

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Análise quantitativa de fases e análise de agrupamentos em
amostras de minério de ferro (Mina Central), Itatiaiuçu, Minas
Gerais

Lyvia Fernanda Amaral Sousa

Orientador: Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade (GMG)

Co-orientador: Dr. Luciano Gobbo (Panalytical)

Monografia de Trabalho de Formatura
(TF-2011/33)

São Paulo

2011

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES E ANÁLISE DE AGRUPAMENTOS EM
AMOSTRAS DE MINÉRIO DE FERRO (MINA CENTRAL), ITATIAIUÇU,
MINAS GERAIS

Lyvia Fernanda Amaral Sousa



Orientador: Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade (GMG)
Co-orientador: Dr. Luciano Gobbo (Panalytical)

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-11/33)

DEDALUS - Acervo - IGC



30900030280

São Paulo
2011

TF
S725
LFA.a

REPUBLICA DE COSTA RICA
MINISTERIO DE ECONOMIA

ANEXO CUANTITATIVO DE PARTES A NUESTRO DEPARTAMENTO DE
MANTENIMIENTO DE MAQUINARIA Y EQUIPOS
MANTENIMIENTO



Presupuesto Anual 2000

Presentado por el Sr. Luis Fernando de la Cruz
Coordinador de Recursos Humanos

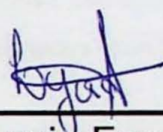
MONOGRAFIA DE TRABAJO DE FORMATORIA
(TF-100)

2 de 2
100

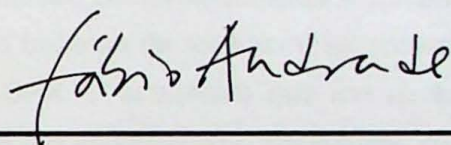
**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

Em referência a Monografia do Trabalho de Formatura 2011 (TF-11/33)

“Análise quantitativa de fases e análise de agrupamentos em amostras de minério de ferro (Mina Central), Itatiaiuçu, Minas Gerais” estão de acordo:



Aluna: Lyvia Fernanda Amaral Sousa
Instituto de Geociências



Orientador: Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade
Instituto de Geociências (GMG)



Co-orientador: Dr. Luciano Gobbo
Especialista de DRX (Panalytical)

Agradecimentos

Durante toda a minha formação a minha família tem me apoiado muito, desde o primário até nos dias mais confusos do vestibular, mas em especial agradeço a minha mãe, Juçara, por me mostrar a força que eu podia ter e sempre, mesmo que difícil, fez meus estudos possíveis, dedico essa monografia a ela. Ao meu pai, Reginaldo, e aos meus dois lindos irmãos, Silvia e Jorge agradeço a força e alegria que eles me passaram e me passam durante todos esses anos. Com a mudança dos meus pais para outro estado, no começo do curso, ganhei uma segunda família que agradeço imensamente, em especial a Amélia e ao Tarik que me apoiaram com todo o carinho e não me deixaram um minuto sequer me sentir sozinha assim como meu querido namorado, Adinan, que esteve presente em toda a minha formação servindo como base de honestidade, integridade e força de vontade, agradeço muito aos seus inúmeros conselhos nas minhas inúmeras horas confusas e ao seu enorme carinho.

Ao professor Dr. Fabio Ramos Dias de Andrade agradeço os grandes conselhos, o aprendizado acadêmico, que foi enorme durante os trabalhos científicos, mas agradeço acima de tudo a enorme atenção que me deu durante os trabalhos, agradeço as reuniões mesmo quando não se sentia bem e, por fim, ao seu comprometimento e sinceridade que mostrou todo o tempo. Ao escolher o tema do trabalho de formatura fui apresentada ao geólogo Dr. Luciano Gobbo (especialista em DRX - Panalytical) que me ajudou, desde então, com sua experiência e todo o tempo, que me acompanhou, me ensinou muito sobre DRX e se comprometeu comigo e com o meu trabalho de formatura. Agradeço em especial a paciência que teve comigo enquanto eu montava o difratômetro. Agradeço ao Paulo (Panalytical) por possibilitar o meu contato com um difratômetro de alta qualidade ao qual muito poucas pessoas tem acesso, agradeço a grande atenção que teve comigo. Agradeço a Maria Luiza e a Camila pela enorme disposição e boa vontade durante o trabalho e pelas risadas no almoço. Agradeço ao geólogo Marcelo Pecchio (ABCP) pela ajuda durante a iniciação, e durante o trabalho de formatura, agradeço sua paciência e sinceridade. A Patrícia e Janaina agradeço a disposição e boa vontade ao longo desses anos. Por fim agradeço aos meus queridos amigos, Pig por suas músicas animadas durante o trabalho, Samuel, pelo seu bom humor, Ana e Zaca, pela boa companhia, Lucas Finamor, por sua enorme atenção e carinho, Chava e Malena, pela companhia durante o curso, Rebita, Gonzo, Marmota e Pedro, pelo aprendizado durante os 5 anos, pelas risadas e pela amizade e finalmente, agradeço a minha grande amiga Gabi, que lmesmo longe, me deu muita força e carinho.

*O meu olhar é nítido como um girassol
Tenho o costume de andar pelas estradas
Olhando pra direita e para a esquerda,
E de vez em quando olhando para trás...*

*E o que vejo a cada momento
É aquilo que nunca antes eu tinha visto,
E eu sei dar por isso muito bem...*

*Sei ter o pasmo essencial
Que tem uma criança, se ao nascer,
Reparasse que nascera deveras...
Sinto-me nascido a cada momento
Para a eterna novidade do Mundo...*

Alberto Caeiro – O Guardador de Rebanhos

Sumário

1. Resumo.....	11
2. Abstract.....	12
3. Introdução	13
4. Metas e objetivos	14
5. Levantamento bibliográfico	14
5.1 Difractometria de raios X	14
5.2 Minério de ferro – principais tipos de depósitos.....	18
5.3 Geologia regional.....	19
5.3.1 Supergrupo Minas	19
5.4 Mineralogia do minério de ferro	23
5.5 Beneficiamento do minério de ferro	25
5.6 Análise de agrupamento (<i>Cluster Analysis</i>).....	29
5.6.1 Análise de comparação.....	30
5.6.2 Análise de agrupamento hierárquica aglomerativa	30
5.6.3 Definição do numero de <i>clusters</i>	31
5.6.4 Análise do componente principal (PCA).....	31
5.7 Qualidade da análise de DRX-Rietveld.....	32
5.7.1 Características da amostra	32
5.7.2 Calibração do equipamento	34
5.8 Parâmetros ajustados em DRX-Rietveld	34
5.8.1 Variáveis globais:	34
5.8.2 Variáveis gerais das fases	34
5.8.3 Variáveis de cela das fases:.....	35
5.8.4 Variáveis de perfis das fases:	35
5.9 Índices de avaliação	35
6. Materiais e Métodos.....	38

6.1 Amostras.....	38
6.2 Misturas de proporções minerais conhecidas.....	38
6.3 Difração de raios X (DRX)	39
6.4 Análise qualitativa de fases	41
6.5 Estratégias de refinamento (Método de Rietveld).....	42
6.6 Análise de agrupamento	45
6.7 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)	45
7. Desenvolvimento do Trabalho.....	47
8. Resultados Obtidos.....	47
8.1 Composição química por FRX.....	47
8.2 Efeito da prensagem.....	48
8.3 Análise de agrupamento	49
8.4 Estratégias de refinamento	51
8.5 Difractogramas tomados em diferentes condições.....	54
8.6 Análise quantitativa das misturas de composições conhecidas.....	55
9. Interpretação e discussão dos resultados	57
9.1 Efeito de prensagem.....	57
9.2 Análise de agrupamento	58
9.3 Estratégias de refinamento.....	61
9.4 Diferentes condições de tomadas de difratogramas.....	66
10. Conclusões.....	68
11. Referências Bibliográficas.....	70

Anexos

Anexo 1 – Difractogramas dos minerais utilizados	76
Anexo 2 – Difractogramas de todas as amostras dos 4 <i>clusters</i>	78
Anexo 3 – Análise quantitativa das estratégias de refinamento.....	83

Índices de tabelas

Tabela 1 - Quantificação de uma mesma amostra por drx-rietveld nos métodos automático e semi-automático a e b do <i>software</i>	44
Tabela 2 - Cronograma de atividades realizadas durante o progresso do trabalho de formatura.....	46
Tabela 3 - – Dados de composição química por fluorescência de raios X das 28 amostras	48
Tabela 4 - Intensidades (contagens por segundo, cps) dos principais picos da mesma amostra de minério de ferro prensada sob diferentes pressões ..	49
Tabela 5 - Resultados quantitativos da análise quantitativa em porcentagem em peso, no modo semi-automático b, das misturas de minerais em proporções conhecidas.	55

Índice de figuras

Figura 1 - Esquema de funcionamento de um tubo de raios X (extraído de Antoniassi, 2010)	15
Figura 2 - Difração de raios X a nível atômico, extraído de: http://oc.encydia.com/index	16
Figura 3 - Esquema do funcionamento de um difratômetro (extraído de Gobbo, 2009)	18
Figura 4 - Localização do Quadrilátero Ferrífero em relação ao cráton do São Francisco (extraído de Oliveira Júnior, 2006).....	21
Figura 5 - Fluxograma com os principais processos de transformação do minério de ferro em aço (extraído de Takehara, 2004).	26
Figura 6 - Separador magnético, <i>cross-belt</i> , no processo de alta intensidade magnética (extraído de Skinner, 1970).	1
Figura 7 - Separador magnético, <i>dry drum</i> , no processo de baixa intensidade magnética (extraído de Skinner, 1970).	1
Figura 8 - Porta amostra com <i>spinner</i>	33
Figura 9 - Ajuste perfeito entre as curvas observada e calculada.	38
Figura 10 - Intensidade da curva calculada é maior do que a da curva observada.	38
Figura 11 - Intensidade da curva calculada é menor do que a da curva observada.	38
Figura 12 - Dendograma proveniente da análise de agrupamento, quatro <i>clusters</i> e uma amostra não agrupada.....	50
Figura 13 - Gráfico 3D da análise de componente principal com os 3 primeiros <i>Eigenvalues</i>	50
Figura 14 - Gráfico de correlação das porcentagens em peso de hematita das três estratégias.....	51
Figura 15 - Gráfico de correlação das porcentagens em peso de goethita das três estratégias	52
Figura 16 - Gráfico de correlação das porcentagens em peso de magnetita das três estratégias.....	52

Figura 17 - Gráfico de correlação das porcentagens em peso de quartzo das três estratégias	53
Figura 18 - Gráfico de correlação das porcentagens em peso de caulinita das três estratégias.....	54
Figura 19 - Difrátogramas de uma mesma amostra tomados em diferentes condições	55
Figura 20 - Gráfico de comparação entre as porcentagens em peso dos minerais da mistura M1	56
Figura 21 - Gráfico de comparação entre as porcentagens em peso dos minerais da mistura M2.....	56
Figura 22 - Gráfico de comparação entre as porcentagens em peso dos minerais da mistura M3.....	56
Figura 23 - Gráfico com a média em % em peso de cada mineral dos quatro <i>clusters</i>	58
Figura 24 - Difrátogramas das amostras centrais de cada <i>cluster</i>	1
Figura 25 - Gráfico ternário, Gt-Hem-Qtz, dos <i>clusters</i> 1, 2, 3 e 4.	60
Figura 26 - Gráfico ternário, Gt-Hem-Mag, dos <i>clusters</i> 1, 2, 3 e 4.....	60
Figura 27 - Gráfico ternário, Kln-Hem-Qtz, dos <i>clusters</i> 1, 2, 3 e 4.....	61
Figura 28 - Gráfico de correlação dos resultados quantitativos de ferro por DRX (modo automático) e por FRX.....	62
Figura 29 - Gráfico de correlação dos resultados quantitativos de sílica por DRX (modo automático) e por FRX.	62
Figura 30 - Gráfico de correlação dos resultados quantitativos de ferro por DRX (modo semi-automático A) e por FRX.....	63
Figura 31 - Gráfico de correlação dos resultados quantitativos de sílica por DRX(modo semi-automático A) e por FRX.	63
Figura 32 - Gráfico de correlação dos resultados quantitativos de ferro por DRX (modo semi-automático B) de por FRX.....	64
Figura 33 - Gráfico de correlação dos resultados quantitativos de sílica por DRX (modo semi-automático B) de por FRX	64

Figura 34 - Gráfico de comparação entre os valores de R_{wp} das três estratégias	65
Figura 35 - Gráfico de comparação entre os valores de GOF das três estratégias.....	66
Figura 36 - Difrátogramas Da, Db, Dc, Dd, De e Df.....	67

1. Resumo

O presente trabalho teve como objetivo estabelecer uma rotina de análise quantitativa de fases em minério de ferro por difratometria de raios X (DRX-Rietveld), em um total de 28 amostras fornecidas pela USIMINAS (Quadrilátero Ferrífero).

Foram testadas diferentes pressões de preparação de amostra com objetivo de se encontrar uma pressão ótima para ser usada tanto em análises por DRX quanto por FRX. Os resultados revelaram que as pressões no intervalo analisado (10 a 250 kN) não influenciaram as intensidades dos picos, logo uma mesma pastilha prensada pode ser analisada tanto por DRX quanto por FRX.

Os difratogramas foram reunidos de acordo com suas similaridades pela análise de agrupamentos e interpretados de modo qualitativo e quantitativo quanto às fases minerais presentes. As amostras analisadas são compostas por hematita, magnetita, goethita, quartzo e caulinita em proporções variadas. As análises quantitativas de fases por DRX-Rietveld foram feitas por meio de três estratégias diferentes. Os dados obtidos foram confrontados com os respectivos dados químicos das amostras (FRX). A partir desta correlação e de parâmetros estatísticos de convergência (R_{wp} , GOF), selecionou-se a melhor estratégia de refinamento.

A análise de agrupamento definiu quatro grupos (*clusters*) de difratogramas, além de uma amostra isolada (não agrupada). O *cluster 1* ($n = 12$) é caracterizado pelo predomínio de hematita, em média 48% em peso. O *cluster 2* ($n = 7$) é caracterizado por proporções equilibradas das fases minerais, em relação aos outros *clusters*. O *cluster 3* ($n = 4$) se caracteriza por alto teor de goethita, em média 50% em peso. O *cluster 4* ($n = 4$) é caracterizado por teor significativo de caulinita, em média 25% em peso. A amostra que não se agrupou possui 78% em peso de quartzo.

Para aferir os resultados do método DRX-Rietveld, foram analisadas misturas de minerais em proporções conhecidas. A correlação entre a composição mineralógica real e a obtida por DRX-Rietveld foi satisfatória, indicando um grau adequado de exatidão deste método.

2. Abstract

This study aimed to establish a routine of quantitative phase analysis by X-ray diffraction (XRD-Rietveld) in 28 samples of iron ore provided by USIMINAS (Quadrilátero Ferrífero).

Tests were made to assess the effect of pressure during sample preparation in the sample holder, in order to find an optimal pressure to be used both for XRF and XRD analysis. Pressures in the tested range (10 to 250 kN) do not present any systematic change in diffraction peak intensities and, therefore, the same preparation pressure can be used both for XRD and XRF analyses.

Diffraction patterns were grouped according to their similarities by cluster analysis, and underwent qualitative and quantitative phase analysis. Samples are composed by hematite, magnetite, goethite, quartz and kaolinite in distinct proportions. Quantitative analysis was made with three refinement strategies. Mineral composition data obtained by DRX-Rietveld were compared to the respective chemical data of the samples (XRF). The most suitable strategy was selected based on this comparison and on statistical parameters of convergence (R_{wp} , GOF).

Cluster analysis defined four clusters and one outlier (non clustered sample). Cluster 1 ($n = 12$) is characterized by predominance of hematite, 48 wt% on average. Cluster 2 ($n = 7$) has similar contents of all phases, compared to the other clusters. Cluster 3 ($n = 4$) has high amount of goethite, 50 wt% on average. Cluster 4 ($n = 4$) has relatively high contents of kaolinite, 25 wt% on average. The outlier has 78 wt% of quartz.

In order to assess the quality of the XRD-Rietveld analyses, mixtures of pure phases in known weight proportions were also analyzed. Correlation between XRD-Rietveld data and the actual composition of the test samples was satisfactory, which indicates the adequate accuracy of this method.

3. Introdução

A indústria mineral desde os primórdios tem grande importância no desenvolvimento de uma nação. No Brasil, o minério de ferro é um dos produtos mais estáveis na economia e as tecnologias que caracterizam o material em minério ou não são de grande importância.

A mineração possui uma alta e constante demanda por determinações de composições mineralógicas. A evolução da exploração de uma jazida e as trajetórias de beneficiamento dependem da qualidade dos minérios, sendo então a composição mineralógica um dos parâmetros mais importantes. O conhecimento da composição mineralógica de materiais geológicos se torna cada vez mais imprescindível para uma rápida classificação do material em minério ou não. Tendo em vista tal necessidade, o presente trabalho teve como finalidade desenvolver uma estratégia de análise qualitativa e quantitativa rápida de amostras de minério de ferro por difração de raios X, método de Rietveld (DRX-Rietveld) (Rietveld, 1969) com uma relativa precisão.

A difratometria de raios X (DRX) é uma técnica de análise qualitativa e quantitativa de fases minerais. É uma importante ferramenta no setor mineral, desde a mineração, até o beneficiamento e transformação das matérias-primas. A DRX tem sido usada para solucionar dificuldades da indústria mineral, principalmente na caracterização tecnológica de minérios e no controle de qualidade dos produtos. Esta técnica apresenta vantagens como baixo custo, rapidez, precisão e possibilidade de analisar materiais de diversos tipos. A análise de agrupamento (*Cluster Analysis*) facilita a análise de uma grande quantidade de amostras, pois permite classificar qualquer difratograma em um grupo previamente definido, cujas características já estejam explicitadas, ou seja, a partir da análise de agrupamento somente a tomada do difratograma e a inserção da amostra analisada em algum grupo já é o suficiente para uma caracterização precisa e rápida.

O método de Rietveld consiste na elaboração e refinamento de um modelo numérico de simulação de difratogramas, que tem por base a construção de difratogramas calculados a partir das estruturas das fases presentes na amostra e da configuração do difratômetro quando da obtenção dos dados (p. ex. comprimento de onda, fendas, geometria) (McCusker *et. al.* 1999). O objetivo inicial desta técnica foi o estudo da estrutura cristalina de materiais monofásicos e, como subproduto disto, surgiu a análise quantitativa das fases minerais de amostras polifásicas (Rietveld, 1969).

4. Metas e objetivos

O trabalho teve como objetivo indicar uma estratégia otimizada de análise por DRX-Rietveld de amostras de minério de ferro, tendo em vista a necessidade de grandes quantidades de análises do minério em um curto período de tempo das empresas mineradoras.

As metas foram: analisar por DRX-Rietveld as amostras de minério de ferro fornecidas pela mineradora (28 amostras) e analisar pelo mesmo método amostras de misturas minerais de proporções conhecidas.

A análise de agrupamento (*cluster analysis*), das 28 amostras, tem como principal objetivo unir grupos de difratogramas similares entre si. Este análise é importante para as mineradoras, pois permite a interpretação de inúmeros dados em um curto período de tempo, tendo em vista que a partir do momento no qual os *clusters* são gerados, as características gerais de cada grupo podem ser extrapoladas para todas as amostras do *cluster*.

A análise das misturas de composições conhecidas teve como principal objetivo aferir as estratégias de refinamento por Rietveld definidas durante o trabalho.

5. Levantamento bibliográfico

5.1 Difractometria de raios X

A geração dos raios X ocorre em tubos sob vácuo (figura 1), onde há o bombardeio de elétrons de alta energia cinética provenientes de cátodos, que geralmente são filamentos de tungstênio, em alvos metálicos chamados de ânodos que podem ser compostos por cobre, cobalto e ferro (*e. g.* Jenkins & Snyder, 1996). A movimentação dos elétrons em direção ao anodo é causada pela diferença de potencial à qual o tubo é submetido. O elétron incidente proveniente do cátodo faz com que o elétron da camada mais interna (K) do átomo do anodo seja liberado sob a forma de fotoelétron, para que esta lacuna na estrutura atômica seja preenchida, outro elétron de uma camada mais externa (L) do mesmo átomo se desloca para a camada mais interna (K). Este deslocamento de elétron gera a emissão de fóton de raios X,

pois entre os níveis K e L há diferença de energia que é liberada quando o elétron passa de um nível para o outro (e.g. Azevedo, 2004).

A descoberta desses raios se deu em 1895 quando Roentgen, durante um experimento de luminescência com tubos catódicos, observou que um papel coberto com platino-cianeto de bário, mesmo longe do aparato da experiência, fluorescia, percebendo então que havia a geração de uma desconhecida radiação, que tinha propriedades diferentes dos raios catódicos e da luz, os denominando posteriormente de raios X (Jenkins & Snyder, 1996).

Algumas propriedades desses raios foram notadas, tais como propagação em linha reta, alta capacidade de penetração e propriedade de marcar materiais fotográficos. Os raios X são ondas com pequeno comprimento de onda (100 a 0,1 Å) e alta energia, no espectro eletromagnético estão localizados entre os raios ultravioleta e os raios gama.

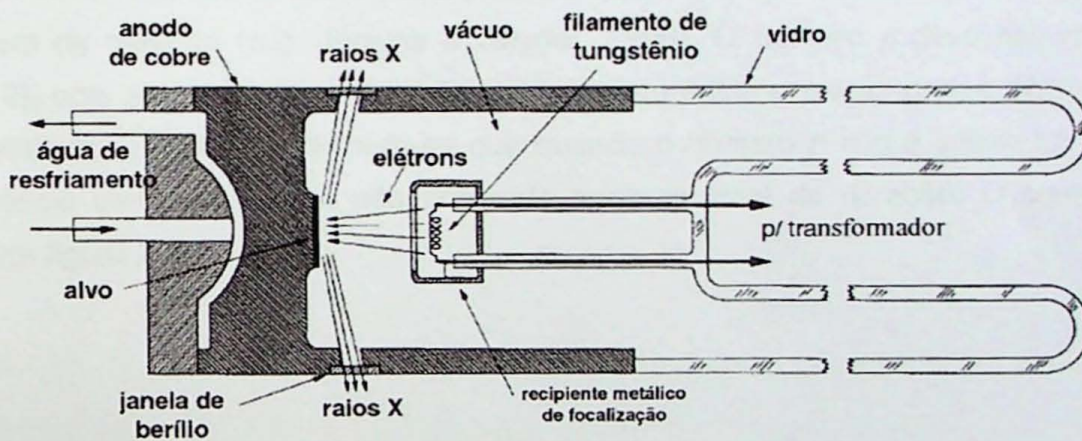


Figura 1 - Esquema de funcionamento de um tubo de raios x (extraído de Antoniassi, 2010)

Muito se passou desde então até que em 1912 o físico Max Von Laue, a partir de estudos sobre a difração de raios X em cristais de sulfato de cobre, produziu o primeiro difratograma (Bleicher & Sasaki, 2000).

Difração é um fenômeno ondulatório que ocorre com ondas que atravessam orifícios ou contornam obstáculos que possuem a mesma ordem de grandeza que seu comprimento de onda e que ao sofrer espalhamento, apresentam interações construtivas em posições angulares específicas.

Na difração de raios X, o feixe incidente se difrata ao se encontrar com os elétrons dos átomos da substância a ser analisada produzindo fótons de raios X difratados que compõem o feixe difratado (Jenkins & Snyder, 1996).

O espalhamento dos raios X difratados pode ser classificado como coerente ou incoerente. No espalhamento coerente, conhecido também como colisão elástica, os raios X se espalham sem perda de energia pelos elétrons de um átomo, relacionada a este tipo de comportamento está associada a difração de raios X. No espalhamento incoerente, conhecido também como colisão inelástica, os raios X difratados se espalham com perda de energia e tal perda se traduz em um aumento de temperatura.

Os materiais cristalinos possuem um arranjo ordenado de seus átomos o que propicia o uso da Lei de Bragg (equação 1), que descreve a posição angular exata de interferência construtiva das ondas difratadas.

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (\text{equação 1})$$

Na equação acima, λ é o comprimento de onda da onda incidente, d é a distância interplanar do conjunto de planos hkl (índices de Miller), θ é o ângulo entre o plano de incidência das ondas e planos de difração e n é um número inteiro de onda ou ordem de difração (e.g. Jenkins & Snyder, 1996). O número n deve ser inteiro (figura 2), pois assim há a garantia de que a interferência entre as ondas difratadas seja construtiva. Na figura 2B nota-se que quando o número n não é inteiro há uma interferência destrutiva assim não enviando nenhum sinal de difração. O contrário ocorre na figura 2A.

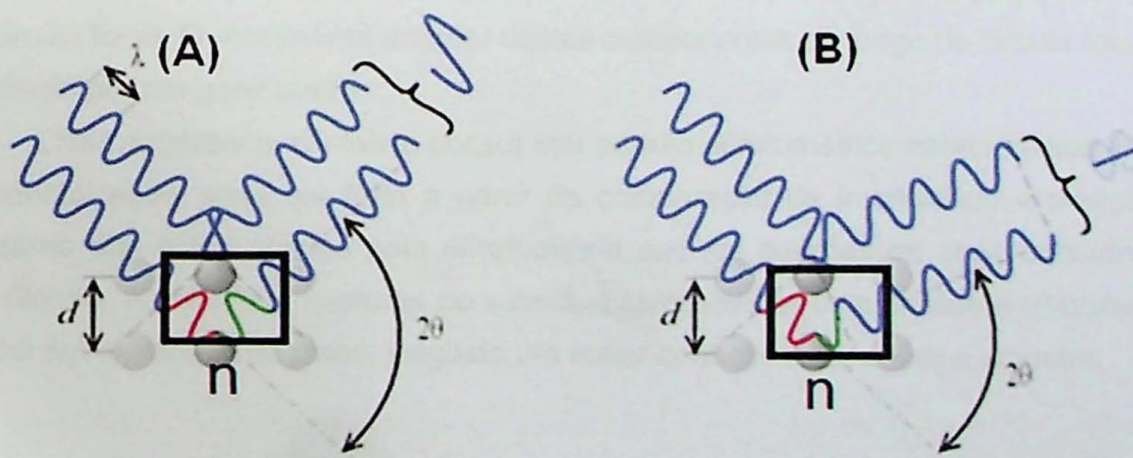


Figura 2 - Difração dos raios X a nível atômico, extraído de: [http:// oc.encydia.com/index](http://oc.encydia.com/index)

O equipamento que detecta essas radiações e as converte em dados numéricos e gráficos é chamado de difratômetro, que pode analisar amostras pelo método do pó ou pelo método de monocristal.

O difratômetro de raios X (figura 3) é constituído por um tubo de raios X, goniômetro, fendas *soller*, fendas divergentes, máscaras, porta-amostras, fendas anti-espalhamento, monocromador e um detector móvel.

No tubo de raios X há a geração da radiação com diferentes comprimentos de onda em função do elemento usado no alvo metálico no interior do tubo (Co, Cu, Mo, Fe) e sua escolha deve ser feita de acordo com o material analisado, pois cada grupo de material têm distâncias interplanares específicas. A escolha do tubo para análises de amostra de com alto teor de ferro deve ser feita levando-se em consideração o fenômeno da fluorescência secundária causada pelo uso de tubo de cobre, esse efeito é minimizado pelo uso do tubo de cobalto, que conseqüentemente reduz a altura da linha de base (*background*) do difratograma.

Ao serem gerados, os raios X passam pela fenda *soller* que tem como principal objetivo paralelizar os raios X, a sua ausência acarreta em uma grande assimetria ao pico no difratograma. Após serem paralelizados, os raios X, passam pela fenda divergente e pela máscara, que tem como finalidade delimitar a área irradiada na amostra.

O detector ao receber o feixe difratado o transforma, por meio de contagem de pontos (Gobbo, 2009), em picos que se sobressaem do *background*. Esses picos são representados em um espectro de intensidade versus ângulo 2θ (ou d) que se chama difratograma. O conjunto tubo, porta-amostra e detector (ou monocromador) está em um círculo focal. O movimento angular destes componentes ao longo do círculo focal é registrado por um goniômetro.

Cada substância cristalina possui seu padrão difratométrico característico, logo sua identificação pode ser feita a partir da comparação da intensidade e posições angulares dos picos obtidos pela difratometria com os padrões de cada substância (e.g. Gobbo, 2009). Para misturas de substâncias cristalinas esta análise é dificultada, pois há sobreposição de picos, exigindo um maior conhecimento sobre a amostra.

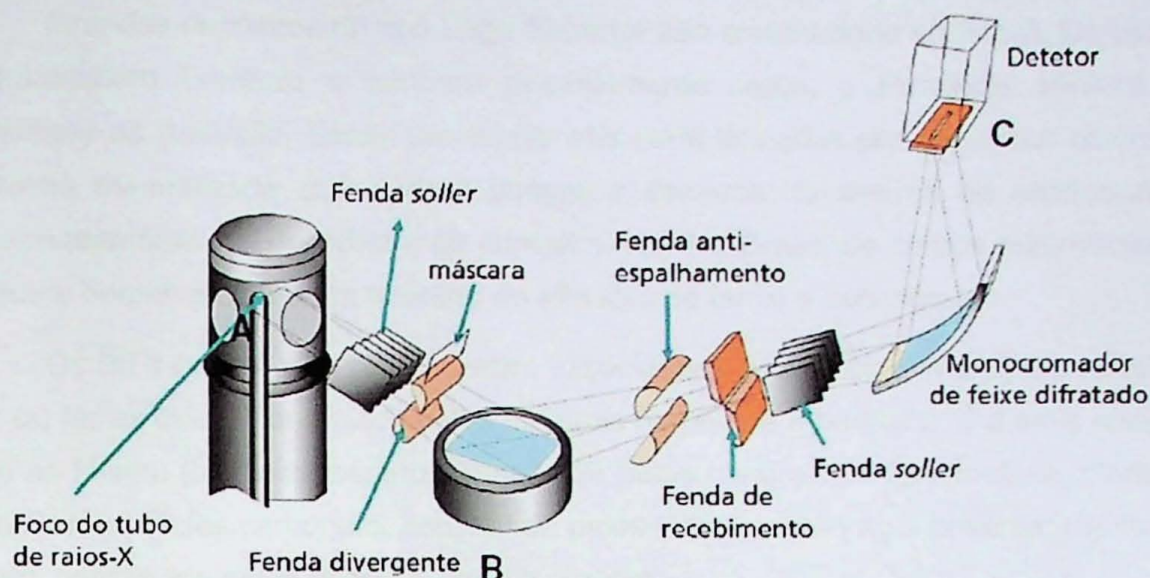


Figura 3 - Esquema do funcionamento de um difratômetro (extraído de Gobbo, 2009)

5.2 Minério de ferro – principais tipos de depósitos

O ferro é um dos elementos mais abundantes da litosfera com aproximadamente 5,3% de sua composição total (McDonough e Sun, 1995). A maior ocorrência natural deste elemento está na forma de óxidos. O ferro é encontrado na natureza no estado metálico apenas em meteoritos (Schobbenhaus & Coelho, 1986).

Os depósitos de ferro têm uma vasta distribuição na Terra e podem ser classificados em quatro categorias, relacionados: à atividade ígnea, às soluções hidrotermais, à alteração, ao acúmulo em superfície e à deposição sedimentar acamadada (Biondi, 2003).

A área de estudo está inserida no contexto de depósitos acamadados de sedimentação química, formações ferríferas bandadas, há também os de alteração superficial pela dissolução do quartzo.

As formações ferríferas bandadas (*banded iron formation – BIF*) são rochas metassedimentares ou (meta) vulcano-sedimentares com teor de ferro igual ou maior que 15% em peso, onde os minerais de ferro se intercalam com bandas silicosas (Schobbenhaus & Coelho, 1986). No Quadrilátero Ferrífero as formações ferríferas bandadas são chamadas de itabiritos. Os depósitos formados por tal sedimentação são divididos em: Lago Superior e Algoma. Estes depósitos são de grande importância na economia, constituindo as maiores reservas de ferro da Terra e ocorrem em rochas arqueanas e paleoproterozóicas. (Schobbenhaus & Coelho, 1986).

Grandes depósitos do tipo Lago Superior são encontrados no Brasil, Carajás e o Quadrilátero Ferrífero e também mundialmente como, a Província Mineral de Hamersley na Austrália. Essas províncias são caracterizadas por espessas camadas de rocha mineralizada que podem chegar a dezenas de metros de espessura e aproximadamente um quilômetro de comprimento. No Brasil, os corpos mineralizados possuem hematita compacta (minério de alto teor de ferro) e itabiritos.

Os BIFs podem apresentar quatro associações diferentes de minerais, as quais são: (a) fácies óxido, constituída pelos minerais magnetita e hematita, é a mais comum entre as fácies; (b) fácies silicato, constituída pelos minerais estilpnomelano, clorita e anfibólios; (c) fácies carbonato, constituída pelos minerais siderita e ankerita; (d) fácies sulfeto, constituída pelos minerais pirita e pirrotita.

5.3 Geologia regional

O trabalho reúne amostras de minério de ferro do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, localizado a leste da capital Belo Horizonte. Os vértices do quadrilátero são as cidades de Belo Horizonte, Santa Bárbara, Mariana e Congonhas do campo, cobrindo uma área de 7.500 Km². O Quadrilátero Ferrífero foi definido após a compilação de inúmeros trabalhos feitos por Dorr (1969) in Almeida (1977). Geologicamente está localizado na borda sul do cráton do São Francisco (figura 4) é uma unidade geotectônica de idade brasileira (Almeida, 1977), que tem forma quadrangular. No Quadrilátero Ferrífero há a ocorrência do Supergrupo Minas, que abriga a maior reserva de minério de ferro do sudeste, além de importantes jazidas de ouro (Schorscher, 1992).

5.3.1 Supergrupo Minas

O Supergrupo Minas é uma unidade metassedimentar que se sobrepõe ao Supergrupo Rio das Velhas. Este Supergrupo é formado pelos Grupos: Caraça, Itabira, Piracicaba e Itacolomi (Schorscher, 1992) e aflora sob a forma de sinclinais, que são separadas por estruturas antiformais irregulares com terrenos arqueanos do tipo *greenstone belt* do Supergrupo Rio das Velhas e o embasamento arqueano se mostra sob a forma de domos de rochas cristalinas arqueanas e proterozóicas (Rosière & Chemale, 2001).

As unidades basais do Supergrupo Minas consistem em conglomerados aluviais e arenitos que gradam em direção ao topo para pelitos marinhos de água rasa. Datações Pb-Pb e U-Pb de zircões detriticos feitas por Babinski *et al.* (1993) indicam que essas rochas são derivadas de erosão de rochas arqueanas (2.65 Ga).

Os grupos Caraça, Itabira e Piracicaba são interpretados por Chemale Jr. et al. (1994) como bacia intracratônica e são separados do Grupo Itacolomi por uma discordância regional.

A sedimentação química, segundo Renger *et al.* (1995), iniciou-se com a deposição de filitos carbonáticos, sericita filito, e filitos dolomíticos que gradam da base para o topo para hematita filito, itabirito e dolomitos do Grupo Itabira.

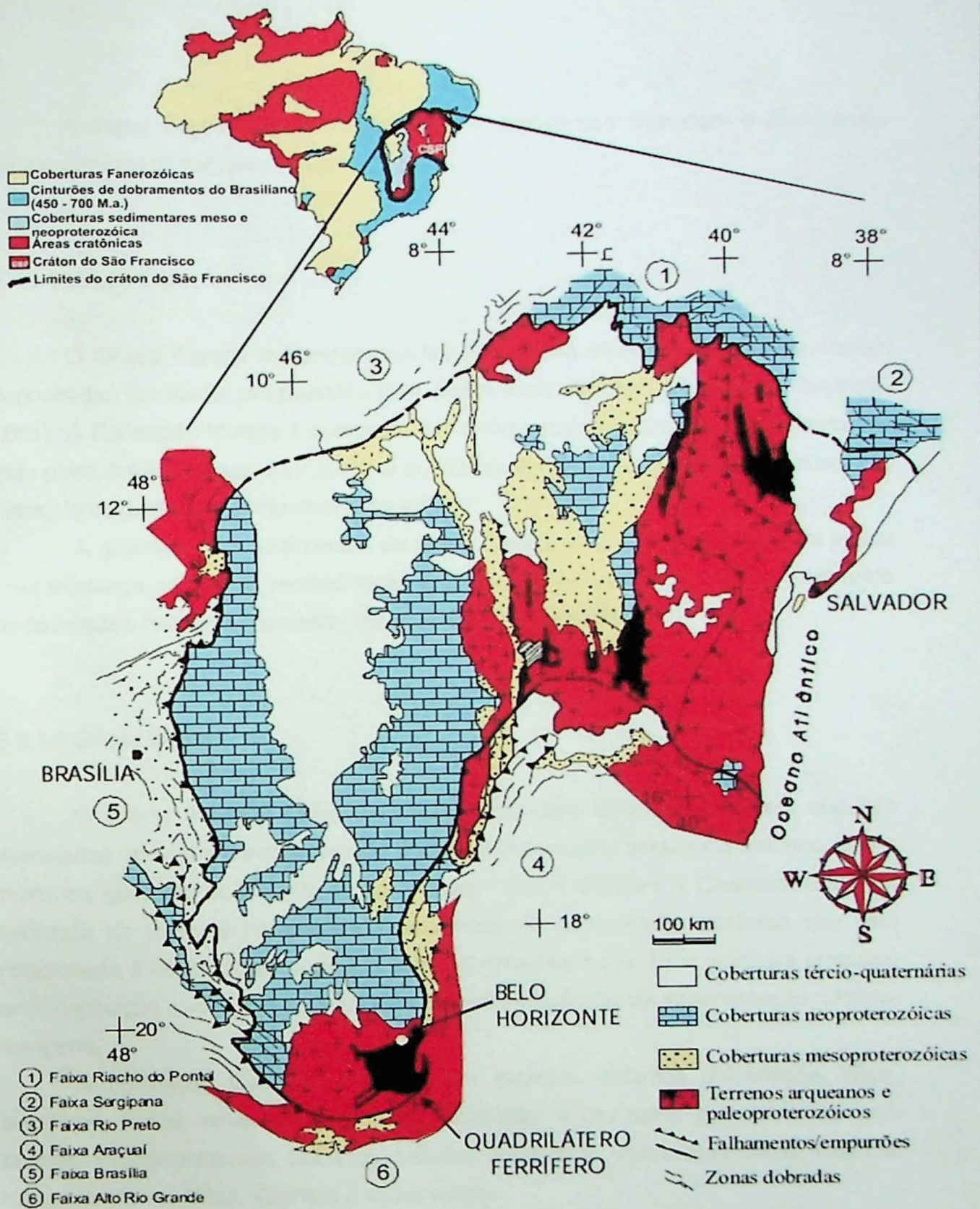


Figura 4 - Localização do Quadrilátero Ferrífero em relação ao cráton do São Francisco (extraído de Oliveira Júnior, 2006).

A seguir segue uma descrição das Formações que compõem o Supergrupo Minas segundo Schorscher (1992).

5.3.1.1 Grupo Caraça

O Grupo Caraça é composto pelas Formações Moeda e Batatal que foram depositadas de forma progradante com sedimentos clásticos (Rosière & Chemale, 2001). A Formação Moeda é composta por ortoquartzitos, quartzitos, conglomerados com pirita detrítica, filitos quartzosos e quartzitos. A Formação Batatal é composta por filitos, filitos grafitosos, *metachert* e itabiritos.

A gradação dos sedimentos do grupo Caraça para os do Grupo Itabira indica uma mudança no tipo de sedimentação da bacia, de clástica para química originando as formações ferríferas bandadas (*banded iron formation*, BIF).

5.3.1.2 Grupo Itabira

O Grupo Itabira é composto pelas Formações Cauê e Gandarela que são intercaladas vertical e horizontalmente (Pires, 1995) e é uma seqüência marinha rasa a profunda que esta depositada sobre o grupo Caraça (Rosière & Chemale, 2001). A evolução do grupo é caracterizada pelo início da instabilidade tectônica que está relacionada à formação de uma estrutura antiformal na bacia. Esta estrutura propiciou uma deposição química nesta área sem grandes influências da sedimentação clástica-terrígena.

A Formação Cauê é composta por itabiritos, itabiritos dolomíticos, filitos, dolomitos, xistos verdes. A Formação Gandarela é composta por dolomitos com brechas intraformacionais, calcários, itabiritos dolomíticos, xistos dolomíticos, itabiritos manganésíferos, filitos, itabiritos e xistos verdes.

O enriquecimento dos corpos de minério hematítico teve influência tectônica e metamórfica que estão relacionadas à dobramentos e cisalhamentos. Os dobramentos espessaram os níveis hematíticos nas charneiras sin e antiformais e o cisalhamento foi responsável, em regime rúptil, por dissolver por pressão o quartzo gerando minérios

de ferro enriquecidos e em diferentes estados de coesão, moles, friáveis e pulverulentos.

5.3.1.3 Grupo Piracicaba

O Grupo Piracicaba é composto pelas Formações Cercadinho, Fecho do Funil, Taboões, Barreiro e Sabará. A Formação Cercadinho é composta por filitos, sericita-quartzitos, filitos ferruginosos, *metachert*, conglomerados e dolomitos. A Formação Fecho do Funil é composta por filitos quartzosos, filitos dolomíticos e dolomitos silicificados. A Formação Taboões é composta por ortoquartzitos. A Formação Barreiro é composta por filitos e filitos grafitosos. A Formação Sabará é composta por cloritaxistos, filitos cloríticos, metatufos, grauvacas, conglomerados, quartzitos e itabiritos.

5.3.1.4 O Grupo Itacolomi

Este grupo não possui divisão em formações, é composto por ortoquartzitos, quartzitos, filitos quartzosos, filitos, quartzitos, quartzitos com seixos e conglomerados.

5.4 Mineralogia do minério de ferro

O minério de ferro na área de estudo é composto por três minerais principais: hematita (Fe_2O_3 -70% em peso de ferro total), magnetita (Fe_3O_4 - 72,4% em peso de ferro total) e goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$ – 59,9% em peso de ferro total) além de carbonatos e sulfetos. Em geral o minério de ferro brasileiro é hematítico (Pena *et. al.*, 2003), pois uma das maiores províncias ferríferas do país, o Quadrilátero Ferrífero, está inserida no contexto genético tipo Lago Superior, onde mineral principal é a hematita.

Critérios técnicos e econômicos são usados na obtenção de misturas (blendagem) com certa proporção de minérios de diferentes teores, que seja rentável ao processo de produção atual.

A avaliação dos minérios, tanto por parte das mineradoras quanto das siderúrgicas, se baseia em caracterizações granulométricas e análises químicas. De um modo geral, há o controle do teor de ferro total, alumina, sílica, fósforo, manganês, óxido de potássio e óxido de sódio, e os limites são especificados de acordo com cada

empresa. Uma ênfase menor é dada à composição mineralógica. Entretanto a composição mineral do minério é importante por diversos motivos:

- a hematita possui baixa quantidade de impurezas (enxofre e fósforo), ao contrário da goethita, que contém uma considerável quantidade de impurezas, como sílica, alumina, álcalis, enxofre e fósforo (Skinner, 1970). A quantidade de impurezas nos minerais de ferro influencia no processo siderúrgico, mais precisamente no processo de redução do ferro em alto-forno, onde é adicionado carbonato de cálcio que se combina com as substâncias deletérias, liberadas sob a forma de escória. Quanto menos impurezas, mais eficiente será o processo de redução e o produto final será mais puro (Abreu, 1973);
- a goethita contém aproximadamente 10% em peso de água, que é liberada em altas temperaturas, por exemplo no processo de sinterização (agregação de finos em altas temperaturas para a formação de *sinter*) em alto fornos. No processo de sinterização, segundo Pena *et. al.* (2003), a liberação de água ocasiona a formação de poros e escórias vítreas. A formação dos poros diminui a resistência mecânica do *sinter* e a formação de escória vítrea diminui o grau de redutibilidade do ferro bivalente para ferro metálico.
- no processo de beneficiamento, a hematita pode ser separada das demais fases por, por exemplo, flotação; se o minério for predominantemente magnético, a concentração pode ser feita por separação magnética;
- a quantidade de ferro do depósito dependerá da proporção de cada fase presente, pois hematita, magnetita e goethita têm teores diferentes de ferro, assim influenciando na quantidade total do metal no minério;

A identificação e quantificação das fases minerais presentes no minério é importante no estabelecimento de qual melhor processo de beneficiamento, quantidade de reagentes usados no processo de redução no alto-forno e qualidade dos produtos usados para redução do ferro como, por exemplo, o *sinter*.

5.5 Beneficiamento do minério de ferro

Segundo as normas reguladoras de mineração (NRM - 18), beneficiamento é um tratamento que tem como objetivo ajustar a granulometria e a concentração do minério por meio de processos físicos ou químicos sem alterar a sua composição química (DNPM, 2011).

Desde a revolução industrial, o aço vem sendo utilizado em larga escala no mundo e aproximadamente 90% da produção de metais é destinada à produção deste material, e o ferro é um dos seus componentes básicos.

O emprego de diferentes métodos para concentrar o minério dependerá das suas características físicas, químicas e mineralógicas. Segundo Nascimento (2010) os minérios de ferro de alto teor são concentrados utilizando-se processos de cominuição, classificação e deslamagem, já para os minérios de baixa concentração são utilizados os processos de concentração como flotação e separação magnética.

O fluxograma (figura 5) apresenta os processos de transformação de minério de ferro em aço.

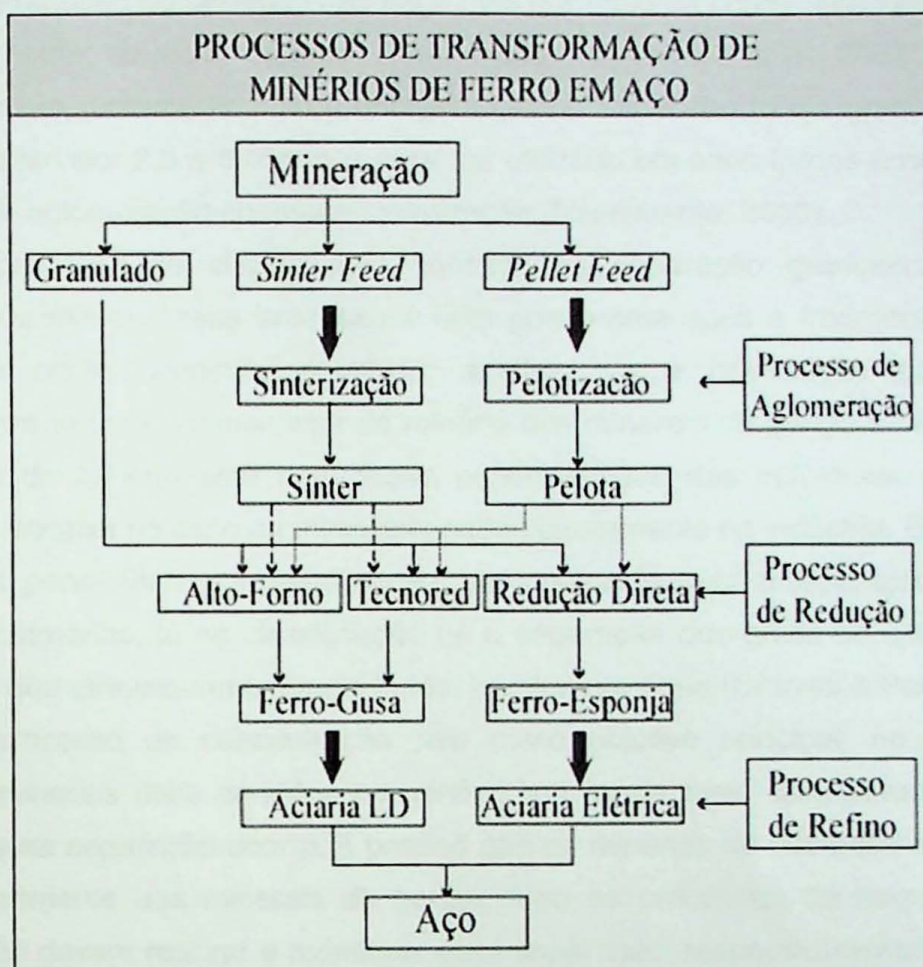


Figura 5 - Fluxograma com os principais processos de transformação do minério de ferro em aço (extraído de Takehara, 2004).

O processo de beneficiamento é dividido em: fragmentação (cominuição), classificação, concentração.

O processo de fragmentação consiste na redução do tamanho dos grãos do minério com objetivo de separar o mineral de minério do mineral de ganga, e por vezes esse processo tem como objetivo a adequação da granulação para usos industriais como no caso da brita. (Chaves & Peres 1999). Essa etapa no processo de beneficiamento de minério é a que consome mais energia, responsável por 80% da energia gasta no processo inteiro de tratamento de minérios (Luz *et al.*, 2004), então, para que não haja desperdício este processo é dividido em diversas fases para chegar à granulação adequada. A fragmentação de minérios é feita em britadores e moinhos. No tratamento de minérios de ferro o processo de britagem gera o produto chamado *Lump ore* (granulado), sua granulação varia dentro do intervalo: 31,5 a 6mm e é

reduzido diretamente em altos-fornos (Nascimento, 2010). O processo de moagem consiste na redução do tamanho das partículas por meio da combinação de processos mecânicos como: abrasão, impacto, compressão e atrito (Luz *et al.*, 2004). O produto deste processo, juntamente com a britagem gera o *Sinter feed*, cuja granulação varia dentro do intervalo: 2,0 a 0,05mm e para ser utilizado em altos-fornos é necessário o processo de aglomeração chamado sinterização (Nascimento, 2010).

O processo de classificação consiste na separação granulométrica, das partículas de minério, esse processo é feito geralmente após à fragmentação. Esta etapa tem como principais objetivos: analisar se a granulação gerada pela fragmentação separou os minerais de minério dos minerais de ganga e verificar se a granulação do minério está dentro das especificações das indústrias, este último objetivo se encaixa no caso de minérios usados diretamente na indústria. Esta etapa é dividida em: peneiramento e classificação. No peneiramento há a separação dos grãos segundo o tamanho, já na classificação há a separação dos grãos de acordo com a velocidade que atravessam um meio fluido, geralmente água (Chaves & Peres, 1999).

O processo de concentração tem como objetivo principal, na mineração, recuperar minerais úteis contidos no minério, de forma mais concentrada possível. Para que essa separação ocorra, é preciso que os minerais de interesse não estejam unidos fisicamente aos minerais de ganga, logo os processos de fragmentação e classificação devem realizar e monitorar essa separação, respectivamente (Luz *et al.*, 2004). O processo de concentração, aliado aos processos de fragmentação e classificação, gera o produto de minério de ferro chamado de *Pellet Feed*, sua granulação é menor do que 0,005mm e para ser utilizado em altos-fornos deve ser aglomerado em um processo chamado de pelotização.

O processo de separação magnética se baseia nas respostas dos minerais quando submetidos a um campo magnético. Os minerais podem ser divididos três categorias segundo o seu comportamento quando expostos a um campo magnético (Skinner, 1970):

- magnéticos: são fortemente atraídos por campos magnéticos, exemplo: magnetita.
- diamagnético: são muito fracamente repelidos por campos magnéticos ou até mesmo não apresentam atividade nenhuma quando expostos a campos magnéticos, exemplo quartzo, calcita e apatita:
- paramagnéticos: são fracamente atraídos por campos magnéticos, exemplo hematita.

A separação magnética pode ser feita por via seca ou via úmida, a escolha dependerá da granulação do material. Partículas grossas poderão ser separadas por via seca e as finas poderão ser concentradas por via úmida.

O processo de concentração do minério de ferro por separação magnética é dividido em separação de alta intensidade magnética e separação de baixa intensidade magnética. A separação de alta intensidade magnética oferece uma das melhores aplicações como alternativa à flotação em concentrações de baixo grau e minérios de ferro fracamente magnéticos como a hematita, o equipamento usado neste tipo de separação é o *cross-belt* (figura 6). A separação de baixa intensidade magnética é utilizada para concentrar minérios compostos de minerais fortemente magnéticos como a magnetita, o equipamento usado neste tipo de separação é o tambor a seco (*Dry drum separator*) (figura 7) (Skinner, 1970).

O processo de flotação é muito utilizado no beneficiamento de minérios devido ao seu grande intervalo de aplicação e alta porcentagem de recuperação. O princípio deste processo é baseado no comportamento físico-químico das partículas presentes em uma suspensão aquosa (Chaves, 2006). As partículas de minério de menor granulação se adsorvem às bolhas formadas na solução em suspensão se separando então das partículas de granulação maior.

O minério de ferro brasileiro tem como um dos seus constituintes o quartzo, que é um dos seus principais minerais de ganga. Pela flotação este mineral pode ser separado a granulação de menos de 150 μ m (granulação fina). O processo pode ser feito de três maneiras quando, no minério de ferro, o mineral de ganga é o quartzo (Chaves, 2006):

- flotação catiônica reversa de quartzo: empregada em larga escala, utiliza compostos orgânicos (éter aminas) para coletar o quartzo e amido de milho para adsorver o óxido de ferro;

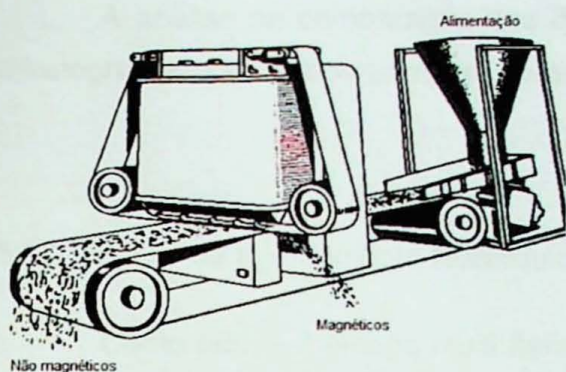


Figura 6 - separador magnético, *cross-belt*, no processo de alta intensidade magnética (extraído de Skinner, 1970).

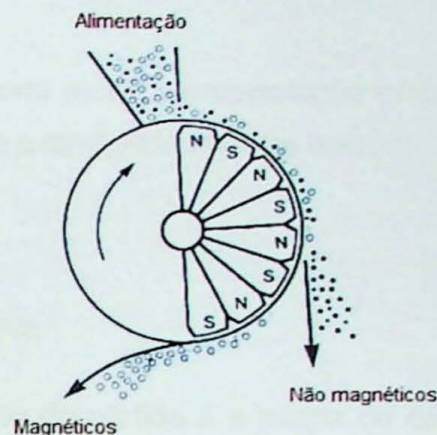


Figura 7 - separador magnético, *Dry drum*, no processo de baixa intensidade magnética (extraído de Skinner, 1970).

-flotação aniônica direta de óxidos de ferro: empregada em minérios de ferro de baixa concentração que foram descartados para barragens de rejeitos (Nascimento, 2010). No processo se utiliza compostos orgânicos (ácidos graxos) como coletores do mineral de minério;

-flotação aniônica reversa de quartzo ativado: empregada quando o uso das aminas não era de fácil acesso no tratamento de minérios.

5.6 Análise de agrupamento (*Cluster Analysis*)

Análise de agrupamento ou de *cluster* tem como principal objetivo unir um conjunto de objetos em grupos, de modo que os objetos no mesmo *cluster* são mais similares uns aos outros em um dado sentido do que aqueles em outros *clusters*. A análise de agrupamento inclui um amplo conjunto de técnicas projetadas para encontrar grupos com itens de similaridades dentro de um conjunto de dados (Tan *et. al.*, 2006). A análise é composta por quatro passos: comparação, análise de agrupamento hierárquica aglomerativa (*Agglomerative hierarchical clustering*), números de *clusters* e análise do componente principal.

5.6.1 Análise de comparação

A análise de comparação dos dados gera uma matriz de correlação onde os difratogramas são comparados em pares, mostrando a similaridade entre eles.

5.6.2 Análise de agrupamento hierárquica aglomerativa

Como outros métodos multi iterativos, o ponto de partida é a matriz de dados (matriz de correlação) composta por n números de linhas de amostras e p números de colunas de variáveis chamada de matriz $n \times p$. Análise de agrupamento hierárquico aglomerativa começa pelo cálculo das distâncias entre os itens desta matriz.

Antes de o agrupamento começar, cada amostra é considerada como um único grupo. O agrupamento começa pelo encontro de dois grupos de grandes similaridades, baseado na distância da matriz, e são postos em um único grupo. As características deste novo grupo são baseadas na combinação de todas as amostras do *cluster*. Este procedimento de combinação de dois grupos e depois da união de suas características são reproduzidas até que todas as amostras tenham sido agrupadas dentro de um único grande grupo.

A análise de agrupamento hierárquico produz classes de *clusters* que variam de pequenos grupos de muita similaridade entre si a grandes grupos que incluem itens de maiores dissimilaridades. Métodos de hierarquia produzem uma saída gráfica conhecida como dendograma ou árvore que mostra esta estrutura do agrupamento hierárquico (Holland, 2006).

Alguns métodos hierárquicos são divisões que progressivamente separam o maior grupo compreendendo todos dados dentro dos dois menores grupos e repetem este processo até que todos os grupos tenham sido divididos. Outros métodos hierárquicos aglomerativos trabalham na direção oposta, primeiro encontrando os grupos de maiores similaridades, progressivamente diminuindo a adição de itens de similaridades, até que todos os itens tenham sido incluídos em um único e grande grupo.

Métodos hierárquicos são particularmente úteis no que se refere a não limitação de um número de grupos pré-determinados e podem exibir similaridades das amostras em uma ampla gama de escalas (Holland, 2006).

A variedade das distâncias pode ser usada para calcular a similaridade. Para os dados que mostram relações lineares, a distância Euclidiana é muito útil como medida de distância.

A análise de *cluster* é sensível à medida de distância selecionada e ao critério de agrupamento para determinar a ordem de agrupamento. Diferentes aproximações podem gerar diferentes resultados. Conseqüentemente, a medida de distância e o critério de agrupamento devem ser escolhidos cuidadosamente.

5.6.3 Definição do numero de *clusters*

A definição do número adequado de *clusters* significa posicionar a linha de corte de um dendograma em um grau de similaridade que gere um número apropriado de grupos com um bom grau de semelhança entre si e que os outros *clusters* sejam o suficientemente diferentes para continuarem separados. Cada *cluster* tem uma amostra central que representa o grupo inteiro, isso porque esta amostra possui a mínima distância média de todas as mostras do grupo.

5.6.4 Análise do componente principal (PCA)

Análise de componentes principais é um procedimento matemático que transforma ortogonalmente um conjunto de variáveis correlacionadas entre si em um conjunto de valores de variáveis não correlacionadas chamadas de componentes principais. Esta análise é um método independente da análise de agrupamento e usa como entrada de dados a matriz de correlação, logo também define os mesmos grupos e, além disso, os compare entre si. A PCA é utilizada para indicar variâncias sistemáticas em grandes conjuntos de dados, de uma maneira geral, observar a tendência dos dados e sua distribuição no espaço. A análise de componente principal é influenciada somente pelos parâmetros de comparação.

5.7 Qualidade da análise de DRX-Rietveld

Para a obtenção de um bom refinamento pelo método de Rietveld é necessário que os dados (difratogramas) sejam tomados de forma apropriada. Os fatores mais importantes que devem ser considerados para a aquisição dos dados são a geometria do difratômetro, a qualidade do alinhamento e da calibração do instrumento, radiação adequada para o tipo de material analisado, o tipo de preparo e a espessura da amostra, tamanhos das aberturas das fendas e tempo adequado de varredura angular (McCusker *et. al.*, 1999).

5.7.1 Características da amostra

A granulação da amostra deve estar entre 1 e 5 μ m (McCusker *et. al.*, 1999), pois assim, com a granulação uniforme, há uma representatividade adequada dos diferentes planos de difração do material analisado. A presença de cristais de tamanhos grandes causa erros não sistemáticos que distorcem e as intensidades relativas dos picos, logo o difratograma gerado nesta condição não permite uma boa análise quantitativa. Para minimizar o efeito causado pela desigualdade do tamanho das partículas usa-se um porta-amostra que é submetido à rotações por meio de roldanas (*spinner*) (figura 8). Este acessório, *spinner*, melhora a estatística dos planos (*hkl*) das fases da amostra.

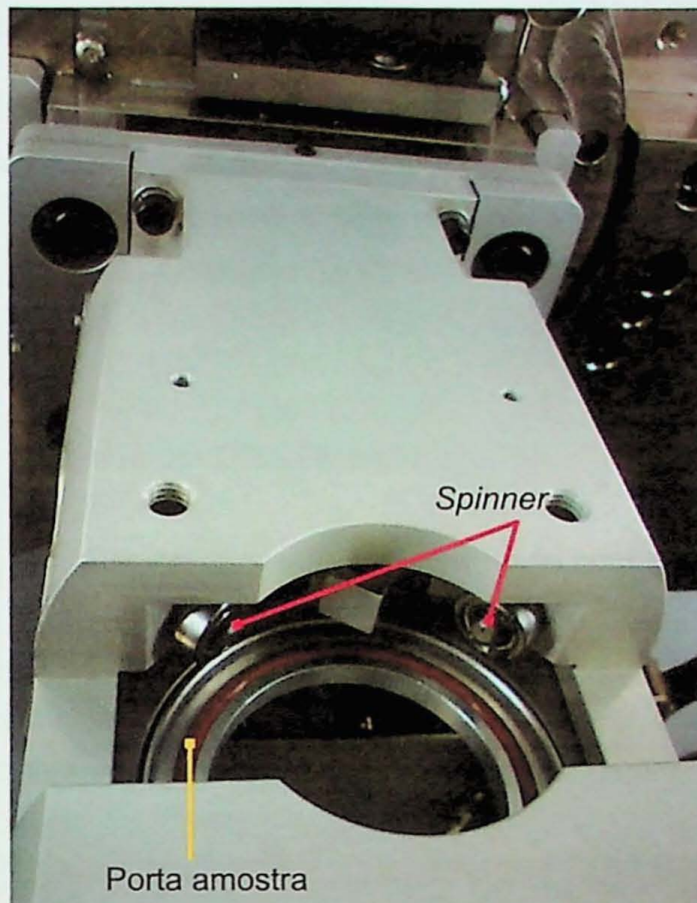


Figura 8 - Porta amostra com *spinner*

A amostra deve ter espessura suficiente para que haja a interação entre o material e o feixe de raios X, esta espessura depende da radiação usada e da densidade do material analisado.

A superfície da amostra deve ser plana e livre de rugosidade. A rugosidade produz desvios nas posições e alargamento das reflexões e sombras na superfície da amostra em baixo ângulo 2θ .

Minerais que possuem hábito tabular, prismático, acicular e lamelar tendem a se paralelizar em uma direção. Esse efeito, conhecido como orientação preferencial, modifica a relação entre as intensidades dos picos. A preparação de amostras deste tipo de material deve ser cuidadosa para minimizar o efeito da orientação preferencial. Os programas de método de Rietveld dispõem de algoritmos próprios para corrigir discrepâncias geradas pela orientação preferencial.

5.7.2 Calibração do equipamento

Os difratômetros devem ser calibrados com certa periodicidade para que não haja deslocamento dos picos de difração do material analisado. Esta calibração pode ser feita com os picos de posições conhecidas de amostras padrões. O limite aceitável de erro de deslocamento de picos é de 0,01° (McCusker *et. al.*, 1999).

5.8 Parâmetros ajustados em DRX-Rietveld

Os parâmetros a serem ajustados no refinamento com o programa *High Score Plus* (Panalytical, 2009), utilizado neste trabalho, são divididos em variáveis globais, variáveis da linha de base (*background*), variáveis gerais das fases, variáveis de cela das fases, variáveis atômicas das fases e variáveis de perfis das fases (*High Score Plus* Panalytical, 2009). A seguir segue uma descrição dos parâmetros usados.

5.8.1 Variáveis globais:

- deslocamento da amostra (*sample displacement*) (mm): ajusta o deslocamento da posição da amostra em relação ao círculo focal, por exemplo, um número negativo neste parâmetro significa que a superfície da amostra esta acima do círculo focal do goniômetro;
- *zero shift* (2θ): ajusta o desalinhamento ou falta de calibração do difratômetro.

5.8.2 Variáveis gerais das fases

- fator de escala (*scale factor*): ajusta a proporcionalidade do teor em peso das fases identificadas no difratograma;
- orientação preferencial (*preferred orientation*): ajusta o efeito da orientação dos cristais em certa direção devido à preparação da amostra e da forma dos cristais, por exemplo, cristais de minerais do grupo filossilicatos tem forte tendência a se alinharem segundo o plano (001).

- *B overall*: parâmetros de oscilação térmica aplicado a todos os átomos da fase, no trabalho este parâmetro foi aplicado somente para o quartzo;
- extinção (*extinction*): ajusta a intensidade relativa da fase, pois devido a redifração do feixe primário de raios X que causa uma interferência destrutiva (Sabine et. al., 1998) as intensidades relativas das fases diminuem, no trabalho este parâmetro foi aplicado somente para o quartzo.

5.8.3 Variáveis de cela das fases:

- parâmetros de cela: ajuste dos parâmetros de cela ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) de cada fase com base na lei de Bragg.

5.8.4 Variáveis de perfis das fases:

- U, V e W: são coeficientes que ajustam a largura total à meia altura (*full width at medium height* - FWHM) dos picos de uma fase (McCusker et. al., 1999), o ajuste nos picos é modelado pela equação seguinte:

$$FWHM^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \text{ (equação 2)}$$

5.9 Índices de avaliação

Na difração de raios X (método de Rietveld) há o ajuste de um modelo (difratograma calculado) ao dado obtido. Se o modelo estiver correto, a intensidade calculada se aproximará do valor observado. O algoritmo de Rietveld otimiza a função do modelo para minimizar a soma ponderada do quadrado da diferença entre os valores da intensidade observada com a calculada (Toby, 2006). O refinamento deve ser monitorado em todo o seu progresso, os parâmetros mais importantes para tal monitoramento são os valores R (índices de concordância) e GOF. O valor R (equação 3): pode ser descrito numericamente, segundo McCusker et. al., 1999, como:

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2}{\sum_i w_i [y_i(\text{obs})]^2} \right\}^{1/2} \quad (\text{equação 3})$$

onde $y_i(\text{obs})$ é intensidade observada no passo i , $y_i(\text{calc})$ é a intensidade calculada no passo i e w_i é o peso da intensidade no passo i .

Idealmente o R_{wp} deveria se aproximar do valor R estatisticamente esperado (R_{exp}) segundo McCusker *et. al.*, 1999 (equação 4):

$$R_{\text{exp}} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i y_i(\text{obs})^2} \right]^{1/2} \quad (\text{equação 4})$$

onde N é o número de observações e P é o número de parâmetros, logo o R_{exp} reflete a qualidade do difratograma calculado.

Os valores de R são bons indicadores para a avaliação de um refinamento, especialmente no caso de melhores pequenas para o modelo, mas eles não devem ser supervalorizados, pois, por exemplo, se o dado foi obtido com baixa precisão o R_{exp} será muito alto, e representará, mesmo que aparentemente, um ajuste ruim entre o modelo e o dado.

A razão entre R_{wp} e R_{exp} recebe o nome de *goodness-of-fit* (GOF) e é definida pela equação 5, segundo Toby, 2006. De maneira ideal esta razão deve ser igual a 1. Durante um refinamento o valor do GOF inicia-se muito alto, pois não há ajuste entre o modelo e o dado. Com o progresso dos passos de iteração, o valor de GOF diminui, indicando melhor ajuste entre o modelo e o dado. Matematicamente o refinamento dos mínimos quadrados não deve aumentar o valor de GOF, mas na prática pequenos aumentos ocorrem quando muitos parâmetros são correlacionados e no caso onde o aumento é grande há indicação de problemas (Toby, 2006).

$$\text{GOF} = (R_{wp}/R_{\text{exp}})^2 \quad (\text{equação 5})$$

De acordo com o valor do GOF pode-se se fazer algumas inferências sobre o ajuste entre o modelo e o dado (Toby, 2006), tais como:

- $GOF < 1$: as incertezas padrões estão superestimadas ou muitos parâmetros têm sido introduzidos e o modelo ajusta-se para comportar o ruído;
- $GOF \approx 1$: apesar de representar aparentemente um ajuste ideal entre o modelo e o dado não há garantia de que o modelo esteja correto, pois há diversos modelos que podem produzir ajuste equivalentes, os dados podem não ser suficientes para produzir um modelo mais complexo ou talvez mais correto;
- $GOF \gg 1$: o modelo é razoável, mas os valores de incerteza padrão são subestimados, ou o modelo é incompleto, pois há erros sistemáticos nos dados que não são expressos no modelo, ou o modelo está errado;
- valores de GOF muito altos: o difratograma foi obtido com alta precisão, neste caso pequenas imperfeições no ajuste têm conseqüências desastrosas ou os resultados obtidos são completamente desconsideráveis.

Os valores de GOF, igualmente aos valores de R , não podem ser supervalorizados, pois, se o dado foi obtido com baixa precisão o valor de R_{exp} será alto. Tendo em vista a razão da equação 5, quanto maior for o denominador menor será o valor de GOF, mesmo que o valor de R_{wp} seja bastante alto indicando um baixo ajuste entre o difratograma calculado com o observado, o valor de GOF sugerirá um ajuste satisfatório.

O gráfico de diferença (*difference plot*) entre as curvas do difratograma observado e calculado é uma ferramenta que auxilia no refinamento, porém deve ser usada como uma aliada na observação da qualidade do refinamento juntamente com os valores de R e de GOF.

Algumas feições no gráfico de diferença podem nortear o refinamento. Nas figuras 9, 10 e 11, extraídas de McCusker et. al., 1999, a linha contínua representa a curva calculada e a linha sob a forma de círculos representa a curva observada. Na figura 9 nota-se que o ajuste entre as curvas observadas e calculadas foi perfeito, já na figura 10 a intensidade da curva calculada é maior do que a da curva observada e por fim a figura 11 a intensidade da curva observada é maior do que a da curva

calculada. Essas diferenças são decorrentes de erros físicos, instrumentais ou de preparação de amostra (McCusker *et. al.*, 1999).

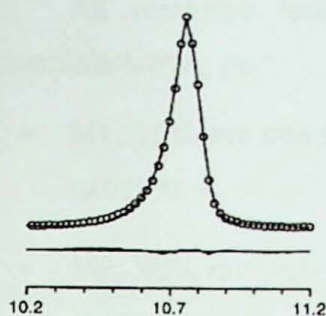


Figura 9 - ajuste perfeito entre as curvas observada e calculada.

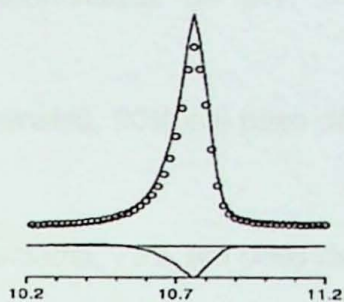


Figura 10 - intensidade da curva calculada é maior do que a da curva observada.

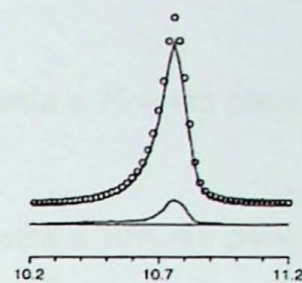


Figura 11 - intensidade da curva calculada é menor do que a da curva observada.

6. Materiais e Métodos

6.1 Amostras

As amostras de minério de ferro, em um total de 28, foram fornecidas pela mineradora USIMINAS. A localização de cada amostra e sua procedência não foram reveladas por motivos de confidencialidade. As análises por DRX-Rietveld foram feitas em todas as amostras. Entre as 28 amostras foi escolhida uma amostra para se tomar diferentes difratogramas em diversas condições, diferentes fendas e diferentes aberturas de fendas, com objetivo de se escolher a melhor configuração instrumental para este tipo de material.

6.2 Misturas de proporções minerais conhecidas

Com objetivo de aferição do método usado, DRX-Rietveld, foram preparadas três misturas de composições mineralógicas conhecidas, M1, M2 e M3, pesadas com precisão de centésimos de grama e totalizando 10 gramas. Os minerais utilizados foram: hematita, magnetita e quartzo, finamente moídos. Para se obter maior pureza dos materiais usados, foram utilizados cristais de cada um dos minerais presentes na

mistura. Para avaliar a qualidade dos minerais foram tomados difratogramas de cada matéria-prima (anexo 1).

As misturas foram denominadas de M1, M2 e M3 e são compostas, respectivamente, por:

- M1: 10% em peso de hematita, 20% em peso de magnetita e 70% em peso de quartzo.
- M2: 20% em peso de hematita, 70% em peso de magnetita e 10% em peso de quartzo;
- M3: 70% em peso de hematita, 10% em peso de magnetita e 20% em peso de quartzo;

6.3 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas das vinte e oito amostras fornecidas foram obtidos no difratômetro industrial CubiX3 (PANalytical) instalado na mineradora USIMINAS. A seguir são listadas as configurações da análise durante a tomada dos difratogramas:

- tubo de raios X: cobalto ($\lambda K_{\alpha}=1,790 \text{ \AA}$);
- fenda divergente automática: 10mm;
- intervalo de varredura 2θ : 5° a 80° ;
- fenda *soller*: 0,04;
- passo angular 2θ : $0,01^{\circ}$;
- tempo por passo: 5s;
- temperatura de medida: 25°C ;
- voltagem: 45 kV
- corrente elétrica: 40 mA;
- porta amostra com *spinner*;

Dentre as amostras fornecidas pela mineradora foi escolhida uma amostra com objetivo de se estabelecer uma condição otimizada de tomada de difratogramas para

minério de ferro. Foram obtidos seis difratogramas, da mesma amostra, no difratômetro *Empyrean* (Panalytical). As condições de medida em comum foram:

- tubo de raios X: cobalto ($\lambda K_{\alpha}=1,790 \text{ \AA}$);
- intervalo de varredura 2θ : 5° a 80° ;
- fenda *soller*: 0,04;
- passo angular 2θ : $0,01^{\circ}$;
- tempo por passo: 5s;
- temperatura de medida: 25°C ;
- voltagem: 45 kV
- corrente elétrica: 40 mA;
- porta amostra rotativo (*spinning*).

As condições que os diferenciam são:

- difratograma Da: fenda automática de 5mm de abertura;
- difratograma Db: fenda automática de 10mm de abertura;
- difratograma Dc: fenda automática de 20mm de abertura;
- difratograma Dd: fenda fixa de $1/2^{\circ}$ de abertura;
- difratograma De: fenda fixa de $1/4^{\circ}$ de abertura;
- difratograma Df: fenda fixa de $1/16^{\circ}$ de abertura;

Em relação às misturas minerais de proporções conhecidas (M1, M2 e M3) foram obtidos seus difratogramas nas seguintes condições:

- tubo de raios X: cobalto ($\lambda K_{\alpha}=1,790 \text{ \AA}$);
- fenda divergente fixa: $1/4^{\circ}$;
- intervalo de varredura 2θ : 10° a 90° ;
- fenda *soller*: 0,04;
- passo angular 2θ : $0,01^{\circ}$;
- tempo por passo: 50s;
- temperatura de medida: 25°C ;
- voltagem: 45 kV
- corrente elétrica: 40 mA;
- porta amostra com *spinner*;

6.4 Análise qualitativa de fases

A primeira etapa a ser realizada para a análise qualitativa de fases, é a definição da linha de base (*background*) e posterior localização dos picos das fases presentes na amostra. A partir desse procedimento, é feita a análise qualitativa utilizando-se o banco de dados PDF-2 (ICDD).

Seguem as etapas do tratamento feito nos difratogramas das amostras de minério de ferro, para posterior análise quantitativa pelo método de Rietveld:

- a varredura (2θ) do difratograma foi de 5° a 80° , porém abaixo de 10° não há picos de difração, então por meio da ferramenta *manual range*, definiu-se o novo intervalo de varredura (2θ) de 10° a 80° , e posteriormente o corte do difratograma foi feito utilizando a ferramenta *clip range*;
- para a definição do *background* utilizou-se a ferramenta *determine background – by search peaks* com significância mínima de 10. Cabe ressaltar que com o uso da radiação K_α do cobalto foi possível a obtenção de difratogramas com baixo *background*, sem o efeito da fluorescência secundária e elevação do *background* quando as amostras com alto teor de ferro são analisadas com radiação K_α do cobre;
- para a definição dos picos das fases minerais do minério utilizou-se a ferramenta *search peaks* com significância mínima de 06, que é a razão entre a intensidade da linha de *background* e a intensidade dos picos, quanto maior for o valor da significância mínima menos picos serão reconhecidos, em caso de difratogramas com poucos picos de altas intensidade alguns ruídos podem ser detectados como picos, gerando informações que não representam as fases presentes;
- a partir da definição dos picos, utilizou-se a ferramenta *search e match* para listar os candidatos que mais satisfazem os picos demarcados. O *software* lista os candidatos de acordo com o grau de coincidência (*score*) entre os seus picos e os picos do difratograma observado. O resultado desta etapa é uma análise qualitativa da amostra de minério de ferro.

6.5 Estratégias de refinamento (Método de Rietveld)

Para a quantificação de fases, o volume de amostra analisado pelo feixe de raios X deve ser constante. O uso de fenda automática proporciona uma área de varredura constante, porém o volume de amostra analisado varia. Como os dados foram coletados na USIMINAS com fenda automática (10mm), foi necessária a conversão em difratograma de fenda fixa (1°). A conversão foi feita com a ferramenta *convert divergent slit-ADS To FDS*.

A partir da análise qualitativa e do difratograma em fenda fixa, inicia-se o processo de inserção de fichas do tipo CIF que são partes essenciais no processo de análise quantitativa. Cada fase mineral possui uma ou mais fichas que os descrevem de maneira completa, fórmula química, coordenadas atômicas, parâmetros de cela unitária, sistema cristalino, grupo espacial, entre outras informações. Essas fichas são chamadas de *Crystallographic Information File* (CIF) e estão contidas no *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). Os arquivos em CIF usados foram: hematita (ICSD82134, Sadykov et al. 1996), magnetita (ICSD85807, Mazzocchi e Parente, 1998), goethita (ICSD71810, Hazemann et al., 1991), quartzo (ICSD93974, Tucker et al. 2001) e caulinita (ICSD87771, Neder et al. 1999).

A partir da inserção das fichas foram definidas três estratégias de refinamento das análises DRX-Rietveld do minério de ferro estudado. A primeira estratégia foi no modo automático do programa *High Score Plus* (Panalytical), a segunda (semi-automático-A) e a terceira (semi-automático-B) foram no modo semi-automático com ajuste da linha de *background*, fatores de escala, parâmetros de cela, orientação preferencial e fatores U, V e W de perfil de pico das fases presentes no minério.

A avaliação da qualidade do refinamento foi feita com base nos valores de *Goodness of fit* (GOF), *Residue weighted profile* (R_{WP}) e no gráfico de diferença (*difference plot*) contido no *software*.

A primeira estratégia de refinamento foi no modo automático do programa. Neste refinamento não se ajustou manualmente nenhum parâmetro, o *software* ajusta de maneira automatizada os parâmetros de todas as fases minerais.

As duas estratégias de refinamento no modo-semi-automático, A e B, se diferenciam pelos parâmetros ajustados. Na estratégia A refinou-se a orientação preferencial do quartzo, ao contrário da B que, além disso, contou com o refinamento dos parâmetros de extinção e *overall* do quartzo.

A segunda estratégia, semi-automático-A, seguiu a seguinte ordem de refinamento:

- seleção da linha de base (*background*) usando o método: use a linha de base disponível (*use available background*);
- seleção do fator de escala de todas as fases (*scale factor*), que se refere à proporção em peso das fases da amostra;
- seleção da variável global deslocamento da amostra em relação ao círculo focal do difratômetro (*Sample Displacement*);
- seleção dos parâmetros de cela de todas as fases (*cells*);
- refinamento de todos os parâmetros acima selecionados;
- monitoramento do gráfico de diferença e dos valores R_{WP} e GOF;
- seleção da variável de perfil W de todas as fases;
- seleção da viável de perfil U de todas as fases;
- refinamento de todos os parâmetros acima selecionados;
- monitoramento do gráfico de diferença e dos valores R_{WP} e GOF;
- A partir deste ponto as fases foram observadas de maneira individual, aplicando-se o parâmetro de orientação preferencial para os minerais hematita, magnetita e caulinita, um de cada vez. Para o mineral quartzo foi refinada a sua orientação preferencial no plano (001), pois segundo Balato *et. al.* (2005) o quartzo possui orientação preferencial nesta direção e deve ser selecionada, porém a seleção e refinamento deste parâmetro não surtiu melhoras na qualidade do refinamento.

A terceira etapa de refinamento, semi-automático-B, seguiu a ordem de refinamento abaixo:

- seleção da linha de base (*background*) usando o método: use a linha de base disponível (*use available background*);
- seleção do fator de escala de todas as fases (*scale factor*);
- seleção da variável global deslocamento da amostra (*Sample Displacement*);
- refinamento de todos os parâmetros acima selecionados;
- monitoramento do gráfico de diferença e dos valores R_{WP} e GOF;
- seleção dos parâmetros de cela de todas as fases (*cells*);
- refinamento de todos os parâmetros acima selecionados;

- monitoramento do gráfico de diferença e dos valores R_{WP} e GOF;
- seleção da variável de perfil W de todas as fases;
- seleção da viável de perfil U de todas as fases;
- refinamento de todos os parâmetros acima selecionados;
- monitoramento do gráfico de diferença e dos valores R_{WP} e GOF;
- A partir desta última etapa, as fases foram observadas de maneira mais particular ajustando os parâmetros de orientação preferencial para os minerais hematita, magnetita e caulinita. Nesta etapa não foi refinada a orientação preferencial do quartzo. Os picos da caulinita e de magnetita se ajustaram de maneira satisfatória com o refinamento geral descrito nos itens acima, já as outras fases precisaram de mais ajustes. Os picos da hematita e de goethita necessitavam do refinamento dos parâmetros U e V do perfil de picos. Os picos do quartzo além do refinamento geral e dos parâmetros U e V do perfil de picos necessitavam de mais ajuste, que foi conseguido o ajuste dos parâmetros B *Overall* e extinção.

A quantificação de uma mesma amostra feita nos três tipos de refinamento está exemplificada na tabela 1.

Tabela 1 - quantificação de uma mesma amostra por DRX-Rietveld nos métodos automático e semi-automático A e B do *software*

Modo	Amostra	goethita	hematita	quartzo	magnetita	caulinita	R_{WP}	GOF
automático	10	16,00%	21,70%	47,40%	2,50%	12,30%	6,98%	8,14
semi-automático (A)	10	17,30%	23,50%	49,40%	0,00%	9,80%	8,31%	7,04
semi-automático (B)	10	15,50%	24,10%	56,50%	0,00%	3,90%	7,72%	10,82

A partir das quantificações feitas por DRX-Rietveld nos dois modos do *software*, foram realizadas comparações entre os indicadores estatísticos, GOF e R_{wp} , das três estratégias.

6.6 Análise de agrupamento

A análise de agrupamento (*Cluster Analysis*) foi feita utilizando os difratogramas observados das vinte e oito amostras, empregando a ferramenta *Cluster Analysis* do programa *High Score Plus*. A análise de agrupamento foi feita seguindo as condições:

- dados de origem: perfil+picos
- figuras de mérito: posição;
- limiar de comparação: 0.75;
- medida de distância: euclidiana;
- método de ligação: média;
- definição do número de *cluster* (*cut-off*): manual (53,36);

6.7 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

No método de FRX os resultados quantitativos são expostos na forma do teor em peso total de ferro, teor total de Si_2O , Al_2O_3 e outros compostos de menores teores. Já na DRX os resultados quantitativos teor em peso de fases minerais.

Para comparar o método de DRX-Rietveld com FRX foram usados os dados, fornecidos houve a necessidade de conversão das porcentagens em peso dos minerais, obtidas por DRX, em teor total de óxidos com objetivo de se usar a composição química de rocha total (FRX) como parâmetro de avaliação da análise quantitativa de fases por DRX-Rietveld. Para isso foram usados fatores de conversão, definidos estequiometricamente. Os fatores empregados para cada mineral de ferro foram:

- hematita \rightarrow Fe= (0,700);
- magnetita \rightarrow Fe= (0,7241);
- goethita \rightarrow Fe= (0,6300).

O teor de sílica total foi calculado a partir da soma das porcentagens em peso do quartzo e 46,50% da porcentagem em peso da caulinita. O teor total de Al_2O_3 foi calculado a partir de 39,50% em peso da massa de culinita.

Tabela 2 - Cronograma de atividades realizadas durante o progresso do trabalho de formatura

	Fev.	Mar.	Abr.	Mai.	Jun.	Jul.	Ago.	Set.	Out.	Nov.
Levantamento bibliográfico										
Preparação projeto										
Campo										
DRX-Rietveld										
Análise de <i>cluster</i>										
preparação de misturas										
Banco de dados										
Relatório Parcial										
Monografia Final										

	Atividade propostas realizadas
	Atividade propostas não realizada
	Atividades não propostas realizadas

7. Desenvolvimento do Trabalho

As atividades propostas para o trabalho (tabela 6) foram realizadas em sua totalidade. Os quadrados em azul indicam outra etapa de campo, que foi uma atividade que não se mostrou necessária durante o ano, logo não foi realizada.

As estratégias de refinamento tomaram um longo tempo durante a confecção do trabalho. Uma dificuldade encontrada durante as etapas de refinamento foi o ajuste do pico do quartzo, que não apresentava uma acomodação satisfatória. Essa dificuldade foi minimizada a partir do parâmetro de refinamento (Rietveld) de extinção aplicado ao mineral quartzo.

8. Resultados Obtidos

8.1 Composição química por FRX

Foram disponibilizados, pela mineradora, os dados de composição química por fluorescência de raios X das 28 amostras. Os dados completos estão apresentados na tabela 3:

Tabela 3 -- Dados de composição química por Fluorescência de raios X das 28 amostras

Amostra	Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	MnO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	PPC(%)	Total
1	41,64	58,2	0,03	0,02	0,52	0,35	100,76
2	58,61	41,22	0,06	0	0,63	0,62	101,14
3	64,67	33,68	0,09	0,02	0,88	1,1	100,44
4	86,47	8,11	0,16	0,06	1,69	5,17	101,66
5	63,08	22,46	0,55	2,16	3,02	8,67	99,94
6	73,72	24,32	0,11	0,57	1,33	1,4	101,45
7	46,94	27,53	0,16	0,09	13,3	11,68	99,71
8	84,12	6,68	0,23	0,08	1,77	8,39	101,27
9	91,11	4,51	0,1	0,04	1,97	2,18	99,91
10	48,31	45,79	0,25	0,82	1,7	3,11	99,98
11	66,72	28,95	1,96	0,1	0,92	2,52	101,16
12	39,46	55,82	0,12	0,28	2,69	2,67	101,04
13	43,92	54,38	0,08	0,47	0,77	0,8	100,41
14	67,82	20,47	0,3	0,11	6,14	5,24	100,07
15	68,47	29,13	0,09	0,4	0,52	2,39	101,01
16	96,4	3,35	0,27	0,05	0,58	1,79	102,43
17	51,97	42,4	0,08	0,16	2,33	2,96	99,9
19	93,99	5,38	0,07	0,03	0,83	0,93	101,23
20	44,75	24,9	0,25	0,09	17,52	11,17	98,67
21	90,35	3,33	0,14	0,14	1,5	6,13	101,59
22	85,12	9	0,49	0,03	2,79	4,29	101,73
23	66,73	30,64	0,07	0,32	0,49	2,33	100,58
24	82,13	5,51	0,67	0,05	3,36	9,51	101,23
25	24,42	71,16	0,08	0,22	3,14	0,86	99,88
26	73,7	22	0,8	0,09	1,72	3,23	101,54
27	43,88	56,36	0,01	0,02	0,96	0,13	101,36
28	47,2	52,52	0,06	0,01	0,58	0,05	100,42

8.2 Efeito da prensagem

A fim de se observar o efeito da pressão empregada no processo de preparação das amostras, a mesma amostra de minério de ferro foi prensada em diferentes condições de pressão (10, 20, 50, 100, 200 e 250kN), tomou-se nota das intensidades dos picos principais (Tabela 4). O estudo deste efeito teve como objetivo

principal encontrar a pressão ótima para produzir a pastilha que possa ser utilizada tanto por DRX quanto por FRX, pois a partir do aperfeiçoamento do processo a mesma pastilha poderá ser utilizada pelos dois métodos, que são utilizados em conjunto.

Tabela 4 - Intensidades (contagens por segundo, cps) dos principais picos da mesma amostra de minério de ferro prensada sob diferentes pressões (kN= quilo Newton).

Picos	10kN	20 kN	50 kN	100 kN	200 kN	250 kN
1	2480	2120	2090	2220	2110	2370
2	1100	1170	980	1010	1110	960
3	860	670	680	780	770	700
4	690	710	640	680	630	680

8.3 Análise de agrupamento

A análise de *cluster* foi feita utilizando os difratogramas observados das vinte e oito amostras. A análise de agrupamento gerou um dendograma (figura 12) que a partir de um *cut-off* de 53 apresentou 4 *clusters* e 1 amostra não agrupada. Os gráficos de Rietveld de todas as amostras de cada *cluster* e a amostra não agrupada estão presentes no anexo 2.

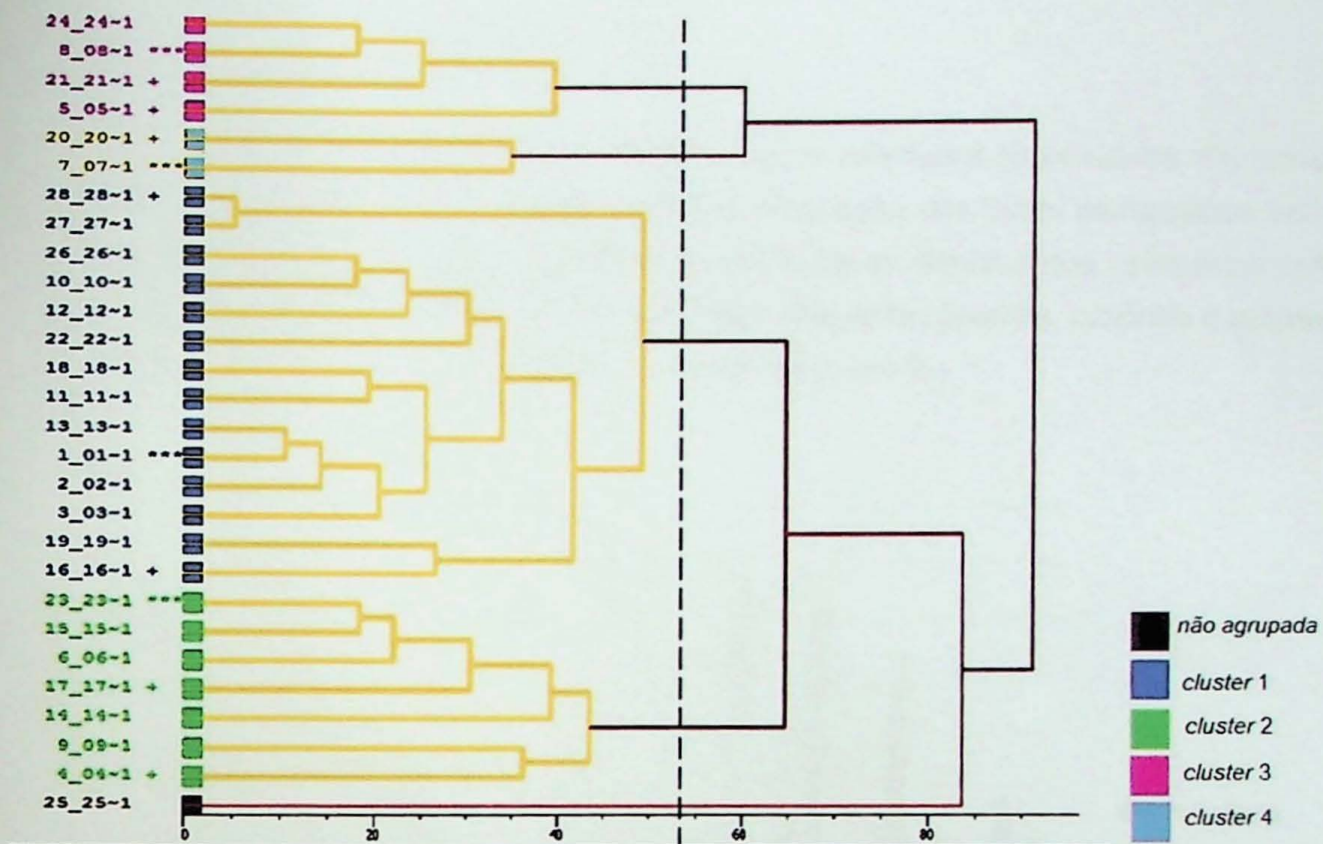


Figura 12 - Dendrograma proveniente da análise de agrupamento, quatro *clusters* e uma amostra não agrupada

Além do dendrograma foi gerado um gráfico 3D (figura 13) de análise de principal componente onde é possível observar que o *cluster* de 1 e 2 tem características numéricas semelhantes.

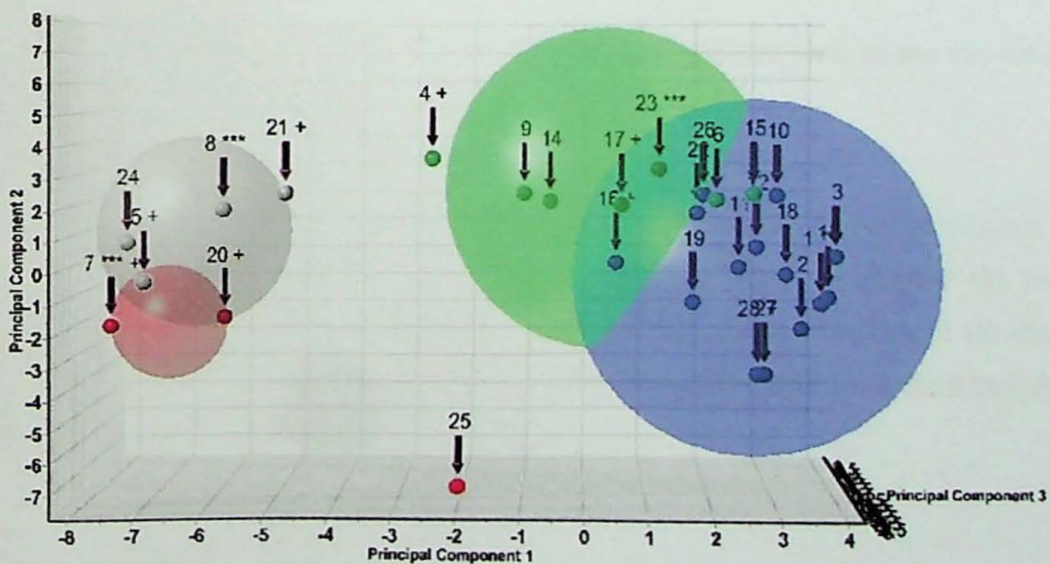


Figura 13 - Gráfico 3D da análise de componente principal com os 3 primeiros *Eigenvalues*.

8.4 Estratégias de refinamento

As três estratégias de refinamento geraram resultados quantitativos. Os teores dos minerais em porcentagem em peso três estratégias das foram comparados entre si (figuras 14 a 18). As tabelas completas com todos os refinamentos, compostas pela porcentagem em peso dos minerais: hematita, magnetita, goethita, caulinita e quartzo e pelos valores de R_{wp} e GOF estão presentes no anexo 3.

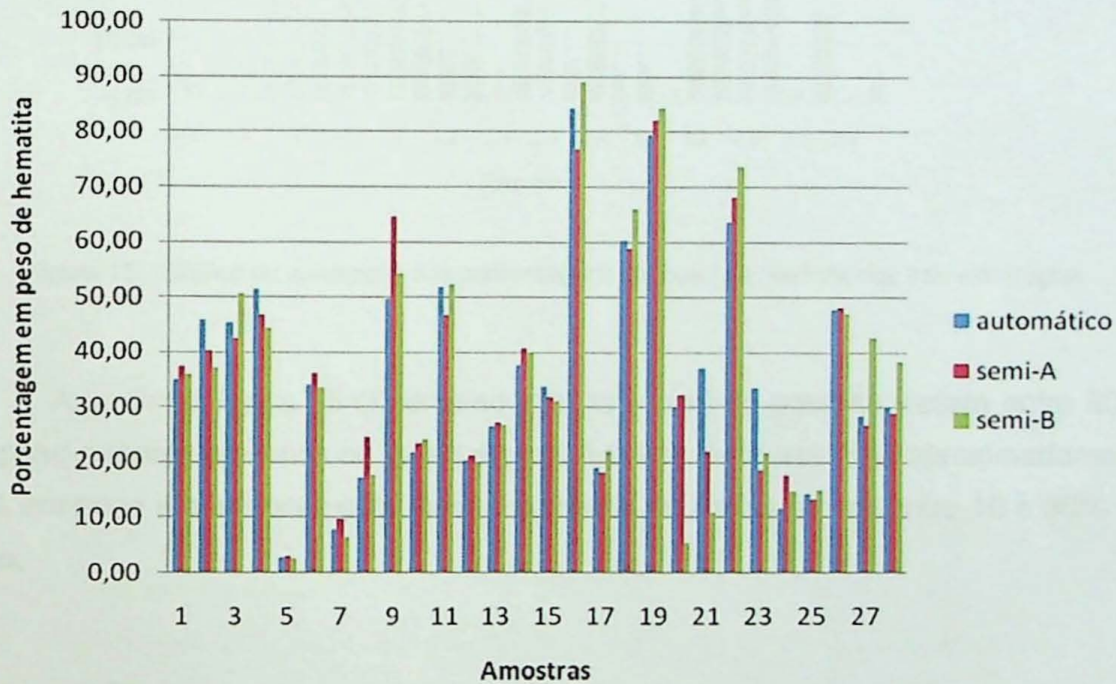


Figura 14 - Gráfico de correlação das porcentagens em peso de hematita das três estratégias.

A partir da figura 14 observa-se que os teores de hematita variam entre 85% em peso a teores próximos ou iguais a 2% em peso. A média de teores é de aproximadamente 35% em peso e o intervalo com maior frequência de dados ocorre entre 20 e 60% em peso, logo o teor de hematita apresenta uma distribuição uniforme entre as amostras minério de ferro.

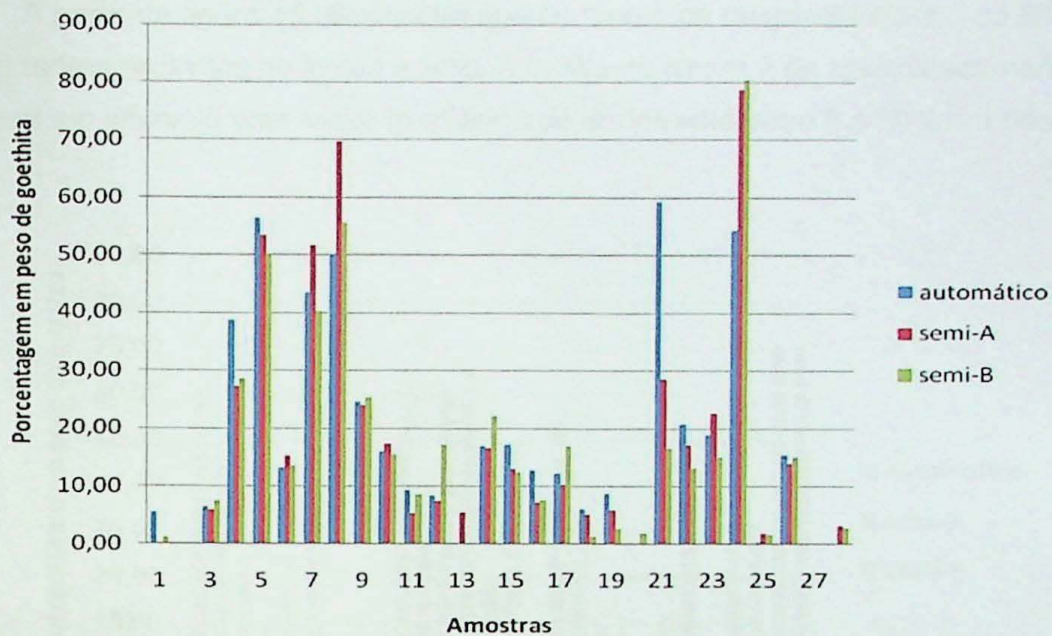


Figura 15 - Gráfico de correlação das porcentagens em peso de goethita das três estratégias

A partir da figura 15 observa-se que os teores de goethita variam entre 80 % em peso a teores próximos ou iguais a zero. A média de teores é de aproximadamente 18% em peso e o intervalo com maior frequência de dados ocorre entre 10 e 30% em peso.

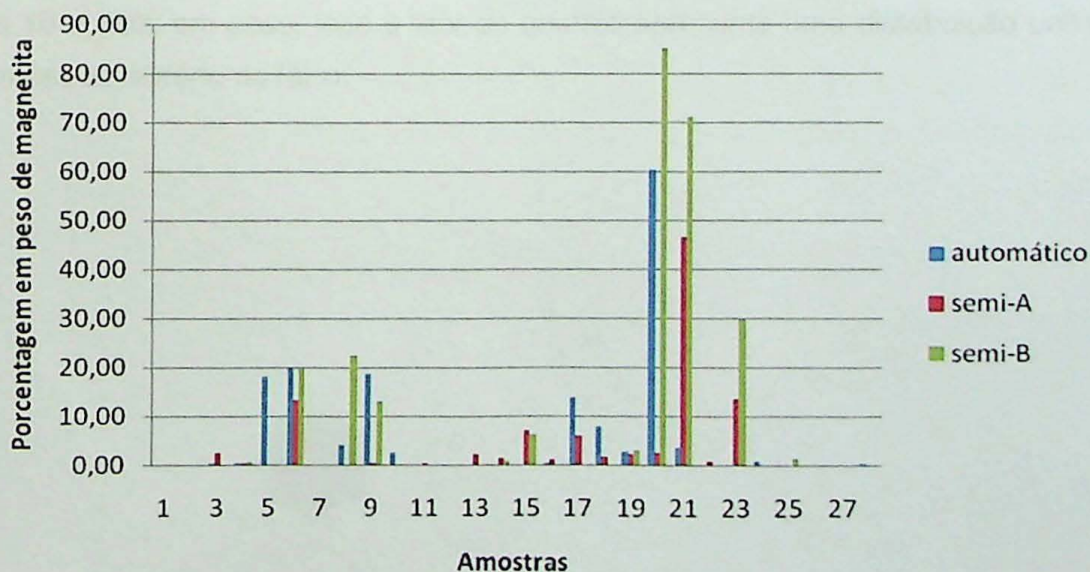


Figura 16 - Gráfico de correlação das porcentagens em peso de magnetita das três estratégias

A partir da figura 16 observa-se que os teores de magnetita variam de 80% em peso a teores próximos ou iguais a zero. A média de teores é de aproximadamente 8% em peso e o intervalo com maior freqüência de dados esta entre 0 e 20% em peso.

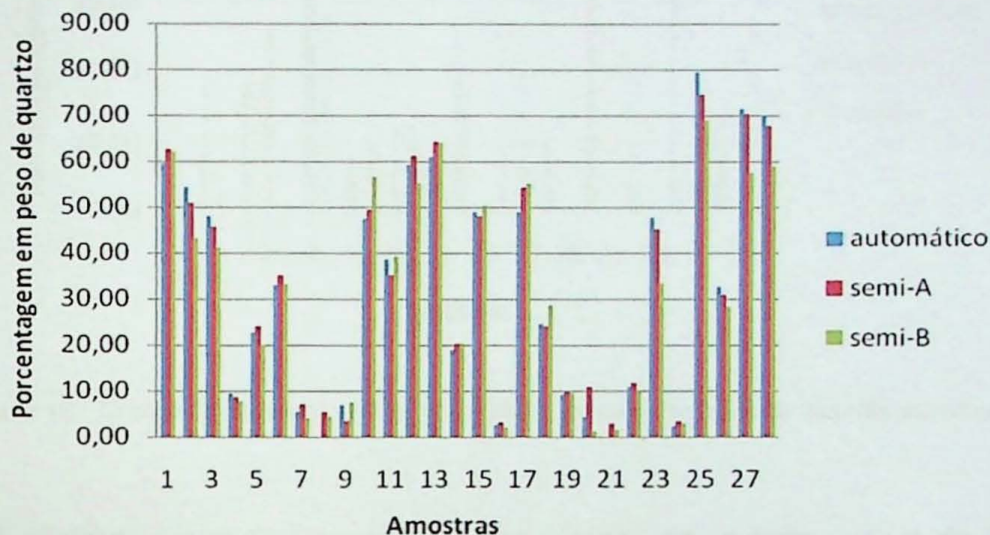


Figura 17 - Gráfico de correlação das porcentagens em peso de quartzo das três estratégias

A partir da figura 17 observa-se que os teores de quartzo variam de 75% em peso a teores próximos ou iguais a 2% em peso. A média de teores é de aproximadamente 30% em peso e o intervalo com maior freqüência de dados ocorre entre 10 e 80% em peso, logo o teor de quartzo apresenta uma distribuição uniforme na amostras minério de ferro.

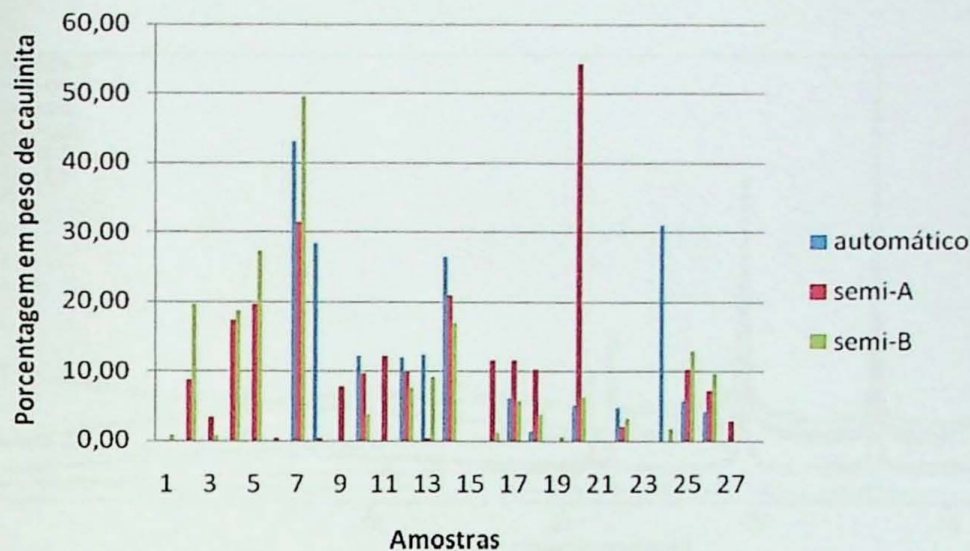


Figura 18 - Gráfico de correlação das porcentagens em peso de caulinita das três estratégias

A partir da figura 18 observa-se que os teores de caulinita variam de 50% em peso a teores próximos ou iguais a zero. A média de teores é de aproximadamente 8% em peso e o intervalo com maior frequência de dados esta ocorre 10 e 20% em peso.

8.5 Difratogramas tomados em diferentes condições

A partir da tomada dos difratogramas D_A , D_B , D_C , D_D , D_E e D_F , em diferentes condições, variando o tipo e abertura das fendas, foram gerados 6 difratogramas (figura 19):

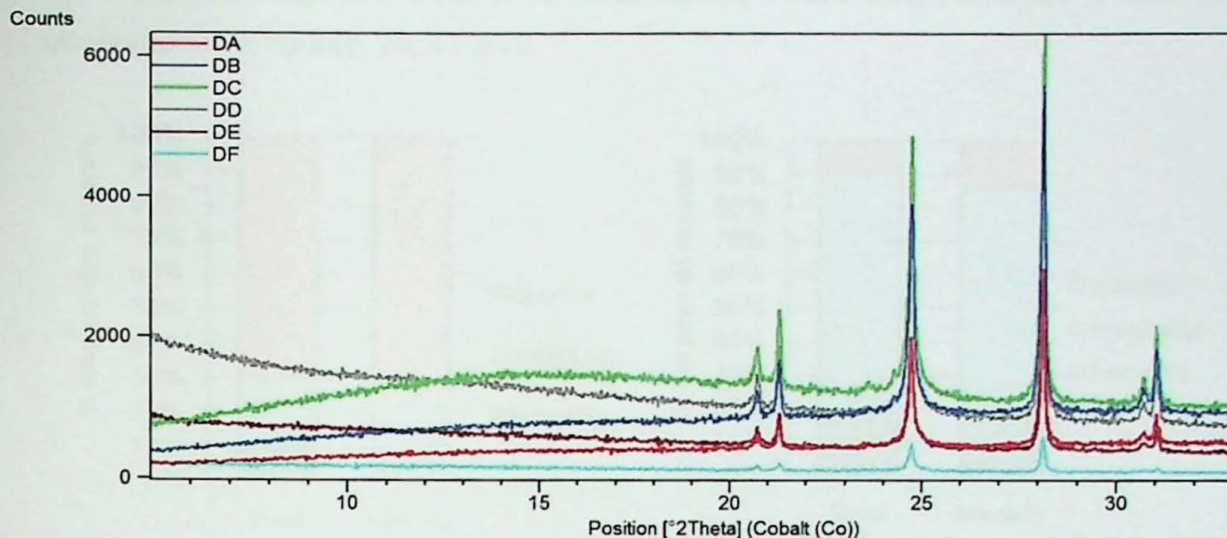


Figura 19 - Difratoformas de uma mesma amostra tomados em diferentes condições.

8.6 Análise quantitativa das misturas de composições conhecidas

Como dito anteriormente as misturas preparadas tem como principal objetivo verificar as estratégias utilizadas método de Rietveld. As misturas são compostas de quartzo, hematita e magnetita. De cada matéria-prima foram tomados difratogramas para avaliar a qualidade dos materiais usados. A análise quantitativa dessas matérias-primas indicou uma pureza muito próxima de 100%.

Após a caracterização mineralógica foi feita a análise quantitativa de fases, a partir do método de Rietvel, seguindo a estratégia de refinamento semi-automático B. Os resultados estão representados na tabela 5:

Tabela 5 - Resultados quantitativos da análise quantitativa em porcentagem em peso, no modo semi-automático B, das misturas de minerais em proporções conhecidas.

Mineral	M1		M2		M3	
	Real	Calculada	Real	Calculada	Real	Calculada
hematita	10.00	5.50	20.00	19.58	70.00	69.50
magnetita	20.00	16.70	70.00	66.85	10.00	6.10
quartzo	70.00	77.80	10.00	13.57	20.00	24.40
GOF	-	14.22	-	10.51	-	21.31

A partir do complemento das observações gráficas, pode-se notar que os valores das porcentagens em peso do quartzo estão superestimados em média 5%, já

os valores de magnetita e hematita estão subestimados. Esta tendência é facilmente observada nas figuras, 20, 21 e 22.

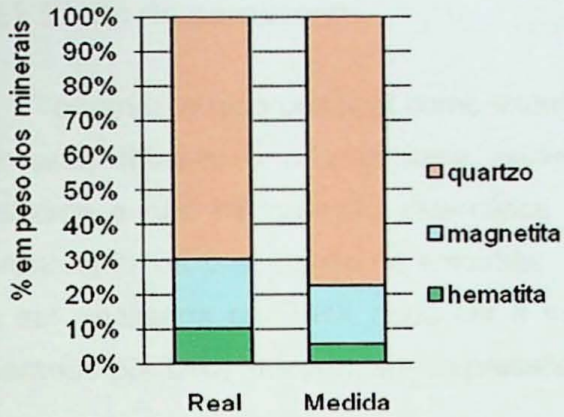


Figura 20 - Gráfico de comparação entre as porcentagens em peso dos minerais da mistura M1.

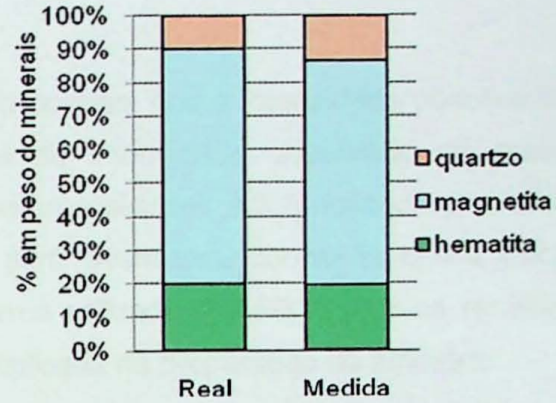


Figura 21 - Gráfico de comparação entre as porcentagens em peso dos minerais da mistura M2.

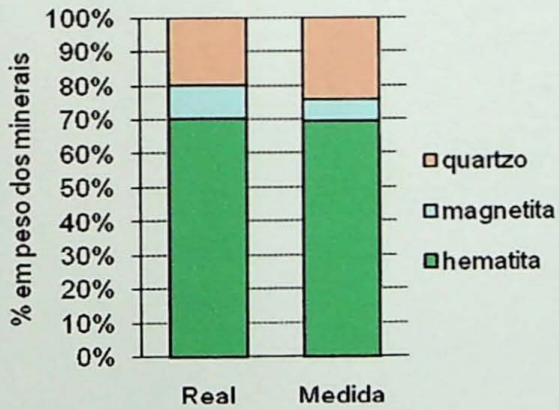


Figura 22 - Gráfico de comparação entre as porcentagens em peso dos minerais da mistura M3.

9. Interpretação e discussão dos resultados

9.1 Efeito de prensagem

Tomando o pico principal como exemplo nota-se, que a intensidade observada na pressão mínima é relativamente próxima da intensidade observada na pressão máxima e não há variação sistemática das intensidades em função da pressão de prensagem da preparação de amostras. A partir deste teste conclui-se que a amostra a ser analisada por DRX pode ser a mesma utilizada em FRX, pois os resultados gerados por DRX independem da pressão aplicada na preparação da amostra.

9.2 Análise de agrupamento

A figura 23 caracteriza os *clusters* em relação às médias das percentagens em peso de cada fase mineral em cada grupo e indica que:

- o *cluster* 1 (n=12) é caracterizado pela baixa percentagem em peso de magnetita, 2% em média e caulinita, 5% em média, o que também é visível na figura 24 onde o difratograma do *cluster* 1 não possui o pico característico da caulinita (7Å), disto a percentagem em peso média de hematita e quartzo são altas, 48% e 42% respectivamente, (figura 23);

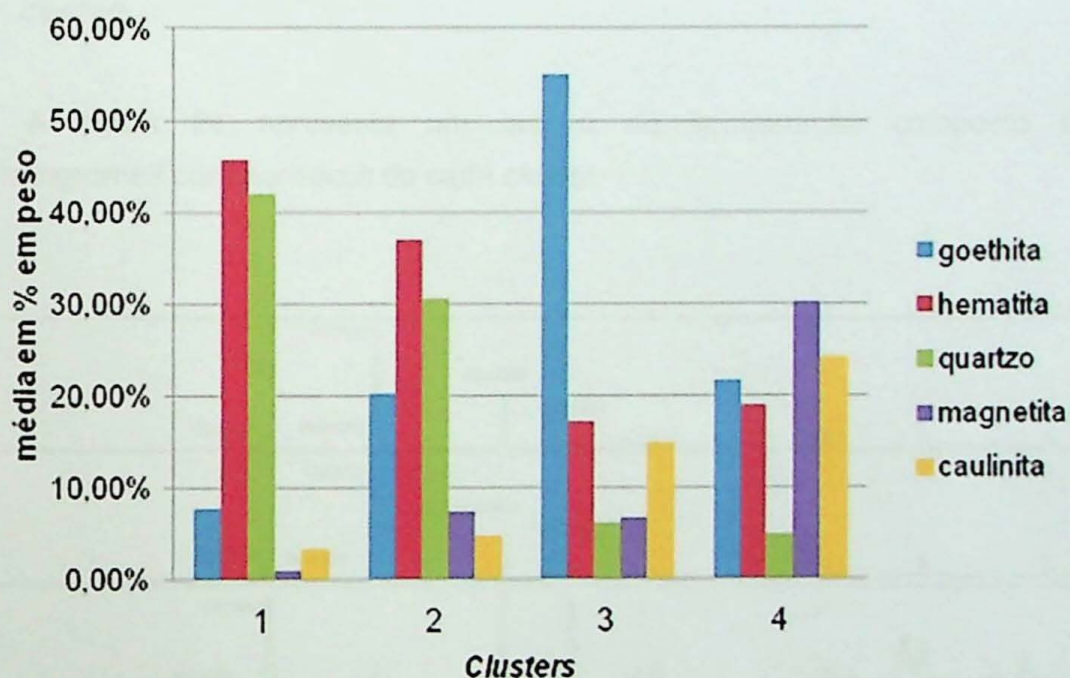


Figura 23 - Gráfico com a média em % em peso de cada mineral dos quatro *clusters*.

- cluster 2 (n=7) é caracterizado por porcentagens em peso médias intermediárias dos minerais hematita e quartzo, com goethita subordinada.
- o cluster 3 (n=4) é caracterizado pela alta porcentagem em peso média de goethita, 50%;
- o cluster 4 (n=4) é caracterizado pela porcentagem em peso média relativamente alta de caulinita e baixa de quartzo em relação aos outros clusters. Estas características podem ser observadas na figura 24 difratograma do cluster 4 onde o pico em 7Å, correspondente a caulinita e evidente e o do quartzo em 3Å se mostra com menos intensidade em relação aos outros clusters.

A figura 24 apresenta um quadro de comparação composto pelos difratogramas característicos de cada cluster.

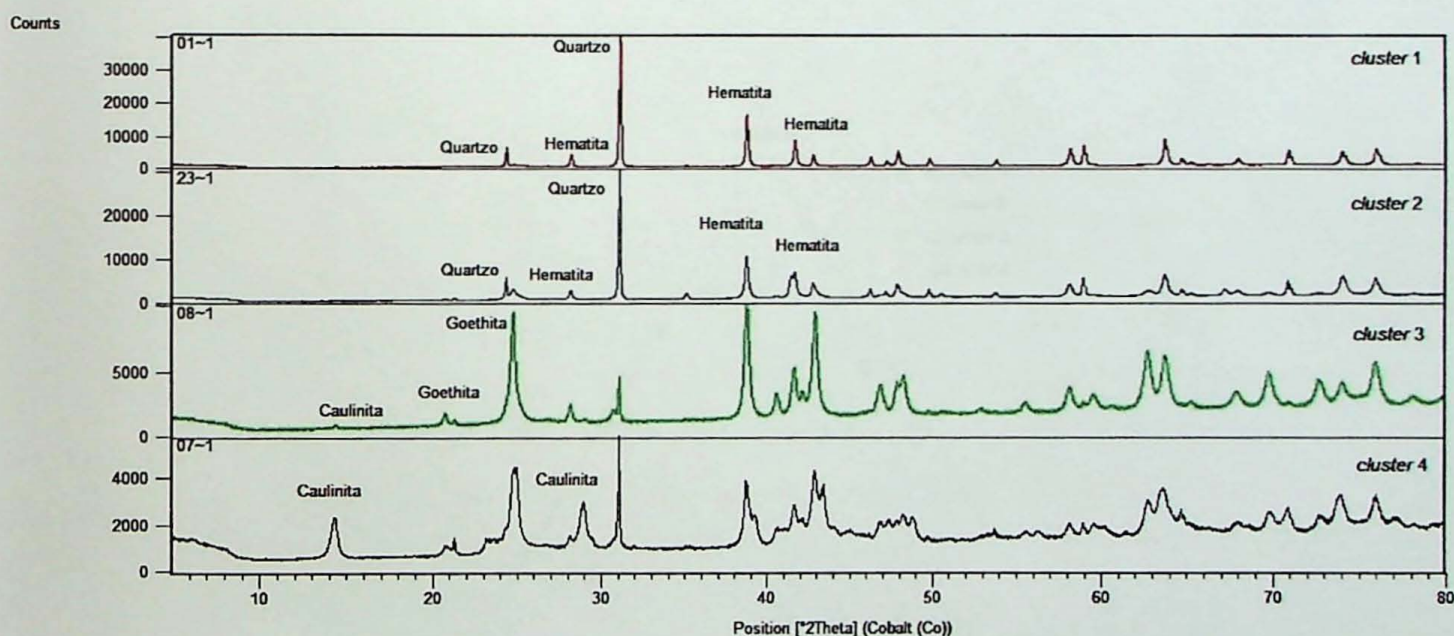
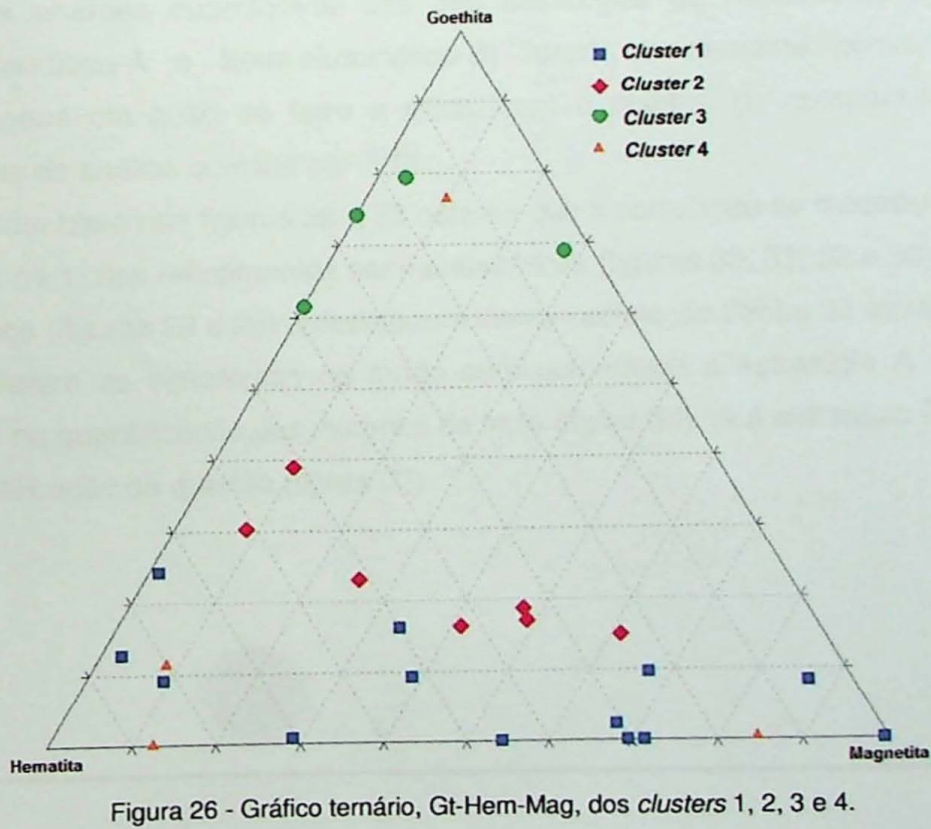
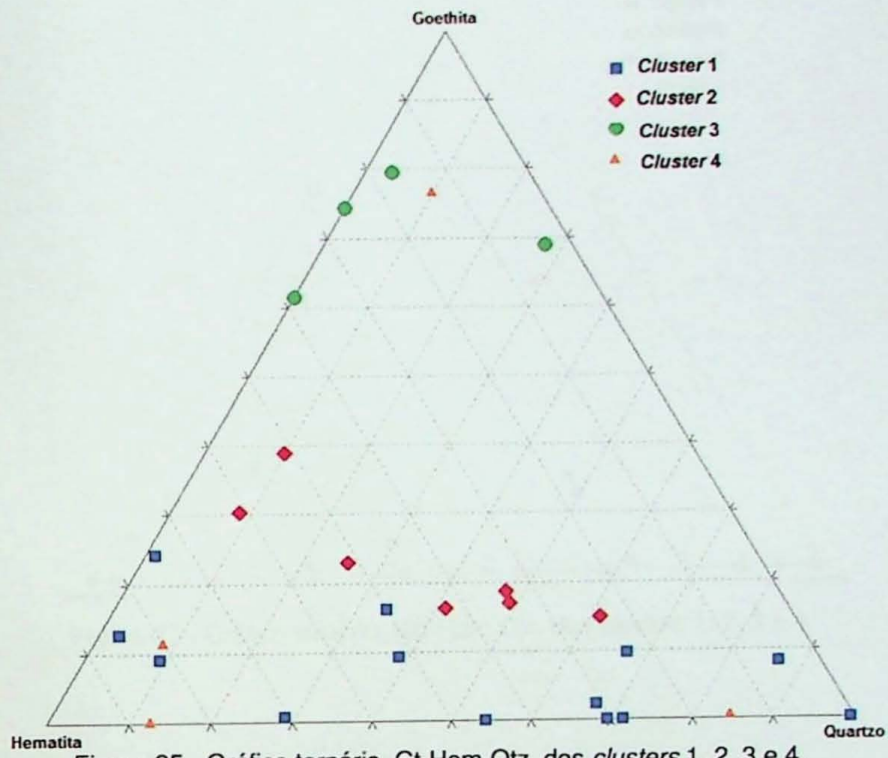


Figura 24 - Difratogramas das amostras centrais de cada cluster

A amostra de número 25, que não se agrupou a nenhum dos clusters, possui altas porcentagens em peso de quartzo, aproximadamente 70%, e de caulinita, aproximadamente 10%.

As composições mineralógicas de todas as amostras de cada cluster foram plotadas nos gráficos ternários seguintes (figuras 25, 26 e 27).



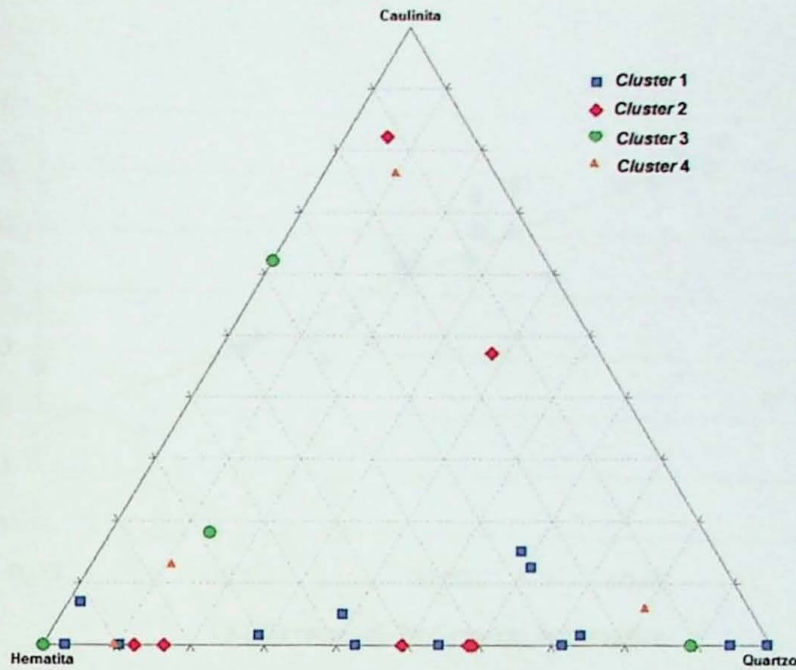


Figura 27 - Gráfico ternário, Kln-Hem-Qtz, dos clusters 1, 2, 3 e 4.

9.3 Estratégias de refinamento

As análises quantitativas das três estratégias de refinamento (Automática, Semi-automática-A e Semi-automática-B) foram devidamente convertidas para porcentagens em peso de ferro e sílica, com o objetivo de compará-las com os resultados da análise química por FRX.

Com base nas figuras 28 a 33 nota-se que a correlação se mostrou satisfatória (próxima de 1) nos refinamentos semi-automáticos (figuras 30, 31, 32 e 33), já o modo automático (figuras 28 e 29) apresentou a menor correlação dentre as estratégias.

Dentre as estratégias no modo semi-automático a estratégia A se mostrou eficiente na quantificação dos minerais de ferro (figura 30), já a estratégia B é eficiente na quantificação de quartzo (figura 33).

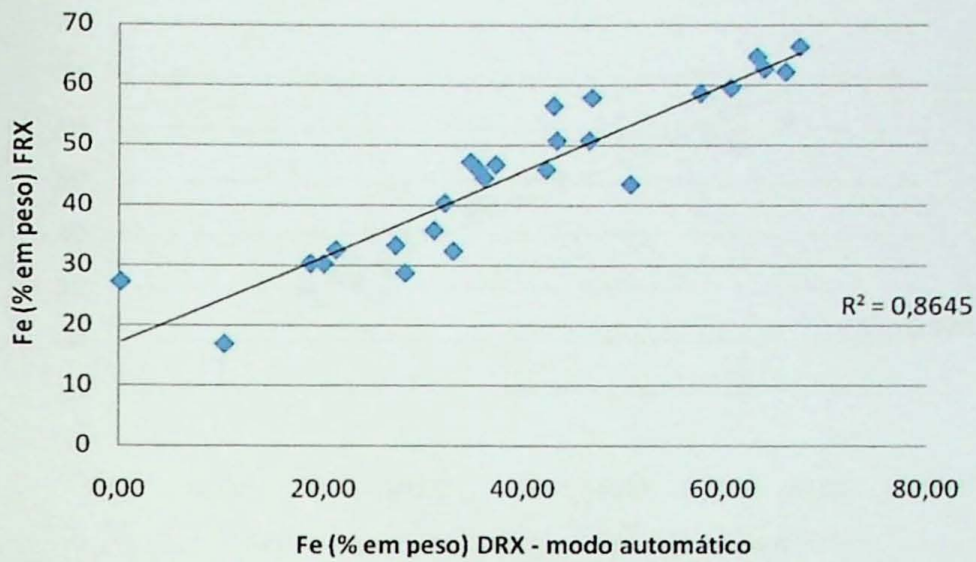


Figura 28- Gráfico de correlação dos resultados quantitativos de ferro por DRX (modo automático) e por FRX.

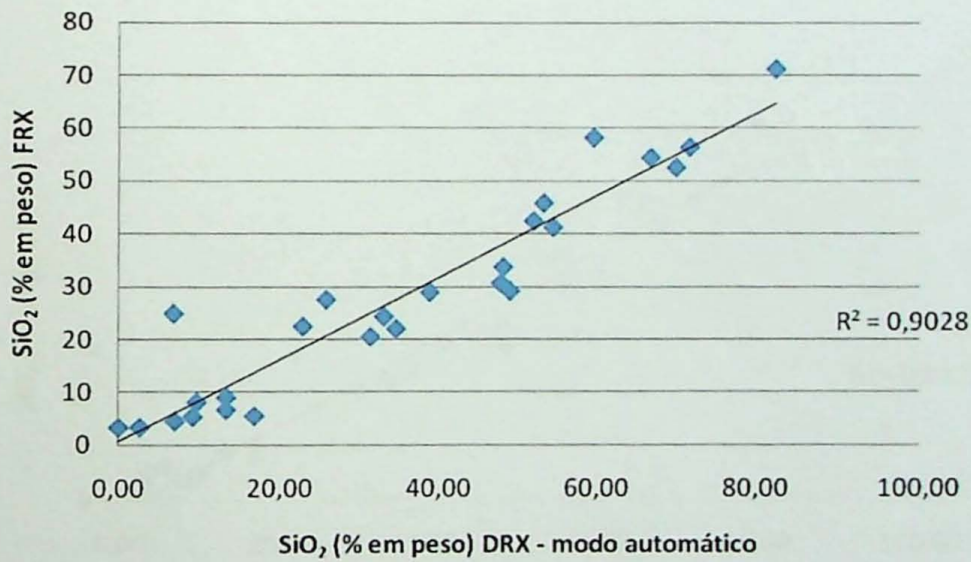


Figura 29 - Gráfico de correlação dos resultados quantitativos de sílica por DRX (modo automático) e por FRX.

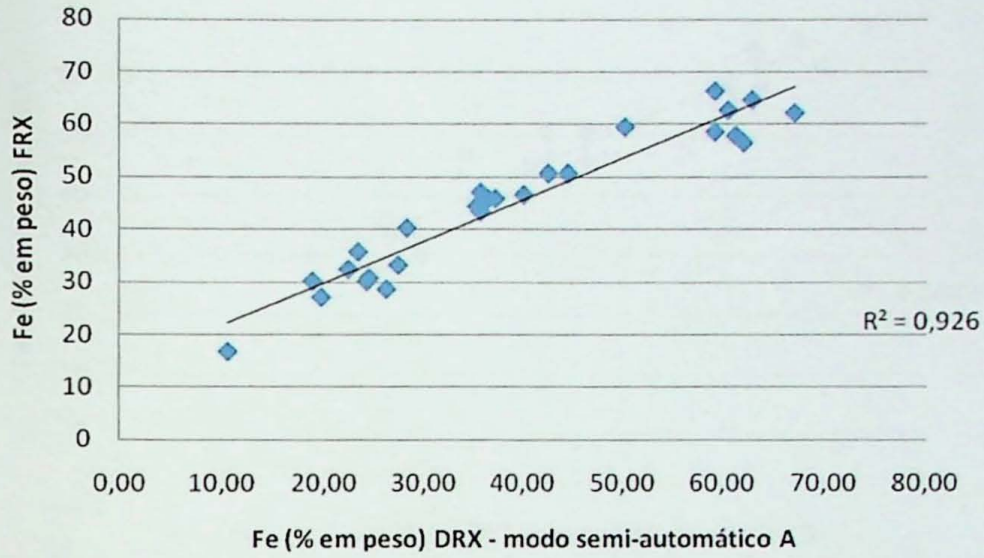


Figura 30 - Gráfico de correlação dos resultados quantitativos de ferro por DRX (modo semi-automático A) e por FRX.

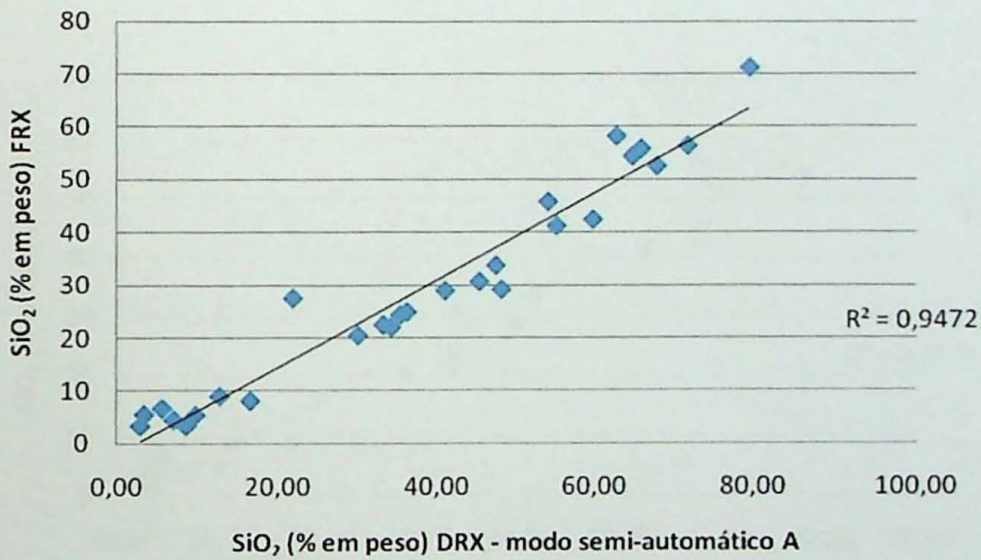


Figura 31 - Gráfico de correlação dos resultados quantitativos de sílica por DRX (modo semi-automático A) e por FRX.

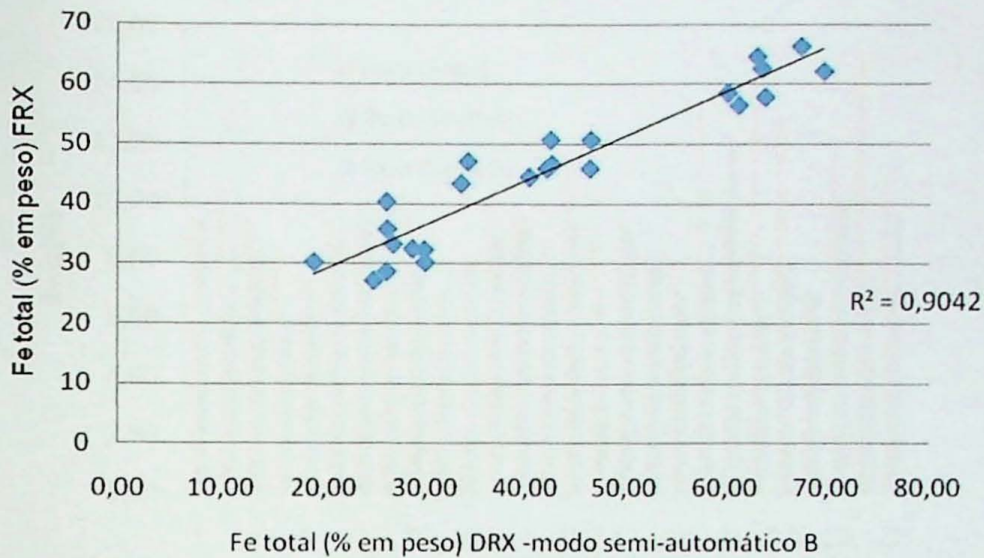


Figura 32 - Gráfico de correlação dos resultados quantitativos de ferro por DRX (modo semi-automático B) de por FRX.

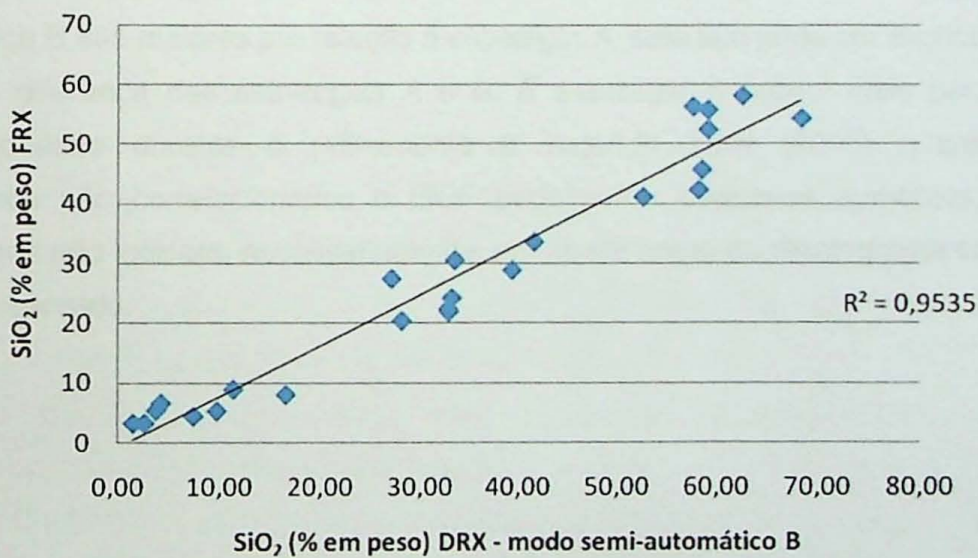


Figura 33 - Gráfico de correlação dos resultados quantitativos de sílica por DRX (modo semi-automático B) de por FRX.

Além da comparação DRX e FRX, os indicadores estatísticos (R_{wp} e GOF) da qualidade do refinamento das três estratégias também foram comparados.

A partir da figura 34 nota-se que a estratégia que possui maior erro é a automática, as duas estratégias no modo semi-automático possuem valores de R_{wp} semelhantes, porém a estratégia semi-automática B possui valores de R_{wp} sutilmente menores.

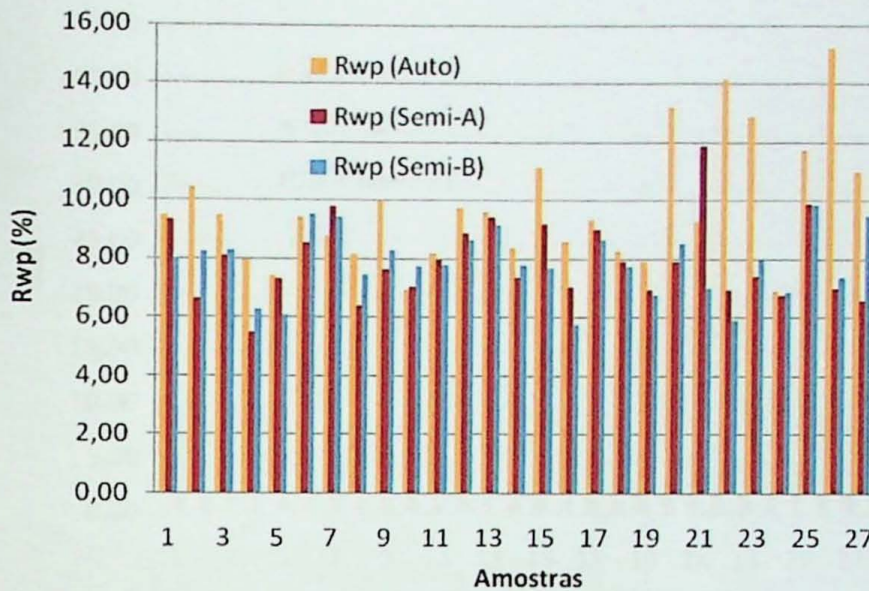


Figura 34 - Gráfico de comparação entre os valores de R_{wp} das três estratégias

A partir da figura 36 nota-se que os valores de GOF da estratégia semi-automática B são maiores em relação à estratégia A, este fato pode ser explicado com base na diferença das estratégias A e B. A estratégia B possui mais parâmetros correlacionados durante o refinamento e segundo Toby (2006) quanto mais parâmetros são correlacionados o GOF pode sofrer pequenos aumentos, e tais acréscimos não indicam, necessariamente, um ajuste pobre do difratograma calculado com o observado.

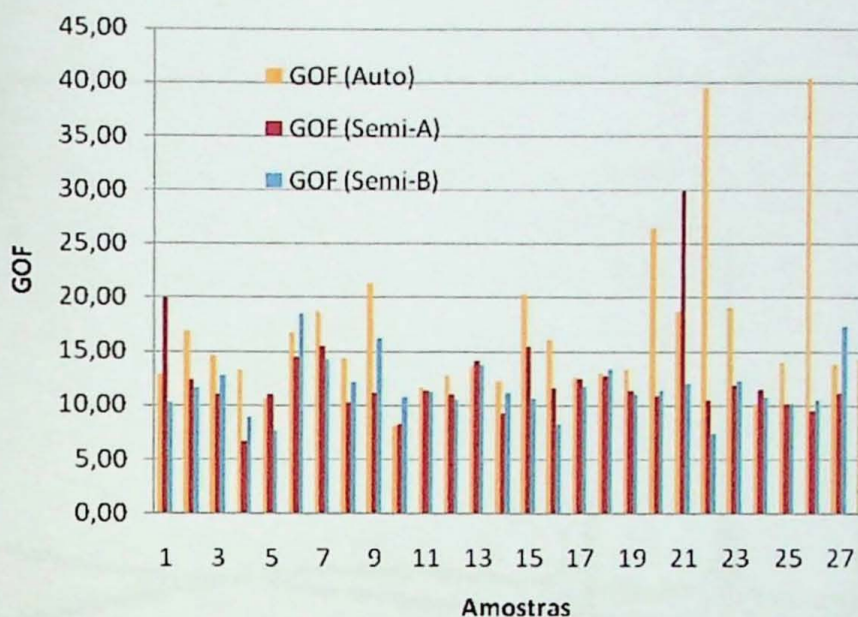


Figura 35 - Gráfico de comparação entre os valores de GOF das três estratégias.

9.4 Diferentes condições de tomadas de difratogramas

A partir da figura 36 nota-se que os difratogramas em fenda automática possuem maiores intensidades quando comparados aos difratogramas tomados com fenda fixa, quanto maior for a abertura da fenda, em ambos os casos, maior será a intensidade, este fenômeno é exemplificado na figura 36 no difratograma D_c , que foi medido com fenda automática de abertura de 20mm.

A linha de *background* nos difratogramas de fenda automática tem uma intensidade baixa no início do difratograma e depois sofre um leve aumento, o fenômeno contrário ocorre utilizando a fenda fixa. A tomada de difratogramas com a fenda fixa de $1/16^\circ$ (figura 36, difratograma D_f) gera uma linha de *background* retilínea, porém neste caso há uma perda expressiva da intensidade dos picos.

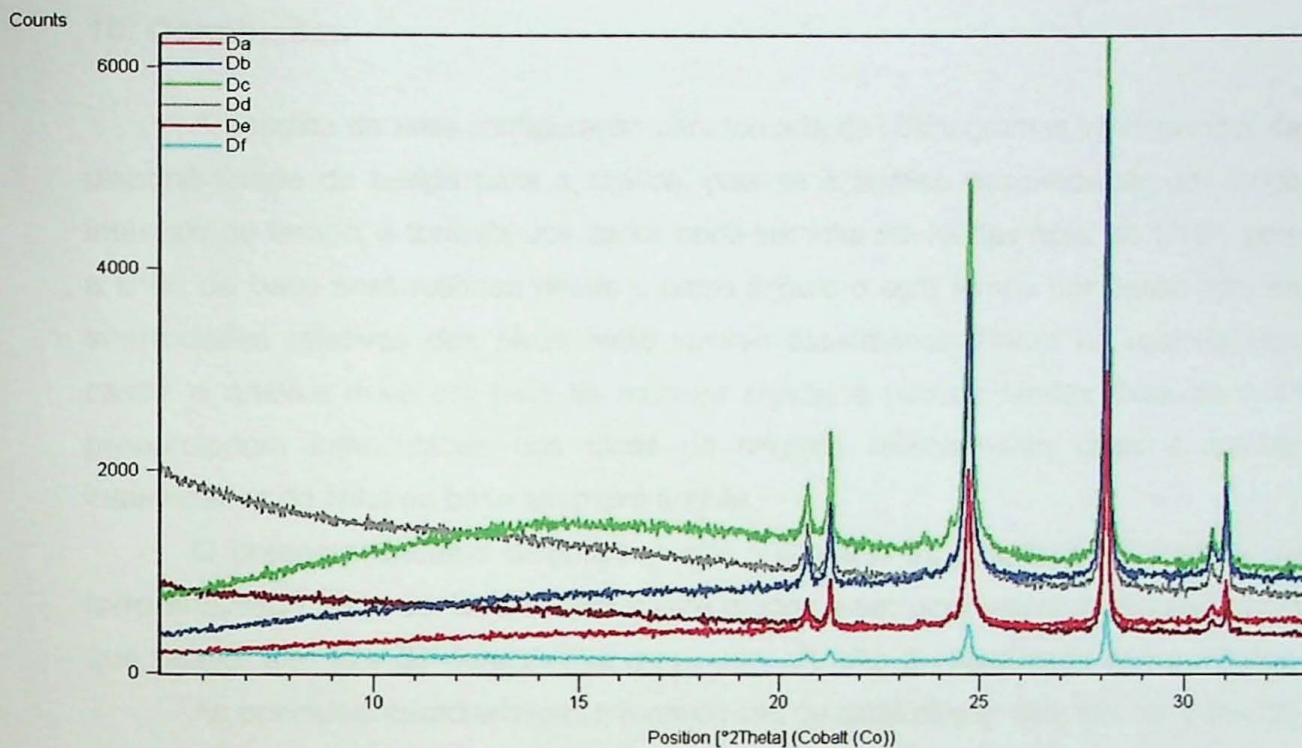


Figura 36 - Difratomogramas DA, DB, DC, DD, DE e DF, detalhe para a diferença de intensidade entre as diferentes condições e a intensidade do background em baixo ângulo.

A melhor configuração, para este tipo de material, é o uso de fenda fixa de abertura de $1/4^\circ$. O uso desta fenda proporciona intensidades relativamente altas e baixa intensidade da linha de base em baixo ângulo, esta configuração possibilita um dado difratométrico de qualidade e sua tomada é relativamente rápida.

10. Conclusões

A escolha de uma configuração para tomada de difratogramas irá depender da disponibilidade de tempo para a análise, pois se a análise despende de um longo intervalo de tempo, a tomada dos dados pode ser feita em fendas fixas de $1/16^\circ$, pois a linha de base será retilínea desde o baixo ângulo e com tempo por passo alto as intensidades relativas dos picos terão valores satisfatórios. Como na maioria dos casos a análise deve ser feita de maneira rápida, o uso de fendas fixas de $1/4^\circ$ proporcionam intensidades dos picos de difração relativamente altas e baixas intensidades da linha de base em baixo ângulo.

O presente trabalho demonstrou que o conjunto de amostras de minério de ferro analisado pode ser dividido em quatro grupos e em uma amostra não agrupada que possui alto teor de quartzo que provavelmente não é classificada como minério

As principais características mineralógicas de cada *cluster* são: cluster 1 (n=12) é caracterizado pelo predomínio de hematita, em média 48% em peso, cluster 2 (n=7) é caracterizado por proporções equilibradas das fases minerais, em relação aos outros *clusters*, cluster 3 (n=4) se caracteriza por alto teor de goethita, em média 50% em peso e o cluster 4 (n=4) é caracterizado por teor significativo de caulinita, em média 25% em peso. A amostra que não se agrupou possui 78% em peso de quartzo.

A análise de DRX-Rietveld tem resultados bons em comparação com FRX e a partir das comparações dos resultados quantitativos obtidos por DRX pelos resultados de FRX foi possível avaliar qual melhor estratégia de refinamento por DRX-Rietveld.

Dentre as três estratégias, a automática apresentou baixos valores de correlação com a análise de FRX (correlação teor de sílica de DRX por FRX=0,8 e correlação teor de ferro por DRX e FRX e altos valores em relação aos indicadores estatísticos (R_{wp} e GOF). Já as estratégias definidas no modo semi-automático do programa apresentaram melhores resultados, tanto de correlação dos resultados por DRX-Rietveld e por FRX, aproximadamente 0,98 e quanto aos indicadores estatísticos

A análise qualitativa por DRX-Rietveld no modo automático do programa pode ser útil em uma análise inicial, porém neste modo não há a possibilidade de se ajustar o modelo ao difratograma calculado, já no modo semi-automático os parâmetros podem ser ajustados em uma ordem definida pelo operador e por quantas vezes for necessário. Além desta liberdade há a possibilidade de observar os indicadores estatísticos e o gráfico de diferença a cada iteração. Portanto o modo semi-automático

confere grande liberdade no ajuste do modelo e com o conhecimento prévio da amostra e do aparelho há a possibilidade de ajustar cada vez mais as curvas.

As estratégias definidas durante trabalho se mostraram eficientes na análise de minério de ferro, em especial a estratégia semi-automática A com coeficiente de correlação do teor de ferro, entre os resultados obtidos por DRX-Rietveld e por FRX, aproximadamente igual a 0,98.

Além da comparação dos dados por DRX-Rietveld com os dados de FRX, as misturas de minerais de proporções conhecidas proporcionaram uma aferição da estratégia escolhida para analisar o minério de ferro. A correlação entre os dados reais, pesados em laboratório, e dos dados medidos, geraram coeficientes de correlação linear muito próximos a 1.

Nas amostras de mistura de minerais, igualmente nas 28 amostras cedidas pela mineradora, o pico do quartzo, mostrou o pior ajuste entre o difratograma observado e o difratograma calculado entre os minerais qualificados. Este é um desafio a ser vencido ao longo de outros trabalhos, tendo em vista que é um dos minerais mais importantes neste tipo de material.

11. Referências Bibliográficas

ABREU F. 1973. Recursos minerais do Brasil. São Paulo. 754p.

ALMEIDA F.F.M. 1977. O Cráton do São Francisco. Rev Bras Geoc 7: 349-364.

ANTONIASSE J.L. 2010. A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto de Trombetas, PA. Universidade de São Paulo. São Paulo. 129:16-35. (Dissertação de Mestrado).

BABINSKI M., CHEMALE JR., VANSCHMUS W. R. 1993. A idade das formações ferríferas bandadas do Supergrupo Minas e sua correlação com aquelas da África do Sul e da Austrália. Simpósio Cráton São Francisco. Salvador. p 152-153.

BALATO P., CRUCIANI G., DALCONI M. C, FABBRI B. MACCHIAROLA M. 2005. Mineralogical study of historical bricks from the Great Palace of Byzantine Emperors in Istanbul based on powder X-ray diffraction data. Itália. European Journal of Mineralogy. 17: 777-784

BIONDI J. C. 2003. Processos Metalogenéticos e os Depósitos Minerais Brasileiros. Ed. Oficina de Textos. 528p.

BLEICHER L. & SASAKI J. M. 2000. Introdução à difração de raios X em cristais. 20p.

CHAVES A.P. & PERES A.E.C. 1999. Teoria e prática do tratamento de minérios: britagem, peneiramento e moagem. São Paulo. 258p.

CHAVES AP. 2006. Teoria e prática do tratamento de minérios flotação estado da Arte no Brasil. Vol.4. São Paulo. 407p.

CHEMALE F.Jr., ROSIÈRE C. A., ENDO I. 1994. The tectonic evolution of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. Precambrian Research, 65: 25 – 54.

Departamento Nacional de Produção Mineral. Normas Reguladoras de mineração (número 18). Disponível em: <www.dnpm.gov.br> Acessado: maio de 2011.

DORR J.V.N. 1969. Physiographic, stratigraphic and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. United State of America. U. S. Geol. Surv.110p.

Encyclopedia. Figura do esquema de número de onda na difração de raios X. Disponível em <www.ecyclopedia.com>. Acesso: em fevereiro de 2011.

GOBBO L. A. 2009. Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo do cimento Portland. Universidade de São Paulo.251:41-60

HAZEMANN J. L., BERAR J. F., MANCEAU A. 1991. Ficha do tipo CIF do mineral goethita. Physics and Chemistry of Minerals. Alemanha. Materials Science Forum. 79: 821-826.

HOLLAND S. M. 2006. Cluster Analysis. Department of Geology. University of Georgia. Grécia. 6p.

JENKINS R. & SNYDER R. L.1996. Introduction to X-ray powder diffractometry.138p.

JÚNIOR AZEVEDO W. F. 2004. Difração de raios X. Laboratório de ciências moleculares. Departamento de Física – Instituto de Biociências, Letras e Ciências exatas. UNESP, São José do Rio Preto, São Paulo. 18p.

Inorganic Crystal Structure Database. Fichas do tipo CIF. Disponível em : <www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>. Acesso em: 1 abril de 2011.

LUZ A.B., SAMPAIO J.A., SILVA S.L.M. 2004. Tratamento de minérios. Centro de tecnologia mineral. Rio de Janeiro. 858p.

MAZZOCCHI V. L., PARENTE C. B. R.1998. Ficha do tipo CIF do mineral magnetita. Journal of Applied Crystallography. Estados Unidos. 31: 718 – 725.

MCCUSKER L. B, VON DREELE R. B. COX D. E. LOUER D. SCARDI P. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*. Itália. 32: 36 – 50.

MCDONOUGH W.F. & Sun S.S. 1995. The composition of the Earth. *Chemistry. Geology.*, 120: 223–253.

NASCIMENTO D.R. 2010. Flotação aniônica do minério de ferro. Minas Gerais. 116: 34-50. (Dissertação de mestrado).

NEDER R. B. BURGHAMMER M. GRASL T. SCHULZ H. BRAM A. FIEDLER S. 1981. Ficha do tipo CIF do mineral Caulinita. *Clays and Clay Minerals*. 47: 487 – 494.

OLIVEIRA JÚNIOR. V.T. 2006. Texturas e propriedades reológicas dos minérios de ferro do Quadrilátero Ferrífero (MG) e sua utilização em beneficiamento. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Exatas. 225p.(Tese de doutorado).

PENA Q.E., ROSIÈRE C.A., SESHADRI V. 2003. Avaliação técnica de minérios de ferro para sinterização nas siderúrgicas e minerações brasileiras: uma análise crítica. *Revista escola de Minas. Ouro Preto*.102: 97-102.

PIRES F.R.M. 1995. Textural and mineralogical variations during metamorphism of the Proterozoic Itabira Iron Formation in the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *An. Acad. Brasileira de Ciências*, 67(1): 77-105.

RENGER F.E., NOCE C.M., ROMANO A.W., Machado N. 1995. Evolução sedimentar do Supergrupo Minas: 500Ma. de registro geológico no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil. *Geonomos*, 2 (1): 1-11.

RIETVELD H.M. 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. Copenhagen. 2: 65-71.

ROSIÈRE C.A., Chemale F. Jr. 2001. Itabiritos e Minérios de Ferro de alto teor do Quadrilátero Ferrífero – uma visão geral e discussão. Universidade Federal de Minas Gerais e Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Minas Gerais. Rio Grande do Sul. 41p.

SABINE T. M., HUNTER B. A., SABINE W. R. 1998. Analytical expressions for the transmission factor and peak shift in absorbing cylindrical specimens. *Journal Of Applied Crystallography*. 31. 47-51.

SADYKOV V. A., ISUPOVA L. A., TSYBULYA S. V., CHEREPANOVA S. V., LITVAK G. S., BURGINA E. B., KUSTOVA G. N., KOLOMIICHUK V. N., IVANOV V. P., PAUKSHTIS E. A., GOLOVIN A. V., AVVAKUMOV E. G. 1996. Ficha do tipo CIF do mineral hematita. Estados Unidos. *Journal of Solid State Chemistry*. 123: 191 – 202.

SCHOBENHAUS C. & COELHO C.E.S.. 1986. Principais depósitos minerais do Brasil. Vol. 2 - Ferro e metais da indústria do aço. Publicação do Convênio DNPM/CVRD/CPRM, Brasília. 501 p.

SCHORSCHER J. H. D. 1992. Arcabouço Petrográfico e Evolução Crustal de terrenos pré-cambrianos do Sudeste de Minas Gerais: Quadrilátero Ferrífero, Espinhaço Meridional e domínios granito-gnáissicos adjacentes. São Paulo. Universidade de São Paulo. 117p. (Tese de Livre Docência)

SKINNER B.J. 1970. Recursos minerais da Terra. Vol.1. São Paulo. 140p.

SVOBODA J. 1987. Magnetic methods for the treatment of minerals. Oxford. 691p.

TAKEHARA L. 2004. Caracterização geometalúrgica dos principais minérios de ferro brasileiros – fração *sinter feed*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul. 421p.

The International Centre for Diffraction Data. Banco de dados (PDF-2). Disponível em: <www.icdd.com>. Acesso em: 4 abril 2011.

TAN P. N., STEINBACH M., KUMAR V. 2006. Introduction to Data Mining. Estados Unidos. 769p.

TOBY B. H. 2006. *R* factors in Rietveld analysis: How good is good enough. *International Centre for Diffraction Data*. 21: 67 – 70.

TUCKER M. G. KEEN D. A. DOVE M. T. 1969. Ficha do tipo CIF do mineral quartzo. Estados Unidos. Mineralogical Magazine. 4: 489 – 507.

ANEXOS

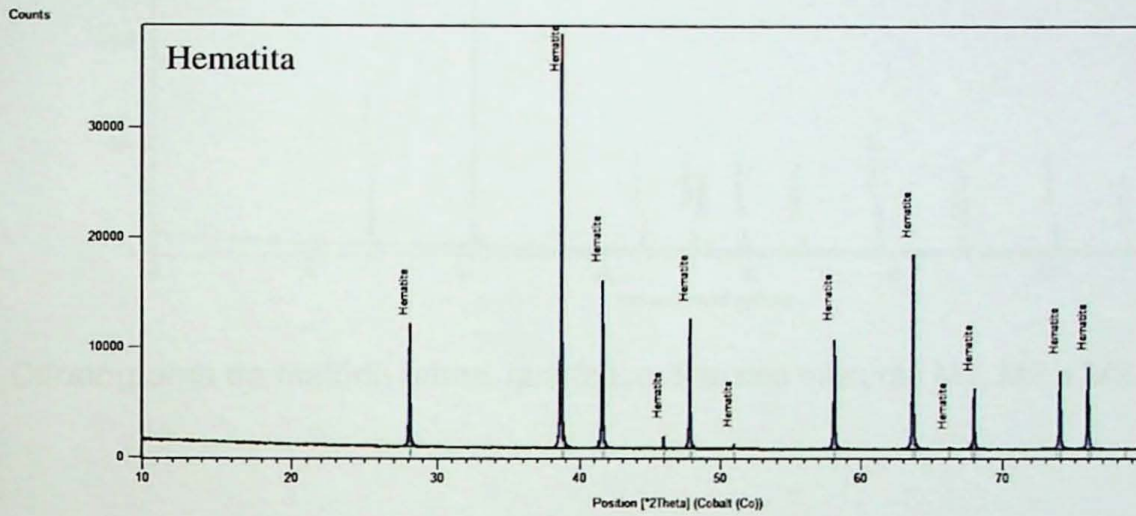
Figura 1 – Diagrama de fases do sistema Fe-Fe₃O₄



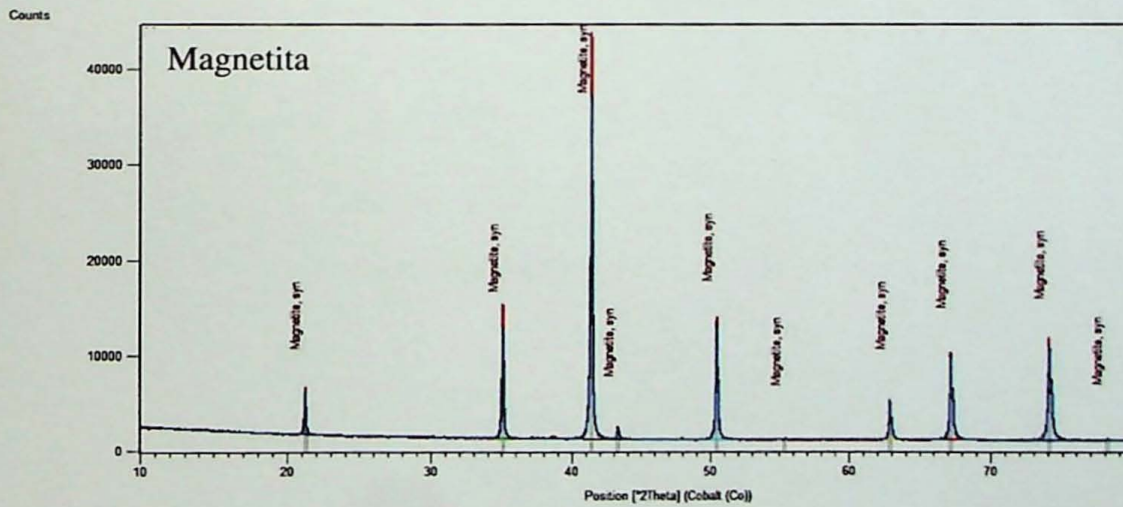
Anexos



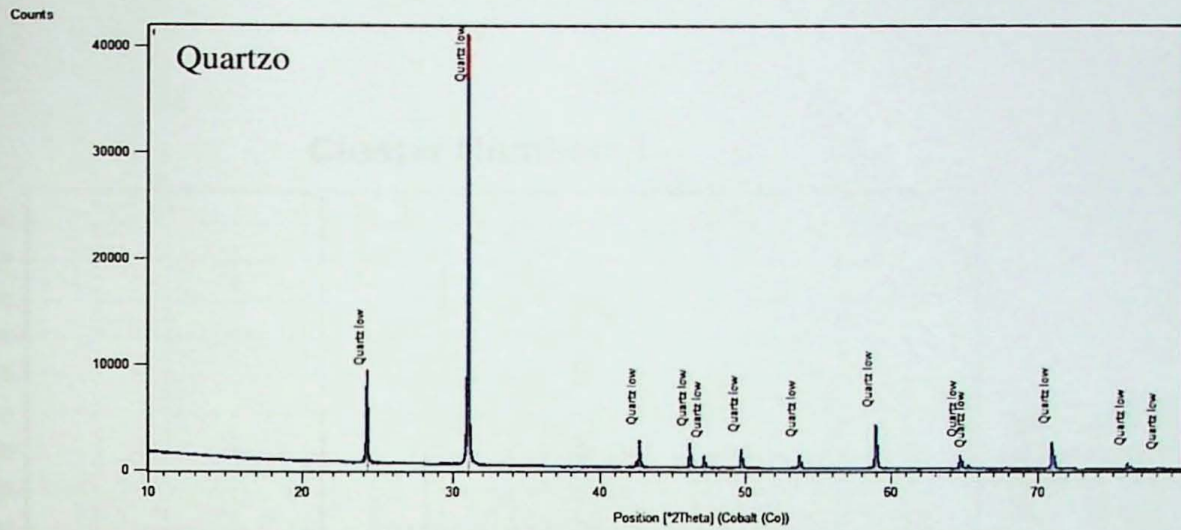
Anexo 1 – Difractogramas dos minerais utilizados



Difractograma da matéria-prima, hematita, usada nas misturas M1, M2 e M3.



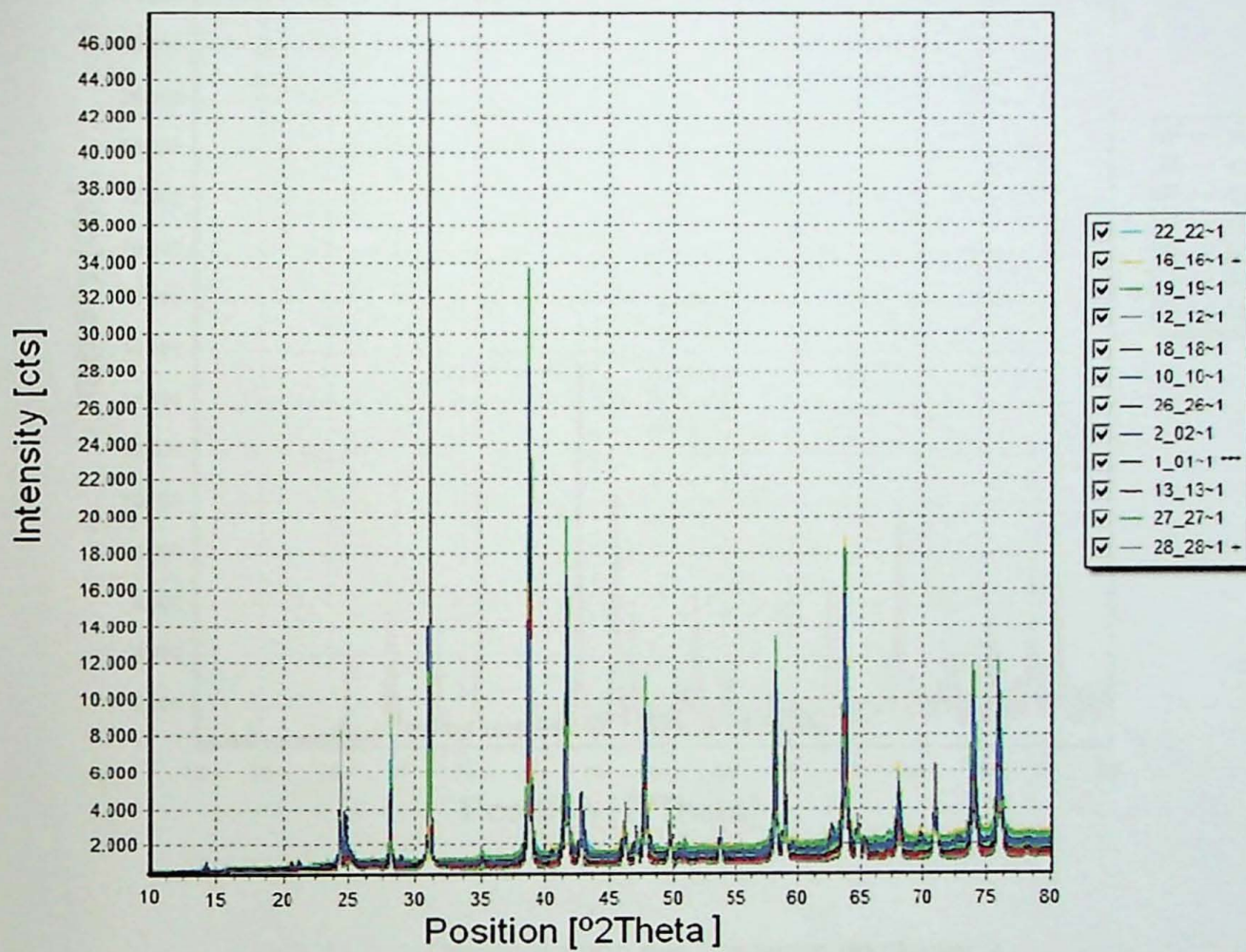
Difractograma da matéria-prima, magnetita, usada nas misturas M1, M2 e M3.



Difratograma da matéria-prima, quartzo, usada nas misturas M1, M2 e M3.

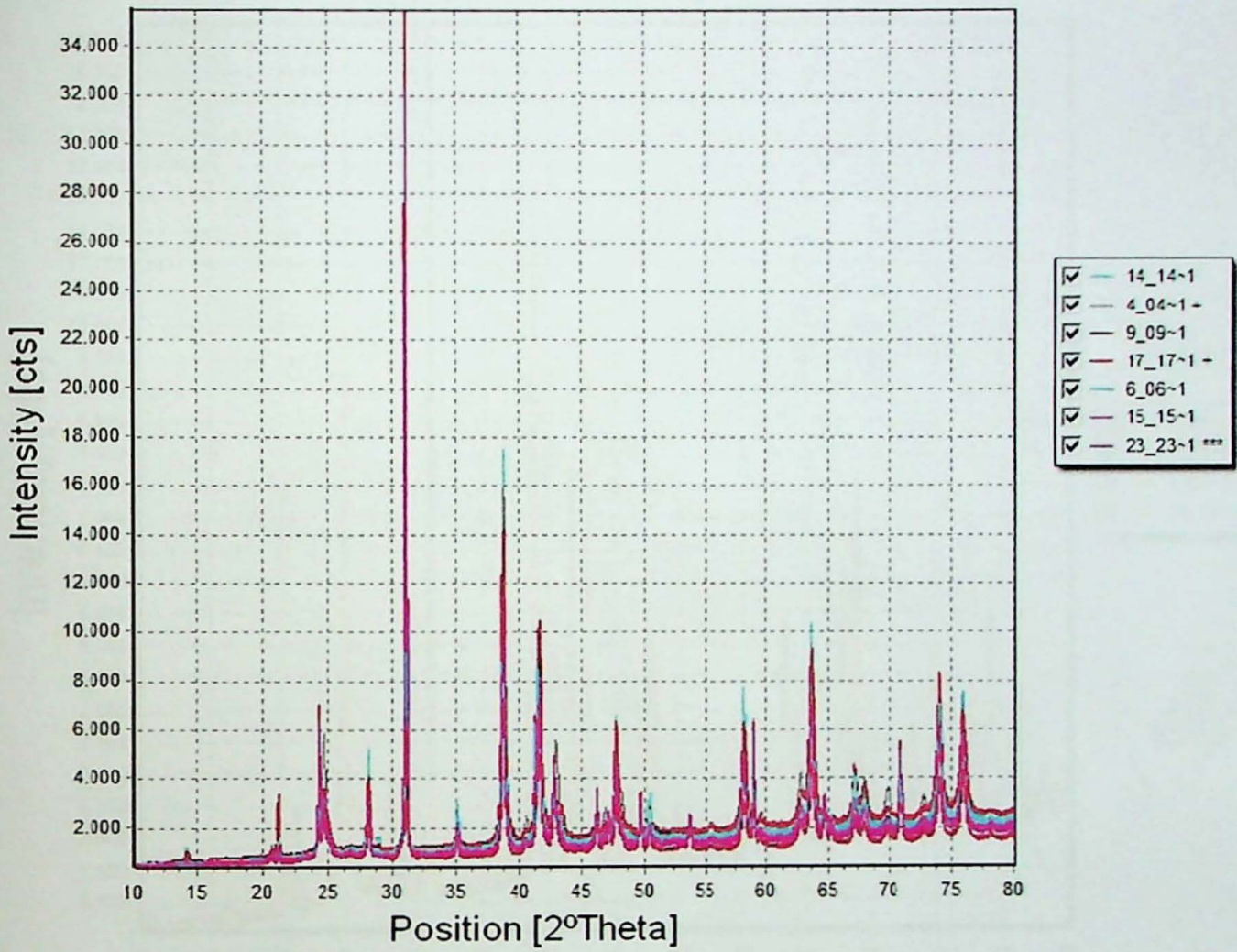
Anexo 2 – Difractogramas de todas as amostras dos 4 clusters

Cluster Number: 1



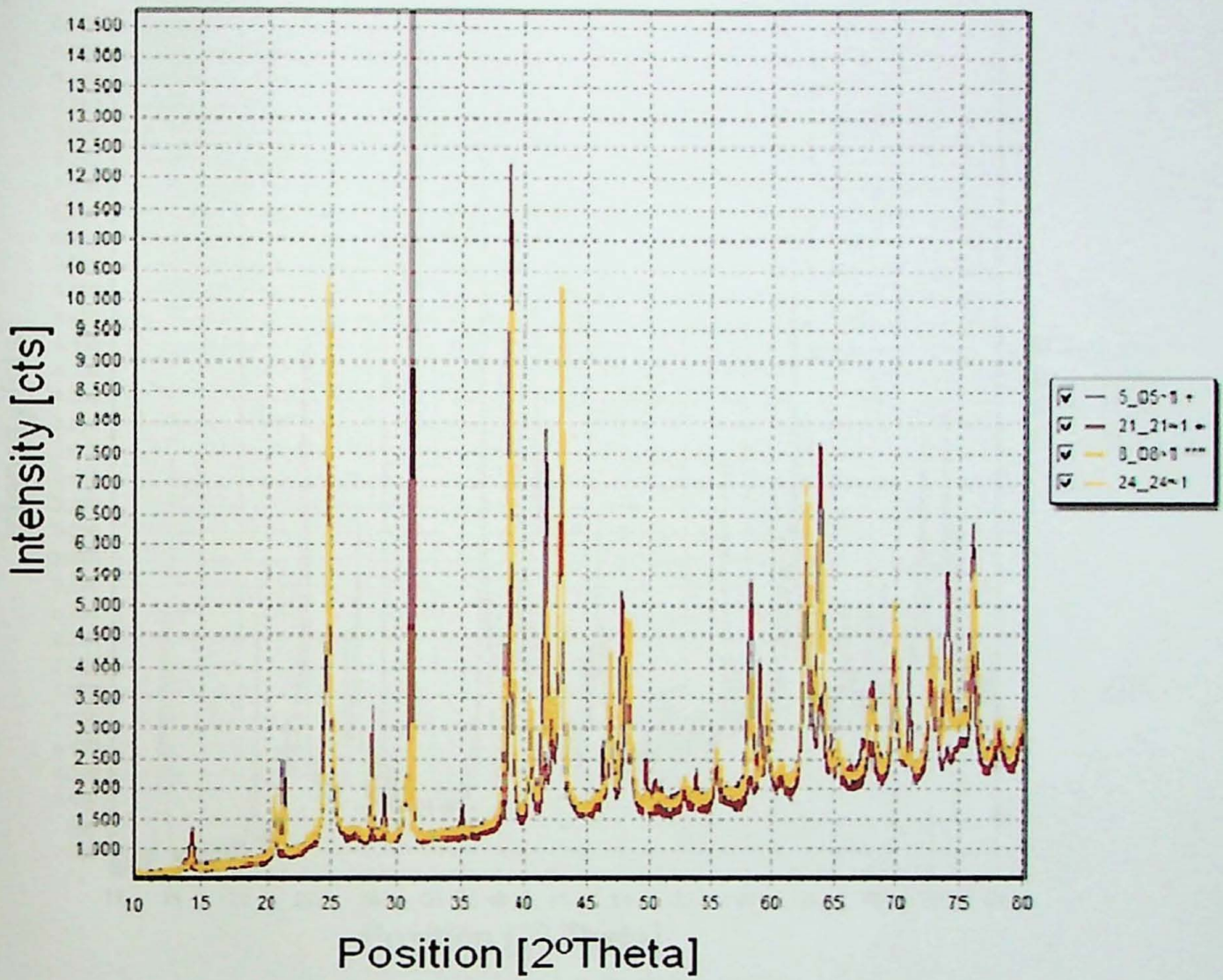
Difractogramas das amostras do *cluster* 1

Cluster Number: 2



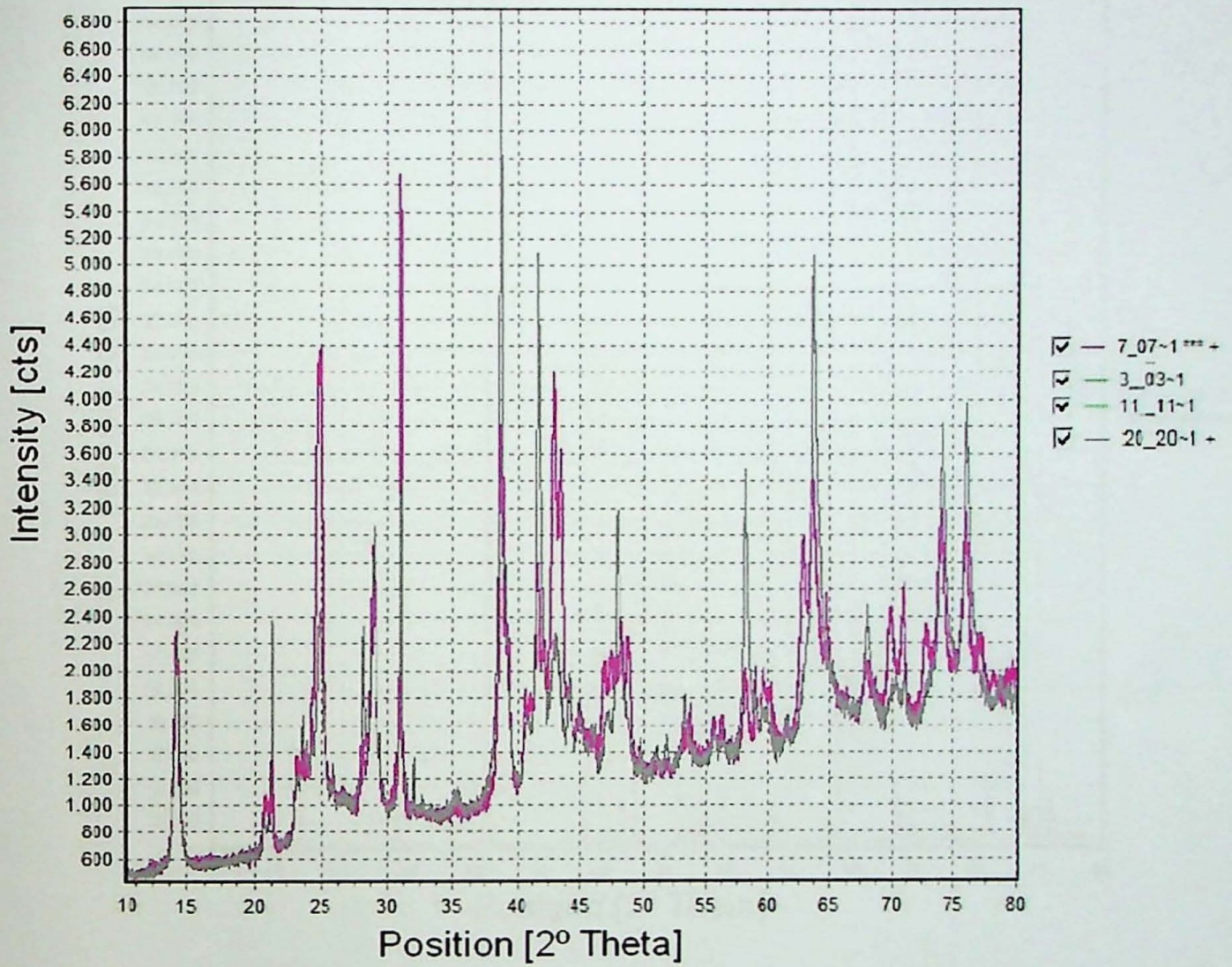
Difratogramas das amostras do cluster 2

Cluster Number: 3



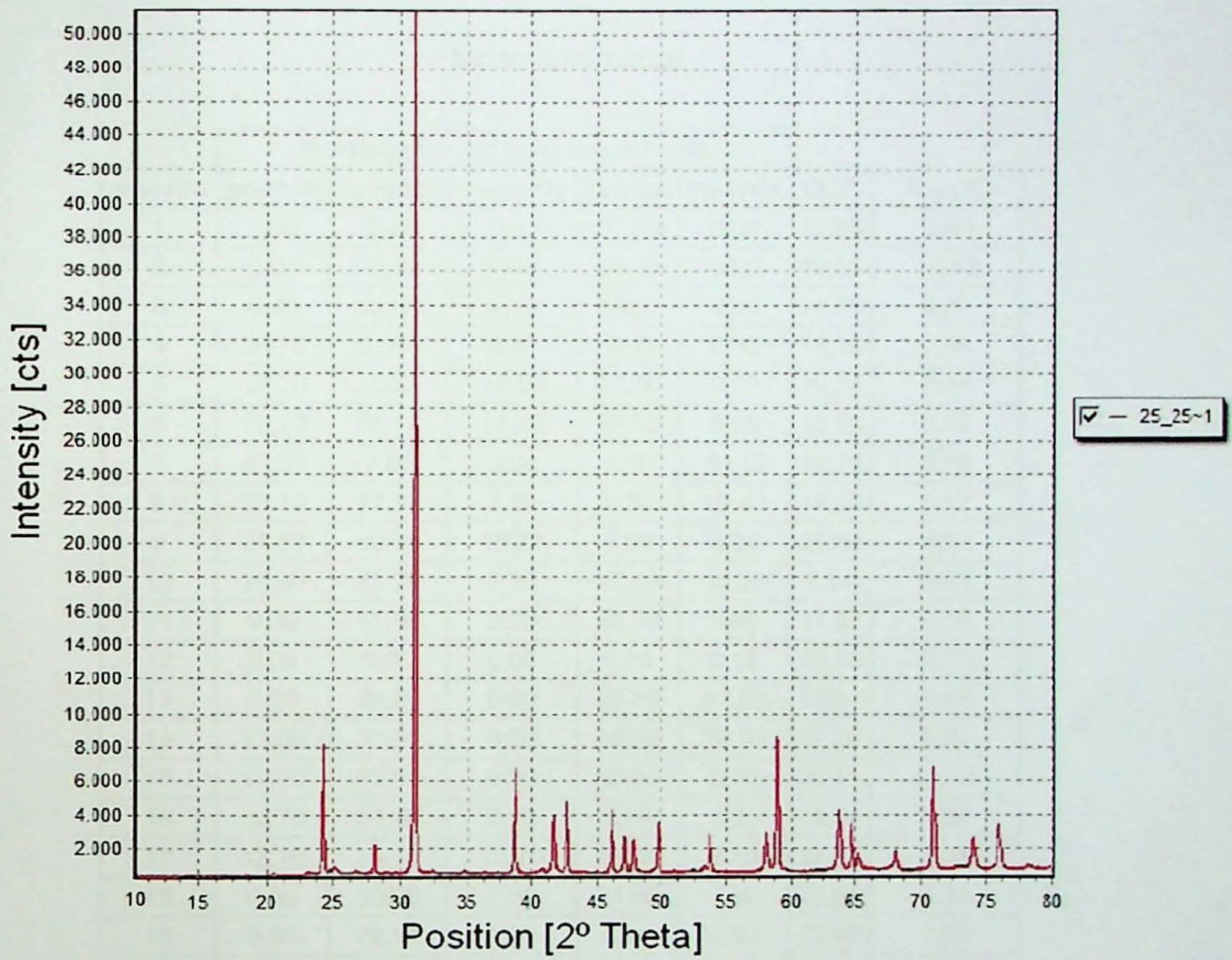
Difratogramas das amostras do cluster 3

Cluster Number: 4



Difratogramas das amostras do cluster 4

Not Clustered Scan



Difratograma da amostra não agrupada

Anexo 3 – Análise quantitativa das estratégias de refinamento

Modo automático

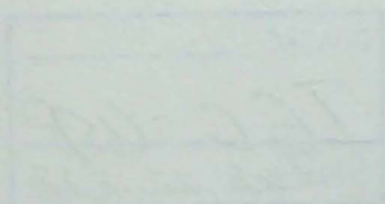
amostra	Porcentagem em peso dos minerais					GOF	R_{WP} (%)
	goethita	hematita	magnetita	quartzo	caulinita		
1	5,60	35,00	0,00	59,40	0,00	12,86	9,50
2	0,00	45,70	0,00	54,30	0,00	16,93	10,46
3	6,40	45,30	0,30	48,00	0,00	14,66	9,50
4	38,70	51,40	0,20	9,60	0,00	13,26	7,96
5	56,50	2,80	18,00	22,70	0,00	10,64	7,44
6	13,10	34,10	19,80	32,90	0,00	16,79	9,43
7	43,50	7,80	0,00	5,60	43,10	18,78	8,79
8	50,10	17,30	4,20	0,00	28,40	14,38	8,17
9	24,60	49,70	18,70	6,90	0,00	21,30	9,97
10	16,00	21,70	2,50	47,40	12,30	8,14	6,98
11	9,30	51,90	0,00	38,70	0,00	11,67	8,18
12	0,08	0,20	0,00	0,59	0,12	12,74	9,78
13	0,00	26,60	0,00	60,80	12,50	13,61	9,64
14	17,00	37,70	0,00	18,90	26,50	12,26	8,39
15	17,20	33,90	0,00	48,90	0,00	20,41	11,13
16	12,70	84,40	0,30	2,60	0,00	16,14	8,59
17	12,10	19,10	13,70	49,00	6,10	12,67	9,34
18	6,00	60,20	7,80	24,60	1,30	13,01	8,30
19	8,80	79,40	2,70	9,10	0,00	13,45	7,93
20	0,00	30,20	60,40	4,30	5,10	26,43	13,22
21	59,30	37,10	3,60	0,00	0,00	18,80	9,30
22	20,70	63,50	0,00	11,00	4,80	39,56	14,18
23	18,80	33,50	0,00	47,70	0,00	19,08	12,88
24	54,30	11,70	0,70	2,30	31,00	10,19	6,90
25	0,30	14,30	0,00	79,60	5,80	14,03	11,73
26	15,50	47,80	0,00	32,50	4,20	40,46	15,21
27	0,00	28,50	0,00	71,50	0,00	13,86	11,00
28	0,00	30,00	0,20	69,80	0,00	14,32	10,55

Modo semi-automático (A)

amostra	Porcentagem em peso dos minerais					GOF	R_{WP} (%)
	goethita	hematita	magnetita	quartzo	caulinita		
1	0,00	37,40	0,00	62,60	0,00	19,99	9,34
2	0,00	40,30	0,00	51,00	8,70	12,42	6,63
3	5,90	42,40	2,50	45,80	3,40	10,97	8,10
4	27,30	46,80	0,20	8,50	17,30	6,65	5,51
5	53,30	2,90	0,00	24,00	19,70	11,00	7,34
6	15,20	36,10	13,20	35,10	0,40	14,50	8,55
7	51,70	9,70	0,00	7,20	31,40	15,51	9,81
8	69,75	24,60	0,00	5,50	0,40	10,23	6,41
9	24,00	64,50	0,20	3,50	7,80	11,20	7,65
10	17,30	23,50	0,00	49,40	9,80	8,31	7,04
11	5,40	46,80	0,30	35,30	12,20	11,36	7,98
12	7,50	21,40	0,00	61,10	9,90	11,06	8,89
13	5,60	27,40	2,10	64,40	0,40	14,14	9,45
14	16,50	40,80	1,40	20,20	21,00	9,34	7,39
15	12,90	31,90	7,10	48,10	0,00	15,52	9,20
16	7,30	76,80	1,00	3,20	11,70	11,59	7,06
17	10,20	18,10	5,90	54,20	11,70	12,46	9,02
18	5,10	58,90	1,70	23,90	10,40	12,72	7,94
19	5,80	82,10	2,30	9,80	0,00	11,34	6,97
20	0,00	32,40	2,40	10,90	54,30	10,90	7,90
21	28,60	21,90	46,50	3,00	0,00	30,00	11,89
22	17,20	68,20	0,70	11,80	2,10	10,51	6,96
23	22,60	18,60	13,60	45,30	0,00	11,90	7,42
24	78,80	17,60	0,00	3,50	0,00	11,50	6,79
25	1,90	13,30	0,00	74,50	10,30	10,13	9,92
26	13,90	48,10	0,00	30,80	7,20	9,56	7,00
27	0,00	26,90	0,00	70,20	2,90	11,12	6,58
28	3,30	29,00	0,00	67,70	0,00	15,72	10,45

Modo semi-automático (B)

amostra	Porcentagem em peso dos minerais					GOF	R_{WP} (%)
	goethita	hematita	magnetita	quartzo	caulinita		
1	1,20	36,04	0,00	62,00	0,76	10,32	8,00
2	0,00	37,10	0,00	43,30	19,60	11,68	8,26
3	7,50	50,70	0,00	41,10	0,70	12,72	8,30
4	28,50	44,40	0,60	7,80	18,70	8,90	6,26
5	50,20	2,50	0,00	20,10	27,20	7,66	6,09
6	13,60	33,60	19,70	33,10	0,00	18,53	9,54
7	40,20	6,30	0,00	4,00	49,50	14,24	9,43
8	55,70	17,60	22,50	4,20	0,00	12,09	7,47
9	25,40	54,30	12,90	7,40	0,00	16,20	8,27
10	15,50	24,10	0,00	56,50	3,90	10,82	7,72
11	8,50	52,30	0,00	39,20	0,00	11,30	7,80
12	17,20	19,80	0,00	55,30	7,70	10,54	8,65
13	0,00	26,90	0,00	64,00	9,10	13,73	9,16
14	22,10	40,00	0,80	20,20	16,90	11,09	7,77
15	12,30	31,10	6,30	50,30	0,00	10,67	7,69
16	7,60	89,20	0,00	2,10	1,10	8,24	5,76
17	16,90	22,00	0,00	55,30	5,80	11,73	8,68
18	1,40	66,10	0,00	28,70	3,80	13,34	7,73
19	2,70	84,30	3,00	9,40	0,60	11,00	6,78
20	1,80	5,40	85,30	1,20	6,30	11,45	8,51
21	16,50	10,90	71,10	1,50	0,00	12,07	7,00
22	13,20	73,80	0,00	9,80	3,20	7,46	5,90
23	15,00	21,80	29,80	33,40	0,00	12,31	7,99
24	80,40	14,90	0,00	2,90	1,80	10,83	6,85
25	1,60	15,00	1,50	68,90	13,00	10,13	9,87
26	15,10	46,90	0,00	28,30	9,70	10,56	7,39
27	0,00	42,60	0,00	57,40	0,00	17,35	9,48
28	2,80	38,30	0,00	58,90	0,00	11,00	8,92



DOAÇÃO _____
IGC-USP
Data: 02/02/12

