

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

Determination of FeO and Fe₂O₃^{total} in iron ore samples by X-ray fluorescence spectrometry

Jaqueline Veloso de Oliveira
Bolsista PCI, Técnica em Química

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Geoquímico, D.Sc.

Lucas Barros Maia
Colaborador, Químico

Resumo

Diferentes materiais de referência certificados (MRCs) e amostras de minerais, concentrados e minérios de ferro foram analisados por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) nas condições instrumentais de rotina do laboratório de FRX do CETEM. As emissões $\text{FeK}\beta_5$ e $\text{FeK}\beta_{1,3}$, respectivamente localizadas em 7,06 e 7,1 keV no espectro de FRX foram avaliadas e correlacionadas com as frações mássicas de FeO e $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$. Fraca correlação inversa ($R^2 = -0,560$) foi encontrada entre as razões $\text{FeK}\beta_5/\text{FeK}\beta_{1,3}$ e $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$. No entanto, uma forte correlação inversa ($R^2 = -0,972$) foi obtida entre as intensidades do pico referente à excitação $\text{FeK}\beta_{1,3}$ 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 FRX de melhor qualidade através da diminuição do passo do goniômetro e aumento do tempo de contagem por passo. Também, a mineralogia das amostras estudadas será avaliada quantitativamente.

Palavras chave: FeO, FRX, minérios de ferro, minerais de ferro, concentrados de ferro.

Abstract

Different certified reference materials (MRCs) and samples of iron minerals, concentrates and ores were analyzed by X-ray fluorescence spectrometry (FRX) under the routine instrumental conditions of CETEM's FRX laboratory. $\text{FeK}\beta_5$ and $\text{FeK}\beta_{1,3}$ emissions, respectively located at 7.06 and 7.1 keV in the FRX spectrum were evaluated and correlated with the FeO and $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ mass fractions. Weak inverse correlation ($R^2 = -0.560$) was found between $\text{FeK}\beta_5 / \text{FeK}\beta_{1,3}$ and $\text{FeO} / \text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ ratios. However, a strong inverse correlation ($R^2 = -0.972$) was obtained between peak intensities for $\text{FeK}\beta_{1,3}$ excitation and FeO mass fractions lower than 20%. The study will continue using a larger number of samples and with obtaining better quality FRX spectra by decreasing the goniometer step and increasing the counting time per step. Also, the mineralogy of the studied samples will be quantitatively evaluated.

Keywords: FeO, FRX, iron ores, iron minerals, iron concentrates.

1. Introdução

A análise quantitativa de 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* de boa qualidade (TAKEHARA *et al*, 2009). 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. A quantificação de fases em minérios de ferro pode utilizar uma série de técnicas como microscopias ótica e eletrônica de varredura, difração de raios X quantitativa (Rietveld), espectroscopias Mössbauer e Raman e análises térmicas e químicas.

Dentre os três principais minerais portadores de ferro em minérios de ferro, a magnetita é o único que tem ferro ferroso na sua estrutura. Essa característica particular permite que com a quantificação de Fe(II) na amostra, a magnetita também possa ser quantificada, já que é relativamente comum, esse mineral ser a única fase portadora de Fe(II) no minério.

No caso da análise da amostra total (*bulk analyze*), a técnica convencionalmente utilizada para a quantificação de Fe(II) em amostras geológica é a titulometria. Entretanto, essa técnica é laboriosa e consome muito tempo do analista. 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 seja conhecido desde as décadas de 50-60, somente em 2010 foi proposto um método para a quantificação de Fe(II) em amostras de material geológico por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) (FINKELSHEIN and CHUBAROV, 2010; CHUBAROV and FINKELSHEIN, 2010).

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 FRX por dispersão de comprimento de onda (WD FRX). 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_{β} são correlacionáveis à relação Fe(II)/Fe(III) presente na fase mineral analisada. Trabalhando com WD FRX em amostra total, Finkelshtein e Chubarov (2010) e Chubarov e Finkelshtein (2010 e 2015) demonstraram que as emissões na transição $K\beta_5/K\beta_{1,3}$ 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 $\text{FeK}\beta_5$, $E = 7.108 \text{ keV}$) / $K-M_{2,3}$ (linha $\text{FeK}\beta_{1,3}$, $E = 7.058 \text{ keV}$) e a relação $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$. Estes 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.

Dentro desse contexto, o presente trabalho teve como objetivo aplicar o método desenvolvido pelos pesquisadores Chubarov e Finkelshtein em amostras de minério de ferro, buscando uma ferramenta a mais, porém rápida e precisa, para a quantificação de Fe(II) em amostras de minério de ferro e correlatas como por exemplo, *sinters* de minério de ferro. É importante ressaltar que este trabalho é o mesmo já apresentado na Jornada PCI 2019, tendo em vista a paralização dos trabalhos de laboratório no ano de 2020 causada pela pandemia do COVID-19.

2. Objetivos

O presente trabalho visa utilizar a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD FRX) para a quantificação de Fe(II), e gerar dados úteis à quantificação de magnetita em amostras de minério de ferro e correlatas. O método de trabalho foi baseado nos estudos já realizados por Chubarov e Finkelshtein, descrito nas 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 fluorescência de raios X, especificamente nas intensidades das linhas de transições $\text{FeK}\beta_5$ e $\text{FeK}\beta_{1,3}$ para determinação concentração de FeO(II), baseada na boa correlação negativa obtida entre as relações $\text{FeK}\beta_5/\text{FeK}\beta_{1,3}$ e $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$.

3. Material e Métodos

O equipamento utilizado para as medições foi um espectrômetro de fluorescência de raios X da PanAnalytical, modelo Axios Max com dispersão de comprimento de onda (WD) com tubo de ródio a 4 kW, operado nas condições padrões 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 de linhas de excitação de $\text{FeK}\beta_{1,3}$ ($E = 7.058 \text{ keV}$) característica da transição de linhas K– $M_{2,3}$ e $\text{FeK}\beta_5$ ($E = 7.108 \text{ keV}$) característica da transição K– $M_{4,5}$. A tentativa de quantificação de Fe(II) foi efetuada utilizando as relações entre as intensidades das linhas $\text{FeK}\beta_5$, $\text{FeK}\beta_{1,3}$ e as concentrações de FeO e $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$. Os dados obtidos no espectrômetro de FRX foram fornecidos pelo equipamento em graus 2θ e convertidos para keV, unidade recomendada pela literatura para correlacionar as intensidade de emissão $\text{FeK}\beta_5$ e $\text{FeK}\beta_{1,3}$ com as frações mássicas de FeO.

Dois grupos de amostras de minério de ferro foram utilizados: 1) materiais de referência certificados (MRC) de minérios de ferro e concentrados e 2) amostras de minério de ferro fornecidas por uma siderúrgica brasileira analisadas por via úmida para a quantificação de Fe(II). As frações mássicas de FeO e Fe_2O_3 nos MRCs 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
604-1	93,92	93,42	0,50	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

A Figura 1 apresenta a correlação inversa entre os valores de 2θ para keV. Apesar da correlação não ser linear na região total analisada pelo cristal LiF 220, a região de interesse (6,90 a 7,15 keV) apresenta uma forte correlação inversa linear ($y = -13,012x + 168,01$ e coeficiente de determinação (R^2) de 0,999).

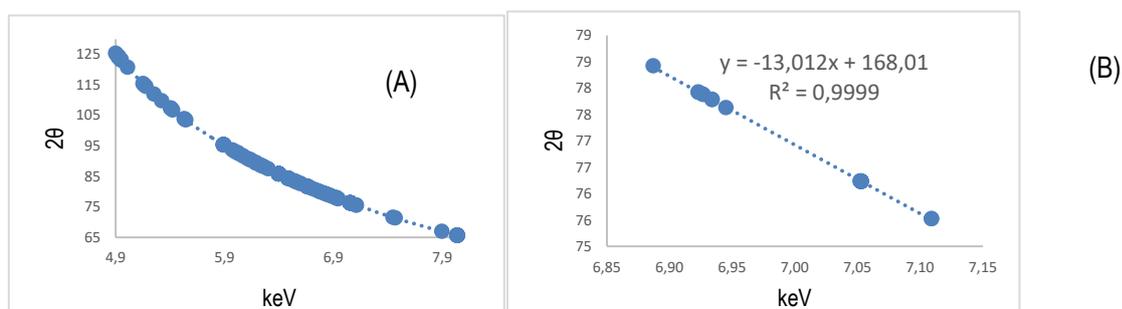


Figura 1. Correlação entre valores de 2θ e keV para toda a região coberta pelo cristal LiF 220 (A) e para a região de interesse do projeto (B).

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 2 (A e B) mostra os espectros de FRX obtidos para as amostras estudadas na região de interesse. Os picos de emissão $\text{FeK}\beta_{1,3}$ apresentaram boa resolução e suas intensidades e áreas mostraram correlações lineares positivas razoáveis (R^2 respectivamente 0,892 e 0,895) com a concentração de $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ (Figura 3). No entanto, os picos relativos à emissão $\text{FeK}\beta_5$ não apresentaram boa resolução. Além disso, as baixas contagens obtidas para $\text{FeK}\beta_5$ dificultaram sua utilização nos cálculos de $\text{FeK}\beta_5/\text{FeK}\beta_{1,3}$ e na sua correlação com $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ para a quantificação de Fe(II) , conforme observado na Figura 4. O R^2 da referida curva com ajuste linear foi de 0,560.

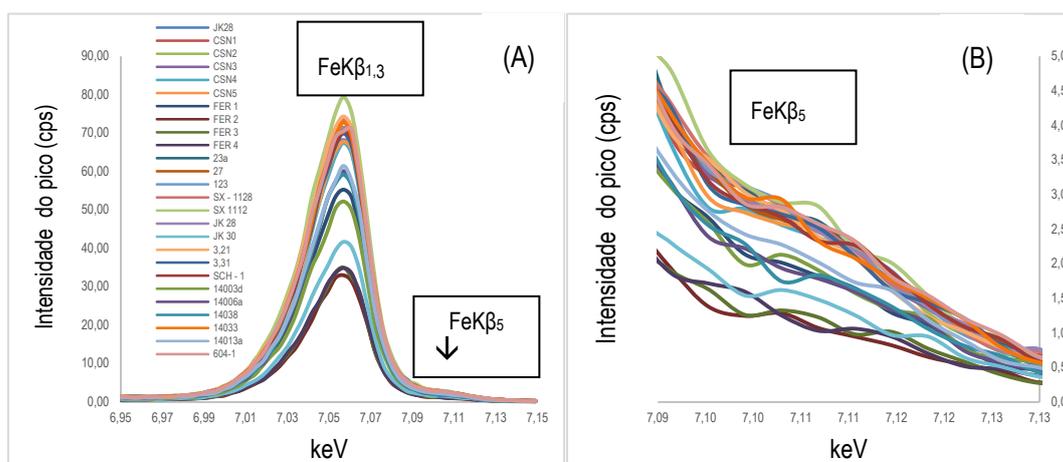


Figura 2. Picos de emissão das linhas $\text{FeK}\beta_{1,3}$ e $\text{FeK}\beta_5$ (A); detalhe da região da emissão $\text{K}\beta_5$ (B).

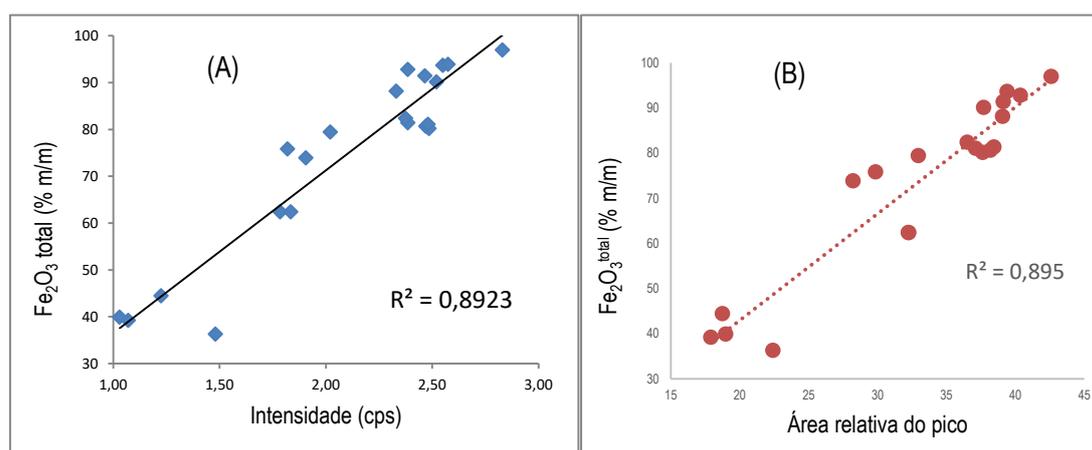


Figura 3. Correlações entre frações mássicas de $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ (%) e intensidade (A) e área do pico de emissão $\text{FeK}\beta_{1,3}$ (B).

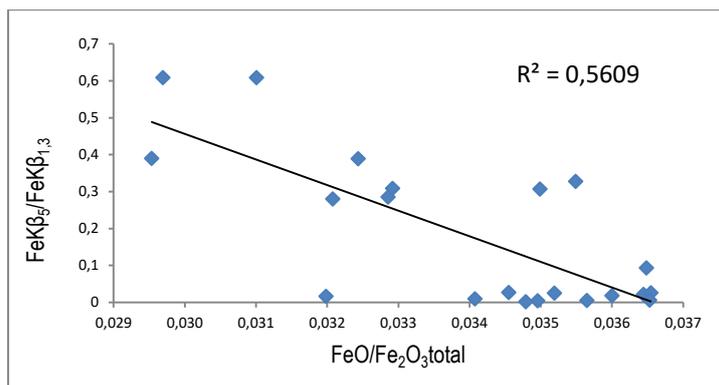


Figura 4. Correlação entre $\text{FeK}\beta_5/\text{FeK}\beta_{1,3}$ e $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ das amostras estudadas.

Forte correlação ($R^2 = -0,9721$) entre as intensidades de emissão estudadas ($\text{FeK}\beta_{1,3}$ e $\text{FeK}\beta_5$) e as frações mássicas de FeO e $\text{FeK}\beta_{1,3}$ foi obtida para as amostras contendo frações mássicas de FeO inferiores à 20% (Figura 5A). A Figura 5B mostra a correlação entre FeO e $\text{FeK}\beta_{1,3}$ quando todas as amostras são consideradas. Nesse caso, o ajuste linear da curva de correlação apresentou fraca correlação linear, com R^2 de -0,1401.

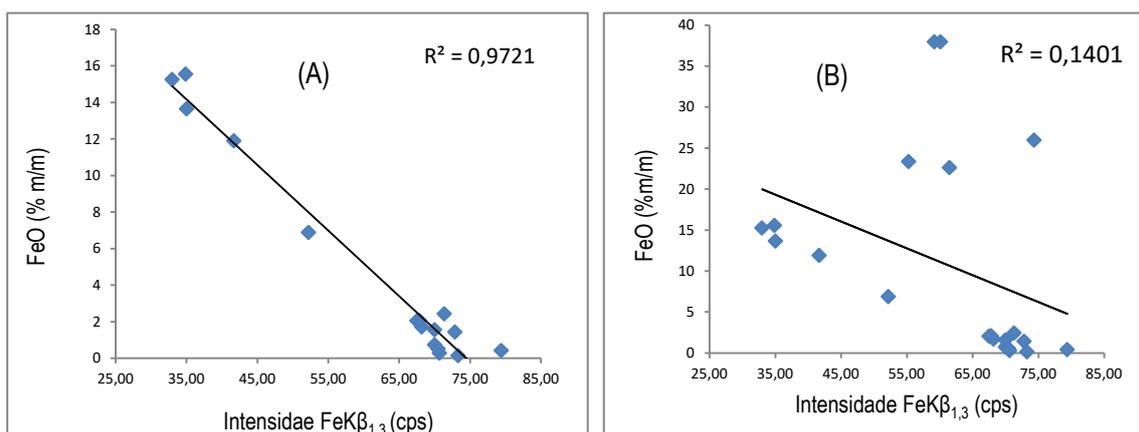


Figura 5. Correlação entre fração mássica de FeO (%) e intensidade da emissão $\text{FeK}\beta_{1,3}$: (A) amostras com frações mássicas menores que 20%; (B) todas as amostras estudadas.

5. Conclusões

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 e concentrados de minérios de ferro. A melhor correlação linear ($R^2 = 0,972$) 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%. Espera-se que espectros de FRX com maior qualidade, obtidos com 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 da mineralogia da amostra tragam dados mais adequados à quantificação de Fe(II) em amostras de minério de ferro.

6. Agradecimentos

Ao CETEM pela estrutura fornecida. Ao MCTIC em conjunto com o CNPq pela bolsa concedida.

7. Referências Bibliográficas

ALBEE, A.L.; CHODOS, A.A. Semiquantitative Electron Microprobe Determination of Fe^{2+}/Fe^{3+} and Mn^{2+}/Mn^{3+} in Oxides and Silicates and its Application to Petrologic Problems. **American Mineralogist**, vol. 55, Nº 3-4, p. 491-501, 1970.

CHUBAROV, V.M.; FINKELSHEIN, A.L. X-Ray Fluorescence Determination of the $FeO/Fe_2O_3^{Total}$ Ratio in Rocks. **Journal of Analytical Chemistry**, vol. 65, Nº 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 $FeO/Fe_2O_3^{tot}$ Ratio in Igneous Rocks. **X-Ray Spectrometry**, vol. 39, p. 17-21, 2010;

TAKEHARA, L.; VASCOCELOS, M.A.Z.; HINRICHS, 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, Nº 3, p. 169-174, 2009.