

A DIFRAÇÃO DE RAIOS X E MÉTODO DE RIETVELD APLICADOS A ESTUDOS DE BAUXITA

L.M. Sant'Agostino¹, L.A. Gobbo², M.Brumatti³

1 - Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo. Rua do Lago,562. CEP 05.508-900 São Paulo-SP.
E-mail: agostino@usp.br

1 e 2 PANalytical Brasil - Rua José de Carvalho, 55. CEP 04714-020 São Paulo-SP. www.panalytical.com

3-Depto de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Un. São Paulo. Rua Mello Moraes, 2373

RESUMO

O interesse econômico de minério de bauxita depende de sua composição mineralógica, que é avaliada através de análises químicas ou de análises mineralógicas. Análises químicas com procedimentos de lixiviação fornecem os teores de alumina aproveitável e de sílica reativa e se constituem em prática consagrada de acompanhamento da pesquisa mineral e de processamento do minério. Análises mineralógicas por métodos clássicos determinam proporções minerais sendo realizadas em apoio a pesquisa e desenvolvimento de processo de beneficiamento. Para quantificação mineral aplicou-se difração de raios X, equipamento PANalytical X'Ceclerator, com método de Rietveld, programa HighScore Plus (PANalytical), cujos resultados foram confrontados com os de análises químicas e de estimativas de proporções minerais obtidas por caracterização mineralógica. Utilizaram-se produtos de beneficiamento do minério procedente de dois depósitos minerais. A caracterização mineralógica apoiou-se em separações minerais, análises químicas e microscopia. Verificou-se boa correlação entre os dados por DRX-Rietveld e os das análises químicas. Existe correlação linear ($r^2 = 0,87$) entre a quantidade de gibbsita e os teores de alumina aproveitável, sendo que também se observou correlação linear ($r^2 = 0,99$) entre a proporção de quartzo e os teores de sílica não reativa. Constatou-se estreita correlação entre as proporções minerais obtidas por DRX-Rietveld e por caracterização mineralógica. Por DRX-Rietveld foi possível maior detalhamento dos minerais maiores e menores constituintes, além de individualizar espécies de hidróxidos de alumínio, avaliados em conjunto na caracterização mineralógica, bem como discriminar minerais de ferro que são agrupados e superestimados na caracterização pela dificuldade em determinar suas associações com outras espécies minerais. O recurso analítico DRX-Rietveld mostrou-se, no caso estudado, excelente ferramenta para a quantificação de bauxita desde que seja desenvolvido um procedimento prévio de validação da técnica, pois a metodologia se apoia nas características de estrutura cristalina e cristalinidade dos minerais componentes do minério as quais são peculiares em cada depósito mineral.

PALAVRAS-CHAVE: difração de raios X; bauxita; Rietveld.

1. INTRODUÇÃO

O interesse econômico de minério de bauxita depende de sua composição mineralógica, fundamentalmente das proporções de gibbsita contida, que na prática é avaliada através de análises químicas ou de análises mineralógicas em estudos mais detalhados.

Análises químicas com dissolução seletiva fornecem os teores de alumina aproveitável e de sílica reativa e se constituem em prática rotineira de acompanhamento da pesquisa mineral e de processamento do minério. Os métodos analíticos utilizados constituem-se em procedimentos consagrados no setor e envolvem para a alumina aproveitável lixiviação básica branda que solubiliza a gibbsita, eventuais aluminossilicatos amorfos e, por vezes, alguma parcela de argilominerais associados, com dosagem da alumina que vai compor o licor (Pa Ho Hsu, 1977). Para a sílica reativa é realizada uma lixiviação ácida que promove solubilização de sílica não cristalina e uma parcela de argilominerais, função da cristalinidade dos mesmos, com dosagem da sílica que entrou em solução.

Um recurso analítico empírico, utilizado em algumas unidades produtoras, se apóia na determinação dos teores totais de Al_2O_3 e SiO_2 por fluorescência de raios X e cálculos estequiométricos para determinação dos teores que se esperaria de alumina aproveitável (Feret, 2002), estes idealmente ajustados à realidade de cada depósito mineral.

Análises mineralógicas por métodos clássicos permitem a determinação das proporções de gibbsita, de quartzo e dos demais minerais componentes do minério, entretanto, por demandarem procedimentos diversos de separações minerais e estudos mineralógicos, são realizadas esporadicamente em apoio à pesquisa e ao desenvolvimento de processo de beneficiamento. No caso em estudo foi realizada uma caracterização mineralógica que forneceu uma estimativa das proporções dos minerais maiores constituintes da bauxita.

Como recurso alternativo para quantificação das proporções minerais foi aplicada a difração de raios X com refinamento do difratograma pelo método de Rietveld, cujos resultados foram confrontados com os dados obtidos nas análises químicas especiais e na caracterização mineralógica por procedimentos clássicos. O método de Rietveld utiliza para quantificação das fases a simulação do padrão difratométrico a partir da estrutura cristalina das fases componentes que é ajustado ao padrão medido da amostra.

O estudo foi efetuado em produtos de beneficiamento de amostras procedentes de dois depósitos minerais distintos, formados por processos de intemperismo a partir de rochas metamórficas, localizados em Minas Gerais no contexto da província bauxítica da Mantiqueira Central (Melfi, 1997). Para cada depósito foi estudado um conjunto de seis amostras relativas a produtos grossos, intermediários e finos.

2. OBJETIVOS

Este estudo foi desenvolvido com o objetivo de avaliar a aplicabilidade da difração de raios X com refinamento do difratograma pelo método de Rietveld na quantificação dos minerais componentes de bauxita, como uma alternativa de análise mais rápida e com igual confiabilidade aos procedimentos de estimativa das proporções minerais atualmente aplicados que são análises químicas específicas e caracterização mineralógica.

3. METODOLOGIA

A composição química das amostras foi obtida por fluorescência de raios X (LCT-EPUSP), sendo completada por métodos de dissolução seletiva para quantificação de alumina aproveitável e de sílica reativa (LA Teixeira e Filhos).

Estudos de caracterização mineralógica permitiram a obtenção de uma estimativa das proporções minerais dos constituintes maiores da bauxita, tendo sido desenvolvidas com apoio de separações em líquidos densos ($d=2,55 \text{ g/cm}^3$), análises químicas dos produtos gerados, identificação dos minerais por difração de raios X e microscopia óptica.

3.1. Análises por difração de raios X

As amostras para difração de raios X pelo método do pó foram moídas em jarros de ferro com bolas de ferro (Pulverisette - FRISTCH) até granulação inferior a 0,074 mm, sendo que uma massa de cerca de 12 g foi montada em suporte próprio por prensagem manual.

As análises por difração de raios X foram realizadas em equipamento de configuração θ - θ com detector tipo sensível a posição (PANalytical X'Celerator), com tubo cerâmico de cobre tipo LFF (*long finus focus*), em varredura contínua com as condições de coleta de difratograma sumariadas na tabela I.

Energia	40 kV / 40 mA	Máscara	10 mm
Faixa de ângulo	3,5 a 70°	Fenda de divergência fixa incidente	1/8"
Passo	0,02°	Tempo de coleta por passo	10s
Rotação (<i>spinner</i>)	1 rps	Tempo total de coleta	5:16 m

A identificação dos minerais a partir da interpretação dos difratogramas foi feita por meio de computação utilizando-se o programa HighScore Plus (PANalytical) com o banco de dados de referência do ICDD (International Center of Diffraction Development).

Paralelamente foram desenvolvidas análises mineralógicas quantitativas aplicando-se refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld, com o mesmo programa de computação e estruturas cristalinas do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database, organizado por National Institute of Standards and Technology-NIST and Fachinformationszentrum Karlsruhe- FIZ).

A estratégia do refinamento compreendeu, a partir da identificação das espécies minerais, a escolha das estruturas cristalinas mais adequadas para o espectro difratométrico obtido considerando-se as diferenças observadas nas amostras relativas a cada depósito mineral. Os parâmetros refinados foram: *background*, deslocamento do zero e, para todas as espécies minerais o fator de escala e os parâmetros de cela unitária; foram ainda introduzidas correções de forma dos picos e orientação preferencial para algumas espécies (Rietveld, 1969; Klug, 1974; Young, 1995; McCusker, 1999).

4. RESULTADOS OBTIDOS

4.1. Análises químicas

As amostras estudadas compreenderam variações extremas de teores dos principais componentes, como pode ser verificado nos dados analíticos expostos na Tabela II, compreendendo produtos com relações bem distintas entre alumina total e aproveitável, bem como elevada alumina e baixa sílica e outros em situação inversa.

Notar que na maioria das amostras/produzidos a alumina aproveitável representa praticamente toda a alumina da amostra, bem como os teores de sílica reativa são inexpressivos.

Tabela II Análises químicas das amostras estudadas (teores % em peso)

Amostra	Al ₂ O ₃		SiO ₂		Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Amostra	Al ₂ O ₃		SiO ₂		Fe ₂ O ₃	TiO ₂
	Total	aproveitável	Total	reativa				Total	aproveitável	Total	reativa		
A1	45,8	42,9	15,7	0,90	11,2	1,70	B1	45,3	41,8	18,3	0,70	10,0	1,15
A2	21,2	17,8	58,6	0,50	7,45	0,82	B2	28,3	24,3	42,3	0,20	11,4	0,68
A3	18,1	15,4	59,6	0,30	10,4	1,25	B3	17,6	15,3	60,5	0,20	10,3	0,55
A4	23,5	22,3	45,0	0,50	15,1	2,82	B4	19,9	17,7	57,0	0,20	9,84	0,99
A5	37,5	35,1	22,0	0,80	14,9	3,04	B5	30,9	28,8	37,2	0,30	10,8	2,33
A6	40,6	26,1	11,9	6,40	20,3	3,30	B6	45,1	34,6	8,21	3,30	19,6	3,23

4.2. Caracterização mineralógica

Os procedimentos de caracterização possibilitaram a obtenção da estimativa da composição mineralógica das amostras, como exposto na Tabela III.

Na composição mineralógica obtida foram individualizadas as espécies minerais principais constituintes (gibbsita Al(OH)₃ - quartzo SiO₂ - caolinita Al₂(Si₂O₅(OH)₄) e agrupados os óxidos de ferro (hematita - Fe₂O₃ e goethita FeOOH); dentre os menores constituintes foram identificados anatásio - TiO₂ e zircônia (ZrSiO₄). Foi detectada a presença de quantidades pequenas de uma variedade polimórfica da gibbsita (nordstrandita) que na estimativa foi englobada a esta.

As variações de teores observadas nas amostras refletem as diferenças mineralógicas. Os dois depósitos minerais mostram assembléia mineralógica igual, sendo os que produtos de beneficiamento estudados se referem a variações extremas de proporções de gibbsita, quartzo e caulinita; os óxidos de ferro mostram variações pouco significativas.

Tabela III - Resultados da caracterização mineralógica (minerais % em peso)

Amostra	gibbsita	quartzo	caolinita	óxidos Fe	Amostra	gibbsita	quartzo	caolinita	óxidos Fe
A1	70	13	5	9	B1	67	18	4	11
A2	38	49	3	8	B2	42	41	4	9
A3	26	62	8	9	B3	26	59	3	9
A4	31	53	1	12	B4	29	58	2	8
A5	51	25	5	16	B5	46	38	3	9
A6	54	1	25	18	B6	60	< 1	18	17

4.3. Análises quantitativas por difração de raios X

As espécies minerais identificadas nos dois depósitos minerais mostraram-se similares (vide figura 1), sendo que apenas para a caulinita as estruturas mais adequadas aos padrões difratométricos e a serem utilizadas para refinamento de Rietveld foram diferentes.

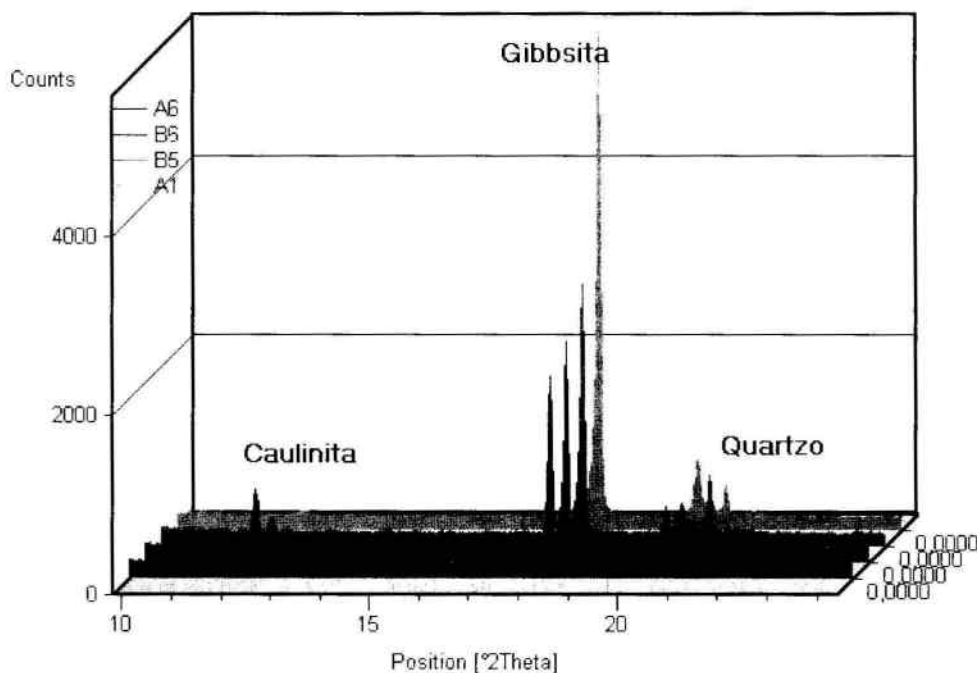


Figura 1 - Ilustração dos difratogramas de diferentes amostras

A composição mineralógica feita a partir do refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld permitiu a quantificação das diversas espécies minerais identificadas (vide ilustração de refinamentos na Figura 4), como indicado na Tabela IV. Destaca-se que a metodologia é indicada para quantificação das espécies maiores e menores constituintes da amostra, não se adequando, porém, para determinação das proporções de minerais traços sendo que este limite de detecção deve ser averiguado em cada caso.

Observou-se presença pouco expressiva do polimorfo da gibbsita (nordstrandita) e em maior quantidade nas amostras do depósito B; dentre os óxidos de ferro há acentuada predominância de goethita.

Tabela IV - Resultados de DRX-Rietveld (minerais % em peso)

Amostra	gibbsita	nordstrandita	caulinita	quartzo	hematita	goethita	zircão	anatásio
A1	74	1,2	2,9	13	2,2	6,2	<1	<1
A2	39	1,6	2,0	55	1,7	<1	<1	<1
A3	27	1,1	3,1	65	2,1	<1	<1	<1
A4	37	1,8	1,3	52	5,1	2,1	<1	<1
A5	57	2,6	2,3	23	3,5	12	<1	<1
A6	60	2,5	1,6	1,1	3,6	15	<1	<1
B1	63	3,3	1,4	20	1,1	11	<1	<1
B2	45	2,2	1,4	46	<1	4,8	<1	<1
B3	28	0,9	1,2	65	<1	3,7	<1	<1
B4	31	2,1	1,5	62	1,1	2,4	<1	<1
B5	48	2,2	1,5	40	3,6	4,2	<1	<1
B6	66	3,2	1,0	<1	3,6	15	<1	2,0

4.4. Comparação de resultados

DRX- Rietveld versus análises químicas: Inicialmente procedeu-se à correlação dos dados de análises químicas com a mineralogia obtida por DRX-Rietveld, como indicado nos gráficos da Figura 2.

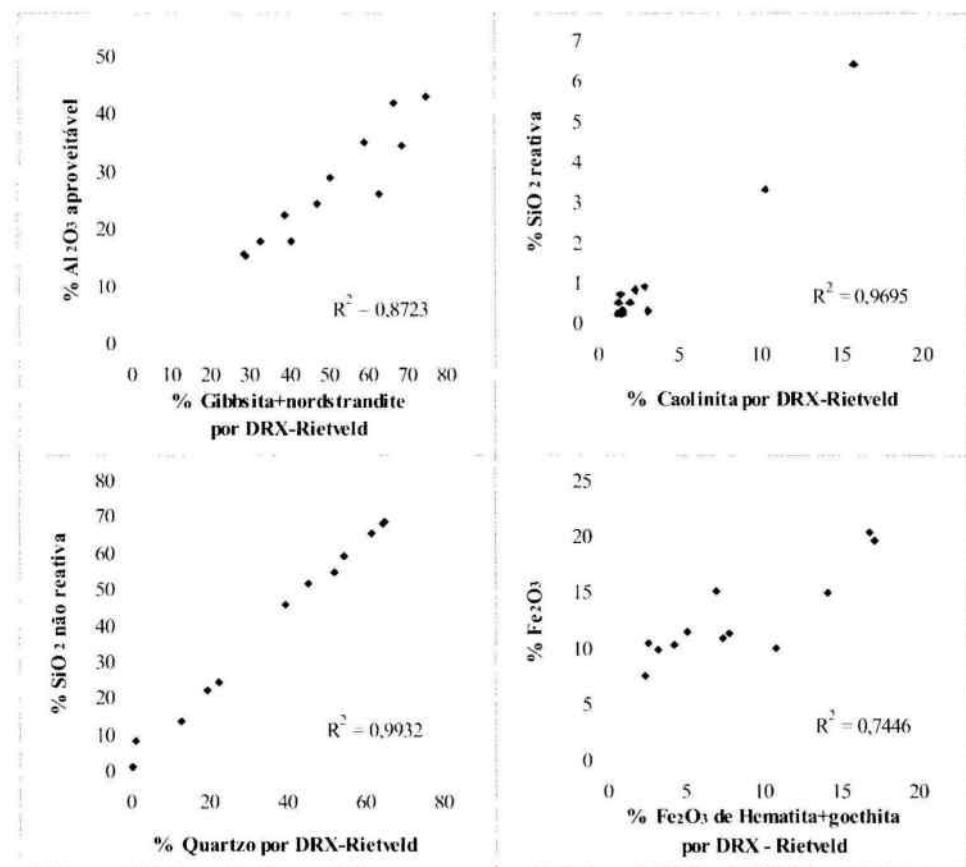


Figura 2 - Correlações entre as análises químicas e a composição mineralógica obtida por DRX-Rietveld.

A correlação de 0,87 entre os minerais de hidróxidos de alumínio e o alumina aproveitável sugere que este teor inclui Al_2O_3 proveniente de outra espécie mineral, no caso a caulinita.

A correlação entre SiO_2 reativa e a caolinita, mostra um $r^2 = 0,97$, indicando que uma parcela deste mineral é lixiviada nos procedimentos de análise química utilizados, parcela esta variável a depender da amostra/produto, de acordo com os dados obtidos. Ressalta-se, porém que a quantificação de caolinita ficou um pouco prejudicada neste estudo devido a muitas amostras com pequena proporção nas quais os erros analíticos assumem proporções significativas, resultando em nuvem de pontos nos baixos teores, e apenas duas amostras com quantidade expressiva deste mineral.

A sílica não reativa se deve essencialmente à presença de quartzo, como indicado pela correlação entre os teores dosados e a porcentagem de quartzo na amostra mesmo para as amostras/produtos com quantidades maiores de caolinita e praticamente sem quartzo.

Foi, ainda, aferida a correlação dos teores de Fe_2O_3 dosados com os calculados a partir das proporções de hematita e goethita, esta considerando a estequiometria de 90% Fe_2O_3 e 10% H_2O ; observou-se um índice bem mais baixo de correlação ($r^2=0,75$).

DRX- Rietveld versus caracterização mineralógica: As correlações das proporções minerais obtidas pela estimativa da caracterização mineralógica e por DRX-Rietveld são graficamente apresentadas na Figura 3; para todos os minerais avaliados, basicamente os constituintes principais, observou-se fator de correlação igual ou superior a 0,90.

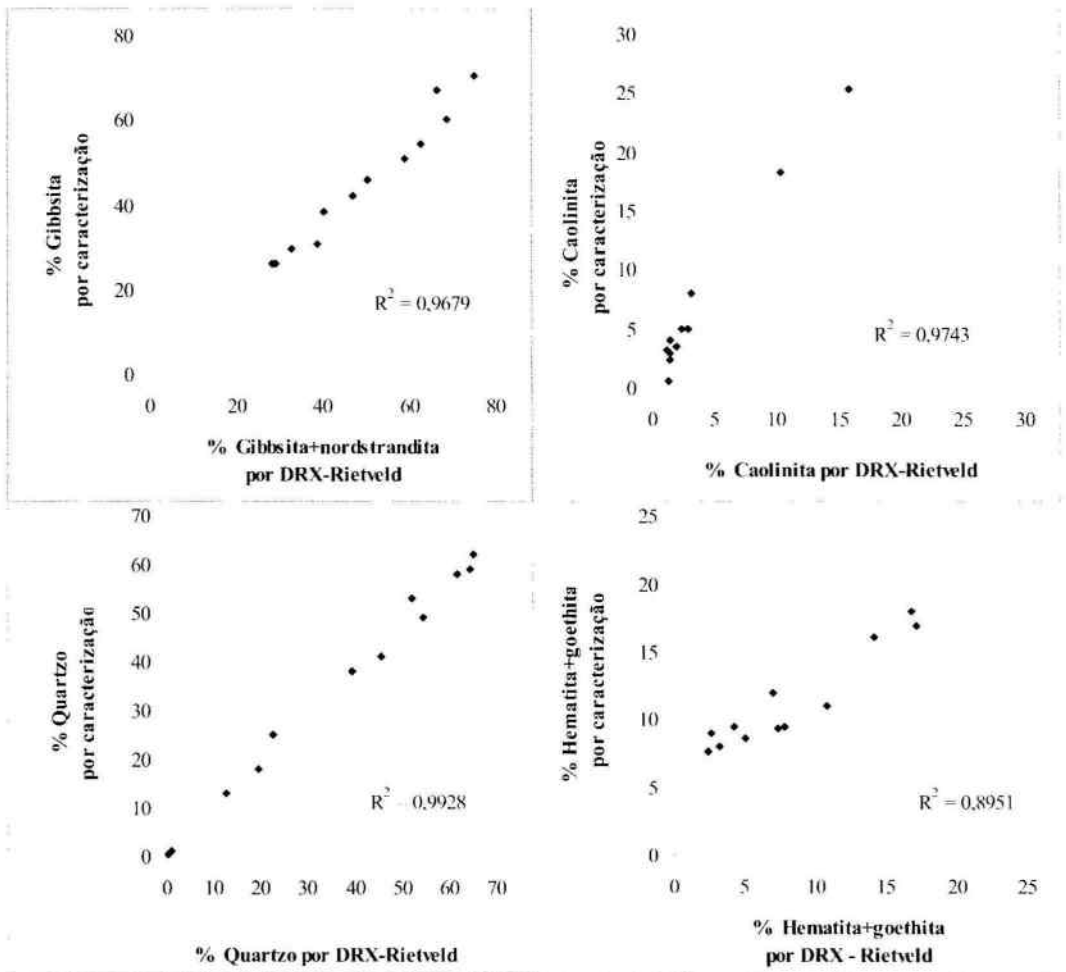


Figura 3 - Correlações entre as composições mineralógicas obtidas por caracterização mineralógica e por DRX-Rietveld.

As proporções de gibbsita obtidas por DRX-Rietveld mostraram-se mais elevadas que as obtidas pela caracterização, em geral com diferenças que são da ordem de grandeza esperada na estimativa feita pela caracterização mineralógica.

As proporções de caolinita da caracterização indicaram valores significativamente superiores; para o quartzo as proporções obtidas pelos dois métodos foram muito próximas entre si, com desvios relativos da ordem de 10%. Finalmente, para os óxidos de ferro os índices de correlação foram elevados, porém as proporções obtidas na caracterização foram expressivamente superiores às obtidas por DRX-Rietveld, fato possivelmente relacionado às estimativas aplicadas na caracterização que não consideraram a quantidade de ferro associada a outros minerais na forma de impregnações ou mesmo na estrutura cristalina.

5. CONCLUSÕES

Para os dois tipos de bauxita estudados verificou-se estreita correlação entre os dados por DRX-Rietveld e os de análises químicas. Existe uma correlação linear ($r^2 = 0,87$) entre a quantidade de gibbsita e os teores de alumina aproveitável, sendo que também se observou correlação linear ($r^2 = 0,99$) entre a proporção de quartzo e os teores de sílica não reativa. Para os óxidos de ferro obteve-se baixa correlação com as proporções dos minerais portadores identificados (hematita + goethita).

Constatou-se estreita correlação entre as proporções dos minerais principais constituintes obtidas por DRX-Rietveld e pela estimativa da caracterização mineralógica, com índices de correlação linear iguais ou superiores a 0,90, sendo a melhor correlação associada às proporções de quartzo. Os dados de caracterização mostraram-se em geral superiores para a gibbsita, com desvios relativos compatíveis com a variação esperada na estimativa da caracterização; para o quartzo os valores mostraram-se similares com desvios da ordem de 10% ou inferiores.

A caolinita ocorre em proporções expressivas em apenas duas das amostras estudadas e a sua quantificação ficou prejudicada por limitação analítica das técnicas utilizadas, embora com elevados índices de correlação entre os dados obtidos pelos dois métodos; a caracterização tendeu a fornecer valores expressivamente mais elevados. Para os óxidos de ferro também a caracterização tendeu a fornecer teores mais elevados. Fazem-se necessárias investigações complementares pelas técnicas de caracterização, com utilização de microanálises, para aferição das proporções reais de caolinita e dos óxidos de ferro.

As análises por DRX-Rietveld mostraram resultados compatíveis com os obtidos por caracterização para fins de apoio ao beneficiamento mineral, além de terem possibilitado maior detalhamento dos minerais maiores e menores constituintes. Por DRX-Rietveld foi possível separar espécies de hidróxidos de alumínio, os quais são avaliados em conjunto na caracterização mineralógica, bem como discriminar tipos de minerais de ferro que foram agrupados e superestimados na caracterização pela dificuldade em determinar suas associações com outras espécies minerais nas técnicas utilizadas de caracterização.

O recurso analítico DRX-Rietveld mostrou-se excelente ferramenta para a quantificação de bauxita no caso estudado, sendo uma alternativa mais rápida que os recursos correntemente aplicados a qual inclusive habilita ao conhecimento mais detalhado da composição mineral. Necessita, porém, da realização de um procedimento prévio de validação da técnica por outros métodos de quantificação mineralógica, pois a metodologia se apóia nas características de estrutura cristalina e cristalinidade dos minerais componentes do minério as quais são peculiares em cada depósito mineral.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Feret, F.R., Roy, D., Determination of quartz in bauxite by a combined X-ray diffraction and X-ray fluorescence method. *Spectrochimica Acta Part B*, 57, p.551-559, 2002.
- Klug, H. P.; Alexander, L. E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. 2.ed. John Wiley & Sons, 996p, 1974.
- Melfi, A.J.. Brazilian Bauxite Deposits: A Review. In.: Brazilian Bauxites. Carvalho,A., Boulangé,B., Melfi,A. & Lucas,Y. (editores); USP, FAPESP, Paris: ORSTOM, p. 3-22, 1997.
- McCusker, L. B.; Von Dreele, R. B.; Cox, D. E.; Louër, D.; Scardi, P., Rietveld Refinement Guidelines. *J. Appl. Cryst.*, v.32, p.36-50, 1999.

PA HO HSU. Aluminium Hydroxides and Oxyhydroxides. In: Minerals in Soil Environments. Dinauer, C.R. (Editor); Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin USA, p.99-143, 1977.

Rietveld, H. M.. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, v.2, p. 65-71, 1969.

Young, R. A.. Introduction to the Rietveld method. In: *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography, Monographs on Crystallography, v.5, Cap.1, p.1-38, 1995.

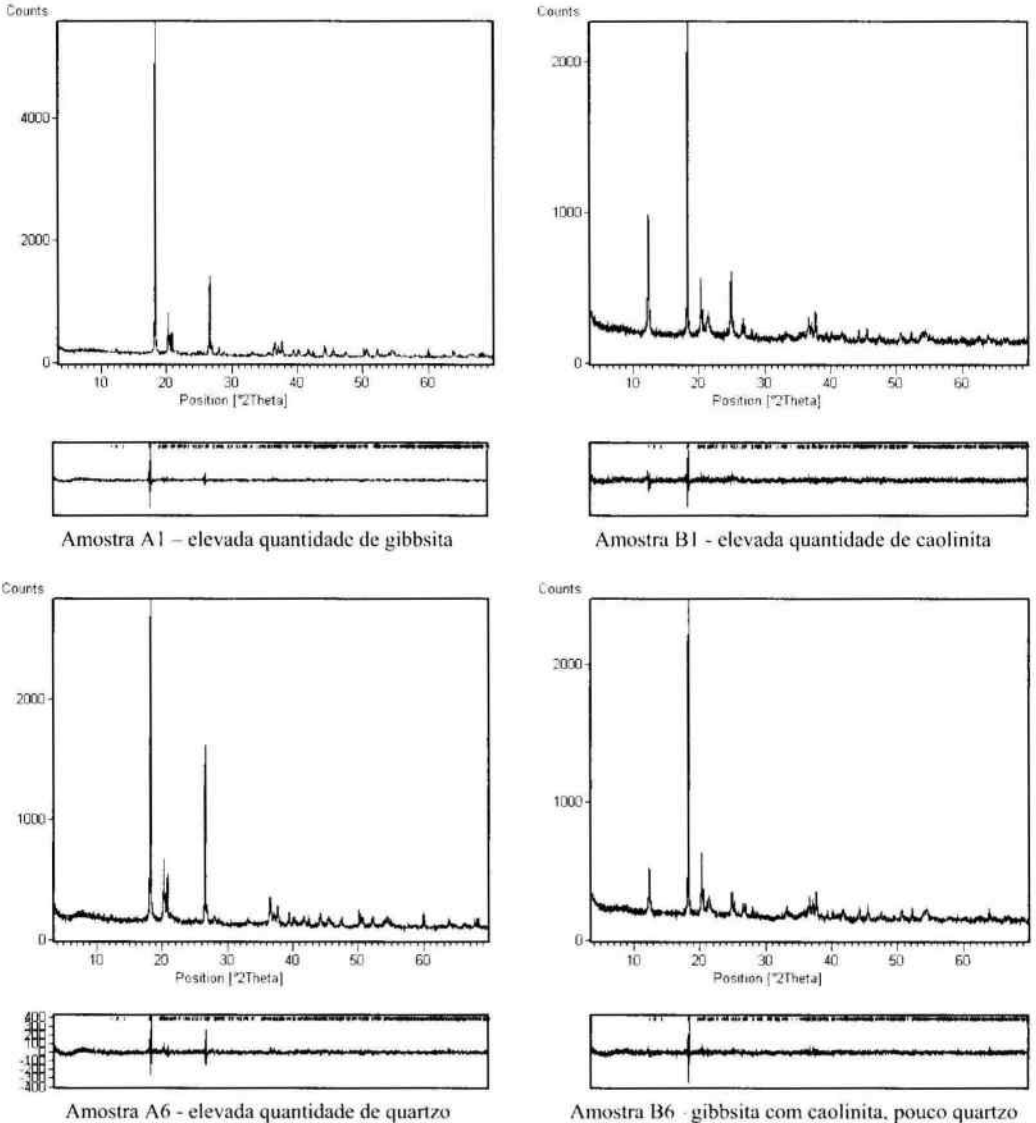


Figura 4 – Difratogramas originais com respectivos gráficos de diferença entre padrão observado e calculado por refinamento de Rietveld.