriais

Verificar o *caderno de controlo diário*, permite obter informações das análises efectuadas anteriormente, em relação a amostra referencial/standar usada bem como outros materiais utilizados. Este caderno é importante porque a amostra referencial ou Standard (*Alumina-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*), utilizada num ensaio anterior, pode-se utilizar para vários ensaios, basta controlar o seu peso, visto que, o standard é um material inorgânico não entra em decomposição em temperaturas elevadas. (veja Tab.1).

#### 3.2.2.1. Exemplo de preenchimento no Caderno de registo e controlo diário

Data	Usuário	Cadinho de referência	Cadinho da amostra	Condições de Análise	Pressão de gás	Limpeza	Comentário
06.12.2016	Banda/Cossa	Patina	Patina	900	O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	2	

**CONFIRMAÇÃO DE RECAT NECESSÁRIO!**

CADINHOS DE ALUMÍNIO	CADINHOS DE PLATINA	PLATINA	PAPEL DE BALANÇA	ESPATULA	BOLÃO DO GÁS N <sub>2</sub> (Oxigeniva)	BOLÃO DO GÁS O <sub>2</sub> (Presença)
2	2	2	2	1	2	1

Tab. 1: Exemplo de Modelos caderno de registo.

### 3.3. Tipos de Cadinhos usados

O equipamento utiliza três tipos de cadinhos, dependendo da temperatura e do tipo de material por analisar. (veja fig. 24,25 e 26).



Fig.24: Cadinhos alumínio

Fig.25: Cadinhos Platina

Fig.26: Cadinhos Cerâmica.

3.3.1. Cadinho de **Alumínio**, que suporta até a temperatura de 600°C.

3.3.2. Cadinho de **Platina**, que suporta até a temperatura de 1000°C a 1500°C.

3.3.3. Cadinho de **Cerâmica**, que suporta até a temperatura de 1500°C

3.3.3.1. Caso pretender analisar um material metálico, não se deve usar cadinhos de platina, para evitar reacções, surgindo assim uma liga de platina. Neste caso deve-se usar cadinhos de Cerâmica.

3.3.3.2. Caso pretender analisar amostra alcalina por exemplo, Sódio (Na) e Potássio (Ka) reagem com cadinhos de cerâmica, daí que deve se usar cadinhos de platina.

### 3.4. Botijas/Bujão de gás ( N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> ) - reagentes

#### 3.4.1. Cuidados a ter em conta no uso de Botijas de gás

Antes do processo de análise, deve-se ter em conta os procedimentos para o uso dos reagentes:

3.4.1.1. Deve ter cuidado com as botijas, porque são gases inflamáveis;

3.4.1.2. As botijas utilizadas neste caso são de - N<sub>2</sub> (Nitrogénio) e O<sub>2</sub> (Oxigénio), (veja Fig.27).



Fig. 27: Ilustra Botijas de gás ( N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> ) e seus componentes.

#### 3.4.2. Procedimentos para uso de Botijas/Bujão de gás

3.4.2.1. Verificar se existe gás nas duas garrafas de ( N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> )

3.4.2.2. Verificar se existe fuga/saída de gás, nos conectores dos manómetro e FC-60A (Purge Out, Purge1, Purge2), (veja Fig.27).

Quando todo o controle de gás, estiver devidamente correcto e pronto para ser usados, deve considerar as seguintes etapas:

3.4.2.3. Como abrir a botija/bujão do gás ((1) - N<sub>2</sub>)? basta abrir a válvula (1) principal, girar no sentido anti-horário /é no sentido horário para fechar;

3.4.2.4. Abrir válvula (2) secundária, que possibilita o gás (N<sub>2</sub>) fluir para o equipamento;

3.4.2.5. Controlar o fluxo do gás Nitrogénio (N<sub>2</sub>), gira a maçaneta no sentido horário até atingir o ponto de 0,3Mpa;

3.4.2.6. Como abrir a botija do reagente ((2) - O<sub>2</sub>)? basta abrir a válvula (1) principal girar no sentido anti-horário/ e no sentido horário é para fechar.

Os procedimentos indicados nos pontos (3.4.2.3 e 3.4.2.4, 3.4.2.5), para o controle de fluxo de ((1) - N<sub>2</sub>), usa-se os mesmo princípio para controle de fluxo ((2) - O<sub>2</sub>).

### 3.5. Balança Digital

É um equipamento que tem como objectivo, pesar as amostras antes de serem analisadas, e para o seu funcionamento é preciso seguir as instruções estabelecidas, nomeadamente:

3.5.1. Ligar/desligar a balança usando os teclados ON/OFF, (veja Fig.28).

3.5.2. Apertar no botão *Cal* para calibrar a balança, (veja Fig. 29)

3.5.2.1. Para calibrar, usa-se dois reguladores, que se encontra nas extremidade da base da balança, rodar até que a bolha esteja centralizada e o peso atinja **0.0000g**. (veja fig. 29).



Fig. 28: Ilustra o painel de ON/OFF. Fig.29: Indica *Cal* para calibrar a balança **0,0000mg**

### 3.6. Pesagem amostra

3.6.1. Primeiro deve apertar o botão *Tara* ou *Zerar* com dedo indicador, (veja Fig.30).



Fig.30: Indica o botão Tarar/Zerar.

3.6.2. Colocar por cima da balança, *papel filter* (papel de filtro), dobrada em quatro pontas, depois, deve tarar novamente a balança, (veja Fig.30).

3.6.3. Colocar o *cadinho* vazio, (veja Fig.30)

3.6.4. Deve *Tarar* depois de colocar o *cadinho*, para colocar amostra Standard (*Alumina-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*).

3.6.5. De seguida colocar a amostra por analisar (carvão mineral ou outro mineral/ ou outro tipo de material), seguindo o mesmo procedimento anterior.

NB. Os *cadinhos* devem ser idênticos, em termos de desempenho, massa ou peso.

### 3.7. Ligar todos equipamentos (Fonte eléctrica/corrente eléctrica)

3.7.1. Ligar FC-60A - Controlador do fluxo de gás, ( veja Fig. 31 e 32 ).



Fig.31: Indica power/of de controlador (gás)

Fig.32: Ilustra aparte frontal do FC-60A

13

3.7.2. Ligar *DTG-60* (Termo Balança) usando o botão ON/OFF. (veja Fig. 33 e 34 ).



Fig.33: Indica ON do DTG-60H



Fig.34: Ilustra aparte frontal do DTG60

3.7.3. Ligar *TA-60WS* (thermal analyzer) usando botão, ON/OFF, (veja Fig. 35).



Fig.35: Indica o Power ON/OFF



Fig.36: Ilustra a parte frontal do TA-60WS.

3.7.4. Ligar CPU – Master (estabilizador de corrente), (veja Fig.37).

3.7.5. Ligar o computador (veja Fig.37)

3.7.6. Ligar a Impressora (veja Fig.37).

14



Fig.37: Indica os equipamentos que interligam com o DTG60 (Termo balança).

### 3.8. Procedimentos param operacionalização do Termogravimétrico (Termo Balança)

Antes de por em funcionamento o equipamento, deve ter em conta os procedimentos seguintes:

3.8.1. Abrir o forno do equipamento (Termogravimétrico), usando o botão OPEN/CLOSE (veja Fig.38 e 39 ).



Fig.38: Indica o botão OPEN/CLOSE



Fig.39: Indica o Forno aberto (Open).

#### OPEN/CLOSE

3.8.2. Verificar se existe *cadinhos* dentro do equipamento do ensaio anterior.

15

3.8.3. Tocar nos *cadinhos* usando a pinça, caso não estejam *colados* sobre a base do termopar, retirar para fora do equipamento, para a devida limpeza com vista á analisar nova amostra. (veja Fig.40 e 41).



Fig.40: Indica a retirada dos *cadinhos*.



Fig.41: Indica amostra nos termopar pronta para ser analisada.

3.8.4. Ao levar *cadinhos* com amostras por analisar para os suportes (Termopar), deve evitar colocá-los, realizando um movimento de cima para baixo com as mãos. Para evitar acção de força, faça uma aproximação possível aos suportes e solte o *cadinhos* (abra a pinça) e o *cadinho* fixa-se nos termopares.

N.B. Use o braço esquerdo, para equilibrar a mão que assegura o *cadinho* com amostra. (veja Fig. 40).

3.8.5. Colocar amostra referencial (*Alumina-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*). Do lado esquerdo do termopar, com o peso de (5–10 $m_g$ ), (veja Fig. 41).

3.8.6. Depois deve colocar no lado direito o *cadinho* vazio, em seguida clique no botão *CLOSE* para fechar o equipamento.

3.8.7. Abrir o *Software TA60WS* no computador, para anular o peso de TGA e DTA, (veja Fig.46).

3.8.8. Ir para o *Detector*, (veja Fig.43).

3.8.9. Clicar, *Auto-zerar TGA*, (veja Fig.44).

16

3.8.10. Clicar, *Auto-zerar DTA*, (veja Fig.45).

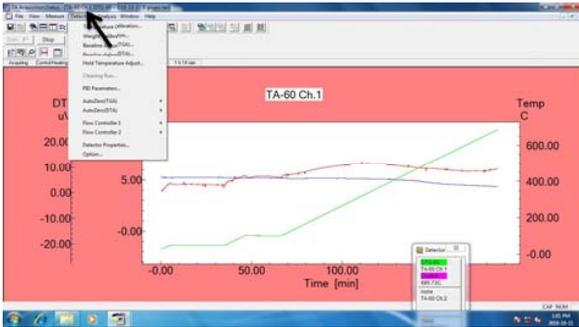


Fig. 43: Indica o Detector, a função auto-zerar [TGA – 129.71mg e DTA – 1.51µV].

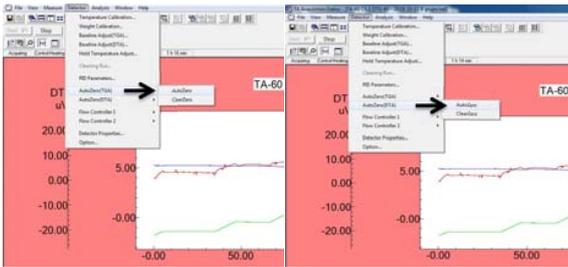


Fig.44: Indica a função Auto-zerar TGA.

Fig.45: Indica a função Auto-zerar DTA.

17

3.8.11. Depois do processo de Auto-zerar/anular o peso dos títulos: TGA e DTA, deve verificar se na barra de funções indicada na Fig. abaixo, aparece a confirmar, [TGA – 0.00mg e DTA – 0.00µV], (veja Fig.46).



Fig.46: Indica os títulos [TGA – 0.00mg e DTA – 0.00µV], auto-zerados.

3.8.12. Tirar o *cadinho vazio* do forno;

3.8.13. Medir amostra carvão mineral na balança, usando a mesma quantidade da referencial- Alumina- $Al_2O_3$ , (veja Fig.41).

3.8.14. Voltar novamente a colocar o cadinho de amostra carvão mineral, dentro do equipamento usando os princípios do *ponto* (3.8.4-pag.16).

### 3.9. Como operacionalizar no Computador

3.9.1. Abrir o Software TA60WS, para definir os parâmetros de medições, (veja Fig.47).

18

3.9.2. Clicar na barra de medições (*Mesure*), (veja Fig.48).



Fig.47: Indica o Software TA60WS.



Fig.48: Indica a barra de medições (Measure).

3.9.3. Clicar no parâmetro de medições (*Parameter Measure*), (veja Fig.49).

3.9.4. Preencher o quadro de acordo com as condições de análise, (veja Fig.50).

3.9.5. Clicar *Ok*, (veja Fig.50).

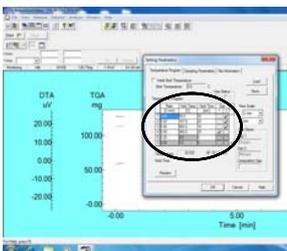


Fig.49: Indica as definições das medições.

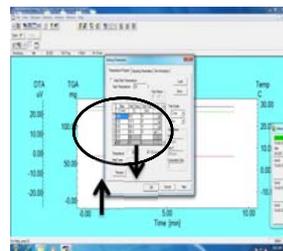


Fig.50: Indica as medições definidos.

3.9.6. Clicar em *preview* (veja Fig.50) para ver o comportamento do gráfico de temperatura como irá sair no fim do processo, atende-se que, a temperatura (°C) e atmosfera ( $N_2$  e  $O_2$ ), são variáveis principais para a análise concluir com eficácia, (veja Fig.51).

19

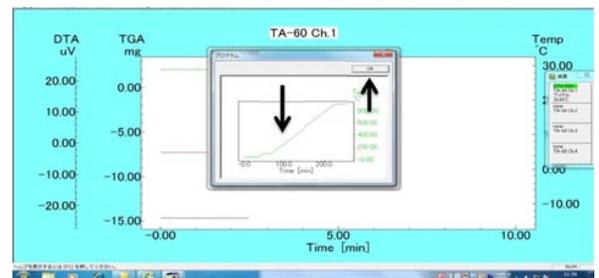


Fig.52: Indica o *preview* - comportamento do gráfico de temperatura (cor verde).

3.9.7. Clicar *Ok*, (veja Fig.52).

3.9.8. Em seguida abrirá uma janela para, *observações e guardar a análise*, (veja Fig.53).

3.9.9. Clicar no *brower* para escolher a *pasta* onde vai *Salvar/guardar* a análise, (veja Fig.53).

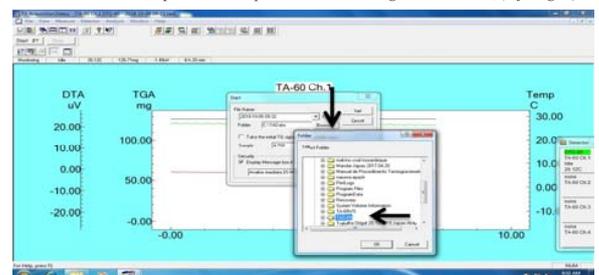


Fig.53: Indica como gravar o resultado da análise.

3.9.10. Em seguida Clicar *Start* na janela aberta, para confirmar as definições, (veja Fig.54).

20

3.9.11. Clicar no canto superior do lado esquerdo, para iniciar análise, (veja Fig.54).

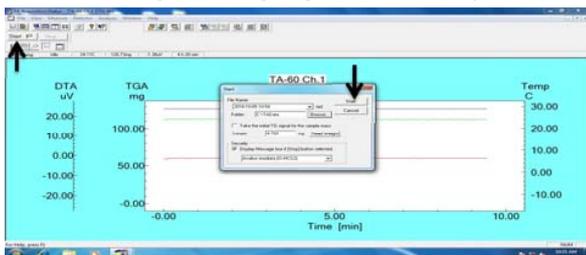


Fig.54: Indica o Start na janela aberta, para iniciar análise.

3.9.12. Depois clicar start, a tela muda de cor azul para vermelha, em seguida esperar pelo tempo estabelecido para o término da análise, aproximadamente quatro horas e meia - 4h:30minutos, (veja Fig.55).

3.9.13. Clicar Stop, caso haver necessidade de interromper o processo em curso, (veja Fig.55).

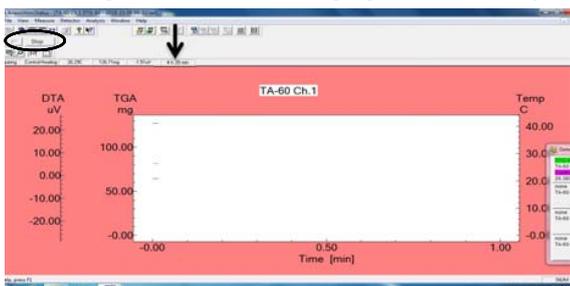


Fig.55: Indica o início de análise.

21

3.9.14. Depois do ensaio término a tela muda de cor vermelha para azul, (veja Fig.56).

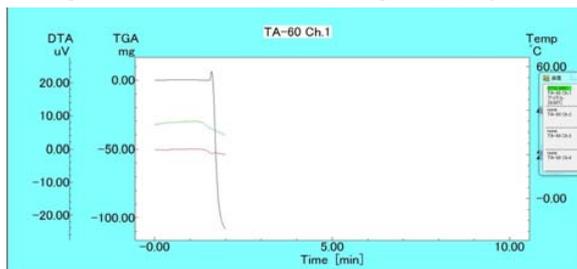


Fig.56: Cor azul indica o fim de análise.

#### Procedimento para Obtenção dos Resultados (Componentes Principais)

3.9.15. Abrir o Software TA-60 (Thermal Analysis), (veja Fig.57).

3.9.16. Clicar File, (veja Fig. 58).

3.9.17. Clicar Open.



Fig. 57: Indica (Thermal Analysis).



Fig. 58: Indica o File para localizar o resultado.

22

3.9.18. Em seguida, procurar a pasta (pag.20 - Fig.53), onde esta guardado o resultado (veja Fig.59).

3.9.19. Localizado o resultado, clicar Open, (veja Fig.59).

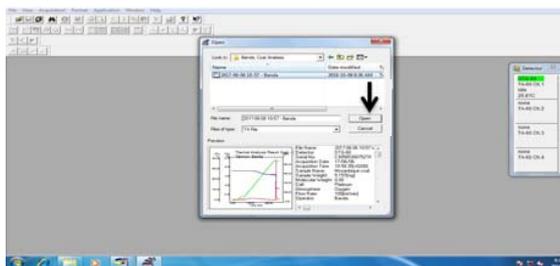


Fig. 59: Indica como encontrar o resultado após o término da análise.

3.9.20. Clicar na linha onde inicia o gráfico TGA, (veja a Fig.60).

3.9.21. Depois vai a barra de ferramentas clicar Analysis, (veja a Fig.60).

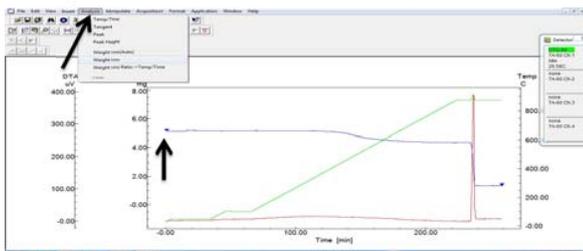


Fig. 60: Indica a forma para obter os teores.

23

3.9.22. Clicar onde inicia a perda do peso, inerente o teor de Humidade, é observado, a partir da temperatura ambiente (25 °C) até no limite onde o gráfico de temperatura, atinge os (107± 10°C, sob fluxo de gás Nitrogénio - N<sub>2</sub>). Nesse momento o teor de humidade, fica totalmente determinada ou analisado, (veja Fig.61).

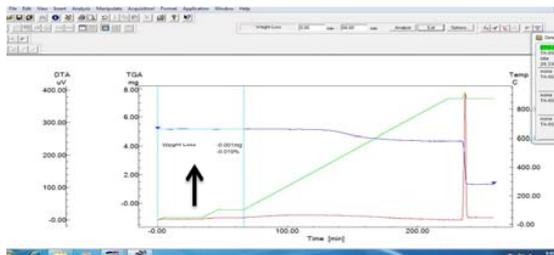


Fig.61: Indica o teor de humidade analisado.

3.9.23. Clicar onde inicia a perda do peso, inerente o teor de Material Volátil, é observado até no limite onde o gráfico de temperatura, atinge os (110 - 900 °C, sob fluxo de gás Nitrogénio - N<sub>2</sub>). Nesse momento o teor de Material Volátil, fica totalmente determinada ou analisado, (veja Fig. 62).

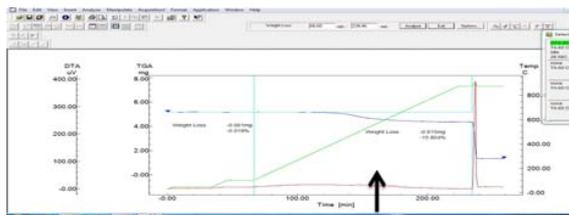


Fig.62: Indica o teor de material volátil analisado.

24

3.10.10. Clicar **onde inicia a perda do peso inerente a perda total**, é observado a partir massa inicial até no limite onde o gráfico de temperatura atinge os (900 °C, sob os dois fluxo de gás). Fazendo isto, será conhecida perda total de material carbonosa (veja Fig.63).

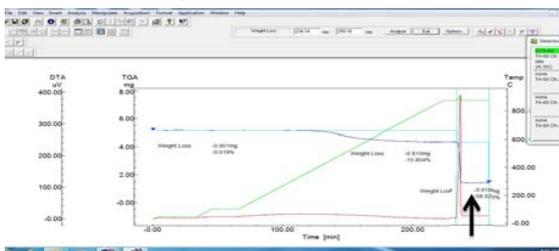


Fig.63: Indica a perda do peso total.

3.10.11. Seguindo os procedimentos dos pontos (3.10.6-fig.60, 3.10.8-fig.61, 3.10.9-fig.62 e 3.10.10-fig.63), na tela do gráfico TGA aparece, a perda do peso total da amostra em [mg e em percentagem], (veja Fig.64).

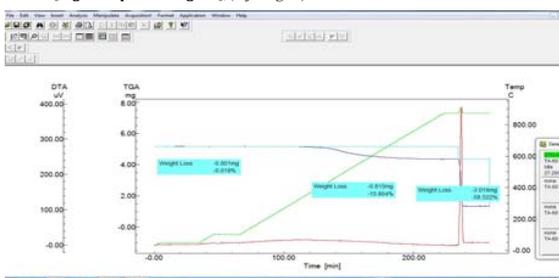


Fig.64: Indica os teores de humidade, voláteis e carbono fixo analisado.

3.10.12. Obtenção o teor de cinza

Exemplo<sub>1</sub>: Carvão=100% **Amostra colocada no cadinho**

Exemplo<sub>2</sub>: **Cinza = 100 - (Perda Total)**

Exemplo<sub>3</sub>: **Carbono Fixo [CF] = 100 - (Humidade + Mterial Volatil + Cinza)%**

3.11. Transformação dos resultados obtidos para código de ASCII.

O código ASCII (American Standard Code for Information Interchange) é usada pela maior parte da indústria de computadores para a troca de informações.

O conceito acima definido, ajuda a produzir vários gráficos de TGA, para permitir observações entre correlações de dados analisados, seguindo os princípio:

3.11.1. Abrir software TA-60WS, (veja Fig.65).

3.11.1.1. Clicar File, logo irá abrir uma janela para transformar os dados, para o código de ASCII (Este programa facilita a importar os dados para o Microsoft-Excel), (veja Fig.66).



Fig.65: Indica o software TA60WS.

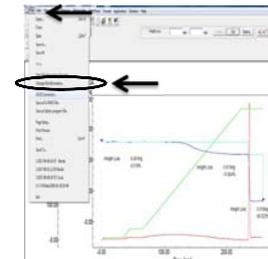


Fig.66: Indica o ASCII conversion (Converção).

3.11.1.2. No canto superior direito, clicar **converter** o resultado, (veja Fig.67).

3.11.1.3. Depois de converter, aparecerá uma janela para confirmar a conversão.

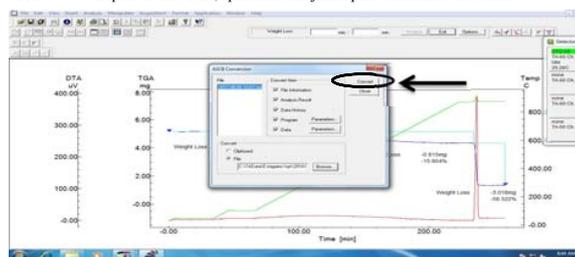


Fig.67: Indica a função de conversão.

3.11.1.4. De seguida, poderá abrir uma janela, onde vem escrito concluindo a conversão **Finish conversion**, (veja Fig.68).

3.11.1.5. Clicar **ok** para terminar a conversão, (veja Fig.68).

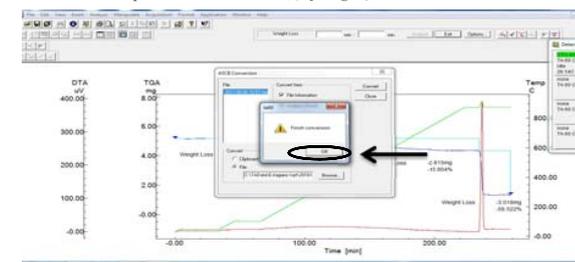


Fig.68: Indica os dados /resultado de análises convertidos, finish conversion.

3.12. Transportar os dados convertidos no código ASCII – Para Microsoft Excel

3.12.1. Clicar na definição my computer, localizar a função **Microsoft Excel**, (veja Fig.69).

3.12.2. Abrir o **Microsoft Excel**, (veja Fig.70).



Fig.69: Indica my computer localizado.



Fig.70: Indica como abrir o microsoft Excel.

3.12.3. Clicar **Open** para abrir o **Microsoft Excel**, (veja Fig.71).

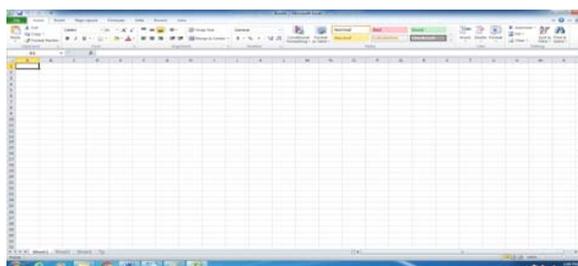


Fig.71: Indica o microsoft Excel aberto.

3.12.4. Clicar na função *Data*, na barra de ferramentas, na parte superior de cima no microsoft excel, (veja Fig.72).

3.12.5. Clicar em *From text*, para importar os dados do arquivo guardado, consultar o ponto (3.11.1.3 -pag 27), (veja Fig.73).

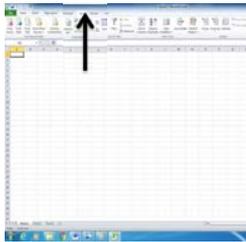


Fig.72: Indica a função Data.



Fig.73: Indica from text import.

3.12.6. Clicar na *pasta*, na qual foi arquivado/guardado os dados da análise e Importar (*Import*), (veja Fig.74).

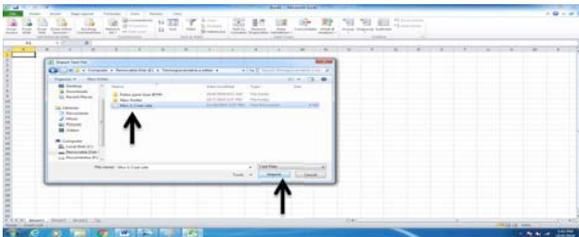


Fig.74: Indica a localização dos dados e import.

3.12.7. Clicar na função *import*, abrirá uma janela, wizard *Step 1 of 3 (Delimited)*, (veja Fig.75).

3.12.8. Clicar/assinalar em *Delimited*, (veja Fig.75).

3.12.9. Clicar *Next*, (veja Fig.75).



Fig.75: Indica a janela Wizard Step 1 of 3 (Delimited).

3.12.10. Em seguida, preencher a tabela abaixo, (veja Fig.76 e 77).

3.12.11. Clicar *Next*, (veja Fig.77).



Fig.76: Indica Tab  e Space .

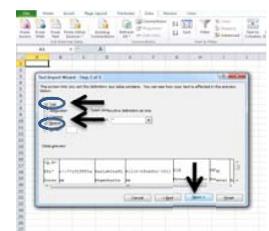


Fig.77: Indica Tab  e Space .

3.12.12. Clicar *Geral*, (veja Fig.78).

3.12.13. Clicar *Finish*, (veja Fig.78).

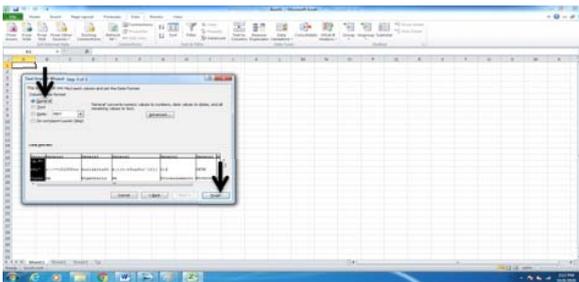


Fig.78: Indica, a função Geral e em seguida clicar em Finish.

3.12.14. Em seguida, clicar *Ok*, (veja Fig.79).

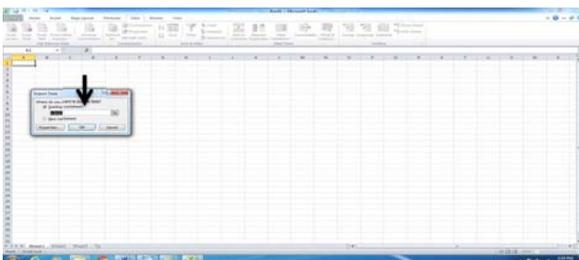


Fig.79: Indica, a função ok.

3.12.15. Feito estes procedimentos, nota-se que, toda informação dos dados/resultados convertidos, inerentes a amostra (*carvão mineral*) analisado, constará na pagina *Microsoft Excel*, (veja Fig.80).

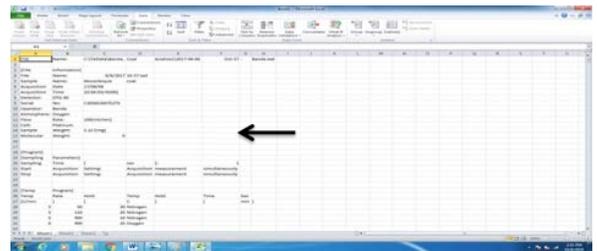


Fig.80: Ilustra todos dados/resultados convertidos no código ASCII – Excel.

3.12.16. Indica os dados convertidos: *Tempo [min]*, *Temperatura [°C]*, *TGA [mg]*, e *DTA [µm]*, (veja Fig.81).

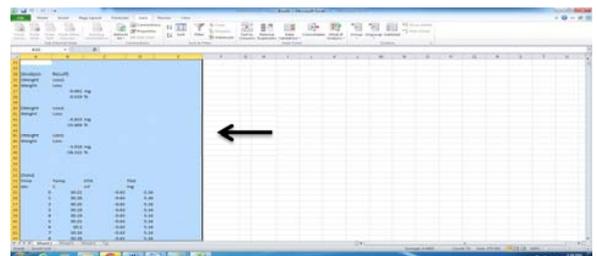


Fig.81: Ilustra Tempo [min], Temperatura [°C], TGA [mg], e DTA [µm] – Convertidos.

**3.13. Construção de Diagrama - gráficos (Análise de Temperatura Diferencial e Análise Termo gravimétrico)**

Este processo permite esboçar diagramas *Tempo [min]*, *Temperatura [°C]*, *TGA [mg]*, e *DTA [µm]*, seguindo os princípios abaixo mencionados:

3.13.1. Seleccionar os títulos: *Tempo [min]*, *Temperatura [°C]*, *TGA [mg]*, e *DTA [µm]*, (veja Fig.82).

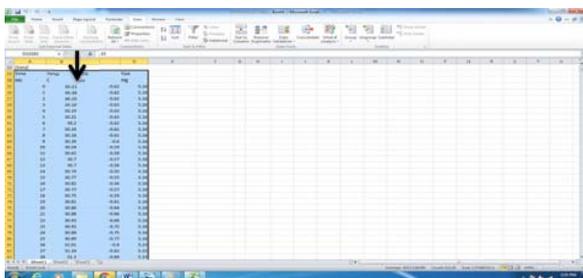


Fig.82: Ilustra títulos-*Tempo [min]*, *Temperatura [°C]*, *TGA [mg]*, e *DTA [µm]*,seleccionados.

3.13.2. Clicar a direita do teclado (rato/mouse), *Cortar* os títulos mencionados no ponto (3.13.1), (veja Fig.83).

3.13.3. Clicar em *Colar/Paste*, para cima do lado directo na primeira *linha da coluna* do Excel, (veja Fig.83).

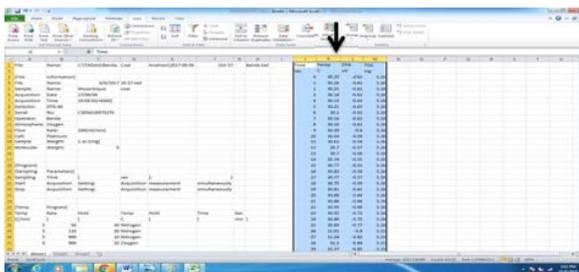


Fig.83: Indica os títulos cortados e colados/paste -*Tempo [min]*, *Temperatura [°C]*, *TGA [mg]*, e *DTA [µm]*.

3.13.4. Clicar nova coluna a direita, para permitir os próximos passos subsequentes, (veja, Fig.84).

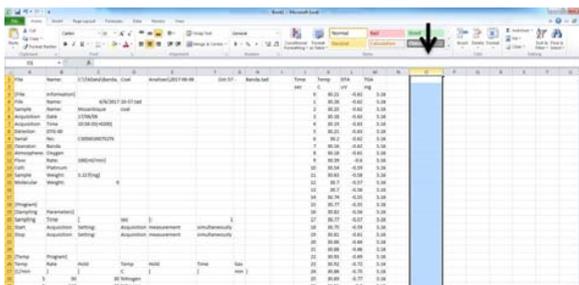


Fig.84: Indica nova coluna a direita criada.

3.13.5. Dividir o *peso de TGA[mg]*, em função de cada unidade de tempo e temperatura pelo *peso inicial da amostra* (amostra colocada no cadinho, antes do inicio da análise e multiplicar por cem por cento 100%), (veja o exemplo e a Fig.85).

**Exemplo**  $=M3/5.0mg*100\%$

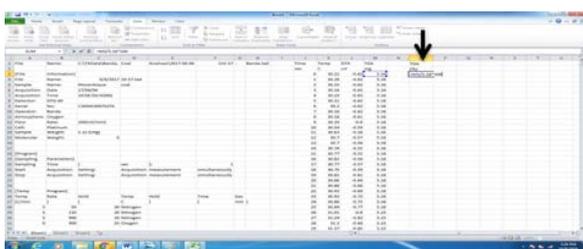


Fig.85: Indica a formula para obter o peso de *TGA (%)*.

3.13.6. O procedimento anterior, permite determinar o *TGA[%]*, para todos pontos, usando a mesma lógica do exemplo anterior, (veja o exemplo e a Fig.86).

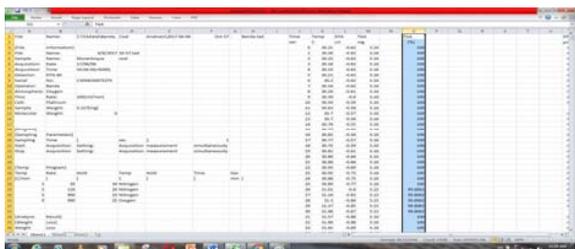


Fig.86: Indica a coluna *TGA [%]* determinado em todos os pontos.

3.13.7. Criar *nova coluna* a direita, da coluna *TGA [%]* conhecida, para determinar *DTA [µv/min]*, (veja, Fig.87).

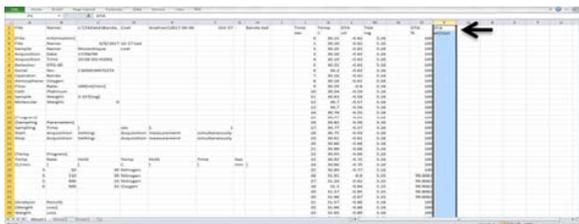


Fig.87: Indica nova coluna criada a direita para *DTA [µv/min]*.

3.13.8. Se o *peso de tempo [s]* em *DTA [µv/min]* for *5mg ou 10mg*, dividir pelo peso inicial da amostra *TGA [mg]*, (veja Fig.88).

**Exemplo**  $=L3/5.0mg$

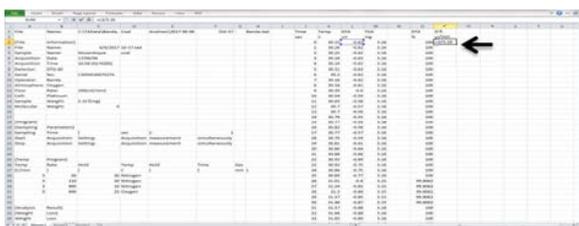


Fig.88: Indica a coluna a direita, para determinar *DTA [µv/min]*.

3.13.9. Feito o procedimento anterior, nota –se a perda do peso do *TGA [%]*, em função *DTA [µv/min]*, por cada *1mg* do peso inicial, (veja Fig.89).

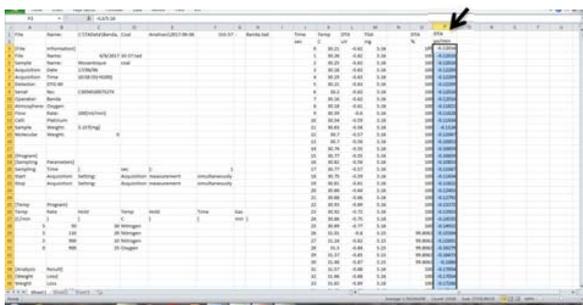


Fig.89: Indica a coluna  $DTA$  [ $\mu\text{v}/\text{min}$ ] determinada.

Nota: A Fig.90, indica os títulos de  $TGA$  [%] e  $DTA$  [ $\mu\text{v}/\text{min}$ ] determinados.

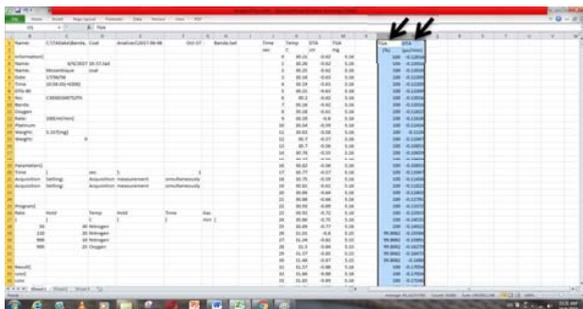


Fig.90: Indica a coluna de  $TGA$  [%] e  $DTA$  [ $\mu\text{v}/\text{min}$ ] determinadas.

37

### 3.14. Procedimentos para construção do Diagrama $\text{Tempo}$ [s] e $\text{Temperatura}$ [°C]

3.14.1. Selecionar, coluna de  $\text{Tempo}$  [sec] e  $\text{Temperatura}$  [°C], (veja Fig.91).

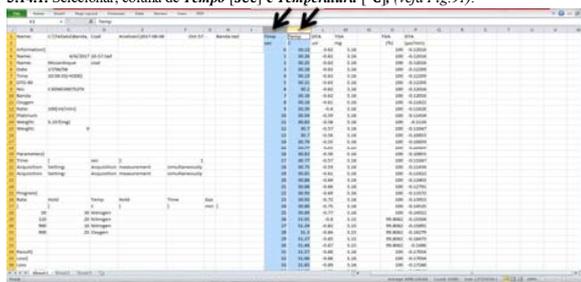


Fig.91: Indica a coluna de  $\text{Tempo}$  [sec] e  $\text{Temperatura}$  [°C] selecionados.

3.14.2. Clicar *Insert* (inserir), (veja Fig. 92).

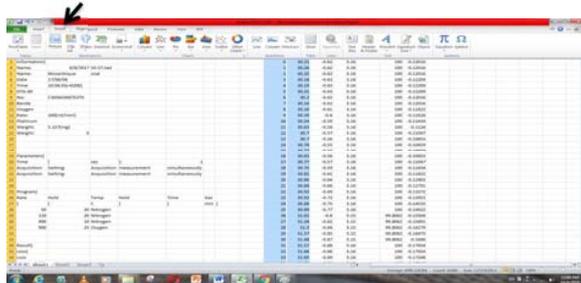


Fig.92: Indica a função , *Insert* (inserir).

38

3.14.3. Clicar *Scatter* (dispersão), escolher o tipo de gráfico da autoria do operador (*straight lines*), (veja Fig.93).

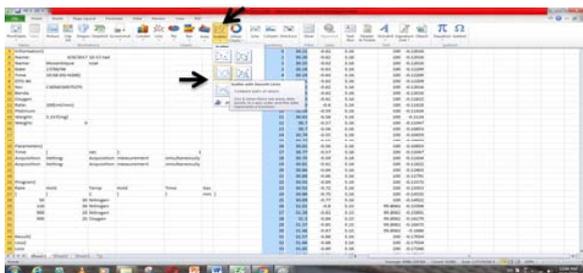


Fig.93: Indica o *Scatter*, para esboçar/escolha do gráfico.

3.14.4. Feito a escolha do *Scatter*, aparecerá, o Diagrama de  $\text{Tempo}$  [sec] e  $\text{Temperatura}$  [°C], (veja a Fig.94).

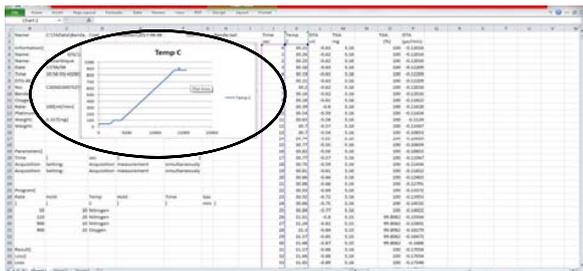


Fig.94: Indica o Diagrama de  $\text{Tempo}$  [sec] e  $\text{Temperatura}$  [°C] esboçado graficamente.

39

3.14.5. Em seguida Selecionar os seguintes títulos:  $\text{Tempo}$ [sec],  $TGA$  [%] e  $DTA$  [ $\mu\text{v}/\text{min}$ ], (veja Fig.95).

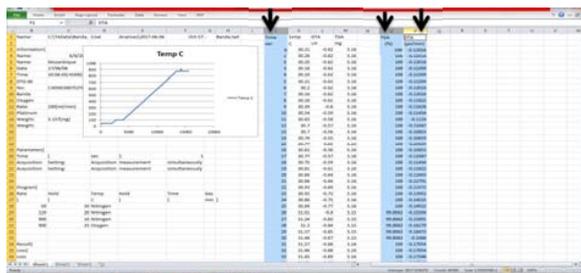


Fig.95: Indica o Diagrama de  $\text{Tempo}$  [sec] e  $TGA$  [%] e  $DTA$  [ $\mu\text{v}/\text{min}$ ], selecionados.

3.14.6. Clicar *Scatter* (dispersão), escolher o tipo de gráfico da autoria do operador (*straight lines*), usar mesmos princípios do ponto (3.14.2-Fig.92, 3.14.3-Fig.93), para esboçar o diagrama, (veja Fig.96).

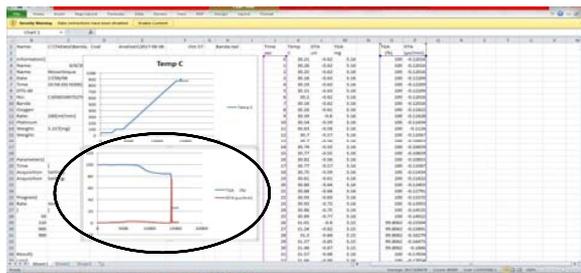


Fig.96: Indica os títulos de  $\text{Tempo}$  [sec] e  $TGA$  [%] e  $DTA$  [ $\mu\text{v}/\text{min}$ ].

40

3.14.7. Selecionar a curva de DTA [ $\mu\text{v}/\text{min}$ ], (veja Fig.97).

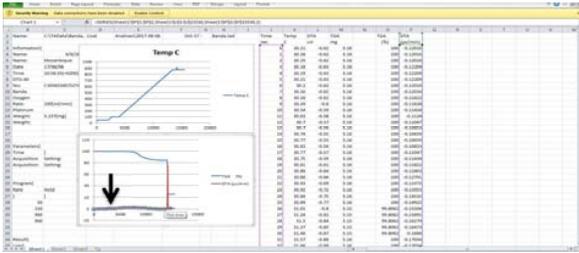


Fig.97: Indica curva de DTA [ $\mu\text{v}/\text{min}$ ] (cor vermelha), selecionada.

3.14.8. Clicar a direita do teclado (rato/mouse) *Format Data Series*, (veja Fig.98).

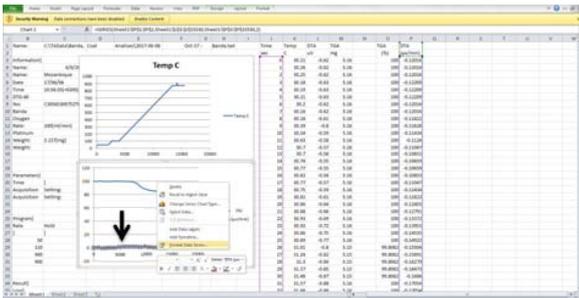


Fig.98: Indica format Data Series DTA [ $\mu\text{v}/\text{min}$ ].

41

3.14.9. Clicar no eixo secundário, (veja Fig.99).

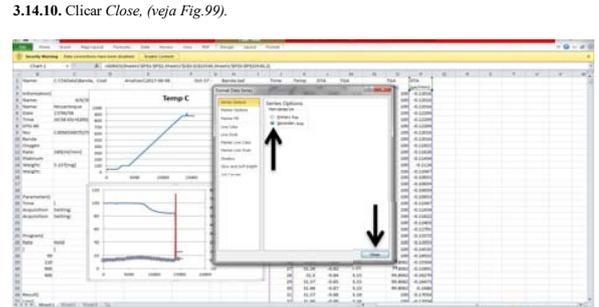


Fig. 99: Indica o eixo secundário selecionado de DTA [ $\mu\text{v}/\text{min}$ ].

3.14.11. Selecionar a curva de TGA [%], (veja a Fig.100).

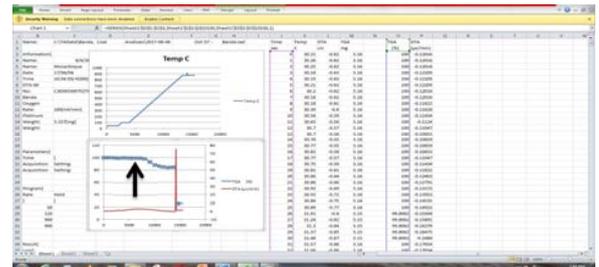


Fig.100: Indica a curva de TGA [%] (cor azul), selecionada.

42

3.14.12. Clicar a direita do teclado (rato/mouse) *Format Data Series*, (veja Fig.101).

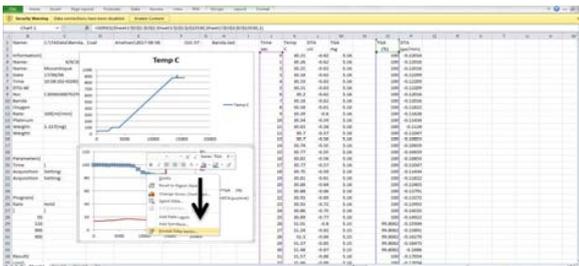


Fig.101: Indica *Format Data Series* de TGA [%].

3.14.13. Clicar no eixo secundário, (veja Fig.102).

3.14.14. Clicar *Close*, (veja a Fig.102).

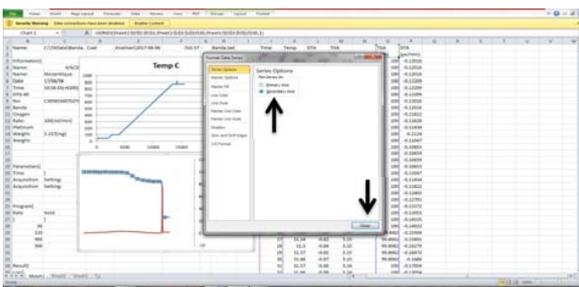


Fig.102: Indica o eixo secundário selecionado e close.

43

3.14.15. Feito os critério acima definido, é possível notar dois (2) diagramas de: [Tempo (min) e Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )] e [TGA(%) e DTA ( $\mu\text{v}/\text{min}$ )], isto, facilita a interpretação dos gráficos, (veja Fig.103).

3.14.16. Deve igualar a escala para os dois (2) diagramas, de cima e de baixo, como ilustra a Fig.103.

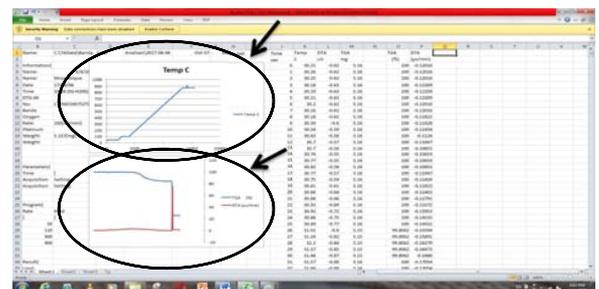


Fig.103: Indica dois (2) diagramas de: [Tempo (min) e Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )] e [TGA(%) e DTA ( $\mu\text{v}/\text{min}$ )].

44

#### 4. LIMPEZA DOS EQUIPAMENTOS

##### 4.1. Procedimentos de Limpeza dos cadinhos e Arrumação

Tipo de Sujeira	Modo de Limpeza
Sujeira leve	<ul style="list-style-type: none"> <li>Limpar com papel Kimwiper (papel higiénico apropriado para os cadinhos, <i>(veja Fig.107)</i>).</li> </ul>
Sujeira consistente	<ul style="list-style-type: none"> <li>Limpar com papel humedecido (Waper paper) usando acetona ou Álcool Etilico <i>(veja Fig.108)</i>.</li> </ul>
(Sujeira orgânica)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Queimar os cadinhos no forno eléctrico, com a temperatura acima de 800°C.</li> </ul>
(Sujeira inorgânica)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Colocar o cadinho numa solução de ácido clorídrico com água, após fervido, deixa arrefecer por 5min. <i>(veja Fig.109)</i>.</li> <li>Retirar o recipiente e começa com o processo de lavagem com água da torneira, depois de estar limpo, são colocados na água destilada e por fim colocar no secador numa temperatura de 90°C <i>(veja Fig.110)</i>.</li> </ul>

Tab.2: Ilustra a Limpeza dos cadinhos.



Fig.107: Ilustra o *papel Kimwiper* de limpeza



Fig.108: Ilustra o papel humedecido com Acetona.



Fig.109: Ilustra a queima dos cadinhos forno eléctrico.



Fig.110: Ilustra os cadinhos aquecido a temperatura de 800°C.

##### 4.2. Limpeza dos Crivos, Aspirador, Mesa/Balcão e Equipamento DTG-60/60H

Para garantir a limpeza e higiene do laboratório, dos materiais e equipamentos utilizados, deve seguir os seguintes procedimentos:

###### 4.2.1. Limpeza dos crivos

4.2.1.1. Lavar os crivos com água corrente (da torneira), auxiliando-se com um pincel fino e leve para não danificar as aberturas dos crivos. *(veja Fig. 111)*.

45

46

4.2.1.2. Depois da lavagem, deixar secar a temperatura ambiente. Não deixar secar em fornos ou em temperaturas elevadas, porque provocar a oxidação e danificar as malhas/aberturas dos crivos. *(veja Fig.112)*.



Fig.111: Indica a limpeza dos crivos Auxiliando-se com um pincel fino e leve.



Fig.112: Indica a secagem dos crivos (°t. ambiente).

###### 4.2.2. Limpeza com Aspirador

É um equipamento importante, utilizado para limpeza do laboratório. Serve para *sugar* o pó de amostra, que fica espalhado e entalado na sala de preparação da amostra. *(veja Fig.113)*.



Fig.113: Ilustra o Aspirador de pó de amostra.

47

###### 4.2.3. Mesa ou balcão

É o lugar na qual posiciona-se o almofariz/pulverizador/esquartejamento, em processo da redução da amostra para ser analisado com eficácia e eficiência.

4.2.3.1. Deve limpar a *mesa ou balcão* usado, durante a preparação/redução da amostras. *(veja Fig.114)*.



Fig.114: Ilustra a mesa/ balcão usada na preparação.

###### 4.2.4. Limpeza do Equipamento DTG-60/60H

4.2.4.1. Antes de iniciar a limpeza, retirar os cadinhos para fora do forno. *(veja Fig.40)*.

4.2.4.2. Abrir o *Software TA60W*. *(veja Fig. 115)*

4.2.4.3. Clicar no Detector. *(veja Fig. 116)*



Fig.115: Indica Software TA60W.

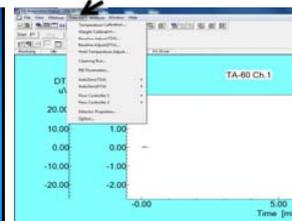


Fig.116: Indica a função Dectector.

48

4.2.4.4. Clicar no Cleaning run, (veja Fig. 117)

4.2.4.5. Configurar parâmetros/condições de limpeza, (veja Fig. 118 e 120).

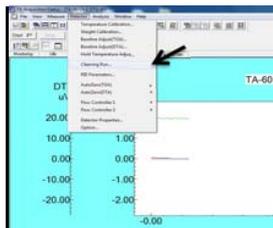


Fig.117: Indica a função Cleaning run.

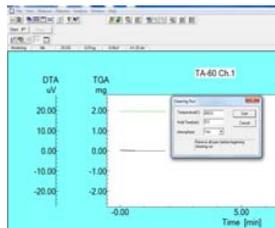


Fig.118: Indica janela aberta, para configurações.

4.2.4.6. Configurar parâmetros/condições de limpeza, temperatura, tempo constante e atmosfera (veja Fig. 120).

4.2.4.7. Clicar Star para dar inicio, (veja Fig. 120).

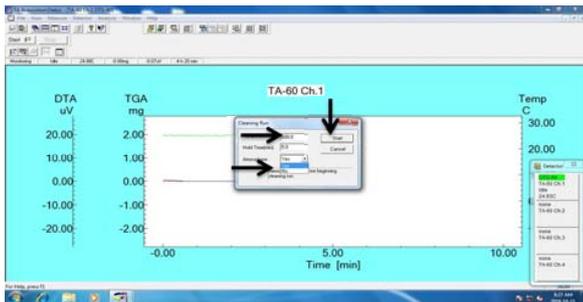


Fig.117: Indica função Start, para dar inicio cleaning run.

49

## 5. CLASSIFICAÇÃO LABORATORIAL DO CARVÃO MINERAL

5.1. A classificação Laboratorial, permite conhecer a qualidade do carvão mineral.

### 5.1.2. Conhecer o tipo de Carvão mineral

Diz respeito, em relação as etapas de formação geológica ou ainda a maturidade geológica designada de *carbonificação*, visto que os carvões são diferenciados pelo teor de carbono. Assim sendo podem ser:

1. Turfa 50 – 60% de Carbono.
2. Lenhito 60 – 76% de carbono.
3. Hulha-Sob-betuminoso 80-90% de carbono.
4. Hulha –Betuminoso 90 -95% de carbono.
5. Antracito 90 – 95% de carbono.

### 5.1.3. Taxa de Combustível

A **Taxa de Combustível** é uma substância, fonte de energia que é produzida a partir do processo de decomposição da matéria orgânica do carvão mineral, durante a descarbonatação dos carbonos, que servem para alimentar a combustão. É determinada pela seguinte expressão:

$$\text{Taxa de proporção de combustível} = \frac{\text{carbono fixo}}{\text{material volátil}} \quad \text{Quanto maior for o número, maior será o alto grau de carbonização, (veja a tabela de padrão JAPONÊS - JIS M1002)}$$

### 5.1.4. Poder calorífico

Um carvão mineral é constituído, sobretudo de hidrogénio e carbono, tendo o hidrogénio o poder calorífico de "28700Kcal/kg" enquanto o "carbono é de 8140Kcal/kg.

É determinada pela seguinte expressão:

50

**Poder calorífico (dry ash free) =  $\frac{\text{poder calorífico}}{(100 - \text{taxa de correção de cinza} \cdot \text{cinza} - \text{humida})} \cdot 100$ .** Quanto mais rico em hidrogénio o carvão mineral, maior será o seu poder calorífico.

### 5.1.5. Propriedades Caking (Caking property)

Quando o carvão mineral entra no estado de temperaturas altas, *amolece e derrete*, depois de fluir a dilatação, torna-se a solidificar novamente. O carvão que tem esta natureza é chamado de *carvão caking*.

## 6. CÁLCULO DE DADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS NAS DIFERENTES BASES

### 6.1. Proximate Analysis of coal [% As – Received]

\* [% Moisture, Volatile Matter, Fixed Carbon e Ash].

6.2. Para calcular na base [% dry coal basis] assume-se que o carvão está livre de humidade.

$$X(s) = 100 * \frac{X(s)}{100 - H20(s)}$$

a)  $\% MV(s) = 100 * \frac{MV(s)}{100 - H20(s)}$

b)  $\% Cinza/Ash(s) = 100 * \frac{Ash(s)}{100 - H20(s)}$

c)  $Fixed\ Carbon(s) = 100 - MV(s) - Ash(s)$

6.3. Para calcular na base sem cinza [% Ash free] assume-se que o carvão está livre de cinzas, considerando ter humidade.

$$X(ash\ free) = 100 * \frac{X(s)}{100 - C(s)}, \text{ então fica:}$$

a)  $\% H20(ash\ free) = 100 * \frac{H20(s)}{100 - Ash(s)}$

b)  $\% MV(ash\ free) = 100 * \frac{MV(s)}{100 - Ash(s)}$

c)  $\% FC(ash\ free) = 100 - MV(ash\ free) - Ash(ash\ free)$

51

6.4. Para calcular na base seco, sem cinza sem [% dry ash, free], assume-se que o carvão está livre de cinzas, considerando ter humidade.

a)  $\% MV(dry\ ash,\ free) = 100 * \frac{MV(s)}{MV(s) + FC(s)}$

b)  $\% FC(dry\ ash,\ free) = 100 * \frac{FC(s)}{MV(s) + FC(s)}$

**Nota:** (s) – considera – se carvão seco.

## 7. DETERMINAÇÃO DA QUALIDADE DE CARVÃO MINERAL

São usados vários tipo de padrões/standar, para determinar a qualidade de carvão mineral, os mais usados são: Padrão Japonês (JIS M1002) e Padrão Americano (ASTM D388).

52

### 7.1. PADRÃO JAPONÊS (JIS M1002)

É aplicada para determinar o tipo de carvão, poder calorífico, taxa de combustível e propriedades Caking. (veja a tabela.3).

TIPOS DE CARVÃO	Propriedades	Poder calorífico		Taxa de combustível	Caking property	Observações
		Classe	Pure coal substance basis			
ANTRACITO (A)	A1				Não caking	Coque natural aparece através rochas
	A2			4 ≤		
BETUMINOSO (B, C)	B1	35.160 kJ/kg ≤		1,5 ≤	Forte caking	
	B2	(8.400 kcal/kg ≤)		<1,5 (menor)		
	C	33.910 kJ/kg < 35.160 kJ/kg (8.100 kcal/kg ~ < 8.400 kcal/kg)	≤ ~	-		
SUB-BETUMINOSO (D,E)	D	32.650 kJ/kg ≤ ~ < 33.910 kJ/kg (7.800 kcal ≤ ~ < 8.100 kcal/kg)		-	Fraco caking	
	E	30.560 kJ/kg ~ < 32.650 kJ/kg (7.300 kcal/kg ~ < 7.800 kcal/kg)		-	Não caking	
ACASTANHADO (F)	F1	29.470 kJ/kg ≤ ~ < 30.560 kJ/kg (6.800 kcal/kg ≤ ~ < 7.300 kcal/kg)		-	Não caking	
	F2	24.280 kJ/kg ≤ ~ < 29.470 kJ/kg (5.800 kcal/kg ≤ ~ < 6.800 kcal/kg)		-		

Tab. 3: Ilustra Padrão Japonês (JIS M1002)

53

### 7.2. PADRÃO AMERICANO (ASTM D388)

É aplicada para determinar o tipo de carvão, poder calorífico e para propriedades de Caking. (veja a Tabela.4).

TIPO DE CARVÃO	Carbono fixo	Material volátil	Poder calorífico		Caking property
			Dry, ash free coal basis	Com água	
	%	%	Btu/lb	Mj/kg	
ANTRACITO	Meta-antracito	98 ≤	2 ≤		Fraco caking
	Antracito	92 ≤	2 < 8 ≤		
	Semi-antracito	86 ≤	8 < 14 ≤		
BETUMINOSA	baixo	78 ≤	14 < 22 ≤		Normal caking
	médio	69 ≤	22 < 31 ≤		
	Alto A	< 69	31 <	14.000 ≤ 32,6 ≤	
	Alto B			13.000 ≤ 30,2 ≤	
	Alto C			11.500 ≤ 26,7 ≤	
				< 13.000 < 30,2	
SUB-BETUMI			10.500 ≤ 24,4 ≤		Fraco caking
	Classe A		< 11.500 < 26,7		
	Classe B		9.500 ≤ 22,1 ≤		
			< 10.500 < 24,4		
			8.300 ≤ 19,3 ≤		
			< 9.500 < 22,1		
ACASTANHADO	Classe A		6.300 ≤ 14,7 ≤		Não caking
	Classe B		< 8.300 < 19,3		
			< 6.300		

54

Tab.4: Ilustra Padrão Americano (ASTM D388).

**Nota:** As linhas ou colunas indicadas na (tab.4), não possuem, a percentagem (%) de carbão fixo e material volátil, impossibilitando sobre tudo a classificação do carvão mineral. Dai que, recomenda-se, fazer **análise do poder calorífico**, com vista a dar a sua nomenclatura.

### 7.3. Conceitos básicos (Proximate Analysis)

#### 7.3.1. Air dried basis

A base de valores de análises das amostras, numa condição igual a atmosfera do laboratório.

#### 7.3.2. Dried basis

A base de valores de análise numa condição que não tenha humidade.

#### 7.3.3. HGI (Hardgrave grindability index)

É o valor que indica o grau de pulverização relativa, em relação ao carvão de referência que tenha o grau de pulverização 100. Quanto maior for este índice, o carvão será pulverizado melhor.

#### 7.3.4. Maltability de cinza (capacidade de fusão)

Isto é representado pela temperatura específica com ponto de deformação, fusão melting flow point, quando ocorre certa alteração especial na ocasião, em que prepara amostra incinerada e continua aquecendo. É um parâmetro importante para projectar uma caldeira.

#### 7.3.5. Análise de carvão Mineral

É definido como sendo um método de avaliar propriedades de carvão mineral, é usado a análise Imediata e análise de elementos.

##### 7.3.5.1. Análise de elementos

É um método que consiste em analisar o carvão mineral, quantificando números de carbono (C) Hidrogénio (H<sub>2</sub>), enxofre (S), Nitrogénio (N<sub>2</sub>) e Oxigénio (O<sub>2</sub>) presente na amostra.

55

#### 7.3.5.2. Análise Imediata

É mais usada para indicar a qualidade de carvão mineral, representando os principais componentes ( teor de humidade, cinza, material volátil e carbono fixo em percentagem, na base úmida do carvão (air dried basis).

#### 7.3.6. Humidade/Moisture

É a percentagem de massa em relação à amostra que perdeu o seu peso, quando submetido a secagem por aquecimento, durante 1 hora com a temperatura de 107 ± 10.

#### 7.3.7. Cinza/Ash

É a percentagem de massa em relação a amostra de cinza residual (material inorgânico), após ao aquecimento e incineração com a temperatura de 815 ± 10°C.

#### 7.3.8. Material volátil/Volatile Materiel

É obtido, insentando o contacto com o ar, através de calculo de percentagem de massa em relação a amostra que perdeu o peso após aquecimento com a temperatura de 900°C, 3horas.

#### 7.3.9. Carbono fixo/Fixed carbon

É obtido, em o contacto com o ar, através de percentagem de massas em relação a amostra que perdeu o peso após aquecimento com a temperatura de 107 ± 10 e 900°C, durante 25 minutos e subtrair pelo 100% da massa inicial. (veja o exemplo abaixo).

Exemplo:

$$\text{Carbono Fixo} = 100 - (\text{huidade} + \text{material volátil} + \text{cinza}) \%$$

56

**TERMO DE APROVAÇÃO DO MANUAL DE PROCEDIMENTO OPERACIONAIS**

SECTOR: DIVISÃO DE ENGENHARIA  
LABORATORIO DE ENGENHARIA DE MINAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-LABORATÓRIO DE QUÍMICA

Validado em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
(Responsável pelo Sector)

\_\_\_\_\_  
(Director Geral)

ANEXOS

57

58

**CÁLCULO DE DADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS NAS DIFERENTES BASES (PRÁTICA)**

**Exemplo<sub>1</sub>**: Considere um carvão com a seguinte composição química.

- Proximate Analysis of coal [% *As* – *Received*]

Nome do Operador: *****					
Sample: MCS carvão mineral da mina Moatize- Moçambique					
Proximate Analysis of Mozambique Coal [Wt %, <i>As-Received</i> ]					
Simple name	Date:	Moisture	Volatile Matter	Fixed Carbon	Ash
MCS-Tete	08/06/2017	0,9	28,9	63,8	6,4
MCS-Akita	07/07/2017	1,7	17,3	40,7	40,3
MCS-Kato	*****	1,1	20,8	42,0	36,1

- Para calcular na base [% *dry coal basis*], assume-se que o carvão está livre de humidade.

**Nota:** (s) – considera – se o carvão seco.

$$X(s) = 100 * \frac{X(s)}{100 - H_{20}(s)}$$

- a) % MV (s) =  $100 * \frac{MV(s)}{100 - H_{20}(s)}$  =  $100 * \frac{20,8(s)}{100 - 1,1(s)}$  = 21.03
- d) Cinza/Ash(s) =  $100 * \frac{Ash(s)}{100 - H_{20}(s)}$  =  $100 * \frac{36,1(s)}{100 - 1,1(s)}$  = 36.5
- e) Fixed Carbon(s) =  $100 - MV(s) - Ash(s)$  =  $100 - 21.03(s) - 36.5(s)$  = 42.5

59

Nome do Operador: *****				
Sample: MCS carvão mineral da mina Moatize- Moçambique				
Proximate Analysis of Mozambique Coal [Wt %, dry coal basis]				
Simple name	Date:	Volatile Matter	Fixed Carbon	Ash
MCS-Tete	08/06/2017	29,2	64,4	6,4
MCS-Akita	07/07/2017	17,6	41,4	41
MCS-Kato	*****	21,0	42,5	36,5

- Para calcular na base seco, sem cinza [% *dry ash, free*], assume-se que o carvão está livre de cinzas, e sem humidade.

a) %MV(*dry ash, free*) =  $100 * \frac{MV(s)}{MV(s)+FC(s)}$  =  $100 * \frac{21,0(s)}{21,0(s)+42,5(s)}$  = 33.1

b) %FC(*dry ash, free*) =  $100 * \frac{FC(s)}{MV(s)+FC(s)}$  =  $100 * \frac{42,5(s)}{21,0(s)+42,5(s)}$  = 66.9

- c) Carvão **Betuminoso alto A** – caracterize usando o padrão americano – pag.55.

Nome do Operador:				
Sample: MCS carvão mineral da mina Moatize- Moçambique				
Proximate Analysis of Mozambique Coal [Wt %, dry ash-free basis]				
Simple name	Date:	Volatile Matter	Fixed Carbon	Classificação ( Padrão ASTM)
MCS-Tete	08/06/2017	31,2	68,8	Betuminoso alto A
MCS-Akita	07/07/2017	29,8	70,2	Betuminoso médio
MCS-Kato		33,1	66,9	<b>Betuminoso alto A</b>

60

- A partir dos valores obtidos no final dos cálculos, usando os teores do material volátil e carbono fixo, caracterizar o carvão mineral usando as tabelas de padrões/padrão Americano, na base (Dry, ash free coal basis), veja *tabela 3 e 4*.

- Para o padrão Japonês, a partir dos valores obtidos no material volátil e carbono fixo, calcula-se dividindo o carbono fixo pelo material volátil, daí ter-se-á a percentagem ou valor que denomina-se de taxa de combustível, (exemplo):

- Taxa de combustível

$$X[\% \text{ dry ash, free}] = \frac{\text{Carbono Fixo}}{\text{Material Volátil}}$$
, então fica:

$$T.\text{combustível} = \frac{66,9}{33,1} = 2,02 \cong 2\% \text{ (forte caking)} - \text{veja padrão Japonês-pag. 54.}$$

- Para calcular na base sem cinza [% *Ash free*] assume-se que o carvão está livre de cinzas, considerando ter humidade.

$$X(\text{ashfree}) = 100 * \frac{X(s)}{100 - Ash(s)}$$
, então fica:

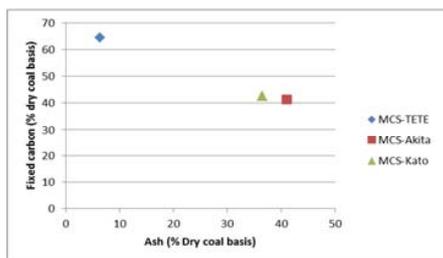
$$d) \%H_{20}(\text{ash free}) = 100 * \frac{H_{20}(s)}{100 - Ash(s)} = 100 * \frac{1,1(s)}{100 - 36,5(s)} = 1,7$$

$$e) \%MV(\text{ash free}) = 100 * \frac{MV(s)}{100 - Ash(s)} = 100 * \frac{21(s)}{100 - 36,5(s)} = 33,1$$

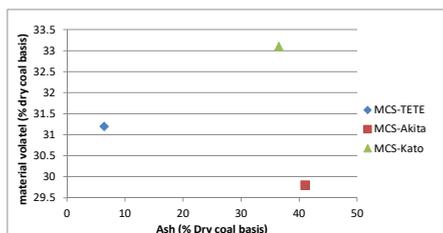
$$f) \%FC(\text{ash free}) = 100 - MV(\text{ash free}) - Ash(\text{ash free}) = 100 - 33,1 - 36,5 = 30,4$$

61

### GRÁFICO DE RELAÇÃO DE CARBONO FIXO E CINZA



### GRÁFICO DE MATERIAL VOLÁTIL E CINZA

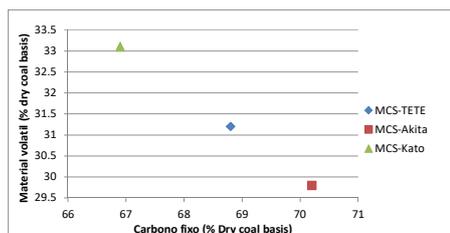


#### Observação:

1. Se não usar os procedimentos adequados para a preparação das amostras do carvão, (amostra representativa), os resultados poderão ser de menor exactidão, *segundo o exemplo abaixo:*

62

1.1. Na análise realizada no ISPT, possivelmente pegou-se amostras com pouca cinza, (não homogeneizadas), este fenómeno ocorre quando não a distribuição das partículas exacta da amostra.



63

### ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Cuidados a ter com o Equipamento durante a operação.....	2
2. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DE CARVÃO MINERAL.....	3
2.1. Princípios de preparação da amostra.....	3
2.2. Crivagem ou Peneiramento.....	4
2.3. Quartilhamento.....	4
2.4. Lavagem dos crivos.....	6
3. ANÁLISE DE AMOSTRA DE CARVÃO MINERAL.....	8
3.1. Análise Imediata do Carvão Mineral.....	8
3.2. Procedimentos.....	8
3.2.1. Moer/pulverizar usando almofariz.....	8
3.2.2. Caderno de controlo diário (análises) laboratoriais.....	9
3.2.2.1. Exemplo de preenchimento no Caderno de registo e controlo diário.....	9
3.3. Tipos de Cadinhos usados.....	10
3.4. Botijas/Bujão de gás ( N <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> ) - reagentes.....	10
3.4.1. Cuidados a ter em conta no uso de Botijas de gás.....	10
3.4.1.1. Deve ter cuidado com as botijas, porque são gases inflamáveis;.....	10
3.4.1.2. As botijas utilizadas neste caso são de - N <sub>2</sub> (Nitrogénio) e O <sub>2</sub> (Oxigénio), (veja Fig.27). 10	
3.4.2. Procedimentos para uso de Botijas/Bujão de gás.....	11
3.5. Balança Digital.....	12
3.6. Pesagem amostra.....	12
3.7. Ligar todos equipamentos (Fonte eléctrica/corrente eléctrica).....	13

64

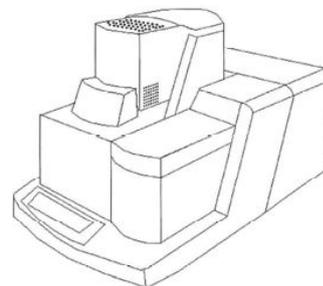
3.8.	Procedimentos para operacionalização do Termogravimétrico (Termo Balança).....	15
3.9.	Como operacionalizar no Computador.....	18
3.10.12.	Obtenção o teor de cinza.....	26
3.11.	Transformação dos resultados obtidos para código de ASCII.....	26
3.12.	Transportar os dados convertidos no código ASCII – Para Microsoft Excel.....	28
3.13.	Construção de Diagrama - gráficos (Análise de Temperatura Diferencial e Análise Termo gravimétrico).....	33
4.	LIMPEZA DOS EQUIPAMENTOS.....	45
4.1.	Procedimentos de Limpeza dos cadinhos e Arrumação.....	45
4.2.	Limpeza dos Crivos, Aspirador, Mesa/Balcão e Equipamento DTG-60/60H.....	46
4.2.1.	Limpeza dos crivos.....	46
4.2.2.	Limpeza com Aspirador.....	47
4.2.3.	Mesa ou balcão.....	48
4.2.4.	Limpeza do Equipamento DTG-60/60H.....	48
5.	CLASSIFICAÇÃO LABORATORIAL DO CARVÃO MINERAL.....	50
5.1.	A classificação Laboratorial, permite conhecer a qualidade do carvão mineral.....	50
5.1.2.	Conhecer o tipo de Carvão mineral.....	50
5.1.3.	Taxa de Combustível.....	50
5.1.4.	Poder calorífico.....	50
5.1.5.	Propriedades <i>Caking</i> ( <i>Caking property</i> ).....	51
6.	CÁLCULO DE DADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS NAS DIFERENTES BASES.....	51
7.	DETERMINAÇÃO DA QUALIDADE DE CARVÃO MINERAL.....	52
7.1.	PADRÃO JAPONÊS (JIS M1002).....	53
7.2.	PADRÃO AMERICANO (ASTM D388).....	54

7.3.	Conceitos básicos (Proximate Analysis).....	55
7.3.1.	Air dried basis.....	55
7.3.3.	HGI (Hardgrave grindability index).....	55
7.3.4.	Maltability de cinza (capacidade de fusão).....	55
7.3.5.	Análise de carvão Mineral.....	55
7.3.5.1.	Análise de elementos.....	55
7.3.5.2.	Análise Imediata.....	56
7.3.6.	Humidade/Moisture.....	56
7.3.7.	Cinza/Ash.....	56
7.3.8.	Material volatile/Volatile Materiel.....	56
7.3.9.	Carbono fixo/Fixed carbon.....	56
	TERMO DE APROVAÇÃO DO MANUAL DE PROCEDIMENTO OPERACIONAIS.....	57
	ANEXOS.....	58

Procedure Manual for  
Maintenance of SHIMADZU DTG 60

Procedure Manual for  
Maintenance of SHIMADZU DTG 60  
Short-term Training, 2017

MANUAL DE MANUTENÇÃO DE TERMOGRAVIMETRIA DTG-60H  
TERMO-BALANÇA (ANÁLISE SIMULTÂNEO DIFERENCIAL)



**ÍNDICE**

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. LIMPEZA DO EQUIPAMENTO.....	2
2.1. Fazer a limpeza.....	2
3. VASAMENTO OU FUGA DE GÁS.....	3
3.1. Verificar a válvula (1) e (2).....	3
MÉTODOS DE REPARAÇÃO DOS CADINHOS.....	4
4.1. Reparar.....	4
5. PROBLEMAS COM O SISTEMA DE DTA (ANÁLISE DE TEMPERATURA DIFERENCIAL).....	5
5.1. Problemas como o sistema de DTA.....	5
5.1.1. Exemplo 1: Linha de DTA não obedece a medição programada. Procurar detectar e reajustar a falha, tomando em consideração a (pag. 6 – 14).....	5
5.1.1. Exemplo 2: Linha de DTA obedece, conforme o tempo programado (4h20/min). De seguida admite-se a prosseguir com os passos subsequentes de análise.....	5
6. PROBLEMAS COM O SISTEMA DE TGA (ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA).....	13
6.1. Problemas como o sistema de TGA.....	13
7. OUTROS PROBLEMAS.....	15
8. CUIDADOS.....	16

**I. INTRODUÇÃO**

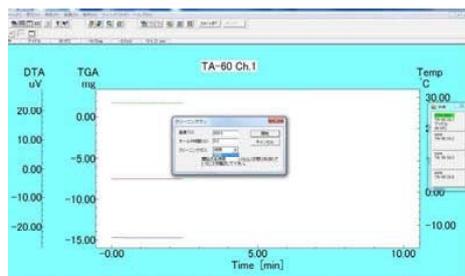
Este manual de procedimento descreve principalmente princípios de manutenção, função do circuito e manutenção do sistema DTG-60H para medições simultâneas de termogravimetria e análise térmica diferencial. Use também o manual de instruções conforme necessário, com a execução de uma manutenção adequada e efetiva para o sistema. Descreve os procedimentos a ser adotado durante a manutenção e instrumentos usados na realização do ensaio TGA/DTA, com seguintes princípios nomeadamente: Limpeza do equipamento, Controle de Vazamento de gás, Controle da panela dos cadinhos (base plana) e sistema de DTA e TGA.

## 2. LIMPEZA DO EQUIPAMENTO

### 2.1. Fazer a limpeza

Sempre que efectuar varias análises, deve efectuar a limpeza para impedir a sujeira implique ou contamine amostra em processo de análise e assim evita que a parede do forno fique completamente suja, efectuando o seguinte:

- ① Tirar os cadinhos do equipamento (Cadinho de amostra e Referência)
- ② Abrir o *Software TA60HS*, usando o computador.
- ③ Ir no *Dector (D)*
- ④ Clicar *começar a limpeza (C)*
- ⑤ Configurar desta maneira, abaixo ilustrado.



Tab. 1: Ilustra as condições de Limpeza

- ⑥ De se guida clicar em *iniciar*, assim sendo o sistema será feito automaticamente **durante 30 minutos (Consultar)**.

Este processo de limpeza, fazer sempre que realizar acima de 10 ensaios.

2

## 3. VASAMENTO OU FUGA DE GÁS

### 3.1. Verificar a válvula (1) e (2).

- ① **Válvula** Girando no sentido horário → Fechado  
Girando no sentido anti-horário → Aberto
- ② **Maçaneta/comando de ajuste** Girando no sentido horário → Aberto (Pressão alta)  
Girando no sentido anti-horário → Fechado
- ③ Verificar usando espuma de sabão líquido, passando em volta dos conectores:
- ④ Linha de gás
- ⑤ Purge out
- ⑥ Purge 1 (Oxigênio).
- ⑦ Purge 2 (Nitrogênio).



Fig. 1: Ilustra o cilindro de gás (Nitrogênio e Oxigênio).

- ⑧ Caso seja o problema a linha de gás, substitua.
- ⑨ Substitua o cilindro de gás caso indicador residual esteja zero (0Mpa).
- ⑩

3

## METODOS DE REPARAÇÃO DOS CADINHOS

### 4.1. Reparar

ANOMALIAS	POSSÍVEIS CAUSAS	SOLUÇÃO
A panela do detector não reconhece o cadinho.	O cadinho está deformado. Supostamente é provável, quanto maior uso tem tendências de deformar-se.	Coloque o cadinho dentro desta peça e gire com mais cuidado possível, durante 60s. 
	Continua deformado.	Repare ou substitua
Cadinho com sujeira inorgânica e orgânica (coloração escura)	Sujeira de amostra de Carvão	Coloque no equipamento sem amostra e execute a limpeza ( <i>consulte a página 2</i> )
	Sujeira de material inorgânico.	Elimine a sujeira usando Acetona. 
	Sujeira de material orgânico	Coloque ácido clorídrico e água (mistura) numa estufa e execute a operação. ( <i>Consulte Manual de operação</i> )

4

## 5. PROBLEMAS COM O SISTEMA DE DTA (ANÁLISE DE TEMPERATURA DIFERENCIAL).

### 5.1. Problemas com o sistema de DTA

5.1.1. *Exemplo 1:* Linha de DTA não obedece a medição programada. Procurar detectar e reajustar a falha, tomando em consideração a (pag. 6-14).

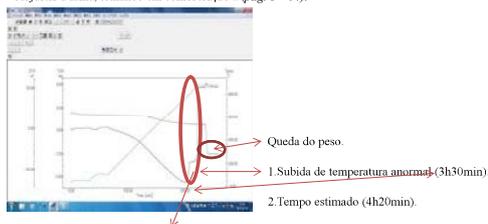


Fig. 4: Ilustra anomalia da linha (DTA).

5.1.1. *Exemplo 2:* Linha de DTA obedece, conforme o tempo programado (4h20min). De seguida admite se a proceder com os passos subsequentes de análise.

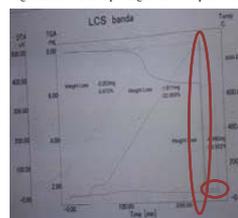


Fig. 4: Ilustra a linha (DTA) de acordo com esperado.

#### Legenda:

- (Linha TGA %)
- (Linha DTA  $\mu\text{V-samp1e}$ )
- (Temperatura °C)

**Obs.** Considere a tabela (DTA) abaixo.

5

ANOMALIAS	POSSÍVEIS CAUSAS	SOLUÇÃO
Uma temperatura Anormal é indicada para a temperatura ambiente.	O elemento compensador de temperatura ambiente está com defeito	Substitua o elemento. <b>(Contacte ao Shimadzu)</b>
	O detector é colido de forma reversa; ou há uma falha de contacto, as tomadas do detector; ou os conectores do detector não estão conectados.	Conecte corretamente os soquetes. 
O sinal de DTA continua mostrando o valor máximo ou mínimo.	Há uma falha de contato ou desconexão nas tomadas do detector.	Conecte corretamente os detectores, direção certa uma de cada vez para evitar danos no equipamento. 
	O fio condutor do termo-par do detector está quebrado.	Substitua o detector.
As flutuações dos sinais DTA são grandes a temperatura ambiente	Existe uma falha de contato nas tomadas do detector.	Conecte corretamente os detectores. <b>Elimine a fonte de ruído ou altere o local de instalação. (Contacte ao Shimadzu)</b>
	Existe uma fonte de ruído nas proximidades.	
	O fio condutor termo-par do detector está quebrado	Substitua o detector.

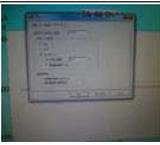
6

Os sinais de DTA desviam-se no sentido inverso.	Os detectores estão invertidos conectados. Amostra é colocada no lado esquerdo com a direção visto pela frente.	Conecte corretamente os detectores. Meça novamente com a amostra colocada no lado direito.
O Forno não é levantado nem abaixado pressionado no painel do equipamento, a tecla [OPEN/CLOSE].	A temperatura para subir e descer para um forno é configurado por uma temperatura mais baixa do que a temperatura actual.	Configure para uma temperatura mais baixa do que a temperatura actual.
	O motor ou relé estão em falha.	Verifique e repare ou substitua. <b>(Contacte ao Shimadzu)</b>
A saída de dados não é interrompida mesmo se o forno atingiu o ponto mais alto ou mais baixo.	O detector de posição superior ou inferior não está devidamente posicionado ou estão em falha;	Reajuste a posição definida ou substitua o detector.
Quando a medição começa a fonte de alimentação é imediatamente desligada.	O fusível é de uma capacidade menor que a especificada.	Substitua por um fusível segundo a capacidade compatível. 
Quando a medição começa, a temperatura não aumenta.	O circuito do aquecedor ou do esfriador está em curto-circuito.	Substitua o pré-fácio ou verificar e reparar o circuito do aquecedor
	O fusível (F2) não está em forma ou está queimado.	Substitua com a capacidade correspondente. 
	A constante PID fica impropria	Modifique com um valor

7

	(Sistema de medição)	correto.
	O programa de temperatura não foi criado correctamente (Por exemplo, tentou diminuir a temperatura actual a uma taxa mais rápida do que a taxa de resfriamento natural).	Modifique o programa da temperatura como é praticamente aplicável.
	O aquecedor está quebrado.	Substitua a unidade do forno
Quando a medida começa, ela para imediatamente	O programa de temperatura não foi criado devidamente.	Modifique o programa de temperatura como é praticamente aplicável

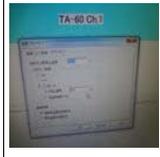
8

Quando a medição começa, a temperatura começa a subir de repente.	As conexões são feitas reversamente no terminal do termo pá para o forno, ou as tomadas do detector estão em uma falha de contacto ou desconectadas.	Faça corretamente a conexão. 
	O fio condutor do termo pá do detector está quebrado.	Substitua o detector. 
	O programa de temperatura não foi criado correctamente.	Modifique a temperatura como praticamente aplicável.
A temperatura se desvia principalmente do controle de temperatura (efetivamente programado pela temperatura).	A constante de controle de temperatura (P, I, D) são valores inadequados.	Modifique as constantes de controle ( com auxílio de engenheiro). ( Os valores padrão são DTG-60 ; 100, 100,100, DTG-60H 1000, 1000, 1000).
A linha de base contém ruído de controle de temperatura.		
	Existe uma falha de contacto nas tomadas do detector.	Faça corretamente as conexões.
	Existe um fonte de ruído eletromagnético.	Elimine a fonte ou altere o site de instalação. <b>(Contacte ao Shimadzu)</b>

9

		<b>Shimadzu</b>
	A disponibilidade de fonte de energia é ruim.	Fornecimento de energia através de um estabilizador de energia.
Grande deriva de linha de base.	A capacidade térmica entre amostra e a substância de referência é grande.	Controle a quantidade de material de referência para igualar a capacidade de calor. 
	Posição inadequada da do cadinho de amostra.	Coloque o cadinho de amostra no centro aproximado da parte do disco da placa do detector em cada amostra e local de referência. 
	Configuração incorreta da unidade do forno.	Defina a unidade do forno corretamente.
	A taxa de aquecimento é excessivamente alta.	Defina a taxa mais baixa se possível.

10

	Configuração imprópria do valor K na linha de base.	Defina o novo valor K, subindo o desvio actual por 100° C do ajuste do valor presente. 
	Detector sujo ou deteriorado.	Limpe com o solvente apropriado e seque por aquecimento sem amostra, ou execute uma operação de limpeza. Se está medida não for efectiva, substitua.
	Parafusos soltos na unidade de forno	Verifique e repare
O alto nível de ruído durante o controle de temperatura.	A panela da amostra não é plano.	Faça a parte inferior plana, ou substitua a panela por uma nova com um fundo plano. (pag. 4).
	Poeira entre a placa do detector e a amostra	Elimine a poeira. Usar papel próprio e limpe. 
	Detector ou forno sujado ou deteriorado	Limpe com solvente apropriado e seque por aquecimento sem amostra, ou execute uma operação de limpeza (Pag.3). Se está medida não for efectiva

11

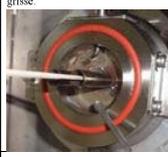
		substitua.
	Placa do detector deformada	Substitua o detector.
	Vibrações externa	Elimine a fonte de vibração ou transfira o sistema. (Contacto ao Shimadzu)
	Flutuação de temperatura ambiente extremamente grande (devido a uma ventilação na vizinhança ou outro motivo).	Ar-condicionado o quarto e posicione o sistema para além do respirador. (Contacto ao Shimadzu)
Purga vazamentos de gás não é enviado.	O O-ring no forno não está bem ajustado.	Execute o ajuste do nível da placa de montagem do forno no menor ajuste da posição do forno.
	A tubulação de gás é desconectado em sua junção em algum lugar.	Verifique, ajuste e substitua as peças
	O O-ring deteriorou-se, tem um arranhão, está sujo ou tem qualquer outro problema	Se o sintoma não puder ser corrigido substitua-o, limpe com papel próprio o O-ring.

Tab. 2: Ilustra procedimentos de Manutenção DIA.

12

## 6. PROBLEMAS COM O SISTEMA DE TGA (ANÁLISE TEGRAVIMÉTRICA).

## 6.1. Problemas com o sistema de TGA

ANOMALIAS	POSSÍVEIS CAUSA	SOLUÇÃO
Problema com a linha TGA	Entrada de oxigénio, no equipamento antes do tempo programado para o ensaio.	Fechar no vedante passando massa grise. 
Sintoma, o sinal de peso excede o alcance	A balança não está configurada corretamente.	Complete o peso da amostra e da referência (Igualar a massa). Mude o peso da amostra inferior a (1mg).
O ruído do sinal de peso é muito grande	O detector entra em contacto com a parede do forno ou com a placa reflexiva. Os detectores se tocam.	Verifique e reajuste.
	Existem vibrações externas.	Elimine a fonte de vibração externa (Contacto ao Shimadzu)
	Vento forte atinge o DTG-60 (60H).	Mude o local de instalação. (Contacto ao Shimadzu)
	Há quase uma fonte de ruído eléctrico.	Elimine a fonte ou altere o local de instalação. (Contacto ao Shimadzu)
	A disponibilidade de fonte de energia é ruim.	Forneça energia através de um estabilizador de energia.
A curva de TGA não possui reprodutibilidade.	O detector entra em contacto com a parede do forno ou a placa reflexiva. Os detectores se tocam.	Verifique e reajuste.
	A purga de gás está com defeito devido a obstrução, vazamento ou outro motivo.	Verifique a tubulação e a vedação; Substitua as peças, conforme o necessário.

13

Um incremento ou decremento extra aparece na curva TGA.	O detector, a bandeja de amostra está suja.	Limpe com acetona ou substitua-o. 
A curva TGA mostra uma deriva inversa.	O detector de peso está superaquecido devido a uma falha do ventilador de resfriamento.	Verifique a fiação da ventoinha de refrigeração e substitua a ventoinha de refrigeração, se necessário.
	A taxa de fluxo de gás de purga é muito rápido.	Verifique a taxa de gás de purga (Ajuste para 50ml/min ou menos). 
Os ruídos são ouvidos quando o forno é levantado ou abaixado	Alguns parafusos de retenção são soltos ou perdidos no forno. O tubo de núcleo do forno está danificado	Verifique o forno e volte a montá-lo. Substitua o forno. <b>Contate a Shimadzu.</b>

Tab. 4: Ilustra procedimentos de Manutenção TGA.

Tomar devidamente atenção quando executar a manutenção DTA, assim sendo deve obdecer todos princípios inscrito pela entidade competente do equipamento, e salientar que todas colunas pintadas a cor verde, deve contactar o técnico ou engenheiro da Shimadzu e apresentar a possível anomalia.

14

#### 7. OUTROS PROBLEMAS

ANOMALIAS	POSSÍVEIS CAUSAS	SOLUÇÃO
A corrente não é fornecida	O fusível está explodido ou mau contacto.	Substitua ou defina o fusível (3,15A no painel traseiro). 
LCD anormal	CPU defeituoso, destruiu o conteúdo da memória ou outros problemas eléctricos. Problemas eléctricos. Cristal líquido danificado ou antigo.	Repare ou substitua as peças relacionadas. Substitua a unidade LCD (Monitor)
A entrada da chave não aceita	Cristal CPU defeituoso, destruiu o conteúdo da memória ou outros problemas eléctricos.	Reparar ou substituir as peças relacionadas.
Os dados no programa de temperatura ou as constantes P1 e D não são armazenados.	A bateria de reserva (B1) no PC-60d está esgotada.	Substitua-o
A comunicação de dados não é possível.	A porta COM está com defeito.	Conecte o cabo à porta COM 1 na parte traseira do instrumento. 
	O conector do cabo RS-232C está desconectada.	Insira o conector com segurança. <b>Contate a Shimadzu.</b>

15

#### 8. CUIDADOS

Para evitar choque eléctrico, substitua o fusível depois de desligar o interruptor de energia e desconecte a ficha de alimentação da tomada.

16

Procedure Manual for  
Trouble-shooting of SHIMADZU DTG 60

Procedure Manual for  
 Trouble-shooting of SHIMADZU DTG 60  
 Short-term Training, 2017

MANUAL DE MANUTENÇÃO ( TERMOBALANÇA )



MEDIÇÕES SIMULTÂNIAS DE TERMOGRAVIMETRIA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL  
 (SHIMADZU DTG-60/60H)

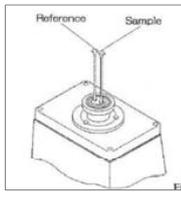
Introdução

O presente manual de Manutenção permite conhecer a melhor forma de fazer Manutenção durante as medições TG/DTA, análise qualitativa e quantitativa, exame dos mecanismos de reação e avaliação de resistência ao calor são feitos estudando várias reações e interações entre uma amostra e atmosfera especial.

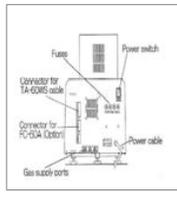
Dois detectores organizados simetricamente no forno fornecem distribuição excelente de temperatura. Usando o conveniente método plug-in, o detector DTA pode ser rapidamente substituído. (Fig.1.2, 3)



(Fig.1)



(Fig.2)



(Fig.3)

A estrutura exclusiva do canal do DTG-60 oferece a solução para essas aplicações. Enquanto um gás inerte purga a balança, gases reativos são diretamente conectados ao recipiente de reação.

Utilizando o FC-60A, as medições são totalmente controladas pelo software. (Fig.4.5)



(Fig.4)



(Fig.5)

### 1.1. Manutenção de Termobalança

Este processo consiste em criar condições favoráveis na análise imediata de carvão, usando o equipamento chamado termobalança e no caso de obter máis resultados.

#### 1.2. Verificação do Botija de Gás

Verificar se tem gás ou não, se há existência de fuga de gás, e são dois tipos: Nitrogénio e Oxigénio. (Fig.6)

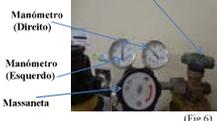
- a) Esta imagem mostra o conjunto de Manómetro e botija de gás. O Manómetro de lado esquerdo indica a pressão de gás que deve passar durante o processo de análise, e normalmente deve passar 0,3Mp.
- b) O Manómetro de lado direito mostra a quantidade de gás existente na botija.
- c) A parte preta é a Massaneta que permite regular a pressão desajada no processo de análise.
- d) A parte de cima da botija de gás tem uma válvula principal que permite fechar ou abrir, no decorrer da análise ou depois.

**N.B.** As duas botijas de gás tem mesmos componentes e procedimentos de manuseio acima citado de Nitrogénio tanto para Oxigénio.

#### 1.3 Limpar dentro do aparelho

Usar papel leve e por fim colocar grise de silicone em redor das duas barras serramicas, a que salientar que este passo de limpeza não se faz constantemente, só se faz quando haver anomalia com a temperatura no processo de Análise. (Fig.7)

Válvula principal



(Fig.6)



(Fig.7)

### LIMPEZA DE EQUIPAMENTO (TERMOBALANÇA)

A limpeza é feita depois de realizar vários ensaios, possivelmente pode possuir sujeira orgânica dentro do forno. Para eliminar esta sujeira deve seguir o seguinte procedimentos.

Liga computador:

- a) Abrir o *Software T460WS*
- b) *DTG 60H* (aparece gráfico) → **Detector** → **Clickar Executar**
- c) Abrir uma tabela (Limpeza)

Temperatura	600°C
Tempo de estabilidade	5,00
Gás para Limpeza	(atmosfera) ou Oxigenio

d) *Clicka*



**N.B:** Antes de *iniciar a limpeza*, verificar primeiro se o cadinho referência e amostra estão fora da máquina. Caso contrário retire para fora da máquina e inicia a limpeza.

### Limpeza dos cadinhos

Tipo de Sujeria	Modo de Limpeza
Sujeria leve	Limpar com papel (Kimwipes) 
Sujeria Consistente	Limpar com papel molhada (Kimwipes), usando Acetona e Alcool etílico.  
Hiper Consistente (Sujeria orgânica)	Queimar no forno eléctrico com temperatura acima de 800° c
Hiper Consistente (Sujeria inorgânica)	Colocar o Cadinho numa bandeja com solução de ácido clorídrico e água, submete no fogo, após de ferver coloca se fora e por água destilada e por fim coloca se no secador numa temperatura de 96° c

### Quadros bordados significa que o operador de Equipamento não deve mexer, deve contactar o (Chimadzu)

<Problema com DTA> A temperatura anormal é indicada para a temperatura ambiente	
Causa	Solução
1) O elemento de compensação ambiental está com defeito.	Substitua o elemento.
2) O detector é colhido de forma reversa; Ou há uma falha de contato, as tomadas do detector; Ou os conectores do detector estão conectados.	<p>&lt;Conecte corretamente os soquetes.&gt;</p> <p>Dentro de aparelho (Termobalança) existe dois detector, cada detector é composto por dois Termopar interligado por cima, e por fora é revestido com material cerâmica. Estes detector que fazem a medição de temperatura.</p> <p>1) Retirar para cima o termopar um por um</p> <p>2) Não se deve puxar para cima os dois termopar ao mesmo tempo porque por baixo estão ligados com um fio muito fino, e ao puxar para cima deve tirar devagar com muito cuidado para evitar bater em cima do forno e quebrar os termopar.</p> <p>3) Estes termopar tem uma direção certa ( posição).</p> <p>4) Antes de retirar os termopar para fora deve primeiro marcar com uma caneta a posição para identificar.</p> <p>5) Os termopar aparecem da fabrica com uma sinalização ou escritas de letras R ( referência) e S ( amostra), estas sinalizações facultas na ao colocar de volta no seu lugar e na posição correcta dos mesmos. É muito importante esses detalhes, depois volta a colocar no seu lugar. Fig.(5.6,7)</p>   
3) O fio condutor do termopar do detector está quebrado.	Conecte corretamente os soquetes. Substitua o detector.

-<Problema com DTA>- As flutuações dos sinais DTA são grande à temperatura ambiente	
Causa	Solução
1) Existe falha de contato nas tomadas do detector.	1) Conecte corretamente os soquetes. 
2) Há uma fonte de ruído nas proximidades	2) Eliminar a fonte de ruído ou alterar o local de instalação

-<Problema com DTA>- Os sinais DTA desviam-se na direção inversa	
Causa	Solução
1) Os detectores são invertidos e conectados.	1) Conecte corretamente os detectores.
2) A amostra é colocada no lado esquerdo, visto da frente.	2) Meça novamente com a amostra colocada no lado direito. 

-<Problema com DTA>- As flutuações dos sinais DTA são grande à temperatura ambiente	
Causa	Solução
1) Existe falha de contato nas tomadas do detector. 2) Há uma fonte de ruído nas proximidades	1) Conecte corretamente os soquetes eliminando a fonte de ruído ou alterando o local de instalação.
-<Problema com DTA>- O forno não é levantado nem abaixado pressionando o botão (OPEN / CLOSE)	
Causa	Solução
1) O forno para abrir ou fechar é configurada por uma temperatura mais baixa do que a temperatura atual	1) Configure uma temperatura mais alta do que a temperatura atual. Quando abre e fecha e o motor continua trabalhando continuamente. Pode ser o problema de o mesmo problema de Relé ou motor. 
2) O motor ou o relé está em falha	2) Checar e reparar ou substituir

-<Problema com DTA>- Análise não é interrompida, mesmo que o forno tenha atingido o ponto mais alto ou mais baixo de Temperatura.	
Causa	Solução
1) O detector de posição superior ou inferior não está corretamente posicionado ou tem falha, ou existe algo anormal.	1) Reajuste a posição definida ou substitua o detector.
-<Problema com DTA>- Quando a medição começa, a alimentação é imediatamente desligada	
Causa	Solução
1) O fusível é de menor capacidade.	1) Substitua-o por um fusível de 10A de capacidade. 
2) Pode ser a queima de fusível	2) Este equipamento possui três(3) fusíveis de três 3A (ampères), e dois (2) de 10A(ampères). Verificar se estão colocados de forma correta.
3) O circuito do aquecedor ou do aquecedor tem curto-circuito	3) substitua o forno, ou verifique e repare o circuito de aquecimento

-Problema com DTA- Quando a medição começa, a temperatura não aumenta	
Causa	Solução
1) O fusível (F2) não está devidamente conectado ou está quebrado.	1) Coloque um fusível para 10A ou substitua o existente. 
2) A constante PID fica imprópria.	2) Modifique-o com um valor correto.
3) O programa de temperatura não está devidamente criado.	3) Modifique o programa de temperatura como praticamente aplicável.
4) O aquecedor está quebrado.	4) Substitua a unidade.

-Problema com DTA- Quando a medição começa, ela pára imediatamente	
Causa	Solução
1) O programa de temperatura não está devidamente criado ou programado.	1) Modificar o programa de temperatura como praticamente aplicável.

-Problema com DTA- Quando a medição começa, a temperatura começa a subir de repente	
Causa	Solução
1) As conexões são feitas reversamente no terminal do termopar para o forno, ou os sockets do detector estão em uma falha de contato ou desconectados.	1) Faça corretamente a conexão.
2) O fio-condutor do termostato dos detectores está quebrado.	2) Substitua o detector.

-Problema com DTA- Quando a medição começa, a temperatura começa a subir de repente.	
Causa	Solução
1) Modificar a temperatura como praticamente aplicável.	1) O programa de temperatura não está devidamente criado. 

-Problema do DTA-> A temperatura desvia principalmente da temperatura programada (controle de temperatura defeituoso). A linha de base contém o ruído de controle de temperatura.	
causa	Solução
1) As constantes de controle de temperatura (P, I, D) são valores impróprios.	1) Modifique as constantes de controle. (Os valores padrão são DTG-60: 100, 100,100). DTG-60H: 1000, 100, 1000.
2) É uma falha de contato nos tomadas do detector.	2) Faça corretamente as conexões.
3) Existe uma fonte de ruído eletromagnético próxima.	3) Elimine o curso ou altere o local de instalação.
4) A disponibilidade da fonte de energia é ruim.	4) Forneça energia através de um estabilizador de energia.

<b>&lt;Problema com DTA&gt; Grande deriva de linha de base</b>	
<b>Causa</b>	<b>Solução</b>
1) A capacidade térmica entre a amostra e a substância de referência é grande.	1) Controlar a quantidade de material de referência para igualar a capacidade de calor. (Consulte 5.2)
2) Posição inadequada da panela de amostra.	2. Coloque o cadinho de amostra no centro aproximando da parte do disco da placa do detector em cada amostra e local de referência.
3) Configuração incorreta da unidade do forno.	3) Ajuste a unidade do forno corretamente.
4) A taxa de aquecimento é excessivamente alta.	4) Ajuste a taxa mais baixa, se possível.
5) Configuração incorreta do valor k no ajuste da linha de base.	5) Defina o novo valor k que resta a corrente de deriva por 100" e do valor presente.
6) Detector ou forno sujo ou deteriorado.	6) Limpe com solvente apropriado e seque aquecimento sem amostra, ou execute uma operação de limpeza. Se esta medida não for efetiva, substitua.
7) Parafusos soltos na unidade de forno.	7) Verificar e reparar

<b>&lt;Problema com DTA&gt; Alto nível de ruído durante o controle de temperatura</b>	
<b>Causa</b>	<b>Solução</b>
1) O fundo da bandeja ( Cadinhos) de amostra não é plano	1) Faça a parte inferior plana, ou 2) substitua a panela por uma nova que tenha um fundo plano, usando moldes. 
2) Pocira entre a placa do forno e de detector.	2) Elimine a pocira.
3) Detector ou forno sujado ou deteriorado.	3) Limpe com solvente apropriado e seque por aquecimento sem amostra, ou execute uma operação de limpeza. Se esta medida não for efetiva, substitua.
4) Placa detectora deformada.	4) Substitua o detector
5) Vibração externa	5) Elimine a vibração ou transferência do sistema.
6) Intensa flutuação da temperatura do quarto grande (devido a uma ventilação na vizinhança ou outro motivo).	6) Ar-condicionado a sala e posicione o sistema para além do respiradouro.

<b>&lt;Problema com DTA&gt; Fuga de vazamento de gás ou não é enviado</b>	
<b>Causa</b>	<b>Solução</b>
1) O O-ring no forno não está bem ajustado	1) Ajuste o ajuste do nível da placa de montagem do forno / ajuste da posição do forno. 
2) A tubulação de gás é desconectada em sua junção em algum lugar.	2) Verifique o ajuste e substitua as peças.
3) O O-ring deteriorou-se, tem um arranhão ou tem algum outro problema.	3) Se o problema não puder ser corrigido, limpe o O-ring, substitua-o.

<b>&lt;Problema com sistema TG &gt; O sinal de peso excede o alcance</b>	
<b>Causa</b>	<b>Solução</b>
1) O saldo não está configurado corretamente.	1) Complete o valor da amostra referencial . 2) Mude o peso de amostra com menos de 1g (em peso bruto)

<b>&lt;Problema com sistema TG &gt; O ruído do sinal de peso é muito grande</b>	
<b>Causa</b>	<b>Solução</b>
1) O detector entra em contato com a parede do forno ou com a placa reflexiva. Os detectores se tocam. 	1) Verifique e reajuste.
2) Existem vibrações externas.	2) Elimine a fonte de vibração externa.
3) Vento forte atinge o DTG40 / 60H.	3) Mude o local de instalação
4) Há uma fonte de ruído elétrico	4) Elimine o recurso ou altere o site de instalação
5) A disponibilidade da fonte de energia quase é ruim.	5) Forneça energia através de um estabilizador de energia

-Problema com sistema TG > A curva TG não possui reprodutibilidade	
Causa	Solução
1) O detector entra em contato com a parede do forno ou com a placa reflexiva. Os detectores se tocam.	1) Verifique e reajuste.
2) Rompimento de fios interno dos detector fazem com que não permite a passagem de corrente.	2) Verifique usando o voltímetro, para verificar se os detector estão quebrado, não permitindo a passagem de corrente. Enconstar com o bico dos fios nos terminais do detector na parte de baixo, se a tela de voltímetro aparecer o sinal de Omega ( $\Omega$ ) no voltímetro, significa que está passar a corrente e se for contrário significa o detector está quebrado. 
3) A fuga de gás está com defeito devido a obstrução, vazamento ou outro motivo.	2) Verifique a tubagem e a vedação, substitua as peças conforme necessário.

-Problema com sistema TG > Um incremento ou decremento extra aparece na curva TG	
Causa	Solução
1) O detector, o compartimento da amostra está sujo.	1) Limpe-o com acetona ou substitua-o 

-Problema com sistema TG > A medição do TG mostra uma deriva marcada	
Causa	Solução
1) O detector de peso está superaquecido devido a uma falha da ventoinha de resfriamento.	1) Verifique o desligamento da ventoinha de refrigeração e substitua a ventoinha de refrigeração, se necessário.
2) A taxa de fluxo de gás de purga é muito rápida	2) Verifique o caudal do gás de purga (ajuste-o para 50 ml / min ou menos)

-Problema com sistema TG > Os ruídos são ouvidos quando o forno é levantado ou abaixado	
Causa	Solução
1) Alguns parafusos de retenção são soltos ou perdidos no forno.	1) Verifique o forno e volte a montá-lo.
2) O tubo do núcleo do forno está danificado.	2) Substitua o forno

Outros problema

-Problema com sistema TG > O poder não é fornecido a corrente	
Causa	Solução
1) O fusível está explodido ou está faltando.	1) Substituir ou ajustar o fusível (3,15A no painel traseiro)

-Problema com sistema TG > LCD anormal	
Causa	Solução
1) Defective CPU destruído conteúdo da memória ou outros problemas elétricos.	1) Substituir ou substituir as partes relacionadas
2) Danificado ou de cristal líquido.	2) Substituir a unidade de LCD.

-Problema com sistema TG > Entrada de chave não é aceite	
Causa	Solução
1. Contêido CPU/ memória destróyd defeito ou outro problema elétrico.	1) Reparar ou substituir as partes relacionadas.

-Problema com sistema TG > Os dados no programa de temperatura ou o P, as constantes de I, e D não são bem programadas	
Causa	Solução
1) A bateria de backup (B1) no PC -60D se esgotou.	Substitua-a.

<Problema com sistema TG > Comunicação de dados não é possível	
Causa	Solução
1) A porta COM é defeituosa.	1) ligar o cabo a porta COM1 na parte de trás do instrumento.
2) Conector de cabo RS-232C é desligado.	2) Introduza o conector de forma segura



**Atenção**

Para evitar o choque eléctrico, substituir o fusível depois de desligar o interruptor e desligar a ficha de alimentação a partir da tomada de corrente.

Textbook for Lecture  
Chemical Analysis of Coal from Mozambique



UNIVERSIDADE DE AKITA



Faculdade de Ciências de Engenharia



*Training For Mining Education*  
**ANÁLISES QUÍMICAS DO CARVÃO DE MOÇAMBIQUE**  
(Material Didáctico)



Autor: **Pedro Domingos Dauce**  
Orientadores: **Prof. Sugawara/Prof. Kato**

Akita/Japão  
Outubro de 2018

Novos currículos de < **Análise química** >

- (I) Análise da velocidade de reacção de decomposição usando termobalança (TG-DTA)
- Análise da velocidade de reacção de decomposição de um oxalato de cálcio di-hidratado
  - Análise da velocidade de reacção de decomposição de carbonato de cálcio
- (II) Medição da dureza da água por método de titulação
- Titulação
  - Precisão e acuracidade
- (III) Equipamento de análise simultânea de carbono e enxofre
- (IV) Análise por absorção atómica e análise IPC (plasma com acoplamento por indução)

**AGRADECIMENTOS**

Pela formação, o autor gostaria de agradecer à:  
JCOAL  
MITSUBITSU  
JICA  
ISPT  
Universidade de Akita  
Prof. Kato/Prof. Sugawara  
Coordenadora Haga San  
Megishi San  
Miyaike San  
Tanaka San  
Aos colegas da formação Neves Jemuca, Hernane Nhatinombe e Sérgio Goenha  
Colegas do laboratório do Laboratório do Prof. Sugawara/Prof. Kato

**OBJECTIVOS DA FORMAÇÃO**

- Adquirir conhecimentos para para transmitir aos alunos e recursos humanos para a interpretação dos dados provenientes dos ensaios da Termobalança (TG-DTA), titulação, análise de carbono e enxofre, análise de metais no carvão de Moçambique por Espectroscopia de Absorção Atómica (AAS) e análise de metais no carvão de Moçambique por plasma com acoplamento por indução (ICP).
- Adquirir conhecimentos para a publicação de artigos ligados a ensaios feitas na Termobalança do ISPT.

**(I-a) Análise da velocidade de reação de decomposição de um oxalato de cálcio di-hidratado**

1) Objetivo e visão geral	Dar tratamento térmico ao oxalato de cálcio di-hidratado (CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O) em uma corrente de gás de nitrogénio, e analisar a reação que ocorre com base na alteração de peso e pico de aquecimento / pico endotérmico, além de calcular a velocidade de cada reação pelo método diferencial de três pontos.
2) Objetivo a alcançar	1) Compreender sobre a velocidade de reação dos elementos 2) Desenhar o gráfico no papel milimétrico 3) Compreender o método diferencial de 3 pontos
3) Princípio	Determinar a velocidade de reação química do Oxalato de cálcio di- hidratado (CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O) a partir de perda de peso em cada estágio.
4) Procedimento de aula	1) Explicar o objetivo e o princípio desta análise 2) O que é termobalança? Apresentação do Termobalança mostrando o procedimento do ensaio. 3) Explicação do ensaio 4) Execução de ensaio 5) Interpretação (exercício) desenhar o gráfico usando papel milimétrico
5) Bibliografia	
6) Palavras-chave	Velocidade de reação, termobalança, oxalato de cálcio,

**< Objetivo e visão geral >**

Dar tratamento térmico ao oxalato de cálcio di-hidratado (CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O) em uma corrente de gás de nitrogénio, e analisar a reação que ocorre com base na alteração de peso e pico de aquecimento / pico endotérmico, além de calcular a velocidade de cada reação pelo método diferencial de três pontos.

**< Princípio >**

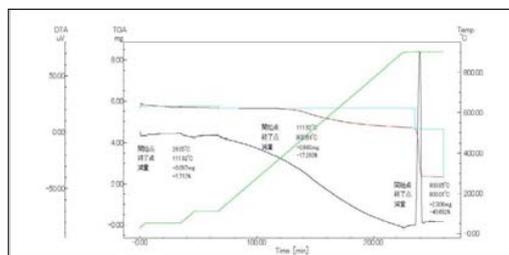
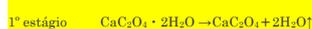


Figura 2. Perfil de peso e temperatura com o tempo

A Figura 2 mostra a variação da temperatura com o tempo, nota-se um aumento de temperatura com aumento do tempo, e a decréscimo do peso da amostra com o tempo até um certo tempo onde termina a decomposição total da amostra em análise.

**< Explicação do ensaio >**

- Abrir o gás
- ↓
- Pesar amostra
- ↓
- Colocar amostra no termobalança<sup>1)</sup>
- ↓
- Controlar o fluxo de gás<sup>1)</sup>
- ↓
- Configurar as condições de aquecimento<sup>1)</sup>
- ↓
- Esperar os dados de resultado
- ↓
- Interpretação
- ↓
- Formar o gráfico
- ↓
- Analisar cada estágio

**Explicar cada situação**

- No 1º estágio nota-se a perda de peso da amostra na forma de vapor de água durante a decomposição do oxalato de cálcio di-hidratado resultando em oxalato de cálcio.
- No 2º estágio nota-se a perda de peso de oxalato de cálcio transformando em carbonato de cálcio libertando o gás monóxido de carbono.
- Na 3º estágio nota-se a perda de peso de carbonato de cálcio e tem como produto final óxido de cálcio, libertando o gás dióxido de carbono.

**< O que é o termobalança ? >**

O Termogravimétrico é um equipamento laboratorial que tem a função de fazer análises simultâneas de minerais, tais como, teor de humidade, material volátil, carbono fixo e por análise percentual calcula-se o teor de cinza pela quantidade total menos os seus teores, é um equipamento sensível e de muita precisão nos resultados das análises.

Conhecendo as instruções do manual de procedimento, irá permitir conhecer a melhor forma de fazer análises laboratórias de carvão, usando aparelho Termogravimetria de Análise Térmica e Diferencial (Termobalança). (Figura 1)-

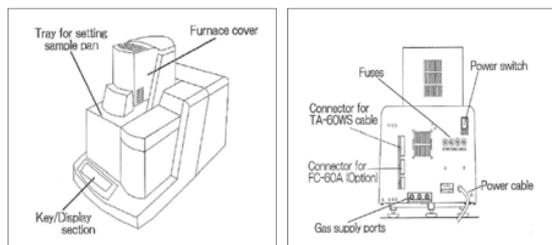


Figura 1. Termobalança

Condição de ensaio	Equipamento de análise	Termobalança	
Amostra		CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	
Amostra padrão :		Alumina, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Cadinho		Platina	
Peso da amostra		10 mg	
Peso da amostra padrão:		10 mg	
Gás		Nitrogénio	
Temperatura		900 °C	
Velocidade de elevação de temperatura		5 °C/ min	
Condições de aquecimento	(a) Após colocar a amostra, o nitrogénio é escoado manualmente a uma quantidade de 100 mL/min por 30 min. (Substituição de nitrogénio) (b) Elevar a temperatura até 900 °C a uma taxa de 5 °C/ min (c) Ao atingir 900 °C, deixar esfriar (sem estabelecer uma velocidade de resfriamento)		



Figura 3. Imagem da Termobalança e balança eletrônica usado para análise TG-DTA

Na Figura 3.a. mostra o momento de medição da amostra e a Figura 3.b. mostra a abertura da Termobalança para a introdução da amostra para o ensaio.



Figura 4. PC acoplado a Termobalança.

Os resultados dos ensaios na Termobalanças são obtidos pelo PC conforme mostradona Figura 4.

< Interpretação >

- (1) Converter os dados em formato ASCII e salvá-los no PC
- (2) Ler os dados no EXCEL e gerar o gráfico de Temp. · W/W<sub>0</sub>  
 W: Peso da amostra [mg] em um momento (temperatura) qualquer  
 W<sub>0</sub>: Peso inicial da amostra [mg]
- (3) Transformar os dados em gráfico

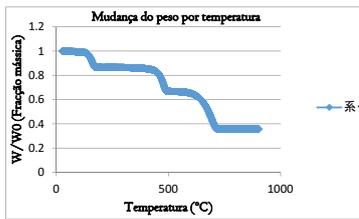


Figura 5. Mudança temporária do peso da amostra

A Figura 5 mostra a perda de peso pelo tempo em três estágios.

- (4) Que tipo de reação está a ocorrer olhando para o gráfico?
  - O que acontece em cada estágio?

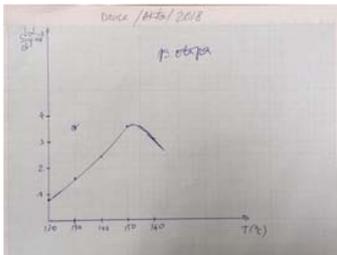


Figura 7. Mudança da velocidade por temperatura no 1º estágio.

Verifica-se que no ponto T 150°C há maior maior velocidade para 1º estágio. Mesmo mantendo constante a elevação da temperatura, há diferentes reações de acordo com o estágio.

< 2º estágio >

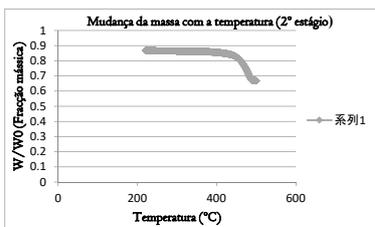


Figura 8. Mudança temporária do peso da amostra no 2º estágio.

- A reação é endotérmica ou exotérmica?
- (5) Construir os gráficos de cada estágio segundo a perda de peso verificado no gráfico acima. Deve verificar o intervalo de temperatura de perda de peso do 1º estágio e desenhar o respectivo gráfico.

< 1º estágio >

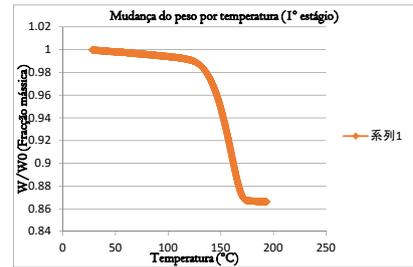


Figura 6. Mudança temporária do peso da amostra no 1º estágio.

- (6) Determinar a velocidade de cada estágio usando o método diferencial de 3 pontos pela seguinte equação:

$$\frac{d\alpha}{dT} \cong \frac{\alpha(T - \Delta T) - \alpha(T + \Delta T)}{2\Delta T}$$

Sendo:  $\alpha = W/W_0$

Gerar gráfico Temp. -da/dT

Como foi feito no 1º estágio, pode-se gerar o gráfico Temp. -da/dT para o 2º estágio

< 3º estágio >

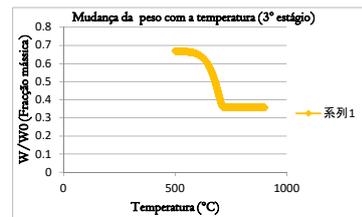


Figura 9. Mudança temporária do peso da amostra no 3º estágio.

Como foi feito no 1º estágio, pode-se gerar o gráfico Temp. -da/dT para o 3º estágio

6) Aula prática

- A partir dos dados numéricos experimentais obtidos no ensaio de decomposição de oxalato de cálcio di-hidratado, desenhe os gráficos Temp. -W/W<sub>0</sub> global da amostra e para cada estágio usando o papel milimétrico.
- Em seguida, desenhe os gráficos Temp. -da/dT de cada estágio e a respectiva velocidade de reação usando o papel milimétrico.

**(I-b) Análise da velocidade de reação de decomposição de carbonato de cálcio**

1) Objetivo e visão geral	Realizar a prática de ensaio para análise de velocidade da reação de descarboxilação do carbonato de cálcio
2) Objetivo a Alcançar	1)Compreender sobre a velocidade de reação dos elementos 2)Desenhar o gráfico no papel mirimétrico 3)Compreender o método diferencial de 3 pontos
3)Princípio	Determinar a velocidade de reação química do carbonato de cálcio (CaCO <sub>3</sub> ) a partir de perda de peso.
4) Procedimento de aula	1)Explicar o objetivo e o princípio desta análise 2)O que é termobalança? Apresentação do Termobalança mostrando o procedimento do ensaio. 3)Explicação do ensaio 4)Execução de ensaio 5)Interpretação (exercício) desenhar o gráfico usando papel mirimétrico
5)Bibliografia	
6)Palavras-chave	Velocidade de reação, termobalança, carbonato de cálcio,

**< Objetivo e visão geral >**

Dar tratamento térmico ao carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) em uma corrente de gás de ar, e analisar a reação que ocorre com base na alteração de peso e calcular a velocidade de cada reação pelo método diferencial de três pontos, além de calcular a energia de activação para cada velocidade de elevação de temperatura..

**< princípio >**



**Explicar a situação**

- Na reação de decomposição nota-se a perda de peso de carbonato de cálcio e tem como

**< Interpretação >**

- Converter os dados em formato ASCII e salvá-los no PC
- Ler os dados no EXCEL e gerar o gráfico de Temp. · W/ W<sub>0</sub>  
W: Peso da amostra [mg] em um momento (temperatura) qualquer  
W<sub>0</sub>: Peso inicial da amostra [mg]
- Transformar os dados em gráfico

1º caso: 20°C/min

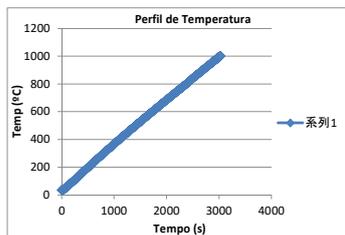


Figura 10. Perfil de temperatura

A tempo de ensaio é proporcional a temperatura durante o aquecimento.

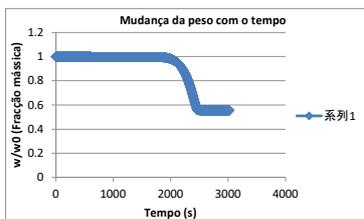


Figura 11. Mudança de peso por tempo

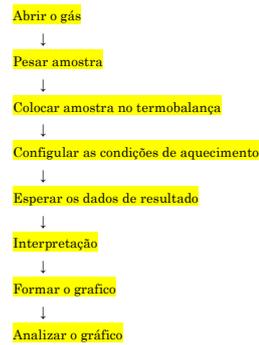
produto final óxido de cálcio, libertando o gás dióxido de carbono.

O equipamento desse ensaio é o mesmo do ensaio de oxalato de cálcio di-hidratado (ver Figuras 1, 2, 3 e 4).

**< Explicação do ensaio >**

7) Condição de ensaio	Equipamento de análise	Termobalança	
	Amostra	CaCO <sub>3</sub>	
	Amostra padrão	Alumina, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Cadinho	Platina	
	Peso da amostra	10 mg	
	Peso da amostra padrão	10 mg	
	Gás	Ar	
	Temperatura máxima exigida	900 °C	
	Velocidade de elevação de temperatura	20 °C/min, 10 °C/min, 5°C/min e 1.25 °C/min	

**< Execução de ensaio >**



Pela Figura 11, nota-se que perto de 1900s até 2500s ocorre a perda de peso da amostra.

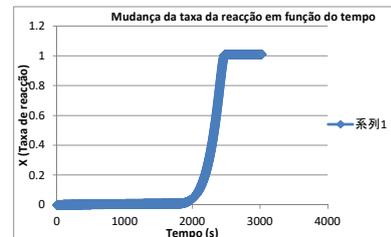


Figura 12. Mudança da taxa da reação com o tempo.

Pelo gráfico, nota-se que a fração mássica se altera apenas no intervalo de 1900s a 2400s.

A análise de reação consiste em duas equações básicas:

$$\frac{dX}{dt} = -kf(X)$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

X (taxa de reação), t (tempo), k (constante de velocidade da reação), k<sub>0</sub> (factor da frequência), E (energia de activação), R (constante de gás) e T (temperatura absoluta). A função f(X) possui apenas a variável X e assume vários valores dependendo do mecanismo da reação.

Substituindo k das equações anteriores obtém-se a seguinte equação:

$$\frac{dX}{dt} = -k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(X)$$

Na análise dos resultados medidos em reações com aumento de temperatura a uma taxa constante, se considerarmos a taxa de elevação de temperatura como v, é possível estabelecer dT = vdt, assim obtém-se:

$$\frac{dX}{dT} = -\left(\frac{k_0}{v}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(X)$$

Linearizando a Equação 6 por logaritmo, obtém-se a seguinte equação:

$$\ln\left(\frac{dX}{dT} \cdot v\right) = -\frac{E}{RT} + \{\ln k_0 + \ln f(X)\}$$

Se definirmos uma taxa de reacção arbitrária  $X$ ,  $\ln k_0 + \ln f(X)$  se torna constante, e se plotarmos no gráfico a relação entre  $\ln\left(\frac{dX}{dT} \cdot v\right)$  e  $1/T$  (ou  $\ln\left(\frac{dX}{dT}\right)$  e  $1/T$ ) teremos uma linha recta, e a sua inclinação podemos obter  $E$ .

Pelo método diferencial de 3 pontos é possível obter os seguintes resultados a partir dos dados do ensaio:

Velocidade de elevação de temperatura = 20°C/min						
X	t (s)	T(°C)	T(K)	dX/dt	1/T (K <sup>-1</sup> )	ln(dX/dt)
0.1	2098	715.93	989.08	0.00104	0.001011	-6.868534566
0.2	2187	743.20	1016.35	0.001654	0.000984	-6.404558682
0.3	2243	760.00	1033.15	0.002198	0.000968	-6.120207423
0.4	2286	773.13	1046.28	0.002291	0.000956	-6.078766876
0.5	2322	784.05	1057.20	0.002745	0.000946	-5.897974204

Com os dados dessa tabela constrói-se o gráfico da Figura 13 para obter a energia de activação.

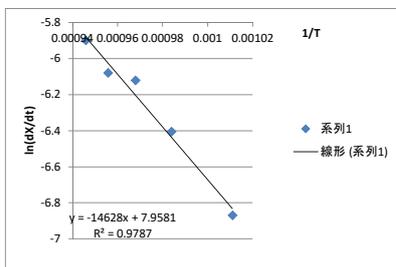


Figura 13. Gráfico para cálculo da energia de activação



Figura 16. Mudança da taxa da reacção com o tempo.

Pelo gráfico da Figura 16, nota-se que a fracção mássica se altera apenas no intervalo de 3900s a 5000s.

Pelo método diferencial de 3 pontos é possível obter os seguintes resultados a partir dos dados do ensaio:

Velocidade de elevação de temperatura = 10°C/min						
X	t (s)	T(°C)	T(K)	dX/dt	1/T (K <sup>-1</sup> )	ln(dX/dt)
0.1	4119	694.29	967.44	0.00038999	0.001033656	-7.84939
0.2	4304	722.97	996.12	0.00067739	0.001003895	-7.29727
0.3	4418	740.83	1013.98	0.00103646	0.000986213	-6.87194
0.4	4503	754.09	1027.24	0.00132406	0.000973482	-6.62706
0.5	4573	764.94	1038.09	0.00157792	0.000963308	-6.45165

Com os dados dessa tabela constrói-se o gráfico da Figura 17 para obter a energia de activação.

$$-\frac{E}{R} = -14628 \Rightarrow E = 14628R = 14628 \times 8.314 = 121617.2 \text{ J/mol}$$

**2º caso: 10°C/min (Usando os mesmos procedimentos teremos):**

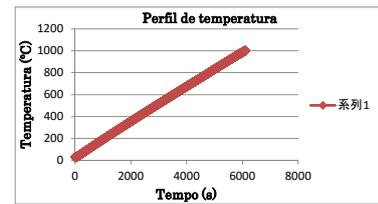


Figura 14. Perfil de temperatura

A tempo de ensaio é proporcional a temperatura durante o aquecimento.

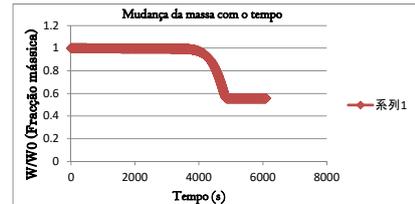


Figura 15. Mudança de peso por tempo

Pelo gráfico da Figura 15, nota-se que perto de 3800s até 4800s ocorre a perda de peso da amostra.

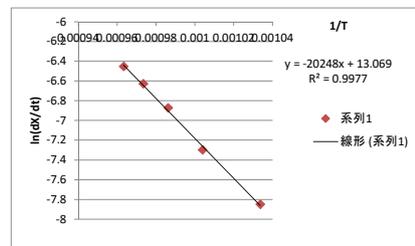


Figura 17. Gráfico para cálculo da energia de activação

$$-\frac{E}{R} = -20248 \Rightarrow E = 14628R = 20248 \times 8.314 = 168341.9 \text{ J/mol}$$

**Junção dos dois casos:**

Os gráficos dos declives das rectas podem ser apresentados no mesmo gráfico (apenas foi feito para dois ensaios e faltando outros dois ensaios), assim teremos:

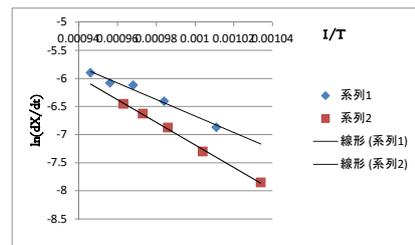


Figura 18. Gráfico para cálculo da energia de activação das duas velocidades de elevação

A energia de activação é considerado a média das duas energias de activação.

$$\bar{E} = \frac{E_1 + E_2}{2} = \frac{121617.2 + 168341.9}{2} = 144979.55 \text{ J/mol}$$

Foram determinados apenas duas energias de activação, para a resolução deste capítulo é necessário resolver as quatro velocidades de elevações de temperaturas para encontrar a média das quatro energias de activação.

### <Aula prática>

- A partir dos dados numéricos experimentais obtidos no ensaio de decomposição de carbonato de cálcio, desenhe os gráficos  $t-T$ ;  $t-W/W_0$ ;  $t-X$  para cada ensaio usando o papel milimétrico.
- Em seguida, desenhe os gráficos  $1/T-\ln(dX/dt)$  de cada ensaio e a respectiva energia de activação usando o papel milimétrico.

## (II-a) Medição da dureza da água por método de titulação

1)Objetivo e visão geral	e	Medir a concentração de cálcio e magnésio na água da torneira e na água mineral por titulação de quelato.
2)Objetivo a alcançar		1)Compreender o princípio de titulação e método de medir o cálcio e magnésio por titulação 2)Compreender a avaliação da precisão e acuracidade de resultados de análise
3)Princípio		O ácido etilendiaminotetracético (EDTA) forma com um ião metálico bivalente ou superior um composto de quelato estável e solúvel em água. E possibilitará quantificar os iões metálicos pela quantidade adicionada de solução padrão de EDTA ( $Y^{4-}$ ) em relação ao ião metálico
4)Procedimento de aula		1)Explicar o objetivo e o princípio desta análise 2)O que é a dureza de água 3)Explicação do ensaio 4)Preparação de solução padrão de EDTA 0,01 mol/ L 5)Ensaio preliminar da solução de amostra 6)Operação de diluição 7)Titulação para dureza total 8)Titulação da dureza do cálcio 9)Calculo de concentração de magnésio ( por subtração) 10)Precisão e acuracidade
5)Bibliografia		
6)Palavras-chave		Titulação, EDTA, Solução padrão, indicador EBT, indicador HSNN.

### 1) < Objetivo e visão geral >

Medir a concentração do cálcio e magnésio na água da torneira e na água mineral por titulação de quelato.

### < Princípio >

O ácido etilendiaminotetracético (EDTA) possui uma estrutura como mostrado em (19.a), e forma com um ião metálico bivalente ou superior um composto de quelato (19.b) estável e solúvel em água.

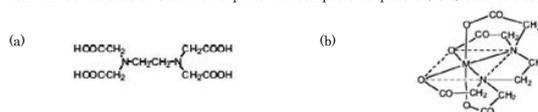
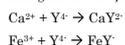


Figura 19. EDTA e quelato

A ligação com o ião metálico é feita através de uma reacção de 1 mol para 1 mol, independentemente da carga do ião. Se considerarmos  $Y^{4-}$  como um ião EDTA negativo totalmente dissociado em ácido, teremos as seguintes reacções:



Se escolhermos uma faixa de pH adequada para o tipo do metal, a reacção acima de formação de quelato deve avançar para a direcção da flecha  $\rightarrow$ , o que possibilitará quantificar os iões metálicos pela quantidade adicionada de solução padrão de EDTA ( $Y^{4-}$ ) em relação ao ião metálico. Para a quantificação de  $Ca^{2+}$  será usado o indicador Ácido 2-Hidroxi-1-(2-hidroxi-4-sulfo-1-naphtylazo)-3-naftóico ( $C_{21}H_{14}N_2O_7S$ ). O indicador para medir a quantidade total de  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  será o preto de eriocromo T ( $C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$ ).

### 2) < O que é a dureza de água? >

A dureza da água reflete a presença de sais de metais alcalino terrosos, predominantemente cationes de cálcio e de magnésio, ou cationes de outros metais: bário, ferro, manganês, estrôncio e zinco, sendo que frequentemente estão na forma complexa.

A dureza de uma água pode ser permanente (não carbonatada) e temporária (carbonatada), devendo-se respectivamente ao teor de sulfatos e cloretos de cálcio e de magnésio e ao teor de hidrogenocarbonatos e carbonatos de cálcio e magnésio.

### 3) < Explicação de ensaio >

- Preparação de solução padrão de EDTA 0,01 mol/ L
- ↓
- Ensaio preliminar da solução de amostra
- ↓
- Operação de diluição
- ↓
- Titulação para dureza total
- ↓
- Titulação da dureza do cálcio
- ↓
- Calculo de concentração de magnésio ( por subtração)

Material de Lab.	frasco de pesagem, balança electrónica, copo beaker (100 mL, 200 mL, 300 mL), frasco de reagente (250 mL), bureta (1, 4, 5mL), bancada para bureta, pipeta Komagome (2 mL, 5 mL), copo cónico (300 mL), balão volumétrico (250 mL), tanque de disposição de resíduos, colher doseadora.
Reagentes	EDTA $2Na \cdot 2H_2O$ , cloreto de amónio - solução tampão de amónio, hidróxido de potássio, solução ácido 2-Hidroxi-1-(2-hidroxi-4-sulfo-1-naphtylazo)-3-naftóico ( $C_{21}H_{14}N_2O_7S$ ) (HSNN), solução de preto de eriocromo T (EBT).



Figura 20. Preparação da amostra padrão de titulação (EDTA, KOH, EBT e HSNN)



Figura 21. Amostra padrão preparadas para a titulação (EDTA, KOH, EBT e HSN)N)



Figura 22. Preparação dos ensaios de titulação



(a) (b)  
Figura 23. Coloração da amostra

Na Figura (23.a) mostram-se as colorações das amostras para determinação de dureza total e dureza de cálcio respectivamente, a Figura (23.b) mostram-se as colorações das amostras tituladas para a determinação da dureza total e dureza de cálcio respectivamente.

#### 4) < Preparação de solução padrão de EDTA 0,01 mol/L >

- Pesar o frasco de pesagem.
- Recolher aproximadamente 1.0 g de EDTA 2Na 2H<sub>2</sub>O com o frasco e pesar na balança.
- Transferir o EDTA 2Na 2H<sub>2</sub>O pesado para o copo *beaker*, lavar o frasco de pesagem com água pura para remover completamente os resquícios de EDTA, adicionar uma quantidade apropriada de água pura no copo para formar solução.
- Transferir toda a solução obtida no processo (3) para o balão volumétrico de 250 mL, e adicionar água pura até a linha de marcação. Tampar o balão e girá-lo até que a solução fique homogênea.
- Transferir a solução padrão EDTA 0.01 mol/L preparada para um frasco de reagente e preencher o rótulo.

por 5 minutos.

- Feito isso, adicionar uma quantidade apropriada de indicador HSN, misturar bem por agitação e fazer a titulação com solução padrão EDTA 0.01 mol/L.
- Considerar como ponto final da reação a mudança de coloração para azul da solução de amostra.

#### 9) < Calculo de concentração de magnésio ( por subtração) >

$$n_{\text{Dureza Total}} - n_{\text{Dureza de Calcio}} = n_{\text{Dureza de Magnésio}}$$

$$n_{\text{Dureza Total}} = n^{\circ} \text{ de moles da Dureza Total}$$

$$n_{\text{Dureza de Calcio}} = n^{\circ} \text{ de moles da Dureza de Calcio}$$

$$n_{\text{Dureza de Magnésio}} = n^{\circ} \text{ de moles da Dureza de Magnésio}$$

#### 10) < Interpretação >

Foram feitas análises de duas amostras de água mineral (Avian e Suntory) seguindo todos os procedimentos citados acima e os resultados estão apresentados nas Tabelas que se seguem.

MEDIÇÃO DA DUREZA DA ÁGUA MINERAL "Evian" - Água Japonesa								
Massa de Cálcio (mg/5mL)	Massa de Magnésio (mg/5mL)	Massa de Cálcio (mg/100mL)	Massa de Magnésio (mg/100mL)	Massa de Cálcio (mg/L)	Massa de Magnésio (mg/L)	Massa de Cálcio (mg)	Massa de Magnésio (mg)	Dureza Total (mg)
0.431	0.139	8.62	2.78	86.2	27.8	217.01	115.39	332.39

Rótulo da garrafa contém os valores da dureza dessa água

Rótulo da água "Evian"		
Massa de Cálcio (mg/100mL)	Massa de Magnésio (mg/100mL)	Dureza Total (mg)
8	2.5	304

Deu para perceber que o ensaio foi bem feito, poque apresenta quase os mesmos valores de ensaio comparando com os valores rotulados

#### 5) < Ensaio preliminar da solução de amostra >

- Lavar a bureta com a solução padrão de EDTA 0.01 mol/L, e a seguir ajustar a escala para 0.00 mL.
- Com uma pipeta Komagome recolher 5 mL da solução de amostra e transferir ao copo cônico.
- Adicione água pura para completar o volume total de 50 mL.
- Adicionar quantidades apropriadas de cloreto de amônio - solução tampão de amônio e indicador EBT e misturar por agitação, feito isso, fazer a titulação com solução padrão EDTA 0.01 mol/L.
- Considerar como ponto final da reação a mudança de coloração para azul da solução de amostra.
- Calcular a dureza total e definir a razão de diluição para que fique dentro da faixa quantitativa.
- Caso não seja necessário fazer a diluição, o processo (c) pode ser omitido.

#### 6) < Operação de diluição >

Usando uma pipeta de orifício, recolher a solução de amostra em um balão volumétrico de 250 mL, adicionar água pura até a linha de marcação. Tampar o balão e girá-lo até a solução ficar homogênea.

#### 7) < Titulação para dureza total >

- Com uma pipeta recolher a quantidade apropriada de solução de amostra num copo cônico.
- Adicionar água pura para completar o volume total de 50 mL.
- Adicionar quantidades apropriadas de cloreto de amônio - solução tampão de amônio (1mL) e agitar e depois deixar em repouso durante 5 minutos
- Adicionar o indicador EBT e fazer a mistura por agitação, feito isso, fazer a titulação com solução padrão EDTA 0.01 mol/L.
- Considerar como ponto final da reação a mudança de coloração para azul da solução de amostra.

#### 8) < Titulação da dureza do cálcio >

- Com uma pipeta recolher a quantidade apropriada de solução de amostra num copo cônico.
- Adicionar água pura para completar o volume total de 50 mL.
- Adicionar 4 mL de solução KOH 8 mol/L, misturar por agitação, e depois deixar em repouso

MEDIÇÃO DA DUREZA DA ÁGUA MINERAL "Suntory" - Água Japonesa								
Massa de Cálcio (mg/50mL)	Massa de Magnésio (mg/50mL)	Massa de Cálcio (mg/100mL)	Massa de Magnésio (mg/100mL)	Massa de Cálcio (mg/L)	Massa de Magnésio (mg/L)	Massa de Cálcio (mg)	Massa de Magnésio (mg)	Dureza Total (mg)
0.484	0.147	0.968	0.294	9.68	2.94	24.37	12.20	36.57

Rótulo da garrafa contém os valores da dureza dessa água

Rótulo da água "Suntory"		
Massa de Cálcio (mg/100mL)	Massa de Magnésio (mg/100mL)	Dureza Total (mg)
0.6 a 1.7	0.1 a 0.3	30

Deu para perceber que o ensaio foi bem feito, poque apresenta quase os mesmos valores de ensaio comparando com os valores rotulados

### 11) < Aula prática >

Determinar a dureza da água da torneira, água mineral (Vumba, Namaacha e Chúta) laboratorialmente e comparar os resultados com os valores rotulados.

### (IIb) Precisão e Acuracidade

Acuracidade é a **precisão e exatidão de dados e informações**, quando há ausência de erros ou equívocos.

A palavra acuracidade está relacionada com a **acurácia** a proximidade de um resultado experimental, com o seu valor real. Quanto maior a acurácia, mais autêntico é o resultado da experiência.

**Exactidão** é a proximidade entre os valores medidos e o valor verdadeiro ou real

Grau de concordância entre um valor medido e o valor verdadeiro (valor mais provável).

**Precisão** é a proximidade entre as várias medições entre si. Grau de concordância entre medidas repetidas de uma quantidade. Exprime a "reprodutibilidade" de uma série de medidas.

Ensaio i	Massa de Cálcio (mg/L)	Massa de Magnésio (mg/L)
1	83.6	32
2	79.2	32
3	74.8	40
4	74.8	34.8
5	74.8	37.4
Total	387.2	176.2
$\bar{x}$	<b>77.44</b>	<b>35.24</b>
$s^2$	<b>12.390400</b>	<b>9.702400</b>
$s$	<b>3.520000</b>	<b>3.114868</b>
$\bar{x} - s$	73.920	32.125
$\bar{x} + s$	80.960	38.355
$\bar{x} - 2s$	70.400	29.010
$\bar{x} + 2s$	84.480	41.470
$\bar{x} - 3s$	66.880	25.895
$\bar{x} + 3s$	88.000	44.585
<b>Valor Mín</b>	<b>74.80</b>	<b>32.00</b>
<b>Valor Máx.</b>	<b>83.60</b>	<b>40.00</b>

Pela Tabela conclui-se que todos dados medidos estão dentro de 99.7% pertencentes ao intervalo  $\bar{x} \pm 3\sigma$

Pra qualquer medição laboratorial, pode-se determinar a média, variância e desvio padrão das medições e fazer o mesmo tratamento acima mostrado (pode-se determinar esses parâmetros com os resultados dos ensaios da Termobalança).

### Processamento estatístico de valor medido

#### Média

Média é a soma dos valores dos dados (medições) de um conjunto dividido pelo número de dados (todas medições) contidos nesse conjunto. Matematicamente se expressa da seguinte forma:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Onde:  $\bar{x}$  é a média da amostra

$x_i$  é o valor da medição i

n é o tamanho da amostra

#### variância

A variância da amostra é a média aproximada das diferenças ao quadrado entre cada uma das observações e a média aritmética da amostra. Matematicamente se expressa da seguinte forma:

$$s^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

Onde:  $s^2$  é a variância da amostra

#### Desvio padrão

O desvio padrão indica o afastamento dos valores observados em relação à média aritmética da amostra em estudo. Matematicamente se expressa da seguinte forma:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Onde:  $s$  é o desvio padrão da amostra

Como exemplo para simular essa matéria, foram feitos 5 ensaios de análise de dureza da água mineral Avian e apresentaram os seguintes resultados:

### (III) Equipamento de análise simultânea de carbono e enxofre

1)Objetivo e visão geral	Aprender o método de determinação da quantidade de enxofre no carvão e de traços de carbono no aço, usando o equipamento de análise simultânea de carbono e enxofre.
2)Objetivo a Alcançar	Compreender a quantificação simultânea de carbono e enxofre a partir da curva de calibração de cada elemento
3)Princípio	Ao esquentar e queimar a amostra junto ao oxigênio no forno por indução de alta frequência, o oxigênio e enxofre contidos na amostra vão ser substituído por gás de CO <sub>2</sub> , CO e SO <sub>2</sub> . E medir o teor deles pelo analisador de gás infravermelho não dispersivo (NDIR)
4)Procedimento de aula	1)Explicar o objetivo e o princípio desta análise 2)Explicação do ensaio 3)Interpretação
5)Bibliografia	
6)Palavras-chave	Carbono, enxofre, curva de calibração, analisador de gás infravermelho não dispersivo (NDIR).

#### < Objetivo >

Aprender o método de determinação da quantidade de enxofre no carvão e de traços de carbono no aço, usando o equipamento de análise simultânea de carbono e enxofre.

#### < Princípio >

Quando uma amostra é aquecida e queimada com fluxo de oxigênio (O<sub>2</sub>) dentro de um forno por indução de alta frequência, o carbono (C) da amostra é convertido na sua maioria em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e uma parte em monóxido de carbono. Já o enxofre (S) é convertido em dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e o hidrogênio (H) em vapor de água (H<sub>2</sub>O). A remoção de H<sub>2</sub>O, que é um componente de interferência na medição, é feita por um agente desidratante (perclorato de magnésio) e os gases remanescentes CO<sub>2</sub>, CO e SO<sub>2</sub> são introduzidos no analisador de gás infravermelho não dispersivo (NDIR).

#### < Explicar a situação >

A amostra é aquecida e queimada junto ao oxigênio no forno por indução de alta frequência, o oxigênio e enxofre contidos na amostra vão ser substituído por gás de CO<sub>2</sub>, CO e SO<sub>2</sub>. E medir o teor deles pelo analisador de gás infravermelho não dispersivo (NDIR)

**< O que é o analisador simultâneo de carbono e enxofre (NDIR)? >**

NDIR é equipamento laboratorial usado para analisar simultaneamente carbono e enxofre. A Figura abaixo mostra o analisador de Carbono e enxofre)

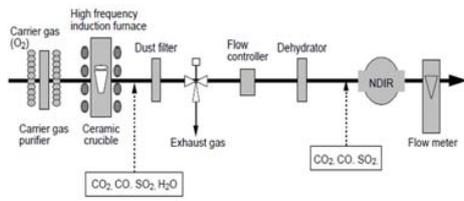


Figura 24. Esquema do analisador de Carbono e Enxofre (NDIR)

- Abrir os gases a pressão de 0,3 MPa e fazer o pré-aquecimento por 2 horas
- ↓
- Ligar a fonte de alimentação e esperar por cerca de 20 minutos e então ligar a balança electrónica e o PC
- ↓
- Verificar o vazamento do equipamento principal
- ↓
- Medir as amostras padrão de enxofre e carbono para a faixa de concentração de análise desejada e elaborar a curva de calibração
- ↓
- Analisar amostras de concentrações desconhecidas e calcular o teor de enxofre e carbono por peso das amostras
- ↓
- Terminar o ensaio

Condição de ensaio	Equipamento de análise	NDIR
	Amostra	Carvão de Moçambique e amostra de aço disponível no Laboratório da Universidade de Akita
	Amostra padrão :	Carvão standard e aço Standard
	Peso da amostra (carvão)	10mg
	Activador	Tunguisténio
	Estabilizador	Estanho
	Peso da amostra (aço)	10mg
	Gases	Nitrogénio e oxigénio



Figura 25. Analisador de Carbono e Enxofre (NDIR) usado no laboratório



Figura 26. Amostra, reagente e estabilizador usados no ensaio (a) e detector (PC) dos resultados de ensaio (b).



Figura 27. Tratamento da amostra

A Figura acima apresenta o tratamento da amostra e o seu cadinho cerâmico

**< Interpretação >**

Quando uma amostra é aquecida e queimada com fluxo de oxigénio (O<sub>2</sub>) dentro de um forno por indução de alta frequência, o carbono (C) da amostra é convertido na sua maioria em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e uma parte em monóxido de carbono. Já o enxofre (S) é convertido em dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e o hidrogénio (H) em vapor de água (H<sub>2</sub>O). A remoção de H<sub>2</sub>O, que é um componente de interferência na medição, é feita por um agente desidratante (perclorato de magnésio) e os gases remanescentes CO<sub>2</sub>, CO e SO<sub>2</sub> são introduzidos no analisador de gás infravermelho não dispersivo (NDIR). No analisador, devido à característica de absorção do raio infravermelho do gás, haverá alterações no sinal de acordo com a concentração de gás. Esta alteração de sinal é transmitida de forma sucessiva ao microcomputador (CPU) juntamente com os sinais de fluxo e temperatura do gás. O microcomputador processa aritmeticamente os dados e calcula instantaneamente a massa do gás medido. As massas instantâneas do gás medidas desta forma são acumuladas até a combustão

completa, obtendo-se assim a concentração total de carbono e enxofre da amostra.

**Enxofre (S)**

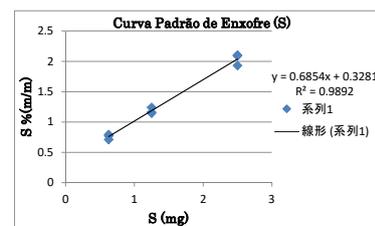


Figura 28. Curva padrão de enxofre

Calcula-se a quantidade de enxofre na amostra a partir da percentagem de enxofre obtido durante o ensaio e pela curva de calibração (padrão) calcula-se a quantidade de enxofre na amostra (carvão) conforme mostrado na Tabela abaixo.

Ensaio i	S%( medido)	S(mg) calculado	S {mg de S/g da amostra (ppm)}
1	1.088344	1.109198	105.6379
2	1.246064	1.339311	128.7799
3	1.176886	1.238381	130.3558

**Carbono (C)**

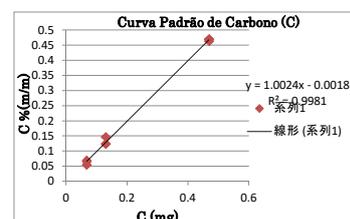


Figura 29. Curva padrão de Carbono

Calcula-se a quantidade de carbono na amostra a partir da percentagem de carbono obtido durante o ensaio e pela curva de calibração (padrão) calcula-se a quantidade de enxofre na amostra (aço) conforme mostrado na Tabela abaixo.

Ensaio i	C(%) medido	C(mg) calculado	C (mg de S/g da amostra (ppm))
1	0.39477	163.7375	2454.84
2	0.397564	164.9017	2987.35
3	0.400806	166.2525	2405.97

**5) Aula prática**

- A partir dos dados numéricos experimentais obtidos no ensaio do NDIR, desenhe as curvas padrão de carbono e enxofre e determine a quantidade de carbono e enxofre em cada amostra (aço e carvão respectivamente)

**(IV) Análise por AAS (espectrofotômetro de absorção atômica) e análise por ICP (plasma com acoplamento por indução)**

1)Objetivo e visão geral	Quantificar os teores dos elementos na amostra de carvão decomposta por via húmida, usando as análises de AAS (espectrofotômetro de absorção atômica) e ICP (plasma com acoplamento por indução).
2)Objetivo a Alcançar	1)Compreender sobre a quantificação de ferro no AAS utilizando a curva de calibração de ferro 2)Compreender sobre a quantificação simultânea de crómio, ferro e zinco no ICP a partir da curva de calibração de cada elemento 3)Desenhar a curva de calibração no papel mirimétrico
3)Princípio	1)Determinar a quantidade de ferro a partir da atomização a altas temperaturas pelo AAS 2)Determinar a quantidade de simultânea de crómio, ferro e zinco a partir medição do comprimento de onda da luz característica desses elementos quando a amostra é sujeita a algum tipo de energia externa por excitação a através do plasma por acoplagem indutiva (ICP)
4)Procedimento de aula	1)Explicar o objetivo e o princípio desta análise 2)O que é AAS? Apresentação de AAS mostrando o procedimento do ensaio. 3)O que é ICP? Apresentação de ICP mostrando o procedimento do ensaio 4)Explicação do ensaio 5)Execução de ensaio 6)Interpretação (exercício) desenhar o curva padrão de AAS e ICP usando papel mirimétrico
5)Bibliografia	
6)Palavras-chave	AAS, ICP, quantificar, atomização, comprimento de onda, plasma por acoplagem indutiva

**< Objetivo e visão geral >**

- No método de AAS, a amostra (carvão de Moçambique) é atomizada em alta temperatura e depois recebe irradiação de luz. O ferro é quantificado pela intensidade do seu espectro de absorção da luz
- No método ICP, a amostra (carvão de Moçambique) é excitação a através do plasma por acoplagem indutiva. O zinco, ferro e crómio são quantificados por seus elementos pela

medição do comprimento de onda da luz característica desses elementos quando a amostra é sujeita a algum tipo de energia externa.

**< princípio >**

Atomização (AAS).

Excitação a através do plasma por acoplagem indutiva (ICP).

**Explicar cada situação**

- Na AAS a amostra é atomizada em alta temperatura e depois recebe irradiação de luz.
- No ICP a amostra é excitação a através do plasma por acoplagem indutiva.

**< O que é o AAS? >**

AAS (AA-7000, fabricado pela Shimadzu Corporation) é um equipamento laboratorial que tem a função de quantificar os elementos através da intensidade do seu espectro de absorção da luz (Figura abaixo apresenta um exemplo de AAS).

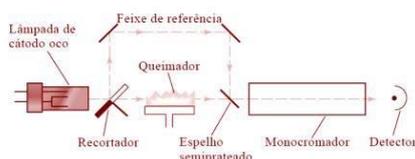


Figura 30. Esquema de AAS

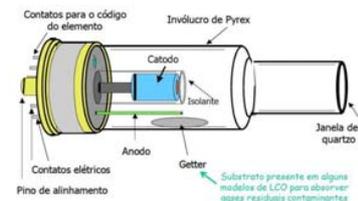


Figura 31. Esquema de lâmpada de cátodo oco

**< O que é o ICP? >**

ICP é um equipamento laboratorial que tem a função de quantificar os elementos através da medição do comprimento de onda da luz característica desses elementos quando a amostra é sujeita a algum tipo de energia externa (Figura abaixo).

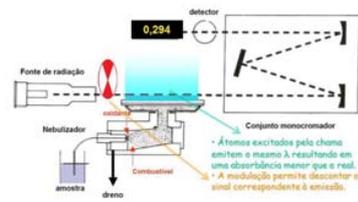


Figura 32. Esquema de ICP

**< Explicação do ensaio >**

**Decomposição por via húmida (para AAS e ICP)**

- O carvão colocado em ácido sulfúrico e peróxido de hidrogénio é aquecido em uma chapa a uma temperatura superficial de 400 °C para decompor a matéria orgânica. A solução de ácido sulfúrico é arrefecida, diluída numa concentração desejada e recolhida como solução de amostra.

## AAS

- Ligar o compressor
- ↓
- Seleccionar a lâmpada para ferro e ligar o equipamento principal e o PC
- ↓
- Conectar (o sinal) para reconhecer o equipamento a partir do PC e verificar se o nível de água do dreno é apropriado
- ↓
- Fazer inspeção do vazamento de gás
- ↓
- Ligar a chave do ducto
- ↓
- Fazer as medições na seguinte ordem: amostra em branco, amostra padrão e amostra de concentração desconhecida
- ↓
- Terminar a operação

Condição de ensaio de AAS	Equipamento de análise	AA-7000, fabricado pela Shimadzu Corporation
	Amostra	Carvão de Moçambique
	Amostra padrão :	Carvão standard
	Peso da amostra	0,2 g
	Reagente 1 (Ácido sulfúrico)	20ml
	Reagente 2 (Peróxido de hidrogénio)	50ml
Gás	Acetileno	



(a)



(b)

Figura 33. Equipamento de absorção atómica (AAS) (33.a e 33.b).

## ICP

- Ligar o equipamento principal e o PC
- ↓
- Dispositivo de circulação de fluido refrigerante, Temperatura 20 °C
- ↓
- Abrir o gás argónico, pressão secundária 0,45 a 0,48 MPa (se a pressão for igual ou exceder 0,6 MPa o medidor do dispositivo será danificado)
- ↓
- Ligar o amostrador automático
- ↓
- Abrir (ON) o ducto
- ↓
- Fornecer água ao borbulhador
- ↓
- Controle do dispositivo → Fazer a leitura da condição 1 → Aplicar a condição (no caso de fazer a análise na condição 1)
- ↓
- Calibrar o Comprimento de Onda Entrada da posição da amostra de medição
- ↓
- Actualizar o coeficiente de calibração → Realizar a calibração qualitativa do banco de dados
- ↓
- Elaboração do método, Registo do elemento de análise/ comprimento de onda → Elemento → Seleção do comprimento de onda
- ↓
- Registar a amostra de calibração → Método quantitativo: Método da curva de calibração
- Registar a amostra
- ↓
- Verificar a medição contínua, se for encerrar a operação verificar também o desligamento automático da iluminação → Início da medição
- ↓
- Terminar o ensaio

Condição de ensaio de ICP	Equipamento de análise	ICPE-9000, fabricado pela Shimadzu Corporation	
	Amostra	Carvão de Moçambique	
	Amostra padrão :	Carvão standard	
	Peso da amostra	0,2 g	
	Reagente 1 (Ácido sulfúrico)	20ml	
	Reagente 2 (Peróxido de hidrogénio)	50ml	
	Enxágue (rinse) da amostra	30s	
	Tempo de exposição:	30s	
	Gás	Árgon	
		Condições do gás	
	Gás plasma	10,0 L/ min	
	Gás suplementar	0,60 L/ min	
	Gás de transporte	0,7 a 1,0 L/ min	



Figura 34. Equipamento de ICP usado para ensaio

< Interpretação >

**AAS**

Queimar o quadro (frame) com um queimador é alimentado com amostra atomizada por um nebulizador. Dentro do quadro, a molécula se dissocia termicamente e é gerado o "átomo livre". Quando se irradia um elemento com luz de determinado comprimento de onda, uma parte dessa luz é absorvida pelos átomos sendo que a taxa de absorção é determinada pela concentração desses átomos. Se considerarmos a intensidade da luz irradiada  $I_0$  e a intensidade da luz depois da absorção  $I$  pelos átomos de concentração  $C$  que se espalham no espaço de comprimento  $l$ , é possível formular a seguinte equação para  $I$  e  $I_0$  (Lei de Beer-Lambert).

$$I = I_0 \exp(-klC)$$

Onde  $k$  é constante proporcional

$$\text{Absorvência (Abs.)} = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = klC$$

A partir disso, será possível medir a absorvência de uma amostra de concentração desconhecida e determinar a concentração de um elemento dessa amostra pela comparação com a amostra padrão de concentração já conhecida.

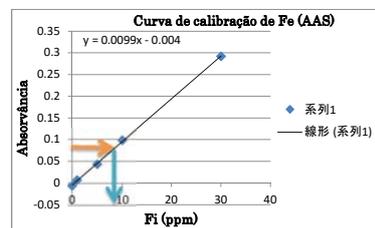


Figura 35. Curva de calibração de AAS

Calcula-se a concentração de ferro na amostra a partir da absorvência emitida pela amostra durante o ensaio conforme a Tabela abaixo.

Nº de amostra (carvão)	Massa (g)	Absorvência (AAS)	Fi (ppm, calculado)	Massa de Ferro (mg/g de amostra)
1	0,2074	0,0804	8.5344	41.14
2	0,1989	0,0755	8.0390	40.41

**ICP**

Na espectrometria de emissão ICP é feita análise quantitativa de um elemento pela medição do comprimento de onda da luz característica desse elemento quando a amostra é sujeita a algum tipo de energia externa. Como método de excitação a ser empregado o plasma por acoplagem indutiva é largamente utilizado. O eletrão orbital absorve a energia e sai do seu estado estacionário para uma

órbita de nível de energia superior ( $E_2$ ). No entanto, este eletrão não consegue permanecer na órbita de nível superior de energia e acaba por voltar para uma órbita de nível inferior de energia ( $E_1$ ) num curto período de tempo de cerca de  $10^{-7}$  a  $10^{-8}$  segundos. Neste momento, o eletrão emite em forma de luz (linha espectral) a diferença de energia  $\Delta E$ . Considerando a frequência dessa linha espectral como  $\nu$ , o  $\Delta E$  é expresso pela seguinte equação:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

Onde  $h$  é a constante de Plank

O comprimento de onda da luz emitida depende do tipo de elemento e a quantidade de luz varia conforme a sua concentração. Assim é possível medir o comprimento de onda de uma amostra de concentração desconhecida e determinar a concentração de um elemento dessa amostra pela comparação com a amostra padrão de concentração já conhecida. Além disso, no espectrómetro de emissão ICP do tipo sequencial equipado com detector CCD, é possível recolher vários espectros ao mesmo tempo, possibilitando assim, a análise simultânea de vários elementos (No caso do ensaio feito foi análise simultânea de crómio, ferro e zinco).

**Crómio**

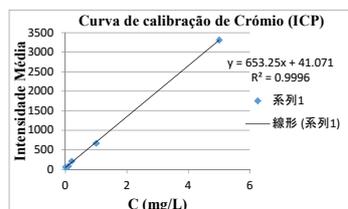


Figura 36. Curva de calibração de Crómio no ICP

Calcula-se a concentração de crómio na amostra a partir da intensidade emitida pela amostra durante o ensaio conforme a Tabela abaixo.

Nº de amostra (carvão)	Massa (g)	Intensidade (ICP)	C (mg/L, calculado)	Massa de Crómio (mg/g de amostra)
1	0.20555	70.37533	0.044859	0.218238
2	0.20555	66.10062	0.038316	0.186403

**Ferro**

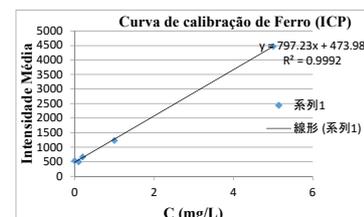


Figura 37. Curva de calibração de Ferro no ICP

Calcula-se a concentração de ferro na amostra a partir da intensidade emitida pela amostra durante o ensaio conforme a Tabela abaixo.

Nº de amostra (carvão)	Massa (g)	Intensidade (ICP)	C (mg/L, calculado)	Massa de Ferro (mg/g de amostra)
1	0.238204	7216.428	0.044859	35.52
2	0.238.204	7093.285	0.038316	34.84

**Zinco**

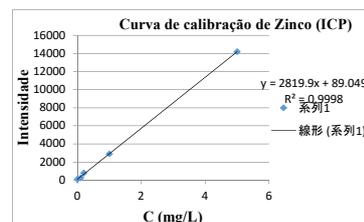


Figura 38. Curva de calibração de Zinco no ICP

Calcula-se a concentração de zinco na amostra a partir da intensidade emitida pela amostra durante

o ensaio conforme a Tabela abaixo.

Nº de amostra (carvão)	Massa (g)	Intensidade (ICP)	C (mg/L, calculado)	Massa de Zinco (mg/g de amostra)
1	0.202548	420.6018	0.117576	0.580485
2	0.202548	396.491	0.109026	0.538272

#### 6) Aula prática

- A partir dos dados numéricos experimentais obtidos no ensaio de AAS de ferro, desenhe as curva padrão e determine a quantidade de ferro no carvão usando o papel milimétrico.
- A partir dos dados numéricos experimentais obtidos no ensaio de ICP de crómio, ferro e zinco, desenhe as curva padrão e determine as quantidades de crómio, ferro e zinco no carvão usando o papel milimétrico.

#### CONCLUSÕES

A partir da formação, foi possível obter conhecimentos de interpretação dos resultados de:

- Termobalança
- Titulação (dureza da água)
- Analisador de carbono e enxofre
- Análise por Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) e Plasma com Acoplamento por Indução (ICP).

#### DESAFIOS

- Vou usar esse material didático para ensinar aos alunos nas boas práticas laboratoriais
- Vou publicar artigo/apresentar no Congresso Nacional
- Precisamos de uma Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) para enriquecer a qualidade dos ensaios laboratoriais