

# Cuantificación de fases por el Método de Rietveld en los productos de beneficio de cobre de la mina de Sossego, Carajás, Brasil

**Oscar Jesús Choque Fernandez**

Engenharia de Materiais, Instituto Federal do Pará, Brasil, Faculty of Geosciences, University of Halle, Germany  
ochoque.fernandez@gmail.com

**Emanuelle Casseb Guimarães**

Engenharia de Materiais, Instituto Federal do Pará, Brasil, Engenharia Mecanica, Universidade Federal do Pará, Brasil

**Herbert Pöllmann**

Faculty of Geosciences, University of Halle, Germany

## Resumen

El trabajo estuvo centrado en la aplicación de la difracción de rayos-X (DRX) y el método de Rietveld en la caracterización y cuantificación de fases de los productos de beneficio de menas de cobre de la mina de Sossego, Carajás. El método Rietveld usado para cuantificar fases, permite un ajuste del modelo de parámetros utilizados en el cálculo de un patrón de difracción que sea el mas próximo del observado a través de los mínimos cuadrados. Los parámetros que fueron refinados fueron la celda unitaria, desplazamiento  $2\theta$ , tratamiento del fondo, parámetros de perfil y a veces textura. La eficiencia del método de Rietveld fue comparada con otras técnicas analíticas, como análisis químicas y análisis de imagenes. En la mina de Sosego, los principales sulfuros son calcopirita y pirita, siendo la ganga la Mg-hornablenda, albita, microclina, clinocloro, magnetita y cuarzo. Esas fases debidamente cuantificadas por el método de Rietveld, muestran leves variaciones en porcentaje entre una muestra y otra. Los resultados obtenidos por este método son consistentes con aquellos obtenidos en otros análisis.

**Palabras clave:** Cobre, Sossego, Difracción de rayos-X, Rietveld.

## Phases quantification by Rietveld Methode in copper ore processing products of Sossego mine, Carajás, Brazil

### Abstract

The characterization and quantification of phases in copper ore processing products of Sossego mine, Carajás were carried out. The work focused on the application of X-ray diffraction (XRD) and Rietveld method to quantification of the phases. The Rietveld method uses a least squares approach to refine a theoretical line profile until it matches the measured profile, using a set of model parameters. Were refined the unit cell,  $2\theta$  displacement, background profile and texture parameters. The accuracy of the Rietveld method was compared with other analytical techniques, as chemical analysis and image analysis. Chalcopyrite and pyrite are the main sulfides and Mg-hornablenda, albite, microcline, clinocllore, magnetite and quartz are the gangue minerals, being the main phases in the processing products of copper mine. These phases properly quantified by the Rietveld method show small percentage variations between each sample. The quantification of phases indicated by the Rietveld method is consistent with the results obtained in other tests.

**Key words:** Copper, Sossego, X-ray diffraction, Rietveld method.

# Quantificação de fases pelo Método de Rietveld dos produtos de beneficiamento de cobre da mina de Sossego, Carajás, Brasil

## Resumo

O trabalho desenvolvido enfocou a aplicação da difração de raios-X (DRX) e o método Rietveld na caracterização e quantificação de fases em produtos de beneficiamento do minério de cobre da mina de Sossego, Carajás. O método Rietveld utilizado para quantificação das fases permite um ajuste de modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração que seja o mais próximo do observado, através de los mínimos quadrados. Os parâmetros refinados foram célula unitária, deslocamento  $2\theta$ , tratamento de fundo, parâmetros de perfil e as vezes textura. A eficácia do Método de Rietveld foi confrontada com outras técnicas de análise, sendo elas, análise química e quantificação por microscopia ótica. A caracterização de fases mostrou a calcopirita e a pirita como os principais sulfetos e Mg-hornblenda, albita, microclinio, clinocloro, magnetita e quartzo, as principais fontes de ganga na mina de cobre de Sossego. Essas fases devidamente quantificadas pelo método de Rietveld mostram pequenas variações percentuales entre uma e outra amostra. A quantificação de fases pelo método de Rietveld indicou ser consistente com os resultados obtidos nas outras análises.

**Palavras chave:** Cobre, Sossego, Difração de Raios-X, Rietveld.

## 1. Introdução

El interés económico de las menas de cobre, así como de otras, depende de su composición mineralógica, específicamente en el caso de los sulfuros, de la calcopirita, bornita o calcocita, en asociación con otros minerales de ganga sean sulfatos, óxidos o silicatos. En la práctica su composición es evaluada por el análisis químico, en menor escala se realiza el análisis mineralógico, esto en estudios más avanzados.

El presente trabajo pretende mostrar la aplicación de los datos de la técnica analítica de difracción de rayos-X, utilizando el método desarrollado por Rietveld en la cuantificación de fases, usando como ejemplo la mena de cobre de la mina de Sossego, Carajás, Brasil. Para esto, inicialmente se hace necesaria la caracterización cualitativa de las diferentes muestras estudiadas, y posteriormente la obtención de datos cristalográficos de las fases presentes en cada grupo de muestras.

La difracción de rayos-X se usa ampliamente en la cualificación de fases y en la identificación de la estructura cristalina (CULLITY & STOCK 2001). La cuantificación por el método de Rietveld aplicado a la determinación de las proporciones minerales en los espectros difractométricos, aun es poco usual en la industria, pues se hace necesario el conocimiento específico de los factores intrínsecos de la composición mineralógica de una muestra, pero éste método está siendo impulsado en las últimas décadas por el progreso tecnológico de los difractómetros y avance de sistemas computacionales, haciendo posible que los análisis sean rápidos. A pesar de los análisis cuantitativos a través de las técnicas de difracción de rayos-X, principalmente el método de Rietveld, aun sea poco difundido en la industria, él está presente en los centros de investigación.

## 1.1 La mina de Sossego

La Provincia Mineral de Carajás, contiene los más importantes depósitos de cobre del Brasil, destacándose entre ellos, Igarapé Bahía/Alemão, Sossego, Gameleira, Cristalino y Alvo 118. La mayoría de ellos son sulfatados, con tenores de oro, plata y molibdeno (RODRIGUES et al., 2009).

La mina de Sossego se localiza en Canaã dos Carajás, sudeste del estado de Pará, y es una de la mayores minas de cobre en operación (figura 1), la otra es Salobo. La planta tiene capacidad para procesar 41,000 t de mena/día, lo que equivale a 15 millones de toneladas/año. La reserva confirmada es de 255 Mt con tenor promedio de 1.0% de cobre y 0.3 g/t de oro (BERGERMAN et al., 2009).

La mina posee dos depósitos principales, Sossego y Sequeirinho. El cobre ocurre como calcopirita diseminada en vetas y vetillas o como brechas sulfuradas, hospedadas en granitos, gabros y rocas volcánicas ácidas alteradas hidrotermalmente.

## 1.2 Tratamiento de la mena de cobre en Sossego

La capacidad operacional del complejo (Sequeirinho y Sossego) es de aproximadamente 15 millones de toneladas de *run-of-mine*, con cerca de 460,000 toneladas métricas de concentrado (tenor medio de 30% de cobre). El flujograma de operación se muestra en la figura 2.

La mena de cobre es explorada a cielo abierto. Su procesamiento sigue las típicas operaciones de conminución (trituración y molienda SAG), clasificación (cyclonaje) y concentración (flotación). Para aumentar la liberación mineral y obtener mayores recuperaciones del mineral calcopirita, fue

incorporado un molino vertical (Vertmill) durante la flotación. Por tanto se tiene una alimentación, y como productos concentrados y colas.

### 1.3 Principios del método de Rietveld

**Síntesis:** Es un método de refinamiento de estructuras cristalinas, usando los datos de difracción de rayos-X o neutrones, en polvo (Rietveld 1969). La estructura cristalina es refinada de una forma en la que el difractograma calculado con base en la estructura cristalina, se aproxime "lo mejor posible" del difractograma observado. El difractograma observado

debe ser obtenido en un proceso de barrido paso a paso con incremento de  $2\theta$  constante. La comparación se realiza punto a punto y las diferencias encontradas en cada punto son ajustadas por el método de los mínimos cuadrados.

$$R = \sum w_i |y_i(o) - y_i(c)|^2 \text{ mínimo}$$

$w_i$  Peso,  
 $y_i(o)$  e  $y_i(c)$  Intensidades observadas y calculadas en el  $i$ ésimo paso,  
 $i$  Sumatoria sobre todos los puntos.

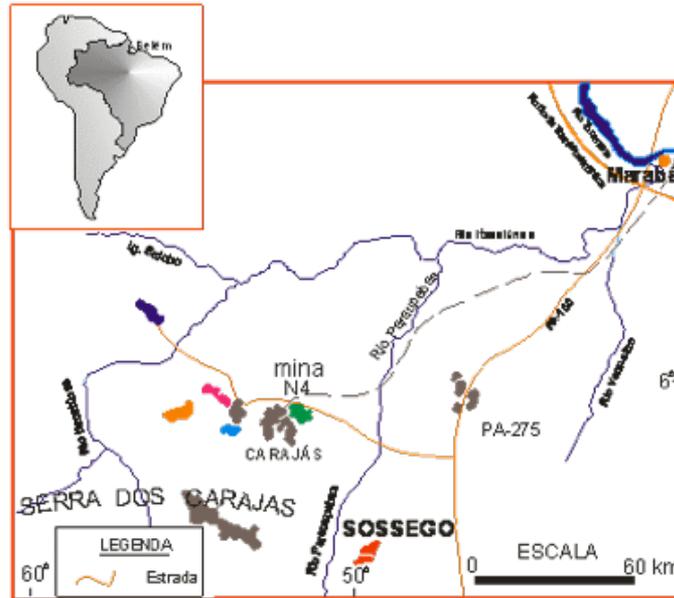


Figura 1. Localización de la mina de Sossego.

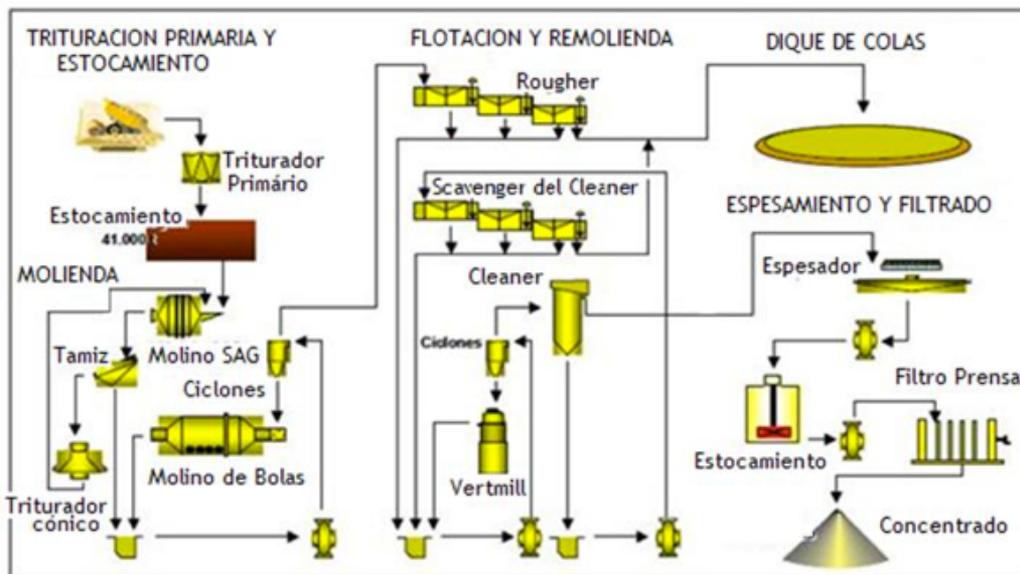


Figura 2. Flujograma de operaciones de la planta de Sossego (modificado de NANKRAN, et al. 2007)

**Condición:** Conocer la estructura de las fases que componen la mezcla con un buen grado de aproximación y poseer datos difractométricos de buena calidad.

**Principio básico:** Descripción de todos los puntos del modelo obtenido en la difracción del polvo, usando funciones analíticas. Los parámetros de esas funciones como ser: parámetros de estructura cristalina, de la muestra, instrumentales y del background, son simultáneamente refinados usando los mínimos cuadrados.

## Principales parámetros de refinamiento

Para el refinamiento por el método de Rietveld se calculan un conjunto de parámetros variables que son refinados con relación a los datos digitalizados del difractograma (MCCUSKER et al., 1999 y GOBBO, 2009), ellos son:

- Factor de escala: corresponde a la corrección de proporcionalidad entre patrón difractométrico calculado y observado.
- Línea base (*background*): corregida por medio de los datos colectados en el propio difractograma y de la interpolación entre esos puntos. Es necesario el conocimiento de la línea base, pues la misma proporciona informaciones sobre fases amorfas que puede ser incluidas en una rutina de cuantificación de fases involucradas.
- Perfil de Pico: es el conjunto de funciones analíticas que modelan los efectos relacionados al perfil.
- Parámetros de celda: son corregidas por la ley de Bragg ( $\lambda = 2d \sin\theta$ ). La indexación de los picos puede ser realizada tomando en cuenta los parámetros de celda y la intensidad calculada.
- Factor de estructura: los parámetros variables de este factor incluyen posiciones atómicas, factores de temperatura isotrópica o anisotrópica y número de ocupación.
- Dislocamiento: parámetros de corrección de dislocamiento debido a la fuga del punto focal óptico del difractor.
- Orientación preferencial: corrección de problemas generados en la preparación de muestras.

## Análisis cuantitativo por el método de Rietveld para mezclas

El método de análisis cuantitativo es semejante al refinamiento convencional Rietveld y la teoría es idéntica a la implementada en la mayoría de los análisis cuantitativos convencionales. El peso de una fase en una mezcla es proporcional al producto del factor de escala, como se deriva de un análisis de multicomponentes por Rietveld a partir de un modelo de difracción por el método en polvo, con la masa y volumen de la

celda unitaria. Si todas las fases son identificadas y cristalinas, la fracción en peso  $W$  de la fase  $p$  es dada por la siguiente relación (HILL & HOWARD, 1987):

$$W_p = S_p (ZMV)_p / \sum_{i=1}^n S_i (ZMV)_i$$

- $W$  Fracción en peso relativo a la fase  $p$  en una mezcla de  $n$  fases
- $S$  Factor de escala
- $Z$  Número de unidades de fórmula por celda unitaria.
- $M$  Masa de una unidad de fórmula (en unidades atómicas de masa)
- $V$  Volumen de la celda unitaria ( $\text{\AA}^3$ )

Ventajas:

- No requiere calibración.
- Todos los picos son usados para el cálculo.
- Es permitida la sobreposición de picos.
- Pueden ser corregidos efectos de textura.
- La sustitución iónica puede ser tratada.
- Elevado grado de automatización del procedimiento para análisis de rutina.
- Información adicional como tamaño de la celda unitaria y ancho de los picos.
- El material amorfo puede ser tomado en cuenta usando el método del patrón interno.

Desventajas:

Las estructuras de todas las fases cristalinas deben ser conocidas para establecer el procedimiento para un nuevo problema analítico. Se necesitan profundos conocimientos del método.

## Programas de refinamiento

Después de la publicación de la teoría del método por Rietveld en 1969, fueron desarrolladas diversas versiones de programas de aplicación del método, así hay programas computacionales de libre disponibilidad como: DBW (WILES & YOUNG, 1981), R-ray Rietveld System (BAERLORCHER, 1982), LHPM1 (HILL & HOWARD, 1986), GSAS (LARSON & VON DREELER, 1988), FullProf (RODRIGUEZ e CARVAJAL 1990) y otros de carácter comercial son: Bruker Topas y Panalytical X'Pert.

## 2. Materiales y métodos

Los análisis fueron realizados en el Laboratorio de Caracterización de Materiales del Instituto Federal del Pará y en los Laboratorios de Difracción de rayos-X y de Microscopía Electrónica de Barrido del Instituto de Geociencias de la Universidad Federal del Pará.

Las muestras estudiadas corresponden a los productos de beneficio de menas de cobre de la mina de Sossego, los cuales

fueron obtenidos en la planta durante una visita técnica realizada en 2004, por miembros del Grupo de Mineralogía y Geoquímica Aplicada (GMGA/UFPA), corresponde a un total de 45 muestras (15 del *Run-of-Mine* ROM; 15 del concentrado; 15 de las colas) cada una con cerca de 0.5 Kg, con granulometría que varía entre 2 a 5 mm.

Al margen de los análisis químicos, también fueron usadas la microscopía óptica y la microscopía electrónica de barrido para la determinación de la composición mineralógica así como la determinación del tamaño de grano. Con la microscopía fueron obtenidas imágenes de secciones pulidas y la cuantificación fue

realizada usando análisis de imágenes. Los análisis químicos y de imágenes fueron necesarios para confirmar la confiabilidad del método de Rietveld.

## Preparación de muestras

Para los análisis por difracción de rayos-X y la cuantificación de fases es necesario que las muestras sean molidas a granulometrías adecuadas, menores a  $10\ \mu\text{m}$  (BISH & POST 1989). Para poder alcanzar ese tamaño, se utilizó un molino de bolas de cerámica Retsch (IG/UFPA). Las muestras fueron fragmentadas en tiempos de 10, 20 y 30 minutos.

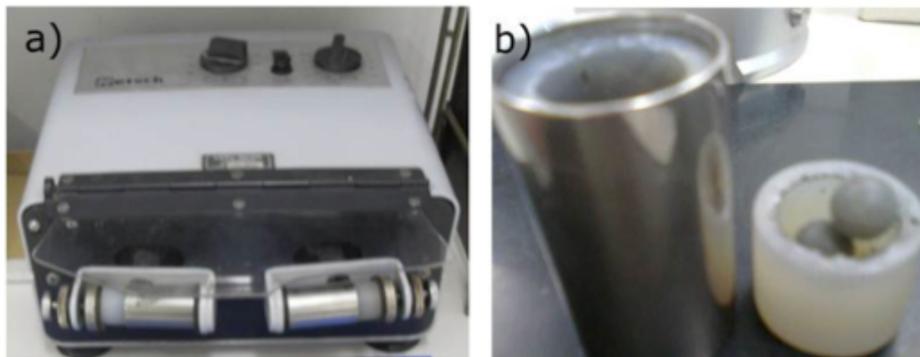


Figura 3. a) Molino de bolas Retsch y, b) Detalle del cilindro de cerámica.

La difracción de rayos-X fue realizada utilizando el método de polvo, siendo que las muestras fueron preparadas usando el método *back-loading*.

## Difracción de rayos-X

Los difractogramas fueron colectados en el difractómetro X<sup>PERT</sup> PRO MPD (PW 3040/60) de la PANalytical y Philips (PW1050), de los laboratorios de difracción de rayos - X del Instituto de Geociencias/UFPA y el Laboratorio de Caracterización de Materiales del IFPA, respectivamente, ambos usando tubos de rayos-X con ánodo de cobre ( $\lambda=1,540598\text{\AA}$ ).

En el X Pert PRO, se utilizó voltaje de 45 kV y corriente de 35mA, con tubo de foco LFF, paso angular  $2\theta$  de 0.016, tiempo por paso angular(s) de 20/180, ángulo inicial ( $2\theta$ )  $10^\circ$  y ángulo final ( $2\theta$ )  $90^\circ$ . En el Philips (PW 1050) fue usado voltaje 40kV y corriente de 30mA, con tubo de foco normal, paso angular  $2\theta$  de  $0,02^\circ 2\theta$ , tiempo por paso angular(s) de 20/180, ángulo inicial ( $2\theta$ )  $10^\circ$  y ángulo final ( $2\theta$ )  $70^\circ$ .

## Programa de refinamiento FULLPROF

La versión utilizada en este trabajo fue desarrollada por Rodríguez-Carvajal (2001) y administrado por la interface FULL, creada por el profesor Thomas Scheller de la UFPA. La base de

datos para estructuras cristalinas usada fue del ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

La interface facilita el refinamiento por controlar los recursos del programa Fullprof en pocas ventanas. Son soportados los siguientes recursos del Fullprof (SHELLER, 2010):

- Refinamiento y simulación de difractogramas de rayos-X.
- Formatos de los difractogramas con extensión: .xrdml y .rd (Philips/Panalytical), .raw (Shimadzu), .txt (una línea de título y tabla  $2\theta$  - contaje).
- Tratamiento del fondo: Polinomio de 6 coeficientes, puntos ajustables, spline cúbico.
- Funciones de perfil: Pseudo-Voigt y Thompson-Cox-Hastings.
- Tipos de cálculo: Rietveld y Profile fitting (LeBail).
- Análisis isotrópica de la micro estructura.
- Corrección de la micro absorción.

Fueron adicionados los siguientes recursos:

- Simulación del efecto de la micro absorción.
- Acceso directo a los resultados de refinamiento sin necesidad de buscar en archivos

- Cálculo de la concentración de la fase amorfa usando un patrón interno
- Exportación de los difractogramas observados y calculados en el formato texto
- Mensajes de error en casos de refinamiento inadecuado
- Refinamiento con autopiloto para trabajos rutinarios

### Metodología

Inicialmente es de fundamental importancia una correcta identificación de las fases presentes en los productos, para escoger las estructuras adecuadas para el refinamiento por el método de Rietveld y, consecuente exactitud de los datos cuantitativos.

- Para identificar las fases se utilizó el programa *X-Pert High Score Plus* de la Panalytical que posee los patrones difractométricos PDF del ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Esta parte del trabajo fue realizada en colaboración con el GMGA de la UFPA.
- En seguida con las fases identificadas fueron seleccionadas los patrones del ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) presentes en la base de datos (PDF4, 2007).

Las estructuras seleccionadas para el refinamiento por Rietveld fueron: Albita (ICSD 201649), Calcopirita (ICSD 80094), Clinocloro (ICSD 66258), Chalcantita (ICSD 20658), Jarosita (ICSD12107), Magnetita (ICSD 68181), Melanterita (ICSD16589), Magnesiohornablenda (ICSD 71852), Piritita (ICSD 53529), Microclínio (ICSD 16594) y Cuarzo (cód. ICSD 63532). Las estructuras (códigos) de esas fases fueron insertadas en el programa FULL.

- Para el refinamiento, los parámetros aplicados para el difractograma fueron el fondo (*background*) (polinomios C1, C2, C3 e C4) y dislocamento (Figura 4a). Fueron excluidas el intervalo de 10° a 15° 2θ en los difractogramas, puesto que no existen picos en esa región. Para cada fase fueron refinados los parámetros: factor de escala, dimensiones de la celda unitaria, parámetros del perfil CTH (desactivados los campos *Eta*, *V*, *W*) y textura (Figura 4b).
- Para evaluar el curso del refinamiento, si esta adecuado o no, se usan los indicadores estadísticos GoF (*Goodness of fit*, precisión de ajuste),  $R_{pw}$  (*weighted profile R-factor*),  $R_{exp}$  (*expected R factor*) (TOBY, 2006), y constante observación de la calidad del gráfico diferencial (espectro observado y calculado), generados durante la iteración de los cálculos.

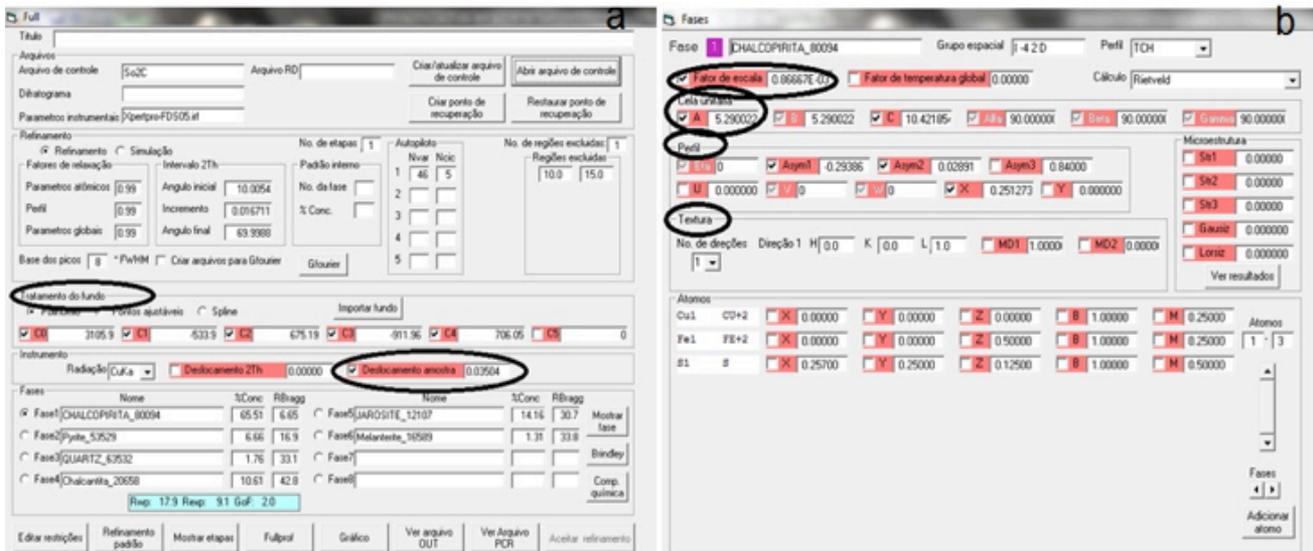


Figura 4. Interface FULL: (a) parámetros refinados para el difractograma y, (b) para las fases.

### 3. Resultados y discusiones

La identificación de fases por medio de la microscopía óptica, difracción de rayos-X y MEB, muestran que en el *Run-of-Mine* (ROM), la calcopirita es el principal mineral de mena de cobre y, la magnetita, albita, cuarzo, piritita, Mg-hornablenda, microclínio son los principales minerales de ganga. Los productos muestran en el concentrado los sulfuros calcopirita y piritita como sus principales fases, pero también existen

mínimas cantidades de minerales de ganga. Es de notar que en el concentrado aparecen las fases calcantita, melanterita y jarosita, como posibles productos de oxidación.

En las colas, no fueron observados sulfuros. En este estudio se hace mas referencia a los resultados del producto concentrado, pues la calcopirita es el principal mineral a ser cuantificado.

Tabla 1. Parámetros refinados de las estructuras cristalinas.

Fase	Celda Unitaria	Perfil				Textura
		Asym1	Asym2	X	Y	
Albita	S	S	S	S	S	S
Clinocloro	S	S	S	S	S	S
Calcopirita	S	S	S	S	S	N
Pirita	S	S	S	S	N	N
Chalcantita	S	S	S	S	S	S
Jarosita	S	S	S	N	N	S
Magneshornablenda	S	S	S	S	S	N
Magnetita	S	S	N	N	N	N
Melanterita	S	S	S	N	N	S
Microclínio	S	S	S	N	N	N
Cuarzo	S	N	N	N	N	N

\*S: parámetro refinado, N: parámetro no refinado.

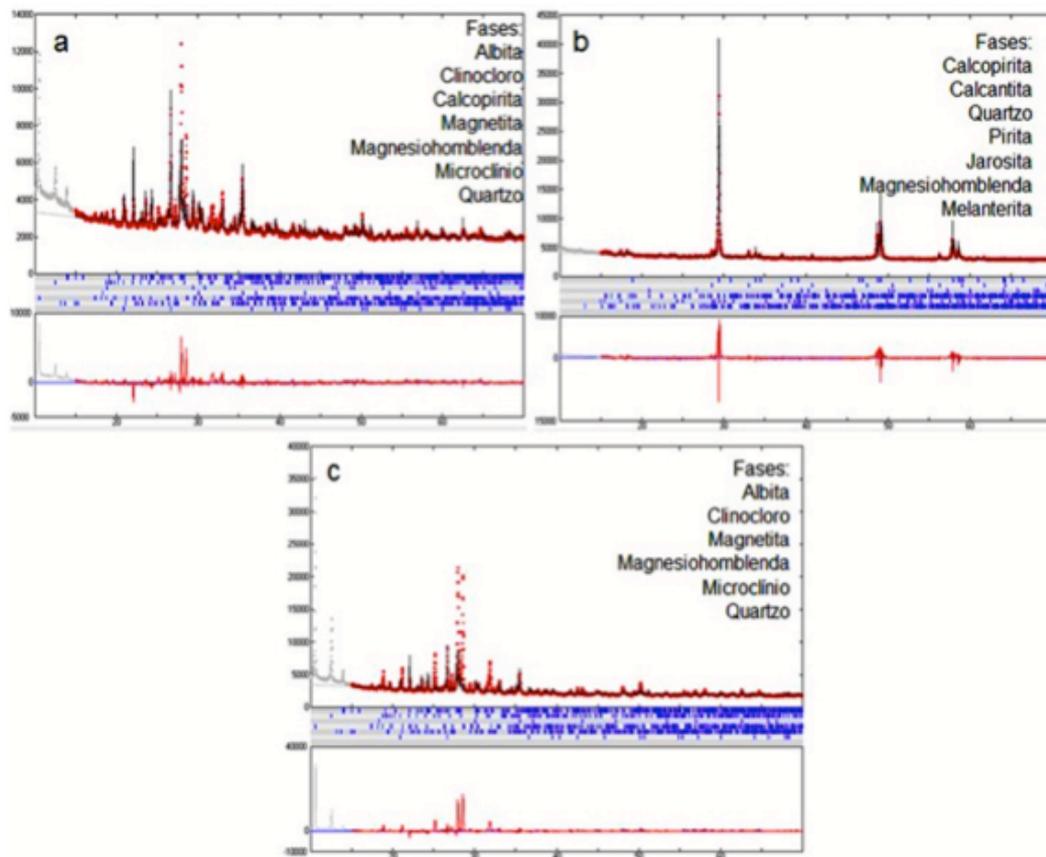


Figura 5. Resultados del refinamiento por el Método de Rietveld: a) alimentación (*Run-of-Mine*), b) concentrado y c) colas de la mena de cobre de la mina de Sossego.

### Cuantificación por el método de Rietveld

En todas las fases, fueron refinados los parámetros: factor de escala y las dimensiones de la celda unitaria (se muestra en la tabla 1).

Para las fases albita, clinocloro, calcopirita, chalcantita, magneshornablenda y microclínio, fueron refinados sus perfiles de asimetría y textura. Los valores refinados del perfil deben poseer valores *asym1* (menores que 1), *asym2* (0 e 0.05), *X* (mayor que 3 modifica los parámetros del perfil) e *Y*

(en casos que pase 1, el tamaño del cristalito ensancha el pico de la fase).

Finalmente, para albita, clinocloro, chalcantita, jarosita y melanterita fueron refinados los parámetros de textura con valor entre 0.2 e 0.8, aproximadamente. Este parámetro no altera significativamente la cuantificación.

Después del refinamiento por el método Rietveld, se obtuvieron gráficos (figura 5a, 5b, 5c) para la alimentación, concentrados y colas, en los que se pueden observar los espectros calculados de las fases presentes en el material. En la parte inferior de los espectros, se muestra la diferencia entre los espectros observados y calculados, bastante próximos a una recta y usando como indicador el estadístico GoF.

### Influencia del tamaño de grano

Uno de los factores que puede causar cambios significativos en el refinamiento y por tanto en la cuantificación mineral es

la micro absorción, que esta íntimamente asociada al tamaño promedio de partículas, las cuales deben estar abajo de 10 μm, como mínimo. Por debajo de ese tamaño los resultados son optimizados (BISH & POST, 1989).

Las muestras, inicialmente refinadas, tenían tamaños en general < 50 μm. Durante el refinamiento, los valores estadísticos ( $R_{pw}$ ,  $R_{exp}$  e GoF) se encontraban encima de lo esperado. Para GoF son excelentes cuando alcanzan valores próximos a 1 (refinamiento perfecto). En la práctica valores inferiores a 5 representan un refinamiento optimo, como menciona GOBBO (2009).

La seguridad de los resultados obtenidos por el método de Rietveld fueron verificados con los análisis químicos y análisis de imágenes. Para este efecto fue transformada la composición química de la calcopirita (eventualmente chalcantita) en tenor de cobre (tabla 2).

**Tabla 2.** Comparación de datos del método de Rietveld, análisis de imágenes y datos químicos (VALE) para tamaños < 50 μm.

Muestra	Fases (%Cpy)			Químico (%Cu)	
	Imagen	Rietveld	Vale	Imagen	Rietveld
So4A	3.35	1.25	0.829	1.17	0.95
So7A	3.42	1.52	1.037	1.07	1.03
So10A	3.37	1.35	1.086	1.20	1.32
So5C	78.34%	77.68	27.46	27.13	21.4
So8C	85.03%	75.96	28.19	29.44	24.8
So11C	86.97	80.91	27.14	30.11	28.6

A=alimentación; C=concentrado.

Se observa que el porcentaje de calcopirita obtenido a través del software ImageJ, difiere en un margen de 2% cuando se compara al del ROM y 7,5%, del obtenido por Rietveld. Esa alteración se debe al tamaño de grano menor a 50μm analizado por DRX. Cuando se comparan los datos de análisis de imágenes (fase calcopirita calculada para cobre) y del método de Rietveld, hay una clara evidencia de diferencia entre ellos, pero cuando se compara los análisis químicos de la VALE las variaciones están en el margen de 2,5%, para la alimentación y 1%, para el concentrado.

Esa comparación sugiere que la técnica de análisis de imágenes para la cuantificación de fases posee elevada confiabilidad en la cuantificación mineral de la mena de cobre de Sossego y que el método de Rietveld, a pesar de ser satisfactorio, aun requiere de otros estudios con relación al tamaño de grano y

otros factores que influyen los resultados obtenidos por el método.

Para mejorar los indicadores estadísticos se realizaron fragmentaciones de las muestras del ROM, concentrados y colas, durante 10, 20 y 30 minutos. Las granulometrías observadas en el margen de 10 μm, son aquellas con tiempos mayores de conminución y las que mejores resultados dan en el refinamiento por Rietveld, pues sus indicadores estadísticos presentan menores índices para los valores relacionados al refinamiento, minimizando el efecto de la micro absorción sobre los cristales de las muestras. En la tabla 3, se pueden observar las diferencias en la cantidad de calcopirita y sus indicadores estadísticos, mostrando que con el aumento de la molienda hasta un tamaño de grano adecuado se obtiene mejores resultados cuantitativos por Rietveld.

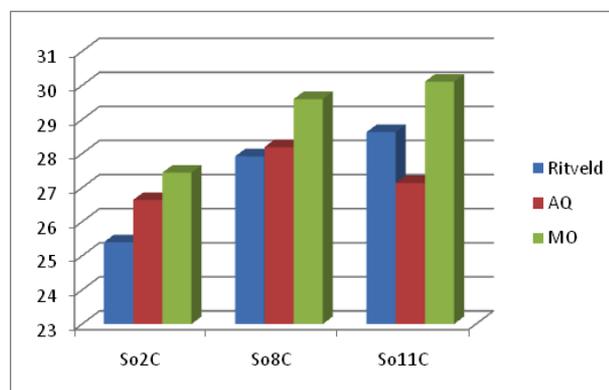
**Tabla 3.** Comparación de los tenores de cobre en la calcopirita para los diferentes tiempos de molienda.

Tiempo de Molienda	Calcopirita %Cu	Rwp	Rexp	GoF
10 min	23.34	42.9	10.6	4.7
20 min	25.51	43.2	9.4	3.8
30 min	27.89	38.4	8.1	3.3

De acuerdo con la tabla, los tenores de cobre en la calcopirita tienden a aproximarse al estipulado en los tenores del análisis químico. Se verifica también que los parámetros de calidad de refinamiento son mejores cuanto mayor la fragmentación, esto tiene que ver con el efecto de la micro absorción. La micro absorción está íntimamente asociada a la orientación preferencial y al ancho a media altura (*Full width at half maximum* FWHM) de los picos de reflexión, factores que influyen negativamente los resultados cuantitativos, una vez que modifican los datos del difractograma, pues los factores asociados se distorsionan.

### Comparación entre el método de Rietveld, análisis químicos y análisis de imágenes

Existe una elevada relación de similaridad entre los valores obtenidos por el método de Rietveld, análisis de imágenes y análisis químicos, lo cual permitió realizar una ponderación media, como se muestra en la figura 6 y tabla 4.


**Figura 6.** Comparación de resultados entre el método de Rietveld, análisis de imágenes por microscopía óptica y análisis químico para los concentrados de la mina de cobre de Sossego.

**Tabla 4.** Promedio de los valores obtenidos por el método de Rietveld, análisis químico y análisis de imágenes por microscopía óptica (MO) para las muestras del concentrado de la mina de cobre de Sossego.

Muestra	Rietveld (% cpy-cha)	Químico (% Cu)	MO (% Cu)	Rietveld (% Cu) Calculado	Diferencia (%)	Indicadores de convergencia
Concentrado	64.9-5.6	28.89	29.19	28.33	3.1	Rwp: 39.9 Rexp: 9.5 GoF: 4.0

Las proporciones de minerales de cobre obtenidos por el método de Rietveld son bastante próximas a las obtenidas por otros métodos, lo que sugiere que éste responde bien a la cuantificación por difracción de rayos-X. Se puede observar en la tabla 4, los contenidos de chalcantita presentes en el concentrado, los obtenidos por refinado y luego de realizarse el cálculo químico. Por tanto los tenores de Cu corresponden a calcopirita y chalcantita. Los indicadores estadísticos se encuentran en los valores deseables tanto para  $R_{exp}$  como para GoF.

## 4. Conclusiones

El método de Rietveld es una herramienta excelente de análisis cuantitativo para fases minerales de ocurrencia natural. El

mismo puede ser empleado tanto en el ámbito académico como industrial. Con la optimización del tiempo de análisis, la obtención de resultados es bastante rápida. Al mismo tiempo el adelanto tecnológico, los nuevos programas y tecnología de los difractómetros, están permitiendo que la cuantificación de fases se vuelva más eficiente y segura, mostrando datos confiables.

Se deben tomar en cuenta algunos cuidados en el refinamiento de muestras:

- Los patrones de las fases a ser escogidos deben ser los más representativos. La elección de un patrón adecuado determina la calidad del refinamiento.

- La presencia de material amorfo, fases minoritarias (límite de detección del difractómetro), y tamaño promedio de partículas puede alterar los resultados cuantitativos, por lo que se debe tener un control adecuado de los mismos en la muestra.
- La preparación de las muestras debe ser realizada con sumo cuidado. El método *back loading* resulta ser el más adecuado, pues permite la obtención de superficies planas y homogéneas.
- La granulometría afecta el resultado durante el refinamiento Rietveld. Es importante verificar la variación del tamaño de partícula antes de iniciar la cuantificación de fases. En este trabajo los tamaños de grano fueron molidos hasta un promedio de 10  $\mu\text{m}$  después de treinta minutos de fragmentación. Lo recomendable es que los tamaños sean menores a 10  $\mu\text{m}$ .
- Hay muchos programas para refinamiento por el método de Rietveld. El software Fullprof no es tan complicado de entender, pero la interfaz FULL facilita considerablemente la cuantificación de fases.

Para hacer que el análisis cuantitativo por el método de Rietveld se vuelva una rutina con datos confiables, algunas veces puede ser necesaria una comparación con otros métodos, como la técnica de análisis de imágenes y el análisis químico. Esta rutina puede auxiliar en procesos metalúrgicos que envuelvan caracterización de fases.

El uso del método de Rietveld es una técnica que depende del conocimiento del operador sobre el material analizado, así como la influencia que ejercen los factores inherentes como ser: influencia de las condiciones instrumentales, calibración del instrumento, sobreposición de picos, etc.

## Bibliografía

BAERLOCHER, C. *The X-Ray Rietveld System (XRS-82), a set of computer programs for the Rietveld refinement of X-ray powder data*. Institut für Kristallographie. ETH. Zürich: Switzerland. 1982.

BERGERMAN, M. B.; DELBONI, H; NANKRAN, M. "Estudo de Variabilidade e Otimização do Circuito de Moagem SAG da Usina de Sossego". *Revista da Escola de Minas*. Ouro Preto: v. 62, n. 1, p 93-97, 2009.

BISH, L. D.; POST, E. J. "Modern Powder Diffraction". *Reviews in Mineralogy*, vol.20. The Mineralogical Society of America. Washington, D. C. 1989.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*. New Jersey: Prentice Hall, 2001, 678 p.

GOBBO, L. A. "Aplicação da difração de raios-X e Método de Rietveld no estudo de cimento Portland". Tese de Doutorado. São Paulo: Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 2009.

HILL, R. J., HOWARD, C. J. *A computer program for Rietveld analysis of fixed wavelength X-ray and neutron powder diffraction patterns*. Australian Atomic Energy Commission Research Establishment, 1986, Research Report M112.

HILL, R. J., HOWARD, C. J. "Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method" *J. Appl. Cryst.* 20, 467-474, 1987.

LARSON, A. C. AND VON DREELE, R. B. *Generalized structure analysis system*. Los Alamos National Laboratory Rept. LAUR 86-748, 150 pp, 1988.

MCCUSKER, L. B., VON DREELE, R. B., COX, D. E., LOUER, D.; SCARDI, P. J. "Rietveld refinement guidelines". *J. Appl. Cryst.* 32, 36-50, 1999.

NANKRAN, M., BERGERMAN, M., MIRANDA, A., OLIVEIRA, J., SOUZA, M., BATISTA FILHO, J., CARDOSO, W. "Controle operacional da mina de Sossego". In: *XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios*. Ouro Preto: Anais Ouro Preto, v1, p 123-126. 2007.

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

RODRIGUES, A. F. S HEIDER, M., FONSECA, D. S. *Balanço Mineral Brasileiro 2009*. Brasília: Departamento Nacional da Produção Mineral, DNPM, 20 p., 2009.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. "An introduction to the program Fullprof 2000 (Version July 2001)". Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS). (2001).

SHELLER, T. O. "Método Rietveld: Fundamentos teóricos e aplicação usando o programa Fullprof". Apostila. Pará: Pós Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará. 24 p. 2010.

TOBY, B.H. "R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?". *Powder Diffraction*, Vol. 21, No. 1, march 2006.

WILES, D. B. & YOUNG, R. A. "A new computer program for Rietveld analysis of X-ray Powder Diffraction Patterns". *Journal of Applied Crystallography*. 14, 149-151. 1981.