

ANÁLISE MINERALÓGICA DE DIVERSOS TIPOS DE MINÉRIO DE FERRO DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO ATRAVÉS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X ¹

Flávio de Castro Dutra²
Geraldo Magela da Costa³

Resumo

A quantificação mineralógica de minério de ferro por microscopia óptica de luz refletida é bastante utilizada na indústria mineral. As informações obtidas são fundamentais para a tomada de decisões referentes aos processos de beneficiamento e aglomeração. Embora as observações em microscopia óptica sejam fundamentais para a determinação das morfologias e tipos de associações mineralógicas presentes nas amostras, a quantificação das fases presentes apresenta desvios significativos. Estes desvios são devidos a diversos fatores tais como preparação da amostra, identificação das fases, contagem dos grãos, densidades e outros. Um outro inconveniente é o longo tempo de análise, de cerca de 2h por amostra. Este artigo apresenta novos resultados relativos à determinação das fases presentes em minérios de ferro (goethita, magnetita, martita e hematitas com cristais de baixa porosidade) através de uma combinação de análises químicas e difração de raios X. Diversas amostras de minério de ferro do Quadrilátero Ferrífero foram analisadas por microscopia óptica, espectroscopia Mössbauer, análise química e difração por raios-X. Curvas de calibração com comportamentos lineares foram obtidas usando-se as áreas do pico de difração e as quantidades de goethita obtidas através da espectroscopia Mössbauer e microscopia óptica. Além disso, a largura integral do pico da hematita aumenta linearmente com o aumento da quantidade de martita (correlação obtida para amostras de uma mesma região), permitindo, assim, uma estimativa dos teores de martita e hematitas com cristais de baixa porosidade. Esta metodologia tem um potencial de aplicação promissor, tendo em vista que poderá ser totalmente instrumental, possibilitando a padronização e a maior confiabilidade dos resultados e conseqüentemente a redução do tempo e custo de análise.

Palavras-chave: Minério de ferro; Mineralogia; Quantificação; Difração de raios-x.

MINERALOGICAL ANALYSIS BY X-RAY DIFFRACTION OF IRON ORES FROM THE “QUADRILÁTERO FERRÍFERO”

Abstract

The mineralogical quantification of iron ores is usually carried out by estimation of the areas of a certain number of grains seen under a reflected-light optical microscope. The obtained information is of fundamental importance in order to make decisions related to the industrial processes. The morphologies and types of mineralogical associations can be easily seen in the microscope, but the quantification of all phases is affected by errors as large as 30%. These errors are caused, among others, by problems during the preparation and polishing of the samples, visual identification and counting of the different phases, unknown density for martite. Another inconvenient is the time of about two hours which is spent to analyze one sample. In this paper we present new results about the determination of the mineralogical phases (goethite, magnetite, martite and hematite) present in iron ores by the combination of chemical analyses and x-ray diffraction results. Several samples from the Quadrilátero Ferrífero were analyzed by optical microscopy, Mössbauer spectroscopy, chemical analyzes and X-ray diffraction. Calibration curves with linear behavior were obtained using the integrated intensities of the diffraction peak and the amounts of goethite determined by Mössbauer spectroscopy and optical microscopy. Furthermore, the integral width of the hematite peak increases linearly with the increase of the amount of martite (for samples from the same region). Thus, the amounts of martite and hematite in an unknown sample can be obtained by interpolation. This methodology is very promising because it can replace the traditional optical microscopy method, with main advantages with respect to precision and cost of analysis.

Key words: Iron ore; Mineralogical; Quantification; X-ray diffraction.

¹ Contribuição técnica ao XXXVII Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 18 a 21 de setembro de 2007, Salvador - BA, Brasil.

² Engenheiro Metalurgista, M.Sc., Cia. Vale do Rio Doce

³ Professor, Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto – MG.

1 INTRODUÇÃO

A determinação quantitativa (ou semiquantitativa) dos teores das fases presentes em minérios de ferro é realizada rotineiramente através da microscopia ótica.⁽¹⁾ Esta técnica requer a preparação de uma pastilha feita pelo embutimento da amostra em uma resina, com posterior polimento. A quantificação ocorre pela contagem de centenas de partículas e conversão das percentagens volumétricas em percentagens em massa usando-se as densidades de cada fase. Esta técnica apresenta consideráveis desvantagens, sendo a principal delas o tempo de cerca de duas horas para a realização de uma análise.⁽²⁾ Além disso, é consenso, entre os usuários, que existem várias possíveis fontes de erros, os quais podem atingir valores superiores a 30%.^(3,4) Finalmente, é relevante ressaltar a inexistência de uma outra técnica que possa ser usada para a comparação dos teores de martita e hematitas, de modo que a existência de erros sistemáticos não pode ser excluída.

A possibilidade do uso da difração de raios-X para quantificar as fases mineralógicas, e inclusive separar os teores de martita e hematita, foi relatada recentemente por Costa, Resende e Toríbio.⁽³⁾ Estes autores propuseram um método combinando os resultados das análises químicas com curvas de calibração obtidas para amostras previamente caracterizadas por diversas técnicas experimentais.

Nesta contribuição, os resultados obtidos com o método acima mencionado para amostras de diferentes minas são relatados. Além disso, construíram-se curvas de calibração para a determinação dos teores de martita e hematita usando-se misturas em diferentes proporções de duas amostras contendo essencialmente estas fases mineralógicas.

2 EXPERIMENTAL

As análises mineralógicas foram feitas com um microscópio de luz refletida marca Leica DMPL. Cerca de 500 partículas foram identificadas e contadas, e as percentagens volumétricas foram transformadas em percentagens em massa usando-se as densidades teóricas de cada mineral.⁽¹⁾ Os espectros Mössbauer foram obtidos em um espectrômetro convencional e analisados com sextetos simétricos, a partir dos quais as áreas relativas foram determinadas. Os difratogramas dos pós foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD 6000 equipado com tubo de ferro e monocromador de grafite. As varreduras foram feitas em duplicatas com velocidade de 0,5°/min. As intensidades integradas e larguras dos picos foram obtidas através do ajuste com uma função de Pearson após a subtração do background e do $K\alpha_2$.⁽⁵⁾

Quinze amostras contendo diferentes teores de goethita foram utilizadas para a construção das curvas de calibração. Uma amostra contendo essencialmente hematita (Ad1) e outra contendo alta participação de martita (Mq1) foram misturadas em diferentes proporções em massa para o estudo da separação da martita e hematita por difração de raios-X.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra a correlação entre as áreas dos picos de difração de raios-X e os teores de goethita obtidos através da espectroscopia Mössbauer (Figura 1a) e microscopia ótica (Figura 1b). Em ambos os casos esta correlação é linear, mas a

dispersão dos pontos experimentais é muito menor no caso dos teores determinados pela espectroscopia Mössbauer. Desta forma, os resultados reportados previamente por Costa, Resende e Toríbio⁽³⁾ foram confirmados, e, portanto a determinação do teor de goethita por difração de raios-X é exequível.

Observou-se também uma variação na largura do pico de difração da goethita, sugerindo a existência de pelo menos dois tipos deste mineral. Infelizmente, os dados da microscopia ótica, relativos aos teores de goethita compacta e goethita terrosa têm uma enorme incerteza, e nenhuma correlação entre a largura do pico de difração e o teor de goethita terrosa pode ser estabelecida. Um outro dado derivado das medidas de difração se refere ao tamanho do cristalito da goethita, e em algumas amostras este tamanho é da ordem de 200 Angstroms.

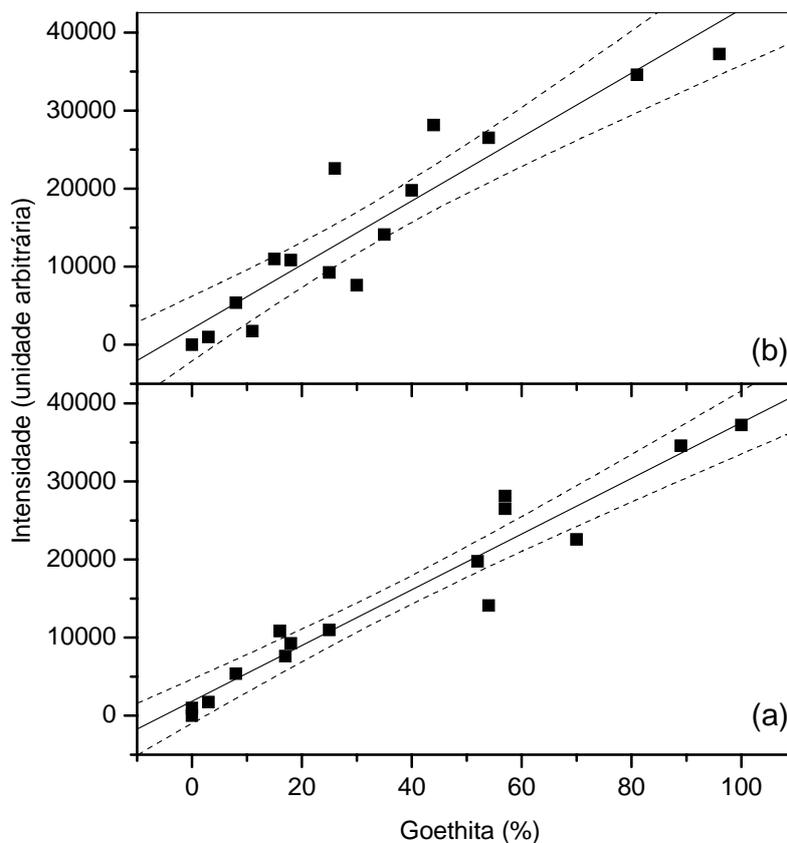


Figura 1. Correlação entre a área do pico de difração e os teores de goethita obtidos através da espectroscopia Mössbauer (a) e microscopia ótica (b).

Os resultados das análises químicas das amostras Ad1 e Mq1 estão mostrados na Tabela 1. Misturas destas duas amostras foram feitas com teores em massa variando de 10%. De posse dos resultados de FeO, calculou-se o teor de magnetita, e por subtração do teor de ferro total, calculou-se o teor de hematita. Em nenhuma das duas amostras percebeu-se a ocorrência de goethita. Portanto, os dados da Tabela 2 mostram as percentagens de Hematita e magnetita calculadas com base nas proporções das misturas, além dos teores de magnetita e quartzo.

Tabela 1. Análises químicas (%) das amostras de especularita (Ad1) e martita (e Mq1).

Amostra	Fe	FeO	SiO ₂	P	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO
Ad1	65,0	0,17	7,15	0,009	0,28	0,083	0,005	0,010
Mq1	68,0	4,29	0,85	0,025	1,14	0,040	0,010	0,11

Tabela 2. Composição das misturas das amostras de hematita (Ad1) e martita (Mq1). He = Hematita; Mart = martita; Mt = magnetita e Q = quartzo.

Nome	He	Mart	Mt	Q
ANMA1	92	0	0,5	7
ANMA2	83	8	1,9	6
ANMA3	74	17	3,2	6
ANMA4	64	25	4,6	5
ANMA5	55	33	5,8	5
ANMA6	46	42	7,3	4
ANMA7	37	50	8,6	3
ANMA8	28	58	10	3
ANMA9	18	66	11	2
ANMA10	9	75	13	2
ANMA11	0	83	14	1

A correlação existente entre o teor de hematita e a largura à meia altura do pico de difração está mostrada na Figura 2. Observa-se uma excelente correção linear ($r = 0.96$, $n = 11$), comprovando os resultados anteriormente relatados por da Costa et al. (2002) para amostras de origens diferentes daquelas envolvidas neste estudo. A construção deste gráfico com amostras bem caracterizadas permite, portanto, a estimativa dos teores relativos de hematita e de martita de uma amostra desconhecida a partir da medida da largura do pico de difração.

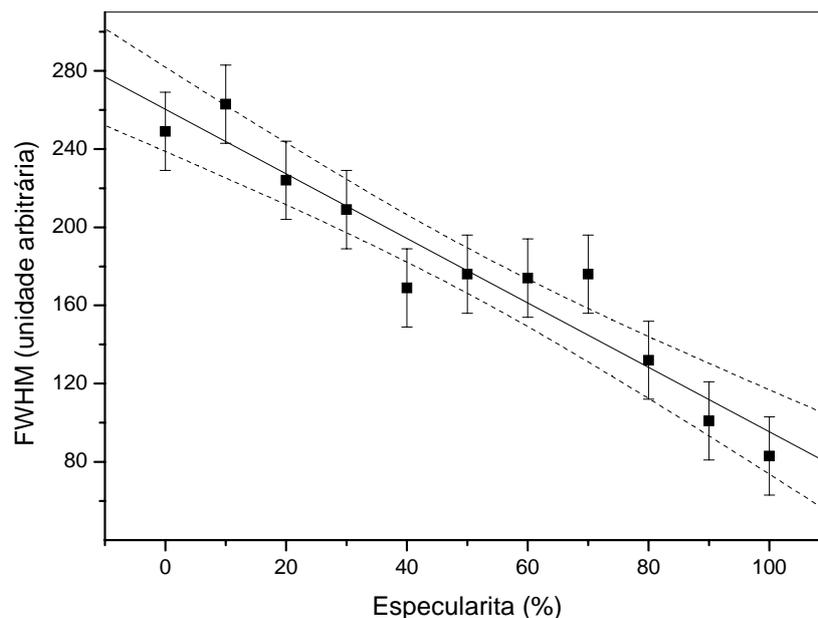


Figura 2. Correlação entre o teor de hematitas e a largura à meia altura do pico de difração.

4 CONCLUSÕES

A determinação dos teores de goethita, hematita e martita por difração de raios-X é viável tecnicamente e pode ser realizada em aproximadamente 15 minutos. Os resultados sugerem que os teores de hematita e martita podem ser estimados com uma incerteza de aproximadamente 10%. Esta metodologia tem um potencial de aplicação promissor, tendo em vista que poderá ser totalmente instrumental, possibilitando a padronização e a maior confiabilidade dos resultados e conseqüentemente a redução do tempo e custo de análise.

Agradecimentos

À equipe do Centro Tecnológico da CVRD pela preparação e análise mineralógica das amostras.

Este trabalho foi parcialmente financiado pela Fapemig e CNPq.

REFERÊNCIAS

- 1 FERREIRA, C.M., Anais do Workshop em Geologia e Estratigrafia de Minério de Ferro, SBG Bol. n.12, p.374, 1993.
- 2 COSTA, G. M., RESENDE, V. G., TORIBIO, Norberto Magno. Quantitative phase analysis of iron ore concentrates. Revista da Escola de Minas, v.55, p.263 - 266, 2002.
- 3 SÁ, K.G., Toríbio N.M., da Costa G.M., Vieira C.B., Caracterização mineralógica de minérios de ferro: um estudo comparativo. Anais II Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro, ABM, p.33-43, 1999.
- 4 TORIBIO, Norberto Magno, da COSTA, G. M., SÁ, Kessel Godinho de, VIEIRA, Claudio Batista. A comparative study of iron ore concentrates by Mossbauer spectroscopy and optical microscopy. Hyperfine Interactions. , v.134, p.187 - 191, 2001.
- 5 JENKINS R. and Snyder R.L., Introduction to X-ray Powder Diffractometry. John Wiley & Sons, Inc., 1996, 403 p.