

# Caracterização Quantitativa por Difração de Raios-X do Minério Fosfático de Angico dos Dias/Caracol (BA/PI)

**Raul Alberto Sodré Villegas**

Bolsista de Inic. Científica, Química Industrial, UFF

**Reiner Neumann**

Orientador, Geólogo, D.Sc.

**Arnaldo Alcover Neto**

Co-orientador, Químico, D.Sc.

## RESUMO

*Este trabalho é um estudo de caso da aplicação do método de Rietveld para quantificação de fases minerais num minério fosfático de Angico dos Dias. Foi constatada a grande influência das condições instrumentais na qualidade da análise, notadamente na quantificação de fase amorfa. Esta é a segunda mais importante no minério, depois da fluorapatita, e pode ser*

*predominante, no caso dos finos. Apesar dos problemas advindos destas condições instrumentais, o método permite a obtenção de dados coerentes e que não poderiam ser obtidos de outra forma. A possibilidade de se quantificar amorfos abre grandes possibilidades na caracterização de minérios fortemente alterados.*

## 1. INTRODUÇÃO

Em um laboratório moderno de caracterização tecnológica, a quantificação dos minerais de amostras polifásicas de minérios é um procedimento de suma importância. Para que esta quantificação seja confiável, normalmente utiliza-se um conjunto de análises independentes que poderão ou não permitir um resultado final satisfatório. No entanto, essas técnicas apresentam limitações que por muitas vezes atrapalham e/ou impossibilitam o processo, seja pelo custo, pelo tempo necessário ou pela necessidade de destruição da amostra. Fatores como mineralogia complexa e minerais de composição variável, como feldspatos e micas, restringem ainda mais as possibilidades de quantificação.

No universo das análises mineralógicas, a análise química, a análise térmica, as microscopias (ópticas ou eletrônicas) e a difratometria de raios X formam o conjunto de análises mais comumente utilizado. A análise química necessita que cada fase da amostra possua um elemento característico presente somente nela, o que não é muito comum, para gerar uma quantificação conclusiva. A análise térmica depende da perda ou ganho de massa das fases para que isso seja possível. As microscopias dependem do contraste entre as fases ser suficiente, e apresentam sérias limitações de representatividade, exigindo uma grande quantidade de partículas analisadas; quando este problema pode ser equacionado por análise de imagens digitais, há ainda limitações de ordem estereológicas. É uma análise relativamente cara e demorada. Por sua vez, a difratometria de raios X, que vem sendo usada como ferramenta de análise mineralógica quantitativa por cerca de 40 anos (Bish *et al.* 1993), é conveniente devido à sua rapidez e aplicabilidade a uma grande gama de diferentes materiais. Apesar disso, a maioria dos métodos relacionados à técnica continuam semiquantitativos devido a numerosos problemas relativos ao instrumental ou às características da amostra.

O método de refinamento de espectro multifásico total, ou apenas método de Rietveld, foi desenvolvido por esse pesquisador para dados de difração de nêutrons (Rietveld 1967), mas logo foi reconhecido como sendo apropriado para refinamento de dados de raios X de amostras pulverizadas. De maneira simplificada, o refinamento consiste em minimizar a diferença entre espectros

medido e calculado, passo por passo, num difratograma digital. A grande vantagem do método para quantificação é justamente que se utilizam todos os pontos de um espectro, e superposição de picos, que usualmente inviabiliza outros métodos de quantificação por difração de raios-x, não afeta o método.

A quantificação pelo método de Rietveld baseia-se em três considerações iniciais (Philippo *et al.* 1997): i) cada estrutura cristalina tem seu próprio espectro de difração caracterizado pelas posições e intensidades de cada pico de difração; ii) a superposição dos espectros de difração faz-se por simples adição, sem interferência; e iii) a integral da superfície do espectro de cada fase é proporcional à porcentagem da fase na mistura. Os dados quantitativos são deduzidos de fatores de escala, após a superposição e minimização de diferenças de espectros medido e calculado, esse obtido a partir de modelamento de cada fase na mistura. Três grupos de parâmetros têm que ser incluídos no modelamento: i) parâmetros instrumentais: correção do zero do equipamento e de preparação da amostra; ii) parâmetros estruturais, como grupo espacial, parâmetros de cela unitária, posições dos átomos no retículo e sua ocupação, absorção e fatores térmicos; iii) parâmetros de cristalinidade, como assimetria dos picos, orientação preferencial, largura a meia-altura e forma dos picos.

Existem alguns *softwares* específicos para cálculos pelo método Rietveld disponíveis como *shareware* (GSAS e DBWS, entre outros) e também comerciais como o Quasar e o Siroquant. O CETEM dispõe, além daqueles gratuitos, também o Siroquant, desenvolvido especificamente para quantificações mineralógicas. A vantagem dos *softwares* comerciais é a interface amigável e um banco de dados estruturais de fácil manuseio, apesar dos programas gratuitos citados serem mais precisos e permitirem uma série de modelamentos simplificados nos comerciais. Neste trabalho descreveremos os primeiros resultados de quantificação obtidos com o *software* Siroquant e os ajustes nos procedimentos de preparação de amostra e aquisição de difratogramas de raios-x adequados às análises desejadas.

## 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi estudar a aplicabilidade do método de Rietveld utilizando o *software* Siroquant na quantificação de fases minerais,

verificando as condições adequadas para tal, e avaliar a confiabilidade do método aplicado à amostra de mineralogia variada. A quantificação das fases na amostra estudada também é objetivo do trabalho, uma vez que está inserido no escopo de um projeto com financiamento PADCT.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra estudada é o minério fosfático de Angico dos Dias/Caracol (BA/PI), previamente caracterizada no Setor de Caracterização Tecnológica (SCT) do CETEM. Foram estudadas a amostra total e suas frações granulométricas de 3.327 a 37  $\mu\text{m}$ , segundo a série Tyler, além dos finos.

Todas amostras foram moídas abaixo de 20  $\mu\text{m}$ , juntamente com aproximadamente 15% (em massa) de fluorita  $\text{CaF}_2$  VETEC PA como padrão interno. Para tal foi utilizado um moinho de ágata Retsch do tipo MS - Mühle.

Todos os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios-x Siemens (atualmente Bruker) AXS D-5005 operado a 40 KV e 40 mA, geralmente em geometria paralela com uso de espelho de Goebel no feixe primário e monocromador secundário curvo de grafite perolizado. Utilizou-se no processo de coleta dos difratogramas varredura de  $4^\circ$  a  $70^\circ$   $2\theta$ , com passo de  $0,01^\circ$  e tempo de análise de 5 s por passo. A interpretação qualitativa foi feita no *software* Diffrac<sup>Plus</sup> com comparação com padrões existentes em banco de dados fornecido pelo ICDD (1996).

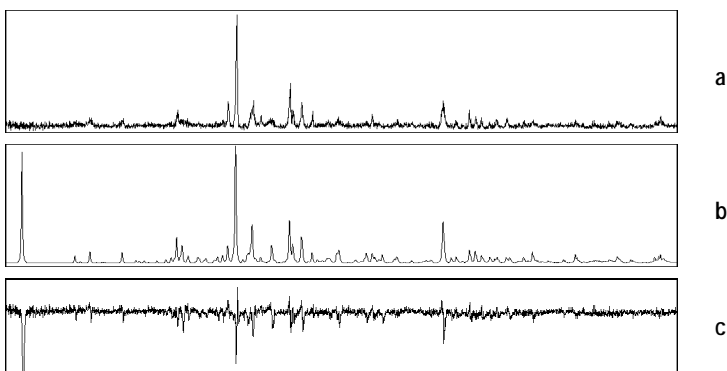
Os difratogramas assim obtidos foram analisados no *software* Siroquant versão 2.0, desenvolvido pelo CSIRO - Austrália, para quantificação de suas fases constituintes. O procedimento de análise constou de: subtração automática de background, correção de zero grau do ângulo  $2\theta$  do difratômetro e assimetria dos picos, ajuste dos parâmetros de cela das fases envolvidas, correção de possível orientação preferencial e formato dos picos (utilizando a função Pseudo-Voigt).

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra o difratograma medido (com *background* removido) e o calculado, além da diferença entre os dois. Esta é a saída gráfica do *software* Siroquant, por onde é possível avaliar interativamente quais parâmetros

devem ser refinados para melhorar a concordância entre os difratogramas medido e calculado. O início do espectro não é utilizado para o refinamento.

Apesar de não estar indicado na figura 1, as contagens deste e de todos os outros difratogramas obtidos neste estudo são baixas, sempre inferiores a 1000 para o pico principal (plano 101) do quartzo, e geralmente da ordem de 200 contagens. Esta foi a maior dificuldade encontrada neste trabalho, pois implica em amplificação exagerada do *background* e subverte a proporcionalidade que existe entre a quantidade da fase e a contagem de seus picos de difração.



**Figura 1 - (a) difratograma medido (com background removido), (b) difratograma calculado, e (c) a diferença entre os dois.**

A tabela 1 apresenta o resultado da quantificação pelo método de Rietveld da amostra de cabeça e das diversas frações granulométricas da amostra de minério fosfático de Angico dos Dias/Caracol (BA/PI). Somente foi possível quantificar o material amorfo em apenas em algumas frações granulométricas e na amostra de cabeça. Isto é um problema diretamente derivado da baixa contagem dos difratogramas, resultando em uma quantidade calculada de fluorita inferior ao efetivamente adicionado como padrão interno, e significando valores negativos de material amorfo, sem significado físico.

Tabela 1 - Resultado da quantificação (% em massa) da amostra cabeça e das diversas frações granulométricas.

	Amostra Cabeça	2362 x 1651 ? m	1651 x 1168 ? m	1168 x 833 ? m	833 x 589 ? m	589 x 417 ? m	417 x 295 ? m	295 x 208 ? m	208 x 147 ? m	147 x 104 ? m	104 x 74 ? m	74 x 53 ? m	53 x 44 ? m	44 x 37 ? m	37 ? m
Quartzo	16,4	15,4	14,3	13,8	14,7	18,5	28,3	25,3	26,1	37,6	30,1	35,5	33,0	56,0	8,2
Ortoclássio	0,3	1,5	3,9	0,0	0,1	1,5	2,9	0,1	0,4	1,6	2,4	1,6	1,4	8,8	0,3
Montmorilonita	0,0	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1
Caulinita	3,3	1,0	1,8	2,4	2,5	1,3	5,2	5,9	13,0	0,0	0,0	0,1	1,7	2,7	17,3
Goethita	4,5	6,1	2,4	6,3	3,7	4,5	2,3	15,5	2,1	2,4	2,4	0,6	2,7	4,1	4,4
Gorceixita	4,1	8,0	5,8	8,2	3,0	3,3	1,9	0,2	5,8	1,6	2,4	0,9	2,5	3,7	4,6
Fluorapatita	40,8	47,4	38,2	64,0	65,8	68,0	54,5	47,0	45,2	45,1	31,5	22,6	26,4	20,0	1,5
Anortita	2,1	2,7	6,1	4,3	6,4	2,7	2,0	5,8	4,6	11,6	7,5	38,7	6,4	0,1	0,1
Albita	0,6	0,1	1,3	0,9	3,8	0,1	2,8	0,1	2,5	0,0	0,9	0,0	0,0	4,6	0,5
Total	72,1	82,5	73,8	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	77,3	100,0	73,9	100,0	36,9
Amorfo	27,9	17,5	26,2	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	22,7	N.A.	26,1	N.A.	63,1

N. A. - Não foi possível quantificar o teor de amorfos.

A tabela 2 mostra a comparação entre a quantificação da amostra de cabeça e a remontagem da mesma (cabeça composta). Esta remontagem foi calculada a partir dos valores encontrados de cada fase por fração granulométrica normalizados (tabela 1) pela importância da fração na amostra total.

**Tabela 2 - Comparação entre a quantificação (% em mass) da amostra de cabeça e a cabeça composta.**

	Cabeça Quantificada	Cabeça Composta
Quartzo	16,4	18,5
Ortoclásio	0,3	1,1
Montmorilonita	0	0,1
Caulinita	3,3	7,6
Goethita	4,5	4,4
Gorceixita	4,1	4,3
Fluorapatita	40,8	34,5
Anortita	2,1	4,7
Albita	0,6	1,0
Total Cristalino	72,1	76,2
Amorfos	27,6	23,8

Como na maior parte das frações não foi possível quantificar os amorfos, estes estão subestimados na cabeça composta, e as fases cristalinas superestimadas pelo efeito da soma ser 100%. A comparação direta destes dados, portanto, não é correta. Observa-se, no entanto, que há uma boa concordância dos valores, inclusive porque a fração fina, que concentra por volta de 30% de toda a massa do minério, pôde ser quantificada com os amorfos.

A verificação da acuracidade das quantificações minerais pelo método de Rietveld depende de quantificação por outro método, mais confiável ou previamente verificada, para comparação. No caso das amostras de Angico dos Dias, no entanto, não há nenhuma disponível, e a estimativa da

composição mineralógica deste minério e de suas frações é objetivo deste estudo. Apesar das análises químicas disponíveis, também não é possível calcular a mineralogia por estequiometria, uma vez que diferentes fases disputam elementos, os feldspatos e a gorceixita terem uma composição variável, e pela ocorrência de fase amorfa de composição ignorada. Optou-se então pelo raciocínio inverso, calcular a composição química do minério (amostra de cabeça) a partir da quantidade das fases calculada pelo método de Rietveld. Este cálculo aproveita a vantagem da composição dos feldspatos quantificados ser conhecida, uma vez que os três membros das soluções sólidas foram refinados isoladamente. A composição da gorceixita e da fluorapatita foi obtida por microanálises por dispersão de energia ao MEV, e da fase amorfa foi estimada em função de uma série de microanálises que a identificou como sendo principalmente limonita (óxidos/hidróxidos de Fe amorfos) com teores consideráveis de Si, Al e P, sendo a água inferida.

A tabela 3 compara a análise química da amostra de cabeça com a composição calculada da maneira descrita acima. Observa-se uma boa concordância entre os valores. Uma discrepância maior pode ser observada no caso do  $Fe_2O_3$ , uma vez a composição da fase amorfa limonítica afeta sobremaneira este óxido.

**Tabela 3 - Comparação entre as composições químicas obtidas por análises químicas e calculada a partir da mineralogia quantificada por Rietveld na amostra de cabeça.**

	Análise Química	DRX/Rietveld
SiO <sub>2</sub>	25,4	26,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,1	7,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,0	17,7
CaO	21,8	20,5
Na <sub>2</sub> O	0,1	0,1
K <sub>2</sub> O	0,3	0,2
TiO <sub>2</sub>	0,7	0,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	18,2	16,5
SrO	0,9	1,0
BaO	0,9	0,8
PF	8,3	9,4



## 5. CONCLUSÕES

O método de refinamento de espectro multifásico total, ou método de Rietveld, demonstrou uma grande aplicabilidade na quantificação de fases em amostras minerais, ao mesmo tempo que é muito dependente das condições instrumentais da análise.

O fator preponderante para obtenção de bons resultados é um bom espectro de difração de raios X, com elevado número de contagens. O refinamento de difratogramas com baixas contagens introduz uma série de imperfeições na análise, inclusive erros de cálculo que podem inviabilizar o refinamento. Baixas contagens podem ser função tanto do equipamento utilizado quanto das propriedades da amostra analisada. No caso específico deste trabalho, ambos influíram fortemente, de forma até redundante. As amostras contêm um elevado teor de material amorfo, que gera *background* e obviamente não tem picos refináveis, e um alto teor de Fe, gerando fluorescência no comprimento de onda utilizado (Cu K $\alpha$ ) e exigindo o monocromador curvo de grafite, que absorve por volta de 70% da contagem original. A configuração do equipamento utilizado também está sendo modificada em função deste trabalho: o espelho de Goebel, que confere ao difratômetro geometria paralela mas aparentemente reduz a intensidade do feixe de raios X primário por problemas de desempenho e/ou alinhamento, foi retirado, e o equipamento realinhado em geometria clássica Bragg-Brentano. Além disto, estão sendo adquiridos tubo de raios X e acessórios para análise em radiação Co K $\alpha$ , que não gera fluorescência com amostras ricas em Fe.

Apesar de todos os problemas instrumentais e das características das amostras, de mineralogia complexa, com minerais de composição variável e alto teor de fase amorfa, este trabalho produziu dados consistentes, dentro de suas limitações, e inéditos, que não poderiam ser obtidos de outra forma dentro das opções instrumentais disponíveis num laboratório de caracterização. O método não é destrutivo, apesar de exigir partículas finamente moídas e adição de padrão, e relativamente rápido, uma vez que um espectro de difração de raios X pode ser obtido em questão de poucas horas (dependendo de equipamento e amostra).

A possibilidade de se quantificar a fase amorfa pode ser destacada como uma grande realização, ainda mais se for considerada a preponderância de minérios fortemente alterados num país com o clima do Brasil. A identificação de mais de 60% de fase amorfa na fração fina (abaixo de 37  $\mu$ m) insere uma

nova e interessante variável na linha de raciocínio de caracterização e processamento de minérios, geralmente voltados para materiais considerados sempre cristalinos.

## BIBLIOGRAFIA

- BISH, D.L.; POST, J.E. (1993) "Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method", *American Mineralogist*, 78: 932-940.
- RIETVELD, H.M. (1967) "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement", *Acta Cryst.*, 22: 151-152.
- PHILIPPO, S., NAUD, J., VERKAEREN, J. (1997) "Geochemical evaluation of the Lueshe niobium deposit (Zaire) by Rietveld quantitative X-ray diffraction", *Appl. Geochemistry*, 12: 175-180.