

**Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP**  
**Departamento de Engenharia de Minas**

ISSN 0104-0553

**BT/PMI/108**

---

**Análises Quantitativas por  
Difração de Raios-X em  
Engenharia Mineral – Aplicação  
dos Métodos de Rietveld e do  
Padrão Interno**

---

**Gabriela Campos Fronzaglia**  
**Henrique Kahn**



São Paulo - 2000

O presente trabalho é parte da dissertação de mestrado apresentada por Gabriela Campos Fronzaglia, sob a orientação do Prof. Dr. Henrique Kahn: "Análises Quantitativas por Difração de Raios-X em Engenharia Mineral – Aplicação dos Métodos de Rietveld e do Padrão Interno", defendida em 24/11/99, na EPUSP.

A íntegra da dissertação encontra-se à disposição dos interessados com o autor e na Biblioteca do Depto. de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP.

## FICHA CATALOGRÁFICA

Fronzaglia, Gabriela Campos

Análises quantitativas por difração de Raios-X em engenharia mineral : aplicação dos métodos de Rietveld e do padrão interno / G.C. Fronzaglia, H. Kahn. – São Paulo : EPUSP, 2000.

19 p. – (Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Minas, BT/PMI/108)

1. Difração de Raios-X quantitativa 2. Mineralogia quantitativa 3. Método de Rietveld 4. Método do padrão interno I. Kahn, Henrique II. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas III. Título IV. Série

ISSN 0104-0553

CDU 535.42  
549  
54.062  
54.062

**GABRIELA CAMPOS FRONZAGLIA**

**ANÁLISES QUANTITATIVAS POR DIFRAÇÃO DE  
RAIOS-X EM ENGENHARIA MINERAL - APLICAÇÃO  
DOS MÉTODOS DE RIETVELD E DO PADRÃO  
INTERNO**

**Edição abreviada da Dissertação  
apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para  
obtenção de título de Mestre em  
Engenharia.**

**São Paulo  
1999**



**GABRIELA CAMPOS FRONZAGLIA**

**ANÁLISES QUANTITATIVAS POR DIFRAÇÃO DE  
RAIOS-X EM ENGENHARIA MINERAL -  
APLICAÇÃO DOS MÉTODOS DE RIETVELD E DO  
PADRÃO INTERNO**

**Edição Abreviada da Dissertação  
apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para  
obtenção de título de Mestre em  
Engenharia.**

**Área de Concentração:  
Engenharia Mineral**

**Orientador:  
Henrique Kahn**

**São Paulo  
1999**



## RESUMO

Este trabalho surgiu do interesse de se avaliar a potencialidade da aplicação do método de Rietveld na prática da tecnologia mineral, uma vez que este desponta como uma ferramenta alternativa aos procedimentos tradicionais utilizados para quantificação de minerais por difração de raios-X e outros métodos convencionais.

Os métodos do padrão interno e de Rietveld de análises quantitativas por difração de raios-X foram aplicados a misturas de quartzo e hematita e de quartzo e calcita, enfatizando-se os problemas envolvidos na preparação de amostras e na aplicação destes métodos, com o enfoque na viabilidade de seu uso prático para a realidade da engenharia mineral.

Com relação à preparação de amostras procurou-se avaliar não só o comportamento da distribuição do tamanho de partículas, como também as intensidades obtidas por altura de pico e integradas, em função das condições de moagem (tempo e intensidade) para amostras de minerais puros. A reprodutibilidade das intensidades difratadas foi avaliada em relação à várias montagens de uma mesma amostra no suporte.

Radiação de  $\text{CoK}\alpha$  foi empregada somente para as amostras constituídas por quartzo e hematita, visando avaliar a relevância dos efeitos de microabsorção

Curvas de calibração foram estabelecidas a partir do método do padrão interno para dois a três picos difratados de cada fase mineral presente nas misturas; os pontos das curvas foram representadas pela média de intensidades integradas relativas à pelo menos três montagens da mesma amostra no suporte.

No método de Rietveld avaliou-se os resultados quantitativos em função de refinamentos nas faixas angulares de 10 a  $70^\circ 2\theta$  e de 10 a  $130^\circ 2\theta$ . A reprodutibilidade do método de Rietveld foi avaliada através de triplicatas de amostras constituídas por quartzo, calcita e dolomita.

Uma análise comparativa entre os dois métodos e as potencialidades de suas aplicações é apresentada nas considerações finais.



## ABSTRACT

The scope of this work came from the interest of evaluating the application potential of the Rietveld method in performing quantitative mineralogical analysis of mineral technology products as an alternative to X-ray diffraction calibration curves and other traditional methods.

The internal standard and the Rietveld methods for quantitative analysis by X-ray diffraction were applied to quartz and hematite mixtures as well as to quartz and calcite mixtures, emphasizing sample preparation, the problems related to the application of these methods and the feasibility of its practical use in mineral engineering reality.

Sample preparation was evaluated through the behavior of the particle size distribution along with peak and area net diffracted intensities concerning to the grinding conditions for pure mineral samples (time and energy expended). Diffracted intensities reproducibility was evaluated regarding various sample mountings on the sample holder.

Data were collected with  $\text{CuK}\alpha$  radiation;  $\text{CoK}\alpha$  was applied only to quartz and hematite samples to evaluate the influence of the microabsorption effect.

Internal standard method calibration curves were attained for two or three diffracted peaks for each mineral phase; all curves were represented by the average intensities of at least three sample mountings per point.

Concerning the Rietveld method, the quantitative results were evaluated for processing distinct angular ranges (from 10 to  $70^\circ 2\theta$  and 10 to  $130^\circ 2\theta$ ), as well as to its reproducibility measuring triplicates samples of quartz, calcite and dolomite mixtures.

A comparative analysis between these two methods and its potential application is presented.



## 1. Introdução

A quantificação de espécies minerais é de extremo interesse em estudos com enfoque geológico ou de tecnologia mineral. A obtenção destes resultados, entretanto, não é direta e simples para a maioria dos casos.

As técnicas de mineralogia quantitativa compreendem a contagem de partículas ao microscópio óptico, contagem de partículas por análise de imagens, quantificação de espécies minerais através de análises químicas, difração de raios-X (DRX) e outros métodos, como as separações minerais por líquidos densos e as separações magnéticas (Henley, 1983).

Poucas são as situações triviais onde os dados químicos podem ser traduzidos diretamente em conteúdo de espécies minerais. A difração de raios-X, uma das principais técnicas utilizadas para a identificação de minerais, vem sendo conjugada à análise química quantitativa, para a obtenção das proporções minerais.

Os métodos de contagem de grãos ou a reconstituição da mineralogia através de análises químicas não são praticáveis em muitas situações, devido às características dos materiais que impossibilitam a distinção das diferentes espécies minerais (intercrescimentos, soluções sólidas ou espécies polimorfas e materiais de granulação fina). Além disso, o processo de contagem é lento, não atendendo às necessidades de tempo de resposta do setor industrial. Nas técnicas de microscopia ou análise de imagens, desvios da ordem de 10% relativos são usuais.

A análise quantitativa por DRX utilizando curvas de calibração têm sido aplicada em situações específicas como ferramenta de suporte à pesquisa mineral, ao planejamento de lavra ou ao controle de processo (Villiers, 1983; Gaigher et al., 1991; Raven, 1993; Kahn e Sant'Agostino, 1994). Entretanto, a elaboração e o uso destas envolvem uma série de limitações, além ser um procedimento demorado.

Alternativamente às curvas de calibração, a análise quantitativa pelo método de Rietveld (Rietveld, 1967; 1969; 1995) utilizando dados de DRX, desponta, no setor mineral, como uma ferramenta analítica que fornece

resultados com reconhecida precisão. Entretanto, as quantificações baseadas nos métodos de ajuste de padrões difratométricos encontram-se num estágio ainda inicial, mas que sem dúvida são a base de uma nova etapa na análise quantitativa de fases cristalinas.

Este trabalho surgiu do interesse de avaliar a possibilidade de sistematizar um procedimento de análise quantitativa por difração de raios-X, em amostras minerais, que permitisse realizar análises reproduzíveis, de forma prática e rápida.

Os objetivos deste trabalho compreenderam a avaliação dos problemas envolvidos na aplicação dos métodos de quantificação em amostras minerais e a avaliação da viabilidade prática de aplicar o método de Rietveld utilizando-se um *software* comercial (Quasar) para análises quantitativas em amostras de material geológico, em escala rotineira.

## **2. Considerações gerais sobre análise quantitativa por difração de raios-X**

Os aspectos gerais relativos às intensidades difratadas utilizadas para nas análises quantitativas, são sumarizados a seguir.

A relação entre as intensidades dos picos difratados e as proporções das fases presentes na amostra não é direta. Isto se deve, principalmente às diferenças de coeficiente de absorção de massa entre as fases presentes na amostra, que são problemas intrínsecos de cada material.

Dados experimentais e estimativas teóricas demonstram que o tamanho de cristalitos deve ser  $<10\mu\text{m}$ , para minimizar os efeitos relativos à absorção, microabsorção, orientação preferencial e, principalmente, de estatística de partículas (Klug e Alexander, 1974; Snyder e Bish, 1989; Hagopyan-Babikian, 1998; Jenkins, 1996).

A redução da granulação das amostras é realizada através da moagem, que engloba, além dos aspectos relacionados ao tamanho de cristalitos/partículas, o problema de tensões introduzidas no material durante a moagem. Estes problemas devem ser contornados através de moagem controlada até a granulação adequada.

Idealmente, para a quantificação de fases por difração de raios-X, o tamanho de cristalitos deveria ser o mesmo para todas as fases. Deste modo, poderiam ser considerados os mesmos graus de cristalinidade e de microabsorção (Brindley, 1945; Klug e Alexander, 1974), para a amostra a ser analisada e os padrões de referência (Jenkins, 1986). Na prática, entretanto, isto não ocorre, devendo-se tomar o cuidado de evitar a geração de uma faixa de granulação ampla, durante a redução do tamanho de cristalitos/partículas.

A espessura da amostra montada no suporte deve ser suficiente para que todo o feixe de raios-X incidente interaja com a amostra, se o objetivo é obter intensidades exatas (*accuracy*) (Davis et al., 1998). O problema de deslocamento da amostra para além do círculo focal, deve ser evitado através da montagem cuidadosa da amostra no suporte.

A realização de curvas de calibração por difração de raios-X exige a criação de padrões (amostras de referência) em cada caso específico, uma vez que não se encontram padrões comerciais de minerais para este fim.

As análises através de curvas de calibração geralmente são consideradas semi-quantitativas. As flutuações nos resultados quantitativos relacionam-se, entre outros fatores, aos problemas de cristalinidade e variações estruturais dos minerais.

Em termos de precisão/reprodutibilidade dos resultados, os pontos de uma curva de calibração devem ser representados pela média da leitura de várias amostras (mínimo de 3), preparadas segundo uma sistemática padronizada estabelecida para o material em questão (Klug e Alexander, 1974).

A vantagem do método de Rietveld sobre as curvas de calibração é que estas últimas utilizam as intensidades integradas de picos escolhidos arbitrariamente, enquanto o método de Rietveld considera todo o padrão difratométrico, resolvendo o problema de sobreposição de picos, além de permitir a correção da orientação preferencial e do zero do goniômetro (deslocamento de  $2\theta$ ), minimizando seus efeitos sobre os resultados.

A preparação do modelo de estrutura cristalina das fases submetidas ao refinamento requer a consulta às Tabelas Internacionais para Cristalografia, publicações e/ou bancos de dados (ICSD-*Inorganic Crystal Structure Database*).

### 3. Metodologia

Na primeira etapa deste trabalho avaliou-se as relações de intensidades difratadas e a distribuição do tamanho de partículas em função das condições de moagem em amostras de minerais puros. Numa segunda etapa procurou-se enfatizar os problemas de análise quantitativa pelos métodos do padrão interno e de Rietveld.

Analisou-se amostras de minerais puros (quartzo, calcita, dolomita, hematita, magnetita, apatita, barita) e misturas de minerais (quartzo e calcita; quartzo e hematita; quartzo, calcita e dolomita). Os minerais quartzo e hematita apresentam elevado contraste entre os coeficientes de absorção de massa com radiação de  $\text{CuK}\alpha$ , enquanto que os minerais quartzo e calcita apresentam durezas contrastantes e a calcita apresenta forte tendência à orientação preferencial.

As amostras de referência utilizadas para obter as curvas de calibração através do método do padrão interno foram compostas nas proporções 10%, 30%, 50%, 70% e 90% e as amostras a serem analisadas foram compostas nas proporções 5%, 40%, 60% e 95%. As misturas de quartzo-calcita-dolomita foram realizadas em triplicatas, sendo que a proporção de dolomita foi mantida constante (9,1%) e as proporções de quartzo e calcita foram variadas (4,6%, 36,4%, 54,6% e 86,4%).

As amostras dos minerais (puros) obtidas em fragmentos, foram cominuídas, separadamente, através de britador de mandíbulas e moinho de rolos até atingir granulação inferior a 1mm e após compostas em misturas, foram moídas em moinho de bolas em recipientes de ágata.

O controle de distribuição do tamanho de partículas foi realizado através da técnica espalhamento laser de baixo ângulo, no equipamento da marca Malvern. Os diâmetros estatísticos utilizados,  $d_{90}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{10}$ , representam o tamanho abaixo

do qual encontra-se respectivamente 90%, 50% e 10% da distribuição acumulada no passante.

As condições instrumentais de coleta de dados através dos difratômetros de raios-X (MPD1880 e X'Pert – Philips) foram fixas: fendas de espalhamento e de divergência de  $1/2^\circ$ , fenda de recepção de 0,2mm, monocromador para radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ou filtro para radiação de  $\text{CoK}\alpha$  e uso de *spinner*.

### **3.1 Relação de intensidades obtidas por área e por altura de pico**

A relação de intensidades  $I_a/I_p$  representa a razão entre as intensidades obtidas por área ( $I_a$ ) e por altura máxima de pico ( $I_p$ ). Estas foram realizadas com o propósito de se avaliar o comportamento das amostras frente às diferentes condições de moagem. As intensidades  $I_a$  e  $I_p$  para três picos de cada mineral foram obtidas através do programa PC-APD (Philips), utilizando-se o modelo de análise quantitativa de *matrix-flushing* (Chung, 1974a, b; 1975), especificando-se a análise por área ou por altura de pico, as posições angulares do pico, os pontos do *background* e os tempos de coleta.

### **3.2 Reprodutibilidade das intensidades difratadas**

Os ensaios para verificar a reprodutibilidade das intensidades difratadas em função da estabilidade do difratômetro compreenderam dez medidas de intensidade por área de pico difratado, para uma mesma montagem da amostra no suporte. A reprodutibilidade da preparação de amostras foi avaliada através da medida de intensidades por área, de picos selecionados, em montagens distintas (3 a 5) de uma mesma amostra no suporte.

### **3.3 Método do padrão interno**

Em todas as amostras foram adicionados 10% em peso de padrão interno (20g de amostra + 2g de padrão-interno).

O estabelecimento das curvas de calibração foi realizado através do *software* Microsoft Excel 97, a partir das intensidades líquidas (subtraído o *background*) obtidas para cada pico difratado e das concentrações das fases.

Os pontos utilizados nas curvas de calibração representaram a média de três leituras de intensidades referentes à três montagens distintas da mesma amostra no suporte. As amostras a serem analisadas foram representadas pela média de intensidades de cinco montagens distintas da mesma amostra no suporte.

### 3.5 Método de Rietveld

Testes de reprodutibilidade dos resultados quantitativos obtidos foram realizados através de amostras em triplicatas, das misturas quartzo-calcita-dolomita. Os difratogramas foram coletados no intervalo de  $10^\circ$  a  $130^\circ$  de  $2\theta$ , com tamanho de passo de  $0,02^\circ 2\theta$  e 1 segundo por passo. As amostras de quartzo-hematita foram coletadas também com radiação  $\text{CoK}\alpha$ .

Os parâmetros refinados compreenderam, nesta seqüência: fator escala, três coeficientes da função do *background*, parâmetros de cela unitária das três fases, zero do goniômetro, deslocamento atômico (fator temperatura) das três fases,  $\delta$  (termo Lorentziano da função de perfil do pico) das três fases e U (termo Gaussiano da função de perfil do pico) das três fases. Foram realizados refinamentos considerando a faixa angular de  $10$ - $70^\circ 2\theta$  e de  $10$  a  $130^\circ 2\theta$ .

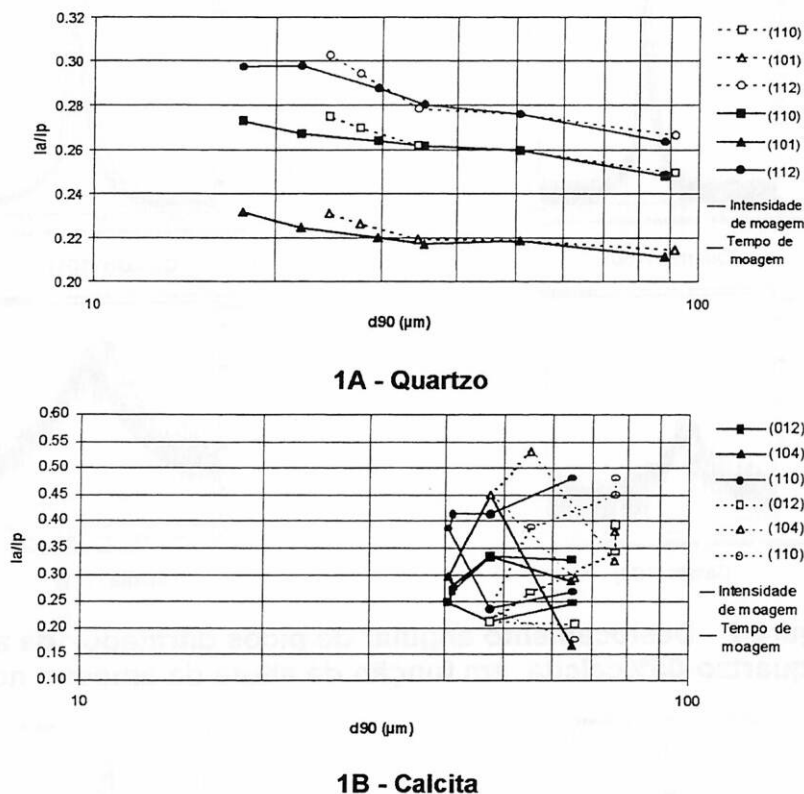
## 4. Resultados Obtidos e Conclusões

### 4.1 Preparação de amostras

O processo de redução de tamanho de partículas por cominuição introduz deformações na estrutura cristalina dos minerais. Estas foram avaliadas através da medida da relação área/altura máxima de pico ( $I_a/I_p$ ) *versus* condições de moagem, representadas neste específico caso por  $d_{90}$ .

Observou-se, de modo geral, que o aumento do tempo de moagem, comparativamente às intensidades de moagem, apresentou menor influência sobre as relações de intensidades  $I_a/I_p$  (índice de deformação na estrutura cristalina) e gerou granulações mais finas, mostrando-se mais interessante para o propósito de redução da granulação (figura 1). Além disso, observou-se uma aglomeração dos minerais de menor dureza (carbonatos e barita) com o aumento

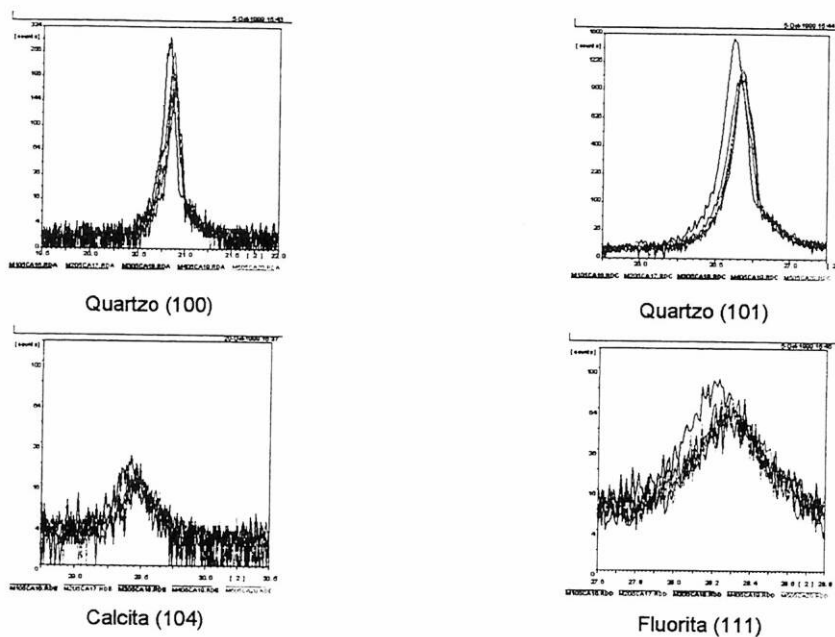
do tempo ou da intensidade de moagem, provavelmente devido à cimentação dos grãos/geração de amorfos (?).



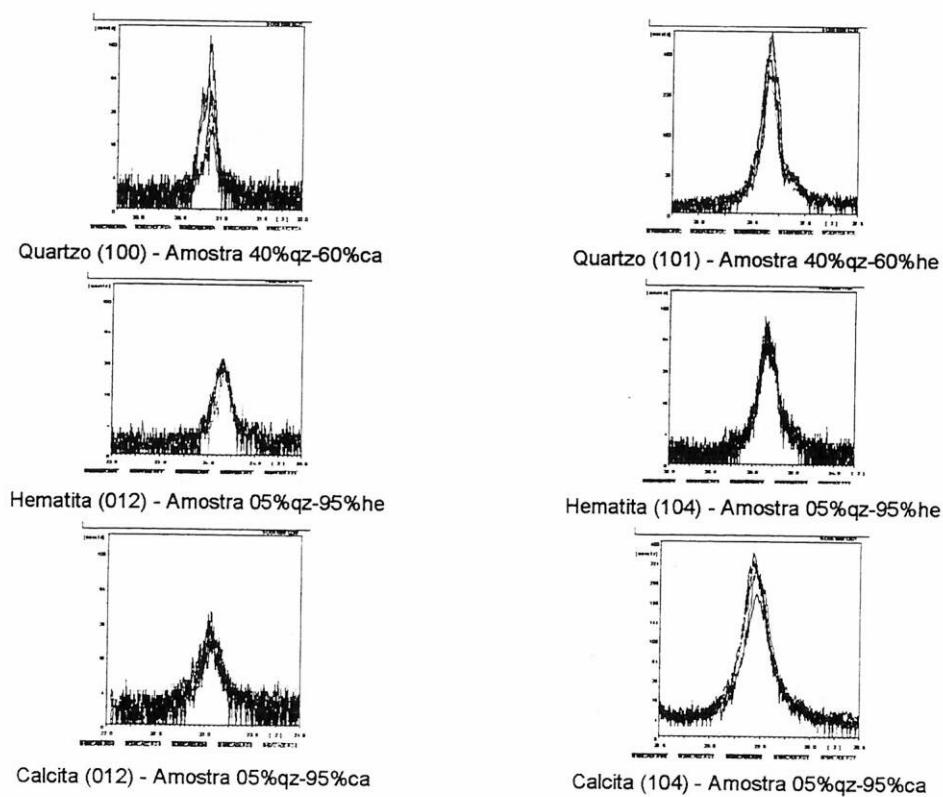
**Figura 1 - Comportamento da relação  $I_a/I_p$  para o quartzo (1A) e a calcita (1B) em função das condições de moagem ( $I_a/I_p \times d_{90}, d_{50}, d_{10}$ )**

A reprodutibilidade instrumental das intensidades difratadas para os minerais quartzo, calcita, hematita e barita apresentou desvios relativos da ordem de 0,7% a 2,8%. A reprodutibilidade das intensidades difratadas avaliada com base em várias montagens de uma mesma amostra, apresentou desvios relativos ( $2\sigma$ ) da ordem de 100% para o quartzo, 50% para a hematita e 30% para a calcita.

Os ensaios de reprodutibilidade permitiram observar dois fatores relacionados à variação das intensidades: a existência de eventual deslocamento das posições angulares dos picos difratados, devido à variações na altura da amostra no suporte (figura 2) e a variação das intensidades em determinados picos considerados mais sensíveis, provavelmente devido à orientação preferencial ou à maior suscetibilidade às tensões introduzidas durante a moagem ou à microabsorção/absorção e/ou à estatística de partículas (figura 3).



**Figura 2 - Deslocamento angular de picos difratados da amostra 95%quartzo-05%calcita, em função da altura da amostra no suporte**



**Figura 3 - Variação das intensidades dos picos difratados do quartzo, hematita e calcita, para as cinco montagens no suporte**

## 4.2 Método do padrão interno

As curvas de calibração obtidas para as misturas de quartzo e hematita e quartzo e calcita são apresentadas nas figuras 4 e 5 e os respectivos resultados quantitativos nas tabelas 2 e 3. Dos picos difratados de cada mineral, os picos (101) do quartzo, (116) da calcita e (012) da hematita, foram os que mostraram os melhores resultados quantitativos através do método do padrão interno, apresentando respectivamente, desvios relativos inferiores a 20%, 15% e 27%, para as análises quantitativas realizadas.

Os desvios relativos médios dos resultados quantitativos obtidos através do método do padrão interno, calculados em relação às proporções reais, foram da ordem de 9% a 38% para o quartzo e de 12% a 30% para a hematita, nas misturas de quartzo e hematita, sendo que o maior desvio obtido para cada mineral foi 70% para o quartzo e 46% para a hematita. Para as misturas de quartzo e calcita, foram da ordem de 10% a 34% para o quartzo e de 7% a 82% para a calcita, sendo que o maior desvio obtido para cada mineral foi 51% para o quartzo e 148% para a calcita.

## 4.3 Método de Rietveld

Os difratogramas obtidos após os refinamentos realizados são ilustrados através das figuras 6, 7 e 8, respectivamente para as misturas de quartzo e hematita, quartzo e calcita e quartzo, calcita e dolomita. Os resultados quantitativos são resumidos nas tabelas 4 e 5.

Os desvios relativos dos resultados quantitativos obtidos através do método de Rietveld, para as misturas de quartzo e hematita, calculados em relação às proporções reais, foram (faixa angular de 10 a 70°2 $\theta$ ), da ordem de 5% a 92% (CuK $\alpha$ ) para o quartzo e da ordem de 2% a 78% (CuK $\alpha$ ) para a hematita. Com o emprego da radiação de CoK $\alpha$  estes valores decresceram, respectivamente, para 8% a 86% e 3% a 82%. Nas misturas de quartzo e calcita, foram da ordem de 4% a 84% para o quartzo e a calcita (CuK $\alpha$ ).

A reprodutibilidade do método de Rietveld foi avaliada através de amostras triplicatas de quartzo, calcita e dolomita que apresentaram desvios calculados em

relação à média, inferiores a 14% ( $10-70^\circ 2\theta$ ) para o quartzo e a 20% ( $10-70^\circ 2\theta$ ) para a calcita.

Os desvios entre os resultados obtidos pelo método de Rietveld em diferentes faixas angulares ( $10-70$  e  $10-130^\circ 2\theta$ ) não foram significativos em termos da prática de tecnologia mineral, podendo-se optar pelo intervalo angular de  $10-70^\circ 2\theta$ , em situações onde a economia de tempo é fundamental.

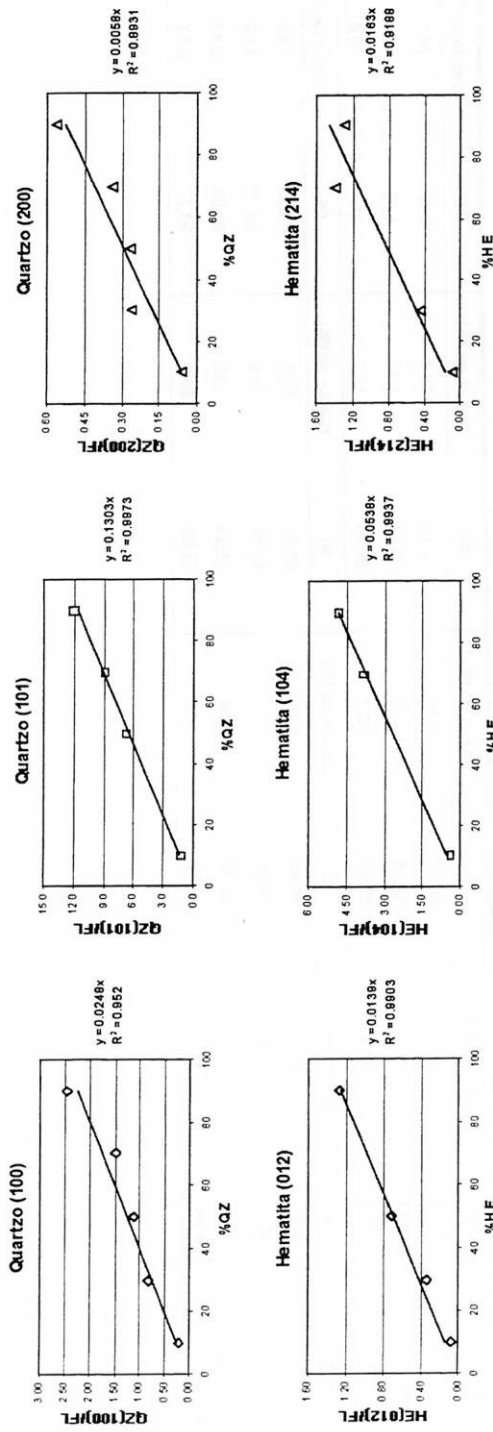
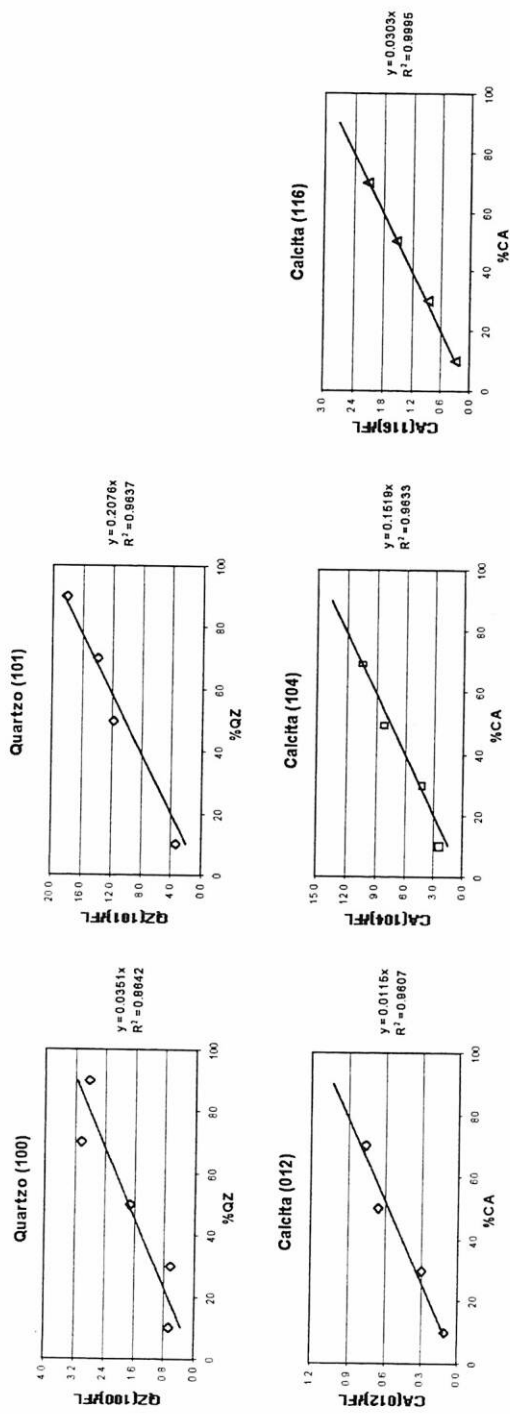


Figura 4 - Curvas de calibração - misturas quartzo e hematita

Tabela 2 - Resultados quantitativos e desvios relativos (%) obtidos através das curvas de calibração – misturas quartzo e hematita

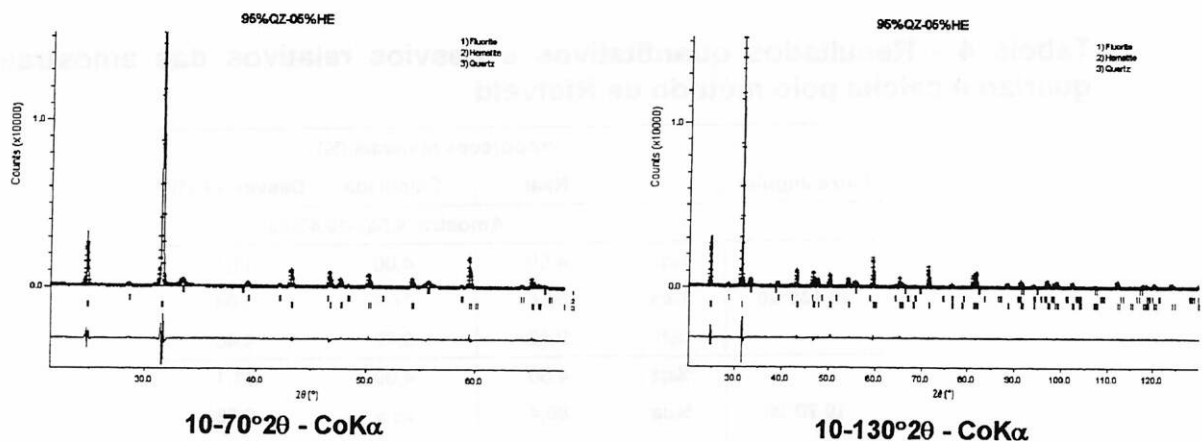
	Proporções mineralis (%)					
	5	40	60	95	Desvio rel. (%)	Desvio rel. (%)
Quartzo						
(100)	2,52	49,9	59,0	79,8	1,64	16,0
(101)	5,98	40,9	64,0	87,8	6,59	7,58
(200)	7,29	66,1	102	91,8	70,6	3,35
MÉDIA	5,26	52,3	75,1	86,5	26,3	8,99
Hematita						
(012)	119	60	40	5	Desvio rel. (%)	Desvio rel. (%)
(104)	87,8	76,5	38,6	4,58	3,62	8,49
(214)	91,3	56,7	27,9	2,72	30,1	45,6
MÉDIA	99,3	67,1	35,3	3,49	1,57	36,5
					11,8	30,2



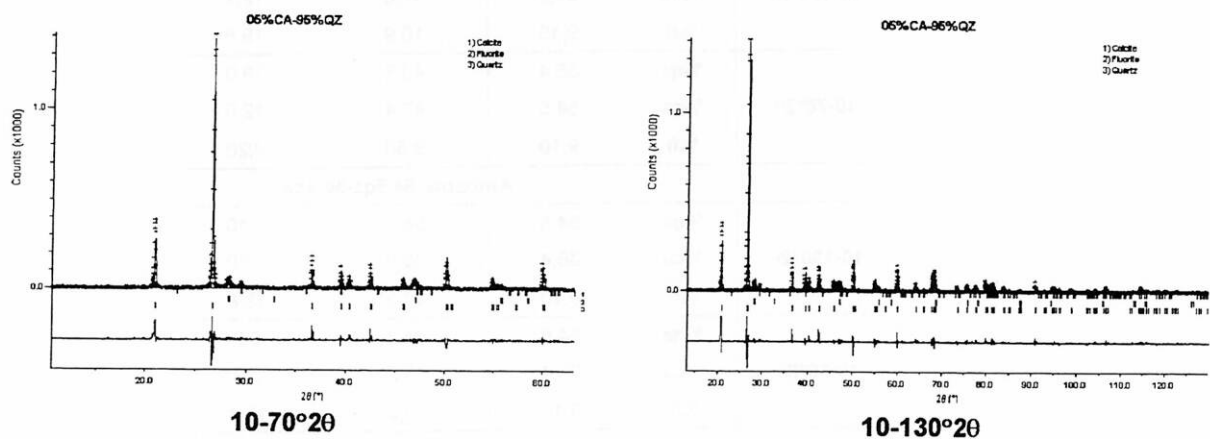
**Figura 5 - Curvas de calibração - misturas: quartzo e calcita**

**Tabela 3 - Resultados quantitativos e desvios relativos (%) obtidos através das curvas de calibração - misturas quartzo e calcita**

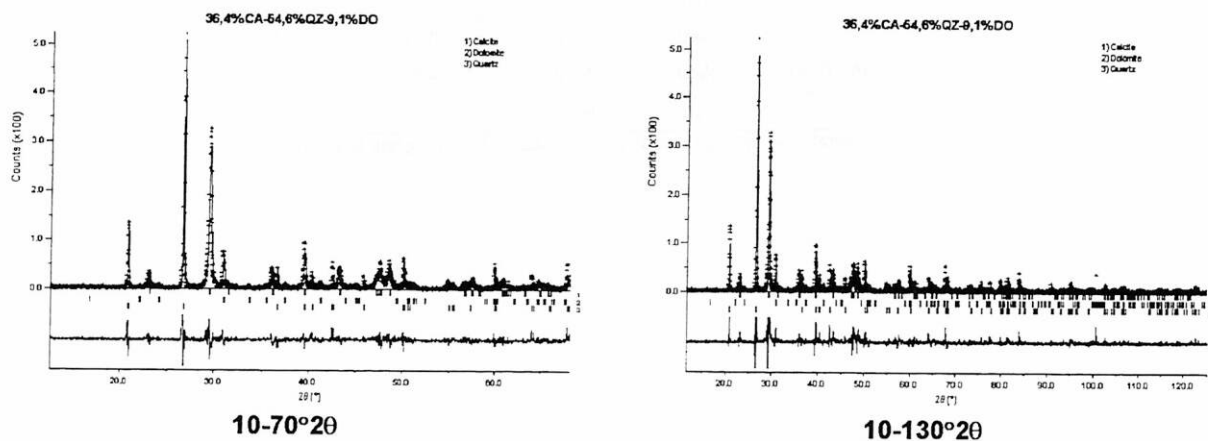
	Proporções minerais (%)					
	95	60	40	05	Desvio rel. (%)	Desvio rel. (%)
Quartzo (100)	143,6	65,74	30,73	3,68	23,2	26,5
(101)	79,11	53,38	39,54	4,25	1,15	15,1
MÉDIA	111,3	59,56	35,14	3,96	12,2	20,8
Calcita (012)	9,27	36,40	59,87	95	Desvio rel. (%)	Desvio rel. (%)
(104)	12,41	35,58	48,86	102,58	0,22	7,98
(116)	4,27	38,40	58,83	83,70	18,6	11,9
MÉDIA	8,65	36,79	55,85	93,72	1,95	0,13
					6,91	6,67



**Figura 6 - Exemplos de difratogramas obtidos após o refinamento das amostras de quartzo e hematita**



**Figura 7 - Exemplos de difratogramas obtido após o refinamento das amostras de quartzo e calcita**



**Figura 8 - Exemplos de difratogramas obtido após o refinamento das amostras de quartzo, calcita e dolomita**

**Tabela 4 - Resultados quantitativos e desvios relativos das amostras de quartzo e calcita pelo método de Rietveld**

Faixa angular	Proporções minerais (%)			
	Real	Calculada	Desvio rel. (%)	
<b>Amostra 4,5qz-86,4%ca</b>				
10-130°2θ	%qz	4,50	4,00	11,1
	%ca	86,4	87,3	1,04
	%fl	9,10	8,70	4,40
10-70°2θ	%qz	4,50	4,00	11,1
	%ca	86,4	86,9	0,58
	%fl	9,10	9,10	0,00
<b>Amostra 36,4qz-54,5ca</b>				
10-130°2θ	%qz	36,4	41,5	14,0
	%ca	54,5	47,6	12,7
	%fl	9,10	10,9	19,8
10-70°2θ	%qz	36,4	43,3	19,0
	%ca	54,5	47,4	12,9
	%fl	9,10	9,30	2,20
<b>Amostra 54,5qz-36,4ca</b>				
10-130°2θ	%qz	54,5	54,2	0,40
	%ca	36,4	35,0	3,80
	%fl	9,10	10,9	19,8
10-70°2θ	%qz	54,5	54,3	0,2
	%ca	36,4	35,2	3,3
	%fl	9,10	10,5	15,4
<b>Amostra 86,4qz-4,5ca</b>				
10-130°2θ	%qz	86,4	84,2	2,50
	%ca	4,50	3,90	13,3
	%fl	9,10	11,9	30,8
10-70°2θ	%qz	86,4	84,4	2,30
	%ca	4,50	4,20	6,70
	%fl	9,10	11,3	24,2

Desvios relativos (%) - calculados em relação às proporções teóricas.

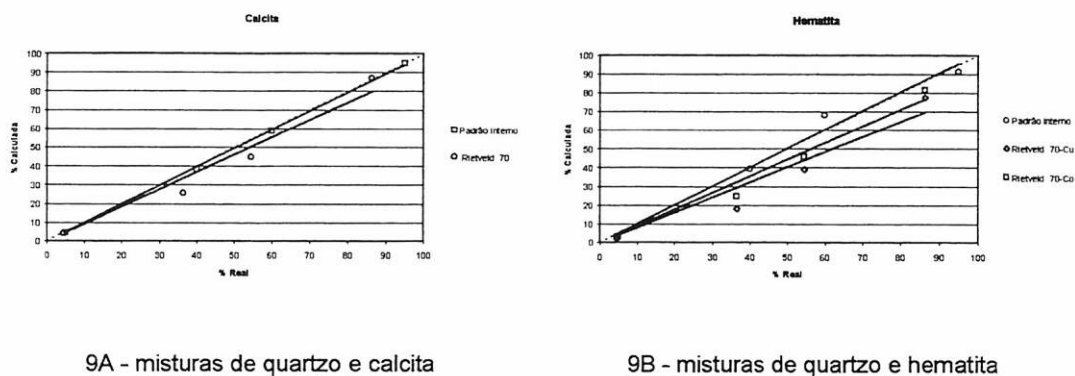
**Tabela 5 - Resultados quantitativos e desvios relativos das amostras de quartzo e hematita pelo método de Rietveld**

Radiação		CuK $\alpha$			CoK $\alpha$	
Proporções minerais (%)						
Faixa angular		Real	Calculada	Desvio rel, %	Calculada	Desvio rel, %
<b>Amostra 4,5qz-86,4%he</b>						
130°2 $\theta$	%qz	4,50	3,40	24,4	9,00	100
	%he	86,4	77,5	10,3	82,0	5,09
	%fl	9,10	19,1	110	9,00	1,10
70°2 $\theta$	%qz	4,50	5,2	15,6	8,20	82,2
	%he	86,4	77,6	10,2	81,6	5,56
	%fl	9,10	17,3	90,1	10,2	12,1
<b>Amostra 36,4qz-54,5he</b>						
130°2 $\theta$	%qz	36,4	44,0	20,9	44,0	20,9
	%he	54,5	40,6	25,5	48,0	11,9
	%fl	9,10	15,4	69,2	8,00	12,1
70°2 $\theta$	%qz	36,4	47,4	30,2	43,7	20,1
	%he	54,5	39,1	28,3	45,8	16,0
	%fl	9,10	13,5	48,4	10,5	15,4
<b>Amostra 54,5qz-36,4he</b>						
130°2 $\theta$	%qz	54,5	67,0	22,9	63,0	15,8
	%he	36,4	19,9	45,3	27,6	24,2
	%fl	9,10	13,1	44,0	8,80	3,30
70°2 $\theta$	%qz	54,5	70,3	29,0	59,9	10,1
	%he	36,4	18,2	50,0	24,7	32,1
	%fl	9,10	11,5	26,4	15,4	69,2
<b>Amostra 86,4qz-4,5he</b>						
130°2 $\theta$	%qz	86,4	88,2	2,1	88,8	2,80
	%he	4,50	1,40	68,9	2,90	35,6
	%fl	9,10	10,4	14,3	8,30	8,80
70°2 $\theta$	%qz	86,4	92,3	6,80	86,0	0,60
	%he	4,50	2,00	55,6	2,90	35,6
	%fl	9,10	5,80	36,3	11,1	22,0

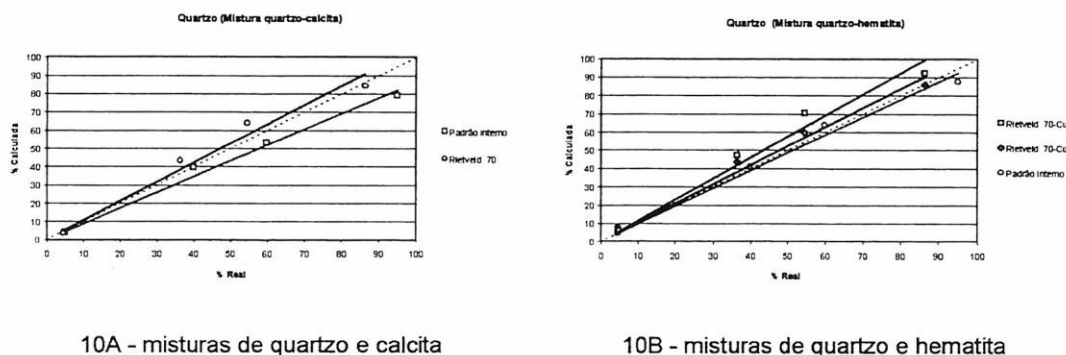
Desvios relativos (%) - calculados em relação às proporções teóricas.

#### 4.4 Comparação entre os métodos do padrão interno e de Rietveld

A comparação entre os resultados obtidos através dos métodos do padrão interno e de Rietveld (*Quasar*) é apresentada nas figuras 9 e 10. Os resultados do método do padrão interno estão representados pela curva de calibração relativa ao pico (hkl) que apresentou os menores desvios.



**Figura 9 - Comparação entre os resultados quantitativos de calcita (9A) e de hematita (9B), obtidos pelos métodos do padrão interno e de Rietveld**



**Figura 10 - Comparação entre os resultados quantitativos de quartzo obtidos pelos métodos do padrão interno e de Rietveld**

A partir da análise dos gráficos, pode-se salientar que:

- os resultados quantitativos comparados às proporções reais apresentaram menores desvios através do método do padrão interno que através do método de Rietveld para a calcita e a hematita, respectivamente nas misturas quartzo-calcita e quartzo-hematita;
- para a hematita, os desvios obtidos com radiação de  $\text{CoK}\alpha$  foram significativamente inferiores aos obtidos com radiação de  $\text{CuK}\alpha$ , devido a minimização do problema de microabsorção;
- na mistura quartzo-calcita, os menores desvios dos resultados quantitativos do quartzo, comparativamente às proporções reais, foram obtidos através do método de Rietveld; na mistura quartzo-hematita, os desvios foram praticamente da mesma magnitude para os dois métodos.

Com relação ao método do padrão interno, as intensidades difratadas obtidas a partir de uma montagem da amostra no suporte apresentaram uma reprodutibilidade muito baixa, de tal forma que os resultados referentes ao mesmo correspondem a média de intensidades de três a cinco montagens no suporte.

A reprodutibilidade dos resultados quantitativos obtidos através do método de Rietveld foi avaliada com base em amostras triplicatas, montadas no suporte uma só vez. Os desvios dos resultados entre triplicatas foram considerados aceitáveis (em média inferiores a 10%). O método de Rietveld apresentou uma boa reprodutibilidade, enquadrando-se na faixa de desvios aceitáveis para análises de rotina em tecnologia mineral.

Em termos de exatidão verifica-se que o método do padrão interno mostrou-se mais interessante. Porém, foram analisadas amostras binárias, nas quais os picos escolhidos para quantificação apresentavam-se sem sobreposição. Na prática são analisadas amostras com um maior número de minerais presentes, com séria sobreposição de picos, acarretando o problema clássico de não se obter picos livres para a utilização das curvas de calibração.

Além disto, a falta de padrões de referência para o levantamento das curvas de calibração dificulta a utilização deste método e as diferentes características de cristalinidade e variações estruturais entre os padrões e as amostras a serem analisadas são fontes de significativas erro. Outro aspecto a ser considerado é que o estabelecimento das curvas é trabalhoso e exige atenção do operador, além do que as amostras de referência após pulverizadas apresentam vida útil limitada.

No entanto, a vantagem deste método relaciona-se à obtenção de resultados diretamente a partir da curva de calibração estabelecida.

O método de Rietveld, por sua vez, tem um caráter fortemente interativo. O usuário deve avaliar os dados e tomar decisões a cada passo realizado e portanto, deve conhecer as variáveis envolvidas e os fatores que podem influenciar os resultados. A análise baseia-se na observação cuidadosa de vários detalhes ao longo do refinamento, utilizando os gráficos e os índices estatísticos.

Um estudo detalhado e sistemático é necessário para estabelecer uma estratégia de refinamento que forneça os melhores resultados, podendo-se estabelecer uma condição padronizada para todas as amostras de um mesmo tipo, que pode ser utilizada em rotina e/ou automatizada.

Sem dúvida trata-se de um método mais sofisticado que as curvas de calibração. As principais vantagens do método de Rietveld frente ao método do padrão interno são o uso de todo padrão difratométrico e não apenas de picos isolados e o refinamento simultâneo de características instrumentais e relacionadas à amostra (possibilidade de correções para o zero do goniômetro, orientação preferencial e outros).

### Referências Bibliográficas

- Brindley, G.W. The effect of grain or particle size on X-ray reflections from mixed powders and alloys, considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by X-ray methods. **Philos. Mag.** V.36, p.347-69, 1945.
- Chung, F. H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. **Journal of Applied Crystallography.** V.7, p.519-25, 1974a.
- Chung, F. H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures. **Journal of Applied Crystallography.** V.7, p.526-31, 1974b.
- Chung, F. H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. III. Simultaneous determination of a set of reference intensities. **Journal of Applied Crystallography.** V.8, p.17-9, 1975.
- Davis, Jenkins, McCarthy, Smith, Wong-NG. Specimen preparation in X-ray diffraction. In: **A practical guide for the preparation of specimens for X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis.** John Wiley & Sons, 1998, 333p.
- Gaigher, J. L.; Marais, M. J. D.; Jong, T. de Quantitative XRD of the feed mineralogy and a selective multiple linear-regression model for predicting and controlling flotation-plant performance. In: ICAM'91 International Congress on Applied Mineralogy. Pretoria, Republic of South Africa, September, 1991. **Papers.** V.1, Paper 17.
- Hagopian-Babikian, Hamilton, Iyengar, Jenkins, Renault. General introduction. In: **A practical guide for the preparation of specimens for X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis.** John Wiley & Sons, 1998, 333p.

- Henley, K. J. Plenary lecture on mineral dressing. In: ICAM'81 International Congress on Applied Mineralogy, 1981. Geological Society of South Africa, 1983. V.7, p.175-200. **Special Publication**.
- International Tables for X-ray Crystallography**. Birmingham, Kynoch Press, 1974. V.I, 189p.
- Jenkins, R. JCPDS - International Centre for Diffraction Data - Sample Preparation Methods in X-Ray Powder Diffraction. **Powder Diffraction**, 1986, Vol.1, N° 2, p.51-63.
- Jenkins, R.; Snyder, R.L. **Introduction to X-ray Powder Diffractometry**. John Wiley & Sons. 1996. 403p. (Series of Monographs on Analytical Chemistry and its applications. V.138).
- Kahn, H.; Sant'Agostino, L. M. The influence of mineral characteristics and distribution on mineral processing of the Anitápolis, Brazil, eluvial phosphate ore. **Process Mineralogy XII**. TMS The Minerals, Metals & Materials Society, 1994, p.317-27.
- Klug, H. P. & Alexander, L.E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2.ed. John Wiley & Sons, 1974, 996p.
- Philips. **PC-APD, Software for Automated Powder Diffraction**. Operation Manual. 1994a.
- Philips. **Quasar, Windows Software for Quantitative Standardless Analysis using the Rietveld Method** - User's Guide. 1994b.
- Raven, M. D. Metallurgical applications of the Rietveld quantitative analysis technique. In: ICAM'93 International Congress on Applied Mineralogy, Fremantle, Australia, 1993. **Program and Abstracts**. Fremantle, Australia, 1993. p.96.
- Rietveld, H. M. Line profile of neutron powder diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**. V.22, p.151-2, 1967.
- Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**. V.2, p.65-71, 1969.
- Snyder, R.L.; Bish, D.L. Quantitative analysis. In: **Modern Powder Diffraction**. Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 1989, Cap.5, p.101-42. (Reviews in Mineralogy, V.20).
- Villiers, J. P. R. de Applications of X-ray diffraction analysis in the exploration, mining and processing of materials. In: ICAM'81 International Congress on Applied Mineralogy, 1981. Geological Society of South Africa, 1983. V.7, p.243-54. **Special Publication**.



## BOLETINS TÉCNICOS - TEXTOS PUBLICADOS

- BT/PMI/001 - Características Geométricas da Escavação Mecânica em Mineração: Exemplo de Escavadora de Caçamba de Arraste - ANTONIO STELLIN JUNIOR
- BT/PMI/002 - Prospecção Geoquímica Experimental na Ocorrência de Ouro Tapera Grande - PAULO BELJAVSKIS, HELMUT BORN
- BT/PMI/003 - Estudo de Processo de Dupla Flotação visando o Beneficiamento do Minério Carbonático de Fosfato de Jacupiranga - JOSÉ RENATO BAPTISTA DE LIMA, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/004 - Desenvolvimento de um Equipamento Não-Convencional em Beneficiamento Mineral: A Célula Serrana de Flotação Pneumática - RICARDO NEVES DE OLIVEIRA, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/005 - Aluste de Modelos Empíricos de Operação de Ciclones - HOMERO DELBONI JUNIOR, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/006 - Contribuição ao Estudo dos Explosivos Permissíveis - AMILTON DOS SANTOS ALMEIDA, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/007 - Contribuição ao Dimensionamento de Pilares em Minas Subterrâneas de Manganês - LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA, ANTONIO STELLIN JUNIOR
- BT/PMI/008 - Exploração Mineral: Conceitos e Papel do Estado - LUIZ AUGUSTO MILANI MARTINS, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/009 - Otimização do Projeto de Pátios de Homogeneização através do Método da Simulação Condicional - FLAVIO MOREIRA FERREIRA, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/010 - Considerações Gerais sobre Desmonte de Rocha: Análise de Custo - Índice de Produtividade e Otimização da Malha de Perfuração - MARCO ANTONIO REZENDE SILVA, FERNANDO AMOS SIRIANI
- BT/PMI/011 - Aglomeração de Rejeitos de Fabricação de Brita para sua Reciclagem - ARTHUR PINTO CHAVES, BRADDELEY PAUL
- BT/PMI/012 - Método de Dimensionamento de Peneiras para a Classificação Granulométrica de Rochas ou Minérios - FERNANDO AMOS SIRIANI
- BT/PMI/013 - Processo de Beneficiamento para Obtenção de uma Carga Mineral Nobre a partir do Fosfogesso - WALTER VALERY JUNIOR, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/014 - Estudo da Carboxi-Metil-Celulose como Aglomerante para Pelotização - JOSÉ RENATO BAPTISTA DE LIMA, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/015 - A Influência do Amido de Milho na Eficiência de Separação Apatita/Minerais de Ganga Via Processo Serrana - LAURINDO DE SALLES LEAL FILHO, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/016 - Beneficiamento de Criolita Natural - Estado da Arte - HENRIQUE KAHN, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/017 - Estudo da Variação do Índice Energético Específico -  $W_i$ , segundo a Granulometria do Ensaio, Obtida através de um Moinho de Bolas Padrão, em Circuito Fechado - MARIO SHIRO YAMAMOTO, FERNANDO AMOS SIRIANI
- BT/PMI/018 - Fluorita - FERNANDO FUJIMURA, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/019 - O Aproveitamento de Recursos Minerais: Uma Proposta de Abordagem a Nível Nacional - CELSO PINTO FERRAZ, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/020 - Comparação de duas Metodologias - A de Bieniawski e a de Panek, para Dimensionamento de Tirantes em Galerias Subterrâneas de Seção Retangular em Camadas Estratificadas - NESTOR KENJI YOSHIKAWA, LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA
- BT/PMI/021 - Caracterização de Maciços Rochosos através de Envolvimentos de Resistência por Tratamento Estatístico utilizando Dados de Laboratório do IPT Simulando Condições Geotécnicas do Maciço - NESTOR KENJI YOSHIKAWA, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/022 - Avaliação de Impactos Ambientais na Mineração de Combustíveis Fósseis Sólidos - GILDA CARNEIRO FERREIRA, ANTONIO STELLIN JUNIOR
- BT/PMI/023 - O Lado Nocivo do Elemento Quartzo no Desgaste Abrasivo de Mandíbula de Britadores - FERNANDO FUJIMURA
- BT/PMI/024 - Conceitos Básicos de Iluminação de Minas Subterrâneas - SÉRGIO MEDICI DE ESTON, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/025 - Sistema Computadorizado para Ajuste de Balanço de Massas e Metalúrgico - ANTONIO CARLOS NUNES, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/026 - Caracterização Mineralógica/Tecnológica das Apatitas de alguns Depósitos Brasileiros de Fosfato - SARA LAIS RAHAL LENHARO, HELMUT BORN
- BT/PMI/027 - Classificação de Maciços quanto à Escarificabilidade - GUILHERME DE REZENDE TAMMERIK, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO, LINDOLFO SOARES

- BT/PMI/028 - Análise Comparativa de Métodos de Amostragem de Depósitos Auríferos - FÁBIO AUGUSTO DA SILVA SALVADOR, HELMUT BORN
- BT/PMI/029 - Avaliação da Qualidade de Corpos Moedores para o Minério Fosfático de Tapira - MG - GERALDO DA SILVA MAIA, JOSÉ RENATO B. DE LIMA
- BT/PMI/030 - Contribuição ao Estudo da Cominuição Inicial à Partir da Malha de Perfuração - MARCO ANTONIO REZENDE SILVA, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/031 - Análises Químicas na Engenharia Mineral - GIULIANA RATTI, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/032 - Usos Industriais da Atapulga de Guadalupe (PI) - SALVADOR LUIZ MATOS DE ALMEIDA, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/033 - Minerais Associados às Apatitas: Análise de sua Influência na Produção de Ácido Fosfórico e Fertilizantes Fosfatados - ROBERTO MATTIOLI SILVA, ANTÔNIO EDUARDO CLARK PERES
- BT/PMI/034 - Beneficiamento dos Caulins do Rio Capim e do Jari - ADÃO BENVINDO DA LUZ, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/035 - Dimensionamento de Suportes em Vias Subterrâneas - LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/036 - Estudos da Modelagem Matemática da Moagem com Seixos para Talco de Diversas Procedências - MARIO VALENTE POSSA, JOSÉ RENATO BAPTISTA DE LIMA
- BT/PMI/037 - Mecânica de Rochas Aplicada ao Dimensionamento do Sistema de Atirantamento em Minas Subterrâneas - LEONCIO TEÓFILO CARNERO CARNERO
- BT/PMI/038 - Geometria de Minas a Céu Aberto: Fator Crítico de Sucesso da Indústria Mineral - FÁBIO JOSÉ PRATI, ANTÔNIO JOSÉ NAGLE
- BT/PMI/039 - Substituição do Aço por Polímero e Compósitos na Indústria Automobilística do Brasil: Determinantes e Consequências para o Mercado de Minério de Ferro - WILSON TRIGUEIRO DE SOUSA, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO, ANTONIO JOSÉ NAGLE
- BT/PMI/040 - Aplicação de uma Metodologia que Simule em Moinho de Laboratório Operações Contínuas de Moagem com Seixos para Talco - REGINA COELI CASSERES CARRISSO, JOSÉ RENATO BAPTISTA DE LIMA
- BT/PMI/041 - A Indústria Extrativa de Rochas Ornamentais no Ceará - FRANCISCO WILSON HOLLANDA VIDAL, ANTONIO STELLIN JÚNIOR
- BT/PMI/042 - A Produção de Fosfato no Brasil: Uma Apreciação Histórica das Condicionantes Envolvidas - GILDO DE A. DE SÁ C. DE ALBUQUERQUE, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/043 - Flotação em Coluna - Estado de Arte - JULIO CESAR GUEDES CORREIA, LAURINDO SALIES LEAL FILHO
- BT/PMI/044 - Purificação de Talco do Paraná por Flotação e Alvejamento Químico - IVAN FALCÃO PONTES, LAURINDO SALLES LEAL FILHO
- BT/PMI/045 - Pequena Empresa - A Base para o Desenvolvimento da Mineração - GILSON EZEQUIEL FERREIRA, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/046 - Máquinas de Flotação - ROGÉRIO CONTATO GUIMARÃES, ANTÔNIO EDUARDO CLARK PERES
- BT/PMI/047 - Aspectos Tecnológicos do Beneficiamento do Carvão de Candiota (RS) - ANTONIO RODRIGUES DE CAMPOS, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/048 - Efeito das Dimensões de Provetas no Dimensionamento de Espessadores - ELDON AZEVEDO MASINI, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/049 - Água no Processamento Mineral - RODICA MARIA TEODORESCU SCARLAT, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/050 - Drenagens Ácidas do Estéril Piritoso da Mina de Urânio de Poços de Caldas: Interpretação e Implicações Ambientais - VICENTE PAULO DE SOUZA, LUIS ENRIQUE SÁNCHEZ
- BT/PMI/051 - "Caracterização Tecnológica de Minérios Auríferos. Um Estudo de Caso: O Minério Primário da Jazida de Salamangone, AP." - MARIA MANUELA MAIA LÉ TASSINARI, HENRIQUE KAHN
- BT/PMI/052 - Ensino de Engenharia de Minas - WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/053 - Redistribuição de Tensões e Desenvolvimento da Zona Clástica em Túneis Circulares - FERNANDO FUJIMURA
- BT/PMI/054 - Projeto de Barragem para Reservação de Mistos de Minerais Pesados Rejeitados pelo Beneficiamento de Cassiterita na Mina do Pitinga - MARCELO PIMENTEL DE CARVALHO, EDER DE SILVIO, LINDOLFO DE SILVIO
- BT/PMI/055 - A Segurança e a Organização do Trabalho em uma Mineração Subterrânea de Carvão da Região de Criciúma - Santa Catarina - DORIVAL BARREIROS, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/056 - Diagnóstico de Lixiviação para Minérios de Ouro - VANESSA DE MACEDO TORRES, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/057 - O Estado da Arte em Tratamento de Minérios de Ouro - RONALDO DE MOREIRA HORTA, ARTHUR PINTO CHAVES

- BT/PMI/058 - Vias Subterrâneas em Rocha - Escavação por Explosivos - WILDOR THEODORO HENNIES, LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA
- BT/PMI/059 - Aumento da Seletividade na Separação da Fluorita/Calcita/Barita/Apatita por Flotação. Jazida de Mato Preto - PR - MONICA SPECK CASSOLA, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMC/060 - Desenvolvimento de Processo para Extração de Gálio do Licor de Bayer por Resinas de Troca-Iônica de Poli (Acrilamidoxima) - WALDEMARAVRITSCHER, LAURINDODESALLES LEALFILHO
- BT/PMI/061 - Estudo de Aspectos Geomecânicos Aplicados ao Projeto de Minas Subterrâneas - EDUARDO CÉSAR SANSONE, LINEU A. AYRES DA SILVA
- BT/PMI/062 - Avaliação da Recuperação de Áreas Degradadas por Mineração na Região Metropolitana de São Paulo - OMAR YAZBEK BITAR, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/063 - Avaliação Técnica dos Processos de Cianetação/Adsorção da Mina de Fazenda Brasileiro - ÁUREA MARIA DIAS, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/064 - A Nova Configuração da Indústria de Fertilizantes Fosfatados no Brasil - YARA KULAIF, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/065 - Estudos de Flotação em Coluna com Finos de Fosfato da Ultrafertil em Escala Piloto - JOSÉ PEDRO DO NASCIMENTO, LAURINDO DE SALLES LEAL FILHO
- BT/PMI/066 - Flotação da Apatita da Jazida de Tapira - MG - LUIZ A. F. BARROS, LAURINDO DE SALLES LEAL FILHO- LUIZ A. F. BARROS, LAURINDO DE SALLES LEAL FILHO
- BT/PMI/067 - Minerais Industriais: Conceituação, Importância e Inserção na Economia - FRANCISCO REGO CHAVES FERNANDES, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/068 - Atividades Micro-Sísmicas e a Ruptura de Rochas - FERNANDO FUJIMURA
- BT/PMI/069 - Metodologia para Caracterização Tecnológica de Matérias Primas Mineraias - LÍLIA MASCARENHAS SANT'AGOSTINO, HENRIQUE KAHN
- BT/PMI/070 - Aplicação de Modelos Numéricos ao Projeto de Escavação por Explosivos de Túneis e Galerias - LUIZ CARLOS RUSILO, LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA
- BT/PMI/071 - O Estado da Arte da Cianetação de Minérios Auríferos - ROBERTO GOULART MADEIRA, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/072 - Revisão da Indústria Mineral de Titânio - ANTÔNIO HELENO DE OLIVEIRA, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/073 - Sistematização de Casos de Instabilidades em Encostas Rochosas no Município de Santos, Através de Nova Metodologia de Avaliação de Estabilidade - NESTOR KENJI YOSHIKAWA, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/074 - A Minero-Metalurgia e suas Ligações com a Geologia e suas Engenharias de Minas, Metalúrgica e Química - RICARDO ALVARES DE CAMPOS CORDEIRO, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/075 - A Redução da Umidade de Minérios de Ferro com o Emprego de Microondas - FERNANDO LEOPOLDO VON KRÜGER, ANTÔNIO EDUARDO CLARK PERES
- BT/PMI/076 - Estimção de Parâmetros do Modelo Cinético de Moagem - CLÁUDIO FERNANDES, ANTÔNIO EDUARDO CLARK PERES
- BT/PMC/077 - A Bauxita e a Indústria do Alumínio - JOSÉ CRUZ DO CARMO FLÓRES, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMC/078 - Técnicas de Tratamento de Minérios para Reciclagem de Vidro - CLEUSA CRISTINA BUENO MARTHA DE SOUZA, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/079 - Comparação entre Cylpebs e Bolas na Moagem Secundária da Samarco Mineração - JOAQUIM DONIZETTI DONDA, ANTONIO EDUARDO CLARK PERES
- BT/PMI/080 - Calcários Dolomíticos da Região de Ouro Preto para usos na Metalurgia e como Rochas Ornamentais - MARCÍLIO DIAS DE CARVALHO, PAULO ROBERTO GOMES BRANDÃO
- BT/PMI/081 - Estudo de Reoxidação e Redução de Ferro Contido em Caulins - ADÃO BENVINDO DA LUZ, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/082 - Recuperação do Gálio Existente no Licor de Bayer de Poços de Caldas por Flotação Iônica: Estudo dos Coletores - ANA MARGARIDA MALHEIRO SANSÃO, LAURINDO DE SALLES LEAL
- BT/PMI/083 - Contribuição ao Conhecimento de Argilas de Cuba - GUILLERMO RUPERTO MARTÍN CORTÉS, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/084 - Determinação da Rugosidade da Superfície de Descontinuidades Rochosas - JOSÉ MARGARIDA DA SILVA, LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA
- BT/PMI/085 - Serragens de Granitos para Fins Ornamentais - ANTONIO STELLIN JR
- BT/PMI/086 - Evolução Magmática e Modelo Metalogenético dos Granitos Mineralizados da Região de Pitinga, Amazonas, Brasil - SARA LAIS RAHAL LENHARO, HELMUT BORN

- BT/PMI/087 – Considerações sobre o Dimensionamento de Equipamentos de Carga e Transporte em Mineração a Céu Aberto – IESO DO COUTO COUTINHO, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO, GIORGIO FRANCESCO CESARE DE TOMI
- BT/PMI/088 – Tratamento do Minério de Transição de Cobre e Ouro de Igarapé Bahia, Carajás, PA – DACILDO RODRIGUES DE SOUZA, PAULO ROBERTO GOMES BRANDÃO
- BT/PMI/089 – Variáveis que Interferem nos Problemas Ambientais Gerados Durante os Desmontes de Rochas – VALDIR COSTA E SILVA, LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA
- BT/PMI/090 – Caracterização Mineralógica do Minério de Cobre e Ouro Secundário de Igarapé Bahia – LUIS RODRIGUES ARMÔA GARCIA, PAULO ROBERTO GOMES BRANDÃO
- BT/PMI/091 – O Topázio na Região de Ouro Preto: Minas do Vermelhão e Capão do Lana – JAIR MAZON JÚNIOR, HELMUT BORN
- BT/PMI/092 – A Mineralização Aurífera de Fazenda Brasileiro – BA Aspectos Geológicos e Planejamento de Lavra – MARCO ANTONIO DE MORAES SILVA, HELMUT BORN
- BT/PMI/093 – Estudo dos Mecanismos de Adsorção em Meio Ácido dos Metais Chumbo e Zinco em uma Turfa de Jaconé – RJ – MARIA DIONÍSIA COSTA DOS SANTOS, LAURINDO DE SALLES LEAL
- BT/PMI/094 – Cartografia de Riscos Geológicos Associados a Escorregamentos no Município de Embu – RMSP – CÉLIA MARIA GARIBLADI, LINDOLFO SOARES
- BT/PMI/095 – Revisão da Teoria para Projeto de Taludes Heterogêneos em Minas a Céu Aberto – FLÁVIO MOREIRA FERREIRA, LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA
- BT/PMI/096 – Estratégias para Remediação de um Sítio Contaminada por Metais Pesados: Estudo de Caso – JOSÉ ÂNGELO SEBASTIÃO ARAUJO DOS ANJOS, LUIS ENRIQUE SÁNCHEZ
- BT/PMI/097 – Estudo dos Elementos Abrasivos de Fios Diamantados para a Lavra de Granitos do Ceará – FRANCISCO WILSON HOLLANDA VIDAL, ANTONIO STELLIN JÚNIOR
- BT/PMI/098 – Caracterização Mineralógica do Depósito de Terras no Complexo Alcalino – Carbonatítico de Barra do Itapirapuã (SP/PR) – Área de Detalhe I – Maria de Lourdes Lorenzi, Henrique Kahn
- BT/PMI/099 – Considerações sobre a Seleção de Equipamentos para o Transporte de Minérios – ALEXANDRE DE SANT'ANNA, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/100 – Desgaste Abrasivo em Britadores de Mandíbulas – NILSON MAR BARTALINI, FERNANDO FUJIMURA
- BT/PMI/101 – Viabilidade do Emprego de Finos de Basalto em Concreto Compactado a Rolo – KLEBER DA SILVA MENDES, LINDOLFO SOARES
- BT/PMI/102 – Sistema Especialista para o Processamento de Minérios de Ouro – VANESSA DE MACEDO TORRES, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/103 – Desenvolvimento de Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados com a Resina Poliamidoxima (ES-346) para a Determinação Potenciométrica de Gálio – MARCO ROGÉRIO BARRIOS, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/104 – Desenvolvimento de Processo para o Aproveitamento do Feldspato Contido em Finos de Pedreira de Nefelina Sienito – PAULO FERNANDO ALMEIDA BRAGA, LAURINDO DE SALLES LEAL FILHO
- BT/PMI/105 – Os Recursos Minerais e a Economia Internacional: Uma Reavaliação das Teorias – FRANCISCO REGO CHEVES FERNANDES, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/106 – Importância dos Aspectos Geológico-Geotécnicos em Obras Implantadas na Serra do Mar – Uma Metodologia de Manutenção Preventiva – ORIOVALDO CUNHA MARTINEZ, FERNANDO FUJIMURA
- BT/PMI/107 – Lixiviação e Adsorção em Fazenda Brasileiro – CVRD: Uma Questão de Produtividade – ÁUREA MARIA DIAS GOMES, ARTHUR PINTO CHAVES

