

Quantificação de fases minerais e de amorfos por difração de raios X, método de refinamento de espectro multifásico total (método de Rietveld)

Leandro Bravo Ferreira da Costa
Bolsista de Iniciação Científica, Geologia, UFRJ

Reiner Neumann
Orientador, Geólogo, D. Sc.

Resumo

A quantificação de minerais é parte, além de fundamental, problemática no processo de caracterização mineralógica de um minério, pois os métodos convencionais de quantificação são trabalhosos e, quase sempre, imprecisos. Utilizando-se do espectro de difração de raios X (DRX) e das informações cristalográficas dos minerais presentes no mesmo, o método de Rietveld se apresenta como uma maneira rápida e relativamente simples de quantificação de fases em um minério, sendo inclusive o único método capaz de quantificar material amorfo. Este trabalho visa transpor a aplicação do método de Rietveld para uma rotina laboratorial, obtendo resultados confiáveis. Análises em amostras sintéticas e reais foram realizadas, determinando a confiabilidade do método e um protocolo de análises a ser seguido. O método apresentou limites na quantificação de fases sem arquivos cristalográficos precisos disponíveis, e na aplicação em rotina devido às contagens relativamente baixas obtidas na configuração disponível e com tempos de aquisição factíveis.

1. Introdução

A quantificação de fases minerais é parte crucial na caracterização tecnológica de minérios, rejeitos e concentrados, para orientação de processos de concentração, como diagnóstico em auditoria de processos, para avaliação de reatividade em amostras potencialmente poluidoras e na definição da viabilidade de aplicações de maior valor agregado de produtos minerais. A quantificação de fases é também potencialmente complexa, dependendo fortemente da mineralogia da amostra e dos recursos analíticos disponíveis, além de passível de erros consideráveis (Neumann, Schneider & Alcover Neto, 2004).

Diversos são os métodos de quantificação: análise modal por microscopia ótica de luz transmitida e/ou refletida, cálculos estequiométricos a partir de dados de análises químicas e/ou térmicas (TGA), análise de imagens, entre outros. O primeiro método pode se mostrar falho em relação à representatividade da amostra analisada, além de requerer tempo e perícia considerável por parte do operador, e cuidados especiais na preparação da amostras. Os cálculos estequiométricos requerem número de fases minerais que compartilham determinado elemento inferior ao número de elementos analisados, ou não-superposição dos eventos de perda de massa, nos cálculos baseados em dados de TGA. Em geral a composição complexa dos minérios impede o uso destes métodos. A análise de imagens vem ganhando espaço nos últimos anos, com o advento de análises multiespectrais e

capacidade de processamento de grandes quantidades de dados, mas exige preparação prévia cuidadosa da amostra, o que consome tempo.

A difração de raios X é utilizada há mais de 40 anos como ferramenta de quantificação de fases. Entre os métodos baseados em difração de raios X, o método de Rietveld merece destaque. O método de Rietveld, ou método do espectro multifásico total, utiliza informações cristalográficas dos minerais presentes na amostra para o cálculo de um espectro de DRX sintético, que é comparado ao espectro observado do minério em questão, tendo sua diferença minimizada por cálculos nos quais os parâmetros que descrevem uma estrutura cristaloquímica são usados como variáveis. A elaboração de um protocolo rígido de refinamento com o intuito de otimizar o método e se obter valores confiáveis como resultado final é o principal objetivo desse trabalho, deflagrado com a recente aquisição de um novo difratômetro D4 Endeavour e de um software de nova geração, o TOPAS R, baseado na rotina de parâmetros fundamentais (Kern & Coelho, 1998) de refinamento por Rietveld, ambos da Bruker-AXS.

2. Materiais e Métodos

O método de Rietveld baseia-se na simulação de um espectro digital de DRX a partir dos dados cristaloquímicos da totalidade das fases cristalinas contidas na amostra. Este espectro calculado é então subtraído do espectro observado, sendo a diferença entre os dois minimizada através da adequação nos parâmetros da estrutura cristalinas dos minerais e nas funções que descrevem o formato dos picos. O software utilizado neste trabalho baseia-se em parâmetros fundamentais, um avanço em relação ao método tradicional de mínimos quadrados.

A base matemática do método é descrita na Equação 1:

$$Y_i = \sum_p \left[S_p \sum_k \left[L_k P_k H_k |F_k|^2 G(\Delta\Theta_{ik}) PO_k \right] \right] + y_{bi} \quad (1)$$

Onde a intensidade calculada para cada ponto do espectro (Y_i) é a soma da intensidade do *background* com todas as reflexões de Bragg (k) para as fases p . As variáveis nesta equação S_p , L_k , P_k , H_k , F_k , $G(\Delta\Theta_{ik})$, PO_k e Y_{bi} correspondem, respectivamente, ao fator de escala, fator de Lorentz, fator de polarização, fator de multiplicidade, fator estrutural, função de perfil da reflexão, função de orientação preferencial e *background* refinado. Os valores de fator de escala obtidos são então utilizados na Equação 2, determinando assim a quantidade dos minerais.

$$X_p = \frac{S_p \rho_p V_p^2}{\sum_j S_j \rho_j V_j^2} \quad (2)$$

Onde X_p é a fração do mineral em massa, ρ é a densidade, V o volume celular e j o número de fases. Para maiores detalhes sobre a base matemática do método aconselha-se a consulta do livro editado por Young, (1993).

Amostras de calcita (CaCO_3), estocada no CETEM na forma de cristais romboédricos perfeitos de até 100 mm e dolomita [$(\text{Ca},\text{Mg})_2\text{CO}_3$], cedida pela Magnesita S.A., foram utilizadas para a confecção de amostras sintéticas com teor de minerais conhecido. As amostras foram escolhidas para acreditar um método de quantificação destas fases em amostras reais de processo. Foram estudadas duas séries de amostras: dolomita e misturas de calcita e dolomita. A primeira foi utilizada para se obter uma relação entre tempo de moagem, granulometria e espectros de DRX que, uma vez que em amostras com granulometria suficientemente fina (classicamente abaixo de 5 μm), efeitos como orientação preferencial e microabsorção (Brindley, 1945) são parcialmente eliminados (Bish & Reynolds, 1989). A moagem foi efetuada em o moinho planetário Pulverisette 6 da Fritsch, com jarro e 24 bolas ($\phi = 10$ mm) de ágata, e tempo de residência de 15, 25, 35, 45 e 55 minutos, divididos em ciclos de 5 minutos com intervalos de 5 minutos entre cada ciclo, a 350 rpm. A distribuição de tamanho de partículas de todos os produtos foi analisada por espalhamento de luz, em equipamento Mastersizer 2000 da Malvern, dispersa em água e tempo de agitação de 30 minutos, utilizando-se 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. A dolomita moída por diferentes tempos foi analisada em difratômetro Bruker-AXS D4 Endeavour, tubo de Co operado a 40 kV e 35 mA, com 2θ variando de 25° a 75° , passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 5 s/passos, a fim de se avaliar diminuição de efeitos de orientação preferencial e a ocorrência de alargamento de picos, indicativo de sobremoagem da amostra. A amostra foi alocada no porta-amostra pelo modo convencional, preenchimento frontal com acabamento realizado com uma lâmina de vidro prensando o material.

As amostras binárias de calcita e dolomita foram utilizadas para aferir a precisão do método, além de definir o protocolo de refinamento a ser usado no TOPAS. Foram preparadas cinco amostras binárias de calcita e dolomita, contendo 10, 25, 50, 75 e 90% de calcita. O preparo envolveu pesagem dos minerais totalizando 4 gramas, moagem em grau de ágata por cinco minutos, seguido de nova moagem da amostra por cinco minutos utilizando álcool para melhor homogeneização. Foram adquiridos espectros de DRX com 2θ variando de 25° a 110° e tempo de contagem de 6 s/passos, mantidas as demais condições. Os espectros digitais foram então inseridos no programa de refinamento e quantificados.

Foram também analisadas produtos de ensaios flotação de minérios fosfáticos saprolíticos, nomeadas de FP-1 até FP-6. As análises quantitativas foram obtidas pelo método de Rietveld e por estequiometria a partir de análises químicas. A composição dos minerais foi obtida por análises de microsonda eletrônica na UnB, utilizando-se a média de aproximadamente 100 análises para cada mineral. De cada uma das amostras, misturou-se 1 g com 1 g de fluorita (CaF_2) PA da Vetec, que foram moídos por 10 minutos em um grau de ágata (5 minutos adicionando-se álcool). Optou-se por usar fluorita para padrão interno, pela sua elevada simetria, boa cristalinidade, e disponibilidade. A adição de quantidades conhecidas de padrão interno numa amostra desconhecida permite o cálculo de amorfos (Walenta & Füllmann, 2004). Também foram realizados espectros quantitativos nas amostras sem padrão, cominuídas por 5 minutos com grau e pistilo de ágata. Com isto foi possível a comparação dos resultados utilizando, ou não, o padrão interno. Os espectros para fins quantitativos foram adquiridos de 5° a 95° 2θ e tempo de contagem de 6 s/passos, mantidas as demais condições. Estes

espectros foram refinados no *software* TOPAS R, comparando-se os resultados da quantificação por estequiometria com os provenientes do método de Rietveld, a fim de verificar sua coerência.

3. Resultados

A moagem da dolomita produziu uma redução de tamanho de partícula a partir de 15 minutos de moagem, mas teve pouco efeito com tempos mais extensos (Figura 1).

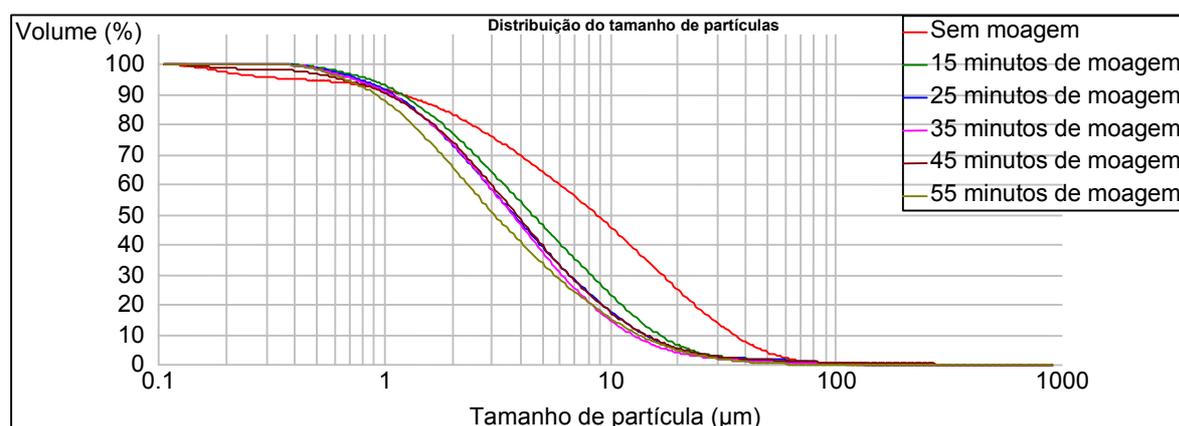


Figura 1. Distribuição de tamanho de partículas para as amostras de dolomita, migrando pra tamanhos menores com o aumento do tempo de moagem.

Os espectros de DRX, no entanto, não mostraram nenhuma redução significativa na orientação preferencial; a diferença entre os picos mais intensos sujeito e não sujeito à orientação preferencial é, idealmente, de 73,47% na dolomita. Nos espectros analisados esta diferença ficou entre 84,21% e 87,51%. Houve um efeito de perda de cristalinidade por sobremoagem, com o valor de FWHM (largura à meia altura) do pico correspondente ao plano (1 1 -3) variando de 0,230° a 0,273° com o aumento do tempo de moagem.

Nas amostras de calcita e dolomita foram refinados os seguintes parâmetros para cada fase: parâmetros de cela unitária, tamanho do cristalito (Lorentziano) e orientação preferencial (March-Dollase). Para melhor descrever a fase calcita foi inserida uma fase extra, a calcita magnesiana, que teve os mesmos parâmetros refinados. Nas condições instrumentais foram refinados o fator área da última linha do perfil de emissão do equipamento, que descreve a contribuição da radiação $\text{CoK}\beta$, background utilizando polinômio de Chebychev de sexta ordem, erro do zero do goniômetro, e microabsorção. Foram utilizados nos refinamentos valores fixos de raio do goniômetro (200,5 mm), fenda do detector de 0,2 mm, fator de polarização de Lorentz (0 para difratômetro sem monocromador), além de posições atômicas, ocupação e fatores de temperatura na calcita e na dolomita. Este modelo de refinamento foi extrapolado a todas as quantificações posteriores, incluindo-se, quando pertinente, outras fases presentes nas amostras. A Tabela 1 justapõe os resultados da quantificação por Rietveld aos valores nominais.

Tabela 1. Comparação entre teores nominais, calculados por TGA e por Rietveld (% da massa).

Amostra	Fase	Nominal	Rietveld
CD-1	Calcita	50,01	45,33
	Dolomita	49,99	54,67
CD-2	Calcita	74,84	73,86
	Dolomita	25,16	26,14
CD-3	Calcita	24,98	21
	Dolomita	75,02	79
CD-4	Calcita	90,01	89,35
	Dolomita	9,99	10,65
CD-5	Calcita	14,31	11,91
	Dolomita	85,69	88,09

A Figura 2 compara os resultados graficamente, e as linhas de tendência demonstram a precisão do método.

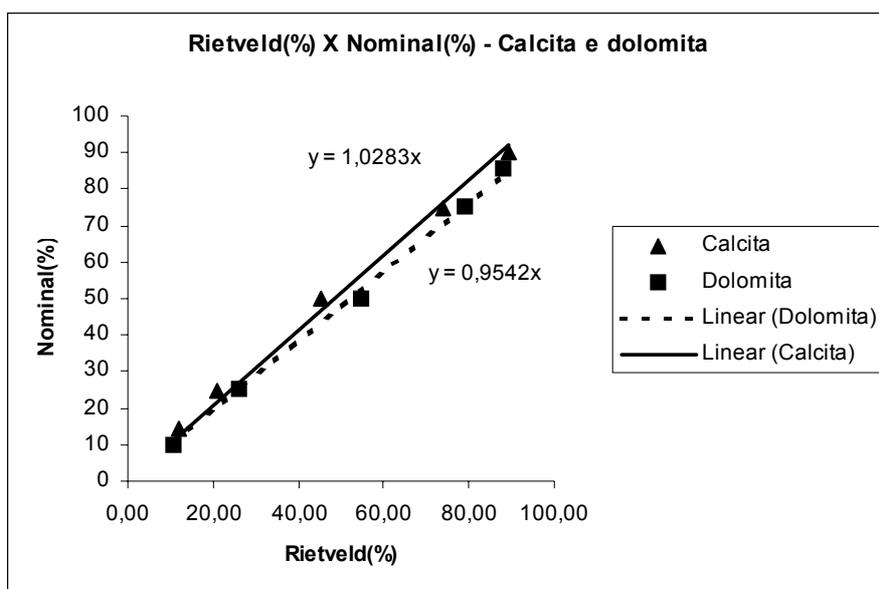


Figura 2. Gráfico com linha de tendência comparando os resultados obtidos com Rietveld e o nominal.

Nas amostras reais de minério fosfático saprolítico, foram utilizadas nos refinamentos as seguintes fases: calcita, calcita magnesiana, dolomita, vermiculita, anatásio, hematita, ilmenita, perovskita, fluorita (padrão interno), ferroactinolita, quartzo, hidróxi-apatita e fluorapatita. Nas 9 primeiras fases foram refinados parâmetros de célula, tamanho do cristalito (Lorentziano) e orientação preferencial (March-Dollase, menos para quartzo e perovskita). Na hidróxiapatita e na fluorapatita foram refinadas as posições atômicas, sendo a orientação preferencial corrigida raras vezes utilizando o modelo de harmônicos esféricos de sexta ordem. A Tabela 2 compara os resultados obtidos pelo TOPAS com os resultados da FRX. Para as amostras com teor de amorfo muito baixo

foram consideradas as análises nos espectros sem o padrão interno, enquanto que nas amostras com teor de amorfo considerável os resultados ilustrados são provenientes dos espectros com o padrão interno.

Tabela 2. Comparação entre os resultados obtidos para a fase apatita pelo método de Rietveld com os métodos alternativos.

Amostra	FRX (%)	Rietveld (%)
Fosf-1	30,41	30,83
Fosf-2	35,94	18,61
Fosf-3	48,87	29,9
Fosf-4	10,14	11,86
Fosf-5	56,74	37,85
Fosf-6	7,23	32,79

4. Conclusões

A moagem com o moinho Pulverisette 6 mostrou-se limitada para redução da distribuição de tamanho de partícula, ineficaz para a correção da orientação preferencial da amostra, além de ter sido observada uma leve perda de cristalinidade. Eventualmente a adição de um líquido refrigerante (álcool, acetona) à moagem inibiria amorfização e transformações de fases, mas por serem inflamáveis não é recomendado fazê-lo. É possível também que alguma sílica amorfa da ágata do jarro e das bolas do moinho tenha contaminado a amostra, apesar da dureza muito inferior dos carbonatos. O efeito final é que a moagem manual com almofariz e pistilo de ágata gera partículas com aproximadamente o mesmo tamanho, permite a adição de líquido refrigerante, não contamina a amostra e é infinitamente mais simples e rápida no que diz respeito à limpeza.

A precisão do método nas amostras binárias de calcita e dolomita é elevada, entre 95% (dolomita) e 97% (calcita). Várias dificuldades afetam as análises das amostras de minério fosfático. A mineralogia é muito complexa, em especial a da apatita. Não foram encontrados arquivos cristalográficos que descrevessem com precisão as variedades de apatita encontradas no minério, sendo caracterizadas por análises de MEV-EDS e microsonda como sendo uma carbonato-hidroxi-fluorapatita contendo teores variáveis de Ce, Sr e Cl. Nos refinamentos foi usado um arquivo de hidroxiapatita e outro de fluorapatita, mas os resultados de algumas amostras são ruins.

Infere-se que o maior problema para as análises é a baixa contagem aferida em todos os espectros. Apesar de tempos de acumulação de contagens de até 6 s/passos, implicando num tempo de aquisição de um único espectro de difração de sete horas, raramente foram obtidas 20 mil contagens. O fator contagem controla, junto com a qualidade dos arquivos cristalográficos, os índices de qualidade de refinamento (R_{wp} , R_b , R_{exp}) descritos por Will (2005) e Young (1993).

Por outro lado, o protocolo de análises quantitativas por Rietveld foi elaborado, consistindo em moagem manual da amostra por 5 minutos, espectro quantitativo da amostra, mistura com um valor conhecido de padrão interno, nova moagem por 5 minutos utilizando álcool para uma boa homogeneização e, por fim, espectro quantitativo da amostra adicionada o padrão.

5. Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao meu orientador Reiner Neumann, por toda a atenção dada e pelos conhecimentos geológicos e tecnológicos passados, e Alan Coelho, por me ajudar em questões importantes quanto ao funcionamento do TOPAS R. Ao CETEM, em especial o SCT, Setor de Caracterização Tecnológica, por prover uma atmosfera sempre favorável ao desenvolvimento do trabalho, e ao 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.

BRINDLEY, G.W. The Effect of Particle Size and Microabsorption on Diffracted Powder Line Intensities.

Philosophical Magazine, v.26, p.347-369, 1945.

KERN, A.A.; COELHO, A.A. A New Fundamental Parameters Approach in Profile Analysis of Powder Data. In: SENGUPTA, S.P. et. al. (Eds). Workshop Powder Diffraction (ISPD 98). 1 ed. New Delhi, India: Allied Publishers Ltda., 1998, p.144-151.

NEUMANN, R.; SCHNEIDER, C.L.; ALCOVER-NETO, A. Caracterização Tecnológica de Minérios. In: LUZ, A.B. et al. (Eds). Tratamento de Minérios. 4 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2004, p.55-112.

WALENTA, G.; FÜLLMANN, T. Advances in Quantitative XRD Analysis for Clinker, Cements, and Cementitious Additions. In: HUANG, T. et al (Eds). Advances In X-ray Analysis. 1 ed. Denver, CO, USA: Springer, 2004, p.287-296.

WILL, G. **Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method**. 1 ed. Stürtz, Würzburg: Springer, 2005. 224p.

YOUNG, R.A. **The Rietveld Method**. 1 ed. New York, USA: Oxford University Press, 1993. 298p.