

# **Correção de efeitos de orientação preferencial em amostras policristalinas, através de procedimentos não matemáticos, para a otimização da aplicação do método de Rietveld**

Leandro Bravo

Bolsista de Iniciação Científica, Geologia, UFRJ

Reiner Neumann

Orientador, Geólogo, D. Sc.

## **Resumo**

O método de Rietveld é um poderoso meio de quantificar fases minerais e amorfas a partir dos espectros totais de difração de raios X. Apesar dos recursos matemáticos para a correção de efeitos de orientação preferencial, é o problema que mais afeta a qualidade da quantificação. Foram testados dois procedimentos relacionados à preparação da amostra visando minimizar os efeitos de orientação preferencial: moagem por moinho vibratório de ágata e o carregamento no porta-amostra por *backload*. Para carbonatos, a moagem por 20 minutos mostrou a maior redução na orientação preferencial com danos mínimos à cristalinidade, permitindo uma correlação de resultados esperados e calculados superiores a 99% em misturas sintéticas de calcita e dolomita. Para as amostras de bauxita, observa-se também uma grande redução na orientação preferencial com moagem por 20 minutos e *backload*. A cristalinidade, no entanto, é reduzida com a moagem, o que se traduz em resultados piores na quantificação por Rietveld.

## **1. Introdução**

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. A orientação preferencial, disposição não-randômica dos cristais/cristalitos que se orientam de acordo com um plano cristalográfico preferencial que corresponde, particularmente, a clivagens bem desenvolvidas, é um efeito indesejado na utilização dos espectros de DRX para fins quantitativos e qualitativos, mascarando fases menores. Para a correção desse problema, os *softwares* utilizados para a aplicação do método de Rietveld utilizam dispositivos matemáticos, como o algoritmo de *March-Dollase* (Dollase, 1986) ou correções por harmônicos esféricos. Para a aplicação correta dessas correções é exigido um espectro de DRX com elevadas contagens, ainda assim esses dispositivos matemáticos são de eficiência limitada, e com frequência adicionam erros à quantificação. O presente trabalho tem como objetivo buscar, e testar, procedimentos não matemáticos, altamente aplicáveis, relacionados à preparação de amostras, para a correção da orientação preferencial. Durante a busca foram conhecidos diversos trabalhos sobre a redução da orientação preferencial, muitos atingindo, de fato, a total eliminação desse efeito; podemos destacar os trabalhos de Niskaken (1964), Bloss et al. (1967) e Blount & Vassiliou (1979) todos bem sucedidos, porém com baixa aplicabilidade em um laboratório com alta demanda de análises. Os procedimentos escolhidos foram o da

moagem utilizando um moinho mais adequado (*McCrone Micronizing Mill*<sup>®</sup>), moinho vibratório que gera partículas micrométricas, abaixo de 5 µm, tamanho que de acordo com o célebre trabalho de Bish & Reynolds (1989), sobre preparação de amostras, é suficiente para a correção da orientação preferencial. O outro método testado foi o de Engelhardt (1955) onde a alocação da amostra é feita pela cavidade inferior do porta-amostra (*backload*), diminuindo o efeito do esfregação inerente à preparação convencional de amostras e responsável direto pela orientação preferencial das fases.

## 2. Materiais e métodos

Foram utilizados três grupos de amostras no trabalho: dolomita, misturas binárias sintéticas de calcita e dolomita e amostras naturais de bauxita. As amostras de dolomita [(Ca,Mg)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] foram cedidas pela empresa Magnesita S.A. com uma granulometria inicial de 10-15 µm; foram separadas seis alíquotas de 2 gramas, sendo cada uma delas misturadas com 10 mL de água deionizada e então moídas nos tempos de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos (cada alíquota num tempo diferente) no moinho vibratório *McCrone Micronizing Mill*<sup>®</sup> utilizando 42 tarugos de ágata, numa velocidade de 1400 rpm (padrão do equipamento). Seguindo as recomendações sobre reprodutibilidade de análises de DRX de Mitchell *et al.* (2007), cada alíquota foi analisada três vezes, além da análise em *backload*: a amostra foi alocada no porta-amostra da forma convencional, preenchimento frontal e acabamento com lâmina de vidro prensando o material, e analisada no difratômetro, logo após retirada do porta amostra, reincorporada ao pote de origem e realocada no porta amostra, sendo o processo repetido mais duas vezes, sendo na última utilizado o método de *backload* com o suporte de amostras de aço, confeccionado no CETEM. As análises de difração foram feitas em difratômetro *Bruker-AXS D4 Endeavour*, com tubo de Co operado a 40 kV e 40 mA, com 2θ variando de 4° a 80,0506°, passo de 0,19° e tempo de contagem de 0,5 s/passos totalizando 30 minutos de análise. Os difratogramas foram analisados com o software *Bruker EVA*<sup>®</sup> onde foram medidas a proporção entre o pico primário (hkl 1 0 4) da dolomita, passível de orientação, e o secundário (hkl 1 1 -3), com o objetivo de se avaliar a desejável diminuição da orientação preferencial com o aumento do tempo de moagem. Mediu-se também o alargamento do pico secundário para relacionar tempos de moagem com perda de cristalinidade da fase mineral. Também foi verificada a distribuição de tamanho de partículas de cada alíquota depois de moída, por espalhamento de luz, em equipamento *Mastersizer 2000* da *Malvern*, dispersa em água e tempo de agitação de 30 minutos, utilizando-se o índice de refração da dolomita e da água de, respectivamente, 1,682 e 1,330, e cálculos pela teoria completa de Mie para equivalente esférico. Com isso foi aferida a eficiência do moinho e uma possível relação entre amorfização de fases e tamanho de partículas. No final dessa fase foi escolhido um tempo de moagem ótimo a ser utilizado nas demais amostras.

As amostras binárias de calcita (CaCO<sub>3</sub>) e dolomita foram confeccionadas como descrito em Bravo & Neumann (2007), 5 alíquotas de 2 gramas com teores de calcita de 10, 25, 50, 75 e 90%, e todas moídas por um tempo de 20 minutos no *McCrone Micronizing Mill*<sup>®</sup>, mantendo a metodologia pós-moagem descrita na etapa anterior. As análises de DRX foram realizadas nas mesmas condições descritas na etapa anterior e os difratogramas foram inseridos no software *Bruker TOPAS R*<sup>®</sup> e quantificados, com os resultados plotados em um gráfico comparando

os resultados obtidos por Rietveld com o nominal. Esta fase serviu para determinar a influência das contagens obtidas pelo novo detector sensível à posição na quantificação e também da moagem.

O último grupo de amostras foram três bauxitas comerciais, denominadas 72, 97 e 98. As bauxitas foram utilizadas por possuírem uma fase altamente orientável, a gibbsita  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ , que se orienta de acordo com o plano cristalográfico (0 0 2), e por sua quantificação ser, ainda, um desafio na indústria mineral. Foram separadas 2 gramas de cada amostra que foram misturadas com 10 mL de água deionizada e moídas por 20 minutos no *McCrone Micronizing Mill*<sup>®</sup>. O procedimento de secagem e desagregação foi o mesmo descrito nas etapas anteriores. Outras três alíquotas de 2 gramas representativas de cada amostra também foram separadas e não cominuídas. A aquisição dos espectros ocorreu da forma padrão, a diferença é que foram feitas apenas réplicas de cada análise. Foram obtidos dois difratogramas das alíquotas não moídas na condição de aquisição padrão, mais dois numa condição de aquisição com tempo de contagem duplo, de 1 s/passos, totalizando 1 hora de aquisição. Para as amostras cominuídas o mesmo procedimento foi seguido, com a adição de mais dois difratogramas com alocação no porta-amostra por *backload*. Os espectros de DRX foram então interpretados no software *Bruker EVA*<sup>®</sup>, utilizando o banco de dados PDF-2 do ICDD (2006), e a partir de medições do pico primário da gibbsita (hkl 0 0 2) e do pico secundário (1 1 0) foi verificada o grau de orientação preferencial ao comparar os dados obtidos com os valores teóricos para amostras não orientadas. Cada difratograma foi inserido no *Bruker TOPAS R*<sup>®</sup> e quantificado, os parâmetros utilizados na quantificação são os mesmos utilizados corriqueiramente e descritos em Bravo & Neumann (2007) com adição da microabsorção (Brindley, 1945). Com os resultados obtidos na quantificação de fases foram calculadas análises químicas, que foram comparadas às análises químicas reais de cada amostra obtidas por fluorescência de raios X (FRX), em equipamento *Bruker-AXS S4 Explorer*, a partir de pastilhas prensadas do material previamente calcinado, utilizando-se a rotina semiquantitativa sem padrões (*standardless method*), no software *Bruker Spectra*<sup>Plus</sup>.

### 3. Resultados

A Figura 1 mostra curvas de distribuição de tamanho de partícula muito similares para os tempos de moagem de 5 e 25 minutos, evidenciando uma diminuição sensível da granulometria com o aumento do tempo de moagem. Aos 30 minutos de moagem, temos o aparecimento de uma curva de geometria totalmente diferente, indicando um considerável aumento do tamanho de partículas.

Na Figura 2 é apresentado, de forma gráfica, o grau de orientação preferencial (diferença entre a intensidade dos picos 104 e 113, respectivamente susceptível e não-susceptível à orientação preferencial) contra o alargamento do pico secundário (largura à meia altura - FWHM). Na figura temos representados os dados dos quatro difratogramas obtidos para cada alíquota, moída em diferentes tempos, onde um dos pontos para cada seqüência corresponde à amostra preparada por *backload*. Ao observar a figura vemos um alargamento de picos diretamente proporcional ao aumento do tempo de moagem, enquanto a orientação preferencial comporta-se inversamente proporcional ao aumento do tempo de residência no moinho. Outros dois aspectos importantes também podem ser observados: os pontos referentes ao tempo de 30 minutos de moagem mostram um

alargamento anômalo, atribuído a uma forte amorfização da dolomita, apesar da também relevante redução na orientação preferencial. Outro aspecto é um ponto de cada uma das seqüências que estão deslocados para a esquerda, mostrando um efeito de desorientação maior. Trata-se da análise da amostra alocada por *backload*.

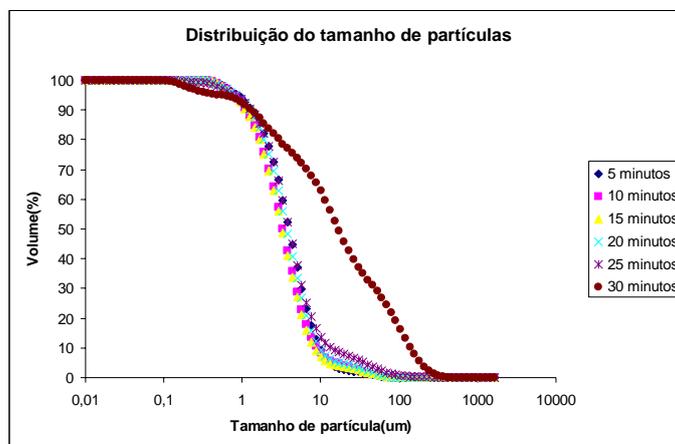


Figura 1. Distribuição do tamanho de partículas (retido acumulado) para as amostras de dolomita, com diminuição da granulometria com o aumento do tempo de moagem e caráter anômalo da curva referente aos 30 minutos de moagem.

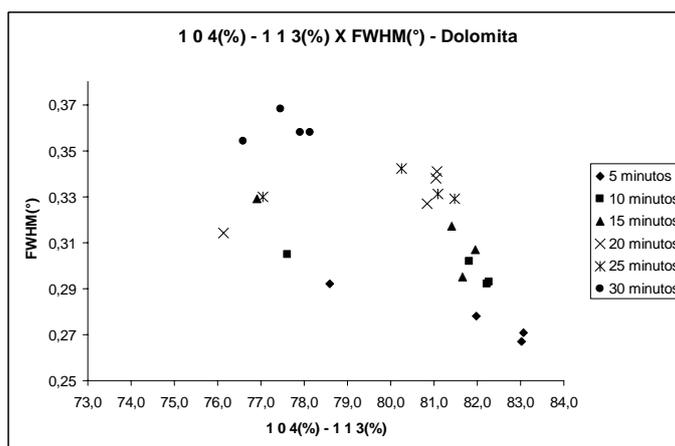


Figura 2. Relação entre perda de cristalinidade e desorientação de fase mineral em função do tempo de moagem. A diferença ideal de contagens entre as duas reflexões principais da dolomita, sem orientação preferencial, é de 73%

Os resultados referentes à quantificação de calcita e dolomita pelo método de Rietveld podem ser visualizados de forma gráfica na Figura 3, com as linhas de tendência e os valores de  $R^2$  demonstrando a notável precisão do método.

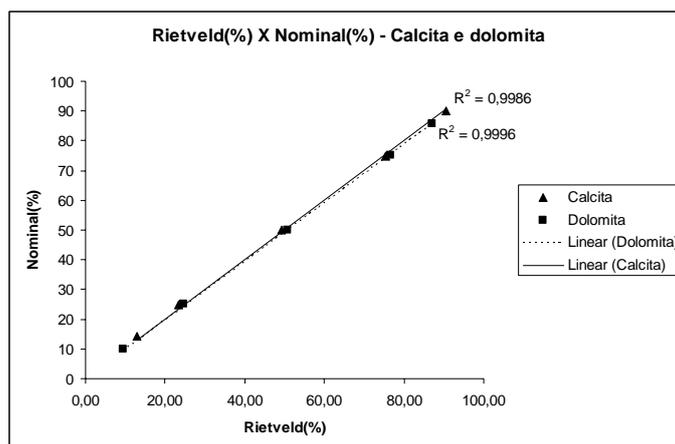


Figura 3. Gráfico com linhas de tendência comparando os resultados obtidos com o método de Rietveld e o nominal para amostras sintéticas de calcita e dolomita.

Nas amostras comerciais de bauxita foram identificadas gibbsita, hematita, goethita, caolinita e anatásio. O grau de orientação preferencial e o alargamento do pico secundário da gibbsita da amostra 72 são apresentados na Figura 4. Estes dados são idênticos aos obtidos para as outras amostras (97 e 98).

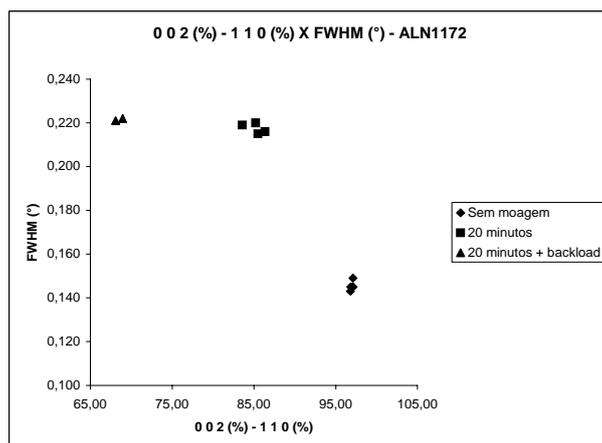


Figura 4. Relação entre perda de cristalinidade e desorientação de fase mineral em função do tempo de moagem da amostra 72. A diferença ideal de contagens entre as duas reflexões principais da gibbsita, sem orientação preferencial, é de 65%.

Na Figura 4 pode-se observar que os difratogramas obtidos a partir de amostras não moídas apresentam alta cristalinidade da fase gibbsita e altíssima orientação preferencial, amostras moídas por 20 minutos no moinho vibratório perdem cristalinidade em relação às não moídas, mas com diminuição significativa do grau de orientação preferencial, e que a alocação pelo método de *backload* praticamente elimina a orientação preferencial. Os resultados obtidos pelo método de Rietveld foram usados para o cálculo de uma composição química teórica, que foi comparada com a análise química medida. Foram obtidos resultados para as três amostras estudadas, mas como todas seguiram a mesma tendência de resultados, a Figura 5 apresenta os dados apenas da amostra 72, onde podemos observar que as amostras não cominuídas apresentaram melhores

resultados ( $R^2=0,9978$ ), seguidas das amostras cominuídas por 20 minutos ( $R^2=0,9829$ ) e, por último, as amostras cominuídas por 20 minutos e carregadas por *backload* no porta-amostra ( $R^2=0,9664$ ).

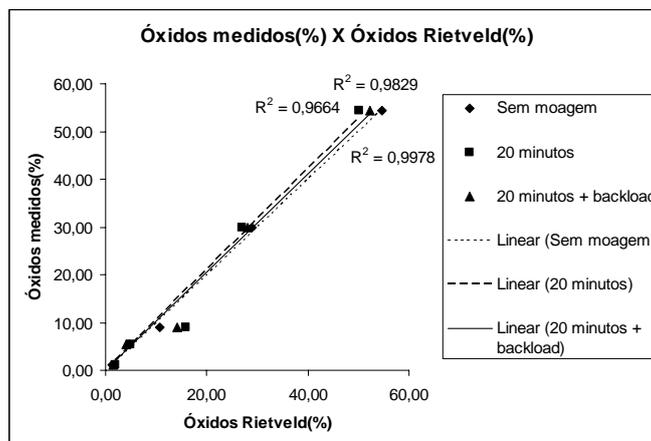


Figura 5. Gráfico comparando valores de óxidos obtidos por Rietveld com o medido pela fluorescência de raios-X. Cada ponto de cada seqüência corresponde a um composto ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  e P.F.).

#### 4. Conclusões

A partir das análises granulométricas e de parâmetros que dizem respeito à orientação preferencial e cristalinidade da amostra de dolomita, foi decidido um tempo de 20 minutos de residência no *McCrone Micronizing Mill*<sup>®</sup>. Aos 25 minutos nota-se a formação duma população de partículas com tamanho de 0,4 a 0,5  $\mu m$ , atribuídas a material amorfo, e após 30 minutos ocorre um significativo aumento de tamanho de partículas, tentativamente associada à formação de material amorfo com composição diferente da original, e, portanto com propriedades ópticas diferentes.

Os resultados obtidos nas análises das amostras binárias de calcita e dolomita mostraram um enorme avanço na qualidade dos resultados com o detector sensível à posição e moagem adequada, com valores de  $R^2$  de 0,9986 para a calcita e 0,9996 para a dolomita.

A desorientação nas amostras de bauxita da fase gibbsita mostrou-se quase completa com a moagem de 20 minutos mais o carregamento por *backload*, porém os teores de óxidos calculados a partir das quantificações por Rietveld mostraram uma diminuição do teor de  $Al_2O_3$ , efeito também observado na amostra apenas moída por 20 minutos. Este efeito pode estar associado à perda de cristalinidade da gibbsita (Figura 4), já que os teores de caolinita, outro mineral contendo  $Al_2O_3$ , se mantém estáveis, constantes nos três grupos de análises. Um novo estudo, definindo o tempo ideal de moagem especificamente de bauxitas, torna-se necessário, assim como a análise de opções além da água para o meio da cominuição. Além disso, métodos alternativos ou complementares de desorientação, como o *spray-dryer* de Hillier (1999) por exemplo, podem ser testados.

## 5. Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Reiner Neumann pelo tempo utilizado na minha orientação e pelos conhecimentos transmitidos, ao CETEM pela infra-estrutura disponibilizada para a realização do trabalho, aos amigos do SCT, pelo apoio constante, e à CNPQ pela bolsa concedida.

## 6. Referências bibliográficas

BISH, D.L.; REYNOLDS, R.C. Sample Preparation for X-ray Diffraction Data. In: BISH, D.L.; POST, J.E. (Eds). *Modern Powder Diffraction*. 1 ed. Washington, D.C., USA: Mineralogical Society of America, 1989, p.73-100.

BLOSS, F.D.; FRENZEL, G.; ROBINSON, P.D. Reducing preferred orientation in diffractometer samples. *American Mineralogist*, v.52, p.1243-1247, 1967.

BLOUNT, A.M.; VASSILIOU, A.H. A new method of reducing preferred orientation in diffractometer samples. *American Mineralogist*, v.64, p.922-924, 1979.

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)**. CETEM. Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: < [http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie\\_anais\\_XV\\_jic\\_2007/Leandro\\_Bravo.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XV_jic_2007/Leandro_Bravo.pdf) > Acesso em: 2 jun. 2008.

BRINDLEY, G.W. The Effect of Particle Size and Microabsorption on Diffracted Powder Line Intensities. *Philosophical Magazine*, v.26, p.347-369, 1945.

DOLLASE, W.A. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: Application of the March model. *Journal of Applied Crystallography*, v.19, p.267-272, 1986.

ENGELHARDT, W. von. The possibility of quantitative analysis of clays with x-rays. *Zeit. Krist.*, v.106, p.430-459, 1955.

HILLIER, S. Use of an air brush to spray dry samples for X-ray powder diffraction. *Clay Minerals*, v.34, p.127-135, 1999.

ICDD, International Centre for Diffraction Data. PDF-2 dataset, 2006.

MITCHELL, L.D.; WHITFIELD, P.S.; BEAUDOIN, J.J. **The Effects of particle statistics on quantitative Rietveld analysis of cement**. IRC. Ottawa, Jul. 2007. Disponível em: < <http://irc.nrc-cnrc.gc.ca/pubs/fulltext/nrcc50078/nrcc50078.pdf> > Acesso em: 2 jun. 2008.

NISKAKEN, E. Reduction of orientation effects in the quantitative X-ray diffraction analysis of kaolin minerals. *American Mineralogist*, v.49, p.705-714, 1964.

RIETVELD, H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta. Cryst.*, v.22, p.151-152, 1967.