



## QUANTIFICAÇÃO MINERALÓGICA DE MINÉRIO DE FERRO PELO MÉTODO DE RIETVELD: EFEITO DA ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO $K_{\alpha Cu}$

MARTINS, F.L.<sup>1</sup>, JARDIM, R.J.D.<sup>2</sup>, LIMA, R.M.F.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Departamento de Engenharia de Minas, Laboratório de Microscopia Óptica e Difração de raios X. e-mail: flavio.luz@ufop.edu.br

<sup>2</sup>Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Departamento de Engenharia de Minas, Laboratório de Microscopia Óptica e Difração de raios X. e-mail: rafaellajdj@hotmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Programa de pós-graduação em Engenharia Mineral (PPGEM), Laboratório de Microscopia Óptica e Difração de raios X. e-mail: rosa@ufop.edu.com

### RESUMO

A difração de raios X é uma técnica amplamente utilizada para identificação e quantificação de fases cristalinas em um dado material. A exatidão dos resultados obtidos na quantificação mineralógica pelo método de Rietveld requer difratogramas de boa qualidade (baixo ruído ou *background*). Neste trabalho é apresentado o efeito do *background* de difratogramas obtidos pela radiação  $K_{\alpha Cu}$  para amostras artificiais binárias de hematita e quartzo de proporções conhecidas. Os resultados obtidos indicaram super-quantificação de quartzo e sub-quantificação da hematita com o aumento da proporção de hematita presente nas amostras, devido à diferença nos coeficientes de absorção mássica entre os componentes da mistura (hematita e quartzo).

**PALAVRAS-CHAVE:** Difração de raios X, minério de ferro, quantificação, Rietveld.

### ABSTRACT

X-ray diffraction is a widely technique used to identify and quantify crystalline phases in materials. The accuracy of results from mineralogical quantification by Rietveld method depends on quality of diffractograms (low background). In this work is presented the effect of background in diffractograms from  $K_{\alpha Cu}$  radiation for binary artificial samples of hematite and quartz with known proportions. The results indicated super-quantification of quartz and sub-quantification of hematite with increasing the proportion of hematite present in the samples due to the difference in the mass absorption coefficients between hematite and quartz.

**KEYWORDS:** X-ray diffraction, iron ore, quantification, Rietveld.

## 1. INTRODUÇÃO

Os raios X, descobertos por Roentgen em 1895, são radiações do espectro eletromagnético de comprimento de ondas variando de  $10^{-5}$  Å a 1000Å. Em 1912, Laue postulou que substâncias cristalinas, pelo fato de possuírem arranjo atômico ordenado no espaço poderiam difratar raios X de comprimentos de ondas de mesma ordem de grandeza das distâncias entre seus planos cristalinos (0,5 a 2,5 Å). Bragg, pela análise dos resultados dos experimentos efetuados por Friedrich e Knipping, usando um cristal de sulfeto de cobre colocado no caminho de um feixe de raios X e um filme fotográfico plano, disposto de forma a detectar os feixes difratados, comprovou a hipótese de Laue pela equação matemática:  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , que expressa as condições necessárias para que os feixes de raios X sejam difratados (Cullity, 2014).

Para a identificação dos minerais presentes em minérios por difratometria de raios X, usualmente é utilizado o método do pó total (partículas entre 5 e 20  $\mu\text{m}$ ) com o objetivo de se obter um número suficiente de planos cristalinos, que satisfaçam a lei de Bragg, quando as partículas são colocadas de forma aleatória no porta amostras, que é introduzido no difratômetro para a obtenção do difratograma. A identificação dos minerais em um dado difratograma, é efetuada pela comparação com difratogramas padrões, publicados pelo ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) de amostras minerais puras: *Powder Diffraction File 2* (PDF2) para análise qualitativa ou *Powder Diffraction File 4* (PDF4) para análise quantitativa (refinamento de Rietveld), usando *softwares* fornecidos pelos fabricantes dos difratômetros de raios X (Cullity, 2014; Dinnebier e Billinge, 2008; Wiley, 2008).

O refinamento de Rietveld é conduzido pelo ajuste de um padrão de difração calculado aos dados observados, ajustando cada variável que descreve o padrão de difração. Os cálculos pelo refinamento de Rietveld são relativamente intensos e requerem a minimização da soma ponderada das diferenças quadráticas entre as intensidades calculadas e observadas a cada etapa em um difratograma de pó total. Este método requer conhecimento da estrutura cristalina aproximada de todas as fases presentes na amostra (Misture e Snyder, 2001). Porém, quando um elemento presente na fórmula química de algum mineral absorve a energia da radiação proveniente do tubo de raios X do difratômetro, ele re-emite esta energia (fluorescência) que é facilmente observada nos difratogramas por um aumento no *background*. Este fenômeno leva a erros na quantificação dos minerais e/ou fases presentes na amostra (Whitfield e Mitchell, 2008).

Neste trabalho, foi analisado como diferentes proporções de hematita e quartzo interferem nos resultados da análise quantitativa de uma amostra de minério de ferro, pelo método de Rietveld, utilizando a radiação  $K_{\alpha\text{Cu}}$  (1,5406 Å).

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Amostras minerais

Neste trabalho, foram utilizadas amostras de hematita e quartzo, ambas provenientes do Quadrilátero Ferrífero, que estavam arquivadas no Departamento de Engenharia de Minas da UFOP. A Tab. 1 apresenta a composição química e a perda por calcinação (PPC) das amostras de quartzo e hematita, utilizadas neste trabalho.

**Tabela 1. Composição química da amostra de quartzo e hematita (Lelis,2014)**

| Composto e/ou elemento químico e PPC | Hematita | Quartzo  |
|--------------------------------------|----------|----------|
| Fe                                   | 69,08%   | 0,10mg/L |
| Al                                   | -        | 1,61mg/L |
| Ca                                   | -        | 0,57mg/L |
| SiO <sub>2</sub>                     | -        | 98,88%   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 0,60%    | -        |
| FeO                                  | 0,392%   | -        |
| CaO                                  | 0,068%   | -        |
| PPC                                  | 0,004%   | 0,25%    |

Pelos teores de Fe<sub>t</sub> e FeO apresentados na Tab. 1, foram realizados cálculos estequiométricos em que se chegou a um teor de hematita igual a 98,8%, mesmo teor de SiO<sub>2</sub> encontrado pela análise química da amostra de quartzo. Nas duas amostras estudadas observou-se também que o alumínio é o maior contaminante.

## 2.2. Preparação das amostras de minérios artificiais

Após homogeneização e quarteamento das amostras (-38 µm) de hematita e quartzo, foram retiradas alíquotas de 50 gramas, que foram pulverizadas em um moinho orbital *Fritschi*, modelo *Pulveizette9* do Laboratório de Tratamento de Minérios do DEMIN/UFOP por 1 minuto para adequação granulométrica das partículas (5 a 20µm) para a coleta dos difratogramas com diferentes proporções de hematita e quartzo, conforme apresentado na Tab.2 e posterior quantificação mineralógica pelo método de Rietveld.

**Tabela 2. Proporções em peso de hematita : quartzo nas amostras artificiais de minério de ferro**

| Amostra de minério de ferro artificial |         |         |         |         |         |         |         |         |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 1                                      | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 7       | 8       | 9       |
| 0 : 100                                | 10 : 90 | 25 : 75 | 40 : 60 | 50 : 50 | 60 : 60 | 75 : 25 | 90 : 10 | 100 : 0 |

Para verificar a reprodutibilidade dos difratogramas, foram confeccionadas 10 amostras artificiais de cada proporção dos minerais hematita e quartzo (Tab.2). As amostras de minério artificial (massa total de 2 gramas) foram homogeneizadas em gral e pistilo, por 20 minutos. As misturas resultantes foram transferidas para um porta amostra para coleta dos difratogramas.

## 2.3. Coleta dos difratogramas de raios X e identificação/quantificação mineralógica

As amostras artificiais apresentadas na Tab.2 foram analisadas em um difratômetro de raios X da *PanAlytical* modelo *X'Pert<sup>3</sup>Powder* do Laboratório de Microscopia Óptica e Difração de Raios X do DEMIN/UFOP, equipado com tubo de cobre, operando na voltagem de 45 kV e corrente de 40 mA. Foi utilizado um filtro de níquel para obtenção da radiação K<sub>αCu</sub> de comprimento de onda de 1,5406 Å. Os difratogramas foram coletados pelo *software*

*Data Colector* num ângulo de varredura ( $2\theta$ ) que variou de  $5^\circ$  a  $90^\circ$  em um tempo de 14 minutos.

Após a coleta dos difratogramas os dados foram tratados pelo *software HighScore Plus*. Primeiramente determinou-se o *background*, utilizando uma função polinomial de terceira ordem. Executou-se então, a busca pelos picos através da ferramenta *search peaks*. Posteriormente, foram selecionados na tabela periódica os elementos químicos, analisados anteriormente (Tab. 1) para efetuar a busca dos difratogramas padrões no banco de dados PDF4, usando a ferramenta *search & match*. Após identificação das fases minerais presentes em cada amostra efetuou-se o ajuste do difratograma pelo *Default Rietveld*. Finalmente, foram utilizadas as seguintes propriedades: fator de escala, orientação preferencial e propriedades da rede cristalina (ângulos e laterais da célula unitária) para o refinamento dos difratogramas.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 1, estão apresentados os difratogramas das amostras de hematita (a) e quartzo (b). Como pode ser observado, o *background* do difratograma da amostra de hematita é bem maior do que da amostra de quartzo, devido a absorção da energia da radiação  $K\alpha_{Cu}$  pelo Fe presente na fórmula química da hematita, que em seguida re-emite esta energia (fluorescência).

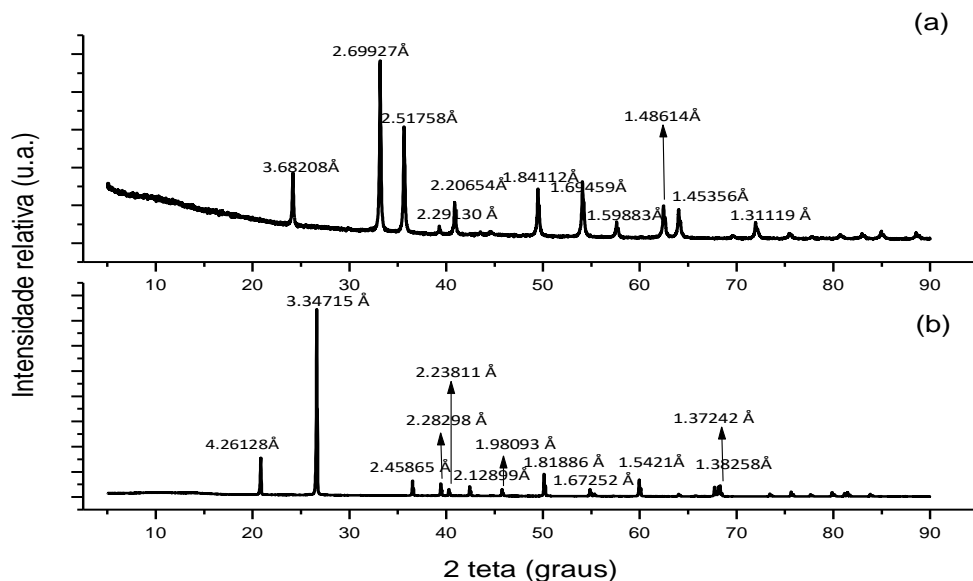
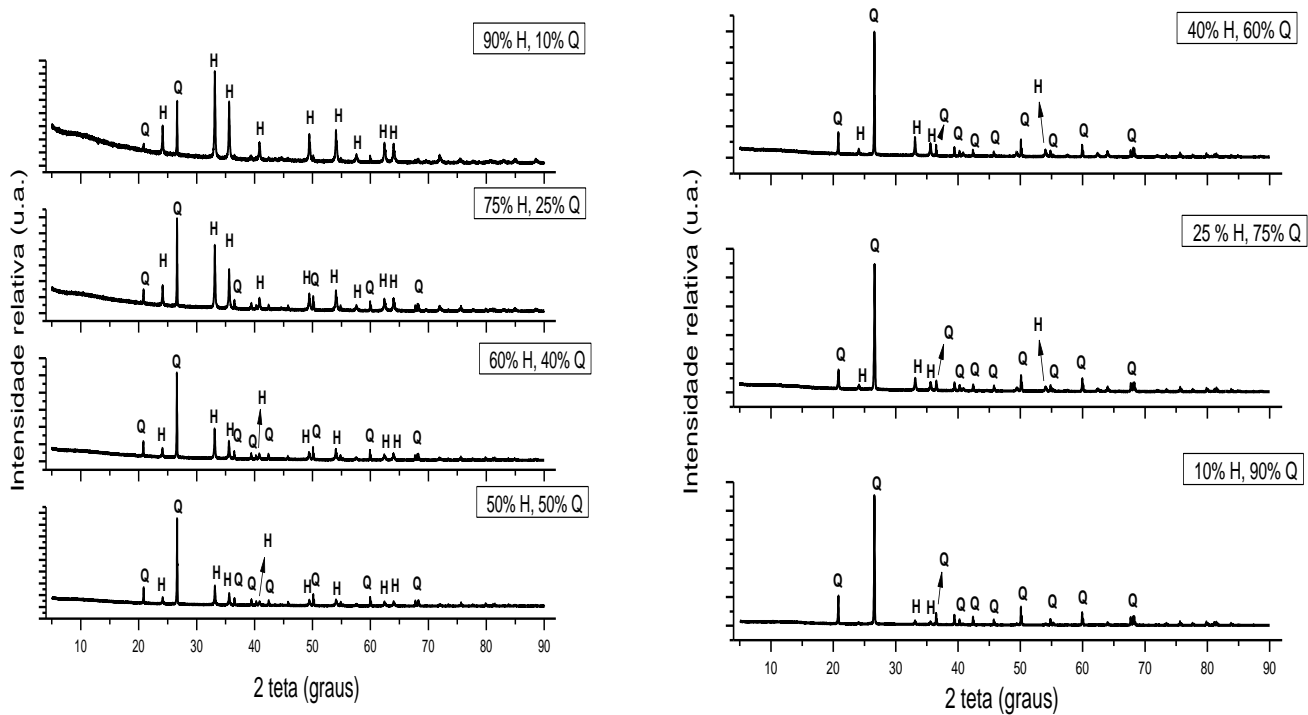


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras de (a) hematita e (b) quartzo.

Na Fig. 2 estão apresentados os difratogramas característicos das misturas hematita:quartzo em diversas proporções, onde observa-se o aumento do *background* dos difratogramas com o aumento da proporção de hematita em relação ao quartzo nas amostras artificiais de minério.



**Figura 2. Difratogramas característicos das amostras de minério de ferro artificial nas diversas proporções hematita : quartzo.**

Na Fig. 3 estão apresentados as proporções da hematita e do quartzo, determinados pelo método de Rietveld, em função da proporção mássica dos dois minerais presentes nas amostras analisadas. Pela Fig. 3, observa-se sobre-quantificação do quartzo e sub-quantificação da hematita obtidos pela quantificação por Rietveld das proporções dos minerais presentes nas amostras (ver Tab. 2). As diferenças nos resultados obtidos estão relacionadas com a absorção da radiação  $K\alpha_{Cu}$ , pelo elemento químico Fe, presente na hematita. A análise quantitativa por difração é baseado no fato de que a intensidade do padrão de difração de uma fase particular numa mistura de fases depende da concentração daquela fase na mistura. A relação entre intensidade e concentração não é geralmente linear, porque a intensidade difratada depende do coeficiente de absorção da mistura e isto varia com a concentração (Cullity e Stock, 2014). Cullity e Stock (2014), apresentaram resultados de três misturas binárias sendo elas compostas por: quartzo/cristobalita; quartzo/óxido de berílio e quartzo/cloreto de potássio. A única relação linear obtida dentre estas misturas binárias foi da composição quartzo/cristobalita, pois estas duas substâncias são formas alotrópicas da sílica e, portanto possuem coeficientes de absorção mássica idênticos.

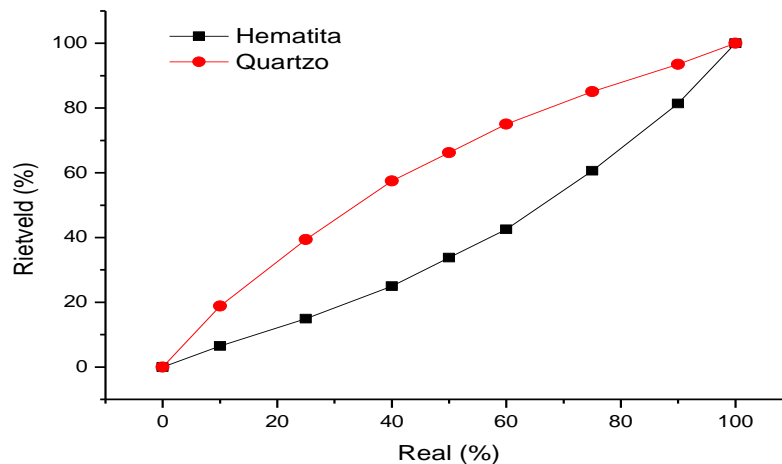


Figura 3. Gráfico dos resultados obtidos pela quantificação pelo método de Rietveld de acordo com as proporções propostas.

Konig *et al.* (2002) realizaram a quantificação pelo refinamento de Rietveld de amostras contendo hematita e quartzo e a quantificação de amostras contendo hematita, magnetita e goethita. Os autores relataram que o uso da radiação  $K_{\alpha Cu}$  eleva o *background* devido ao efeito da fluorescência, sugerindo a avaliação do uso de um monocromador secundário ou da radiação  $K_{\alpha Fe}$  como medidas para diminuir este efeito. Gomes e Parcionik (2009) compararam a quantificação de uma amostra de minério de ferro efetuada pelo método de Rietveld (tubo de cobalto) e microscopia co-localizada. Os resultados obtidos pelas duas técnicas foram próximos, comprovando a possibilidade de quantificação de quartzo, magnetita, goethita e hematita presentes na amostra. O maior erro absoluto foi para a porção de hematita 1,5% (p/p).

#### 4. CONCLUSÕES

Através da realização dos experimentos das misturas contendo diferentes proporções de hematita e quartzo constatou-se o efeito da absorção da energia da radiação  $K_{\alpha Cu}$  pelo Fe que re-emite esta energia (fluorescência), sendo identificada pela presença do *background* nos difratogramas de raios X contendo hematita. O *background* nos difratogramas aumentou com o aumento da proporção de hematita nas amostras estudadas. A não linearidade dos resultados da quantificação obtida é devido à diferença dos coeficientes de absorção mássica dos componentes da mistura (quartzo e hematita).

#### 5. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores também agradecem a FAPEMIG pelo financiamento do projeto e pela concessão da bolsa de iniciação científica, ao CNPq pela bolsa de pesquisador e a UFOP.

## **6. REFERÊNCIAS**

Cullity BD, Stock SR. Elements of X-Ray Diffraction. 3a. ed. Pearson Education; 2014.

Dinnebier RE, Billinge SJL, editores. Powder Diffraction: Theory and Practice. 1a. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry; 2008.

Lelis, D F. Influência de cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  na flotação reversa de minério de ferro. [Dissertação de Mestrado]. Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto; 2014.

Misture ST, Snyder RL. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. 2a.ed.Elsevier; 2001.Chapter: X-ray diffraction, p.9799-9808.

Gomes OFM, Paciornik S. Caracterização quantitativa de minério de ferro por microscopia co-localizada. Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração 2009; 6(2); 91-95.

Konig U, Pollmann H, Angélica RS. O refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. REM: Revista Escola de Minas 2002; 55(2); 111-114.

Whitfield P. & Mitchell L. Phase Identification and Quantitative Methods. In: Clearfield A, Reibenspies J, Busvanesh N. (Eds.). Principals and Applications of Powder Diffraction. Wiley, 2008, p. 226-260