

# ANÁLISE MINERALÓGICA DE MINÉRIO DE FERRO POR ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA<sup>1</sup>

Ana Cláudia Carioca<sup>2</sup>  
Geraldo Magela da Costa<sup>3</sup>  
Vidal Barrón<sup>4</sup>  
Jose Torrent<sup>4</sup>  
Cesar Mendonça Ferreira<sup>5</sup>

## Resumo

Este trabalho teve como foco o desenvolvimento de uma metodologia para quantificar os minerais presentes em minérios de ferro utilizando-se a espectrofotometria de reflectância difusa. Amostras selecionadas variaram amplamente nas concentrações de hematita (como especularita e martita), goethita, magnetita e quartzo, e foram coletadas nas minas do Quadrilátero Ferrífero e na região de Carajás. As concentrações dos diferentes minerais foram estimadas a partir de uma combinação de métodos convencionais tais como análise química, difração de raios-X, espectroscopia Mössbauer, susceptibilidade magnética. Os dados espectrais de reflectância difusa nas regiões do visível, infravermelho próximo e infravermelho médio foram analisados por meios quimiométricos. A análise de correlação mineralógica apresentou resultados satisfatórios tendo parâmetros estatísticos, por exemplo, para a goethita [ $R^2 = 0,96$ ; erro padrão de validação (SEV) = 5,7%] e hematita ( $R^2 = 0,92$ ; SEV = 10,5%) e boas estimativas para o teor de ferro total ( $R^2 = 0,88$ ; SEV = 6,7%). Os resultados sugerem que a espectroscopia de reflectância difusa é uma ferramenta promissora, por se tratar de uma análise rápida (poucos segundos ou minutos) e de determinação simultânea de vários minerais presentes em minérios de ferro.

**Palavras-chave:** Reflectância difusa; Goethita; Hematita; Minério de ferro.

## MINERALOGICAL ANALYSIS OF IRON ORES BY DIFFUSE REFLECTANCE SPECTROSCOPY

### Abstract

The aim of this work was to develop a diffuse reflectance methodology for quantifying minerals in powdered iron ores, which is a key quality control requirement for these materials. Selected samples ranging widely in their concentrations of hematite (as specularite and martite), goethite, magnetite, and quartz were collected in mines from the Iron Quadrangle and also in the Carajás region. The concentrations of the different minerals were determined with a combination of conventional methods such as (chemical analysis, X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, light-reflected microscopy, and magnetic susceptibility). The mineralogical correlations presented statistical parameters that are acceptable, for example, for goethite  $R^2 = 0.96$ , standard error of validation SEV = 5.7%; for hematite  $R^2 = 0.92$ , SEV = 10.5%; and for total iron  $R^2 = 0.88$ , SEV = 6.7%. Our results suggest that diffuse reflectance spectroscopy is a promising tool for the simultaneous determination of minerals in iron ores within a few minutes only.

**Key words:** Diffuse reflectance; Goethite; Hematite; Iron ore.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao XXXVIII Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 22 a 26 de novembro de 2009, Ouro Preto – MG, Brasil.

<sup>2</sup> Estudante de Mestrado, UFOP, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mineral.

<sup>3</sup> Professor, Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto – MG

<sup>4</sup> Professor, Departamento de Ciências e Recursos Agrícolas e Florestais, Universidad de Córdoba, 14071 Córdoba, Espanha

<sup>5</sup> Professor, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto – MG

## 1 INTRODUÇÃO

As indústrias mineradoras e siderúrgicas realizam rotineiramente a quantificação das principais fases mineralógicas existentes nos minérios de ferro. A quantificação de quartzo, que é uma fase presente em todos os minérios, também é essencial para vários processos, em especial para a etapa de flotação.<sup>(1,2)</sup> Existem várias técnicas analíticas que são utilizadas para as análises mineralógicas e cada qual possui a suas especificidades e restrições.

A difração de raios-X é amplamente utilizada para a identificação de minerais, mas raramente é utilizada para a quantificação porque os efeitos de textura, estresse e o tamanho do cristal, entre outros fatores, podem afetar as intensidades dos picos.<sup>(3)</sup> O método de Rietveld pode ser usado para quantificar fases cristalinas, mas o procedimento não é simples para amostras que apresentam efeitos texturais.<sup>(4,5)</sup> Entretanto, Costa, Resende e Toríbio<sup>(6)</sup> descreveram a possível quantificação de algumas fases mineralógicas pela combinação dos resultados da análise química e de difração de raios-X.

Outra técnica analítica adequada para o estudo dos óxidos de ferro e outras fases contendo ferro é a espectroscopia Mössbauer.<sup>(7)</sup> A identificação dos óxidos de ferro é baseada na comparação dos parâmetros hiperfinos derivados dos ajustes computacionais com os parâmetros listados na literatura de amostras bem caracterizadas. A quantificação é feita com base nas áreas relativas de cada sub-espectro. No entanto, geralmente são necessárias de 5-12 horas de medição por espectro, o que torna esta técnica não adequada para análises de rotina. Outra restrição é que os parâmetros hiperfino de martita e specularita são idênticos, o que impossibilita a quantificação destas fases.

A microscopia óptica é a técnica mais utilizada para quantificar os minerais presentes em minérios de ferro, com uma incerteza de cerca de 5-10%. A quantificação é feita por contagem de pelo menos 500 partículas e, em seguida, pela conversão da porcentagem volumétrica em porcentagem mássica utilizando a densidade média de cada fase.<sup>(8,9)</sup> No entanto, esta técnica requer várias horas para sua realização e seus resultados são dependentes da preparação das amostras, do operador, e das densidades dos minerais.

A espectroscopia de reflectância difusa tem sido muito utilizada para a identificação e quantificação de óxidos de ferro em solos e sedimentos.<sup>(10,11)</sup> A mineralogia dos solos é conhecida a partir das análises quimiométricas aplicadas aos espectros obtidos na região visível e na região do infravermelho próximo.<sup>(12-15)</sup> Nguyen, Janik e Raupach<sup>(16)</sup> realizaram estudos para avaliar a possibilidade de identificação de silicatos, óxidos/hidróxidos de ferro e alumínio na região do infravermelho médio. No entanto, para o nosso conhecimento, este processo ainda não foi aplicado para a quantificação de minerais em minérios de ferro. Portanto, este estudo foi realizado com o objetivo de investigar o uso de reflectância difusa para quantificar as principais fases presentes em diferentes minérios de ferro. Os resultados obtidos são muito promissores, como será demonstrado a seguir.

## 2 EXPERIMENTAL

As amostras de minérios de ferro contendo diferentes proporções de hematita, magnetita, goethita e ferro total foram obtidas em várias localidades do Brasil. A maioria delas foi recolhida nas minas do Quadrilátero Ferrífero, Minas

Gerais. Procedeu-se à separação granulométrica, sendo utilizada para as análises a faixa de granulometria menor que 0,150 mm. Os teores de ferro total foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica (modelo Perkin Elmer 3100). Os espectros Mössbauer foram coletados em temperatura ambiente com um espectrômetro convencional de 512 canais, na faixa de velocidade de -11 mm/s a 11 mm/s. A calibração foi obtida a partir do padrão  $\alpha$ -Fe. Os teores de cada fase mineralógica contendo ferro foram calculados com o uso das áreas relativas obtidas nos ajustes espectrais e os valores de ferro total obtidos por análise química. Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um aparelho Shimadzu XRD 6000 equipado com tubo de Fe e um monocromador de grafite. A microscopia de luz refletida (Leica, modelo MPS30), com uma ampliação de 200 vezes foi utilizada para a contagem das partículas. Pelo menos 500 partículas foram identificadas e contadas. As percentagens volumétricas foram convertidas em peso, utilizando as densidades médias de cada mineral.<sup>(9)</sup> As medidas de susceptibilidade magnética foram feitas em um equipamento Bartington MS-2B de dupla frequência (Bartington Instruments Ltd., Oxford, Reino Unido). A concentração de magnetita foi calculada usando um valor de susceptibilidade magnética de  $500 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$ .<sup>(17)</sup> Os espectros de reflectância difusa foram feitos utilizando o PTFE (politetrafluoretileno) como branco e padrão. Os espectros foram registrados em três diferentes equipamentos: 1) Espectrofotômetro Cary 5000 Vis-IR (Varian Inc., Palo Alto, CA) equipado com uma esfera de integração de 110 mm. Os valores de reflectância foram adquiridos no intervalo de 300 nm - 2.500 nm com intervalo de 0,5 nm. A parte visível do espectro foi utilizada para calcular os parâmetros de cor, ou seja, o tristímulus (X, Y e Z), utilizando as equações fornecidas por Wyszecki e Stiles<sup>(18)</sup> e, em seguida, os dados foram convertidos para a notação Munsell (Hue, valor e Chroma), e para o sistema CIE L\*a\*b\*, com o auxílio de um programa específico; 2) Espectrofotômetro portátil ASD Inc. LabSpec 5000 (Analytical Spectral Devices, Inc., Boulder, CO), equipado com três detectores dependentes do comprimento de onda, e uma sonda modelo A122374. O comprimento de onda trabalhado foi de 350 a 2500 nm em intervalos de 1 nm; 3) espectrofotômetro Tensor 27 MIR (Bruker, Ettlingen, Alemanha), equipado com uma semi-esfera de reflectância difusa Pike EasiDiff. Os dados espectrais foram coletados entre 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  (2.500 nm–50.000 nm) em intervalos de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Todo o espectro de reflectância foi utilizado para as análises quimiométricas após a transformação da porcentagem de reflectância para absorbância [ $\log_{10} (1/\text{Reflectância})$ ]. Análise de componentes principais (PCA) usando o algoritmo NIPALS<sup>(19)</sup> e a análise de regressão dos mínimos quadrados parciais (PLSR),<sup>(20)</sup> tal como implementada no programa Unscrambler 9.02 (CAMO tecnologias, Inc, Woodbridge, NJ) foram utilizados para relacionar os espectros com a composição mineral. A calibração foi avaliada através do coeficiente de determinação,  $R^2$ , e do erro de calibração (SEC). O ensaio de validação foi feito usando-se um procedimento de validação cruzada, o que implica na remoção de cada amostra de todo o conjunto e o desenvolvimento de uma equação de calibração que estabelece com a previsão o valor da amostra removida. Neste caso, a avaliação do ajuste é dada pelo erro padrão de predição (SEV).<sup>(21)</sup>

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A mineralogia das amostras selecionadas para o estudo é bem diversificada, sendo a hematita a fase constituinte de maior proporção como mostrado na

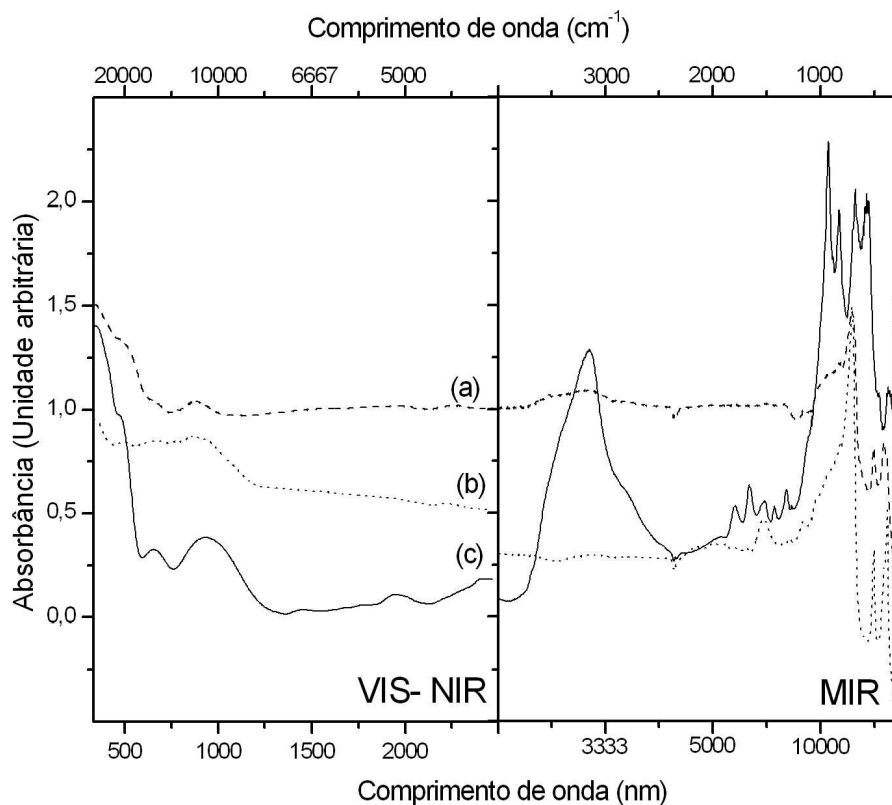
Tabela 1. A quantificação de hematita e goethita foi feita através da espectroscopia Mössbauer, enquanto que os dados para quartzo, especularita e martita foram obtidos pela microscopia ótica. A magnetita, que aparece em quantidade muito pequena, foi quantificada pelas medidas de suscetibilidade magnética.

**Tabela 1:** Composição mineralógica (%) das amostras de minério de ferro

	Média	d <sup>a</sup>	Máximo	Mínimo
Hematita	58.6	23.7	97.3	0.0
Especularita	37.3	25.9	92.0	0.0
Martita	24.1	21.2	83.0	0.0
Goethita	12.9	17.9	86.3	0.0
Quartzo	21.2	18.4	93.9	1.0
Magnetita	3.3	9.8	76.0	0.04
Ferro total	51.5	12.9	68.8	4.1

<sup>a</sup> Desvio padrão.

Os espectros nas regiões do visível e infravermelho da especularita, martita e goethita são mostrados na Figura 1. Observa-se que existem diferenças significativas tanto nas posições quanto nas intensidades das bandas, o que possibilita a identificação destas fases mineralógicas.



**Figura 1:** Curva de reflectância difusa de especularita (a), martita (b) e goethita (c).

A partir dos dados na região do espectro visível calculou-se as cores das amostras, que variou da tonalidade de cinza para amarelo e vermelho. Para o sistema Munsell o valor de Hue variou de H = 10R para 10YR, a variação do Value é de V=3,11 a V=5,12, mas no valor de Chroma a variação foi maior, a partir de C= 0,06 a 5,68 (Figura 2). As amostras que contêm um teor elevado de especularita, com brilho metálico intenso, apresentaram valores mais baixos de Chroma, com a

coloração em cinza. Por outro lado notou-se um aumento no valor de Chroma quando também ocorre um aumento nas concentrações de martita e/ou goethita.

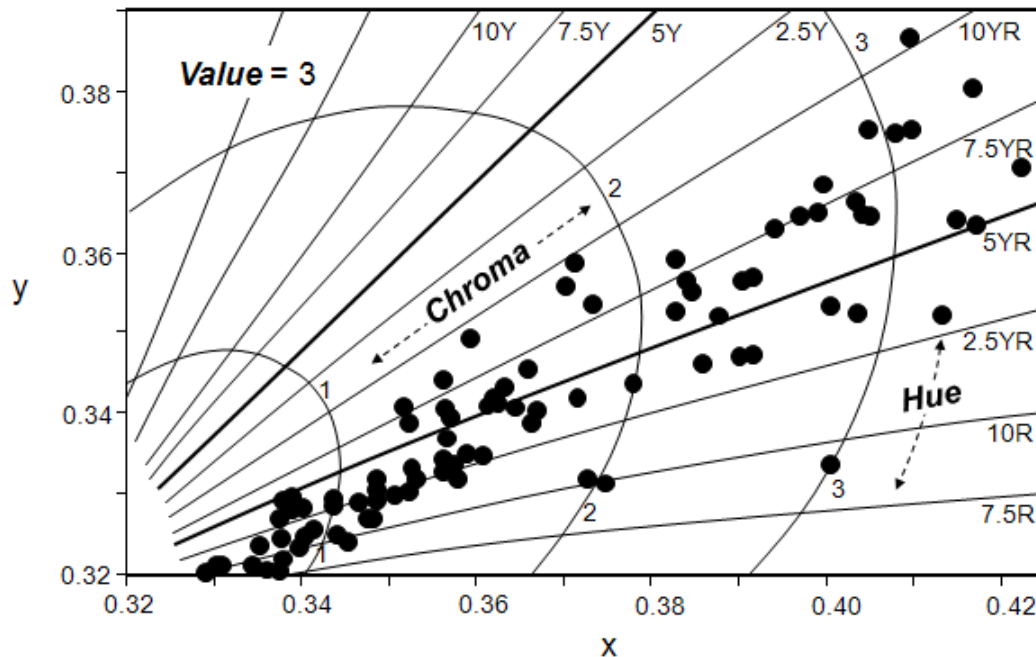
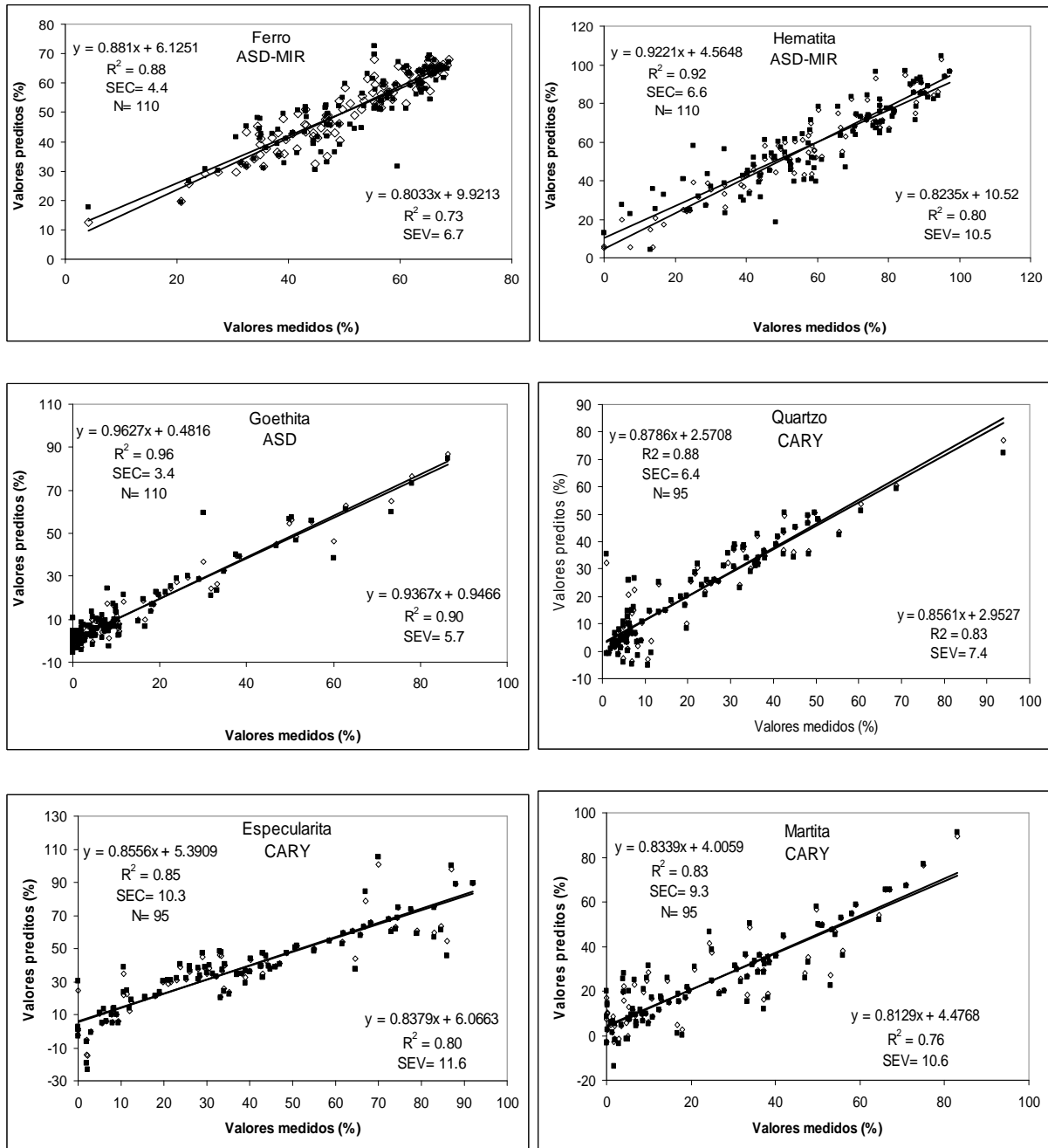


Figura 2: Coordenadas de cromaticidade para as amostras de minérios de ferro.

Através da quantificação dos minerais presentes nas amostras medidas por outras técnicas (dados não espectrais) e das curvas de reflectância (dados espectrais), obtêm-se uma curva de calibração onde estão relacionados os valores medidos e os valores preditos para o conjunto de amostras. Na Tabela 2 estão correlacionados os valores de  $R^2$  de calibração ( $R^2_C$ ) e  $R^2$  de validação ( $R^2_V$ ) e seus respectivos erros, obtidos dos cálculos quimiométricos realizados para diferentes comprimentos de onda, diferentes fases mineralógicas e diferentes equipamentos. As melhores correlações encontradas foram as obtidas no equipamento Tensor 27 (MIR) que para a goethita resultou em um  $R^2_C = 0.96$ . Este fato pode ser explicado pela existência de alguns picos de absorção estreitos e mais bem definidos na região do MIR, ao contrário dos equipamentos ASD e CARY que apresentam bandas mais largas de absorção.<sup>(11)</sup> Na região em que os óxidos de ferro têm uma resposta espectral constituída por bandas largas, a maior resolução é obtida com o aparelho CARY 5000 equipado com uma esfera de reflectância, em comparação com o equipamento portátil ASD. Entretanto, o ASD forneceu melhores correlações e apresenta uma grande vantagem em relação ao aparato CARY 5000: por se tratar de um equipamento portátil, as análises podem ser realizadas in situ, diretamente no campo e com uma maior rapidez. As correlações mais significativas encontradas no estudo para o ferro, hematita, goethita, quartzo, especularita e a martita estão mostradas na Figura 3.

**Tabela 2:** Relação dos parâmetros estatísticos obtidos nas análises quimiométricas

ASD						CARY					
Componente	$\lambda$ (nm)	$R^2_c$	SEC	$R^2_v$	SEV	Componente	$\lambda$ (nm)	$R^2_c$	SEC	$R^2_v$	SEV
Fe	350-800	0,83	5,3	0,59	8,4	Fe	329-800	0,76	6,3	0,63	8
	350-2500	0,84	5,2	0,62	8,1		329-2500	0,79	5,9	0,7	7,1
Hematita	350-800	0,75	11,8	0,51	16,8	Hematita	329-800	0,8	10,5	0,44	22,4
	350-2500	0,85	9,1	0,63	14,5		329-2500	0,83	9,8	0,73	12,3
Goethita	350-800	0,93	4,8	0,80	8,0	Goethita	329-800	0,89	6,0	0,84	7,1
	350-2500	0,96	3,4	0,90	5,7		329-2500	0,94	4,5	0,87	6,6
Magnetita	350-800	0,45	7,2	0,04	11,2	Magnetita	329-800	0,5	6,9	0,05	17
	350-2500	0,84	3,4	0,59	6,2		329-2500	0,77	4,7	0,61	6
MIR						Especcularita	329-800	0,85	10,3	0,80	11,6
Fe	2500-40000	0,88	4,3	0,72	6,9	Martita	329-800	0,83	9,3	0,76	10,6
Hematita	2500-40000	0,9	7,4	0,72	12,6	Quartzo	329-800	0,88	6,4	0,83	7,4
Goethita	2500-40000	0,93	4,6	0,64	10,7	CARY/MIR					
Magnetita	2500-40000	0,76	4,8	0,33	8,9	Fe	329-40000	0,87	4,5	0,75	6,5
ASD/MIR						Hematita	329-40000	0,91	6,9	0,81	10,2
Fe	350-40000	0,88	4,4	0,73	6,7	Goethita	329-40000	0,93	4,6	0,77	8,5
Hematita	350-40000	0,92	6,6	0,8	10,5	Magnetita	329-40000	0,84	3,9	0,65	5,8
Goethita	350-40000	0,94	4,4	0,75	8,9						
Magnetita	350-40000	0,85	3,7	0,64	5,9						



**Figura 3:** Representação gráfica das correlações para ferro, hematita, goethita, quartzo, especularita e martita.

## 4 CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho mostram que a técnica de espectroscopia de reflectância difusa fornece resultados satisfatórios para a identificação e quantificação de minerais em minérios de ferro. Os equipamentos utilizados para quantificação mineral na região do visível e infravermelho próximo apresentam correlações similares. O espectrofotômetro portátil pode ser utilizado diretamente no campo, além de requerer um menor tempo de análise, da ordem de poucos segundos. Não se observou diferenças significativas quando as análises quimiométricas foram realizadas com apenas parte ou com todo o espectro. Todos os minerais estudados apresentaram correlações acima de 80%, sendo que a goethita apresentou a melhor correlação (96%).

## Agradecimentos

Este trabalho foi parcialmente financiado pela Fapemig e CNPq (Brasil) e pelo Ministério de Educação e Ciências da Espanha, Projeto AGL2006-10927 e fundos FEDER.

## REFERÊNCIAS

- 1 Santos L.D. and Brandão P.R.G., Morphological varieties of goethite in iron ores from Minas Gerais, Brazil. *Minerals Engineering*, 2003, 16, 1285-1289.
- 2 Santos L.D., Brandão P.R.G. and Sampaio D.A., Mineralogical and morphological characterization of iron ore types from Minas Gerais, Brazil - influences on the specific surface area of concentrates. *Minerals and Metallurgical Processing*, 2005, 22, 116- 120.
- 3 JENKINS R. and Snyder R.L., *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. John Wiley & Sons, Inc., 1996, 403p.
- 4 Rietveld, H.M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 1969, 2, 65-71.
- 5 Pöllmann, U.K. and Angélica, R.S., O refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. *Revista da Escola de Minas*, 2002, 55, 111-114.
- 6 Costa, G. M., Resende, V. G. and Toríbio, N.M., Quantitative phase analysis of iron ore concentrates. *Revista da Escola de Minas*, 2002, 55, 263-266.
- 7 Bancroft, G.M., *Mössbauer Spectroscopy. An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists*, 1973, John Wiley & Sons, New York.
- 8 Donskoi E., Suthers S.P., Fradd S.B., Young J.M., Campbell J.J., Raynlyn T.D. and Clout J.M.F., Utilization of optical image analysis and automatic texture classification for iron ore particle characterization. *Minerals Engineering*, 2007, 20, 461-471.
- 9 Ferreira, C.M., Método de caracterização tecnológica de minério – Diretrizes para aplicação a minérios de ferro dos tipos “sinter feed” e “pellet feed”. *Anais do Workshop em Geologia e Estratigrafia de Minério de Ferro, SBG Bol.* 1993,12, 374-375.
- 10 Torrent, J. and Barrón, V., Laboratory Measurement of Soil Color: Theory and Practice. In J.M. Bigham and E.J. Ciolkosz (ed.) *Soil Color SSSA Special Publication Number 31* Madison, 1993, pp. 21-33.
- 11 Torrent, J. and Barrón, V., Diffuse Reflectance Spectroscopy. In *Methods of Soil Analysis Part 5. Mineralogical Methods*. Ed. A.L. Ulery and L.R. Drees. Soil Science Society of America, SSSA Book Series no. 5, 2008, pp. 367–387.
- 12 Ben-Dor, E., and Banin, A., Diffuse reflectance spectra of smectite minerals in the near infrared and their relationship to chemical composition. *Sciences Geologiques Bulletin*, 1990, 43, 117-128.
- 13 Reeves III, J.B., McCarty, G.W. and Meisinger, J.J., Near infrared reflectance spectroscopy for the analysis of agricultural soils. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 1999, 7, 179–193.
- 14 Malley, D. F., Martin, P. D. and Ben-Dor, E., Application in analysis of soils. In: *Near-Infrared Spectroscopy in Agriculture*, ed. C.A. Roberts, J. Workman and J.B. Reeves. Soil Science Society of America, Madison, WI, 2004, pp. 729–784.
- 15 Viscarra-Rossel, R.A., Walvoort, D.J.J., McBratney, A.B., Janik, L.J. and Skjemstad, J.O., Visible, near-infrared, mid-infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma*, 2006, 131, 59–75.
- 16 Nguyen, T.T., Janik, L.J., Raupach, M., 1991. Diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy in soil studies. *Australian Journal of Soil Research* 29, 49 – 67.
- 17 Dearing, J., *Environmental Magnetic Susceptibility: using Bartington MS2 System*, 1999, Chi Publishing. Kenilworth.



- 18 Wyszecski, G. and Stiles, W.S., *Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae*. 2nd ed. 1982, John Wiley & Sons, New York.
- 19 Martens, H. and Næs, T.. *Multivariate calibration*, 1989, John Wiley and Sons, Chichester.
- 20 Geladi, P. and Kowalski, B.R.,. Partial least-squares regression: a tutorial. *Analytica Chimica Acta*, 1986,185, 1–17.
- 21 Shenk, J.S. and Westerhaus, M.O., Calibration the ISI way. In: *Near Infrared Spectroscopy: The Future Wave*, ed. A.M.C. Davies and P.C. Williams. NIR Publications, Chichester, UK, 1996, pp. 198–202.