

# QUANTIFICAÇÃO DE FASES DE UM MINÉRIO DE FERRO UTILIZANDO DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E REFINAMENTO DE RIETVELD\*

*Diego Henrique Fonteles Dias<sup>1</sup>  
Jeferson Leandro Klug<sup>2</sup>  
Janaina Gonçalves Maria da Silvia Machado<sup>3</sup>  
Miguel Angelo da Gama Bentes<sup>4</sup>  
Graciele Dornelas de Sousa Moreira<sup>5</sup>*

## Resumo

A caracterização de minérios de ferro é de grande importância para sua aplicação na produção do sinter siderúrgico. A obtenção de informações sobre as propriedades cristalográficas, identificação e quantificação de fases presente no minério e tamanho de cristalito são informações que podem ser valiosas quando se deseja compor uma mistura que irá ser sinterizada. Nesse trabalho foi utilizado difração de Raios-X e refinamento de Rietveld para caracterizar um minério de ferro que é utilizado para compor a mistura da planta de sinterização de uma siderúrgica brasileira. Com esse estudo foi possível identificar e quantificar as fases presentes no material. Também foi possível identificar as estruturas cristalográficas de cada fase e seus parâmetros de rede. Essas informações podem ser utilizadas para entender melhor o comportamento desse minério de ferro durante o processo de sinterização e assim prever com maior segurança as propriedades do sinter que será originado com uma mistura que contenha esse material. Assim será mostrado nesse trabalho que a aplicação de difração de Raios-X e refinamento dos dados pelo método Rietveld se mostra uma ferramenta bastante útil e rápida para colher informações importantes dos minérios de ferro utilizados nas siderúrgicas brasileiras.

**Palavras-chave:** Difração de Raios-X, Caracterização de Minério de Ferro, Refinamento Rietveld.

## QUANTIFICATION OF PHASES OF AN IRON ORE USING X-RAY DIFFRACTION AND REFINEMENT TECHNIQUE RIETVELD

### Abstract

The characterization of iron ores is of great importance for their application in the production of the iron ore sinter. Obtaining information on the crystallographic properties, identification and quantification of phases present in the ore and crystallite size are information that can be valuable when it is desired to compose a mixture that will be sintered. In this work, X-ray diffraction and Rietveld's refinement were used to characterize an iron ore that is used to compose the sintering plant mixture of a Brazilian steel mill. With this study it was possible to identify and quantify the phases present in the material. It was also possible to identify the crystallographic structures of each phase and its network parameters. This information can be used to better understand the behavior of this iron ore during the sintering process and thus to predict with greater certainty the properties of the sinter that will originate with a mixture containing that material. Thus, it will be shown in this work that the application of X-ray diffraction and refinement of the data by the Rietveld method is a very useful tool and quick to gather important information of iron ores used in Brazilian steel mills..

\* Contribuição técnica ao 48º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas e 6º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, parte integrante da ABM Week, realizada de 02 a 04 de outubro de 2018, São Paulo, SP, Brasil.

**Keywords:** X-Ray Diffraction, Characterization of Iron Ore, Rietveld's Refinement.

- <sup>1</sup> *Graduado em Engenharia Metalúrgica – UFC. Mestrando em Engenharia e Ciências dos Materiais UFC, Fortaleza, Ceará, Brasil .*
- <sup>2</sup> *Professor Doutor, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, UFC, Fortaleza, Ceará, Brasil.*
- <sup>3</sup> *Professora Doutora, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, UFC, Fortaleza, Ceará, Brasil*
- <sup>4</sup> *M.Sc em Metalurgia Extrativa. Gerente de P&D, Fortaleza, Ceará Brasil.*
- <sup>5</sup> *Analista de Gestão de Risco Operacional, CSP, Fortaleza, Ceará, Brasil.*

## 1 INTRODUÇÃO

As plantas de sinterização utilizam finos de minérios de ferro para compor suas misturas que serão sinterizadas. Esses minérios constituem a principal fonte de carga metálica do sinter siderúrgico que será formado nesse processo e conseqüentemente a principal fonte de carga metálica para a operação do alto-forno [1]. As características químicas e físicas dos minérios de ferro que são utilizados na sinterização estão diretamente relacionadas com as propriedades do sinter formado [2]. Logo a caracterização dos minérios de ferro é importante para obter informações valiosas sobre essas matérias-primas que poderão servi para entender melhor seu comportamento durante o processo de sinterização.

O uso da técnica de difração de Raio-X e a análise de dados pelo refinamento de Rietveld é bastante utilizada na ciência dos materiais para a determinação de características importantes para os estudos dos materiais analisados. O método de refinamento Rietveld é uma técnica desenvolvida pelo o cientista holandês H. M. Rietveld, para a utilização na caracterização de materiais cristalinos na forma de pó. No método de Rietveld, o refinamento é feito pela a aproximação por mínimos quadrados até que o melhor ajuste seja obtido entre o padrão de difração observado no equipamento e o calculado de acordo com as informações de um modelo que envolve estrutura cristalina, fatores instrumentais e características da amostra analisada até sua coincidência com o perfil medido experimentalmente [3].

Nesse trabalho foi utilizado difração de Raio-X e refinamento de Rietveld para caracterizar um minério de ferro que é utilizado para compor a mistura da planta de sinterização de uma siderúrgica brasileira. Com esse estudo foi possível identificar e quantificar as fases presentes no material. Também foi possível identificar as estruturas cristalográficas de cada fase e seus parâmetros de rede. Outro dado importante é o tamanho do cristalito e micro-deformações da rede. Essas informações podem ser utilizadas para entender melhor o comportamento desse minério de ferro durante o processo de sinterização e assim prever com maior segurança as propriedades do sinter que será originado com uma mistura que contenha esse material.

O Objetivo desse trabalho é mostrar que é possível caracterizar minérios de ferro de forma confiável e rápida através do uso de difração de Raio-x e refinamento de Rietveld. O refinamento realizado aqui foi possível colher informações de grande importância para o planejamento de uso do minério de ferro estudado. Com isso, evidencia-se a importância dessa ferramenta de análise para as siderúrgicas brasileiras.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1. MATERIAL DE TRABALHO

O minério de ferro utilizado nesse trabalho apresenta a composição química mostrada na Tabela 1. Essa análise química foi realizada por fluorescência de Raio-X quantitativa.

Tabela 1: Composição do Minério Estudado

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.560%
CaO	0.110%
MgO	0.087%
P	0.042%
S	0.007%
SiO <sub>2</sub>	2.390%
T-Fe	62.770%

### 2.2. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Para a adequação da amostra para o uso no Difratômetro de Raio-X foi necessário moer o minério de ferro em um moinho de bolas planetário. É necessário cuidado ao realizar essa atividade para que não haja contaminação da amostra devido a mau limpeza das painelas utilizadas nesse processo e também para que não haja uma redução granulometria excessiva. Para evitar este problema foi utilizado uma rotação de 350 rpm por 15 minutos para um peso de 1 grama de minério de ferro. O pó obtido necessita ter um aspecto uniforme para que seja utilizado no Difratômetro. Não foram utilizadas peneiras nesse processo.

### 2.3. DIFRATÔMETRO DE RAIOS-X UTILIZADO

As medidas de difração de Raio-X deste trabalho foram realizadas no difratômetro de Raio-X, *Panalytical X'Pert Pro MPD* de geometria Bragg-Brentano do Laboratório de Raio-X do departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, (UFC). Os padrão de difração de Raio-X serão obtidos no intervalo de  $2\theta$  e passo de 0,3 e  $\lambda(\text{Co})=1,789\text{Å}$ .

### 2.3. IDENTIFICAÇÃO DAS FASES

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi realizada com a utilização do software *X'Pert High Score Plus* e do catálogo *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*. As fases identificadas pelo software X'Pert High Plus para o minério de ferro analisado foram Óxido de Ferro (Hematita, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e Hidróxido de Ferro (Goetita, FeO(OH)). O código usado para conseguir a microficha no banco de dados da ICDD foram 064559 [4] para a hematita e 071809 [5] para a goetita.

A Figura 1 mostra as posições dos picos das fases identificadas e as posições dos picos da amostra analisada. Pode-se perceber que há alguns picos que não foram

satisfeitos com a seleção das duas fases e isso se explica pelo fato da amostra conter outros óxidos como visto na Tabela 1.7

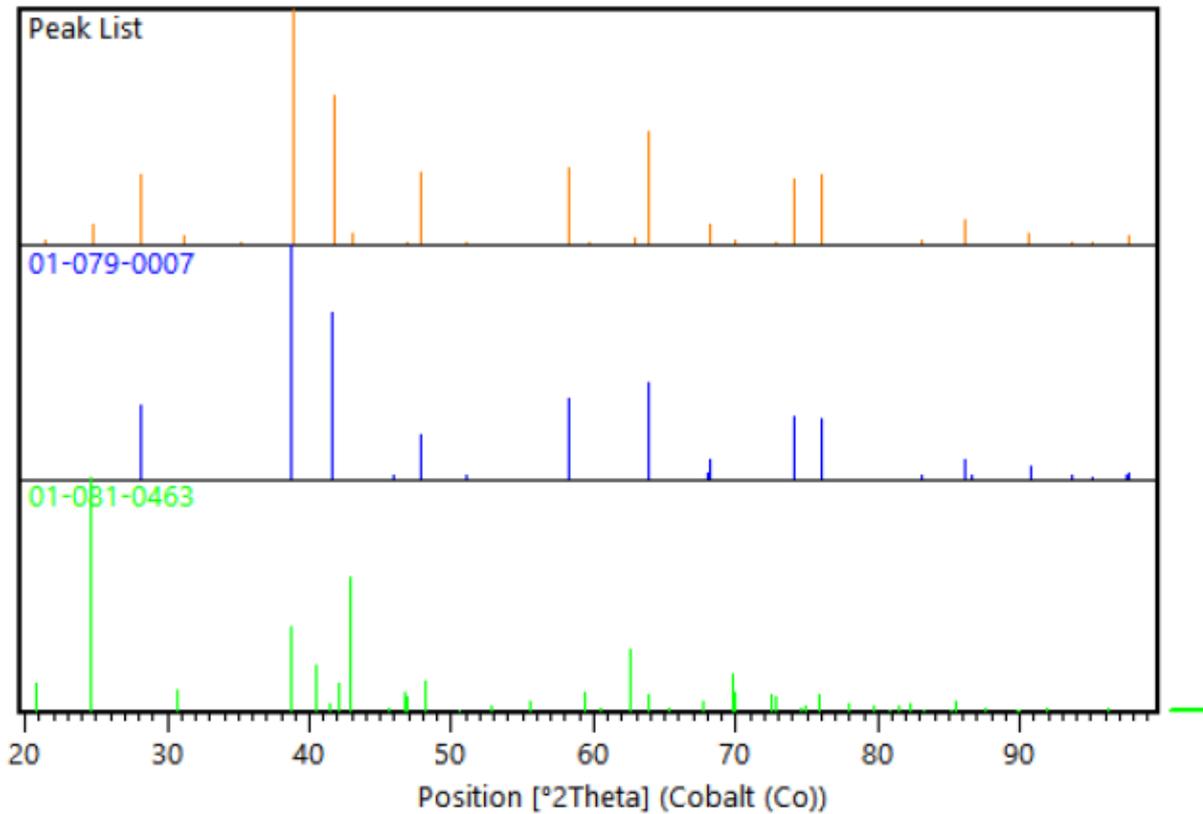


Figura 1: Identificação dos Picos de difração da amostra pelos códigos utilizados.

## 2.4. REFINAMENTO DE RIETVELD DAS FASES IDENTIFICADAS

O refinamento da estrutura cristalina foi realizado através do programa de refinamento GSAS. Antes de iniciar o refinamento das amostras é preciso realizar o refinamento da amostra padrão de  $\text{LaB}_6$  para obter os dados do equipamento.

A Figura 2 mostra o gráfico do resultado do refinamento do Raio-X para o minério de ferro analisado. Nessa figura pode-se observar a intensidade observada (pontos pretos), intensidade calculada (linha vermelha), *background* (linha verde) e a diferença entre a intensidade observada e a intensidade calculada (linha azul). Também é possível observar na tabela que acompanha a figura os dados do  $X^2$ ,  $wRp$  e  $Rp$  que são fatores de confiabilidade para o refinamento. Para um bom refinamento quanto o  $X^2$  necessita ser o mais próximo de 1 e o  $wRp$  e  $Rp$  os menores possíveis. Para esse refinamento esses dados estão dentro do aceitável. Outro ponto importante é verificar se os picos da intensidade calculada estão coincidindo com os picos da intensidade observada. Como pode-se ver pela Figura 2 há uma sobreposição muito boa entre esses dois indicativos.

As Tabelas 2 e 3 mostram os parâmetros de rede para as fases  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{FeO}(\text{OH})$  respectivamente. A quantificação das fases desse minério de ferro foram: Hematita 88,4% e a Goetita a 11,6% de porcentagem em massa.

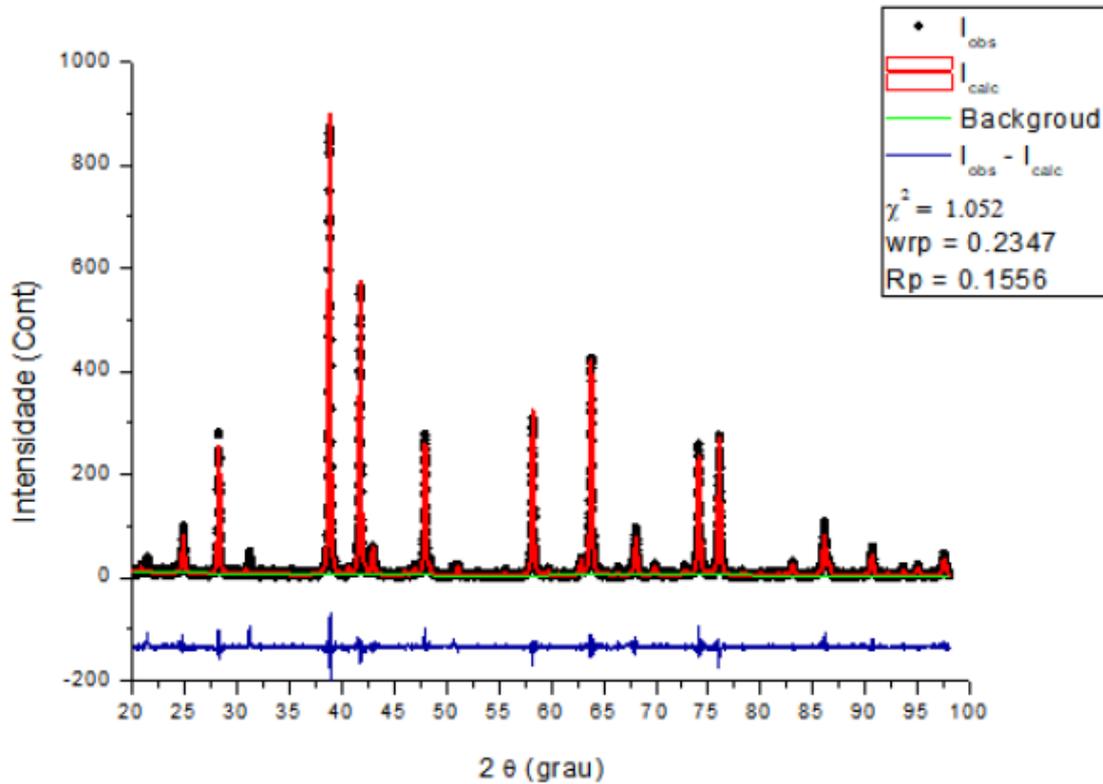


Figura 2: Resultado dos picos calculados pelo refinamento e os picos observados colhidos na análise de Raio-X.

Tabela 2: Dados cristalográficos para a fase Hematita presente no minério de ferro estudado.

Sistema Cristalino	Romboédrico
Grupo Espacial	R-3c
Número do Grupo Espacial	167
a (Å):	5.0285
b (Å):	5.0285
c (Å):	13.736
Alpha (°):	90
Beta (°):	90
Gamma (°):	120
Densidade(g/cm <sup>3</sup> ):	5.29
Volume da célula (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	300.79

Tabela 3: Dados cristalográficos para a fase Goetita presente no minério de ferro estudado.

Sistema Cristalino	Orthorhombic
Grupo Espacial	Pbnm
Número do Grupo Espacial	62
a (Å):	4.6158
b (Å):	9.9545
c (Å):	3.0233
Alpha (°):	90
Beta (°):	90
Gamma (°):	90
Densidade (g/cm <sup>3</sup> ):	4.25
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	138.91

### 3 CONCLUSÃO

A utilização da difração de Raio-X e do refinamento de Rietveld para a caracterização da amostra de minério de ferro se mostrou de muita relevância. A identificação das fases presentes no minério poderá ser usada para entender como esse minério aglomera e reage com os demais constituintes do sinter metalúrgico. Com o refinamento foi possível ter uma ideia quantitativa das fases presentes no minério em que 88,4% corresponde a Hematita e 11,6% a Goetita. Essa quantificação é muito importante, pois abre possibilidades para uma melhor mistura de sinter não observando apenas os óxidos presentes nos minérios de ferro, mas sim as fases e suas frações mássicas presentes.

O refinamento da amostra de minério de ferro se mostrou bastante satisfatória. Os indicativos de confiabilidade ficaram dentro do esperado e os picos calculados sobrepujaram aos picos medidos com uma boa aceitação. Houve alguns picos que não conseguiram ser encontrados e isso se deve pelo fato da amostra não ser formada apenas de óxidos de ferro. Logo outros óxidos podem ter sido identificados pelo Raio-X e a intensidade de seus picos terem aparecido no difratograma, porém suas parcelas são pequenas podendo ser ignoradas.

Por fim, a aplicação da técnica de difração de Raio-X junto com o método de refinamento de Rietveld é uma ótima ferramenta de caracterização de amostras de minérios de ferro para uso siderúrgico. Essa técnica é rápida de ser realizada e confiável trazendo agilidade na obtenção de dados sobre um minério estudado.

### Agradecimentos

Ao Laboratório de Raio-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará

Ao professor Doutor José Marcos Sasaki e ao aluno de doutorado Diego Felix Dias pelos ensinamentos passados.

Aos professores Doutores Jeferson Leandro Klug e a Janaina Gonçalves pela orientação.

## REFERÊNCIAS

- 1 C. B. Viera, E. Q. (2008). Dissertação de Mestrado: Fundamentos do Processo industrial de Sinterização do Minério de Ferro. Ouro Preto: DEMET - UFOP.
- 2 DAWSON, P. R. (1993). Research studies on sintering and sinter quality.
- 3 D. F. Dias (2015). Dissertação de Mestrado: Síntese e caracterizações de nanopartículas de FeCo/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com acoplamento magnético tipo exchange spring sintetizadas pelo método sol-gel proteico. Fortaleza: Departamento de Física – UFC
- 4 Tsirel'son, V.G., Antipin, M.Y., Strel'tsov, R.P., Ozerov, R.P., Struchkov, Y.T., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **298**, 1137, (1988)
- 5 Hazemann, J.L., Berar, J.F., Manceau, A., *Materials Science Forum*, **79**, 821, (1991)