

Determinação de FeO e Fe₂O₃^{total} em amostras de minério de ferro por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda

Determination of FeO and total Fe₂O₃ in iron ore samples by wavelength dispersive X-ray fluorescence

Lílian Irene Dias da Silva
Bolsista PCI, Química, D.Sc.

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Químico, D. Sc.

Resumo

Este trabalho buscou verificar a repetibilidade de obtenção de dados para quantificação de Fe (II) por FRX em relação ao trabalho anteriormente efetuado por Oliveira; Alcover Neto e Maia (2019). Diferentes materiais de referência certificados e amostras de minerais, concentrados e minérios de ferro foram analisados por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) nas condições instrumentais de rotina do laboratório de Fluorescência de Raios-X (FRX) do CETEM. As emissões FeK $\beta_{1,3}$ e FeK β_5 , respectivamente localizadas em 7,06 e 7,11 keV no espectro de FRX, foram avaliadas e correlacionadas com as frações mássicas de FeO e Fe₂O₃^{total}. Fraca correlação inversa ($R^2 = 0,3483$) foi encontrada entre as razões FeK β_5 /FeK $\beta_{1,3}$ e FeO/Fe₂O₃^{total}. No entanto, uma forte correlação inversa ($R^2 = 0,9786$) foi obtida entre as intensidades do pico referente à excitação FeK $\beta_{1,3}$ e as frações mássicas de FeO menores que 20%. O estudo terá continuidade utilizando um maior número de amostras e com a obtenção de espectros de melhor qualidade através da diminuição do passo do goniômetro e aumento do tempo de contagem por passo. A mineralogia das amostras por difração de raios-X será previamente avaliada quantitativamente.

Palavras-chave: FeO; WDXRF; minérios de ferro, minerais de ferro; concentrados de ferro.

Abstract

This work sought to verify the repeatability of obtaining data on Fe (II) quantification by XRF in relation to the work previously carried out by Oliveira; Alcover Neto and Maia (2019). Different certified reference materials and samples of iron minerals, concentrates and iron ores were analyzed by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF) under the routine instrumental conditions of CETEM's XRF laboratory. The emissions of FeK $\beta_{1,3}$ e FeK β_5 , respectively located at 7.06 and 7.11 keV in the XRF spectrum, were evaluated and correlated with the FeO and Fe₂O₃^{total} mass fractions. Weak inverse correlation ($R^2 = 0,3483$) was found between FeK β_5 /FeK $\beta_{1,3}$ and FeO/Fe₂O₃^{total} ratios. However, a strong inverse correlation ($R^2 = 0,9786$) was obtained between peak intensities for FeK $\beta_{1,3}$ excitation and FeO mass fractions lower than 20%. The study will continue using a larger number of samples and obtaining better quality WDXRF spectra by decreasing the goniometer step and increasing the counting time per step. The mineralogy of the samples by X-ray diffraction will also be previously quantitatively evaluated.

Key words: FeO; WDXRF; iron ores; iron minerals; iron concentrates.

1. Introdução

O Brasil é 2º maior produtor de minério de ferro do mundo, sendo responsável por 19% da produção. É superado apenas pela China que produz 21% desse minério. As maiores jazidas brasileiras estão em Minas Gerais, com 61,2% das reservas nacionais, Mato Grosso do Sul, com 28,1% e o Pará, com 10,4%. O país é o 5º em reserva mundial do minério, com 17 bilhões de toneladas, sendo que as reservas do país e da Austrália, apresentam o maior teor de ferro contido, da ordem de 60% (ANDRADE; CUNHA; VIEIRA, 1995).

Os principais minerais portadores de ferro no minério de ferro são goethita (FeOOH), hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4 ou $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$). Nos minérios de ferro brasileiros, a hematita é geralmente a fase predominante e a magnetita é o único que tem ferro ferroso em sua estrutura. Essa característica particular da magnetita permite que com a quantificação de Fe (II) na amostra, o mineral também possa ser quantificado, já que é relativamente comum esse mineral ser a única fase portadora de Fe (II) no minério.

A análise quantitativa das fases minerais constituintes de minérios de ferro é importante para avaliar a qualidade do mesmo e, principalmente, para controlar as misturas na produção de *sinter feed* (6,3 mm – 0,150 mm) de boa qualidade (TAKEHARA et al., 2009). Sendo assim, todo processo que torne mais rápidas e simples as análises químicas dos constituintes do minério tem sido avaliado. Um exemplo disso é a espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) que vem sendo empregada, com resultados muito satisfatórios, na análise dos principais constituintes do minério de ferro (Fe, Si, Mg, Ca, Mn, K, Na, Ti e P) em substituição ao método comumente utilizado de fusão alcalina seguido de análise por espectrometria de absorção atômica por chama (F AAS) e/ou por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente aplicado (ICP OES), bem mais demorado e laborioso.

Um estudo que viabilize determinar a fração mássica de Fe (II) em minérios de ferro por WDXRF tem a vantagem de ser muito mais rápido e menos laborioso do que sua determinação por titulometria, método convencionalmente utilizado para essa determinação. Embora o fato de que o estado de oxidação de um elemento na estrutura cristalina afete a posição e a intensidade de suas linhas características de emissão no espectro de raios X fosse conhecido desde as décadas de 50-60, somente no século XXI os pesquisadores Chubarov e Finkelshtein (2010) propuseram um método para a quantificação de Fe (II) em amostras geológicas por WDXRF.

Dos mais de 30 níveis de energia de transições possíveis na estrutura eletrônica do átomo de ferro (<http://www.nist.gov/pml/data/index.cfm>), apenas duas transições foram caracterizadas como passíveis de serem correlacionadas com o estado de oxidação do Fe por WDXRF. Albee and Chodos (1970) demonstraram em estudos de emissão de FRX gerados por excitação por feixe de elétrons em microsonda eletrônica que as intensidades das linhas de emissão $L\alpha_{1,2}$ and $L\beta$ são correlacionáveis à relação Fe(II)/Fe(III) presente na fase mineral analisada. Chubarov e Finkelshtein (2010, 2015) demonstraram que as emissões na transição $\text{FeK}\beta_5/\text{FeK}\beta_{1,3}$ são as mais adequadas para a correlação inversa da razão $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ em amostras de rochas ígneas. Esses autores observaram uma forte correlação inversa entre as intensidades de emissão das

transições K-M_{4,5} (linha FeKβ₅, E = 7,108 keV) / K-M_{2,3} (linha FeKβ_{1,3}, E = 7,058 keV) e a razão FeO/Fe₂O₃^{total}. Esses mesmos autores encontraram erros inferiores a 10% em amostras de materiais de referência certificados (MRC) de rochas ígneas contendo teores de FeO > 1,5%, semelhantes àqueles obtidos no método tradicional de quantificação de Fe (II) por titulometria. No entanto, ressaltaram que erros de mais de 50% foram obtidos em MRCs de rochas ígneas alcalinas. Por fim, eles propuseram a utilização do método para a classificação de rochas ultrabásicas, básicas, intermediárias e ácidas.

2. Objetivos

O objetivo geral desse trabalho é verificar a repetibilidade do trabalho realizado por Oliveira; Alcover Neto e Maia (2019) utilizando a técnica de WDFRX para a quantificação de Fe (II) uma vez que a repetibilidade é fundamental para qualquer estabelecimento de método analítico. A meta principal do trabalho é gerar dados úteis à quantificação de magnetita em amostras de minério de ferro e correlatas. O método de trabalho é o proposto nos estudos já realizados por Chubarov e Finkelshtein em suas publicações de 2010 e 2015. O princípio do método é baseado nas radiações emitidas por transições eletrônicas que ocorrem nas camadas K, que são observadas no espectro de FRX, especificamente nas intensidades das linhas de transição FeKβ₅ e FeKβ_{1,3} para determinação da concentração de FeO (II), baseada na boa correlação inversa obtida entre as relações FeKβ₅/FeKβ_{1,3} e FeO/Fe₂O₃^{total}.

3. Materiais e Métodos

O equipamento utilizado para as medições foi um espectrômetro de fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda (WDXRF), modelo Axios Max da PanAnalytical, com tubo de ródio com potência de 4 kW, operado nas condições padrão de rotina do laboratório de FRX do CETEM, com voltagem de 50 kV, corrente de 60 mA, passo do goniômetro de 0,05 graus 2θ e tempo de contagem por passo de 0,25 s. Um cristal de LiF (220) foi empregado como monocromador para captura das radiações de interesse do projeto.

Foram analisadas as emissões relativas às transições das linhas de excitação de FeKβ_{1,3} (E = 7.058 keV) característica da transição de linhas K-M_{2,3} e FeKβ₅ (E = 7.108 keV) característica da transição K-M_{4,5}. A tentativa de quantificação de Fe (II) foi efetuada utilizando as relações entre as intensidades das linhas FeKβ₅ e FeKβ_{1,3} e as frações mássicas de FeO e Fe₂O₃^{total}. Os dados obtidos no espectrômetro foram fornecidos em graus 2θ e convertidos para keV, unidade recomendada pela literatura para correlacionar as intensidades de emissão FeKβ₅ e FeKβ_{1,3} com as frações mássicas de FeO e Fe₂O₃^{total}.

Dois grupos de amostras foram utilizados: 1) materiais de referência certificados (MRC) de minério de ferro, hematita, siderita, rocha formadora de ferro e concentrados e 2) amostras de minério de ferro fornecidas por uma siderúrgica brasileira, que foram analisadas por via úmida para a quantificação de Fe (II). As frações mássicas de FeO e Fe₂O₃ nos MRC e amostras são mostradas na Tabela 1. Todas as amostras foram preparadas para análise por prensagem utilizando ácido bórico como substrato.

Tabela 1. Amostras analisadas e seus respectivos valores de fração mássica de $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$, Fe_2O_3 , FeO e relação $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$.

Amostra	$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$	Fe_2O_3	FeO	$\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$
FER 1	75,86	49,88	23,34	0,31
FER 2	39,21	22,5	15,24	0,39
FER 3	44,50	29,4	13,63	0,31
FER 4	39,92	22,7	15,54	0,39
DC14003d	73,90	67,02	6,88	0,09
DC14006a	62,42	24,46	37,96	0,61
DC14038	62,42	24,46	37,96	0,61
DC14033	88,19	86,76	1,43	0,02
DC14013a	79,44	56,84	22,6	0,28
SX1128	93,68	93,54	0,14	0,00
SX1112	96,98	96,57	0,41	0,00
IMZ331	90,14	88,59	1,55	0,02
JK 28	91,43	89,01	2,42	0,03
JK 30	36,33	24,44	11,89	0,3
IMZ 321	92,85	66,91	25,94	0,28
Amostra-1*	80,70	80,42	0,28	0,00
Amostra-2*	81,40	80,68	0,72	0,01
Amostra-3*	80,20	78,50	1,70	0,02
Amostra-4*	82,40	80,36	2,04	0,02
Amostra-5*	81,10	79,04	2,06	0,03

Todos os valores foram obtidos dos respectivos certificados, exceto aqueles com asteriscos, que foram obtidos do laboratório de uma mineradora.

4. Resultados e Discussão

4.1. Conversão dos valores de 2θ para keV

Aplicamos a equação de conversão de 2θ para keV obtida no trabalho de Oliveira, Alcover Neto e Maia (2019), a partir dos dados fornecidos pelo equipamento e convertimos todos os ângulos 2θ em keV, uma vez que na literatura os gráficos são expressos em keV.

4.2. Espectros de FRX das emissões $\text{FeK}\beta_5$ e $\text{FeK}\beta_{1,3}$ e suas correlações com as frações mássicas de FeO e $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$

A Figura 1 mostra os espectros de FRX obtidos para as amostras estudadas na região de interesse, sendo o pico maior relativo ao pico de emissão $\text{FeK}\beta_{1,3}$ e no detalhe observa-se a região do pico de emissão $\text{FeK}\beta_5$, com baixa resolução.

Os picos de emissão $\text{FeK}\beta_{1,3}$ apresentaram boa resolução e suas intensidades e áreas mostraram correlações lineares positivas satisfatórias com a concentração de $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$, com coeficiente de correlação (R^2) igual a

0,8791 e 0,8786 respectivamente (Figura 2 A e B), comparáveis aos valores de R^2 obtidos no trabalho anterior (OLIVEIRA; ALCOVER NETO e MAIA, 2019), que foram 0,8923 e 0,8950 respectivamente.

Além dos picos relativos à emissão $FeK\beta_5$ não apresentarem boa resolução, as baixas contagens obtidas para esse pico dificultaram sua utilização nos cálculos de $FeK\beta_5/FeK\beta_{1,3}$ e sua correlação com $FeO/Fe_2O_3^{total}$ para a quantificação de Fe (II), conforme observado na Figura 3. O coeficiente de correlação (R^2) da referida curva com ajuste linear foi de 0,3483, enquanto no trabalho anterior foi 0,5609.

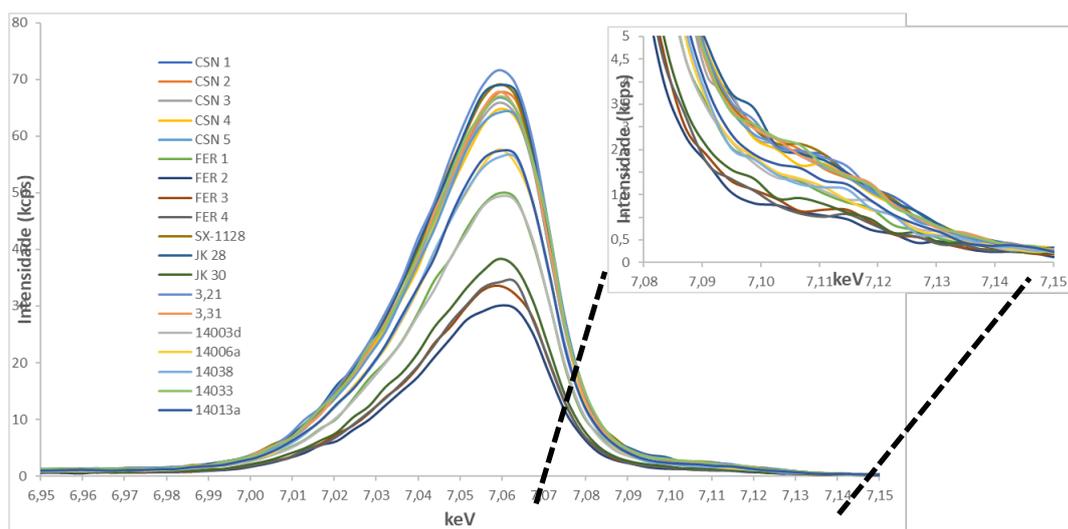


Figura 1. Picos de emissão das linhas $FeK\beta_{1,3}$ e emissão $FeK\beta_5$; no detalhe a região da emissão $FeK\beta_5$.

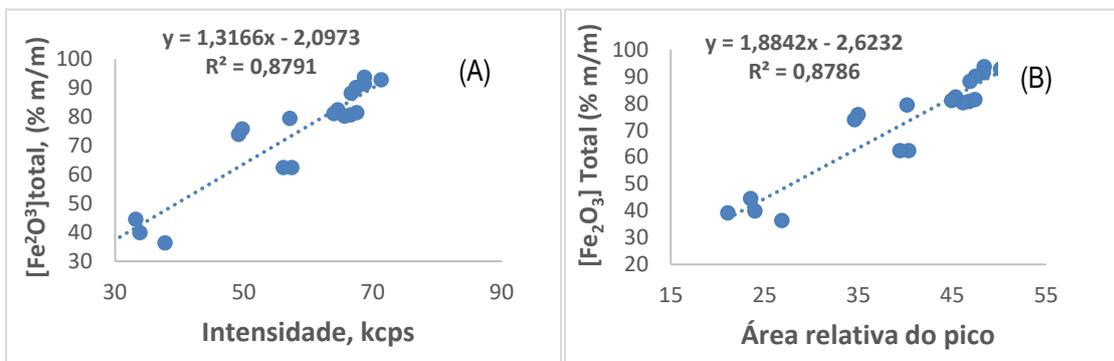


Figura 2. Correlações entre frações mássicas de $Fe_2O_3^{total}$ (%) e intensidade (A) e área do pico de emissão $FeK\beta_{1,3}$ (B).

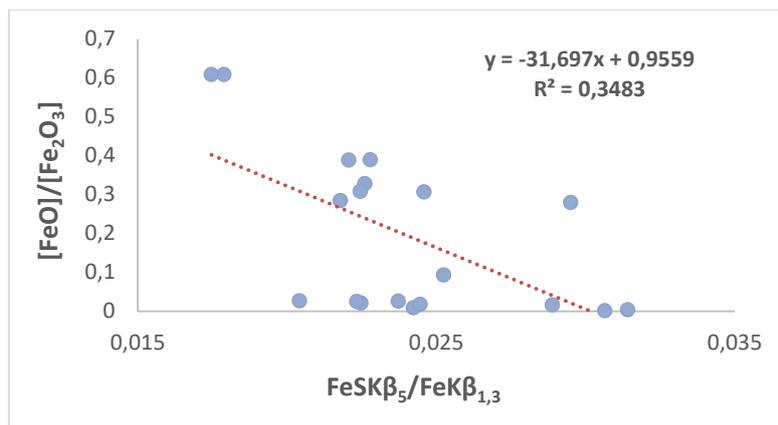


Figura 3. Correlação entre $\text{FeK}\beta_5/\text{FeK}\beta_{1,3}$ e $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ das amostras estudadas.

Forte correlação ($R^2 = 0,9786$) entre as intensidades de emissão da linha $\text{FeK}\beta_{1,3}$ e as frações mássicas de FeO foi obtida para as amostras contendo frações mássicas de FeO inferiores à 20% (Figura 4A). A Figura 4B mostra a correlação entre FeO e $\text{FeK}\beta_{1,3}$ quando todas as amostras são consideradas. Nesse caso, o ajuste linear da curva apresentou fraca correlação linear ($R^2 = 0,1008$). Os resultados foram comparáveis com o trabalho anterior (0,9721 e 0,1401, respectivamente).

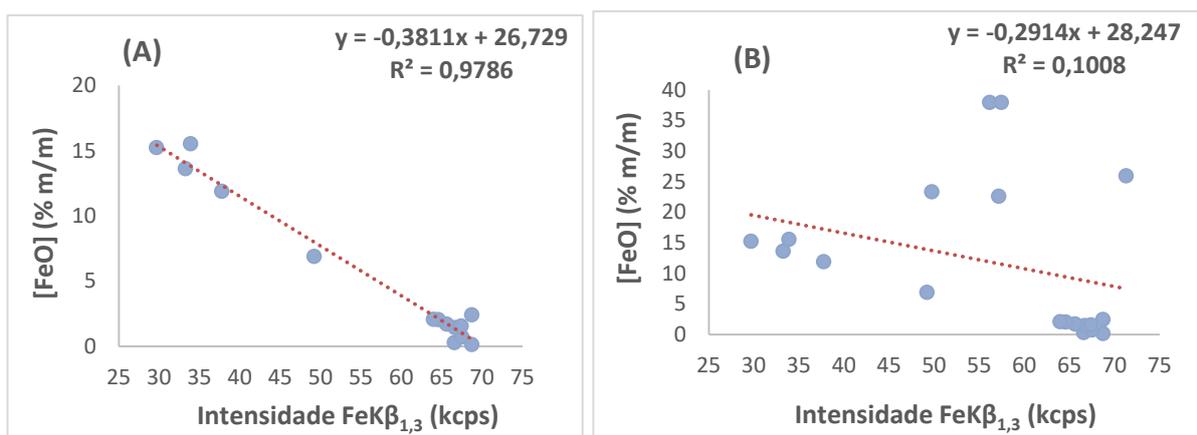


Figura 4. Correlação entre fração mássica de FeO (%) e intensidade da emissão $\text{FeK}\beta_{1,3}$: (A) amostras com frações mássicas menores que 20%; (B) todas as amostras estudadas.

De maneira geral a reprodutibilidade dos dados obtidos no trabalho de Oliveira, Alcover Neto e Maia (2019) foi satisfatória. Para a continuação do trabalho pretende-se obter espectros de FRX com maior qualidade, isto é, com melhor resolução, e com as seguintes modificações: goniômetro com passos da ordem de $0,01\ 2\theta$ e tempo de contagens da ordem de 10 s por passo, bem como uma avaliação quantitativa prévia da mineralogia das amostras por difração de raios-X (DRX) pelo método Rietveld. Em termos de universo amostral pretende-se aumentar o número das mesmas com utilização de amostras com teores de Fe_2O_3 total e FeO já determinados em laboratórios de mineradoras, além de utilizar padrões/reagentes puros de FeO e Fe_2O_3 .

5. Conclusões

Os dados obtidos nesse trabalho foram concordantes com os dados obtidos por Oliveira; Alcover Neto e Maia (2019) no trabalho realizado anteriormente no laboratório de FRX do CETEM, embora com algumas correlações inferiores. Esse estudo se baseou nos trabalhos realizados por Chubarov e Finkelshtein (2010, 2015). Os dados preliminares obtidos para as emissões $\text{FeK}\beta_{1,3}$ e $\text{FeK}\beta_5$, nas condições experimentais de rotina do laboratório de FRX do CETEM demonstraram boas perspectivas de obtenção de dados úteis para a determinação de Fe (II) em amostras de minérios de ferro e concentrados. A melhor correlação linear ($R^2 = 0,9786$) entre fração mássica de FeO (%) e as intensidades de emissão da linha $\text{FeK}\beta_{1,3}$ foi obtida para amostras com concentrações de FeO inferiores a 20%. Para a continuação do trabalho a proposta é obter espectros de FRX com maior qualidade, isto é, menores passos de 2θ e maiores tempos de contagens por passo, bem como uma avaliação quantitativa prévia da mineralogia das amostras por difração de raios-X (DRX), que possam fornecer dados mais adequados à quantificação de Fe (II) em amostras de minério de ferro, além de utilizar padrões de FeO e Fe_2O_3 puros.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida, ao CETEM pela infraestrutura para realização do trabalho, ao meu supervisor Dr. Arnaldo Alcover Neto e meus colegas da COAMI, especialmente ao Dr. Manuel C. Carneiro.

7. Referências Bibliográficas

ALBEE, A.L.; CHODOS, A.A. Semiquantitative Electron Microprobe Determination of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ in Oxides and Silicates and its Application to Petrologic Problems. **American Mineralogist**, Vol. 55, N° 3–4, p. 491-501, 1970.

ANDRADE, M. L. A.; CUNHA, L. M. S., VIEIRA, J. R. M. **O mercado mundial de minério de ferro e a inserção brasileira**. BNDES: Biblioteca Digital, 1995. Disponível em <http://www.bndes.gov.br>. Acesso em 24 out. 2022.

CHUBAROV, V.M.; FINKELSHEIN, A.L. X-Ray Fluorescence Determination of the $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{Total}}$ Ratio in Rocks. **Journal of Analytical Chemistry**, vol. 65, N° 6, p. 634-641, 2010.

CHUBAROV, V.M.; FINKELSHEIN, A.L. Determination of Divalent Iron Content in Igneous Rocks of Ultrabasic, Basic and Intermediate Compositions by a Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometric Method. **Spectrochimica Acta Part B**, vol. 107, p.110–114, 2015.

FINKELSHEIN, A.L.; CHUBAROV, V.M. X-Ray Fluorescence Determination of the $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$ Ratio in Igneous Rocks. **X-Ray Spectrometry**, vol. 39, p. 17-21, 2010.

TAKEHARA, L.; VASCOCELOS, M.A.Z.; HINRICH, R.; CUNHA, J.B.M.; CHEMALE, Jr., F. Phase Quantification in Iron Ore. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy** (Trans. Inst. Min. Metall. C), vol. 118, N° 3, p. 169-174, 2009.