

O Refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro

Uwe König, Herbert Pöllmann

Universidade de Halle, Alemanha, koenig@geologie.uni-halle.de

Rômulo Simões Angélica

Centro de Geociências-UFPA, Belém-PA, angelica@ufpa.br

Resumo

O método de Rietveld é uma técnica robusta para a análise quantitativa de fases minerais, através da difração de raios x. A quantificação de minérios de ferro com duas ou mais fases é possível de ser realizada em uma pequena fração de tempo. Esse trabalho apresenta os princípios básicos para a preparação e quantificação de misturas de hematita, magnetita, goethita e quartzo, como constituintes principais de minérios de ferro. Métodos de preparação de amostras especiais são necessários devido a diferenças de variedades de hematita. Diferentes parâmetros de preparação de amostras têm de ser avaliados antes da análise quantitativa. Recomenda-se o preenchimento da amostra, nos porta-amostras, através do método "side loading" ou "back loading". O tempo de moagem depende da variedade de hematita e deve variar entre 4 e 12 minutos. Uma quantificação com misturas de três fases foi realizada e revelou bons resultados, com valores máximos de desvio-padrão relativo de 3%.

Palavras-chave: Hematita, Rietveld, Difração de raios-X, Ferro, Análise Quantitativa.

Abstract

The Rietveld method is an innovative technique for quality control and processing. A Quantification of iron ores with 2 and more phases is possible in a fraction of the time needed till now. This paper shows the most essential bases to the conditioning, preparation and quantification of simple mixtures of hematite, magnetite, goethite and quartz as principle ingredients of iron ores. Special preparation methods are necessary due to the anisotropic hematite crystals. Different sample preparations parameters must be evaluated prior to Rietveld quantification, for instance, "side loading" or "back loading" are recommended. The duration of grinding depends on the respective ore and hematite variety, usually between 4 and 12 minutes. A quantification of a 3 phases mixture turned out well with a maximum relative standard deviation of 3%.

Keywords: Hematite, Iron Ore, Rietveld Refinement, X-Ray Diffraction, Quantitative Analysis.

1. Introdução

Além da composição química dos minérios de ferro, a composição das fases minerais presentes é também um fator de grande importância nos controles de qualidade e do processamento. A análise quantitativa, através do refinamento de Rietveld (Rietveld, 1969), é um método ideal para a caracterização de todas as fases existentes, simultaneamente, sem grande consumo de tempo, de pessoal e de equipamento. Esse método é baseado na comparação do padrão de difração de raios x observado, com um padrão calculado dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes. Após a preparação das amostras, todas as medidas e todos os cálculos podem ser feitos automaticamente. Outras informações sobre o método de Rietveld podem ser obtidas em Bish e Post (1989). Ensaio de determinação quantitativa por difração de raios x de caulinita e de quartzo, em caulins da Amazônia, foram realizados por Göske et al. (1997), mas sem utilizar o método de Rietveld.

Nesse trabalho, um ensaio de refinamento, através do método de Rietveld, foi realizado com misturas de 4 fases minerais: hematita, magnetita, goethita e quartzo. Calcita e siderita, como minerais acessórios, foram adicionadas, posteriormente, durante outros ensaios. A hematita, o mineral mais comum em minérios de ferro, apresenta diferentes propriedades, dependendo da sua proveniência. As amostras utilizadas nesse trabalho foram obtidas de diferentes depósitos: Cumberland/Grã-Bretanha ([Figuras 1 e 2](#)), Itabira/Brasil ([Figuras 3 e 4](#)), Arkansas/EUA, Sishen/Africa do Sul e Ilha de Elba/Itália. O objetivo da utilização de materiais de partida de diferentes localidades foi o de avaliar as variedades e características (lamelar, radial, agregados maciços, etc.) das hematitas de cada depósito, assim como seus efeitos na análise quantitativa.

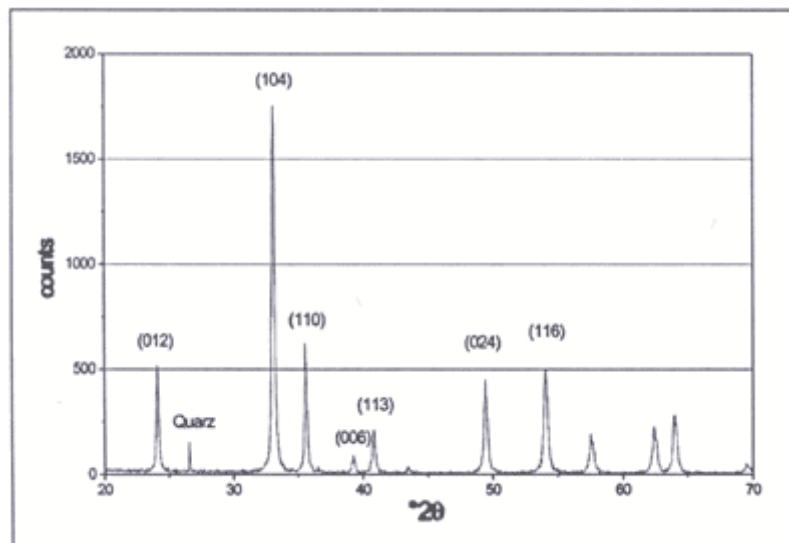


Figura 1 - Difratograma de raios x de agregados radiais de hematita de Cumberland (Grã-Bretanha).

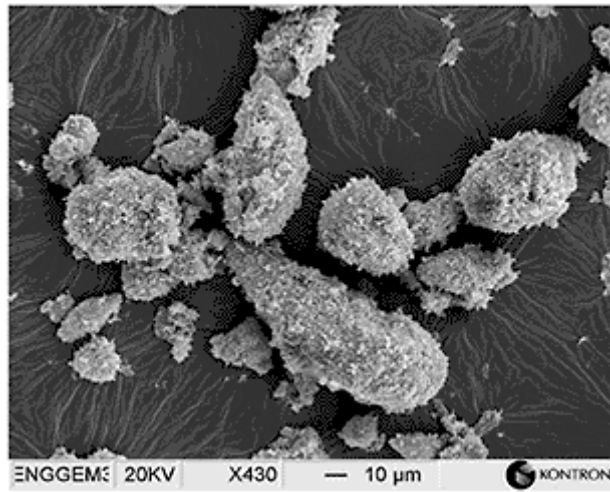


Figura 2 - Foto ao MEV de agregados radiais de hematita de Cumberland (Grã-Bretanha).

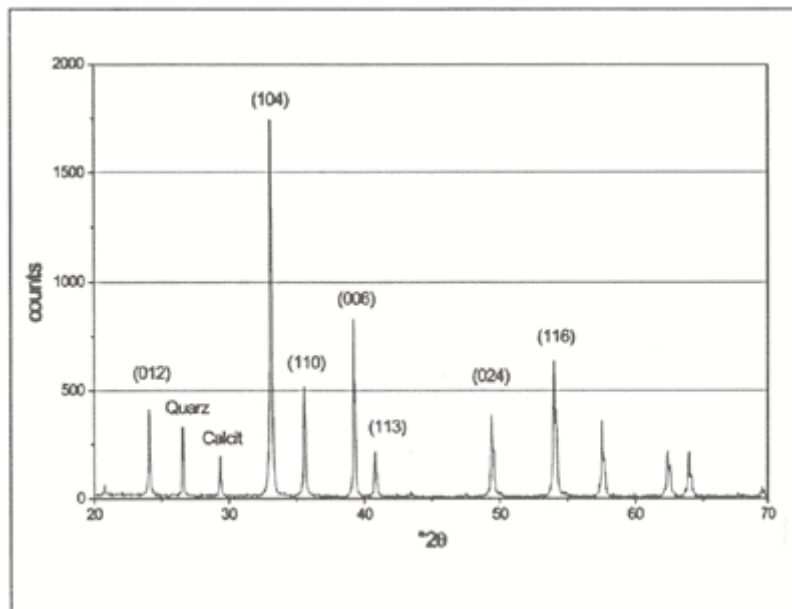


Figura 3 - Difratoograma de raios x de hematita lamelar de Itabira, Minas Gerais.

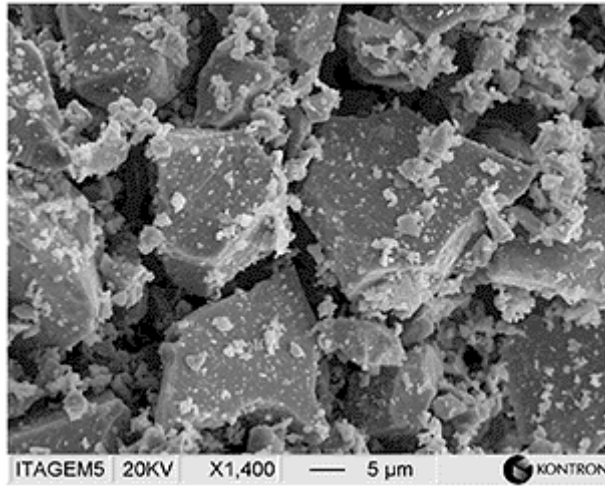


Figura 4 - Foto ao MEV de cristais lamelares de hematita de Itabira, Minas Gerais.

2. Estrutura Cristalina

A hematita (do grego: *haima* = sangue) é o principal mineral minério das jazidas de ferro. É isoestrutural com o coríndon. A cela unitária é hexagonal, com parâmetros de $a = 0.5034\text{nm}$ e de $c = 1.3752\text{ nm}$ (Blake et al., 1966), com seis fórmulas mínimas por cela unitária. A hematita também pode ser indexada no sistema romboédrico, cuja cela unitária seria $a(\text{rh}) = 0.5427$ e $\alpha = 55.3^\circ$, com duas fórmulas mínimas por cela unitária (Cornell & Schwertmann, 1996). O arranjo dos cátions produz pares de octaedros de $\text{Fe}(\text{O})_6$, cada um compartilhando suas arestas com três octaedros vizinhos, no mesmo plano, e uma com um octaedro, em um plano adjacente ([Figura 5](#)).

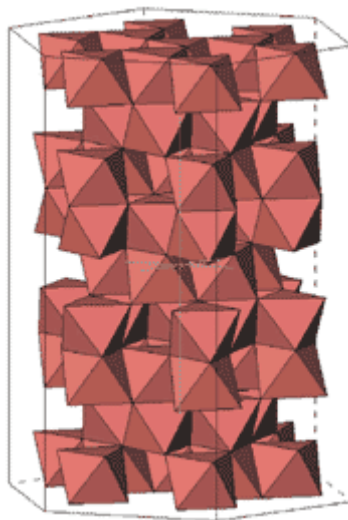


Figura 5 - Estrutura da hematita; arranjo octaédrico.

3. Condições e preparação das amostras

Minerais com hábitos na forma de agregados lamelares, como a hematita, apresentam fortes efeitos de textura na difração de raios x, sendo que tais efeitos são mais acentuados na reflexão (006), como observado nos difratogramas da hematita de Cumberland ([Figura 1](#)) e da hematita de Itabira ([Figura 3](#)). Conseqüentemente, as intensidades das reflexões observadas levam a cálculos errados dos dados cristalográficos. Para se obterem intensidades exatas dos picos unitários, deve ser realizado um procedimento estatístico relacionado ao tamanho das partículas. Os seguintes métodos foram examinados, no contexto desse trabalho, para se estabelecer:

- (a) A redução dos efeitos de textura pela variação no tempo de moagem.
- (b) A utilização de diferentes métodos de moagem (planar, disco rotatório, gral de ágata) para reduzir o tamanho da partícula.
- (c) O uso de diferentes métodos de preparação (frontal, lateral e *back*) para reduzir o efeito de orientação preferencial das partículas. Nesse trabalho, serão utilizados os termos *front loading*, *side loading* e *back loading*.
- (d) O uso de diferentes tempos de contagem, tubos de voltagem e intensidades de corrente, no difratômetro de raios x.
- (e) O uso de várias fontes de radiação para reduzir o efeito de fluorescência das amostras ricas em Fe.
- (f) A utilização de medições múltiplas da mesma amostra com diferentes formas de preparação.
- (g) A melhoria na estatística de partícula com redução dos efeitos de textura através da alternância dos testes.

Todos esses fatores influenciam nas intensidades, individualmente e no conjunto, das reflexões presentes no difratograma de raios x ([Figura 6](#)). Dessa forma, uma das questões principais foi encontrar uma relação ideal entre a granulometria (tamanho das partículas) e a forma dos grãos, após a moagem, sem agregados lamelares e fases amorfas. A [Figura 6](#) ilustra a dependência dos fatores FWHM (*Full Width at Half Maximum*), intensidade e área do pico com a duração da moagem. Os parâmetros foram calculados com o programa WINFIT (Krumm, 1999), disponível na internet (<http://www.geol.uni-erlangen.de/html/software/soft.html>). As intensidades relativas foram usadas para evitar a influência das condições instrumentais ou falhas durante a preparação. Com o aumento na duração da moagem, as intensidades e as áreas dos picos diminuem exponencialmente, enquanto o fator FWHM aumenta. Devido ao baixo número de análises (6 medidas), os gráficos registrados têm de ser considerados apenas como *trend lines* e, por essa razão, não foi indicada uma equação da curva. O uso da radiação CuK α leva a níveis de *background* elevados devido à fluorescência. Assim, foi avaliada a utilização da radiação FeK α ou de um monocromador secundário, cujos gráficos comparativos estão apresentados nas [Figuras 7](#) e [8](#). Trabalhos adicionais ainda estão em andamento.

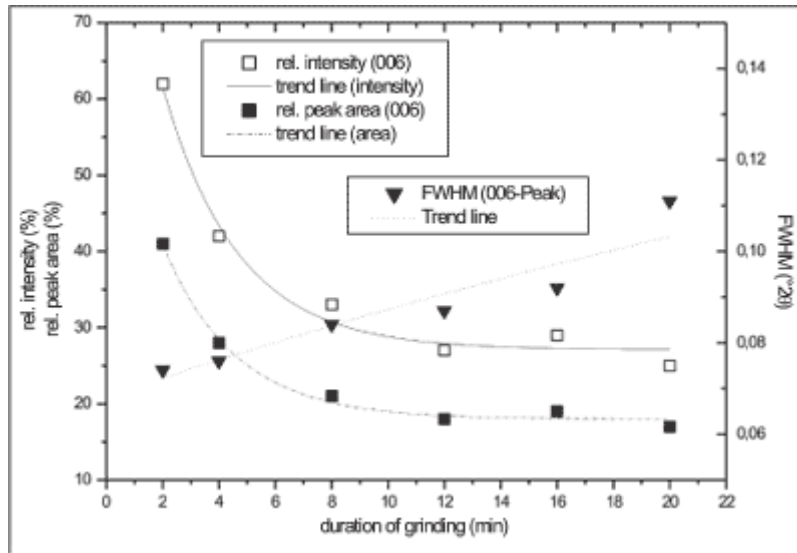


Figura 6 - Dependência dos fatores FWHM, intensidade relativa e área relativa do pico com a duração da moagem.

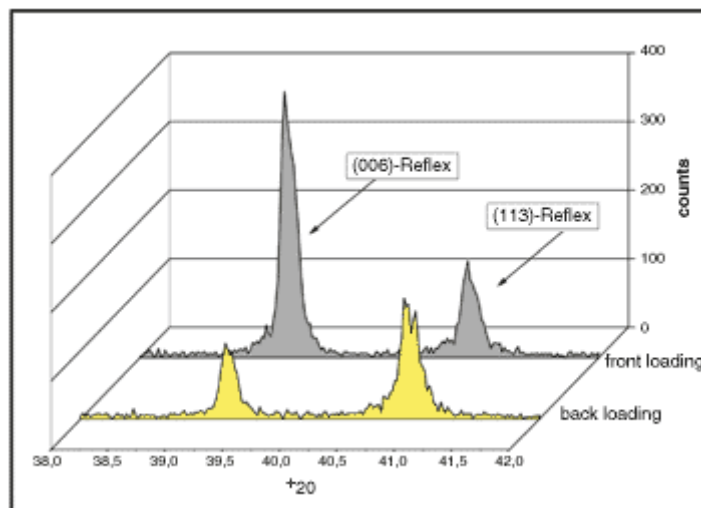


Figura 7 - Comparação entre os métodos de preenchimento frontal (front loading) e lateral (side loading), utilizando tubo de Cu e monocromador. Amostra de hematita de Itabira, Minas Gerais.

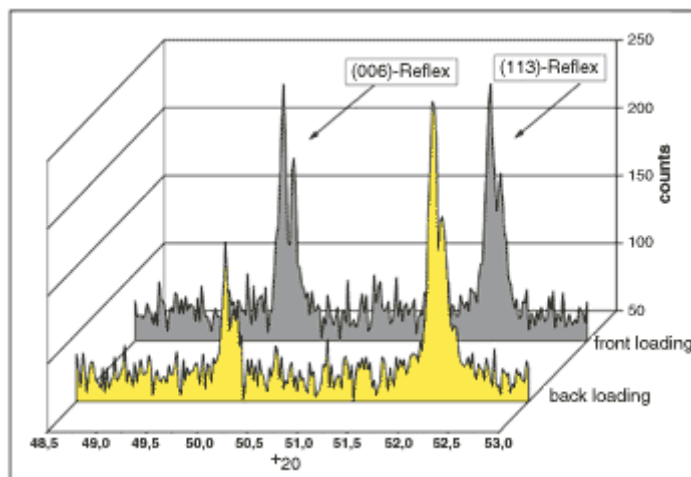


Figura 8 - Comparação entre os métodos de preenchimento frontal (front loading) e lateral (side loading), utilizando tubo de Fe, sem monocromador. Amostra de hematita de Itabira, Minas Gerais.

4. Quantificação

Um modelo de quantificação desenvolvido em diferentes misturas físicas conhecidas foi aplicado a minérios de ferro naturais. Durante as primeiras análises, foi realizado um refinamento com misturas de duas fases (hematita, quartzo) e três fases (hematita, magnetita, goethita). Os resultados para a mistura com três fases estão apresentados na [Tabela 1](#) e na [Figura 9](#).

Tabela 1 - Resultados da quantificação de três fases.

Mistura	Hematita (75%)	Magnetita (10%)	Goethita (15%)
Quantificação 1	75.0	10.1	14.9
Quantificação 2	74.3	10.1	15.6
Quantificação 3	75.6	9.8	14.6
Quantificação 4	74.4	10.5	15.1
Média	74.8	10.1	15.1
Desvio-Padrão	0.6	0.3	0.4
R		11.7 a 13.08	
Rwp		24.9 a 26.7	

R = error intensities observed / calculated (%) Rwp = weighted error (%)

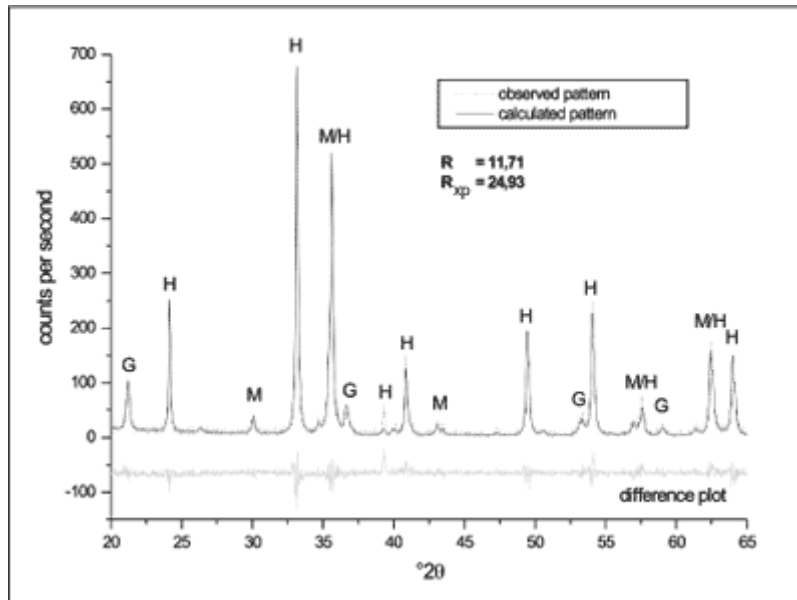


Figura 9 - Padrões observados e calculados de uma mistura 75(74.3)% hematita (H) + 15(15.6)% goethita (G) + 10(10.1)% magnetita (M), (2 θ Cu Ka). R = error intensities observed / calculated (%). Rwp = weighted error (%).

A mistura com 75% de hematita (Itabira), 10% de magnetita e 15% de goethita foi preparada e analisada quatro vezes. O desvio-padrão relativo (DPR) - que depende da variedade de hematita - é de 0.8% para a hematita, 3.0% para a magnetita e 2.6% para a goethita. Misturas binárias de agregados radiais de hematita (Cumberland) e quartzo puderam ser calculadas com um DPR de 1%. Para uma quantificação da mesma mistura com agregados lamelares de hematita (Itabira), o DPR foi calculado em 2%. Os limites de determinação, para as fases unitárias, foram determinados em misturas binárias e o valor obtido foi de 2%. O limite de detecção foi calculado em 0.2%.

5. Conclusões

Em princípio, é possível fazer uma quantificação boa e confiável de minérios de ferro através do Método de Rietveld.

Os parâmetros ideais relacionados a tempo de moagem, métodos de preparação de amostras e condições do difratômetro de raios x têm de ser determinados para a preparação e análise antes de cada quantificação de cada minério de ferro particular.

Os limites de determinação para hematita, magnetita, goethita e quartzo foram calculados em 2% e os limites de detecção em 0.2%.

Referências bibliográficas

BISH, D.L., POST, J.E. Modern powder diffraction. *Reviews in Mineralogy*, Mineralogical Society of America, v.20. 369 p. [[Links](#)]

BLAKE, R.L. et al. Refinement of the hematite structure. *Amer. Mineral.* n. 51, p.123-129, 1966. [[Links](#)]

CORNELL, R.M., SCHWERTMANN, U. *The iron oxides*. VCH, Weinheim: 1996. 573p. [[Links](#)]

GÖSKE, J., SCHUCKMANN, W.K., COSTA, M.L., PÖLAMANN, H., ANGÉLIC, R.S. Determinação quantitativa por difração de raios x de caulinita e quartzo em caulins da Amazônia. In: COSTA, M.L., ANGEÁLICA, R.S., Contribuições à Geologia da Amazônia. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 5. Belém:1997. p. 397-422. [[Links](#)]

KRUMM, S. The Erlangen geological and mineralogical software collection. *Computers & Geosciences*, n. 25, p.489-499, 1999. [[Links](#)]

RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, n.2, p.65-71, 1969. [[Links](#)]

Artigo recebido em 04/03/2002 e aprovado em 29/05/2002.

Todo o conteúdo deste periódico, exceto onde está identificado, está licenciado sob uma Licença Creative Commons

Escola de Minas

Rua Carlos Walter Marinho Campos, 57 - Vila Itacolomy
35400-000 Ouro Preto MG - Brazil
Tel: (55 31) 3551-4730/3559-7408



editor@rem.com.br