

# **Quantificação de fases minerais em bauxitas por difração de raios X e método de Rietveld**

**Filipe Vidal Cunha Santa Rosa Soares de Oliveira**  
Bolsista de Iniciação Científica, Geologia, UFRJ

**Reiner Neumann**  
Orientador, Geólogo, D. Sc.

## **Resumo**

A quantificação dos minerais constituintes das bauxitas é necessária para o seu processamento, e só pode ser obtida por difratometria de raios X, particularmente pelo método de Rietveld. A avaliação da quantificação por difração de raios e método de Rietveld de onze amostras de bauxitas brasileiras de procedências diversas gerou resultados excelentes, do ponto de vista das figuras de mérito. A comparação das composições químicas das amostras calculadas a partir da mineralogia com as análises químicas, no entanto, mostrou discrepâncias de até 95% relativos. A substituição de Al nos retículos cristalinos de goethita e hematita, da ordem de, respectivamente 30 e 6% (apesar de valores diferentes), também foi considerada nos cálculos. Ensaios de dissolução seletiva para óxidos/hidróxidos de ferro e alumínio, amorfos e cristalinos, descartaram a presença de material amorfo, ao qual poderiam ser atribuídas as discrepâncias, evidenciando a necessidade da continuação do trabalho.

## **1. Introdução**

A bauxita é o principal minério de alumínio, e o Brasil possui grandes reservas. Os principais depósitos são: Trombetas, Juruti, Paragominas e Carajás, no Pará; Quadrilátero Ferrífero, Cataguazes e Poços de Caldas, no sul de Minas Gerais; Nazaré Paulista, Curucutu e Passa-Quatro, em São Paulo; Lages em Santa Catarina (Carvalho *et al*, 1997). Seus principais constituintes minerais, nas jazidas brasileiras, são a gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ , monoclinico), goethita ( $\text{FeOOH}$ , ortorrômbico), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , trigonal), caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , triclinico) e anatásio ( $\text{TiO}_2$ , tetragonal). Em jazidas mais antigas são constituídas também por bohemita ( $\text{AlOOH}$ , ortorrômbico) e diásporo ( $\text{AlOOH}$ , ortorrômbico), (Mandarino, 1999).

Não é possível calcular a mineralogia do minério a partir da análise química, considerando-se diferentes carreadores para vários dos elementos (pelo menos Al, Fe e Si). Como o desempenho do processamento hidrometalúrgico de extração do alumínio depende dos carreadores, é necessário que a mineralogia seja definida para o dimensionamento e o controle do beneficiamento da bauxita. O único método analítico que permite a geração de tais dados é a difração de raios X (DRX). Dentre os procedimentos que poderiam quantificar as fases por DRX, o método de Rietveld é o que permite acomodar diversas restrições, como forte orientação preferencial de alguns dos minerais, sobreposição de picos e variação da cristalinidade de algumas fases, que se reflete na indisponibilidade de padrões difratométricos para elaboração de curvas de calibração.

## 2. Materiais e métodos

O método de Rietveld (Rietveld, 1967) utiliza-se de espectros totais de difração de raios X, obtidos pelo método do pó, para refinamento de parâmetros de rede cristalina de fases, tendo a quantificação dessas fases gerada como subproduto. O método requer uma cuidadosa preparação das amostras de bauxita (Bravo & Neumann, 2007, 2008). Usou-se uma alíquota representativa de 2 g de onze amostras de bauxita preparadas pelo CETEM (M.A.C. Góes) para a ABAL, originárias de diferentes locais, que foi moída em moinho vibratório McCrone por 10 minutos, em 10 mL de água destilada deionizada, usando-se como meio moedor os tarugos de ágata. Este procedimento reduz o tamanho das partículas para 100% inferior a 10 µm. Após secar em placa de Petri de teflon, e ser novamente desagregada em gral de ágata, a amostra foi carregada num suporte de amostras de aço para difração de raios X, por processo de backload, para reduzir orientação preferencial.

Os espectros de raios X foram coletados em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K $\alpha$  (40 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 $\theta$  por passo com tempo de contagem de 0,5 segundo por passo e coletados de 5 a 80° 2 $\theta$ . As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker Diffrac<sup>Plus</sup>.

Os refinamentos pelo método de Rietveld foram executados no *software* Bruker-AXS Topas, usando parâmetros fundamentais de Cheary & Coelho (1992). Todos os arquivos de informações cristalográficas usadas no refinamento são do banco de dados da Bruker AXS. Em termos de estratégia de refinamento, o primeiro ciclo excluía a caolinita, depois os eixos de goethita e hematita refinados eram fixados para a inclusão e refinamento com a caolinita. Apesar do método de Rietveld teoricamente ser imune à superposição de picos, muitos dos picos da caolinita se superpõe a grande parte dos picos importantes de goethita (e alguns de hematita), que, em quantidade relativamente muito menor, acabam sendo refinados para falsos mínimos. Além das quantidades dos minerais, a porcentagem de substituição de alumínio em goethita e hematita foram calculadas a partir das dimensões dos eixos c, e eixos a e c e volume da célula unitária, respectivamente. Teores dos minerais e as substituições em goethita e hematita foram usados para cálculo de composição química, para comparação com a análise química das amostras.

A substituição do ferro pelo alumínio na goethita pode chegar a 33% dos átomos, quando isso ocorre o tamanho do eixo c da célula unitária, que originalmente é de 3,02 Å, é reduzido para 2,96 Å. Essa função é representada por uma reta decrescente de Equação (1), nos possibilitando usar o tamanho do eixo c da goethita para determinar Al substituído (Schulze, 1984).

$$Al\% = 1730 - 572c \quad (1)$$

Na hematita a substituição do ferro pelo alumínio pode chegar a 10%, influenciando o tamanho dos eixos a, Equação (2), e c, Equação (3), da célula unitária, e o seu volume, Equação (4) (Stanjek & Schwertmann, 1992).

$$a = 5,0359(29) - 0,00183(15).Al\% + 0,00175(45)LOI \quad (2)$$

$$c = 13,740(7) - 0,00512(37)Al\% + 0,0130(11)LOI \quad (3)$$

$$v = 301,78(42) - 0,330(22)Al\% + 0,493(65)LOI \quad (4)$$

Pela combinação das fórmulas é possível calcular a porcentagem de alumínio substituindo ferro na hematita, usando duas das três variáveis disponíveis (a, c e V). Neste estudo, determinou-se que a combinação das Equações (2) e (4) apresenta os melhores resultados, uma vez que as demais combinações geram resultados negativos e em geral menos coerentes.

A substituição do alumínio pelo ferro na caolinita é de no máximo 0,2% (Delineau *et. al.*, 1994). Essa quantidade, associada à pequena porcentagem do mineral na bauxita, gera um resultado que não é significativo para a quantificação.

A quantificação de fases ferruginosas também foi abordada por lixiviação seletiva. As amostras foram atacadas com uma solução de oxalato de amônio (0,2 M) e ácido oxálico (0,2 M), na proporção de 700:535, com o objetivo de dissolver as fases de ferro amorfas contidas na amostra (Junior & Kämpf, 2003). Após repetidas lavagens com água destilada deionizada e centrifugação, o sobrenadante foi enviado para análise química de Fe e Al (denominados Fe e Al amorfos), e o resíduo analisado por DRX.

Alíquotas das amostras previamente lixiviadas foram submetidas à dissolução no sistema DCB (ditionito, citrato e bicarbonato de sódio (Mehra & Jackson, 1960): a amostra foi adicionado a uma solução de citrato de sódio (0,3M) e bicarbonato de sódio (0,1M), na proporção de 40/5, aquecida a 80°C em banho de água, adicionando-se a seguir o ditionito de sódio (1 g), e após 15 min 10 mL de uma solução saturada de cloreto de sódio. Nessa reação supostamente os óxidos e hidróxidos de ferro são dissolvidos. Após repetidas lavagens com água destilada deionizada e centrifugação, o sobrenadante também foi enviado para análise química de Fe e Al (denominados Fe e Al DCB), e o resíduo novamente analisado por DRX. As análises químicas foram feitas no SCQ/COAM (Setor de Caracterização Química da Coordenação de Análises Mineraiis) no CETEM

Tentou-se o procedimento de difração de raios X diferencial (DRXD), pela subtração dos espectros de raios X das amostras, antes e depois dos procedimentos de lixiviação seletiva. Eventuais fases dissolvidas são realçadas no espectro diferencial, mesmo quando a diferença não é marcante nos espectros (Wells *et al.*, 1992).

### 3. Resultados

A Tabela 1 mostra a composição mineralógica das onze amostras, como determinada pelo método de Rietveld. A composição química calculada a partir destes resultados, usando a estequiometria teórica dos minerais (Webmineral, 2008), e as substituições descritas acima, são apresentados na Tabela 2.

A análise química convencional das amostras (Tabela 3), permite a comparação dos resultados com as análises calculadas pelo método de Rietveld.

Tabela 1. Quantificação de minerais nas amostras de bauxita obtida através da quantificação pelo método de Rietveld (% massa).

Bauxita	Gibbsita	Caolinita	Hematita	Goethita	Anatásio	Quartzo	Muscovita	Boehmita	Total
BXGO-1-161	86,2	0,0	0,4	11,8	0,0	1,5	0,0	0,0	100,0
BXMG-1-676	70,9	2,2	3,1	21,7	0,1	0,0	0,0	2,0	100,0
BXMG-2-233	77,4	2,9	0,4	19,2	0,1	0,0	0,0	0,0	100,0
BXMG-3-384	50,8	1,1	21,2	26,1	0,9	0,0	0,0	0,0	100,0
BXMG-4-696	74,0	5,9	1,6	11,1	0,3	0,0	7,0	0,0	100,0
BXMG-5-385	68,7	10,3	1,2	12,8	0,5	0,0	6,5	0,0	100,0
BXPA-1-2937	74,3	5,3	8,4	11,1	0,9	0,0	0,0	0,0	100,0
BXPA-2-065	80,3	4,8	5,6	8,5	0,9	0,0	0,0	0,0	100,0
BXPA-3-353	79,4	4,3	7,4	8,1	0,7	0,0	0,0	0,0	100,0
BXPA-4-296	83,8	3,5	5,1	7,3	0,4	0,0	0,0	0,0	100,0
BXSP-1-555	64,6	17,0	0,6	8,8	1,0	0,0	8,0	0,0	100,0

Tabela 2. Composição química nas amostras de bauxita obtida através de estequiometria usando os resultados da quantificação com o método de Rietveld, inclusive substituições (% massa).

Bauxita	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	PF	Al em goethita	Al em hematita	Total
BXGO-1-161	59,0	1,5	8,3	0,0	31,2	33,0	6,4	100,1
BXMG-1-676	53,5	1,0	17,7	0,1	27,9	30,5	6,3	100,1
BXMG-2-233	55,6	1,3	13,6	0,1	29,4	30,8	6,4	100,1
BXMG-3-384	39,8	0,5	37,4	0,9	21,5	29,0	8,5	100,1
BXMG-4-696	55,9	5,9	8,9	0,3	28,1	33,0	6,0	99,2
BXMG-5-385	54,4	7,7	9,5	0,5	27,1	33,0	13,8	99,2
BXPA-1-2937	53,2	2,5	15,3	0,9	28,2	33,0	2,3	100,0
BXPA-2-065	54,8	2,2	12,4	0,9	29,6	5,2	5,1	100,0
BXPA-3-353	55,6	2,0	12,3	0,7	29,4	33,0	4,1	100,0
BXPA-4-296	57,9	1,6	9,6	0,4	30,5	33,0	5,6	100,0
BXSP-1-555	54,0	11,5	6,4	1,0	26,1	33,0	13,3	99,1

Tabela 3. Resultado da análise química (% massa) das amostras de bauxita para comparação com os resultados do método de Rietveld.

Bauxita	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	PF	Total
BXGO-1-161	60,7	0,6	4,7	0,5	33,0	99,5
BXMG-1-676	50,4	3,1	17,3	2,1	26,7	99,6
BXMG-2-233	50,7	6,4	13,7	1,6	27,5	99,9
BXMG-3-384	38,4	2,2	34,9	2,0	22,1	99,6
BXMG-4-696	50,6	9,5	10,1	1,8	26,3	99,3
BXMG-5-385	50,6	10,7	9,3	1,3	26,7	99,6
BXPA-1-2937	52,4	4,9	13,5	1,5	27,5	99,8
BXPA-2-065	55,3	4,9	9,3	1,3	28,9	99,7
BXPA-3-353	53,7	4,2	11,6	1,9	28,1	99,5
BXPA-4-296	56,8	4,6	7,0	1,3	29,6	99,3
BXSP-1-555	50,6	14,7	6,8	1,3	26,0	99,4

Comparando-se as Tabelas 2 e 3 obtemos a Tabela 4 com a diferença na quantificação de cada óxido em cada amostra. Como pode ser observado, as diferenças variam de 5,1% (Rietveld subestimado em 5,1%, em relação à análise química) a -4,9%. As maiores diferenças relativas ocorrem para TiO<sub>2</sub>, com erros que chegam a 2,0% para amostras com teor de 2,1% do óxido – um erro relativo superior a 95%.

Tabela 4. Diferenças absolutas (% massa) na quantificação por Rietveld, calculada em óxidos, em relação à análise química (erro positivo significa subestimado por Rietveld).

Bauxita	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	PF
BXGO-1-161	1,7	-0,9	-3,6	0,5	1,8
BXMG-1-676	-3,1	2,1	-0,4	2,0	-1,2
BXMG-2-233	-4,9	5,1	0,1	1,5	-1,9
BXMG-3-384	-1,4	1,7	-2,5	1,1	0,6
BXMG-4-696	-5,3	3,6	1,2	1,5	-1,8
BXMG-5-385	-3,8	3,0	-0,2	0,8	-0,4
BXPA-1-2937	-0,8	2,4	-1,8	0,6	-0,7
BXPA-2-065	0,5	2,7	-3,1	0,4	-0,7
BXPA-3-353	-1,9	2,2	-0,7	1,2	-1,3
BXPA-4-296	-1,1	3,0	-2,6	0,9	-0,9
BXSP-1-555	-3,4	3,2	0,4	0,3	-0,1

#### 4. Lixiviação seletiva e difração de raios X diferencial (DRXD)

As quantidades de Fe e Al: i) amorfos e ii) solúveis no DCB, recolhidos nos sobrenadantes e recalculados para percentagem do elemento em relação ao dosado na amostra sólida original, estão reproduzidas na Tabela 5.

Tabela 5. Percentagem de Fe e Al amorfos e solúveis em DCB, das amostras de bauxita.

Bauxita	Fe (%)	Al (%)
BXGO-1-161- amorfo	0,012	0,082
BXGO-1-161- DCB	0,006	0,053
BXMG-1-676- amorfo	0,009	0,033
BXMG-1-676- DCB	0,015	0,142
BXMG-2-233- amorfo	0,007	0,029
BXMG-2-233- DCB	0,006	0,122
BXMG-3-384- amorfo	0,004	0,019
BXMG-3-384- DCB	0,007	0,045
BXMG-4-696- amorfo	0,006	0,031
BXMG-4-696- DCB	0,005	0,065
BXMG-5-385- amorfo	0,007	0,042
BXMG-5-385- DCB	0,016	0,098
BXPA-1-2937- amorfo	0,002	0,041
BXPA-1-2937- DCB	0,021	0,198
BXPA-2-065- amorfo	0,002	0,040
BXPA-2-065- DCB	0,004	0,265
BXPA-3-353- amorfo	0,003	0,039
BXPA-3-353- DCB	0,004	0,195
BXPA-4-296- amorfo	0,022	0,145
BXPA-4-296- DCB	0,006	0,107
BXSP-1-555- amorfo	0,007	0,065
BXSP-1-555- DCB	0,009	0,069

A subtração, dos espectros de DRX das amostras originais, dos difratogramas após a lixiviação dos amorfos, e após o tratamento com DCB, gerou espectros diferenciais praticamente sem contagens, corroborando a baixíssima dissolução tanto de Fe quanto de Al em todas as amostras de bauxita.

## 5. Conclusões

A quantificação das fases minerais é essencial para a recuperação de alumínio em bauxitas, mas não pode ser obtida por análise química ou outro método que não a difração de raios X. A quantificação de fases pelo método de Rietveld ainda não gerou resultados satisfatórios, apesar de trabalhos como Nong *et al* (2007) e Aylmore & Walker (1997) afirmarem que são bons. As figuras de mérito dos refinamentos desenvolvidos ao longo do presente trabalho gerou Rwp's (resíduos ponderados) variando entre cinco e oito, bem menor que os mencionados nos trabalhos de Nong *et al.* (2007) (Rwp= 13,27) e Aylmore & Walker (1997), 19%. Quanto menor o Rwp, melhor a qualidade dos resultados, mas, apesar das nossas excelentes figuras de mérito, a comparação de composição química medida e calculada acusou erros consideráveis. Enquanto Nong *et al.* (2007) não fizeram uma comparação com alguma análise independente para verificar aderência de resultados, Aylmore & Walker (1997) obtiveram uma boa concordância.

A presença de fases amorfas foi descartada pelos ensaios de lixiviação seletiva. O clássico método DCB de Mehra & Jackson (1960) não foi capaz de dissolver goethita ou hematita identificadas por DRX, e a forte substituição de Al por Fe poderia ser invocada para a maior estabilidade destes minerais (Schwertmann, 2003). Outros fatores que potencialmente afetam a qualidade do resultado são reduzido tamanho dos domínios cristalinos homogêneos ("cristalitos"), outras substituições ainda não abordadas, que podem afetar tanto refinamento quanto os cálculos estequiométricos, e o modelamento de forte orientação preferencial

Uma vez que a quantificação de fases por DRX é o melhor método para este tipo de análise, o desenvolvimento de rotinas analíticas mais robustas, e com resultados mais coerentes, continua sendo prioritário.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Reiner Neumann pela oportunidade e pela paciência ao me orientar nesse projeto, aos companheiros do SCT e do Laboratório de Preparação de Amostras pelo constante apoio, ao SCQ/COAM pelas análises químicas, ao CETEM pela infra-estrutura concedida para elaboração do trabalho e ao CNPq pela bolsa.

## 7. Referências bibliográficas

AYMORE, M.G.; WALKER, G.S. The Quantification of Lateritic Bauxite Minerals Using X-ray Powder Diffraction by the Rietveld Method. *Powder Diff.*, v.13, p.136-143, 1998.

BRAVO, L.; NEUMANN, R. Quantificação de Fases Minerais e de Amorfos por Difração de Raios X, Método de Refinamento de Espectro Multifásico Total (Método de Rietveld). XV Jornada de Iniciação Científica, CETEM, Rio de Janeiro, 2007.

BRAVO, L.; NEUMANN, R. Correção de efeitos de orientação preferencial em amostras policristalinas, através de procedimentos não matemáticos, para a otimização da aplicação do método de Rietveld. XVI Jornada de Iniciação Científica, CETEM, Rio de Janeiro, 2008.

CARVALHO, A.; BOULANGÉ, B.; MELFI, A.J.; LUCAS, Y. Brazilian Bauxites. In: MELFI, A.J. Brazilian Bauxite Deposits: a Review. 1.ed. São Paulo, SP, Brasil: Universidade de São Paulo, 1997, p.3-22.

CHEARY, R.W.; COELHO, A. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. *Journal of Applied Crystallography*, 25, 109-121. 1992.

CORNELL, R.M., SCHWERTMANN, U. *The Iron Oxides*. 2.ed, Freising, Germany, 2003, 664p.

DELINEAU, T.; ALLARD, T.; MULLER, J.P.; BARRES, O.; YVON, J.; CASES, J.M. F<sub>1</sub>IR Reflectance vs. EPR Studies of Structural Iron in Kaolinites. *Clays and Clay Minerals*, v.42, p.308-320, 1994.

MANDARINO, J.A. *Fleischer's Glossary of Mineral Species*. 8.ed. Tucson, Arizona, U.S.A., 1999. 225p.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron Oxide Removal from Soils by a Dithionite-Citrate system Buffered With Sodium Bicarbonate. *Clays and Clay Minerals Conference*, 7, 7, p. 317-327, London. 1960.

NONG, L.; YANG, X.; ZENG, L.; LIU, J. Qualitative and Quantitative Phase Analyses of Pingguo Bauxite Mineral Using X-ray Powder Diffraction and the Rietveld Method. *Powder Diffr.*, v.22, p.300-302, 2007.

RIETVELD, H.M. Lines Profiles of Neutron Powder-diffraction Peaks for Structure Refinement. *Acta. Cryst.*, v.22, p.151-152, 1967.

SCHULZE, D.G. The Influence of Aluminum on Iron Oxides. VIII Unit-cell Dimensions of Al-substituted Goethites and Estimation of Al from Them. *Clays and Clay Minerals*, v.32, p.36-44, 1984.

STANJEK, H.; SCHWERTMANN, U. The Influence of Aluminum on Iron Oxides. Part XVI: Hydroxyl and Aluminum Substitution in Synthetic Hematites. *Clays and Clay Minerals*, v.40, p.347-354, 1992.

WEBMINERAL. 2008 <http://www.webmineral.com>. Acesso em: 17 dez. 2008.

WELLS, M.A.; GILKES, R.J.; SINGH, B.; FITZPATRICK, R.W. Differential X-Ray Diffraction (DXRD) of Poorly Crystalline Materials in Synthetic, Metal-substituted Goethite and Hematite. *Zeitschrift fur Pflanzenernahrung und Bodenkunde*, 15(5-6), 423-429. 1992.