SIMONE PATRÍCIA ARANHA DA PAZ

**DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE MÉTODOS DE CONTROLE
DE QUALIDADE E DE PROCESSO DE BENEFICIAMENTO PARA
BAUXITAS GIBBSÍTICAS TIPO-PARAGOMINAS**

São Paulo
2016

SIMONE PATRÍCIA ARANHA DA PAZ

**Desenvolvimento e otimização de métodos de controle de
qualidade e de processo de beneficiamento para bauxitas
gibbsíticas tipo-Paragominas**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências

São Paulo
2016

SIMONE PATRÍCIA ARANHA DA PAZ

**Desenvolvimento e otimização de métodos de controle de
qualidade e de processo de beneficiamento para bauxitas
gibbsíticas tipo-Paragominas**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Mineral

Orientador: Prof. Livre-Docente
Henrique Kahn

São Paulo
2016

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Paz, Simone Patrícia Aranha

Desenvolvimento e otimização de métodos de controle de qualidade e de processo de beneficiamento para bauxitas gibbsíticas tipo-Paragominas / S. P. A. Paz -- versão corr. -- São Paulo, 2016.
202 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo.

1.Métodos de controle na indústria de bauxita 2.Mineralogia de processo I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo II.t.

Dedico este trabalho a Cleonice Aranha e a Rômulo Angélica. Ela, quem me deu à luz, me ensinou a ler e escrever e a gostar de matemática. Ele, com quem há nove anos compartilho ideias científicas, políticas, filosóficas, e também sonhos.

Cícero Paz (*In memoriam*)

AGRADECIMENTOS

Ninguém consegue voos altos sem ajuda terrena e divina. Por isso, a minha gratidão as ajudas recebidas na construção dessa obra científica jamais serão esquecidas. Reservo esse momento para agradecer a todos que direta ou indiretamente me ajudaram nesse trabalho.

A Deus, por me trazer conforto emocional e “respostas” às perguntas enigmáticas quando o supliquei nos momentos mais incertos dessa caminhada.

As minhas *ladies*, que tanto amo e, que tiveram que me dividir com o estudo: Cleonice (mãe), Patrícia (irmã) e Laís (sobrinha).

Ao meu amado esposo Rômulo Angélica pelo incansável apoio na conquista de mais uma das minhas aspirações científicas.

Ao meu orientador Prof. Dr. Henrique Kahn pela confiança, pelas trocas de saber e pelo apoio em todos os momentos que precisei.

Ao Prof. Dr. Thomas Scheller pela sua genialidade, pela incansável disposição em ajudar, pelo software FULL e pelos ensinamentos.

A Profa. Dra. e amiga Carina Ulsen pelo acolhimento nas minhas primeiras estadas em São Paulo. Acolheu-me em seu seio familiar, o que jamais esquecerei; e pela disponibilidade que sempre se colocou para o que eu precisasse.

Aos amigos de São Paulo Sheila Schuindt, João de Sá e Ademar de Sá, com quem pude contar várias vezes.

Aos amigos e colaboradores dos laboratórios LCT-USP e LCM-UFPA pelas análises e companheirismo.

As preciosas ajudas dos alunos Pedro Torres, Bruna Sena, Caio Melo, Bruna Miraya, Rafael e Matheus.

Ao Dr. Eliomar Ferreira pelas amostras de bauxita e pela atenção que sempre foi me dada desde 2010, na primeira visita ao CDM-Vale. Agradeço também seu enorme esforço no processo de doação dos equipamentos de digestão de bauxita da Vale para a UFPA.

A Hydro Paragominas, nas pessoas de Cleberson Carvalho, Mário Fernando e Alexandre Diniz pelo grande e indispensável apoio laboratorial em parte da execução desse trabalho.

Aos amigos do Instituto de Geociências da UFPA, em especial a Cleida Freitas e ao Natalino Siqueira.

Aos colegas do Campus de Ananindeua da UFPA, que apoiaram meu afastamento para dedicação integral no fechamento desse trabalho.

Aos colegas do Campus de Marabá da UFPA, que me apoiaram no início das atividades do doutorado em 2012.

Aos professores e colegas do PPGEMin-EPUSP.

Aos servidores administrativos e da biblioteca do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo-EPUSP.

A CAPES, pela bolsa de doutorado no período que estive em São Paulo.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro, através do projeto de pesquisa apoiado pelo Edital MCT/CT-Mineral/VALE/CNPq Nº 12/2009, Processo 550.297/2010-3); e a FAPESPA (Fundação Amazônia de Amparo a Estudos e Pesquisas), Edital 01/2010, ICAAF No 027/2011.

Extrapolações são sempre perigosas,
enquanto otimizações podem ser
necessárias.

(Simone Paz)

RESUMO

Desde a prospecção do minério bauxita, passando pelo seu beneficiamento até a sua entrada no processo Bayer, tem-se como principais índices de qualidade e de processo os parâmetros químicos: alumina aproveitável ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$) e sílica reativa (SiO_2Re), determinados segundo um procedimento que simula a digestão Bayer em escala de laboratório. Uma grande inovação para a indústria da bauxita seria fazer o controle por parâmetros mineralógicos, % gibbsita e % caulinita, via difratometria de raios X, intenção buscada nesse trabalho pela proposta de um método combinado Rietveld–Le Bail–Padrão Interno, cujos resultados são bem promissores para bauxitas gibbsíticas tipo-Paragominas, matriz para qual foi desenvolvido. Tal combinação não só melhorou a qualidade da quantificação de gibbsita e caulinita, como diminuiu o peso de cálculo tornando o procedimento mais prático e rápido. A alta correlação ($r^2=0,99$) entre os resultados mineralógicos pelo método combinado e os resultados químicos pelo método tradicional, os deixam em igual escolha, pois foram iguais estatisticamente. No entanto, ressalta-se que o método tradicional subestima o valor de caulinita pela conversão da SiO_2Re , enquanto o método combinado se aproxima mais do valor verdadeiro. Obter um resultado pelo método combinado mostrou ser mais prático e rápido que pelo método tradicional. Enquanto o tempo total estimado pelo combinado é < 3 h, pelo tradicional é de no mínimo 6 h. Como proposta de validação do método combinado, um segundo foi desenvolvido para quantificação de Al-goethita por DSC, o qual mostrou boa precisão. E muito embora o uso da técnica no controle industrial seja pouco provável por questões de praticidade e tempo de análise, usá-la na validação de antigos e novos métodos de quantificação mineralógica de bauxitas pode ser muito útil. A ordem crescente de substituição de Fe por Al pretendida pelas sínteses planejadas (7 variedades) foi confirmada pelos resultados de DRX, FRX, DSC e MEV, e assim um pequeno banco de dados de entalpias padrão de desidroxilação de Al-goethitas foi estabelecido. A produção de padrões complexos, misturas de variedades goethíticas, é tão importante quanto produzir uma só goethita, pois tais misturas são termodinamicamente comuns na natureza e, portanto, comuns em bauxitas. Após uma identificação clara da limitação do método tradicional para estimar caulinita pela conversão de SiO_2Re em bauxitas tipo-Paragominas, um estudo de otimização do

método Alcan foi realizado com base em um planejamento fatorial completo 2^3 . As variáveis escolhidas foram temperatura, concentração cáustica e tempo para duas situações: bauxita com baixa SiO_2Re e bauxita com alta SiO_2Re . A temperatura foi a variável mais importante, apresentando um efeito positivo sobre a quantidade de SiO_2Re , uma vez que o aumento na temperatura aumentou a taxa de conversão completa de caulinita em sodalita. Modelos empíricos de 1ª ordem foram apropriadamente obtidos para predição da quantidade de SiO_2Re como função da temperatura, concentração cáustica e tempo, os quais responderam com as seguintes condições ótimas: (1) *sem presença significativa de quartzo* - temperatura de 180 °C, concentração cáustica de 10 % com tempo de 60 min para baixa SiO_2Re e 25 min para alta SiO_2Re , e (2) *com presença significativa de quartzo* - temperatura de 150 °C, concentração cáustica de 20 % e tempo de 60 min, para ambas as situações estudadas.

Palavras-chave: DRX. Caulinita. Método de Rietveld. Método de Le Bail. Método do Padrão Interno. DSC. Sílica reativa. Método Alcan. DOE fatorial completo. Modelagem e otimização por análise de regressão.

ABSTRACT

In the bauxite industry – exploration, beneficiation and refinery – two main chemical parameters are used for the quality control: available alumina (AvAl_2O_3) and reactive silica (RxSiO_2). They are determined by a procedure that simulates the Bayer process in laboratory scale. A great innovation for this industry would be to make this control by mineralogical parameters, i.e., the % of gibbsite and % of kaolinite via Powder X-ray Diffraction Analysis. This is one of the main purposes of this work by means of a combined Rietveld–Le Bail–Internal Standard Method, whose results were very promising for the Paragominas-type bauxites. This combination not only improved the quality of gibbsite and kaolinite quantification, as decreased computer processing time, making it a more convenient and fast procedure. The high correlation ($r^2=0.99$) between the mineralogical results from the combined method and chemical results by the traditional method, leave them the same choice, as they were statistically equal. However, it is noteworthy that the traditional method underestimates the kaolinite value obtained from the conversion of RxSiO_2 , while the combined method is closer to the true value. Obtaining a result by the combined method proved to be more convenient and faster (< 3 hours) than the traditional method (at least 6 hours). As a validation for the proposed combined method, a second method was developed to quantify Al-goethite by DSC, which showed good accuracy. Although the use of DSC technique in industrial control is unlikely for practical reasons and analysis time, its use can be very helpful in the validation of old and new methods for the mineralogical quantification of bauxites. XRD, XRF, DSC and SEM results confirmed the increasing order of Al for Fe replacement intended for the planned synthesis (7 types). Thus, a small database of standard enthalpies of Al-goethites dehydroxylation was built. The production of standards of goethites mixtures is as important as producing a single goethite standard, because these are thermodynamically common in nature and thus bauxites with complex mixtures of goethites are also common. After clearly identifying the limitations of the traditional method to estimate kaolinite from the conversion of RxSiO_2 in the Paragominas-type bauxites, an optimization study of the Alcan method was carried out based on a 2^3 full factorial design. The chosen variables were temperature, caustic concentration and time, for two main situations: bauxite with low RxSiO_2 and bauxite with high

RxSiO₂. The temperature was the most important variable, with a positive effect on the amount of RxSiO₂, since the increase in temperature increased the rate of full kaolinite to sodalite conversion. First-order empirical models were properly obtained to predict the amount of RxSiO₂ as a function of temperature, caustic concentration and time, which responded to the following optimal conditions: (1) without significant amount of quartz – 180 °C, NaOH 10 % and 60 min for low RxSiO₂ and 25 min for high SiO₂Re, and (2) with significant amount of quartz – 150 °C, NaOH 20 % and 60 min for both situations.

Keywords: XRD. Kaolinite. Rietveld Method. Le Bail Method. Internal Standard Method. DSC. Reactive Silica. Alcan Method. DOE Full Factorial. Modeling and Optimization by Regression Analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Mapa de localização dos principais platôs de bauxita de Paragominas.	39
Figura 3.2 – Estruturação de um perfil laterítico-bauxítico típico da região de Paragominas	40
Figura 3.3 – Fluxograma do processo Bayer	43
Figura 3.4 – β -cavidade ou cavidade sodalita (esquerda) e estrutura sodalita (direita)	51
Figura 3.5 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura de sodalita: aglomerados esféricos (esquerda) e detalhe da aglomeração de finas pastilhas hexagonais (direta)	51
Figura 3.6 – Equipamentos <i>drum scrubber</i>	54
Figura 3.7 – Equipamento Haver Hydro-Clean.....	55
Figura 3.8 – (a) difração do cristal rotacionado através do ângulo Bragg. (b) intensidade integrada (também chamada intensidade espalhada ou difratada).....	59
Figura 3.9 – Representação do vetor fator de estrutura.....	59
Figura 3.10 – Mapa da distribuição da densidade de elétrons da calcita para uma seção perpendicular ao “c” da cela unitária.....	61
Figura 3.11 – Projeção unidimensional da estrutura da caulinita na direção do eixo “c” com 5 reflexões basais (curva verde) e 8 reflexões basais (curva vermelha)	62
Figura 3.12 – Ficha nº 15 da tabela internacional de cristalografia	63
Figura 3.13 – Fator de espalhamento atômico vs $\sin\theta/\lambda$ para o neônio	64
Figura 3. 14 – Representação da estrutura cristalina da caulinita com base na síntese de Fourier e na somatória de todos os átomos da cela unitária	65
Figura 3. 15 – Gráfico 2θ vs Intensidade (contagem dos raios X difratados)	66
Figura 3.16 – (a) Relação do retículo recíproco com a esfera de reflexão (somente uma porção das camadas é mostrada). (b) Ilustração de um retículo recíproco bidimensional (a^*, b^*) e sua projeção unidimensional no eixo $1/d$	66

Figura 3.17 – Representação fenomenológica do perfil de emissão CuK α para 4 Lorentzianos, em que os picos K α_1 e K α_2 são representados pela soma de 2 Lorentzianos.....	68
Figura 3.18 – As três contribuições (K α_1 , K α_2 e satélite K α) no perfil da emissão para o Cu, com destaque a longa cauda que atinge um comprimento de $\sim 90 \times \text{FWHM}$ da contribuição K α_1 . Reflexão 400 de um monocristal de silício cortado	69
Figura 3.19 – Ajuste da reflexão 331 do CeO ₂ entorno de 76,7 °2 θ com uma função soma de 5 Lorentzianos, usando um difratômetro de feixe divergente modelo D8 ADVANCE da Bruker	69
Figura 3.20 – Perfil de emissão CuK α para a reflexão 400 de um monocristal de silício cortado: sem filtragem, com filtro Ni K β e com monocromador de grafite	70
Figura 3.21 – Espectro CuK α monocromatizado com cristal de Ge 111 com a intensidade apresentada na escala linear (a) e logarítmica (b)	72
Figura 3.22 – Função aberração do efeito da transparência da amostra	73
Figura 3.23 – Função alargamento por tamanho (Função Voigt com predominância do caráter Lorentziano)	74
Figura 3.24 – Função alargamento por deformação (Função Voigt com predominância do caráter Gaussiano)	74
Figura 3.25 – Janela principal da interface FULL	87
Figura 3.26 – Janela para uma fase específica.....	88
Figura 4.1 – Esquema do desenvolvimento da presente tese.....	91
Figura 4.2 – Fluxograma do fracionamento da bauxita Paragominas	96
Figura 4.3 – Imagens das montagens <i>back-loading</i> (esquerda) e <i>side-loading</i> (direita)	100
Figura 5.1 – Difratoograma de raios X observado de uma caulinita do Capim-PA (vermelho) sobreposto com as linhas de um padrão indexado (preto) (NEDER et al., 1999)	110
Figura 5.2 – Difratoograma de raios X observado de uma caulinita do Capim-PA (vermelho) sobreposto com um difratograma calculado (preto) (NEDER et al., 1999)	111

Figura 5.3 – Esquema das unidades estruturais da caulinita: camada é a unidade elementar e tactóide ou cristalito é a união de um número finito pequeno de camadas.....	111
Figura 5.4 – Arquivo <i>hkl</i> calibrado para uma caulinita amazônica gerado pelo FullProf	114
Figura 5.5 – Gráfico do Refinamento Rietveld-Le Bail da mistura binária padrão KQ8020 (78,3% caulinita e 19,8 % quartzo) e do resíduo.....	116
Figura 5.6 – Resultado da quantificação de 11 misturas binárias padrão (caulinita e quartzo) usando o modelo <i>hkl</i> calibrado para uma caulinita amazônica. A diferença entre o valor de massa padrão e o valor de massa estimado é o erro.....	119
Figura 5.7 – Gráfico do refinamento Rietveld da amostra BXPA-4 (ensaio 1, pulverização manual, Tabela 5.7): (a) reflexão 002 da gibbsita, (b) reflexão 001 da caulinita, (c) sobreposições gibbsita+caulinita e (d) Gráfico completo	129
Figura 5.8 – Gráfico do refinamento Rietveld da amostra BXPA-4 (ensaio 2, pulverização manual, Tabela 5.7) e detalhe de um efeito de orientação preferencial excessivo.....	130
Figura 5.9 – Gráfico do refinamento Rietveld da amostra BXPA-4 (ensaio 1, moinho MM200, Tabela 5.7) e detalhe do duplete na reflexão 002 da gibbsita quando há heterogeneidade no tamanho dos cristais.....	130
Figura 5.10 – Distribuição do tamanho de partículas da amostra BXPA-4 antes e depois da “pulverização-homogeneização” em moinho MM200 e manual em almofariz.....	132
Figura 5.11 – Distribuição do tamanho de partículas da amostra BXPA-4 antes e depois da “pulverização-homogeneização” manual em almofariz sem excesso e uma excessiva.....	132
Figura 5.12 – Gráfico da correlação entre % gibbsita estimada pelo método combinado Rietveld–Le Bail–Padrão Interno e por $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$	144
Figura 5.13 – Gráfico da correlação entre % caulinita estimada pelo método combinado Rietveld–Le Bail–Padrão Interno e por SiO_2Re	145
Figura 5.14 – Comparação DRX: Gth01 (amostra natural), Gth02-Gth08 (amostras sintéticas). A região destacada 29-32 °2 θ $\text{CoK}\alpha$ mostra a diminuição no d_{110} com aumento da substituição do Fe por Al	148

Figura 5.15 – Gráfico do refinamento Rietveld da amostra Gth08 e resíduo. A região destacada em alto ângulo mostra a qualidade do ajuste	150
Figura 5.16 – Gráfico do valor refinado vs % mol AlOOH: (a) d_{110} , (b) d_{130} , (c) d_{111} , (d) d_{140} , (e) a, (f) b, (g) c e (h) tamanho médio de cristalito	152
Figura 5.17 – Curvas DSC das goethitas	153
Figura 5.18 – Deconvolução dos picos endotérmicos de desidroxilação: A = área (J.g^{-1}) e P = pico ($^{\circ}\text{C}$), valores médios de duplicatas (Tabela 5.23). Amostras: (a) Gth01, (b) Gth02, (c) Gth03, (d) Gth04, (e) Gth05, (f) Gth06, (g) Gth07 e (h) Gth08	154
Figura 5.19 – Morfologia e tamanho de cristalito das Al-goethitas sintetizadas: (a) Gth02, (b) Gth04, (c) Gth06 e (d) Gth08	155
Figura 5.20 – Morfologia e tamanho de cristalito da goethita natural Gth01: (a) 500 nm e (b) 300 nm	156
Figura 5.21 – Comparação entre os valores teóricos e experimentais da percentagem de perda de OH e a melhor função ajustada para os dados experimentais	157
Figura 5.22 – Difrátogramas de raios X do resíduo insolúvel (lama vermelha) da amostra BXPA-4 antes e após dissolução ácida a $25^{\circ}\text{C}/25$ min: (a) difratogramas completos e (b) detalhe da região $23,5\text{--}30^{\circ}2\theta$	162
Figura 5.23 – Difrátogramas de raios X do resíduo insolúvel (lama vermelha) da amostra BXPA-4 antes e após dissolução ácida a $25^{\circ}\text{C}/50$ min	163
Figura 5.24 – Difrátogramas de raios X da caulinita antes e depois da solução ácida	165
Figura 5.25 – Difrátogramas de raios X da sodalita Bayer antes e depois da dissolução ácida	165
Figura 5.26 – Tempo de dissolução ácida da sodalita Bayer nas condições do método Alcan	166
Figura 5.27 – Tempo de dissolução ácida da caulinita nas condições do método Alcan (25°C) e a 95°C	166
Figura 5.28 – Distribuição de referência externa e a diferença entre as médias: (a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$ e (b) SiO_2Re (% massa)	168

Figura 5.29 – Gráficos de contorno para % SiO ₂ Re, amostra BXPA-4, Temperature vs tempo nas três condições de concentração cáustica (% m/m) estudadas: (a) 10 (%), (b) 15 (%) e (c) 20 (%)	175
Figura 5.30 – Gráfico dos resíduos de SiO ₂ Re predita pelo modelo de 1ª ordem: amostra BXPA-4.....	176
Figura 5.31 – Gráficos de contorno para % SiO ₂ Re, amostra Gbs60Kln40, Temperature vs tempo nas três condições de concentração cáustica (% m/m) estudadas: (a) 10 (%), (b) 15 (%) e (c) 20 (%)	177
Figura 5.32 – Gráfico dos resíduos de SiO ₂ Re predita pelo modelo de 1ª ordem: amostra Gbs60Kln40.....	178

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Propriedades dos minerais úteis da bauxita	33
Tabela 3.2 – Composição química típica de bauxitas lateríticas	41
Tabela 3.3 – Composição mineralógica típica de bauxitas lateríticas	42
Tabela 3.4 – Dados da distribuição da densidade de elétrons da caulinita	62
Tabela 3.5 – Parte de uma tabela de fatores de espalhamento	64
Tabela 4.1 – Minerais usados para compor as misturas padrão	92
Tabela 4.2 – Códigos e proporções minerais nas misturas padrão	92
Tabela 4.3 – Identificação dos materiais de referência CETEM e análise química certificada	93
Tabela 4.4 – Códigos das frações granulométricas da bauxita Paragominas	94
Tabela 4.5 – Códigos e proporções dos reagentes para cada Al-goethita sintetizada	95
Tabela 4.6 - Referências de modelos estruturais de partida e código ICSD	98
Tabela 4.7 – Referências de modelos estruturais de partida e código ICSD	101
Tabela 4.8 – Séries de coletas no estudo do tempo de dissolução ácida da sodalita e caulinita	107
Tabela 4.9 – Matriz experimental do planejamento fatorial 2^3 para BXPA-4: fatorial duplicado e pontos centrais	108
Tabela 4.10 – Matriz experimental do planejamento fatorial 2^3 para Gbs60Kln40: fatorial e pontos centrais	108
Tabela 5.1 – Intensidades decompostas Le Bail ($10-40^\circ 2\theta$ CuK α) e dimensões da cela unitária refinadas do modelo <i>hkl</i> calibrado para uma caulinita amazônica (triplicata: A, B e C)	115
Tabela 5.2 – Índices estatísticos de erro e fatores de escala do <i>profile fitting</i> Le Bail, modelo <i>hkl</i> calibrado para uma caulinita amazônica (Triplicata: A, B e C)	115
Tabela 5.3 – Resultado quantitativo das misturas binárias padrão KQ8020 e KQ5050, diferença entre o valor padrão e o valor estimado, e os índices estatísticos do refinamento Rietveld usando o modelo <i>hkl</i> calibrado para uma caulinita amazônica	120

Tabela 5.4 – Resultado quantitativo das misturas binárias padrão caulinita e quartzo e os índices estatísticos do Refinamento Rietveld usando o modelo <i>hkl</i> calibrado para uma caulinita amazônica.....	121
Tabela 5.5 – Composição química e mineralógica do material de referência BXPA-4 e os índices estatísticos do refinamento Rietveld usando o modelo <i>hkl</i> calibrado para uma caulinita amazônica (Tubo de Co, pulverização manual e modo <i>back-loading</i>)	122
Tabela 5.6 – Comparação dos resultados quantitativos do material de referência BXPA-4	123
Tabela 5.7 – Resultado quantitativo do material de referência BXPA-4 e os índices estatísticos do refinamento Rietveld usando o modelo <i>hkl</i> calibrado para uma caulinita amazônica (Tubo de Cu e montagem <i>back-loading</i>) para distintas condições de pulverização	125
Tabela 5.8 – Resultado quantitativo do material de referência BXPA-4 e os índices estatísticos do refinamento Rietveld usando o modelo <i>hkl</i> calibrado para uma caulinita amazônica (Tubo de Co e pulverização manual) para distintas condições de montagem no porta-amostra	125
Tabela 5.9 – Análise de variância para os resultados quantitativos do material de referência BXPA-4 comparando as 4 condições de ensaio: tubo de Cu, tubo de Co, pulverização manual (PM), moinho MM200 (M), modo <i>back-loading</i> (BL) e <i>side loading</i> (SL)	126
Tabela 5.10 – Teste t e análise de variância para os resultados quantitativos do material de referência BXPA-4 comparando pulverização manual e moinho MM200 com tubo de Cu e modo <i>back-loading</i>	127
Tabela 5.11 – Teste t e análise de variância para os resultados quantitativos do material de referência BXPA-4 comparando tubo de Cu e Co com pulverização manual e modo <i>back-loading</i>	134
Tabela 5.12 – Teste t e análise de variância para os resultados quantitativos do material de referência BXPA-4 comparando os modos <i>back-loading</i> e <i>side-loading</i> com pulverização manual e tubo de Co	135
Tabela 5.13 – Referências dos modelos estruturais de partida e código ICSD	136

Tabela 5.14 – Composição química e mineralógica do material de referência BXPA-1 e os índices estatísticos do refinamento Rietveld usando o modelo <i>hkl</i> calibrado para uma caulinita amazônica (Tubo de Co, pulverização manual e modo <i>back-loading</i>)	139
Tabela 5.15 – Comparação dos resultados quantitativos do material de referência BXPA-1	139
Tabela 5.16 – Composição química da amostra Bauxita Paragominas (BC): tal qual e frações (% massa)	142
Tabela 5.17 – Resultado quantitativo da amostra Bauxita Paragominas (BC) e os índices estatísticos do refinamento Rietveld usando o modelo <i>hkl</i> calibrado para uma caulinita amazônica. Tubo de Co, pulverização manual e modo <i>back-loading</i>	143
Tabela 5.18 – Teores médios de gibbsita por fração e % de distribuição em massa	144
Tabela 5.19 – Teores médios de caulinita por fração e % de distribuição em massa	145
Tabela 5.20 – Teores médios de hematita e outros por fração e % de distribuição em massa.....	146
Tabela 5.21 – Composição química das goethitas (% massa).....	148
Tabela 5.22 – Resultados do refinamento Rietveld para as goethitas estudadas...	151
Tabela 5.23 – Entalpia de desidroxilação (ΔH) das goethitas: $\Delta H = \sum_1^n \Delta H_n$, onde $\Delta H_n = A_n$ (área do pico “P _n ”)	157
Tabela 5.24 – Quantificação de Al-goethita na bauxita Paragominas (BC) por DSC: frações e amostra tal qual (% massa)	158
Tabela 5.25 – Entalpia de desidroxilação (ΔH) da Al-goethita: $\Delta H = \sum_1^n \Delta H_n$, onde $\Delta H_n = A_n$ (área do pico “P _n ”)	159
Tabela 5.26 – Resultado do cálculo racional consideração (1) e resíduos para a amostra bauxita Paragominas.....	160
Tabela 5.27 – Resultado do cálculo racional consideração (2) e resíduos para a amostra bauxita Paragominas.....	160
Tabela 5.28 – Resultado do método combinado Rietveld-Le Bail-Padrão Interno, DSC e resíduos para a amostra bauxita Paragominas	161

Tabela 5.29 – Resultados de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$ e SiO_2Re (% massa) para BXPA-4.....	167
Tabela 5.30 – Teste de significância para uma diferença entre as médias de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$	167
Tabela 5.31 – Teste de significância para uma diferença entre as médias de SiO_2Re	168
Tabela 5.32– Matriz experimental e repostas para BXPA-4: fatorial duplicado e pontos centrais	170
Tabela 5.33 – Matriz experimental e repostas para Gbs60Kln40: fatorial e pontos centrais.....	170
Tabela 5.34 – Análise de variância para os efeitos e regressão fatorial BXPA-4: resposta vs T , C e t	171
Tabela 5.35 – Análise de variância para os efeitos e regressão fatorial Gbs60Kln40: resposta vs T , C e t	171

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	<i>em inglês: Atomic absorption spectroscopy</i> em português: espectrometria de absorção atômica
Al ₂ O ₃ Ap	Alumina aproveitável
ANOVA	Análise de variância
BASR	Bauxita com alta sílica reativa
Calc	Calculado
CDM-Vale	Centro de Desenvolvimento Mineral da mineradora multinacional brasileira Vale
CDTA	Ácido ciclohexilenodinitrilotetraacético
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
DOE	<i>em inglês: Design of Experiments</i> em português: planejamento de experimentos
DRX	Difratometria de raios X
DSC	<i>em inglês: Differential Scanning Calorimetry</i> em português: calorimetria exploratória diferencial
DSP	<i>em inglês: Desilication Product</i> em português: produto de dessilicalização
DTP	Distribuição de tamanho de partículas
EDTA	Ácido etilenodiaminotetraacético
FRX	Fluorescência de raios X
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
HTD	<i>High Temperature Digestion</i>
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i>
ICP-OES	Espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
LTD	<i>Low Temperature Digestion</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
m/m	Massa/massa
MBP	Mina Bauxita Paragominas
MRN	Mineração Rio do Norte
Mt	Milhões de toneladas
Mtpa	Milhões de toneladas por ano
NIST-SRM	<i>The National Institute of Standards and Technology-Standard Reference Materials</i>
Obs	Observado

OPEX	<i>em inglês: Operational Expenditure</i> em português: custo operacional
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
PF	Perda ao fogo
SiO ₂ Re	Sílica reativa
SOD	Estrutura sodalita
TCH	Thompson-Cox-Hastings
TG	Termogravimetria
V	Volume da cela unitária
vs	<i>versus</i>
USP	Universidade de São Paulo
ZM	Massa da cela unitária

LISTA DE SÍMBOLOS

A	área do pico
B	parâmetro de deslocamento atômico isotrópico individual
C	concentração cáustica
ΔH	entalpia de desidroxilação
$\varnothing$	diâmetro da partícula
F -teste	desvio na distribuição F
F -valor	índice de convergência
GL	graus de liberdade
I_G	parâmetro do tamanho isotrópico dos cristalitos, contribuição Gaussiana
MQ	média dos quadrados dos resíduos
n	número de ensaios
η	valor médio da população
P	posição do pico
P -valor	nível de significância
R_{Bragg}	medida de qualidade do refinamento da fase
R_{exp}	valor mínimo para R_{wp} que pode ser esperado estatisticamente
R_{wp}	valor minimizado pelo método dos mínimos quadrados
r^2	coeficiente de correlação
σ	desvio-padrão da população
SE	erro-padrão
SD	desvio-padrão da média
SQ	soma dos quadrados
T	temperatura
t	tempo
T -teste	desvio na distribuição t
T -valor	índice do efeito do termo no modelo
$u.a.$	unidade analítica
U	parâmetro da microdeformação isotrópica, contribuição Gaussiana
X	parâmetro da microdeformação isotrópica, contribuição Lorentziana
$\ddot{X}$	variável codificada
χ^2	valor qui-quadrado, $(R_{wp}/R_{exp})^2$
Z	desvio na distribuição normal padrão
Y	parâmetro do tamanho isotrópico dos cristalitos, contribuição Lorentziana
$\bar{y}$	média da amostra

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	26
2	OBJETIVOS	30
2.1	GERAL	30
2.2	ESPECÍFICOS	30
3	REVISÃO DA LITERATURA	32
3.1	BAUXITA	32
3.1.1	Generalidades	32
3.1.2	Definição, características e classificação	33
3.1.3	Reservas, produção mundial e nacional	36
3.1.4	Bauxitas Amazônicas e a Província de Paragominas-PA	37
3.2	MINERALOGIA DAS BAUXITAS LATERÍTICAS E O PROCESSO BAYER.	40
3.2.1	Reações químicas na digestão do processo Bayer	43
3.2.2	Produto de dessilicalização (DSP)	49
3.2.3	Estratégia para minimização de perda de soda cáustica em bauxitas com alta sílica reativa (BASR)	51
3.3	DESAGREGAÇÃO E LAVAGEM DE BAUXITAS COM ALTA SÍLICA REATIVA (BASR)	52
3.3.1	Tambor desagregador	53
3.3.2	Haver Hydro-Clean	54
3.4	ANÁLISE MINERALÓGICA QUANTITATIVA POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X – MÉTODO DO PÓ	55
3.4.1	Princípio: a intensidade espalhada por um cristal	57
3.4.2	O Difratoograma real	65
3.4.2.1	Origem da forma do pico	67
3.4.2.2	Parametrização da forma do pico	75
3.4.2.3	Radiação de fundo: <i>background</i>	76
3.4.3	Quantificação de fase na ausência de informação estrutural	76
3.4.3.1	Método do padrão interno	76
3.4.3.2	Razão da intensidade de referência (RIR)	77

3.4.3.3	Análise quantitativa do difratograma completo com estrutura cristalina parcialmente ou completamente desconhecida.....	78
3.4.4	O Método de Rietveld	80
3.4.4.1	Breve histórico.....	80
3.4.4.2	Princípio.....	81
3.4.4.3	Análise quantitativa de fases	84
3.4.4.4	Obtenção das informações estruturais	85
3.4.5	O Software Fullprof	86
3.4.5.1	Considerações Gerais	86
3.4.5.2	Profile Fitting.....	87
4	MATERIAIS E MÉTODOS	90
4.1	MATERIAIS	90
4.1.1	Misturas padrão	92
4.1.2	Materiais de referência.....	93
4.1.3	Bauxita Paragominas (BC).....	93
4.1.4	Materiais sintetizados	94
4.2	MÉTODOS	95
4.2.1	Preparação dos materiais	95
4.2.1.1	Misturas padrão.....	95
4.2.1.2	Bauxita Paragominas (BC)	95
4.2.2	Síntese mineral	97
4.2.2.1	Sodalita Bayer	97
4.2.2.2	Al-goethitas.....	97
4.2.3	Técnicas e procedimentos de análises	98
4.3	DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE MÉTODOS QUANTITATIVOS PARA BAUXITAS GIBBSÍTICAS TIPO-PARAGOMINAS	99
4.3.1	Método combinado Rietveld-Le Bail-Padrão Interno.....	99
4.3.1.1	Preparação das amostras.....	99
4.3.1.2	Condições instrumentais	100
4.3.1.3	Softwares.....	101
4.3.1.4	Teste de significância estatística	101
4.3.2	Quantificação de Al-goethita por calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	102
4.3.3	Cálculo racional para quantificação mineralógica	103

4.3.4	Otimização do método Alcan para bauxitas tipo-Paragominas	105
4.3.4.1	Estudo do tempo de dissolução ácida de sodalita e caulinita nas condições do método Alcan.....	105
4.3.4.2	Planejamento fatorial completo 2 ³ para otimização do método Alcan	107
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	110
5.1	MÉTODO COMBINADO RIETVELD–LE BAIL–PADRÃO INTERNO	110
5.1.1	Modelo <i>hkl</i> calibrado para uma caulinita amazônica	110
5.1.2	Validação do modelo <i>hkl</i> calibrado para uma caulinita amazônica ...	119
5.1.3	Quantificação dos materiais de referência (bauxitas brasileiras amazônicas) usando o modelo <i>hkl</i> calibrado para uma caulinita amazônica	121
5.1.3.1	Material de referência BXPA-4: bauxita Miltônia (Paragominas-PA)	121
5.1.3.2	Teste de significância estatística: comparação entre quatro condições de ensaio	124
5.1.3.3	Material de referência BXPA-1: bauxita de Juruti-PA	138
5.1.4	Quantificação da amostra Bauxita Paragominas (BC)	141
5.2	SÍNTESE, REFINAMENTO RIETVELD E ANÁLISE DSC DE Al–GOETHITAS VISANDO QUANTIFICAÇÃO MINERALÓGICA DE BAUXITAS	147
5.2.1	Caracterização das goethitas: DRX e FRX	147
5.2.2	Refinamento Rietveld	148
5.2.3	DSC e MEV	151
5.2.4	Análise Termogravimétrica	156
5.2.5	Quantificação de Al-goethita na Bauxita Paragominas (BC) usando DSC	158
5.3	OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO ALCAN PARA BAUXITAS TIPO-PARAGOMINAS	161
5.3.1	Resíduo sólido insolúvel: lama vermelha da amostra BXPA-4	162
5.3.2	Tempo de dissolução ácida da sodalita Bayer e caulinita nas condições do método Alcan	164
5.3.3	Teste de significância estatística usando uma distribuição de referência externa para comparar duas médias: Método padrão e Método modificado	167

5.3.4	Teste de significância estatística: análise dos efeitos principais e interações.....	169
5.3.5	Análise de regressão por mínimos quadrados: modelo de 1ª ordem.....	172
5.3.6	Análise das respostas e condições de operação ótimas para SiO ₂ Re.....	173
6	CONCLUSÕES	179
	REFERÊNCIAS.....	183
	REFERÊNCIAS COMPLEMENTARES.....	191
	APÊNDICE A – LISTA DE PROGRAMAS PARA O MÉTODO DE RIETVELD.....	192
	APÊNDICE B – PROCEDIMENTO PARA DRX.....	193
	APÊNDICE C – PROCEDIMENTO PARA FRX E ICP-OES.....	194
	APÊNDICE D – PROCEDIMENTO PARA MEV.....	195
	APÊNDICE E – PROCEDIMENTO PARA DTP.....	196
	APÊNDICE F – PROCEDIMENTO PARA Al ₂ O ₃ Ap E SiO ₂ Re.....	197
	APÊNDICE G – PROCEDIMENTO PARA Al ₂ O ₃	198
	APÊNDICE H – ANÁLISES QUÍMICAS DAS FRAÇÕES DA AMOSTRA BAUXITA PARAGOMINAS (TRÊS LABORATÓRIOS).....	199
	ANEXO A – UM MODELO CIF PARA GIBBSITA.....	200
	ANEXO B – MAPA DE LOCALIZAÇÃO DA AMOSTRAGEM (POÇO 03).....	202

1 INTRODUÇÃO

Na mineração, tradicionalmente, tem-se dados químicos, ao invés de mineralógicos, como principais parâmetros de controle de qualidade do minério e também dos processos minerometalúrgicos, mesmo que combinados, salvo algumas poucas exceções.

De certa forma, isso acontece porque implantar um sistema para análise química quantitativa, seja via úmida ou instrumentação, tornou-se bastante acessível a partir da consolidação e disponibilidade dos métodos e técnicas de análise, ao contrário de sistemas para análise mineralógica, muitos dos quais ainda em desenvolvimento, como por exemplo, os estudos que envolvem as técnicas de análise por imagem e difratometria de raios X (BÁRDOSSY et al., 1980; BARONI et al., 2000; GUALTIERI, 2000; SCARLETT et al., 2002; SCARLETT; MADSEN, 2006; REED, 2005; MOEN, 2006; KERN, 2008; HESTNES; SØRENSE, 2012; KÖNIG et al., 2012).

E muito embora, o método aplicado para um determinado parâmetro químico tenha baixa incerteza e/ou alta reprodutibilidade, apenas conhecer o teor químico não garante bom desempenho dos processos minerometalúrgicos, pois, a mineralogia e a textura dos minerais presentes são quem comandam as interações físico-químicas dos processos (O'CONNOR, 1988; SOLYMÁR; MÁDAI; PAPANASTASSIOU, 2005; OU et al., 2007; MASSOLA, 2008; SMITH, 2009; AVELAR, 2011).

Para o controle da qualidade de bauxitas destinadas à produção de alumínio primário não tem sido diferente, desde a prospecção do minério, passando pela desagregação/lavagem até a sua entrada no processo Bayer, tem-se como principais índices de qualidade e de processo, dois parâmetros químicos, a saber: alumina aproveitável ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$) e sílica reativa (SiO_2Re), determinados segundo um procedimento que simula a digestão Bayer em escala de laboratório¹ (OSTAP, 1986).

¹ Métodos Alcan 1243-89 e 1253-89; Métodos Alcoa PGI-OPE-146B-0069 e PGI-OPE-146B-0073.

Para bauxitas gibbsíticas, que são as de interesse nesse trabalho, a alumina aproveitável está associada à gibbsita e a sílica reativa à caulinita, por isso também são referenciadas como alumina gibbsítica e sílica caulinítica. Bauxitas *high-grade* contém > 41 % m/m de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$ e < 5 % m/m de SiO_2Re ; e bauxitas *low-grade* < 41 % de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$ ou 5-20 % de SiO_2Re (ANDREWS, 1984; RAYZMAN et al., 2003). Em termos de custo operacional (OPEX), o tipo gibbsítico é o mais valorizado, porque o processo de refino é realizado com menor consumo de energia, em virtude da digestão da gibbsita ocorrer a baixas temperaturas (130-160 °C). No entanto, quantidades expressivas de caulinita aumentam o OPEX, já que nas condições convencionais do processo Bayer, caulinita reage com NaOH (agente lixiviante) formando um produto de dessilicalização do tipo sodalita, que tem como consequência perdas irreversíveis de NaOH (BARNES; ADDAI-MENSAH; GERSON, 1999; McCORMICK; PICARO; SMITH, 2002; CROKER; LOAN; HODNETT, 2008; SMITH, 2009).

A sodalita Bayer – que tem fórmula geral: $3(\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.n\text{H}_2\text{O}).2\text{NaX}$, onde X é uma espécie aniônica como OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} e $0 < n < 2$ (WHITTINGTON, 1996) – é um silicato sódico insolúvel no meio Bayer e, portanto, é descartada junto com os demais minerais de ganga insolúveis (em geral: hematita, goethita, anatásio e quartzo) na lama vermelha e, devido a isso, a soda cáustica incorporada a ela não é recuperada (BARNES; ADDAI-MENSAH; GERSON, 1999; McCORMICK; PICARO; SMITH, 2002; CROKER; LOAN; HODNETT, 2008; SMITH, 2009).

Rachel, Silva e Deursen (2012), simularam um consumo de soda cáustica para mostrar o quanto 2 % de sílica reativa a mais do máximo requerido é capaz de aumentar significativamente o OPEX. Esses autores consideraram uma refinaria com capacidade de 3 Mtpa, razão bauxita/alumina de 2,5 e alimentação de bauxita igual a 7,5 Mtpa. Sabendo que para cada tonelada de sílica reativa, 0,89 tonelada de NaOH é perdida pela formação de sodalita e, considerando o valor monetário de U\$450 a tonelada de NaOH, foi mostrado que a diferença entre processar uma bauxita com 5 % de SiO_2Re e uma de 7 % é de 0,133 Mtpa de NaOH a mais, o que significa cerca de 60 milhões de dólares por ano.

No norte do Brasil, onde estão localizadas as três maiores minas em atividade de bauxita do país (> 90 % da produção brasileira) (BRASIL, 2016), e a maior

refinaria de alumina metalúrgica do mundo (Hydro Alunorte)², têm-se relatos (informação verbal)³ que a perda de soda cáustica pela formação de sodalita nessa refinaria tem sido bem maior do que aquela estimada pelo valor de SiO_2/Re medido pelo controle de qualidade, principalmente com respeito às bauxitas de Paragominas (mina Miltônia, Estado do Pará), tipicamente com alta SiO_2/Re antes do beneficiamento. Essas discrepâncias estão revelando fragilidades do método com relação a matéria-prima.

Uma grande inovação para a indústria da bauxita seria fazer o controle por parâmetros mineralógicos, “% gibbsita e % caulinita”, via difratometria de raios X (DRX), o que vem sendo estudado e ainda sem uma consolidação metodológica, pois são muitas as incertezas, mesmo sua mineralogia sendo considerada simples quanto ao número de fases (poucas). Assim, o grande desafio tem sido refinar a complexa estrutura cristalina de seus constituintes (baixa cristalinidade⁴, abundância de soluções sólidas e intercrescimentos) com ainda fortes sobreposições de reflexões (AYLMORE; MALKER, 1998; NONG et al., 2007; KIRWAN et al., 2009; ANTONIASSI, 2010; SEVILLANO, 2010; KNORR; NEUMANN, 2011; NEUMANN; AVELAR; COSTA, 2014).

Algumas discrepâncias são observadas entre os difratogramas medidos e aqueles calculados (modelos). Isso dificulta a quantificação usando a metodologia convencional de Rietveld, que é um dos meios mais usados para a quantificação de misturas policristalinas por DRX (SCARLETT; MADSEN, 2006; PAZ; ANGÉLICA; SCHELLER, 2012).

O método de Rietveld (RIETVELD, 1969) permite lidar com um número grande de efeitos relacionados à amostra através do uso do difratograma completo. Porém, ele é confiável quando todas as fases dentro de uma dada mistura têm suas estruturas cristalinas conhecidas. O que não acontece com as bauxitas, pois existem

² Informações sobre a Hydro no Brasil em: <<http://www.hydro.com/pt/A-Hydro-no-Brasil/>>

³ Informação verbal de colaboradores de vários setores da indústria da bauxita no Estado do Pará, em diferentes encontros, no decorrer dos últimos cinco anos.

⁴ Termos como “grau de cristalinidade” e “alta ou baixa cristalinidade” são utilizados na linguagem coloquial para designar fases de pequeno tamanho de cristalito e/ou grande quantidade de defeitos na estrutura (microdeformação). Essas características são inerentes a minerais supergênicos, como os óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, argilominerais, dentre outros, formados ou transformados em condições superficiais de baixa P e T e abundância de H_2O e CO_2 . No presente trabalho esses termos serão utilizados apenas com essa conotação geral, sabendo-se que a maioria dos textos básicos de cristalografia recomenda que os mesmos sejam evitados.

ausências de informações cristalográficas relacionadas a várias fases, por exemplo, caulinita e Al-goethita, e ainda a presença de materiais amorfos. Isso tem dificultado sobremaneira o sucesso da quantificação por DRX.

Novos caminhos se abrem para a possibilidade de conquistar esse feito usando combinações de métodos difratométricos, tais como: Rietveld-RIR, Rietveld-Le Bail, Rietveld-Padrão Interno, Rietveld-Le Bail-Padrão Interno (GUALTIERI, 2000; SCARLETT; MADSEN, 2006; KERN, 2008; PAZ; ANGÉLICA; SCHELLER, 2012). É nesse contexto que o presente trabalho foi concebido buscando conquistar os objetivos elencados na próxima seção.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Desenvolver um método de controle de qualidade e de processo de beneficiamento para bauxitas gibbsíticas tipo-Paragominas baseado em parâmetros mineralógicos “% gibbsita e % caulinita” via difratometria de raios X e, adicionalmente, um método otimizado do modelo tradicional baseado em parâmetros químicos “% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$ e % SiO_2Re ”, porém suportado por dados de difratometria de raios X.

2.2 ESPECÍFICOS

- Implementar um método de quantificação mineralógica para bauxitas gibbsíticas usando uma combinação dos métodos Rietveld, Le Bail e Padrão Interno e o programa FullProf com a interface gráfica FULL;
- Gerar um modelo *hkl* calibrado para caulinita;
- Validar o modelo *hkl* com 11 misturas binárias padrão caulinita e quartzo;
- Aplicar o método combinado Rietveld-Le Bail-Padrão Interno desenvolvido em dois materiais de referência do CETEM (bauxitas de Paragominas e Juruti, Estado do Pará) e confrontar-validar os resultados obtidos com os dados de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$, SiO_2Re e com dois outros trabalhos que usaram o método de Rietveld convencional;
- Avaliar o nível de significância estatística dos fatores: modo de pulverização-homogeneização (manual e moinho), tipo de radiação X (Cu e Co), modo de montagem da amostra no porta-amostra (*back-loading* e *side-loading*), no resultado quantitativo e escolher a melhor condição de ensaio;
- Aplicar o método combinado Rietveld-Le Bail-Padrão Interno desenvolvido em um estudo de caso: amostra de bauxita de Paragominas-PA, e confrontar-validar os dados obtidos com aqueles da análise química (óxidos totais, PF, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$ e SiO_2Re) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);

- Implementar um método de quantificação de goethita em bauxita por DSC e para tal sintetizar e caracterizar uma série de Al-goethitas (7 variedades), gerando assim um pequeno banco de dados de entalpias padrão de desidroxilação;
- Determinar o tempo de dissolução ácida da sodalita Bayer e da caulinita nas condições do método Alcan, informação necessária para o planejamento fatorial dos experimentos destinados ao estudo dos efeitos das variáveis: temperatura, concentração cáustica e tempo, visando otimização do método. Para tal, sintetizar e caracterizar sodalita Bayer;
- Analisar estatisticamente os efeitos das variáveis: temperatura, concentração cáustica e tempo para duas situações: bauxita com baixa SiO_2/Re e bauxita com alta SiO_2/Re e propor modelos empíricos baseados em regressão por mínimos quadrados para otimização do método Alcan, com derivação de no mínimo duas propostas, com limites analíticos diferentes para atender amostras vindas da prospecção, frente de lavra, beneficiamento (produtos e rejeitos) e *blends*.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 BAUXITA

3.1.1 Generalidades

O termo “bauxita” foi utilizado pela primeira vez em 1821, pelo geólogo e mineralogista francês Pierre Berthier, para designar um material avermelhado de aspecto argiloso, próximo ao vilarejo de *Les Baux-de-Provence*, no sul da França, cuja análise química indicou 52 % de óxido de alumínio (BARRAND; GADEAU; DUMAS, 1967; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2016).

Até o presente momento, bauxita tem sido o único minério de alumínio, com exceção de nefelina sienito, do qual o alumínio é extraído com sucesso somente na Rússia (KOGEL et al., 2006, p. 667; BRAY, 2010, p. 10.1).

Apesar do alumínio ser o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, ele é o metal mais jovem usado em escala industrial⁵, cerca de 160 anos, pois sua forma elementar na natureza é muito rara e, devido a isso, pouca atenção era dada às rochas em que se encontra associado, a prospecção mineral se voltava sempre para outros metais. A bauxita, por exemplo, era sempre observada pelo aspecto do ferro e não do alumínio.

O alumínio tem uma enorme afinidade pelo oxigênio, de tão tamanha que a sua redução direta pelo carbono não ocorre pelos procedimentos clássicos aplicados ao ferro e a outros metais. Mas graças ao trabalho pioneiro do químico britânico Humphry Davy, em 1808, foi possível enxergar pela primeira vez o metal de maneira efetiva após redução de alumina a alumínio por eletrólise usando pilha voltaica. Davy tratou de nomeá-lo de *aluminium*, que depois foi ligeiramente modificado para *aluminum* e mais tarde *aluminium* (BARRAND; GADEAU; DUMAS, 1967).

Desde 1890 até os dias de hoje, mais de 90 % da bauxita produzida no mundo é consumida na indústria do alumínio metálico, segundo uma rota convencional que se dá em dois estágios: (1) bauxita é submetida a uma lixiviação alcalina com NaOH sob temperatura e pressão moderadas produzindo alumina

⁵ 1854 – O químico Henri Sainte-Claire Deville (França) cria o primeiro processo comercial de produção de alumínio. Inicialmente, o preço do alumínio era maior que platina e ouro.

(Al_2O_3) com > 99 % de pureza, tal etapa hidrometalúrgica é denominada **processo Bayer**⁶; (2) alumina vinda do processo Bayer é dissolvida em um banho de criolita (natural ou sintética) fundida e reduzida a alumínio metálico pelo processo eletrolítico **Hall-Hérault**⁷. Dependendo da qualidade do minério bauxita, a estequiometria de produção de alumínio primário segue de 4 a 7 toneladas de bauxita para produzir 2 toneladas de alumina, e 2 toneladas de alumina são necessárias para produzir 1 tonelada de alumínio (BARRAND; GADEAU; DUMAS, 1967; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2016).

3.1.2 Definição, características e classificação

Define-se bauxita como um minério de alumínio, constituído de uma mistura de mineral(is) hidróxido ou oxi-hidróxido de alumínio e impurezas, que são, principalmente: caulinita, hematita, goethita, quartzo, anatásio e, possivelmente, material amorfo. Os três minerais úteis de alumínio que podem constituir uma bauxita são: gibbsita, boehmita e diásporo (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 – Propriedades dos minerais úteis da bauxita

Mineral	Fórmula química	% Al_2O_3	Massa específica	Dureza
Gibbsita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	65,36	2,3 - 2,4	2,5 - 3
	$\text{Al}(\text{OH})_3$			
	$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$			
Boehmita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	84,98	3,0 - 3,07	3
	$\text{AlO}(\text{OH})$			
	$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$			
Diásporo	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	84,98	3,3 - 3,5	6,5 - 7
	$\text{AlO}(\text{OH})$			
	$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$			

Fonte: Webmineral – Mineralogy Database:< <http://webmineral.com/>>

Bauxita rica em gibbsita (também conhecida como hidrargilita) é chamada gibbsítica ou trihidratada, porque sua fórmula mínima $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ pode ser expressa como $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. A bauxita na qual boehmita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) é o mineral útil é chamada boehmítica ou monohidratada. Bauxita que apresenta diásporo

⁶ 1888 – O químico Karl Josef Bayer (Austriaco) cria o processo Bayer para produção de alumina a partir de bauxita.

⁷ 1886 – Os engenheiros Charles Martin Hall (Americano) e Paul Louis-Toussaint Héroult (Francês), independente e simultaneamente criam o processo de redução eletrolítica ($\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}^0$).

($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) é também monohidratada, mas é usualmente referenciada como diaspórica ou monohidratada diaspórica.

Existem ainda as chamadas bauxitas mistas, que são essencialmente gibbsíticas, com 2 % ou mais de boehmita, a exemplo daquelas do Caribe, que podem conter até 30 % de boehmita. Além disso as bauxitas monohidratadas são na sua maioria boehmíticas, mas que podem conter certa quantidade de diásporo (HILL; OSTOJIC, 1984; PATTERSON, 1984).

Authier-Martin et al. (2001) enfatizam que mesmo as bauxitas gibbsíticas podem conter menos de 2 % de boehmita, tão pouca quantidade que dificulta sua identificação pelos métodos de análise. Todavia, essa pouca quantidade pode interferir, negativamente, nos custos do processo a baixas temperaturas (130-160 °C), porque a boehmita age como semente em momento inoportuno no processo hidrometalúrgico.

A gibbsita tem a menor massa específica e menor dureza dentre os três, diásporo é o mais denso e o mais duro entre eles, enquanto a boehmita tem tais propriedades intermediárias (Tabela 3.1). Devido a essas características, gibbsita é mais solúvel nas condições do processo Bayer que a boehmita; o diásporo é o menos solúvel.

Dessa maneira, o tipo trihidratada é mais apreciado para o processo de extração que o monohidratada, pois apresenta menor custo de processo (HILL; OSTOJIC, 1984; AUTHIER-MARTIN et al., 2001).

Duas outras formas existentes de alumina trihidrata são: nordstrandita, a qual tem sido ocasionalmente identificada em bauxitas da Jamaica e bayerita, que é o mineral sintetizado tipo-gibbsita (AUTHIER-MARTIN et al., 2001).

Um fator crucial na conversão de bauxita em alumina metalúrgica é custo, e as análises química e mineralógica do minério são só dois importantes parâmetros de controle de custo. A viabilidade de um projeto mineiro de bauxita vai depender também de:

- (a) Facilidade de extração na mina (superficial ou subterrânea);
- (b) Exigência de beneficiamento (alto ou baixo teor de sílica reativa);
- (c) Distância entre mina e planta de alumina;
- (d) Tipo de transporte requerido entre mina e planta de alumina;

- (e) Disponibilidade de infraestrutura no local da mina, que inclui: trabalhadores, vila de moradia, energia, água, entre outras mais.

Para elucidar essa atenção aos aspectos econômicos que envolvem a viabilidade de uma mina, tem-se o exemplo do que aconteceu nos estados de Western Australia e Queensland, na Austrália (ANDREWS, 1984).

Em Western Australia, os depósitos de bauxita com baixo teor de alumina (30-40 % Al_2O_3) são economicamente viáveis porque têm mineralogia desejada para o processo Bayer (gibbsita com pouca sílica reativa), baixo custo de lavra e estão próximos de cidades com infraestrutura.

Por outro lado, os conhecidos depósitos de Weipa, em Queensland, no nordeste da Austrália, estavam isolados das plantas de alumina e longe de qualquer infraestrutura. Mas a magnitude dos depósitos, a alta qualidade do minério e a localização no litoral, justificava o alto investimento para montar toda a infraestrutura necessária.

Os depósitos de Weipa foram descobertos em 1955, quando reservas conhecidas na bacia do Pacífico foram inviabilizadas na Malásia, Indonésia e Índia, por limitação de volume de reservas e acessibilidade. O projeto Weipa foi o propulsor de grande parte do rápido desenvolvimento nas indústrias de alumina-alumínio na região do Pacífico nos anos 60 e 70. Além disso, seu desenvolvimento teve um impacto considerável na Europa, já que precedeu as maiores descobertas e desenvolvimentos no oeste da África e no Brasil.

Os grandes depósitos de bauxita na Amazônia e um pouco do histórico das descobertas são abordadas na seção 3.1.4.

As bauxitas têm sido classificadas segundo a gênese dos depósitos, sua composição química-mineralógica e finalidade tecnológica (PATTERSON, 1984; HILL; OSTOJIC, 1984; FREYSSINET et al., 2005; SMITH, 2009).

- Quanto à gênese dos depósitos

Elas são classificadas como cársticas ou lateríticas:

- (a) Os depósitos de bauxitas cársticas são acumulações de óxidos de alumínio advindos da dissolução de carbonatos e do intemperismo de aluminossilicatos associados. Bardossy (1982) apud Freyssinet et al.

(2005), diferenciou vários subtipos, baseado na composição dos depósitos e no modo de cárstificação. Tal tipo de bauxita é amplamente encontrada no leste da Europa e norte da Ásia (FREYSSINET et al., 2005).

- (b) Os depósitos de bauxitas lateríticas são formados a partir do intemperismo de rochas aluminossilicatadas sob condições de clima tropical e subtropical e apresentam cerca de 90 % das reservas mundiais.

- Quanto à composição química e mineralógica

Elas são classificadas em função: (a) do mineral útil em gibbsítica, boehmítica, diaspórica ou mista, como já definidas no início dessa seção; e (b) dos teores de alumina aproveitável (referente ao mineral útil) e sílica reativa (impureza deletéria), essa principalmente relacionada à caulinita. Porém, em processos a altas temperaturas (200-300 °C – tipo boehmítica e diaspórica) o quartzo também é reativo.

Dessa maneira, tem-se ainda para bauxitas gibbsíticas uma subdivisão adicional em: *high-grade*, contendo > 41 % m/m de alumina aproveitável e < 5 % m/m de sílica reativa e *low-grade* < 41 % de alumina aproveitável ou 5-20 % de sílica reativa (ANDREWS, 1984; RAYZMAN et al., 2003).

- Quanto à finalidade tecnológica

Elas podem ser: metalúrgica e não metalúrgica. As metalúrgicas são destinadas à obtenção do alumínio metálico e as não metalúrgicas a fabricação de refratários, abrasivos, reagentes químicos (por exemplo: sulfato de alumínio, aluminato de sódio, cloreto e acetato de alumínio), agente fluxante na fabricação de aço, cimento com alta alumina (diferente do cimento Portland normal na composição e no uso) e no cimento Portland, entre outros.

3.1.3 Reservas, produção mundial e nacional

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (BRASIL, 2016), as reservas mundiais de bauxita em 2014 somaram 28,1 bilhões de toneladas. Dessas, 7,4 bilhões na Guiné (1º lugar no *ranking* de reservas) e 6,5 bilhões na Austrália (2º lugar). O Brasil com 2,6 bilhões aparece em 3º lugar, seguido da Jamaica com 2

bilhões (4º lugar) e Indonésia com 1 bilhão completando os cinco países com as maiores reservas de bauxita do mundo.

As reservas do Brasil estão concentradas na região Amazônica em sua grande maioria no Estado do Pará; 96 % delas são do tipo metalúrgica e 4 % do tipo refratária.

Em 2014, a produção mundial de bauxita foi de 258 milhões de toneladas, quantidade inferior a 2013 (285,8 Mt). O maior produtor mundial foi a Austrália com 81,0 Mt, seguida da China com 47 Mt. O Brasil ocupa o 3º lugar em produção mundial com 35,4 Mt.

O Estado do Pará liderou mais uma vez a produção nacional, produzindo 32,2 Mt no referido ano, mantendo a participação de 90 % na produção brasileira.

Atualmente, três minas se destacam na produção de bauxita tipo metalúrgica no Estado do Pará: (a) Porto Trombetas, da Mineração Rio do Norte (MRN), a mais antiga, em operação desde o final dos anos 70; (b) Mina Miltônia 3, na região de Paragominas, iniciada em 2006 pela Vale e hoje Norsk Hydro; e (c) Juruti, da Alcoa, com início em 2009.

Após a crise mundial de 2008 e mesmo agora com uma forte crise européia, o Brasil continua recebendo investimentos na cadeia do alumínio, pois o que se espera após a estabilidade econômica mundial é um mercado extremamente aquecido para esse metal, como estava antes da crise. O Brasil, em especial, o Pará, vem se preparando para atender uma previsão de crescimento com aberturas de novas minas em Paragominas (Miltônia 5, Vera Cruz e Jabuti, da Norsk Hydro) e Rondon do Pará (Grupo Votorantim Metais), além da instalação de novas refinarias de alumina.

3.1.4 Bauxitas Amazônicas e a Província de Paragominas-PA

A prospecção por bauxita na Amazônia tem uma longa história e começou com incentivo do governo federal, por meio de políticas de desenvolvimento da região com a criação de programas de estímulo à produção mineral. Um intenso período de exploração nos anos 60 e 70 resultou na descoberta de expressivos depósitos de bauxita com potencial econômico. Em 1967, a então empresa

canadense Alcan⁸ descobriu a província de bauxita de Trombetas e a empresa Riofínex do Brasil, uma subsidiária da Rio Tinto, descobriu a província de Paragominas, em 1971 (MONTEIRO, 2005).

Ainda segundo Monteiro (2005), em 1979 a Mineração Rio do Norte⁹ (MRN) efetuou o seu primeiro embarque de bauxita para a Alcan, no Canadá. Naquela época, a capacidade instalada era de 3,35 Mtpa. Daquela data em diante, a empresa veio ampliando a sua produção, contando hoje com capacidade de produção anual superior a 16 Mtpa.

Entre 1974 e 1978, as empresas Rio Tinto e Vale fizeram um estudo de viabilidade dos depósitos de Paragominas, a começar pelo aproveitamento do platô Miltônia 3, com o minério sendo transportado por balsa até Barcarena-PA, onde estão a refinaria Alunorte¹⁰ e o porto de distribuição para exportação. Todavia, em um cenário de competição com o Projeto MRN e os altos custos para implantação do sistema de transporte, o projeto foi interrompido.

Após cerca de 20 anos, o cenário muda a favor do projeto de implantação da mina Miltônia 3, pois não mais se tinha competição diante de um mercado altamente aquecido e a novidade de um meio de transporte alternativo (mineroduto) garantia viabilidade logística. Assim, em 2006, uma nova mina entra em operação na Amazônia, com o rótulo de primeira mina no mundo a fazer o transporte de bauxita processada até uma refinaria por mineroduto, cerca de 200 km até a refinaria Alunorte, no Distrito Industrial de Barcarena, PA.

A Fig. 3.1 mostra os principais pólos (áreas) de bauxita na região de Paragominas: Miltônia, Vera Cruz, Jabuti e Camoai, destacando o mineroduto (traço amarelo) de Miltônia até a Alunorte. Estima-se que as reservas dessa província estejam em torno de 2,5 bilhões de toneladas.

A Fig. 3.2 apresenta a estruturação geral do perfil laterítico-bauxítico da região de Paragominas, segundo Silva et al. (2008), com uma descrição resumida dos principais horizontes. É importante ressaltar que o horizonte BA (bauxita amorfa)

⁸ Alcan - Aluminium Company of Canada foi comprada pela multinacional Europeia/Australiana Rio Tinto em 2007, tornando-se Rio Tinto Alcan em 2008.

⁹ A Mineração Rio do Norte S/A foi criada pela Alcan e depois assumido o controle acionário pela Vale.

¹⁰ Alunorte - Alumínio do Norte do Brasil.

é um termo de campo, usado desde os anos 70 pelas equipes de exploração e está relacionado ao horizonte da base dos perfis, rico em caulinita, com pouca gibbsita ou mesmo ausente. Infelizmente, é um termo inapropriado do ponto de vista mineralógico/cristalográfico, mas consolidado pelas empresas como termo de campo e de descrição de perfis.

Figura 3.1 – Mapa de localização dos principais platôs de bauxita de Paragominas

Fonte: do próprio autor com informações da Vale

O projeto de lavra da bauxita de Paragominas tornou-se realidade não só pelas novas condições de mercado e logística apontados anteriormente, como também por conta do grande projeto CAP (Companhia de Alumínio do Pará) e das expansões da Alunorte, ambas da Norsk Hydro, e ambas em Barcarena-PA. Pois, só com a produção integrada seria viável a exploração dessas bauxitas, uma vez que, a bauxita só responde com 1,5 % do valor do alumínio metálico (MENDES, 2012).

Miltônia 3 iniciou com uma produção nominal de 9,9 Mtpa de bauxita lavada, com a primeira entrega a Alunorte em março de 2007. Nesse primeiro ano, a produção foi de cerca de 4 Mt. Em 2011 quase alcançou a produção nominal (~9 Mtpa) e no ano seguinte (2012) atingiu a meta nominal (MENDES, 2012).

Figura 3.2 – Estruturação de um perfil laterítico-bauxítico típico da região de Paragominas

Fonte: modificado Silva et al.(2008)

Nos primeiros anos, Miltônia 3 respondia por aproximadamente 3 % da bauxita demandada pela Alunorte. Em 2012, a participação chegou a 60 %. Atualmente, a maior parte da produção de bauxita de Porto Trombetas tem sido produto de exportação e a de Paragominas produto para o mercado interno. No entanto, Miltônia 3 é o platô com o maior nível do minério principal (~ 1,5 m de espessura) e por isso minérios marginais com alta sílica reativa deveriam ser processados para que houvesse um aumento de reserva. Para tanto, as plantas de beneficiamento e/ou refinamento precisam se adequar a minérios com composição mineralógica tão variada (SILVA et al., 2008).

3.2 MINERALOGIA DAS BAUXITAS LATERÍTICAS E O PROCESSO BAYER¹¹

De modo geral, as atenções e estudos se voltam principalmente às bauxitas lateríticas, em função de sua ampla representatividade de reservas mundiais (90 %).

¹¹ O processo Bayer abordado aqui trata-se da versão Norte Americana, que usa concentrações cáusticas baixas (3,1-5,6 M NaOH) e temperaturas variando entre 130 e 270 °C.

Sua composição é geralmente associada a quatro elementos maiores: Al, Si, Fe e Ti (Tabela 3.2), divididos em oito minerais majoritários (Tabela 3.3). Esses minerais são ativos ou inertes (solúveis ou insolúveis) nas condições do processo Bayer a baixas temperaturas (LTD: *low-temperature digestion*), 130-160 °C ou, a altas temperaturas (HTD: *high-temperature digestion*), 200-270 °C.

Tabela 3.2 – Composição química típica de bauxitas lateríticas

Componentes <i>maiores</i>	% m/m	Componentes <i>menores/traços</i>	% m/m
Al ₂ O ₃	30-60	Carbono orgânico (como C)	0,02-0,40
SiO ₂	<0,5-10	P ₂ O ₅	0,02-1,0
Fe ₂ O ₃	1-30	CaO	0,1-2
TiO ₂	<0,5-10	V ₂ O ₅	0,01-0,10
		ZnO	0,002-0,10
		Ga ₂ O ₃	0,004-0,013
		Cr ₂ O ₃	0,003-0,30
		S	0,02-0,10
		F	0,01-0,10
		Hg (ppb)	50-1000

Fonte: Authier-Martin et al. (2001)

O processo Bayer é o principal método para a produção de alumina a partir da bauxita em todo o mundo. A versão moderna do processo desenvolvido em 1888 por Karl Bayer ainda mantém as principais etapas em que explora a solubilidade dos minerais de alumínio em solução cáustica (sob temperatura e pressão moderadas) e a insolubilidade dos minerais remanescentes.

Um esquema do processo é mostrado na Fig. 3.3. As operações que envolvem a bauxita ou lama vermelha são destacadas em vermelho, e assim, representam o chamado "lado vermelho" do processo Bayer. Operações em branco referem-se as etapas sem os sólidos insolúveis e representam o chamado "lado branco".

Primeiramente, a bauxita é reduzida de tamanho por britagem e moagem, geralmente com uma porção da solução cáustica a ~ 60 °C. Em seguida, a digestão é realizada, por um tempo apropriado de solubilidade dos minerais de alumínio.

A suspensão resultante é despressurizada (*flushed down*) e a solução enriquecida com aluminato de sódio (licor rico) e separada dos sólidos insolúveis (lama vermelha) por floculação-decantação ou por filtração direta.

Tabela 3 3 – Composição mineralógica típica de bauxitas lateríticas

Elemento	Mineral	Composição química
<i><u>Maiores</u></i>		
Alumínio	Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	Boehmita	$\text{AlO}(\text{OH})$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Silício	Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Quartzo	SiO_2
Ferro	Hematita	Fe_2O_3
	Al-Goethita	$(\text{Fe},\text{Al})\text{OOH}$ ou $(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Titânio	Anatásio	TiO_2
	Rutilo	TiO_2
<i><u>Menores/Traços</u></i>		
Carbono	Carbono orgânico	Matéria húmica
Fósforo	Crandalita	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Wavellita	$\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH},\text{F})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Cálcio	Calcita	CaCO_3
	Crandalita	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Potássio	Muscovita	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Illita	$(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$
Manganês	Litioforita	$(\text{Al},\text{Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$
Magnésio	Magnesita	MgCO_3
	Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Sódio	Dawsonita	$\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
Estrôncio	Celestita	SrSO_4
Enxofre	Woodhouseita	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$
	Pirita	FeS_2
Zinco	Gahnita	ZnAl_2O_4
Cromo	Cromita	FeCr_2O_4
Vanádio	Schubnelita	$\text{Fe}(\text{VO}_4)(\text{H}_2\text{O})$
Zircônio	Zircão	ZrSiO_4

Fonte: Authier-Martin et al. (2001)

A lama é lavada para recuperação de licor rico e depois descartada. O licor rico é resfriado com inserção de sementes de gibbsita e agitado por um período que pode variar de 20 a 50 horas para que cerca da metade da alumina dissolvida precipite na forma de gibbsita. O produto da precipitação é então classificado em frações grossa e fina. A fração grossa é lavada e calcinada a 1000-1100 °C, resultando no produto final Bayer (alumina α e γ). A fração fina é retornada ao circuito de precipitação para agir como semente no próximo ciclo e crescer ao tamanho do produto.

Figura 3.3 – Fluxograma do processo Bayer

Fonte: do próprio autor com informações da Hydro Alunorte

3.2.1 Reações químicas na digestão do processo Bayer

As descrições e discussões a seguir são fundamentadas nos trabalhos de: Barrand; Gadeau e Dumas (1967); Ostap (1984); Whittington (1996); Barner; Addai-Mensah e Gerson (1999); Authier-Martin et al. (2001); McCormick; Picaro e Smith (2002); Rayzman et al. (2003); Croker; Loan e Hodnett (2008); Smith (2009).

- Minerais de alumínio

Sob condições LTD, gibbsita pode dissolver-se até o ponto de saturação do licor. No entanto, para evitar a precipitação prematura de gibbsita no circuito de separação de lama, alimenta-se o processo com uma quantidade de bauxita que garanta níveis de gibbsita em uma margem segura abaixo da saturação. Pois, nem sempre é possível fazer um controle preciso do processo.

A dissolução ocorre de acordo com a seguinte reação:

Uma vez sob dissolução, o alumínio na forma de aluminato é rodeado por grupos OH^- assumindo uma simetria tetraédrica em solução diluída.

Sob condições LTD, boehmita não é atacada pela solução cáustica. Mas, se estiver como cristais finamente desaglomerados (grande área superficial), então apresenta alto potencial de atuar como semente para precipitar boehmita nas etapas de digestão e decantação da lama vermelha (eq. 3.2), ou mesmo gibbsita na separação da lama (eq. 3.3). Caso esteja presente como aglomerado (menor área superficial), seu potencial de atuar como semente no momento inoportuno diminui bastante.

Cinco fatores afetam essa taxa de precipitação indesejada: quantidade de boehmita na bauxita, área superficial da boehmita, temperatura, tempo de residência e grau de supersaturação da solução com respeito a gibbsita e boehmita.

Sob condições HTD, gibbsita se dissolve de acordo com a eq. 3.1 e boehmita também pode ser dissolvida até seu ponto de saturação no licor, de acordo com a eq. 3.4. Embora, como já dito anteriormente, as plantas Bayer são carregadas com uma quantidade de bauxita para manter níveis de aluminato de sódio a uma margem segura abaixo da saturação.

Sob condições HTD, a morfologia dos cristais de boehmita governa a temperatura e o tempo da digestão, mas em menor grau do que a morfologia da gibbsita nas condições LTD. Reversibilidade da boehmita, provocada pela boehmita não dissolvida pode ocorrer na etapa “*flashing*” e também na separação da lama a uma taxa similar àquela do processo LTD.

- Minerais de silício

Sob condições LTD, duas reações acontecem consecutivamente: argilomineral(is), principalmente caulinita, é dissolvida no licor Bayer e a sílica dissolvida reprecipita como aluminossilicato de sódio, conhecido como produto de dessilicalização (DSP: *desilication product*) ou sodalita Bayer, eqs. 3.5 e 3.6.

onde, X representa uma variedade de ânions inorgânicos, mais comumente sulfato, carbonato, cloreto e hidróxido (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ou 2Cl^- , 2OH^-).

A sodalita é insolúvel nas condições do processo Bayer e, portanto, descartada junto com a lama vermelha. Devido a isso, a alumina associada a argilomerais não é recuperada; adicionalmente a sua formação representa uma significativa perda de soda cáustica no processo, como mostram as eqs. 3.5 e 3.6 (no mínimo um mol de NaOH por mol de sílica reativa). Esta perda é fonte de muitas contratuais e é linear com o teor de sílica reativa na bauxita.

Vale a pena ressaltar aqui, que as refinarias que processam bauxitas com teores relativamente altos de sílica reativa também carregam o ônus de processar resíduos com altas concentrações de soda fixa e dispor em suas áreas resíduos com forte caráter alcalino que podem trazer consequências ambientais indesejáveis.

Um pouco mais sobre sodalita e estratégias para minimizar perda de soda cáustica no processo Bayer serão abordados nas seções 3.2.2 e 3.2.3.

A sílica na forma de quartzo passa pelo processo LTD inerte, embora uma quantidade excessiva de areia com tamanho $> 250 \mu\text{m}$ acabe causando desgaste precoce no cotovelo da entrada *flashing*.

Sob condições HTD, além da dissolução da caulinita (eqs. 3.5 e 3.6), quartzo também é atacado e dissolvido no licor Bayer, e a sílica dissolvida mais uma vez reprecipita como DSP de acordo com as seguintes equações:

Quartzo dissolve muito menos sob condições HTD do que caulinita sob condições LTD, embora a taxa de precipitação da sodalita seja aumentada sob

condições HTD. Na verdade, o tempo de digestão no processo HTD é escolhido de tal forma que as perdas de alumina e soda sejam mínimas com relação ao ataque do quartzo, enquanto a extração de boehmita é maximizada.

Adicionalmente, vale destacar que, se a solução Bayer reciclada no processo não for dessilicalizada a um nível adequadamente baixo de sílica, a reação de formação de sodalita acontecerá nos estágios seguintes, seja na precipitação do hidrato, pré-aquecimento e evaporação do licor de reciclo em trocadores de calor. Isso resultará, respectivamente, em contaminação de sílica na alumina final e em graves obstruções dos trocadores de calor pela precipitação de sodalita na tubulação¹².

Por tudo que já foi abordado nesse tópico a respeito do comportamento dos minerais de alumínio e silício nas condições Bayer, fica fácil entender porque o tempo de digestão sob condições LTD é sempre determinado pela cinética de formação da sodalita (redução de sílica solúvel na solução) e não pela cinética de dissolução da gibbsita, essa muito mais rápida do que aquela.

- Minerais de ferro

Os mais proeminentes minerais de ferro em bauxitas lateríticas são hematita e Al-goethita e, ambos são inertes sob condições LTD. Embora, sob condições HTD com adição de cal e tempo de residência longo, grande parte da alumina na goethita aluminosa pode ser extraída através da conversão de Al-goethita em hematita (eq. 3.9). Hematita também é inerte sob condições HTD.

- Minerais de titânio

Anatásio e rutilo são inertes sob condições LTD. Embora, sob condições HTD e quando o conteúdo de ferro é baixo (< 5 %), anatásio reage com soda e forma titanato de sódio (eq. 3.10). A reação é indesejada porque resulta em perda de soda cáustica e, além disso, o titanato de sódio formado inibe a completa extração de boehmita e conversão de Al-goethita em hematita. Acredita-se em aderência de

¹² Acumulação de sodalita na tubulação do trocador de calor se dá em duas etapas: autoprecipitação, seguida de precipitação forçada pela semente anteriormente precipitada, reação em cadeia.

$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ na superfície das partículas de boehmita e Al-goethita, impedindo sua dissolução.

No entanto, com adição de cal (CaO), esta interferência pode ser prevenida pela formação de perovskita (CaTiO_3 ou $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$), altamente insolúvel; ou mesmo formação de kassita ($\text{CaTi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$), igualmente insolúvel nas condições HTD. Rutilo também é inerte sob condições HTD.

Em geral, 12 elementos menores/traços reagem parcialmente ou completamente sob condições de digestão Bayer: fósforo (P), vanádio (V), zinco (Zn), gálio (Ga), cromo (Cr), cálcio (Ca), arsênio (As), molibdênio (Mo), fluor (F), enxofre (S), mercúrio (Hg) e carbono orgânico. A seguir serão abordados os cinco que merecem mais atenção no controle.

- Fósforo

Os minerais de fósforo mais comuns em bauxitas lateríticas são crandalita e wavellita e, ambos solúveis sob condições Bayer (cerca de 90 % dos fosfatos podem ser dissolvidos sob condições LTD). O fósforo é enormemente indesejado em certas ligas de alumínio, por isso altamente controlado. Felizmente existe uma forma simples de mantê-lo longe da alumina final. Com adição de cal hidratada precipita (carbonato-apatita), um composto de fósforo e cálcio altamente insolúvel nas condições Bayer de acordo com a eq. 3.11.

- Vanádio

Vanádio presente em bauxita laterítica (Tabela 3.2) é parcialmente solúvel no licor cáustico, muito mais no HTD do que no LTD. Em concentrações acima do nível crítico e na presença de fósforo e/ou arsênio, um composto insolúvel de vanádio-fósforo-arsênio-flúor-sódio pode começar a precipitar nas partes mais frias do circuito do processo Bayer, causando problemas de incrustações na tubulação, válvulas e tanques. A maior parte do vanádio em alumina calcinada a partir de plantas diferentes vem da cinza de óleo combustível utilizado nos fornos.

- Zinco

O zinco é altamente indesejável no processo Bayer sob condições LTD porque é solúvel na solução cáustica (10-20 %) e precipita junto com a gibbsita, de acordo com a seguinte equação:

Os teores de zinco no produto alumina não tem sido tão altos o suficiente para exigir medidas corretivas nas condições LTD. Mas no processo HTD sim, então o zinco dissolvido no licor é precipitado na forma de um sulfeto insolúvel:

- Gálio

Gálio está presente em todas as bauxitas e o licor Bayer é considerado uma fonte enriquecida desse metal. Tal como alumínio e zinco, gálio reage com NaOH para formar um sal solúvel de sódio:

Diferente do zinco, nem todo gálio dissolvido se co-precipita com gibbsita e parte se acumula no licor. Apesar do produto alumina conter certa quantidade de gálio, sua presença não apresenta nenhuma objeção na fundição.

- Carbono orgânico

Carbono orgânico pode aparecer em algumas bauxitas na forma de ácidos húmicos (compostos orgânicos complexos) que são solúveis nas condições Bayer. Decompõe-se por degradação térmica, oxidação e rearranjo estrutural em mais de 50 compostos orgânicos simples, entre eles: carbonato de sódio, oxalato de sódio, formiato de sódio, acetato de sódio, succinato de sódio.

Carbono orgânico é uma das impurezas mais problemáticas em bauxita, o oxalato de sódio, seu derivado no processo Bayer, precipita no circuito de precipitação-classificação do hidrato e pode causar a formação de hidrato superfino, o que interfere na classificação esperada e produtividade. Além disso, oxalato de sódio pode precipitar nos evaporadores e incrustar. Carbonato de sódio diminui a

taxa de precipitação gibbsita no circuito de precipitação e, portanto, afeta na produtividade.

3.2.2 Produto de dessilicalização (DSP¹³)

O termo DSP engloba todas as possíveis formas de silicato insolúvel que podem ser encontradas na lama vermelha. A sodalita Bayer é a principal forma encontrada no resíduo do processo LTD e por isso será lhe dado ênfase aqui. Cancrinita $[(Na, Ca, K)_{6-8} Al_6 Si_6 O_{24} (CO_3, SO_4, Cl)_{1-2} \cdot (1-5)H_2O]$ se forma em processo HTD e hidrogranadas $[3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot (6-2m)H_2O]$, m pode variar de 0-3] podem ser formados pela consequente dissolução de cálcio advindo da própria bauxita ou da adição de cal para o controle de impurezas (exemplo: fósforo). Hidrogranada (*hidrogarnet*) é conhecida na indústria do alumínio como aluminato tri-cálcico ou TCA (*tri-calcium aluminate*), ou mesmo como katoita (WHITTINGTON, 1996; CROKER; LOAN; HODNETT, 2008).

Existem outras formas de DSP que ocorrem durante o processamento da bauxita, muitos deles pouco reportados porque ocorrem em rotas metalúrgicas alternativas potenciais, mas ainda inviáveis por questão de custos (SMITH, 2009).

- Sodalita Bayer

A sodalita natural $Na_8Cl_2[AlSiO_4]_6$ é um mineral relativamente abundante que pode também ser facilmente sintetizado em processos hidrotermais alcalinos contendo silício, alumínio, metais alcalinos e/ou alcalinos terrosos sob temperatura e pressão moderadas, junto a uma variedade estrutural grande (BARNER; ADDAI-MENSAH; GERSON, 1999; CROKER; LOAN; HODNETT, 2008; SHANNON; METIU, 2001; MOLOY et al., 2004; ZHENG; GULIANTS; MISTURE, 2009; PAZ; ANGÉLICA; NEVES, 2010), conforme fórmula geral (3.15).

¹³ Em inglês, *Desilication Product*

Onde,

M^{q+} : cátion compensador de carga, também chamado cátion *extraframework*;

X^{r-} : ânion que quase sempre está associado ao cátion *extraframework* ou, presente no meio reacional como impurezas;

sendo, $q.m-r.x=n$ e $n \leq 6$

M^{q+} são comumente metais alcalinos monovalentes (Na^+ , Li^+ e K^+) e Ca^{2+} são cátions comuns em sistemas naturais.

X^{r-} são comumente halogênios monovalentes (Cl^- , Br^- e I^-), embora, uma variedade maior de espécies aniônicas complexas podem ocupar o interior das β -cavidades, tais como: $B(OH)_4^-$, ClO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_2^- , MoO_4^{2-} , MnO_4^- , NO_3^- , SCN^- , WO_4^{2-} , CrO_4^{2-} e SO_4^{2-} .

Podem ainda ocorrer várias substituições isomórficas do Si^{4+} nos sítios tetraédricos (*framework*) por: Ge^{4+} , Ga^{3+} , P^{3+} , B^{3+} e Be^{2+} .

Sodalita é mais tecnicamente classificada como um feldspatóide. Em função da sua estrutura ser baseada em uma unidade de construção primária (PBU, *Primary Building Unit*) comum para muitos *frameworks* zeolíticos, por isso também é classificada como zeólita.

O *framework* $[Si_{12-n}Al_nO_{24}]$, na grande maioria das vezes $[Si_6Al_6O_{24}]$ é designado SOD segundo a classificação de *framework* zeolítico. A rede estrutural está baseada na “fusão” de subunidades sodalita, também conhecida como “ β -cage” (β -cavidade) que formam super-cavidades e canais interconectados, em que as entradas e saídas são controladas por anéis formados a partir de seis membros tetraédricos, com diâmetro cinético de abertura de 2,65 Å (Figura 3.4).

O Si tem carga 4^+ e o oxigênio 2^- . Portanto, o tetraedro SiO_4 é eletricamente neutro. A substituição de Si^{4+} por Al^{3+} gera uma carga 1^- no *framework* $[AlO_4]^-$.

Para uma sodalita com razão $Si/Al=1$, a fórmula *framework* $[Si_6Al_6O_{24}]$ possui carga 6^- . Essa carga deve ser compensada pelos cátions *extraframework* (M^{q+}), os quais são quase sempre associados com os ânions *extraframework* (X^{r-}).

Figura 3.4 – β -cavidade ou cavidade sodalita (esquerda) e estrutura sodalita (direita)

Fonte: Khajavi, Kapteijn, Janse (2007)

A sodalita Bayer precipita como aglomerados esféricos de finos discos ou placas hexagonais (Fig. 3.5).

Figura 3.5 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura de sodalita: aglomerados esféricos (esquerda) e detalhe da aglomeração de finas pastilhas hexagonais (direita)

Fonte: Paz, Angélica, Neves (2010)

3.2.3 Estratégia para minimização de perda de soda cáustica em bauxitas com alta sílica reativa (BASR)

No processo Bayer, caulinita e quartzo são solubilizados pela solução cáustica (processos LTD e HTD, respectivamente) e reprecipitam como DSPs, que são então descartados como parte do resíduo lama vermelha.

As formas para reduzir a perda de sódio no sistema, portanto, se enquadram em três grandes estratégias (SMITH, 2009):

- I. Reduzir a quantidade de sílica reativa na alimentação através de processamento mineral ou alguma outra forma de tornar a sílica em não reativa durante a subsequente digestão Bayer (por exemplo, tratamento mecanoquímico);
- II. Modificar o processo para produzir um resíduo com menos soda. Isso pode ser feito reduzindo a porção de sílica reativa se transformando em DSP ou, pela formação de DSPs alternativos contendo menos soda.
- III. Recuperação de soda do DSP. Neste caso, seria necessário desenvolver um processo capaz de retornar licor Bayer a partir de um reprocessamento da lama vermelha ou de um concentrado de DSP produzido da lama.

Dependendo de qual tecnologia está sendo considerada/desenvolvida nessas três estratégias, ela pode ser acrescida pré- ou pós- processo Bayer, ou mesmo como a estratégia (II), constituir uma mudança no próprio processo Bayer. O trabalho de revisão de Smith (2009) exhibe várias tecnologias potenciais, já discutidas ou testadas comercialmente para processar bauxitas com alta sílica reativa.

Vale lembrar que cerca de 60 % dos depósitos de bauxita no mundo são considerados não econômicos e, por isso, não são contabilizados nos demonstrativos de reservas (seção 3.1.3). Grande parte desses 60 %, tratam-se de bauxitas com alta sílica reativa (BASR) e conseguir processá-las, viavelmente, significa aumentar as reservas mundiais.

A viabilidade de depósitos de BASR de Paragominas-PA é real porque é possível reduzir a quantidade de caulinita por operações de desagregação e lavagem. Porém, vários outros depósitos da região são considerados marginais porque a natureza da bauxita não tem permitido sucesso de separação usando as operações tradicionais de beneficiamento.

A seguir, serão apresentadas operações físicas de separação de caulinita a partir de bauxitas gibbsíticas típicas da Amazônia.

3.3 DESAGREGAÇÃO E LAVAGEM DE BAUXITAS COM ALTA SÍLICA REATIVA (BASR)

Segundo Trajano (1966), a desagregação de um minério é o processo de destacamento de partículas, ligadas frouxamente por cimento incoerente, na maioria

das vezes argiloso, e levado a cabo, geralmente, em equipamentos onde o minério, com um pouco d'água, fica submetido a revolvimento ou agitação. Já a lavagem é a separação de dois constituintes que difiram distintamente em granulometria, na maioria das vezes, o constituinte mais fino, geralmente argila ou material argiloso, que está aderido ao constituinte grosseiro, quase sempre o mineral de interesse, salvo quando o beneficiamento é da própria argila. Dessa maneira, a desagregação compreende um estágio prévio, ou simultâneo à lavagem, de desagregação do minério com água, a fim de limpar as partículas grosseiras, retirando as micro-partículas de argila aderidas.

Os métodos e equipamentos a serem empregados dependem, fundamentalmente, do tipo de material, do tamanho das partículas e dos resultados pretendidos. Por exemplo, o tratamento de partículas minerais grosseiras, recobertas e cimentadas por argila, será tanto mais difícil quanto mais plástica e impermeável for esta última.

A principal razão para utilização de equipamentos de desagregação/lavagem nas instalações de beneficiamento de bauxita é a remoção de caulinita. No Brasil, os *scrubbers* são utilizados em várias usinas de beneficiamento de bauxita, como por exemplo: na Mineração Rio do Norte, em Oriximiná-PA, Alcoa, em Juriti-PA e CBA, em Miraí-MG. Em Paragominas-PA, na mina Miltônia 3, a MPSA (Mineração Paragominas S.A.), controlada pela Hydro, utiliza moagem semi-autógena (SAG: *Semi-Autogenous Grinding*) (MASSOLA, 2008; COSTA, 2010). A utilização de Hydro-clean para tratamento de bauxita ainda está em fase de estudo.

Destaca-se a seguir, dois equipamentos utilizados para desagregação/lavagem de minérios.

3.3.1 Tambor desagregador

O chamado *drum scrubber* ou tambor desagregador (COSTA, 2010), trata-se de um cilindro aberto nas laterais e ligeiramente inclinado em relação à horizontal, que gira em torno de seu próprio eixo montado sobre rolos (Fig. 3.6). O material alimentado no cilindro giratório é misturado com água e revolvido com a ajuda de aletas distribuídas na superfície interna do cilindro, sendo, após esta etapa, aplicada alguma operação de classificação ou deslamagem.

Figura 3.6 – Equipamentos *drum scrubber*

Fonte: arquivo fotográfico do prof. Kahn, MRN

3.3.2 Haver Hydro-Clean

O sistema de lavagem sob alta pressão *hydro-clean* foi desenvolvido para o processamento mineral e reciclagem de materiais e já vem sendo utilizado desde 1998 na lavagem de agregados da construção civil. Seu uso está sendo avaliado (projetos em fase de desenvolvimento) no tratamento de minérios como: de ferro, de níquel, de fosfato e bauxita, entre outros (VARELA, 2009).

O equipamento foi desenvolvido utilizando-se o princípio de lavagem por alta pressão, que pode atingir até 200 bar. A parte central do equipamento consiste em uma câmara de lavagem vertical, revestida em suas laterais com telas de poliuretano. No topo desta câmara, encontra-se um rotor de lavagem, no qual são montados bicos de sprays. O material é desagregado e lavado ao ser exposto a jatos d'água de alta pressão, lançados de cima para baixo em movimento espiral (Fig. 3.7). Na sequência, o material desagregado é classificado por peneiramento e deslamagem.

Figura 3.7 – Equipamento Haver Hydro-Clean

Fonte: www.haverbrasil.com.br

3.4 ANÁLISE MINERALÓGICA QUANTITATIVA POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X – MÉTODO DO PÓ

A análise quantitativa é uma das mais importantes aplicações industriais da difratometria de raios X (DRX) pelo método do pó e, em muitos casos, tem um papel preponderante no controle de qualidade e/ou no controle de processos. Embora essa possibilidade tenha sido sugerida pela primeira vez em 1919 (HULL, 1919 apud WHITFIELD; MITCHELL, 2008), a primeira aplicação efetiva da DRX em quantificação de fases é datada de 1925, com o trabalho de Navais (NAVAIS, 1925 apud POST; BISH, 1989), relacionado a quantificação de mullita em materiais cerâmicos.

Segundo Whitfield e Mitchell (2008), em 1936, Clark e Reynolds quantificaram quartzo em poeira de mina usando o artifício de introduzir na amostra um padrão de fluorita para corrigir os efeitos de absorção, mas as relações matemáticas estabelecidas para tal correção não foram publicadas. Alexander e Klug (1948) apud Klug e Alexander (1974) apresentaram um trabalho que detalhava o formalismo e equações da correção de absorção de fases em análise quantitativa e, mais tarde,

discussões mais enriquecidas no livro publicado por eles em 1974 (KLUG; ALEXANDER, 1974).

Vários métodos com procedimentos mais distintos já foram descritos ao longo dos anos, no intuito de realizar uma análise quantitativa utilizando os dados de difratometria de raios X (ZEVIN; KIMMEL, 1995 apud WHITFIELD; MITCHELL, 2008). Muitos desses são agora raramente usados, mas em algumas circunstâncias particulares podem ainda ser ferramentas valiosas, sendo alguns desses abordados na seção 3.4.3.

Os mais recentes métodos desenvolvidos para análise quantitativa têm sido centrados em torno do método de Rietveld (RIETVELD, 1969), o qual será abordado no item 3.4.4.

Observa-se que novas técnicas passam a ser incorporadas a técnicas mais antigas, e vice-versa; por exemplo, a mesma ferramenta matemática de ajuste do perfil de difração pelos mínimos quadrados utilizada no refinamento Rietveld está sendo aplicada ao método RIR, o que torna possível usar o perfil ajustado ao invés de dados pré-fixados (WHITFIELD; MITCHELL, 2008).

A análise quantitativa de fases por DRX é particularmente caracterizada por problemas de sobreposição de picos, número e complexidade cristalográfica das fases presentes na amostra. A proposta de combinar métodos pode ser uma saída eficaz para diferentes tipos de aplicações, quando propõe diminuir o número de parâmetros refináveis sem comprometer a qualidade do resultado.

De fato, até o ano 2000, a análise quantitativa pelo Método de Rietveld não era realizada rotineiramente na indústria do cimento, nem na pesquisa e nem no controle do processo, devido à instabilidade do refinamento e resultados muito erráticos obtidos a partir de um perfil ajustado por um caminho clássico. Com a introdução de um ajuste de perfil baseado em convolução de picos, em combinação com restrições na função de resolução instrumental, estabeleceu-se um método de rotina para um caso complexo. E assim, a indústria do cimento é atualmente o melhor exemplo de sucesso de aplicação da análise quantitativa pelo método de Rietveld com ampla aceitação e difusão (KERN, 2008).

A análise quantitativa pelo Método de Rietveld também vem sendo desenvolvida para a indústria mineral, porém ainda não tão bem difundida dada a

complexidade de muitos minérios; muito dos métodos propostos não são práticos e apresentam dificuldades para se tornarem rotineiros; no geral, são refinamentos instáveis que não garantem boa precisão e exatidão.

De maneira geral, o princípio que rege uma quantificação de espécies (átomos, íons, minerais, ...) na matéria usando instrumentos eletrônicos, está quase sempre relacionado a codificar um sinal resposta de uma certa interação física muito bem estabelecida – de interesse agora a interação da matéria com raios X – em pulsos elétricos (corrente ou voltagem). A contagem desses pulsos para cada espécie será proporcional a sua quantidade na amostra, *intensidade* $\propto$ *concentração*. Porém, tornar essa proporcionalidade em igualdade nem sempre é tarefa fácil.

No caso, da quantificação mineralógica por DRX, o ajuste matemático da medida envolve muitos fatores advindos da: instrumentação, preparação de amostra e da natureza e interação dos componentes da amostra.

Os princípios, os efeitos, as dificuldades e alguns métodos de quantificação por DRX serão abordados nos itens que se seguem.

3.4.1 Princípio: a intensidade espalhada por um cristal

As descrições e discussões nessa e na próxima seção (3.4.2) são fundamentadas nos trabalhos de: Clearfield (2008); Kern (2008) e notas de aula do professor Thomas Scheller em seu curso Método de Rietveld ministrado em 2013¹⁴.

O espalhamento de raios X origina-se das interações dos elétrons no sólido com o campo eletromagnético do feixe de raios X incidente. O resultado dessa interação é expresso pela eq. 3.16, a qual contém o termo fator de estrutura que é sensível as posições dos átomos no cristal. A estrutura do cristal é única para cada mineral (impressão digital) e é dessa forma que as fases são diferenciadas na mistura.

A intensidade é entendida, em uma geometria Bragg-Brentano, como a área desenhada pelo pico de uma reflexão (*hkl*) medida por métodos de contagem. Está é conhecida também como intensidade integrada (Fig. 3.8).

¹⁴ Disciplina Método de Rietveld ministrada pelo professor Thomas Scheller no Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica da Universidade Federal do Pará, 2013.

$$I_{hkl} = \frac{I_0 \lambda^3 e^4}{32 \pi r m_e^2 c^4} \frac{M}{2V^2} |F_{hkl}|^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \quad (3.16)$$

onde,

I_0 = intensidade do feixe incidente;

λ = comprimento de onda da radiação utilizada;

e = carga do elétron;

M = multiplicidade para a reflexão hkl;

r = raio do difratômetro (distância entre amostra e fenda receptora);

m_e = massa do elétron;

c = velocidade da luz no vácuo;

V = volume da cela unitária;

O termo $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)$ é a correção Lorentz-polarização para um

difratômetro com geometria Bragg-Brentano, onde θ é o ângulo de incidência dos raios X no plano do cristal, calculado pela equação de Bragg usando as dimensões da cela unitária; e

F_{hkl} = Fator de estrutura do pico hkl (eq. 3.17).

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.17)$$

onde,

f_j = fator de espalhamento do átomo j (eq. 3.18);

x, y, z = as coordenadas fracionadas do átomo j.

O fator de espalhamento é calculado pela fórmula:

$$f_j = f_{\text{corr}} \exp \left[-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (3.18)$$

onde, B_j é o fator de temperatura Debye-Waller do átomo j e f_{corr} o fator de forma do átomo corrigido por dispersão anômala.

Figura 3.8 – (a) difração do cristal rotacionado através do ângulo Bragg. (b) intensidade integrada (também chamada intensidade espalhada ou difratada)

Fonte: Cullity e Stock (2001) apud Clearfield (2008)

Os fatores de estrutura são os coeficientes da análise de Fourier da densidade dos elétrons na cela unitária, os quais podem ser representados como vetores de duas componentes: uma real (A) e outra imaginária (B), ver Fig. 3.9.

Figura 3.9 – Representação do vetor fator de estrutura

Fonte: do próprio autor

De acordo com a eq. 3.17, a intensidade da radiação difratada é proporcional ao quadrado do módulo do fator de estrutura, o que significa não ser possível determinar a distribuição entre componente real e componente imaginária. Consequentemente, não é possível calcular, diretamente da intensidade medida,

uma síntese de Fourier para obter a distribuição dos elétrons na cela unitária, o que corresponderia a determinação da estrutura cristalina.

Dessa maneira, a determinação da estrutura cristalina está baseada na comparação de intensidades calculadas para um modelo com as intensidades observadas.

Para o cálculo do fator de estrutura as fórmulas abaixo são equivalentes.

$$F_{(hkl)} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} = \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + Ky_j + lz_j) + i \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.19)$$

Quando a estrutura é centrossimétrica e a origem das coordenadas coincide com um centro de simetria, a seguinte fórmula simplificada pode ser usada:

$$F_{(hkl)} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.20)$$

A somatória é feita sobre os átomos não relacionados pelo centro de simetria.

- Síntese de Fourier

Com uma síntese de Fourier é possível calcular um mapa da distribuição da densidade de elétrons na cela unitária, através da fórmula:

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} A_j \cos 2\pi(h_j x + k_j y + l_j z) + B_j \sin 2\pi(h_j x + k_j y + l_j z) \quad (3.21)$$

onde, V é o volume de cela unitária, A e B são os componentes reais e imaginários do fator de estrutura. Isto corresponde a uma superposição de ondas senoidais com o ângulo de fase α ($\tan \alpha = B/A$).

Como a intensidade é o quadrado do módulo do fator de estrutura, impossibilitando a determinação de A e B, o ângulo de fase também é indeterminado. Por isso, a determinação da fase (α) é considerada o problema fundamental da determinação de estruturas cristalinas por difração de raios X.

O refinamento Fourier é um método muito usado para calcular as fases por meio de uma reconstrução matemática indireta (modelo aproximado) da estrutura e fazendo sínteses de Fourier sucessivas com as intensidades observadas.

O problema é mais facilmente resolvido quando a estrutura tem um centro de simetria que coincide com a origem das coordenadas, porque nesse caso, B é igual

a zero e a fase só pode assumir dois valores: 0 ou 180 °rad. Caso contrário, a existência de um centro de simetria não pode ser determinada pela DRX, porque o difratograma sempre é centrossimétrico.

A Fig. 3.10, mostra um mapa da distribuição da densidade de elétrons na cela unitária da calcita (CaCO_3) usando o refinamento Fourier.

Figura 3.10 – Mapa da distribuição da densidade de elétrons da calcita para uma seção perpendicular ao “c” da cela unitária

Fonte: notas de aula Scheller (2013)

A Fig. 3.11, mostra uma projeção unidimensional da estrutura da caulinita na direção do eixo “c” para as 5 primeiras reflexões (verde) e para as 8 primeiras reflexões basais (vermelho), para uma síntese de Fourier com ρ_z (eq. 3.22) e resultado na Tabela 3.4.

$$\rho_z = \frac{1}{c} \sum_{00l} F_{00l} \cos(360l_z - \alpha) \quad (3.22)$$

Figura 3.11 – Projeção unidimensional da estrutura da caulinita na direção do eixo “c” com 5 reflexões basais (curva verde) e 8 reflexões basais (curva vermelha)

Fonte: notas de aula Scheller (2013)

Tabela 3.4 – Dados da distribuição da densidade de elétrons da caulinita

<i>hkl</i>	F	α
001	49,0	116,0
002	83,3	29,0
003	47,7	21,5
004	45,1	90,8
005	35,1	145,1
006	41,3	280,0
007	26,1	111,1
008	40,7	283,4

Fonte: notas de aula Scheller (2013)

A somatória sobre os átomos da cela unitária é feita usando as operações de simetria do grupo espacial da estrutura. Esta informação pode ser obtida nas Tabelas Internacionais para Cristalografia¹⁵. Um exemplo encontra-se na Fig. 3.12 para o grupo espacial da caulinita (C2/c). Nessa ficha contém as seguintes informações:

- (a) Linha do título: o sistema, a classe de simetria, o símbolo completo do grupo espacial, o número do grupo espacial e o símbolo abreviado;
- (b) Gráfico na esquerda - posições equivalentes da posição geral;
- (c) Gráfico na direita - disposição dos elementos de simetria;

¹⁵ Tabelas internacionais para cristalografia, acesso <it.iucr.org>

- (d) Logo abaixo dos gráficos - definição e origem do sistema de coordenadas;
- (e) No canto centro-inferior esquerdo - as operações de simetria apresentadas em uma disposição alinhada em cinco colunas:
- 1ª coluna - número de posições equivalentes por cela unitária;
- 2ª coluna - símbolo Wyckoff, que especifica o tipo de simetria da posição. A posição de mais alta simetria tem a letra “a”, as posições seguintes “b”, “c” até a posição sem simetria (posição geral);
- 3ª coluna – simetria da posição;
- 4ª coluna – lista de posições equivalentes. A translação comum para todas as posições, dependendo do retículo Bravais é indicada em coordenadas de posições equivalentes no centro da tabela, nesse exemplo $(0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$;
- 5ª coluna – condições para as reflexões possíveis.

Figura 3.12 – Ficha nº 15 da tabela internacional de cristalografia

Monoclinic $2/m$

$C 1 2/c 1$

No. 15

$C2/c$
 C_{2h}^6

The diagram illustrates the monoclinic unit cell with its characteristic axes. The origin is at the center. The unique axis is b . The diagram shows the positions of the atoms and the symmetry operations. The cell is divided into four quadrants by the a and c axes. The b axis is vertical. The a axis is horizontal. The c axis is diagonal. The diagram shows the positions of the atoms and the symmetry operations. The cell is divided into four quadrants by the a and c axes. The b axis is vertical. The a axis is horizontal. The c axis is diagonal. The diagram shows the positions of the atoms and the symmetry operations.

Origin at $\bar{1}$ on glide-plane c ; unique axis b

2ND SETTING

Number of positions,
Wyckoff notation
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

$(0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) +$

General:

$hkl: h+k=2n$
 $h0l: l=2n; (h=2n)$
 $0k0: (k=2n)$

Special: as above, plus
no extra conditions

8 f 1 $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, y, \frac{1}{2} - z; x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z.$

4 e 2 $0, y, \frac{1}{4}; 0, \bar{y}, \frac{3}{4}.$

4 d $\bar{1}$ $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0.$

4 c $\bar{1}$ $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}.$

4 b $\bar{1}$ $0, \frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$

4 a $\bar{1}$ $0, 0, 0; 0, 0, \frac{1}{2}.$

$hkl: k+l=2n; (l+h=2n)$

$hkl: l=2n$

Fonte: *International Tables of Crystallography*, acesso <it.iucr.org>

Os fatores de espalhamento também estão disponibilizados em tabelas Internacionais e são tabelados em função de $\sin\theta/\lambda$ (Tabela 3.5). Para $\sin\theta/\lambda$ igual a zero, o fator é igual ao número de elétrons do átomo ou íon. Com o aumento de $\sin\theta/\lambda$, o fator diminui e diminui mais para átomos ou íons grandes, como mostra parcialmente a Fig. 3.13. Como o H^{+1} não tem nenhum elétron, ele é invisível para os raios X.

Tabela 3.5 – Parte de uma tabela de fatores de espalhamento

Element Z Method ($\sin \theta/\lambda$ ($\text{\AA}^{-1}$))	H ¹⁺ 1 HF	Li ¹⁺ 3 RHF	Be ²⁺ 4 RHF	C _{val} 6 HF	O ¹⁻ 8 HF	F ¹⁻ 9 HF	Na ¹⁺ 11 RHF	Mg ²⁺ 12 RHF	Al ³⁺ 13 HF	Si _{val} 14 HF
0.00	2.000	2.000	2.000	6.000	9.000	10.000	10.000	10.000	10.000	14.000
0.01	1.986	1.999	2.000	5.989	8.986	9.988	9.995	9.997	9.997	13.973
0.02	1.946	1.997	1.999	5.956	8.954	9.953	9.986	9.986	9.989	13.894
0.03	1.883	1.994	1.997	5.903	8.878	9.895	9.958	9.969	9.976	13.766
0.04	1.802	1.990	1.995	5.829	8.785	9.816	9.925	9.945	9.957	13.593
0.05	1.708	1.984	1.992	5.738	8.670	9.716	9.883	9.914	9.933	13.381
0.06	1.606	1.977	1.988	5.629	8.534	9.597	9.833	9.876	9.904	13.138
0.07	1.501	1.968	1.983	5.507	8.381	9.461	9.773	9.832	9.870	12.870
0.08	1.396	1.959	1.987	5.372	8.211	9.309	9.705	9.782	9.831	12.586
0.09	1.293	1.948	1.973	5.227	8.029	9.144	9.630	9.725	9.787	12.293
0.10	1.195	1.936	1.966	5.074	7.836	8.967	9.546	9.662	9.738	11.995
0.11	1.102	1.923	1.959	4.916	7.635	8.781	9.455	9.594	9.684	11.700
0.12	1.014	1.909	1.952	4.754	7.429	8.586	9.357	9.519	9.625	11.410
0.13	0.933	1.894	1.944	4.591	7.218	8.386	9.253	9.440	9.563	11.130
0.14	0.858	1.878	1.935	4.428	7.005	8.181	9.142	9.355	9.495	10.862
0.15	0.789	1.861	1.925	4.267	6.792	7.973	9.026	9.265	9.424	10.608
0.16	0.725	1.843	1.915	4.109	6.579	7.762	8.904	9.171	9.349	10.368
0.17	0.667	1.824	1.905	3.954	6.368	7.551	8.777	9.072	9.270	10.608

Fonte: *International Tables of Crystallography*, acesso <it.iucr.org>

Figura 3.13 – Fator de espalhamento atômico vs $\sin\theta/\lambda$ para o neônio

Fonte: Clearfield (2008)

Na Fig. 3.14, tem-se uma representação da estrutura cristalina da caulinita com base na síntese de Fourier e na somatória de todos os átomos da cela unitária.

Figura 3. 14 – Representação da estrutura cristalina da caulinita com base na síntese de Fourier e na somatória de todos os átomos da cela unitária

Fonte: notas de aula Scheller (2013)

3.4.2 O Difratoograma real

A difração de pó fornece informações sobre a estrutura atômica (dimensão e simetria da célula unitária, as posições do átomo e deslocamentos) de materiais cristalinos via um registro das posições angulares vs intensidades das reflexões difratadas, o chamado difratograma (Fig. 3.15).

Os picos em um difratograma nunca serão pontuais, isto é, uma linha vertical na posição determinada pela equação de Bragg. Eles são alargados devido a vários efeitos físicos e a configuração do difratômetro contribui bastante para isso, ver ampliação de um pico na Fig. 3.15.

Uma descrição precisa dos perfis dos picos em um difratograma é fundamental para o sucesso de qualquer aplicação em DRX, muito embora isso seja dificultado pelas sobreposições de reflexões, intrínsecas ao método. Em difração do pó, um padrão de difração verdadeiramente tridimensional é projetado a um padrão unidimensional pela média esférica (Fig. 3.16 a e b), inevitavelmente levando a uma sistemática e acidental sobreposição de reflexões (CLEARFIELD, 2008, p. 102).

Figura 3. 15 – Gráfico 2θ vs Intensidade (contagem dos raios X difratados)

Fonte: do próprio autor

Figura 3.16 – (a) Relação do retículo recíproco com a esfera de reflexão (somente uma porção das camadas é mostrada). (b) Ilustração de um retículo recíproco bidimensional (a^* , b^*) e sua projeção unidimensional no eixo $1/d$

Fonte: Pecharsky e Zavalij (2003) apud Clearfield (2008)

O grau de sobreposição – que depende tanto da complexidade estrutural (dimensões de célula unitária e simetria) quanto dos efeitos de alargamento (contribuições instrumental e amostra) – aumenta com o ângulo de Bragg. Como consequência, os parâmetros de perfil podem ser determinados, exclusivamente, apenas para relativamente poucas reflexões.

O principal método para análise do perfil é o *profile fitting* (ajuste do perfil), em que uma função modelo adequada – especificamente referenciada como função forma do perfil – é usada para descrever o perfil do pico observado.

Usando uma função forma do perfil parametrizada adequadamente, os problemas de sobreposições de reflexões, assim como, perfis complexos e suas dependências no *hkl* e ângulo Bragg podem ser muito bem caracterizados.

Além disso, uma análise da função forma do perfil parametrizada, ainda permite extrair informações da microestrutura, como por exemplo tamanho dos cristalitos e defeitos no retículo cristalino.

3.4.2.1 Origem da forma do pico

“A forma do pico é resultado da convolução de uma série de contribuições do instrumento, que inclui a distribuição de comprimento de onda da fonte (perfil da emissão) e efeitos geométricos (fendas e distância focal) e as contribuições do processo de difração da amostra” (JONES, 1938 apud KERN, 2008).

A exploração completa das informações difratométricas requer uma descrição exata de todas as contribuições instrumental e da amostra nas formas dos picos observados.

A contribuição instrumental para o alargamento e assimetria do pico é muito maior para os difratômetros de laboratório (também chamados difratômetros comerciais) do que para os difratômetros com fonte de nêutrons e sincrotron. Uma alternativa para diminuir o efeito da distribuição de comprimento de onda da fonte nos difratômetros comerciais é usar monocromador de banda estreitamente sincronizada para $K\alpha_1$. Porém, essa alternativa não tem sido muito empregada, principalmente, porque diminui bastante a intensidade difratada obtida a partir de tubos selados ou anodos rotatórios (KERN, 2008).

Ainda segundo Kern (2008), a forma espectral da fonte, na ausência dos efeitos geométricos, representa a maior resolução de um difratômetro de laboratório. Acima de $90^\circ 2\theta$ o perfil de emissão é a contribuição dominante na forma do pico. Na região de baixo ângulo, o alargamento do pico, avaliado pela largura à meia altura (FWHM: *Full Width at Half Maximum*), depende muito da escolha das fendas, de forma geral variam de $0,04$ a $0,1^\circ \text{rad}$ durante uma varredura até $2\theta \leq 40$. Ao

contrário do que acontece a alto ângulo, nessa região baixa, a geometria domina o alargamento do pico, que é consideravelmente maior que a largura do perfil de emissão, $\leq 0,01^\circ 2\theta$ para tubos selados ou anodos rotatórios.

Alguns conceitos importantes a respeito das contribuições para o alargamento do pico devido as configurações de difratômetros comerciais de feixe divergente e também, devido a amostra (tamanho de cristalito e microdeformação) serão descritos a seguir.

- Perfil emissão da fonte: sem e com monocromatização

(I) Sem monocromatização – a forma natural do perfil emissão da fonte

As linhas $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ do espectro de emissão da fonte a alto ângulo estão bem separadas, com valores de FWHM diferentes e ambas são assimétricas com longas caudas conforme observado na Fig. 3.17 para $\text{Cu}K\alpha_{1,2}$. A assimetria nos perfis de emissão é decorrente da estrutura de multipletto das transições eletrônicas e cada um dos picos $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ da fonte de Cu, na verdade é um dupletto (DEUTSCH et al., 1995 apud KERN, 2008). Ressalta-se que esse fenômeno ocorre para os outros anodos fontes, sendo que o multipletto para os picos $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ pode ser diferente de dois (HÖLTZER et al., 1997 apud KERN, 2008).

Figura 3.17 – Representação fenomenológica do perfil de emissão $\text{Cu}K\alpha$ para 4 Lorentzianos, em que os picos $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ são representados pela soma de 2 Lorentzianos

Fonte: Cheary et al. (2004) apud Kern (2008)

Outra característica do perfil de emissão $K\alpha$ é a estrutura multipeto satélite como mostra as Figs. 3.18 e 3.19 para o Cu. De forma geral, tem intensidade de 0,6 % da linha $K\alpha_1$, aumentando de intensidade com a diminuição do número atômico, para o Cr chega 1,4 % (PARRAT, 1936 apud KERN, 2008).

Figura 3.18 – As três contribuições ($K\alpha_1$, $K\alpha_2$ e satélite $K\alpha$) no perfil da emissão para o Cu, com destaque a longa cauda que atinge um comprimento de $\sim 90 \times \text{FWHM}$ da contribuição $K\alpha_1$. Reflexão 400 de um monocristal de silício cortado

Fonte: Cheary et al. (2004) apud Kern (2008)

Figura 3.19 – Ajuste da reflexão 331 do CeO_2 entorno de $76,7^\circ 2\theta$ com uma função soma de 5 Lorentzianos, usando um difratômetro de feixe divergente modelo D8 ADVANCE da Bruker

Fonte: Balzar (2004) apud Kern (2008)

Nos estudos de ajustes do perfil do pico, a contribuição $K\alpha$ satélite é satisfatoriamente ajustada com uma única função Lorentziana. Então, o espectro total $CuK\alpha$ pode ser perfeitamente ajustado a uma soma de 5 Lorentzianos (Fig. 3.19).

(II) Com monocromatização – filtros metálicos ($K\beta$) ou cristais monocromadores

Difratômetros comerciais geralmente operam com alguma forma de monocromatização, tais como filtros metálicos ($K\beta$) ou cristais monocromadores, com o propósito de atenuar a cauda do perfil emissão da fonte.

Com o processo de filtração da radiação característica para eliminação da linha $K\beta$ é possível ainda atenuar um pouco a cauda do perfil, como mostra a Fig. 3.20. Esta atenuação é devida ao aumento do coeficiente de absorção linear com o aumento do comprimento de onda (filtro de Ni para tubo de Cu), mas sem afetar significativamente a forma do perfil.

Figura 3.20 – Perfil de emissão $CuK\alpha$ para a reflexão 400 de um monocristal de silício cortado: sem filtragem, com filtro Ni $K\beta$ e com monocromador de grafite

Fonte: Cheary et al. (2004) apud Kern (2008)

A inclusão de um monocromador de faixa-larga do tipo grafite pirolítico, geralmente montado no feixe difratado, reduz bastante a faixa espectral do comprimento de onda da radiação característica, o que diminui a cauda do perfil de emissão (Fig. 3.20). Além disso, essa monocromatização pode também diminuir a

intensidade relativa $I_{K\alpha 2}/I_{K\alpha 1}$ em até $\pm 10\%$, dependendo do alinhamento e configuração do cristal. Com base nesse efeito, é comum desalinhar o monocromador de maneira a eliminar $K\alpha_2$ e maximizar a intensidade de $K\alpha_1$.

Para o espectro monocromatizado mostrado na Fig. 3.20, a intensidade relativa $Cu\ K\alpha_2/K\alpha_1$ é $\sim 0,46$ quando o esperado é 0,514 para um espectro não filtrado (KERN, 2008).

Os monocromadores do tipo Johansson (quartzo, silício e, principalmente, germânio) são capazes de atingir foco quase perfeito para selecionar uma faixa muito estreita de comprimentos de onda, quando corretamente alinhados. A Fig. 3.21 a e b, mostra o perfil de emissão $CuK\alpha$ monocromatizado com cristal de Ge, que é capaz de remover 99,98 % do componente $K\alpha_2$, 100 % do $K\alpha$ satélite e praticamente acabar com as caudas Lorentzianas do perfil de emissão da fonte.

- Configurações do difratômetro

Aberrações no perfil do pico advindas da geometria do instrumento e de sua configuração (dimensões e escolha de componentes ópticos) são inevitáveis. E a magnitude das aberrações depende principalmente da escolha da abertura das fendas (KERN, 2008).

Para um difratômetro com detector pontual, as principais contribuições de aberrações no pico, junto com a distribuição de comprimentos de onda são: largura da janela da fonte de raios X (no caso de tubos selados e anodos rotativos), óptica de recepção (largura da fenda receptora), divergência horizontal (erro na posição do plano superficial da amostra), divergência axial (divergência do feixe de raios X ao longo do eixo do difratômetro passando pelo plano da amostra, é a contribuição dominante devido o instrumento) e desfocagem.

Para um difratômetro com detector linear (PSD: *Position Sensitive Detector*), as principais contribuições são: desfocagem devido à difração assimétrica, resolução de descarga do detector e erro de paralaxe (desfocagem provocada pelo erro na posição do plano superficial da amostra).

Figura 3.21 – Espectro CuK α monocromatizado com cristal de Ge 111 com a intensidade apresentada na escala linear (a) e logarítmica (b)

Fonte: Cheary et al. (2004) apud Kern (2008)

- Contribuições da amostra

A natureza da amostra afeta a forma e a largura do pico, além de poder deslocá-lo de sua posição ideal. As principais contribuições da amostra são quanto à transparência e a efeitos microestruturais.

- (i) Transparência da amostra

A transparência da amostra está relacionada tanto a uma característica intrínseca (coeficiente de absorção linear) quanto à sua preparação (espessura e densidade de empacotamento). Amostras diferentes irão contribuir também de

formas diferentes para o processo de difração, o que resulta em funções instrumentais diferentes, ainda que usando o mesmo difratômetro.

Em difratômetros de feixe divergente, amostra transparente introduz um alargamento assimétrico e deslocamento do pico a baixo ângulo 2θ , porque o feixe de raios X incidente acaba penetrando muito mais na amostra do que deveria, em vez de ser difratado na superfície. A magnitude dessa contribuição depende do coeficiente de absorção médio da amostra, de sua espessura e densidade de empacotamento. Uma representação da função aberração é mostrada na Fig. 3.22.

Figura 3.22 – Função aberração do efeito da transparência da amostra

Fonte: Copyright Bruker AXS apud Kern (2008)

O efeito da transparência da amostra é maior para espessura infinita, material com baixa absorção ($\mu < 50 \text{ cm}^{-1}$) e ângulo $2\theta \sim 90$. Nessa angulação, o perfil aberração tem FWHM $\sim 0,03 \text{ } ^\circ 2\theta$, quando $\mu \sim 50 \text{ cm}^{-1}$; este cai para $\sim 0,005 \text{ } ^\circ 2\theta$ quando $\mu \sim 200 \text{ cm}^{-1}$. O efeito de transparência é também significativo para pós pouco empacotados, aqueles ditos de baixa densidade de empacotamento tão baixo quanto 50 % (KERN, 2008).

(ii) Efeitos de microestrutura

Os efeitos de microestrutura no alargamento do pico estão relacionados a uma série de imperfeições no retículo cristalino.

O alargamento pode ser causado pelo tamanho e forma de domínio de difração (cristalitos) junto com a distribuição de tamanho. O pequeno tamanho pode estar associado a uma moagem severa, assim como, a imperfeições do tipo: distorções na matriz (pequenos contornos) falhas no empilhamento, geminação, entre outras. Tal alargamento é simétrico com uma dependência angular

proporcional a $1/\cos\theta$; efeitos de tamanho anisotrópico podem resultar em alargamento dependente de hkl .

O perfil do alargamento causado por tamanho pode ser descrito por uma função Voigt, com um caráter predominantemente Lorentziano (Fig. 3.23).

Figura 3.23 – Função alargamento por tamanho (Função Voigt com predominância do caráter Lorentziano)

Fonte: Copyright Bruker AXS apud Kern (2008)

A deformação no retículo cristalino resultado de defeitos de vacância, intersticiais, substitucionais e similares, alargam o pico de forma simétrica ou assimétrica com uma dependência angular proporcional a $\tan \theta$; efeitos anisotrópicos podem resultar em alargamento dependente de hkl . O perfil dessa contribuição também pode ser descrito por uma função Voigt, mas diferente da forma alargada por tamanho, essa tem um caráter Gaussiano (Fig. 3.24).

Figura 3.24 – Função alargamento por deformação (Função Voigt com predominância do caráter Gaussiano)

Fonte: Copyright Bruker AXS apud Kern (2008)

3.4.2.2 Parametrização da forma do pico

O maior desafio no ajuste do perfil é caracterizar com exatidão a forma do pico e sua variação com 2θ , principalmente com respeito as inevitáveis e bastante comuns sobreposições de picos.

Uma técnica bastante útil e também muito usada é a chamada “*analytical profile fitting*”, que é geralmente caracterizada por uma função perfil do pico relativamente simples, do ponto de vista matemático, que pode ser diferenciada analiticamente com respeito a cada um dos parâmetros refinados dentro do procedimento de ajuste do método dos mínimos quadrados.

As funções mais usadas no ajuste do perfil analítico são: Gauss, Lorentz, Voigt, Pseudo-Voigt, Thompson-Cox-Hastings (TCH) e Pearson VII.

$$\text{Gauss} \quad G(X) = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{\left(-\frac{4 \ln 2}{H^2} X^2\right)} \quad (3.23)$$

$$\text{Lorentz} \quad L(X) = \frac{\frac{2}{\pi H}}{1 + \frac{4}{H^2} X^2} \quad (3.24)$$

$$\text{Pseudo-Voigt} \quad pV(X) = \eta L(X) + (1 - \eta)G(X) \quad (3.25)$$

onde, H é a largura a meia altura, X é a distância do centro do pico e η é chamado de coeficiente de mistura.

A largura à meia altura depende do ângulo de difração pela seguinte fórmula:

$$H^2 = (U + D_{ST}^2) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \quad (3.26)$$

O coeficiente de mistura η depende de 2θ pela fórmula:

$$\eta = \eta_0 + X2\theta \quad (3.27)$$

Uma outra função, chamada Thompson-Cox-Hastings (TCH), calcula as contribuições Gauss e Lorentz para a largura à meia altura separadamente:

$$H_G^2 = \left(U + (1 - \xi)^2 D_{ST}^2 \right) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \quad (3.28)$$

$$H_L = \left(X + \xi D_{ST} \right) \tan \theta + \frac{Y + F(Sz)}{\cos \theta} \quad (3.29)$$

Nessa função, U e X dependem da microdeformação isotrópica e I_G e Y dependem do tamanho isotrópico dos cristalitos. D_{ST} e $F(Sz)$ são contribuições anisotrópicas para a microdeformação e o tamanho dos cristalitos, respectivamente. ξ é o parâmetro de mistura das contribuições gaussianas e lorentzianas para a microdeformação anisotrópica. Para obter o perfil instrumental, U , V , W , X e Y devem ser determinados com o difratograma de uma substância sem deformação e com tamanho de cristalito suficiente para não causar alargamento dos picos ($> 1 \mu\text{m}$). Em substâncias que mostram alargamento dos picos as diferenças ΔU e ΔX podem ser usadas para determinar a microdeformação e I_G e ΔY podem ser usados para determinar o tamanho dos cristalitos.

As funções Pseudo-Voigt e Thompson-Cox-Hastings (TCH) são simétricas, mas os picos registrados por um difratômetro são assimétricos, principalmente a baixos ângulos de difração. Esta assimetria pode ser modelada por coeficientes adicionais.

3.4.2.3 Radiação de fundo: *background*

A radiação de fundo tem várias contribuições: radiação do espectro contínuo do tubo de raios X, radiação de fluorescência de elementos presentes na amostra, fase amorfa, radiação espalhada no porta-amostra e outras partes do difratômetro, ruído do detector de raios X, dentre outras.

A radiação de fundo pode ser descrita por várias funções matemáticas, sendo as mais comuns: polinômial, geralmente com até 6 coeficientes, interpolação linear entre pontos do fundo, adaptação de uma curva de alisamento entre pontos do fundo.

3.4.3 Quantificação de fase na ausência de informação estrutural

3.4.3.1 Método do padrão interno

Esse método é baseado no entendimento que a fração massa da fase de interesse é uma função linear da razão das intensidades do padrão e da fase de

interesse. A razão intensidade independe da absorção da amostra, embora a absorção do padrão deva ser próxima à da amostra para evitar microabsorção (WHITFIELD; MITCHELL, 2008).

A concentração (C_ϕ) da fase “ ϕ ” na amostra é uma função linear da razão de intensidade com a fase “p” padrão:

$$\frac{I_{\phi i}}{I_{jp}} = K \frac{C_\phi}{C_p} \quad (3.30)$$

onde, a constante K é a inclinação da reta plotada para uma série de misturas das duas fases (ϕ e p). Uma vez construída a curva de calibração, a concentração da fase ϕ pode ser determinada na amostra preparada com padrão interno (amostra + padrão) pela eq. 3.30. Rearranjando-a para evidenciar C_ϕ , tem-se:

$$C_\phi = \frac{I_{\phi i} \cdot C_p}{I_{jp} \cdot K} \quad (3.31)$$

A fração massa da fase ϕ (C_ϕ') na amostra sem o padrão é dada por:

$$C_\phi' = \frac{C_\phi}{1 - C_p} \quad (3.32)$$

Whitfield e Mitchell (2008) ressaltam que o uso de alturas de pico em vez de intensidades integradas pode não ser confiável. O padrão interno é muitas vezes altamente cristalino e a razão de intensidades do pico será afetada pelo seu pouco alargamento. Usando intensidades integradas esse problema é evitado.

A presença de microabsorção significativa pode ser suspeitada quando a curva de calibração apresentar curvatura, ou seja, não for linear.

3.4.3.2 Razão da intensidade de referência (RIR)

O método da razão da intensidade de referência (em inglês RIR: *Reference Intensity Ratio*) é um caso particular do método do padrão interno. Tem sido muito mais usado porque alguns pacotes de análise de dados fornecidos pelos fabricantes de instrumentos muitas vezes podem usar os dados de RIR disponíveis em algumas fichas da base de dados do PDF-ICDD para produzir resultados semi-quantitativos rápidos, sem que o usuário precise construir uma curva de calibração.

O conceito do método consiste em estabelecer uma relação de intensidade entre o pico 100 % da fase de interesse (I_{ϕ}) e o pico 100 % (113) do coríndon (I_{cor}) em uma mistura 50:50 (diretamente proporcional a constante de calibração K):

$$\frac{I_{\phi}}{I_{cor}} = K \frac{C_{\phi}}{C_{cor}} \quad (3.33)$$

A disponibilidade de valores RIR no banco de dados PDF-ICDD ou outro, significa que é possível estimar um semi-quantitativo sem a necessidade de determinar experimentalmente a constante K (como acontece no método do padrão interno descrito no item 3.4.3.1). Para uma melhor exatidão dos resultados faz-se necessário determinar a constante usando o mesmo instrumento que será usado para a análise.

É importante saber que a variação do erro nesse método é grande porque pressupõe-se que o coríndon e a fase a ser referenciada sejam 100 % cristalinos. Basta um deles conter uma fração de amorfo para o erro analítico aumentar ainda mais.

O padrão de coríndon para análise quantitativa NIST SRM676 (REED, 1992 apud WHITFIELD; MITCHELL, 2008) foi recentemente re-certificado com um teor de 8 % em massa de amorfo (KAISER, 2005 apud WHITFIELD; MITCHELL, 2008), revelando que um erro significativo já pode ser inserido.

O coeficiente de absorção linear do coríndon é baixo, 125 cm^{-1} , e muitas amostras de interesse apresentam coeficientes bem superiores a esse. Nesse caso, outro padrão RIR deve ser escolhido.

3.4.3.3 Análise quantitativa do difratograma completo com estrutura cristalina parcialmente ou completamente desconhecida

Já é possível fazer análise quantitativa pelo método de Rietveld tendo uma ou todas as fases com estrutura(s) parcialmente ou completamente desconhecida(s). Alguns softwares que utilizam o Método de Rietveld já incluíram essa possibilidade, entre eles o FullProf e o TOPAS.

O método de Rietveld, abordado na seção 3.4.4, é um dos métodos mais usados para a quantificação de misturas policristalinas usando dados de

difratometria de raios X. Esse método tem a capacidade de lidar com um número grande de efeitos relacionados à amostra através do uso do difratograma completo. Porém, ele é confiável quando todas as fases dentro de uma dada mistura têm suas estruturas cristalinas conhecidas (MADSEN et al., 2001 apud SCARLETT; MADSEN, 2006).

O chamado “Algoritmo *ZMV*” (HILL; HOWARD, 1987) usado para relacionar o fator de escala do Método de Rietveld com a concentração de cada fase é baseado em um modelo construído a partir da estrutura cristalina das fases componentes. Porém, fases cristalinas ou amorfas que não são incluídas no modelo não são consideradas nesse cálculo, pois, o método sempre fornece um resultado normalizado para 100 %, independente da presença de fases não analisadas.

A quantificação conta com a derivação de um fator de calibração apropriado para cada fase e, quando a informação da estrutura é completamente conhecida, a calibração pode ser derivada da massa (*ZM*) e do volume (*V*) da cela unitária (HILL; HOWARD, 1987).

Scarlett e Madsen (2006) explicam que, para o caso de informação estrutural parcialmente conhecida, o refinamento das dimensões da cela unitária fornece um valor para *V*, mas o valor para *ZM* precisa ser derivado de uma mistura preparada com a fase de interesse e uma fase conhecida (um padrão bem caracterizado). Nesse caso, o *ZM* não representará a massa da cela unitária verdadeira, mas um fator de estrutura empírico derivado das intensidades medidas, que será relacionado com a concentração da fase.

Para o caso de nenhuma informação da estrutura ser conhecida, *ZM* e *V* desconhecidos, então um valor empírico para *ZMV* precisa ser derivado de uma mistura preparada com a fase de interesse e uma fase conhecida (um padrão bem caracterizado). Mais uma vez, o *ZMV* não tem um significado físico, mas serve para relacionar o fator de escala da fase com a concentração da fase.

Esta metodologia pode ser usada para inclusão de uma fase no modelo Rietveld que: (i) tem uma estrutura cristalina que se difere por alguma razão das estruturas publicadas (ex.: argilominerais); (ii) uma estrutura parcial, em que o grupo espacial e parâmetros de cela unitária são conhecidos, mas os tipos de átomos e coordenadas atômicas não estão determinados; e (iii) uma estrutura completamente

desconhecida, em que não existe nenhuma informação cristalográfica (SCARLETT; MADSEN, 2006; PAZ; ANGÉLICA; SCHELLER, 2012).

O passo inicial na quantificação de uma fase com estrutura cristalina parcialmente ou completamente desconhecida é descrevê-la como um conjunto de picos. Se a fase desconhecida de interesse pode ser indexada, um modelo *hkl* pode ser desenvolvido usando os valores medidos das intensidades de seus picos no lugar do fator de estrutura. Métodos como o de Le Bail (LE BAIL; DUROY; FOURQUET, 1988) restringe as posições dos picos de acordo com o grupo espacial e parâmetros da célula unitária, enquanto permite que as intensidades de seus picos individuais variem, a fim de conseguir o melhor ajuste do padrão difratométrico observado.

Scarlett e Madsen (2006), usando um algoritmo moderno de análise quantitativa do difratograma completo pelo Método de Rietveld, conseguiram excelentes resultados com a geração de um modelo *hkl* calibrado para nontronita através do método de Le Bail e combinando-o com modelos da base de dados do ICSD para as outras fases.

3.4.4 O Método de Rietveld

3.4.4.1 Breve histórico

Inicialmente, o método de Rietveld (RIETVELD, 1969) foi usado exclusivamente para a determinação de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de nêutrons. E devido a grande quantidade de operações matemáticas requeridas, somente após a evolução e revolução dos computadores tornou-se possível fazer análise quantitativa de fases e determinação de microestrutura usando difratômetros de raios X comerciais.

Os primeiros programas para refinamento Rietveld a serem desenvolvidos foram para a plataforma MS-DOS e não eram nada amigáveis. Até hoje, o chamado arquivo de controle é o coração do refinamento. Ele contém todos os parâmetros necessários para calcular os fatores de estrutura, os perfis dos picos, orientação preferencial entre tantos outros.

Na época dos programas em MS-DOS, o arquivo de controle era editado diretamente pelo usuário, como nas primeiras versões do programa DBWS (YOUNG; LARSON; PAIVA-SANTOS, 2000), o que de certa forma restringia bastante o uso da ferramenta por usuários mais leigos à linguagem computacional. Com a evolução do MS-WINDOWS, criaram-se programas mais amigáveis para gerenciar esse arquivo. Uma lista com 24 programas para refinamento Rietveld e *sites* de informações sobre eles pode ser vista no Apêndice A. Atualmente, os programas gratuitos mais populares na área científica são o GSAS de Larson e Von Dreele (2004) e o FullProf de Rodriguez-Carvajal (1993), ambos em constante desenvolvimento.

3.4.4.2 Princípio

As estruturas cristalinas são determinadas usando fatores de estrutura, em que suas amplitudes são derivadas das intensidades integradas medidas para as reflexões difratadas. O problema de sobreposição de reflexões, que acontece na medida unidimensional da difração de pó (ilustrado na seção 3.4.2, Fig. 3.16), limita a quantidade de informação estrutural. Exceto em casos muito simples, não é possível determinar precisamente as intensidades integradas (e, portanto, as magnitudes dos fatores de estrutura) para solucionar e refinar uma estrutura cristalina da mesma maneira convencional que se faz para monocristal (PRINCE, 1994 apud KADUK, 2008).

O modelo construído com dados de difração de monocristal é usado como dados de partida na regressão não linear por mínimos quadrados, em que o progresso e a qualidade do ajuste são monitorados por vários índices estatísticos, sendo o mais importante, o chamado R_{wp} ($R_{weighted}$, fator ponderado):

$$\sum_{hkl} w_{hkl} (|F_o| - k|F_c|)^2 \quad (3.34)$$

em que a somatória é realizada sobre todas as reflexões medidas, F_o é o fator de estrutura medido, F_c é o fator de estrutura calculado a partir do modelo, k é um fator de escala e w é o peso da reflexão (geralmente $1/\sigma^2(F_o)$).

A magnífica ideia de refinar estruturas cristalinas usando difração de pó, tida por Hugo Rietveld (1969) ao desenvolver o que hoje conhecemos por método de

Rietveld, foi considerar que os pontos discretos em um difratograma são igualmente válidos como magnitudes de fatores de estrutura quando for minimizado o valor da expressão:

$$\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (3.35)$$

em que y_{oi} é a intensidade observada no ponto i , y_{ci} é a intensidade calculada e, w é um peso ($1/\sigma^2(y_{oi})$). A somatória é realizada sobre todos os pontos do difratograma.

Além dessa consideração, uma segunda, tão importante quanto a primeira, foi considerar que as intensidades y_{ci} em um conjunto de picos sobrepostos (o que seria a intensidade integrada) poderiam ser divididas de acordo com as intensidades calculadas pelo modelo. Para isso, seria importante incluir na regressão além dos parâmetros estruturais (posição e ocupação atômica, fator de espalhamento e coeficiente de deslocamento atômico, dimensões da cela unitária e simetria), parâmetros globais como detalhados agora na famosa equação de Rietveld:

$$y_{ci} = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{hkl\phi} J_{hkl\phi} Lp_{hkl\phi} |F_{hkl\phi}|^2 G_{hkl\phi i} a_{hkl\phi i} P_{hkl\phi} + y_{bi} \quad (3.36)$$

onde,

ϕ_{rsi} é a correção da rugosidade superficial;

$\sum_{\phi}$ é a somatória sobre as fases cristalinas presentes;

S_{ϕ} é o fator de escala da fase ϕ ;

$\sum_{hkl\phi}$ é a somatória sobre as reflexões da fase ϕ ;

$J_{hkl\phi}$ é a multiplicidade da reflexão hkl da fase ϕ ;

$Lp_{hkl\phi}$ é o fator Lorentz-polarização da reflexão hkl da fase ϕ ;

$|F_{hkl\phi}|^2$ é a intensidade da reflexão hkl da fase ϕ (fator de estrutura);

$G_{hkl\phi i}$ é o fator forma da reflexão hkl da fase ϕ no ponto i ;

$a_{hkl\phi i}$ é o fator de assimetria para a reflexão hkl da fase ϕ no ponto i ;

$P_{hkl\phi}$ é o fator de correção de textura da reflexão hkl da fase ϕ ;

y_{bi} é a intensidade do *background* no ponto i .

Para cada parâmetro incluído na regressão, um cálculo iterativo acontece até que as correções para todos os parâmetros refinados sejam menores que uma determinada fração do respectivo desvio padrão.

Os indicadores de convergência mais usados são:

$$R_{wp} = 100 \left(\frac{\sum_j W_j (Y_{oj} - Y_j)}{\sum_j W_j} \right) \quad (3.37)$$

R_{wp} é a expressão minimizada pelo método dos mínimos quadrados. Quando ele aumenta durante o refinamento, o refinamento deve ser interrompido e a causa da divergência deve ser analisada.

$$R_{exp} = 100 \left(\frac{n-p}{\sum_j W_j Y_j^2} \right)^{1/2} \quad (3.38)$$

R_{exp} é o valor mínimo para o valor de R_{wp} que pode ser esperado estatisticamente. A variável n na expressão de R_{exp} é o número de pontos do difratograma e p o número de parâmetros.

A razão $GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$ (“GOF-goodness of fit”) deve atingir um valor próximo de

1 no final do refinamento. Para difração de pó é aconselhável analisar o quadrado do GOF, isto é: $GOF^2 = \chi^2$ (qui-quadrado).

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \quad (3.39)$$

R_{Bragg} é um índice que não tem base estatística, diferente dos índices R_{wp} , R_{exp} , GOF ou χ^2 , mas é muito valioso como uma medida de qualidade do refinamento. R_{Bragg} , também referenciado como R_F ou R_F^2 , é baseado nos valores dos fatores de estrutura $F_{C,hkl}$ e $F_{O,hkl}$; onde, I_o e I_c são as intensidades integradas observadas e calculadas para os picos de uma determinada fase cristalina presente na amostra.

Uma dica importante para a análise dos índices de erro (R_{wp} , R_{exp} , GOF , χ^2 e R_{Bragg}), é refletir sobre as seguintes palavras de Toby (2006):

Nem sempre os valores mais baixos dos índices de erro indicam os melhores ajustes dos modelos aos dados; modelos errados com baixa qualidade dos dados podem exibir valores menores que modelos ótimos com alta qualidade dos dados. Esses índices são somente um critério para julgar a qualidade do ajuste Rietveld; de maior importância é a “química sensata” do modelo. Também a análise gráfica é de grande valor.

3.4.4.3 Análise quantitativa de fases

A fração em massa da fase cristalina j em uma mistura de fases cristalinas é calculada pela equação:

$$W_j = \frac{S_j Z_j M_j V_j / t_j}{\sum_i S_i Z_i M_i V_i / t_i} \quad (3.40)$$

Onde,

S = o fator de escala;

Z = o número de fórmulas na cela unitária;

M = a massa molecular;

V = o volume da cela unitária;

t = o fator de correção por microabsorção.

Quando uma quantidade conhecida de uma outra fase cristalina (padrão interno) é misturada com a amostra, uma fase amorfa presente na amostra pode ser quantificada:

$$C_{am} = \left(100 - \sum_i C_{oi} \frac{C_{pad}}{C_{calc}} \right) \frac{100}{100 - C_{pad}} \quad (3.41)$$

$$C_{ci} = C_{oi} \frac{100}{100 - C_{pad}} \quad (3.42)$$

Onde,

C_{am} : é a concentração da fase amorfa na amostra original;

C_{oi} : são as concentrações das fases cristalinas na mistura sem consideração da fase amorfa;

C_{ci} : são as concentrações das fases cristalinas na amostra original considerando a fase amorfa;

C_{pad} : é a concentração do padrão interno na mistura;

C_{calc} : é a concentração do padrão na mistura sem consideração da fase amorfa.

A falta da correção por microabsorção pode introduzir um erro significativo na análise quantitativa, dependendo do valor da expressão:

$$(\mu_i - \mu_m) R_i \quad (3.43)$$

Onde, μ_i é o coeficiente de absorção linear da fase i ; μ_m é o coeficiente de absorção linear da amostra e R_i o diâmetro das partículas da fase i . O fator de correção t_i da eq. 3.40 pode ser determinado com as tabelas de Brindley, introduzindo a composição aproximada da amostra e um valor para R_i .

3.4.4.4 Obtenção das informações estruturais

Para a aplicação do método Rietveld é necessário conhecer as estruturas de todas as fases cristalinas presentes na amostra. Isto é possível através do banco de dados CIF-ICSD. Estes arquivos estão organizados por palavras-chave e podem ser facilmente interpretados pelos programas (um exemplo de arquivo CIF encontra-se no Anexo A).

O número de informações pode variar de um modelo para outro. Para o método de Rietveld as seguintes informações são necessárias:

- Dimensões da cela unitária;
- Grupo espacial;
- Número do grupo espacial;
- O rótulo para cada átomo na unidade assimétrica;
- O estado de ionização;
- A multiplicidade de planos;
- As coordenadas atômicas; e
- O fator de ocupação.

Vale saber que para muitos minerais, os modelos existentes foram determinados para materiais sintéticos, cujas condições de síntese nem sempre

condizem com as mesmas condições da formação natural, o que nem sempre é claramente informado. Às vezes o grupo espacial ou o estado de ionização dos átomos não são reconhecidos pelo programa Rietveld.

3.4.5 O Software FullProf

3.4.5.1 Considerações Gerais

O FullProf foi desenvolvido por Rodriguez-Carvajal (1993) e é um dos programas mais populares na área científica para análise de padrões difratométricos. Além de ser gratuito, está em constante desenvolvimento e atualização. Ele é um programa livre que pode ser baixado facilmente via o site: <<http://www.ill.eu/sites/fullprof/>>. Na instalação está incluída uma interface gráfica que controla todos os recursos operacionais deste sistema.

Thomas Scheller, professor aposentado do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará, desenvolveu uma interface gráfica especializada, denominada FULL, mais amigável para o uso do pacote de programas FullProf. Essa interface também é de livre distribuição e não foi publicada em periódicos ou trabalhos de divulgação científica. Foi apenas mencionada a sua utilização, pela primeira vez, no trabalho de Paz, Scheller e Angélica (2012).

Todas as ferramentas necessárias para executar os cálculos, encontram-se em poucas janelas: uma principal e uma para cada fase (Figs. 3.25 e 3.26).

Os seguintes recursos do FullProf são suportados:

- Refinamento e simulação de difratogramas de raios X;
- Formatos dos difratogramas: *.xrdml e *.rd (Philips/Panalytical), *.raw (Shimadzu), *.txt (uma linha de título e tabela 2θ - intensidade);
- Tratamento do *background*: Polinômio de 6 coeficientes, pontos ajustáveis, *spline* cúbico;
- Funções de perfil: Pseudo-Voigt e Thompson-Cox-Hastings (TCH);
- Tipos de cálculo: Rietveld e *Profile fitting* (Le Bail);
- Análise isotrópica da microestrutura; e
- Correção da microabsorção.

Os seguintes recursos estão presentes na interface FULL:

- Simulação do efeito da microabsorção;
- Resumo dos resultados do refinamento na janela principal, sem necessidade de procurar em arquivos;
- Cálculo da concentração da fase amorfa usando um padrão interno;
- Exportação dos difratogramas medidos e calculados no formato texto;
- Mensagens de erro em casos de refinamento inadequado; e
- Refinamento com autopiloto para trabalhos de rotina.

Figura 3.25 – Janela principal da interface FULL

The screenshot shows the 'Full' window with the title 'Generation of a calibrated hkl phase model for a kaolinite'. It contains several sections for configuring the refinement process:

- Arquivos:** Fields for 'Arquivo de controle' (80K20Q), 'Difratograma' (80K20Q), and 'Parâmetros instrumentais' (LaB6.irf). Buttons include 'Criar arquivo para simulação', 'Criar/atualizar arquivo de controle', 'Abrir arquivo de controle', 'Criar ponto de recuperação', and 'Restaurar ponto de recuperação'.
- Refinamento:** Radio buttons for 'Refinamento' (selected) and 'Simulação'. Sub-sections include 'Fatores de relaxação' (Parameters atomic, Profile, Global), 'Intervalo 2Th' (Initial angle, Increment, Final angle), 'Padrão interno' (Number of stages, Phase number, Concentration), and 'Autopiloto' (Nvar, Ncic table).
- Tratamento do fundo:** Radio buttons for 'Polinômio' (selected), 'Pontos ajustáveis', and 'Spline'. A table of coefficients C0 through C5 is shown.
- Instrumento:** 'Radiação' set to 'CuKα', and checkboxes for 'Deslocamento 2Th' and 'Deslocamento amostra'.
- Fases:** A table with columns for Name, %Conc, and RBragg. It lists 'Fase1' (Kaolinite_87771) and 'Fase2' (Quartz_63532), with empty slots for Fases 3 through 8. A 'Mostrar fase' button is present.
- Buttons at the bottom:** 'Editar restrições', 'Refinamento padrão', 'Mostrar etapas', 'Fullprof', 'Gráfico', 'Ver arquivo OUT', 'Ver Arquivo PCR', and 'Aceitar refinamento'.

Fonte: do próprio autor

3.4.5.2 Profile Fitting

Este é o algoritmo no FullProf que permite fazer análise quantitativa quando uma ou mais fases na mistura tem estrutura cristalina parcialmente desconhecida, de acordo com o princípio já apresentado na seção 3.4.3.3. Apenas são necessários: o grupo espacial, as dimensões da cela unitária e apropriados parâmetros iniciais para o perfil. O procedimento deve ser:

- (i) Obter um difratograma de uma mistura da fase de interesse com pelo menos mais uma fase com estrutura cristalina conhecida. As concentrações devem ser conhecidas;
- (ii) Ativar o cálculo Profile fitting $S=\text{const.}$ e informar a fórmula unitária da fase; refinar o *background*; a cela unitária e os parâmetros do perfil. O fator de escala da fase de interesse deve ser constante de acordo com a calibração da fração mássica da fase bem caracterizada na mistura. Alterar manualmente o fator de escala até que as concentrações refinadas da mistura correspondam às verdadeiras. Ao final desse procedimento será criado um arquivo com informações de: *hkl*, multiplicidade, posições e intensidades absolutas, de extensão *.*hkl*. Este arquivo conterá o grupo espacial, os parâmetros da cela unitária e a lista das intensidades absolutas de todos os picos permitidos pelo grupo espacial, e a partir daqui pode ser usado para refinar a fase em outras amostras com o cálculo para Profile Fitting $I_{\text{rel}}=\text{const.}$

Figura 3.26 – Janela para uma fase específica

The screenshot shows the 'Fases' software interface. The 'Fase' dropdown is set to 'Quartz_63532'. The 'Grupo espacial' is 'P 32 2 1' and the 'Perfil' is 'TCH'. The 'Cálculo' dropdown is set to 'Rietveld'. The 'Fator de escala' is '1.00000E-03' and the 'Fator de temperatura global' is '0.00000'. The 'Cela unitária' section shows parameters A, B, C, Alfa, Beta, and Gamma. The 'Perfil' section shows parameters Eta, Asym1, Asym2, Asym3, U, V, W, X, and Y. The 'Microestrutura' section shows parameters Str1, Str2, Str3, Gausiz, and Lorziz. The 'Textura' section shows 'No. de direções' set to 0. The 'Átomos' section shows parameters for Si1, O1, and O2. The 'Ver resultados' button is visible.

Fonte: do próprio autor

O intervalo 2θ do difratograma da amostra que conterà a fase com modelo hkl deve estar contido no intervalo 2θ do difratograma que gerou o modelo hkl .

O refinamento com Profile fitting é muito mais rápido que o refinamento Rietveld porque não é necessário calcular fatores de estrutura. Isto pode ser uma vantagem importante em refinamentos com muitas fases de baixa simetria ou células unitárias grandes.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 4.1 está apresentado um esquema geral ilustrativo de todas as etapas deste trabalho, relacionadas aos três tópicos principais de resultados, que são apresentados na seção 5:

- (1) Desenvolvimento do método combinado Rietveld-Le Bail-Padrão Interno (item 5.1);
- (2) Desenvolvimento do método de quantificação de Al-goethita por DSC (item 5.2);
- (3) Otimização do método Alcan (item 5.3).

Assim, tem-se uma visão geral do passo-a-passo das etapas desenvolvidas, dos principais materiais utilizados e das técnicas instrumentais empregadas, detalhados nas seções a seguir.

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho foram classificados em quatro grupos: misturas padrão, materiais de referência, bauxita Paragominas e materiais sintetizados.

Os minerais de elevada pureza usados para compor as misturas padrão estão apresentados na Tabela 4.1. Gibbsita e fluorita são materiais sintéticos adquiridos por compra indireta de seus fabricantes. A caulinita foi doada pela empresa Imerys Rio Capim Caulim, a qual comercializa caulim da região do Capim para cobertura de papel (a região do Capim situa-se nas proximidades da região de Miltônia-Paragominas, Estado do Pará). O produto Imerys, caulim beneficiado, apresenta todas as condições para ser usado como mineral padrão.

O quartzo foi adequadamente preparado (moagem por 1 minuto e meio em moinho de anéis) a partir de um monocristal natural previamente britado.

Figura 4.1 – Esquema do desenvolvimento da presente tese

Fonte: do prprio autor

Tabela 4.1 – Minerais usados para compor as misturas padrão

Mineral	Fórmula química	Fabricante	Pureza (%)	Tamanho de partícula (µm) / D90
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Imerys	97,9	< 10
Fluorita*	CaF_2	Sigma-Aldrich	99,0	< 40
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Merck	98,8	< 150
Quartzo	SiO_2	-	99,1	< 80

Nota: * Este mineral foi usado como padrão interno no método combinado Rietveld-Le Bail-Padrão Interno e não nas misturas padrão

4.1.1 Misturas padrão

As misturas binárias padrão foram classificadas em três tipos:

- 1) Mistura para calibração do modelo de fase *hkl* para uma caulinita amazônica tipo-Paragominas;
- 2) Misturas para validação do modelo *hkl* criado para a caulinita amazônica; e
- 3) Mistura para representar uma bauxita com alta sílica reativa (BASR).

Os códigos e as proporções das misturas binárias estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Códigos e proporções minerais nas misturas padrão

Código das misturas	% massa			
	Caulinita	Quartzo	Gibbsita	Impurezas
<i>Calibração do modelo hkl</i>				
KQ8020	78,3	19,8		1,9
<i>Validação do modelo hkl</i>				
KQ9901	96,9	1,0		2,1
KQ9010	88,1	9,9		2,0
KQ8020	78,3	19,8		1,9
KQ7030	68,5	29,7		1,8
KQ6040	58,7	39,6		1,7
KQ5050	49,0	49,6		1,4
KQ4060	39,2	59,5		1,3
KQ3070	29,4	69,4		1,3
KQ2080	19,6	79,3		1,1
KQ1090	9,8	89,2		1,0
KQ0199	1,0	98,1		0,9
<i>BASR sintética</i>				
Gbs60Kln40	39,2		59,3	1,5

BASR: Bauxita com alta sílica reativa

4.1.2 Materiais de referência

Os materiais de referência certificados BXPA-1 e BXPA-4 são amostras de bauxitas lavadas provenientes das localidades de Juruti e Paragominas, Estado do Pará, respectivamente. Eles foram certificados pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) por meio de um programa interlaboratorial que contou com trinta e cinco laboratórios especializados nesta área, utilizando métodos de sua escolha (entre os mais utilizados para determinação de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$ e SiO_2Re , estão os métodos Alcan e Alcoa). A granulação do material encontra-se inferior a 150 μm (CETEM, 2016).

A Tabela 4.3 mostra a análise química certificada: óxidos totais, perda ao fogo e os dois parâmetros químicos usados no controle de qualidade e de processo de bauxitas gibbsíticas ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$ e SiO_2Re).

Tabela 4.3 – Identificação dos materiais de referência CETEM e análise química certificada

Material de referência	Origem	% massa						
		Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	PF	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$	SiO_2Re
BXPA-1	Juruti-PA	52,8±0,4	4,93±0,05	12,8±0,1	1,42±0,02	27,5±0,1	49,0±0,3	3,8±0,1
BXPA-4	Paragominas-PA	57,3±0,4	4,65±0,08	6,9±0,1	1,31±0,03	29,7±0,3	52,7±0,3	3,7±0,3

Fonte: CETEM (2016)

4.1.3 Bauxita Paragominas (BC)

Em 2006, quatro poços localizados na porção central do platô Miltônia 3 (Anexo B) foram amostrados durante a execução do projeto Bauxita Paragominas (projeto interno da Vale) para caracterização tecnológica por tipologia (BN, BNC, LF, BC, BCBA e BA, termos definidos em Silva et al., 2008) e composição de minério.

Uma quantidade de ~ 100 kg da tipologia BC (minério principal) do POÇO 03 (Coord. N/S 9637707 e Coord. E/W 0202041) foi doada pelo CDM-Vale para compor o presente trabalho.

A amostra BC foi fracionada segundo o procedimento descrito na seção 4.2.1.2 e as nove frações derivadas foram codificadas conforme mostra a Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Códigos das frações granulométricas da bauxita Paragominas

Código	Peneiramento	
	Fração (Tyler #)	Abertura (mm)
BC-25,4+12,6	1/2	12,6
BC-12,6+9,5	3/8	9,5
BC-9,5+6,7	3	6,7
BC-6,7+3,4	6	3,4
BC-3,4+0,6	28	0,6
BC-0,6+0,15	100	0,15
BC-0,15+0,037	400	0,037
BC-0,037+0,010	-400 # <i>underflow</i> da ciclonagem	
BC-0,010	-400 # <i>overflow</i> da ciclonagem*	

Nota: * Ciclonagem com corte em 0,010 mm

4.1.4 Materiais sintetizados

Sodalita Bayer (codificada como SOD) foi sintetizada em escala de laboratório a partir do caulim Imerys nas condições da digestão Bayer (procedimento descrito na seção 4.2.2.1), para compor o estudo de dissolução ácida de sodalita Bayer nas condições de determinação de sílica reativa do método Alcan.

Uma série de sete Al-goethitas ($\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}\text{OOH}$) com diferentes taxas Al/Fe foi sintetizada a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em meio alcalino (KOH) à 155 °C, com base no trabalho pioneiro de Thiel (1963), descrito na seção 4.2.2.2. As proporções entre os nitratos de ferro e alumínio foram dosadas de modo a favorecer maiores substituições de Fe por Al na estrutura da goethita até próximo ou igual ao máximo possível de 33 % mol substituído.

Os ensaios foram realizados na ordem codificada com relação às proporções de reagentes mostradas na Tabela 4.5. Somente a amostra codificada Gth01 não se trata de goethita sintetizada, mas de uma amostra monominerálica de goethita natural sem alumínio, proveniente da província mineral de Carajás, Estado do Pará. O objetivo de inserir a goethita sem alumínio para compor a série de Al-goethitas era conferir as mudanças nos sinais respostas das técnicas analíticas instrumentais empregadas (DRX, FRX, MEV e DSC-TG) com o aumento de alumínio, pois, tal substituição modifica – de forma perceptível pelas técnicas mencionadas – seu caráter químico, estrutural, textural e estabilidade térmica.

Tabela 4.5 – Códigos e proporções dos reagentes para cada Al-goethita sintetizada

Código	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em KOH (2N) (g)
Gth01	goethita natural sem alumínio proveniente da província mineral de Carajás-PA		
Gth02	10,0	0,0	1,75
Gth03	7,5	2,5	7,0
Gth04	7,5	2,5	10,5
Gth05	5,0	5,0	10,5
Gth06	6,5	8,5	6,5
Gth07	4,5	10,5	9,5
Gth08	5,0	15,0	9,5

Vale ressaltar que o estudo de síntese e caracterização de Al-goethita faz-se necessário porque diferente da goethita sem alumínio, que é relativamente fácil de ser obtida ou concentrada, uma Al-goethita é praticamente impossível, pois sempre encontra-se muito diluída e fina nas rochas e materiais supergênicos.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparação dos materiais

4.2.1.1 Misturas padrão

Uma quantidade de $3,0000 \pm 0,0001$ g de cada uma das misturas padrão foi preparada pela composição de duas metades $1,5000 \pm 0,0001$ g pesadas conforme proporções na Tabela 4.2, seção 4.1.1, com variação de ± 5 no quinto algarismo significativo. As misturas foram homogeneizadas em moinho MM200 Retsch à 15Hz por 10 min, utilizando vaso de aço inox revestido de ágata com volume máximo de 12 mL e duas esferas de ágata de 10 mm.

4.2.1.2 Bauxita Paragominas (BC)

Uma quantidade de ~ 100 kg da amostra BC foi homogeneizada e fracionada a partir da amostra seca (secagem ~ 105 °C) da seguinte maneira:

(a) Homogeneização dos ~100 kg recebidos do CDM-Vale (amostra britada < 1”), pelo procedimento de pilha alongada com retomada das pontas;

(b) Amostragem por pilha alongada, com coleta de uma alíquota de 14,4 kg para desagregação/lavagem por jato de alta pressão e peneiramento; e

(c) O procedimento de desagregação/lavagem foi realizado em equipamento Hydro-clean (Marca Haver & Boecker, modelo de laboratório, com pressão de água de lavagem variável até 150 bar), nas seguintes condições operacionais:

- Alimentação de bauxita por batelada: ~0,5 Kg;
- Alimentação de água por ciclo: 2 L;
- Número de ciclos = 3;
- Tempo de um ciclo = 5 segundos;
- Pressão do jato de água: 100 bar;
- Peneira = 1,6 mm.

O material foi então lavado/classificado via peneiramento a úmido, com auxílio de lavadora de alta pressão tipo “wap”, em peneirador vibratório (marca Abronzinox, com peneiras quadradas de 50 x 50 cm). A classificação foi realizada em sete frações por tamanho: 12,6; 9,5; 6,7; 3,4; 0,6; 0,15 e 0,037 mm. A deslamagem da fração passante em 0,037 mm foi realizada em hidrociclone Krebbs de 25 mm de diâmetro operando a 25 psi com corte próximo a 10 µm. As nove frações derivadas foram codificadas conforme mostra a Tabela 4.4, seção 4.1.3.

O resumo dos procedimentos de fracionamento está no fluxograma da Fig. 4.2.

Figura 4.2 – Fluxograma do fracionamento da bauxita Paragominas

Fonte: do próprio autor

4.2.2 Síntese mineral

4.2.2.1 Sodalita Bayer

A síntese de sodalita Bayer foi realizada nas mesmas condições do método Alcan, usando um reator de aço inox com revestimento interno de teflon e capacidade máxima de 50 mL:

- Concentração da solução NaOH ($2,5 \text{ mol.L}^{-1}$);
- Temperatura ($150 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$);
- Volume de solução (25 mL).

Nesse caso, como o objetivo era obter sodalita com o mínimo de impurezas químicas e minerais, uma massa de 0,5 g (massa seca a $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$) do caulim Imerys foi utilizada para cada batelada de 24 h. No final foram 100 bateladas usando 6 reatores para obtenção de ~ 55 g de sodalita.

Escolheu-se essa pequena quantidade de massa e esse tempo longo para garantir conversão completa de caulinita em sodalita, já que o experimento foi executado em sistema estático (estufa). Tal condição foi escolhida como a melhor após uma série de ensaios prévios variando a massa de 0,5 a 3,25 g e tempo de 7 a 24 h.

O experimento consistiu em misturar o caulim à solução cáustica, diretamente no reator, seguido de uma agitação manual (“chacoalho”) no reator fechado. Em seguida, foi levado a estufa já estabilizada na temperatura de $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Após o período estabelecido para a síntese, o reator foi resfriado diretamente em água corrente (pia), depois o conteúdo foi filtrado/lavado em papel de filtro (filtração lenta) até pH ~ 9. O sólido foi então seco a $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por ~ 2h e caracterizado por DRX e FRX para análise da(s) fase(s) presente(s). Nesse caso, buscou-se a confirmação de transformação completa da caulinita em sodalita Bayer.

4.2.2.2 Al-goethitas

O procedimento de síntese consistiu em misturar 250 mL da solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (quantidades especificadas na Tabela 4.5, seção 4.1.4), gota-a-gota, com 1L de NH_3 (2 %) sob agitação magnética (média a forte). A

mistura foi envelhecida, em repouso, à temperatura ambiente por 24 h. Após esse tempo de envelhecimento, o pH do sobrenadante ficou entre 11 e 12.

O sobrenadante foi retirado com o auxílio de uma pipeta e descartado. O sólido foi lavado 2 vezes com 250 mL de água destilada e centrifugado.

O sólido lavado foi misturado a 150 mL de solução KOH (2N) + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, diretamente em um reator de aço inox revestido de teflon (capacidade de 500 mL). A mistura foi homogeneizada com um bastão de teflon. Em seguida, o reator foi colocado na estufa já estabilizada na temperatura de 155 °C, onde permaneceu por 13 h. Após o tempo de estufa, o reator foi resfriado lentamente a temperatura ambiente por cerca de 3 h.

Finalmente, a suspensão foi filtrada/lavada em sistema a vácuo com filtro de membrana cerâmica com 1L de água destilada e repetição da lavagem mais 2x. O sólido foi então seco a 70 °C por 24 h e caracterizado por DRX, FRX, MEV e DSC-TG para análise da(s) fase(s) presente(s). Nesse caso, buscou-se a confirmação da formação de Al-goethita ($\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}\text{OOH}$) e posterior refinamento Rietveld para estimar o grau de substituição.

4.2.3 Técnicas e procedimentos de análises

As descrições dos procedimentos das análises de DRX, FRX e ICP-OES, MEV, DTP, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ap}$ e SiO_2/Re estão nos Apêndices B, C, D, E e F, respectivamente.

O refinamento Rietveld das goethitas foi realizado com o programa FullProf versão 2011 (RODRIGUEZ-CARVAJAL, 1993) e a interface gráfica especializada FULL versão 2012 (PAZ; ANGÉLICA; SCHELLER, 2012). Os modelos estruturais de partida para as goethitas e LaB_6 estão referenciados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Referências de modelos estruturais de partida e código ICSD

Fase	Referência	ICSD-CIF
Goethita	Hazemann et al. (1991)	71809
Al-Goethita ($\text{Al}_{0,07}\text{Fe}_{0,93}\text{OOH}$)	Li Deyu et al. (2006)	109413
Al-Goethita ($\text{Al}_{0,10}\text{Fe}_{0,90}\text{OOH}$)	Li Deyu et al. (2006)	109412
Al-Goethita ($\text{Al}_{0,17}\text{Fe}_{0,83}\text{OOH}$)	Li Deyu et al. (2006)	109411
LaB_6	Eliseev et al. (1986)	40947

4.3 DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE MÉTODOS QUANTITATIVOS PARA BAUXITAS GIBBSÍTICAS TIPO-PARAGOMINAS

4.3.1 Método combinado Rietveld-Le Bail-Padrão Interno

Nesse método se priorizou: rapidez, praticidade e qualidade no resultado de quantificação mineralógica de bauxitas tipo-Paragominas, juntando o melhor de três métodos já amplamente conhecidos, sendo que dois (Rietveld e Le Bail) têm sido mais usados, na maioria das vezes, de forma individual.

A metodologia consiste, primeiramente, em construir e validar um modelo *hkl* calibrado para a caulinita pelo *profile fitting* Le Bail. E depois, no refinamento Rietveld, inserir os modelos estruturais do banco ICSD para gibbsita, hematita e fluorita (padrão interno), além do modelo *hkl* calibrado para a caulinita.

O resultado final expressará: % gibbsita, % caulinita, % hematita e % outros.

O componente “% outros” representa a soma dos minerais e/ou conteúdo amorfo não considerados no refinamento. Tal pacote “outros” é calculado pelo fator de correção de massa gerado com o padrão interno fluorita.

4.3.1.1 Preparação das amostras

Com exceção das misturas binárias padrão para calibração e validação do modelo *hkl*, todas as demais amostras foram acrescidas de 20 % de padrão interno sobre a massa total da amostra.

Duas condições foram testadas para se averiguar os efeitos do modo de pulverização-homogeneização: 1) manual, em almofariz, e 2) em moinho MM200 Retsch a 15Hz por 10 min.

Duas condições foram testadas para se averiguar os efeitos do modo de montagem da amostra no porta-amostra: 1) montagem por trás (*back-loading*), e 2) montagem lateral (*side-loading*) (Fig. 4.3).

Figura 4.3 – Imagens das montagens *back-loading* (esquerda) e *side-loading* (direita)

Fonte: do próprio autor

4.3.1.2 Condições instrumentais

Dois tipos de radiação X foram testados para se averiguar os efeitos do comprimento de onda: Tubo de Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$) e Tubo de Co ($K\alpha_1=1,78896 \text{ \AA}$).

Tubo de Cu

As medidas foram realizadas em um difratômetro de feixe divergente, modelo X'PERT PRO MPD da PANalytical, com goniômetro θ - θ , tubo de raios X cerâmico selado, foco fino longo de 2200 W, filtro $K\beta$ de Ni, detector linear (PSD) modelo X'Celerator, com abertura (*active length*) de $2,122^\circ 2\theta$ e 128 canais ativos.

As condições instrumentais utilizadas foram: voltagem de 40 kV e corrente de 35 mA; fendas soller de $0,04^\circ \text{rad}$ (nos feixes incidente e difratado); faixa de varredura de 9 a $92^\circ 2\theta$; tamanho do passo de $0,01^\circ 2\theta$ com 20 s de tempo/ passo no modo de varredura contínuo; fenda divergente de $\frac{1}{4}^\circ \text{rad}$ e anti-espalhamento de $\frac{1}{2}^\circ \text{rad}$; tamanho irradiado da amostra de 15 mm; fenda de anti-espalhamento do feixe difratado de 5,0 mm e amostra em movimentação circular com frequência de 1 rotação/s. O tempo total de coleta foi de 27 min.

Tubo de Co

As medidas foram realizadas em um difratômetro de feixe divergente, modelo Empyrean da PANalytical, com goniômetro θ - θ , tubo de raios X cerâmico selado, foco fino longo de 1800W e filtro $k\beta$ de Fe. O detector utilizado foi de área, do tipo

PIXel^{3D} 2x2, em modo de varredura linear (1D), com abertura (*active length*) de 3,3473° 2 θ e 255 canais ativos.

As condições instrumentais utilizadas foram: voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA; fendas soller de 0,04 °rad (nos feixes incidente e difratado); faixa de varredura de 11 a 112 °2 θ ; tamanho do passo de 0,01 °2 θ com 20 s de tempo/passo no modo de varredura contínuo; fenda divergente de ¼ °rad e anti-espalhamento de ½ °rad; tamanho irradiado da amostra de 15 mm; fenda de anti-espalhamento do feixe difratado de 7,5 mm e amostra em movimentação circular com frequência de 1 rotação/s. Tempo total de análise foi de 31 min.

O padrão LaB₆ NIST/SRM 660b foi usado para determinar a resolução instrumental.

4.3.1.3 Softwares

O refinamento Rietveld foi realizado com o programa FullProf versão 2011 (RODRIGUEZ-CARVAJAL, 1993) e a interface gráfica especializada FULL versão 2012 (PAZ; ANGÉLICA; SCHELLER, 2012). Os modelos estruturais de partida para gibbsita, caulinita, hematita, fluorita, quartzo e LaB₆ estão referenciados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Referências de modelos estruturais de partida e código ICSD

Mineral	Referência	ICSD-CIF
Gibbsita	Saalfeld e Wedde (1974)	6162
Caulinita	Neder et al. (1999)	87771
Hematita	Antic et al. (2004)	170915
Fluorita	Hund e Lieck (1952)	28730
Quartzo	Will et al. (1988)	63532
LaB ₆	Eliseev et al. (1986)	40947

4.3.1.4 Teste de significância estatística

Quatro condições de ensaio foram avaliadas estatisticamente com base no teste de hipótese nula (H_0), aquela em que os valores médios para % de gibbsita ou % de caulinita seriam iguais estatisticamente, considerando uma distribuição normal

dos dados e aplicando uma ANOVA *one-way* (BOX; HUNTER, J.; HUNTER, W., 2005).

As quatro condições, descritas a seguir, foram realizadas para cinco ensaios da amostra BXPA-4, aleatoriamente, para se evitar dependência estatística:

- (a) Tubo de Cu – pulverização manual – *back-loading*
- (b) Tubo de Cu – moinho MM200 – *back-loading*
- (c) Tubo de Co – pulverização manual – *back-loading*
- (d) Tubo de Co – pulverização manual – *side-loading*

Após o teste ANOVA entre as quatro condições, a decisão pela melhor condição de ensaio com intervalo de confiança de 95 % bi-caudal, seguiu uma série cronológica de testes t e ANOVA entre duas delas: (a) *versus* (b), (a) *versus* (c) e (c) *versus* (d), para se averiguar a hipótese nula (H_0), aquela que a diferença entre as médias seria igual a zero.

4.3.2 Quantificação de Al-goethita por calorimetria exploratória diferencial (DSC¹⁶)

Foi realizado um procedimento de síntese e caracterização de uma série de Al-goethitas com diferentes relações Al/Fe, entre 0-33% (seção 4.2.2.2), para serem utilizadas como padrão de calor de reação de desidroxilação na presente proposta de quantificação de goethita em bauxitas gibbsíticas por DSC. A ideia é ter esse procedimento como um método suporte a ser usado na comparação ou mesmo validação de antigos e novos métodos de quantificação mineralógica de bauxitas, principalmente o método de Rietveld. E muito embora o uso da técnica DSC no controle industrial seja pouco provável por questões de praticidade e tempo de análise, usá-la na validação de métodos em desenvolvimento pode ser muito útil.

A metodologia foi desenvolvida com base no calor de reação de desidroxilação da Al-goethita, medido por um termoanalisador DSC com fluxo de calor. Essa técnica permite relacionar, proporcionalmente, a área do pico com a mudança de entalpia por um fator de calibração dependente da temperatura.

¹⁶ Em inglês, *Differential Scanning Calorimetry*

Dessa maneira, a área do pico, A , depende da massa da amostra, m (g), do calor de reação, ΔH (J.g⁻¹), e de uma constante empírica, K (sensibilidade do sensor), em que:

$$\Delta H = \pm \frac{A}{m.K} = \frac{1}{m.K} \int_{t_{inicial}}^{t_{final}} [\text{fluxo de calor (t)} - \text{linha base interpolada (t)}] dt \quad (4.1)$$

As medidas foram realizadas em um termoanalisador NETZSCH modelo STA 449 F3 Júpiter, com forno cilíndrico vertical de platina, sensor **S** (Pt com 10% de Rh) e sensor **E** (Chromel-Constantan). Foi utilizada uma faixa de temperatura entre a ambiente e 700 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min em atmosfera de N₂ e massa da amostra ~ 40 mg em cadinho de platina. O tempo total de medida foi de 3 h e 16 min. O tratamento dos dados foi realizado no software Proteus, da NETZSCH.

O fator de calibração foi determinado com as seguintes substâncias e respectivos pontos de fusão: In (156,6 °C), Sn (231,9 °C), Bi (271,4 °C), Zn (419,6 °C), Al (660,6 °C) e Au (1064,4 °C).

Para estimar o percentual de Al-goethita na amostra de bauxita Paragominas (BC), calculou-se a razão entre o valor de ΔH de desidroxilação da Al-goethita na bauxita e o valor de ΔH da Al-goethita padrão multiplicada por 100.

A reação de desidroxilação também foi acompanhada pela perda de OH através de medidas termogravimétricas (TG) efetuadas simultaneamente as medidas DSC no termoanalisador NETZSCH modelo STA 449 F3 Júpiter, o qual possui balança com 1 µg de resolução.

A quantidade de OH considerada efetiva da desidroxilação da goethita foi aquela medida no intervalo de 110 a 600 °C.

4.3.3 Cálculo racional para quantificação mineralógica

Uma forma de estimar a composição mineralógica é converter dados de análise química – óxidos totais (Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, TiO₂), PF, Al₂O₃Ap e SiO₂Re – nos minerais qualitativamente identificados por DRX, fazendo considerações lógicas de partição dos elementos.

Nesse trabalho, duas considerações de cálculo racional, para a amostra bauxita Paragominas, foram feitas incluindo dados de DSC (% Al-goethita) para

estimar % gibbsita e % caulinita, visando confrontar-validar os dados obtidos pelo método combinado Rietveld-Le Bail-Padrão Interno.

- (1) Considerar que no método Alcan toda gibbsita é dissolvida e toda caulinita é transformada em sodalita, e junto com a quantidade de Al-goethita determinada por DSC estimar a perda ao fogo (PF), de acordo com as seguintes fórmulas:

$$\% \text{ gibbsita} = 1,5295 (\% \text{ Al}_2\text{O}_3\text{Ap}) \quad (4.2)$$

$$\% \text{ caulinita} = 2,1478 (\% \text{ SiO}_2\text{Re}) \quad (4.3)$$

$$\% \text{ PF}_{(\text{teórica})} = \% \text{ PF}_{(\text{gibbsita})} + \% \text{ PF}_{(\text{caulinita})} + \% \text{ PF}_{(\text{Al-goethita})} \quad (4.4)$$

Onde,

$$\% \text{ PF}_{(\text{gibbsita})} = 0,3462 (\% \text{ gibbsita}) \quad (4.5)$$

$$\% \text{ PF}_{(\text{caulinita})} = 0,1394 (\% \text{ caulinita}) \quad (4.6)$$

$$\% \text{ PF}_{(\text{Al-goethita})} = 0,111 (\% \text{ Al-goethita}) \quad (4.7)$$

Considerando que a goethita é do tipo $\text{Al}_{0,27}\text{Fe}_{0,73}\text{O}(\text{OH})$.

Finalmente, analisar os resíduos:

$$\begin{aligned} \% \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{residual}) = \% \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{óxido total}) - \% \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{gibbsita}) - \\ \% \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{caulinita}) - \% \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{Al-goethita}) \end{aligned} \quad (4.8)$$

Onde,

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{gibbsita}) = \% \text{ Al}_2\text{O}_3\text{Ap} \quad (4.9)$$

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{caulinita}) = 0,395 (\% \text{ caulinita}) \quad (4.10)$$

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{Al-goethita}) = 0,1698 (\% \text{ Al-goethita}) \quad (4.11)$$

$$\% \text{ SiO}_2(\text{residual}) = \% \text{ SiO}_2(\text{óxido total}) - \% \text{ SiO}_2(\text{caulinita}) \quad (4.12)$$

Onde,

$$\% \text{ SiO}_2(\text{caulinita}) = 0,4656 (\% \text{ caulinita}) \quad (4.13)$$

$$\% \text{ PF}_{(\text{residual})} = \% \text{ PF}_{(\text{experimental})} - \% \text{ PF}_{(\text{teórica})} \quad (4.14)$$

- (2) Considerar que no método Alcan toda gibbsita é dissolvida, mas nem toda caulinita é transformada em sodalita, e não tendo sido identificado outro silicato, considerar que toda a SiO_2 total está associada a caulinita, e junto com a quantidade de Al-goethita determinada por DSC estimar a perda ao fogo (PF), de acordo com as fórmulas 4.2 a 4.14, anteriormente apresentadas para a consideração (1).

4.3.4 Otimização do método Alcan para bauxitas tipo-Paragominas

Têm-se relatos que a perda de soda cáustica pela formação de sodalita, no processo de refino da bauxita tipo-Paragominas, tem sido bem maior do que aquela estimada pelo valor de sílica reativa medido pelo método de controle (método Alcan). Por outro lado, os erros experimentais estimados quase sempre estão dentro dos desvios esperados por valores certificados, o que de certa forma tem dificultado a se chegar a uma clara resposta.

Na busca para solucionar esse problema – admitido como sendo um problema no método de controle – uma hipótese de trabalho foi lançada: *“As condições físico-químicas do método padrão não estão ótimas para se determinar sílica reativa em bauxitas do tipo-Paragominas, por isso os valores estão sendo subestimados”*.

Para testar essa hipótese, um teste de significância estatística foi realizado comparando os valores estimados pelo método padrão e por ele modificado, usando um material de referência certificado, BXPA-4, já apresentado na seção 4.1.2. E uma vez que ficou comprovado, estatisticamente, que o método de controle deveria ser modificado, uma otimização do método foi buscada através de um estudo baseado em planejamento e regressão fatorial.

4.3.4.1 Estudo do tempo de dissolução ácida de sodalita e caulinita nas condições do método Alcan

A determinação de sílica reativa pelo método Alcan é uma medida indireta da quantidade de caulinita na bauxita. O método baseia-se no princípio de dissolução

ácida da sodalita contida no sólido insolúvel da digestão Bayer (lama vermelha), segundo o procedimento descrito no Apêndice F.

Ressalta-se que o método tem apresentado uma alta variabilidade nos resultados, mesmo para teores baixos de caulinita, o que acaba comprometendo o cálculo estequiométrico estimado para o processo na escala industrial.

Dessa maneira, uma investigação da variável tempo de dissolução ácida de sodalita e caulinita foi proposta, mantendo as demais variáveis constantes, com o objetivo de averiguar se somente um ou os dois minerais colaboram para o resultado de sílica solúvel. Isto é, responder a seguinte pergunta: na condição de conversão incompleta de caulinita em sodalita, ainda assim é possível quantificar toda a sílica relacionada à caulinita?

Nesse contexto, os seguintes experimentos foram planejados:

- (a) Dissolução ácida da sodalita - Em um erlenmeyer de 1000 mL, colocar 500 mL de água deionizada e 3,8 g de sodalita (massa que seria formada caso o método Alcan fosse realizado para uma massa inicial de 3,25 g de caulinita), aferir para 700 mL. Acrescentar instantaneamente 30 mL de HCl concentrado à suspensão sob agitação magnética branda. Imediatamente após colocar o ácido, inicia-se a coleta temporal de acordo com quatro sequências de tomada de alíquotas, planejadas de forma aleatória com repetição de alguns pontos (Tabela 4.8). Tal planejamento permite desconsiderar o efeito da variação do volume da suspensão. A variável resposta é a concentração de alumínio dissolvido, determinada pelo método titrimétrico EDTA (Apêndice G). Ressalta-se que a suspensão coletada foi filtrada em papel Whatman qualitativo 150 mm (n° 1001 150) e o filtrado aferido para 100 ml em balão volumétrico.
- (b) Dissolução ácida da caulinita - o mesmo procedimento anterior foi aplicado para a caulinita, mas para uma massa de 3,25 g e tempos de coleta de 5 min a 24 h (Tabela 4.8). Com o resultado do primeiro procedimento, foram necessários novos experimentos com elevação da temperatura para 95 °C (sistema em refluxo), com coleta de 5 ml a 30 min, 1 h e 5 h, todos com duplicata.

Tabela 4.8 – Séries de coletas no estudo do tempo de dissolução ácida da sodalita e caulinita

Série de coleta	Tempo (min)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Sodalita</i>								
1	7 (s)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	10,0
2	7 (s)	0,5	1,0	4,0	5,0	20,0	40,0	60,0
3	20,0	30,0	60,0					
4	7 (s)	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0
<i>Caulinita</i>								
1	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	40,0	50,0
2	5,0	10,0	15,0	60,0	120,0	180,0	24 (h)	
3	120,0	180,0	24 (h)					
4	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	40,0	50,0	60,0

4.3.4.2 Planejamento fatorial completo 2^3 para otimização do método Alcan

Primeiramente, o método de inferência estatística denominado teste de significância ou teste de hipótese foi aplicado para responder se o método modificado era melhor que o método padrão. E a diferença entre as médias ($\bar{y}_{\text{modificado}} - \bar{y}_{\text{padrão}}$) foi o critério adotado para testar a hipótese nula ($\eta_{\text{modificado}} - \eta_{\text{padrão}} = 0$) ou alternativa ($\eta_{\text{modificado}} - \eta_{\text{padrão}} \neq 0$ e $\eta_{\text{modificado}} > \eta_{\text{padrão}}$) (BOX; HUNTER, J.; HUNTER, W., 2005).

O método padrão para determinação de SiO_2Re foi otimizado segundo:

- Análise dos efeitos principais e interações das variáveis: temperatura, concentração cáustica e tempo, de um planejamento fatorial completo 2^3 , levando em consideração duas situações: bauxitas com baixa SiO_2Re (BXPA-4 como representante) e bauxitas com alta SiO_2Re (uma mistura padrão de 59,3 % gibbsita e 39,2 % caulinita como representante, nomeada Gbs60Kln40 na seção 4.1.2);
- Regressão linear por mínimos quadrados dos dados com efeitos significativos, gerando modelos de predição para % SiO_2Re em bauxitas tipo-Paragominas com até 40 % de caulinita.

Os níveis do planejamento foram definidos com base nos resultados de DRX do resíduo sólido insolúvel da digestão (lama vermelha), que indicaram conversão incompleta da caulinita. Assim, estudou-se as variáveis: temperatura, concentração cáustica e tempo, a partir dos seguintes níveis: (a) níveis baixos, as condições do

método padrão e (b) níveis altos, condições consideradas factíveis quando se trata de método de controle Industrial (custo-benefício) (Tabelas 4.9 e 4.10).

Tabela 4.9 – Matriz experimental do planejamento fatorial 2^3 para BXPA-4: fatorial duplicado e pontos centrais

Ensaio*	$T (^{\circ}\text{C})$	$C (\%)$	$t (\text{min})$	$\ddot{X}_T$	$\ddot{X}_C$	$\ddot{X}_t$	$Al_2O_3Ap (\%)$	$SiO_2Re (\%)$
1 ⁽¹⁴⁾	150	10	25	-1	-1	-1		
2 ⁽¹⁸⁾	180	10	25	+1	-1	-1		
3 ⁽⁶⁾	150	20	25	-1	+1	-1		
4 ⁽¹¹⁾	180	20	25	+1	+1	-1		
5 ⁽⁴⁾	150	10	60	-1	-1	+1		
6 ⁽¹⁰⁾	180	10	60	+1	-1	+1		
7 ⁽¹⁷⁾	150	20	60	-1	+1	+1		
8 ⁽⁷⁾	180	20	60	+1	+1	+1		
9 ⁽³⁾	150	10	25	-1	-1	-1		
10 ⁽⁸⁾	180	10	25	+1	-1	-1		
11 ⁽⁹⁾	150	20	25	-1	+1	-1		
12 ⁽¹⁵⁾	180	20	25	+1	+1	-1		
13 ⁽⁵⁾	150	10	60	-1	-1	+1		
14 ⁽¹⁶⁾	180	10	60	+1	-1	+1		
15 ⁽¹²⁾	150	20	60	-1	+1	+1		
16 ⁽¹⁾	180	20	60	+1	+1	+1		
17 ⁽¹³⁾	165	15	42,5	0	0	0		
18 ⁽¹⁹⁾	165	15	42,5	0	0	0		
19 ⁽²⁾	165	15	42,5	0	0	0		

Nota: * o sobrescrito informa a ordem na qual os ensaios foram realizados

Tabela 4.10 – Matriz experimental do planejamento fatorial 2^3 para Gbs60Kln40: fatorial e pontos centrais

Ensaio*	$T (^{\circ}\text{C})$	$C (\%)$	$t (\text{min})$	$\ddot{X}_T$	$\ddot{X}_C$	$\ddot{X}_t$	$Al_2O_3Ap (\%)$	$SiO_2Re (\%)$
1 ⁽⁸⁾	150	10	25	-1	-1	-1		
2 ⁽¹⁰⁾	180	10	25	+1	-1	-1		
3 ⁽³⁾	150	20	25	-1	+1	-1		
4 ⁽⁶⁾	180	20	25	+1	+1	-1		
5 ⁽²⁾	150	10	60	-1	-1	+1		
6 ⁽⁵⁾	180	10	60	+1	-1	+1		
7 ⁽⁹⁾	150	20	60	-1	+1	+1		
8 ⁽⁴⁾	180	20	60	+1	+1	+1		
9 ⁽⁷⁾	165	15	42,5	0	0	0		
10 ⁽¹¹⁾	165	15	42,5	0	0	0		
11 ⁽¹⁾	165	15	42,5	0	0	0		

Nota: * o sobrescrito informa a ordem na qual os ensaios foram realizados

Ressalta-se que todos os experimentos e medidas analíticas (procedimentos descritos no Apêndice F) foram realizados de forma aleatória para minimizar erros devido a possíveis tendências sistemáticas nas variáveis. Além disso, os dados foram coletados em dois grandes momentos, espaçados por um ano, nas dependências do laboratório da Hydro, na mina de Miltônia, em Paragominas.

O software estatístico utilizado nesse trabalho foi o Minitab 17, licença institucional da USP.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MÉTODO COMBINADO RIETVELD–LE BAIL–PADRÃO INTERNO

5.1.1 Modelo *hkl* calibrado para uma caulinita amazônica

O difratograma de raios X de uma caulinita amazônica da região do Capim (tipo-Miltônia, Paragominas-PA) é mostrado sobreposto com as linhas de um padrão indexado (ICDD-PDF 01-089-6538, Fig. 5.1) e com o difratograma calculado (ICSD-CIF 87771, Fig. 5.2) para uma caulinita de Keokuk, Iowa, EUA (NEDER et al., 1999). A caulinita amazônica apresenta uma certa desordem estrutural ocasionada, principalmente, por defeitos nos empilhamentos das camadas TO-TO-TO¹⁷... (Fig. 5.3); o que causa o surgimento de uma banda de difração na região de 19-26 °2 θ CuK α (região destacada nas Figs. 5.1 e 5.2).

Figura 5.1 – Difratograma de raios X observado de uma caulinita do Capim-PA (vermelho) sobreposto com as linhas de um padrão indexado (preto) (NEDER et al., 1999)

Fonte: do próprio autor

¹⁷ Camada TO: uma folha Tetraédrica + uma folha Octaédrica, também conhecida como camada 1:1.

Figura 5.2 – Difratograma de raios X observado de uma caulinita do Capim-PA (vermelho) sobreposto com um difratograma calculado (preto) (NEDER et al., 1999)

Fonte: do próprio autor

Figura 5.3 – Esquema das unidades estruturais da caulinita: camada é a unidade elementar e tactóide ou cristalito é a união de um número finito pequeno de camadas

Fonte: do próprio autor

A banda de difração é definida como o efeito da junção de várias reflexões vizinhas sem o completo desenho de cada pico até a linha do *background* no difratograma de raios X, o que dificulta um bom ajuste Rietveld do perfil na região da banda. Isso compromete de forma bem significativa o valor estimado do fator de escala, da referida fase, que é usado no algoritmo de quantificação mineralógica.

A caulinita é um mineral de ganga bastante comum em minérios de origem supergênica, como por exemplo, em bauxitas, sendo o principal mineral deletério do processo Bayer, o que a faz ser uma fase de controle. A região em que aparece sua banda de difração é também a região com fortes sobreposições de picos essenciais a derivação do fator de escala de outras fases típicas em bauxitas, o que pode contribuir para a propagação de erros. As reflexões da caulinita, -110 (51,1 % intensidade relativa), $-1-11$ (48,1 %) e -111 (22,0 %), que aparecem em 20,34, 21,27, 21,54 $^{\circ}2\theta$ (CuK α), respectivamente, se sobrepõem as reflexões: 110 (34,7 % em 20,26) e 200 (17,3 % em 20,50) da gibbsita e 110 (100 % em 21,55 $^{\circ}2\theta$) da Al-goethita.

Ainda comparando o difratograma da caulinita amazônica com o modelo indexado e calculado (Figs. 5.1 e 5.2), constata-se que as posições dos picos no difratograma observado não apresentam diferenças significativas com relação ao padrão comparado, ao contrário das intensidades relativas, essas bem discrepantes.

A concordância nas posições condiz a um modelo adequado quanto ao grupo espacial e dimensões da cela unitária. Porém, as diferenças entre as intensidades reais e as do modelo revelam ausência de informações da estrutura cristalina, no caso, aquelas relacionadas aos defeitos.

Nesse momento, vale lembrar que defeitos estruturais sempre irão alargar o pico e diminuir a intensidade. A intensidade está relacionada ao fator de escala do método de Rietveld, que quer dizer, relacionado a concentração da fase na amostra. Assim, uma vez que a intensidade é subestimada, a concentração também será.

Para um bom ajuste Rietveld, o modelo estrutural deve, necessariamente, ser o mais semelhante possível, o que nem sempre está ao alcance. E no caso de caulinitas com alta desordem no empilhamento das camadas TO-TO-TO, os modelos estruturais disponíveis não trazem esse tipo de informação cristalográfica, o que torna o ajuste bem difícil, indo em muitas propostas para correções puramente matemáticas.

Entretanto, já é possível fazer análise quantitativa pelo método de Rietveld tendo somente informações parciais, através de um modelo chamado *hkl* calibrado, construído a partir de uma mistura preparada com a fase de interesse e uma fase padrão bem caracterizada. Nesse método, a fase de interesse é refinada pelo método Le Bail, procedimento em que se extrai as intensidades integradas e das quais se deriva um fator de estrutura empírico que será relacionado com a concentração da fase (SCARLETT; MADSEN, 2006).

Com base nesses fundamentos, o que será apresentado e discutido nessa seção diz respeito aos resultados da construção e validação de um modelo *hkl* calibrado para uma caulinita amazônica, visando sua utilização na quantificação de bauxitas amazônicas ou similares.

Ressalta-se que o modelo estrutural de Neder et al. (1999) usado na comparação da Fig. 5.2 é o mais compatível com a caulinita amazônica da região do Capim (tipo-Miltônia, Paragominas-PA) dentre aquelas disponíveis no banco de dados ICSD. E por isso seus dados de dimensões da cela unitária e grupo espacial foram usados para gerar o modelo *hkl* calibrado.

O modelo *hkl* foi construído e calibrado com a mistura binária padrão KQ8020 (78,3 % caulinita, 19,8 % quartzo e 1,9 % impurezas). Um fator de escala médio de $0,89247 \times 10^{-3}$ para a caulinita foi ajustado, manualmente, no final do refinamento e a calibração realizada de acordo com as frações de massa conhecidas e fator de escala do quartzo refinado ($0,2067 \times 10^{-2}$). Vale ressaltar que essa calibração corresponde à determinação experimental de *ZM* da caulinita, quando *V* é calculado a partir das dimensões da cela unitária refinada, o que significa obter um fator de estrutura empírico.

O arquivo resultante contém uma lista de 277 reflexões decompostas com informações de: *hkl*, multiplicidade, posições e intensidades absolutas (Fig. 5.4). A partir daí o arquivo pode ser usado na quantificação de misturas desconhecidas contendo a caulinita tipicamente amazônica ou similares, escalonando-o de acordo com a quantidade de caulinita na amostra e, refinando pelo método de Rietveld as pequenas variações de cela unitária, forma do pico, orientação preferencial, entre outros parâmetros.

Figura 5.4 – Arquivo *hkl* calibrado para uma caulinita amazônica gerado pelo FullProf

Pattern#	1	Phase	No:	1	Name: CaulinitaB	Lambda:	1.540600	CELL:	5.1565	8.9495
277	0	0.00	SPGr: C 1	<-- The number of effective reflections may be lower						
0	0	1	2	3153624.000	4.541	12.3677	0.1692			
1	-1	0	2	29945.980	0.723	20.3260	0.1649			
1	1	0	2	21753.320	0.434	20.4272	0.1648			
-1	-1	1	2	49291.020	0.665	21.2476	0.1644			
-1	1	1	2	28089.130	0.539	21.4996	0.1643			
0	-2	1	2	35899.170	0.644	23.1191	0.1636			
0	2	1	2	7101.058	0.230	23.7581	0.1633			
0	0	2	2	1768884.000	3.202	24.8825	0.1628			
1	-1	1	2	11771.330	0.222	26.0215	0.1623			
1	1	1	2	27290.120	0.300	26.3891	0.1621			
-1	-1	2	2	13887.010	0.546	28.2953	0.1614			
-1	1	2	2	16362.820	0.795	28.7538	0.1612			
0	2	2	2	13279.320	0.974	32.4973	0.1599			
-2	0	1	2	13223.050	0.269	34.9334	0.1592			
1	-3	0	2	20346.610	0.373	34.9447	0.1592			
1	3	0	2	18748.590	0.298	35.1288	0.1591			
-1	-3	1	2	27053.790	0.403	35.4141	0.1591			

Fonte: do próprio autor

Um ponto importante a respeito do parâmetro de orientação preferencial é que o valor refinado não será mais uma medida verdadeira do efeito, mas sim a diferença entre a orientação preferencial da amostra usada na calibração e da amostra a ser quantificada (SCARLETT; MADSEN, 2006).

O método foi reproduzível para três replicatas da mistura KQ8020 (A, B e C), ver Tabela 5.1, e os índices estatísticos do refinamento (R_{Bragg} , R_{wp} , R_{exp} e χ^2) podem ser considerados satisfatórios (Tabela 5.2).

A Fig. 5.5 revela um ajuste muito bom dos picos na complexa região da banda de difração (19-26 °2 θ CuK α), quando eliminou-se a pequena faixa de 19,5 a 19,9 °2 θ CuK α , ajustou-se o *background* por pontos ajustáveis (23 pontos) e o perfil por Le Bail, usando a função forma do pico TCH, sem informações estruturais (coordenadas atômicas). De outra forma, um ajuste tão bom só seria possível com harmônicos esféricos (PRANDEL et al., 2014) ou outra função mais complexa, ou ainda, usando funções simples como Pseudo-Voigt e Thompson-Cox-Hastings (TCH), porém refinando as coordenadas atômicas, cerca de 39 parâmetros, o que quase sempre gera um refinamento instável. O sucesso no ajuste do perfil de uma caulinita de baixa ordem estrutural tem sido conseguido por *experts* no assunto (BISH; VON DREELE, 1989; BISH, 1993; UFER et al., 2008), porém os procedimentos não costumam ser práticos para uma aplicação industrial, onde se quer praticidade, rapidez e qualidade no resultado.

Tabela 5.1 – Intensidades decompostas Le Bail (10-40 °2θ CuKα) e dimensões da cela unitária refinadas do modelo *hkl* calibrado para uma caulinita amazônica (triplicata: A, B e C)

<i>hkl</i>	°2θ (CuKα)	Intensidade Relativa (%)				Média (SD)
		PDF*	Modelo <i>hkl</i> A	Modelo <i>hkl</i> B	Modelo <i>hkl</i> C	
0 0 1	12,355	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0 (0,00)
-1 -1 1	21,266	48,1	1,6	1,6	1,5	1,6 (0,01)
-1 1 1	21,537	22,0	0,9	0,9	0,9	0,9 (0,02)
0 -2 1	23,129	32,9	1,1	1,1	1,1	1,1 (0,03)
0 0 2	24,856	56,5	56,0	56,1	56,1	56,1 (0,04)
1 1 1	26,341	18,4	0,8	0,9	0,8	0,8 (0,05)
-2 0 1	34,985	11,5	0,4	0,4	0,4	0,4(0,03)
2 0 0	35,986	15,5	1,0	0,9	1,0	0,9 (0,05)
-2 0 2	38,408	21,8	2,1	2,1	2,1	2,1 (0,04)
1 -3 1	38,494	30,1	1,3	1,3	1,3	1,3 (0,00)
1 3 1	39,226	22,6	2,1	2,1	2,1	2,1 (0,01)
Cela unitária		PDF*	Modelo <i>hkl</i> A	Modelo <i>hkl</i> B	Modelo <i>hkl</i> C	Média (SD)
Å	<i>a</i>	5,154(9)	5,1561	5,1565	5,1558	5,1561 (0,0004)
	<i>b</i>	8,942(4)	8,9482	8,9495	8,9483	8,9487 (0,0007)
	<i>c</i>	7,401(10)	7,3971	7,3996	7,3973	7,3980 (0,0014)
°	<i>α</i>	91,69(9)	91,6852	91,6838	91,6819	91,6836 (0,0017)
	<i>β</i>	104,61(5)	104,7946	104,7954	104,7969	104,7956(0,0012)
	<i>γ</i>	89,82(4)	89,8985	89,8902	89,8973	89,8953 (0,0045)

* Neder et al. (1999)

Tabela 5.2 – Índices estatísticos de erro e fatores de escala do *profile fitting* Le Bail, modelo *hkl* calibrado para uma caulinita amazônica (Triplicata: A, B e C)

Modelo <i>hkl</i>	Concentração (% massa)		Fator de escala		Índices de erro (%)				
	Caulinita	Quartzo	Caulinita	Quartzo	R_{wp}	R_{exp}	χ^2	R_{Bragg} Caulinita Quartzo	
A	78,3	19,8	0,8955x10 ⁻³	0,20737x10 ⁻²	14,2	9,7	2,3	0,70	4,5
B	78,3	19,8	0,8886x10 ⁻³	0,20595x10 ⁻²	14,5	9,7	2,3	0,68	4,4
C	78,3	19,8	0,8933x10 ⁻³	0,20678x10 ⁻²	14,3	9,6	2,3	0,70	4,6

A praticidade de fazer um ajuste tão bom, estável e preciso com poucos parâmetros refinados para a caulinita usando o método Le Bail, torna a técnica potencial para o desenvolvimento de metodologias industriais de quantificação mineralógica em que a caulinita é uma das fases, a exemplo da quantificação de bauxitas.

Figura 5.5 – Gráfico do Refinamento Rietveld-Le Bail da mistura binária padrão KQ8020 (78,3% caulinita e 19,8 % quartzo) e do resíduo

Fonte: do próprio autor

Um ponto importante a ser destacado a respeito do gráfico da diferença (resíduo) é que mesmo com a correção da orientação preferencial 00l para caulinita, usando o modelo March-Dollase (DOLLASE, 1986), ainda assim, observa-se um resíduo aparentemente alto, que acaba variando de uma amostra para outra porque depende da preparação e da quantidade da fase na mistura. No entanto, esse erro é minimizado pela correção March-Dollase, que costuma ser bastante satisfatória.

- **Sumário dos parâmetros refinados na geração do modelo hkl calibrado para uma caulinita amazônica**

As funções de perfil Pseudo-Voigt e TCH foram testadas para caulinita e quartzo e para ambos a melhor foi a TCH, baseada no ajuste gráfico e índices estatísticos do refinamento: R_{Bragg} , R_{wp} , R_{exp} e χ^2 . O resultado foi semelhante para as duas radiações usadas em equipamentos diferentes, CuK α e CoK α , modelos X'Pert e Empyrean, da Panalytical, respectivamente.

Vale enfatizar que o sucesso em um refinamento Rietveld está em estabelecer a melhor ordem de importância ou sequência decrescente de

contribuição dos parâmetros (ou coeficientes) a serem calculados na robusta função de regressão não linear por mínimos quadrados, isto é: iniciar ajustando os parâmetros de maior influência no difratograma completo e, consecutivamente, incluir aqueles que influenciam em menor grau. Nesse momento, a experiência prévia a respeito das características texturais e cristal químicas das fases presentes são fundamentais, o que não exclui a análise de tentativa e erro com interpretações físicas, momento de reconhecimento da matriz, testando várias sequências de refinamento e avaliando o resultado naquelas condições específicas de medição (configuração instrumental e preparação da amostra).

A sequência do refinamento deve, preferencialmente, ser executada incluindo um parâmetro por vez ao cálculo de ajuste. Isso garante maior estabilidade no resultado (maior precisão), pois a solução da intensidade em cada ponto do difratograma, para cada fase, vem da integração das soluções de várias sub-rotinas de parâmetros, muitos dos quais são altamente correlacionados.

Dessa maneira, a melhor sequência de refinamento para a geração do modelo *hkl* apresentado anteriormente foi iniciar pelo método de Rietveld para as duas fases (caulinita e quartzo) e função polinomial com cinco coeficientes para o *background*. Logo no início, após refinar o deslocamento da amostra, os fatores de relaxação para o ajuste do perfil, parâmetros atômicos e globais foram diminuídos de 0,99 para 0,2 e a cauda dos picos aumentada de 8 para 18 x FWHM. Tal procedimento é necessário para minerais supergênicos devido ao alargamento dos picos em função dos inúmeros defeitos na estrutura cristalina, além do alargamento instrumental.

Antes de começar a refinar as fases, dois importantes procedimentos foram realizados:

a) exclusão da ínfima região do difratograma que compreende o início da banda de difração da caulinita (19,5 a 19,9 °2 θ CuK α ou 22,8 a 23,1 °2 θ CoK α). A eliminação desse trecho significa que uma parte inferior das intensidades na banda de difração foi considerada *background* e somente a outra parte (superior) considerada no modelo *hkl*.

b) alteração da função do *background* de polinomial para pontos ajustáveis, seguida da inserção manual de 23 pontos no difratograma, em posições livres de picos; os quais não foram refinados no primeiro momento.

Preferencialmente, a primeira fase a ser refinada deve ser aquela em maior concentração, no caso, a caulinita, que tem um forte efeito de orientação preferencial nas reflexões $00l$ e, por isso, esse foi o primeiro parâmetro a ser refinado.

O cálculo iterativo para o parâmetro orientação preferencial é iniciado com o valor da situação sem efeito (no programa FullProf esse valor é 1). Quanto maior for o efeito mais próximo de zero será esse valor. No caso da caulinita em análise, esse valor foi $\sim 0,37$.

O sucesso no ajuste do difratograma está em iniciar o processo de iteração com valores para parâmetros que aproximem, o máximo possível, o difratograma modelo ao medido. Assim sendo, e já conhecendo a forte orientação preferencial da caulinita na direção dos planos $00l$, o cálculo de iteração de sua correção foi iniciado com 0,5.

O segundo maior efeito da fase caulinita sobre o difratograma foi o alargamento de seus picos provocado pelo pequeno tamanho de seus cristalitos. Assim, o segundo e terceiro parâmetros da caulinita a serem refinados foram os parâmetros Y e I_G da função TCH e mais dois parâmetros de assimetria. Por fim, os parâmetros da cela unitária (a , b , c , α , β e γ).

O quartzo não costuma apresentar discrepâncias entre o seu perfil difratométrico e os modelos (nesse caso foi usado o modelo ICSD 63532). E a melhor sequência para seu refinamento, nesse trabalho, foi começar pelos parâmetros de cela unitária (a e c), depois as posições atômicas permitidas: $x(\text{Si}_1)$, $x(\text{O}_1)$, $y(\text{O}_1)$ e $z(\text{O}_1)$ e, por fim, os parâmetros Y e I_G da função TCH e mais dois parâmetros de assimetria.

Na sequência, efetuou-se o refinamento dos pontos do *background*, deixando fixo os pontos extremos da primeira e segunda continuidade.

Finalmente, com o difratograma mais ajustado possível, mudou-se a forma de refinamento da caulinita de Rietveld para Le Bail (no FullProf é a forma *profile matching* $S=\text{cte}$) e executou-se o cálculo iterativo de ajuste por vários ciclos até a convergência completa. Então, o fator de escala da caulinita foi alterado manualmente até o valor da massa padrão da caulinita igual a 78,3 %. Esse foi um caso em que a fase de interesse estava bem caracterizada, caso contrário, o ajuste teria que ter sido realizado com base no valor da massa padrão do quartzo. Feito

isso, gerou-se o arquivo *.hkl, o chamado modelo *hkl* calibrado para uma caulinita amazônica (Fig. 5.4).

5.1.2 Validação do modelo *hkl* calibrado para uma caulinita amazônica

A Fig. 5.6 mostra o resultado da quantificação de 11 misturas binárias padrão caulinita e quartzo usando o modelo *hkl* calibrado para a caulinita. A análise dos resíduos (diferença entre o valor de massa padrão e o valor de massa estimado) revela que a estimativa máxima de erro ficou abaixo de $\pm 1,0$ % para diferentes proporções de caulinita (1 a 99 %) e, uma vez que os desvios foram aleatórios, nenhuma dependência estatística foi observada.

Figura 5.6 – Resultado da quantificação de 11 misturas binárias padrão (caulinita e quartzo) usando o modelo *hkl* calibrado para uma caulinita amazônica. A diferença entre o valor de massa padrão e o valor de massa estimado é o erro

Fonte: do próprio autor

O método foi reprodutível para três replicatas das misturas binárias KQ8020 e KQ5050 e os índices estatísticos do refinamento (R_{Bragg} , R_{wp} , R_{exp} e χ^2) considerados satisfatórios, uma vez que o índice global $\chi^2 = (R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}})^2$ e R_{Bragg} das duas fases foram menores que 5 (Tabela 5.3).

Tabela 5.3 – Resultado quantitativo das misturas binárias padrão KQ8020 e KQ5050, diferença entre o valor padrão e o valor estimado, e os índices estatísticos do refinamento Rietveld usando o modelo *hkl* calibrado para uma caulinita amazônica

Mistura padrão	Concentração (% massa)		Diferença (%)		R_{wp}	R_{exp}	χ^2	Índices de erro (%) R_{Bragg}	
	Caulinita	Quartzo	Caulinita	Quartzo				Caulinita	Quartzo
KQ8020	Valor padrão								
	78,3	19,8							
Ensaio	Valor estimado								
1	77,7	20,8			14,3	9,7	2,3	1,9	4,9
2	77,5	20,7			14,3	9,6	2,3	2,7	4,7
3	77,6	20,6	0,86	-0,86	14,2	9,6	2,3	2,5	4,7
Média e SD	77,5±0,1	20,6±0,1							
KQ5050	Valor padrão								
	48,9	49,5							
Ensaio	Valor estimado								
1	50,2	48,3			16,6	10,5	2,6	4,6	5,0
2	49,6	48,9			16,4	11,0	2,3	4,3	4,0
3	48,8	49,7	-0,58	0,58	16,5	11,1	2,3	4,7	4,3
Média e SD	49,5±0,7	49,0± 0,7							

• **Sumário dos parâmetros refinados na quantificação das misturas binárias caulinita e quartzo**

Com base no que já foi descrito na seção anterior, sobre a importância de se conhecer as características texturais e cristaloquímicas da mistura caulinita e quartzo nas condições de medição (configuração instrumental e preparação da amostra), vale o seguinte esclarecimento: a sequência de refinamento foi a mesma usada na geração do modelo *hkl*, mas nesse caso já usando o modelo *hkl* calibrado para a caulinita. Contudo, tem-se uma importante ressalva para o parâmetro de orientação preferencial da caulinita: ele deve obrigatoriamente ser o último parâmetro a ser refinado.

Outro ponto a ser destacado diz respeito ao valor de R_{Bragg} (índice de avaliação do refinamento de cada fase), que tende a ser alto não somente pela falta de ajuste, mas também quando a concentração da fase é baixa. Isso foi claramente observado nos resultados das amostras com baixa concentração de caulinita ou quartzo, em que: amostras com caulinita > 40 %, os valores de R_{Bragg} ficaram < 5 %, caulinita entre 10 e 30 %, R_{Bragg} < 12 % e a caulinita ~1 %, o R_{Bragg} foi de 51,9 %; para o quartzo > 20 %, R_{Bragg} < 5 %, quartzo ~10 %, R_{Bragg} < 8 % e quartzo ~1 %, o R_{Bragg} foi 15,1 % (Tabela 5.4). Assim, os refinamentos com R_{Bragg} > 5 % foram

considerados satisfatórios, uma vez que, os valores de χ^2 foram menores que 5 (Tabela 5.4).

Tabela 5.4 – Resultado quantitativo das misturas binárias padrão caulinita e quartzo e os índices estatísticos do Refinamento Rietveld usando o modelo *hkl* calibrado para uma caulinita amazônica

Amostra	Componentes (% massa)					Índices de erro (%)				
	Caulinita		Quartzo		Outros	R_{wp}	R_{exp}	χ^2	R_{Bragg}	
	padrão	estimado	padrão	estimado	padrão				Caulinita	Quartzo
KQ9901	96,9	97,3	1,0	0,7	2,0	17,3	8,9	3,6	7,5	15,1
KQ9010	88,1	88,8	9,9	9,3	1,9	16,5	10,2	2,6	5,1	7,3
KQ8020	78,3	77,5	19,8	20,7	1,8	14,3	9,7	2,3	2,3	4,8
KQ7030	68,5	68,4	29,7	29,9	1,7	15,8	10,6	2,3	3,7	5,1
KQ6040	58,7	57,8	39,6	40,6	1,6	15,8	10,6	2,3	4,2	3,3
KQ5050	49,0	49,5	49,6	49,0	1,5	16,5	10,9	2,4	4,5	4,4
KQ4060	39,2	39,3	59,5	59,3	1,4	15,7	11,0	2,0	4,4	2,8
KQ3070	29,4	29,2	69,4	69,5	1,3	16,5	11,3	2,3	5,8	4,6
KQ2080	19,6	19,4	79,3	79,5	1,1	16,4	11,6	2,0	6,2	3,4
KQ1090	9,8	9,7	89,2	89,3	1,0	17,6	11,7	2,3	11,9	4,5
KQ0199	1,0	0,7	98,1	98,4	0,9	16,5	11,4	2,0	51,9	4,2

Outros = soma de impurezas cristalinas e/ou possível material amorfo

5.1.3 Quantificação dos materiais de referência (bauxitas brasileiras amazônicas) usando o modelo *hkl* calibrado para uma caulinita amazônica

5.1.3.1 Material de referência BXPA-4: bauxita Miltônia (Paragominas-PA)

O material de referência BXPA-4 é uma amostra de bauxita lavada, tipicamente gibbsítica, proveniente da região de Miltônia (Paragominas-PA). A análise de DRX revelou conter majoritariamente gibbsita e presença dos minerais de ganga caulinita, hematita, Al-goethita, anatásio, rutilo e zircão. A composição mineralógica (% gibbsita, % caulinita, % hematita e % outros) foi estimada usando o método combinado Rietveld–Le Bail–Padrão Interno desenvolvido nesse trabalho (Tabela 5.5). Os índices estatísticos do refinamento foram considerados satisfatórios ($\chi^2 < 5$). Já os valores de $R_{Bragg} \sim 10$ % para caulinita e hematita, aparentemente elevados, eram esperados por conta da baixa concentração na amostra, tal como discutido na seção 5.1.2 para as misturas binárias caulinita e quartzo.

Os teores químicos certificados também se encontram na Tabela 5.5 e revelam, em conformidade com os resultados de DRX, que se trata de uma bauxita

gibbsítica com teor de sílica reativa relativamente baixo e, portanto, minério viável do ponto de vista econômico.

Tabela 5.5 – Composição química e mineralógica do material de referência BXPA-4 e os índices estatísticos do refinamento Rietveld usando o modelo *hkl* calibrado para uma caulinita amazônica (Tubo de Co, pulverização manual e modo *back-loading*)

Composição química (% massa) ¹										
Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	PF	Al ₂ O ₃ Ap	SiO ₂ Re				
57,3±0,4	4,65±0,08	6,9±0,1	1,31±0,03	29,7±0,3	52,7±0,3	3,7±0,3				
Ensaio	Composição mineralógica (% massa) ²				Índices de erro (%)					
	Gibbsita	Caulinita	Hematita	Outros	<i>R_{wp}</i>	<i>R_{exp}</i>	χ^2	<i>R_{Bragg}</i>		
								Gibbsita	Caulinita	Hematita
1	80,0	8,2	5,0	6,8	14,8	8,8	2,9	3,2	8,9	10,1
2	80,8	8,4	4,9	5,9	14,7	8,8	2,9	3,2	8,8	10,2
3	80,1	8,9	4,8	6,2	14,6	8,7	2,9	3,0	8,4	11,0
4	80,2	8,9	5,2	5,7	14,6	8,8	2,9	3,0	9,2	10,8
5	79,5	8,6	5,0	6,9	15,2	8,7	2,9	3,2	8,5	10,1
Média e SD	80,1±0,5	8,6±0,3	5,0±0,1	6,3±0,5						

(1) valor certificado (CETEM, 2016); (2) este trabalho; Outros = soma de todas as fases não consideradas no refinamento, tais como: Al-goethita, anatásio, rutilo e zircão, incluindo possível material amorfo

Na Tabela 5.6, o resultado médio obtido nesse trabalho, usando o programa FullProf e a combinação Rietveld–Le Bail–Padrão Interno, aqui denominado como Método A, é comparado com os resultados obtidos por Knorr e Neumann (2011) (Método D) e por Neumann; Avelar e Costa (2014) (Método E), que usaram o programa Topas e o método de Rietveld convencional. Além disso, também é apresentado na Tabela 5.6, para efeito de comparação, o resultado baseado no cálculo racional a partir de Al₂O₃Ap e SiO₂Re (Método B) e o cálculo racional a partir de Al₂O₃Ap e SiO₂total (Método C). Vale ressaltar que os termos “Método A, B, C, D e E” são utilizados especificamente nessa seção (materiais de referência), para facilitar a redação, na comparação entre os trabalhos supramencionados.

Observa-se que o valor de gibbsita estimado pelo Método A está próximo daquele igualmente estimado pelos Métodos B e C, diferindo em apenas 0,5 %. Já os valores estimados pelos métodos D e E diferem daquele igualmente estimado pelos Métodos B e C em 4,4 e 0,9 %, respectivamente.

O valor de caulinita estimado pelo Método A ficou entre os valores estimados pelos Métodos B e C e diferem em 0,6 e 1,4 %, respectivamente. Enquanto, o valor estimado pelo método D difere em 2,0 e 4,0 % dos métodos B e C, respectivamente;

e o valor estimado pelo método E difere em 1,2 e 3,2 % dos métodos B e C, respectivamente.

Tabela 5.6 – Comparação dos resultados quantitativos do material de referência BXPA-4

Método	Análise Quantitativa (% massa)							
	Gibbsita	Caulinita	Hematita	Al-goethita	Anatásio	Quartzo	Zircão	Outros
A	80,1±0,5	8,6±0,3	5,0±0,1					6,3±0,5
B	80,6±0,3	8,0±0,3						
C	80,6±0,3	10,0±0,1						
D	85,0	6,0	5,0	2,2	0,8	1,0		
E	81,5	6,8	5,1	3,5	0,9	1,2	1,0	

A: Rietveld–Le Bail–Padrão Interno (FullProf); este trabalho.

B: Cálculo racional a partir de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$ e SiO_2Re , valor certificado CETEM, consideração (1).

C: Cálculo racional a partir de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$ e SiO_2total , valor certificado CETEM, consideração (2); ver seção 5.3.

D: Rietveld (Topas); Knorr e Neumann (2011).

E: Rietveld (Topas); Neumann, Avelar e Costa (2014).

Outros = soma de todas as fases não consideradas no refinamento, tais como: Al-goethita, anatásio, rutilo e zircão, incluindo possível material amorfo

Avalia-se que os valores de gibbsita estimados pelos métodos D e E estão superestimados, enquanto os de caulinita estão subestimados; os valores de quartzo parecem relativamente altos quando a presença do pico 3,34 Å é incerta e o valor estimado de sílica reativa pelo método Alcan padrão não contempla toda a caulinita (o que é discutido na seção 5.3). Os métodos D e E desconsideram a possibilidade de material amorfo.

Alguns pontos merecem destaque no que diz respeito às condições de medida dos métodos A, D e E. No método A (este trabalho), foi usado um tamanho do passo de 0,01 °2θ, tempo por passo de 20 s, varredura de 11 a 112 °2θ, o que resultou em um tempo total de medida de 31 min usando o detector PIXel^{3D} 2x2, da PANalytical, no modo linear (255 canais). No método D (KNORR e NEUMANN, 2011) foi usado um tamanho do passo de 0,02 °2θ, varredura de 4 a 80 °2θ, com um tempo total de medida de 1 h usando o detector PSD LynxEye, da Bruker AXS. No método E (NEUMANN, AVELAR e COSTA, 2014) foi usado um tamanho do passo de 0,02 °2θ, varredura de 4 a 105 °2θ, com um tempo total de medida de 1 h e 40 min usando o detector PSD LynxEye da Bruker AXS. Os três métodos com radiação de $\text{CoK}\alpha$.

A configuração instrumental no Método A, com um tempo total de 31 min, se mostrou eficaz para o tipo de amostra analisada, garantindo rapidez sem prejuízo na

qualidade do resultado, correspondendo a um tempo de 2 a 3 vezes menor que aqueles programados pelos métodos D e E, respectivamente.

5.1.3.2 Teste de significância estatística: comparação entre quatro condições de ensaio

Quatro condições de ensaio foram avaliadas estatisticamente com base no teste de hipótese nula (H_0), aquela em que os valores médios para % de gibbsita ou % de caulinita seriam iguais estatisticamente, considerando uma distribuição normal dos dados.

As quatro condições, descritas a seguir, foram realizadas para cinco ensaios (cinco alíquotas) da amostra BXPA-4:

- (a) Tubo de Cu – pulverização manual – *back-loading*
- (b) Tubo de Cu – moinho MM200 – *back-loading*
- (c) Tubo de Co – pulverização manual – *back-loading*
- (d) Tubo de Co – pulverização manual – *side-loading*

Os resultados dos ensaios efetuados aleatoriamente, para se evitar dependência estatística, estão apresentados nas Tabelas 5.7 e 5.8.

Primeiramente, uma ANOVA *one-way* foi realizada para avaliar se a discrepância entre as médias das quatro condições era maior do que poderia razoavelmente ser esperada da variação que ocorreria dentro das condições. Assim, de acordo com os resultados mostrados na Tabela 5.9, é possível dizer que os valores médios estimados para gibbsita são iguais estatisticamente, uma vez que, o valor de *F*-teste foi menor que o valor de *F*-crítico e o nível de significância (probabilidade de ocorrer valores médios iguais) foi maior que 5 %, no caso 30,3 %. Embora as médias tenham sido iguais, observa-se uma alta variância dentro das condições de ensaio (b) e (d), o que foi motivo de avaliação posteriormente.

Ainda na Tabela 5.9, é possível afirmar que há fortes evidências para diferenças reais entre os valores médios estimados para caulinita, uma vez que, *F*-teste > *F*-crítico e o nível de significância < 5 %, no caso 0,03 %. Portanto, a hipótese nula foi desacreditada, embora as variâncias dentro das condições de ensaio tenham sido baixas.

Tabela 5.7 – Resultado quantitativo do material de referência BXPA-4 e os índices estatísticos do refinamento Rietveld usando o modelo *hkl* calibrado para uma caulinita amazônica (Tubo de Cu e montagem *back-loading*) para distintas condições de pulverização

Ensaio	Componentes (% massa)				Índices de erro (%)					
<i>Pulverização manual</i>	Gibbsita	Caulinita	Hematita	Outros	R_{wp}	R_{exp}	χ^2	R_{Bragg}		
								Gibbsita	Caulinita	Hematita
1	79,6	8,1	5,7	6,6	15,8	12,8	1,4	2,3	11,3	6,0
2	79,4	7,8	5,4	7,4	17,1	12,7	1,7	2,8	10,4	5,8
3	78,2	7,6	5,5	8,7	14,4	13,6	1,2	3,0	12,3	9,7
4	78,0	8,3	5,6	8,1	14,6	13,7	1,2	2,9	11,1	8,7
5	79,0	8	5,6	7,4	14,4	13,3	1,2	2,6	12,0	8,4
Média e SD	78,8±0,7	8,0±0,3	5,6±0,1	7,6±0,8						

<i>Moinho MM200</i>	Gibbsita	Caulinita	Hematita	Outros	R_{wp}	R_{exp}	χ^2	R_{Bragg}		
								Gibbsita	Caulinita	Hematita
1	82,2	7,5	5,4	4,9	14,3	12,5	1,2	3,1	11,3	7,3
2	80,5	7,9	5,9	5,7	14,3	13,1	1,2	2,8	9,0	6,1
3	81,1	7,3	5,3	6,3	14,9	12	1,4	3,0	11,0	7,1
4	79,0	7,3	5,4	8,3	13,9	12	1,4	2,5	11,8	8,6
5	82,1	7,5	6,4	4,0	14	12,3	1,2	2,8	11,2	7,4
Média e SD	81,0±1,3	7,5±0,2	5,7±0,5	5,8±1,6						

Outros = soma de todas as fases não consideradas no refinamento, tais como: Al-goethita, anatásio, rutilo e zircão, incluindo possível material amorfo

Tabela 5.8 – Resultado quantitativo do material de referência BXPA-4 e os índices estatísticos do refinamento Rietveld usando o modelo *hkl* calibrado para uma caulinita amazônica (Tubo de Co e pulverização manual) para distintas condições de montagem no porta-amostra

Ensaio	Componentes (% massa)				Índices de erro (%)					
<i>back-loading</i>	Gibbsita	Caulinita	Hematita	Outros	R_{wp}	R_{exp}	χ^2	R_{Bragg}		
								Gibbsita	Caulinita	Hematita
1	80,0	8,2	5,0	6,8	14,8	8,8	2,9	3,2	8,9	10,1
2	80,8	8,4	4,9	5,9	14,7	8,8	2,9	3,2	8,8	10,2
3	80,1	8,9	4,8	6,2	14,6	8,7	2,9	3,0	8,4	11,0
4	80,2	8,9	5,2	5,7	14,6	8,8	2,9	3,0	9,2	10,8
5	79,5	8,6	5,0	6,9	15,2	8,7	2,9	3,2	8,5	10,1
Média e SD	80,1±0,5	8,6±0,3	5,0±0,1	6,3±0,5						

<i>side-loading</i>	Gibbsita	Caulinita	Hematita	Outros	R_{wp}	R_{exp}	χ^2	R_{Bragg}		
								Gibbsita	Caulinita	Hematita
1	76,3	7,9	4,4	11,6	14,7	8,3	3,2	3,3	9,6	12,1
2	84,8	8,5	4,6	2,2	14,3	8,2	2,9	3,3	10,7	11,6
3	80,1	7,7	4,5	7,7	14,4	8,4	2,9	3,3	10,3	11,2
4	79,1	7,5	4,6	8,8	14,0	8,4	2,9	3,5	10,8	13,7
5	81,1	7,5	4,6	6,8	14,6	8,4	2,9	3,4	10,8	12,7
Média e SD	80,3±3,1	7,8±0,4	4,5±0,1	7,4±3,4						

Outros = soma de todas as fases não consideradas no refinamento, tais como: Al-goethita, anatásio, rutilo e zircão, incluindo possível material amorfo

Tabela 5.9 – Análise de variância para os resultados quantitativos do material de referência BXPA-4 comparando as 4 condições de ensaio: tubo de Cu, tubo de Co, pulverização manual (PM), moinho MM200 (M), modo *back-loading* (BL) e *side loading* (SL)

RESUMO			
<u>Gibbsita</u>			
Comparação	<i>n</i>	Média	Variância
Cu-PM-BL (Tabela 5.7)	5	78,8	0,5
Cu-M-BL (Tabela 5.7)	5	81,0	1,7
Co-PM-BL (Tabela 5.8)	5	80,1	0,2
Co-PM-SL (Tabela 5.8)	5	80,3	9,6
<u>Caulinita</u>			
Comparação	<i>n</i>	Média	Variância
Cu-PM-BL (Tabela 5.7)	5	8,0	0,07
Cu-M-BL (Tabela 5.7)	5	7,5	0,06
Co-PM-BL (Tabela 5.8)	5	8,6	0,10
Co-PM-SL (Tabela 5.8)	5	7,8	0,15

ANOVA						
<u>Gibbsita</u>						
Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F-teste	F-crítico	P-valor
Entre condições	11,890	3	3,963	1,318	3,239	0,303
Dentro das condições	48,125	16	3,008			
Total	60,015	19				
<u>Caulinita</u>						
Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F-teste	F-crítico	P-valor
Entre condições	3,234	3	1,078	11,294	3,239	0,0003
Dentro das condições	1,527	16	0,095			
Total	4,761	19				

A comparação estatística e decisão pela melhor condição de ensaio entre aquelas estudadas com intervalo de confiança de 95 % bi-caudal, seguiu uma série cronológica de testes t e ANOVA entre duas delas para se averiguar a hipótese nula (H_0), aquela em que a diferença entre as médias seja igual a zero.

E os resultados foram:

- **Condição (a) versus condição (b): Pulverização manual versus moinho MM200 com tubo de Cu e modo back-loading**

Existem evidências claras de discrepâncias nos resultados de gibbsita e caulinita ao se comparar a “pulverização-homogeneização” realizada em moinho MM200 com a pulverização manual em almofariz, seja analisando os resultados do teste t, seja analisando os da ANOVA. Os valores de *T-teste* foram maiores que *T-*

crítico, assim como os de *F-teste* foram maiores que *F-crítico*, ambos com níveis de significância < 5 % (Tabela 5.10).

Tabela 5.10 – Teste t e análise de variância para os resultados quantitativos do material de referência BXPA-4 comparando pulverização manual e moinho MM200 com tubo de Cu e modo *back-loading*

Teste-t: duas amostras com variâncias diferentes							
Hipótese da diferença de média = 0							
Intervalo de confiança = 95 % bi-caudal							
<u>Gibbsita</u>							
<i>Comparação</i>	<i>n</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>	<i>GL</i>	<i>T-teste</i>	<i>T-crítico</i>	<i>P-valor</i>
Pulverização manual	5	78,8	0,5	6	3,201	2,447	0,019
Moinho MM200	5	81,0	1,7				
<u>Caulinita</u>							
<i>Comparação</i>	<i>n</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>	<i>GL</i>	<i>T-teste</i>	<i>T-crítico</i>	<i>P-valor</i>
Pulverização manual	5	8,0	0,07	8	2,820	2,306	0,022
Moinho MM200	5	7,5	0,06				
ANOVA							
<u>Gibbsita</u>							
<i>Fonte de Variação</i>		<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F-teste</i>	<i>F-crítico</i>	<i>P-valor</i>
Entre condições		11,449	1	11,449	10,245	5,318	0,013
Dentro das condições		8,940	8	1,118			
Total		20,389	9				
<u>Caulinita</u>							
<i>Fonte de Variação</i>		<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F-teste</i>	<i>F-crítico</i>	<i>P-valor</i>
Entre condições		0,529	1	0,529	7,955	5,318	0,022
Dentro das condições		0,532	8	0,067			
Total		1,061	9				

É importante destacar a alta variância encontrada nos resultados de gibbsita com a preparação no moinho MM200, que foi de 1,7, enquanto para a pulverização manual foi de 0,5 (Tabela 5.10), além de valores amostrais superestimados para gibbsita e subestimados para caulinita (Tabela 5.7), quando comparados com aqueles esperados pelo cálculo racional já mostrados e discutidos na seção 5.1.3.1, Tabela 5.6.

Nesse momento, vale a pena lembrar que os fatores de escala das duas fases estão altamente correlacionados pelas sobreposições de picos em $\sim 20^\circ 2\theta$ $\text{CuK}\alpha$ ou $\sim 23^\circ 2\theta$ $\text{CoK}\alpha$, e que erro significativo em uma provoca erro significativo na outra, sendo o efeito do erro inversamente proporcional; isto é, enquanto o erro em uma é positivo na outra é negativo.

O material de referência BXPA-4, com tamanho de partículas $<150\ \mu\text{m}$, foi preparado em moinho MM200, com o objetivo de diminuir o efeito de orientação preferencial da gibbsita e caulinita. Entretanto, o refinamento se mostrou menos estável do que aquele com amostras preparadas por pulverização manual em almofariz, embora se discuta na literatura que tal procedimento possa provocar microdeformação e/ou maior efeito de orientação preferencial. No entanto, são efeitos que costumam ser satisfatoriamente minimizados no refinamento por funções de correção.

Vale destacar que, para o objetivo da análise quantitativa, passa a ser secundário saber se a microdeformação foi provocada ou é intrínseca da(s) fase(s), enquanto para estudos de propriedades físicas do material isso é necessariamente de importância primária.

Para uma situação de orientação preferencial excessiva, há um aumento no resíduo da diferença entre a intensidade observada e a calculada na posição (pico) onde ocorre o efeito, o que costuma variar bastante de uma amostra para outra porque depende do modo de preenchimento da amostra no porta-amostra, da quantidade da fase na mistura e da cristalinidade. No entanto, esse erro é minimizado pela correção March-Dollase, que costuma ser bastante satisfatória, normalmente para um certo limite, a partir do qual o erro passa a aumentar. Isso pode ser observado para os ensaios 1 e 2 (pulverização manual), Tabela 5.7, Fig. 5.7a e Fig. 5.8, respectivamente; em que o ensaio 2 apresentou maior orientação preferencial da reflexão 002 da gibbsita do que o ensaio 1, levando a um maior resíduo no gráfico da diferença e maior valor de R_{wp} (Tabela 5.7), mas os resultados quantitativos são estatisticamente iguais.

Com o refinamento das amostras preparadas em moinho MM200, os valores para gibbsita foram superestimados e para caulinita subestimados (Tabela 5.7), embora tenha tido menos efeito de orientação preferencial do plano 002 da gibbsita do que aquelas preparadas por pulverização manual (Fig. 5.9), tal como a tendência observada para os resultados obtidos por Knorr e Neumann (2011) (Método D) e Neumann; Avelar e Costa (2014) (Método E).

Figura 5.7 – Gráfico do refinamento Rietveld da amostra BXPA-4 (ensaio 1, pulverização manual, Tabela 5.7): (a) reflexão 002 da gibbsita, (b) reflexão 001 da caulinita, (c) sobreposições gibbsita+caulinita e (d) Gráfico completo

Figura 5.8 – Gráfico do refinamento Rietveld da amostra BXPA-4 (ensaio 2, pulverização manual, Tabela 5.7) e detalhe de um efeito de orientação preferencial excessivo

Fonte: do próprio autor.

Figura 5.9 – Gráfico do refinamento Rietveld da amostra BXPA-4 (ensaio 1, moinho MM200, Tabela 5.7) e detalhe do duplete na reflexão 002 da gibbsita quando há heterogeneidade no tamanho dos cristais

Fonte: do próprio autor

No entanto, um aspecto muito interessante, que merece ser mencionado, é que os autores citados usaram o procedimento de refinar dois tipos de gibbsita (duas fichas CIF da mesma fase), e que poderiam estar relacionadas, geologicamente, a uma mais fina e outra mais grossa, concordando que existe uma heterogeneidade com relação ao tamanho dos cristais de gibbsita, como descrito, petrograficamente, por Kotschoubey et al. (2005).

O procedimento de refinar dois tipos de gibbsita não apontou um efeito positivo significativo sobre o resultado, embora a análise gráfica certamente tenha melhorado, pois ao contrário, tem-se um resíduo mais alto para a reflexão 002 da gibbsita por conta da falta de ajuste no topo do pico.

O procedimento de refinar duas gibbsitas dobra o número de parâmetros a ser refinado para a gibbsita, deixando o procedimento mais longo e pesado em termos de cálculo, sem ganhos significativos.

No presente trabalho, a heterogeneidade no tamanho dos cristais da gibbsita foi acompanhada por um duplete na reflexão 002, quando a amostra foi preparada em moinho MM200 (Fig. 5.9); e o duplete foi desfeito quando o material foi melhor homogeneizado com a preparação manual (Fig. 5.7a e Fig. 5.8) .

A Figura 5.10 apresenta o resultado da distribuição de tamanho de partículas da amostra BXPA-4 antes da preparação para a DRX e depois da preparação em moinho MM200 e pulverização manual. Nas condições empregadas nesse trabalho, a pulverização manual atendeu adequadamente a exigência de homogeneidade e menor tamanho possível das partículas; e por isso foi escolhida para o prosseguimento do trabalho.

Merece destaque, como um fator importante na análise quantitativa mineralógica de bauxita por DRX, a “pulverização-homogeneização” da amostra. Pois foi revelado que a heterogeneidade no tamanho das partículas insere erros elevados, assim como, a pulverização excessiva, que pode amorfizar a gibbsita e caulinita, como atestado para uma amostra BXPA-4 excessivamente pulverizada, cujo resultado foi: 77,9 % gibbsita, 6,4 % caulinita, 4,9 % hematita e 10,8 % outros.

A análise da distribuição do tamanho de partículas antes e depois dos cinco ensaios de pulverização manual sem excesso e uma considerada excessiva (Fig. 5.11), confirma esse resultado com mais amorfo e menos gibbsita e caulinita.

Figura 5.10 – Distribuição do tamanho de partículas da amostra BXPA-4 antes e depois da “pulverização-homogeneização” em moinho MM200 e manual em almofariz

Fonte: do próprio autor

Figura 5.11 – Distribuição do tamanho de partículas da amostra BXPA-4 antes e depois da “pulverização-homogeneização” manual em almofariz sem excesso e uma excessiva

Fonte: do próprio autor

Vale ressaltar que o objetivo dessa discussão não é rejeitar o uso do moinho, mas qual seria a melhor condição do seu uso, o que não será abordado nesse trabalho. Assim, as condições de micromoagem devem ser muito bem estabelecidas

de modo que garantam homogeneidade e o menor tamanho possível das partículas, sem amorfizar as fases (SCARLETT et al., 2002; DERMATAS et al., 2007; KLEEBERG et al., 2008).

- ***Condição (a) versus condição (c): Tubo de Cu versus tubo de Co com pulverização manual e back-loading***

A discussão entre usar radiação de $\text{CuK}\alpha$ ou $\text{CoK}\alpha$ é recorrente diante de amostras com minerais de ferro porque pode produzir erros significativos por conta da microabsorção e fluorescência de raios X realçados com a radiação de Cu.

Neste trabalho, os resultados do teste t e ANOVA tornaram desacreditável a hipótese nula, uma vez que os valores médios tanto para a gibbsita quanto para a caulinita foram diferentes estatisticamente. Os valores de T-teste foram $> T\text{-crítico}$, assim como, os F-teste foram $> F\text{-crítico}$, ambos com níveis de significância $< 5\%$ (Tabela 5.11).

Embora a variância seja baixa para as duas fases nas duas condições de ensaio, os efeitos de microabsorção e fluorescência de raios X pelas fases de ferro são significativos com a radiação de Cu, o que causou subestimação dos valores de gibbsita e caulinita e superestimação do valor de hematita em comparação com aqueles estimados com a radiação de Co, mesmo para uma bauxita com baixo teor de ferro ($6,9\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$).

Assim, a radiação de Co foi escolhida como a mais adequada para amostras de bauxita.

- ***Condição (c) versus condição (d): back-loading versus side-loading com tubo de Co e pulverização manual***

Embora os resultados do teste t e ANOVA tornem acreditável a hipótese nula para a gibbsita, de que os modos de preenchimento no porta-amostra *back-loading* e *side-loading* produzem valores médios iguais estatisticamente, com nível de significância de 92% (Tabela 5.12), é importante destacar a alta variância dentro do modo *side-loading* (valor SQ inflado dentro das condições). Essa instabilidade é facilmente imaginada pela própria dinâmica de preenchimento que é anti-prática, quando comparado ao modo *back-loading*.

Tabela 5.11 – Teste t e análise de variância para os resultados quantitativos do material de referência BXPA-4 comparando tubo de Cu e Co com pulverização manual e modo *back-loading*

Teste-t: duas amostras com variâncias diferentes							
Hipótese da diferença de média = 0							
Intervalo de confiança = 95 % bi-caudal							
<u>Gibbsita</u>							
<i>Comparação</i>	<i>n</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>	<i>GL</i>	<i>T-teste</i>	<i>T-crítico</i>	<i>P-valor</i>
Tubo de Cu	5	78,8	0,51	7	3,361	2,365	0,012
Tubo de Co	5	80,1	0,22				
<u>Caulinita</u>							
<i>Comparação</i>	<i>n</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>	<i>GL</i>	<i>T-teste</i>	<i>T-crítico</i>	<i>P-valor</i>
Tubo de Cu	5	8,0	0,07	8	3,491	2,306	0,008
Tubo de Co	5	8,6	0,10				
ANOVA							
<u>Gibbsita</u>							
<i>Fonte de Variação</i>		<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F-teste</i>	<i>F-crítico</i>	<i>P-valor</i>
Entre condições		4,096	1	4,096	11,299	5,318	0,010
Dentro das condições		2,900	8	0,362			
Total		6,996	9				
<u>Caulinita</u>							
<i>Fonte de Variação</i>		<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F-teste</i>	<i>F-crítico</i>	<i>P-valor</i>
Entre condições		1,024	1	1,024	12,190	5,318	0,008
Dentro das condições		0,672	8	0,084			
Total		1,696	9				

O modo *back-loading* é mais fácil e mais passível de padronização da compactação da amostra, principalmente quando se faz a opção por preenchimento por camada.

Em mais uma comparação entre diferentes condições de ensaio, a caulinita apresentou baixa variância, revelando a boa estabilidade que o modelo *hkl* confere a análise quantitativa (alta precisão), embora determinar seu valor mais exato gere tantas incertezas derivadas dos efeitos da matriz e preparação de amostra.

Nessa comparação, no modo de preenchimento do porta-amostra, mais uma vez a hipótese nula é desacreditada e os valores médios considerados diferentes estatisticamente. Os valores de T-teste foram > T-crítico, assim como, os F-teste foram > F-crítico, com nível de significância de 0,7 % (Tabela 5.12). O valor médio estimado para a caulinita na preparação *side-loading* foi menor que aquele estimado na preparação *back-loading*.

Teoricamente, esperava-se que o modo de preenchimento *side-loading* retornasse melhores resultados, porque diminuiria o efeito de orientação preferencial da gibbsita e caulinita. No entanto, os erros provocados pela instabilidade na compactação e até o deslocamento da amostra se mostraram muito maiores do que aqueles provocados pela orientação preferencial.

Portanto, a melhor escolha foi pela montagem *back-loading*.

Finalmente, a condição de ensaio escolhida como a mais adequada para bauxitas gibbsíticas dentre aquelas estudadas nesse trabalho foi: **radiação de CoK α , pulverização manual em almofariz e modo de preenchimento *back-loading* por camada.**

Tabela 5.12 – Teste t e análise de variância para os resultados quantitativos do material de referência BXPA-4 comparando os modos *back-loading* e *side-loading* com pulverização manual e tubo de Co

Teste-t: duas amostras com variâncias diferentes							
Hipótese da diferença de média = 0							
Intervalo de confiança = 95 % bi-caudal							
<u>Gibbsita</u>							
Comparação	<i>n</i>	Média	Variância	GL	<i>T</i> -teste	<i>T</i> -crítico	<i>P</i> -valor
Back-loading	5	80,1	0,2	4	0,100	2,776	0,925
Side-loading	5	80,3	9,6				
<u>Caulinita</u>							
Comparação	<i>n</i>	Média	Variância	GL	<i>T</i> -teste	<i>T</i> -crítico	<i>P</i> -valor
Back-loading	5	8,6	0,10	8	3,587	2,306	0,007
Side-loading	5	7,8	0,15				
ANOVA							
<u>Gibbsita</u>							
Fonte de Variação		SQ	GL	MQ	<i>F</i> -teste	<i>F</i> -crítico	<i>P</i> -valor
Entre condições		0,049	1	0,049	0,010	5,318	0,923
Dentro das condições		39,185	8	4,898			
Total		39,234	9				
<u>Caulinita</u>							
Fonte de Variação		SQ	GL	MQ	<i>F</i> -teste	<i>F</i> -crítico	<i>P</i> -valor
Entre condições		1,600	1	1,600	12,864	5,318	0,007
Dentro das condições		0,995	8	0,124			
Total		2,595	9				

- **Sumário dos parâmetros refinados na quantificação da bauxita BXPA-4**

Até o momento, chegou-se nas seguintes condições gerais mais adequadas para bauxitas gibbsíticas, dentre aquelas estudadas nesse trabalho:

- Condição de ensaio: radiação de $\text{CoK}\alpha$, pulverização manual em almofariz e modo de preenchimento *back-loading* por camada;
- O modelo *hkl* calibrado para a caulinita; e
- Os modelos estruturais da Tabela 5.13, para gibbsita, hematita e fluorita.

Tabela 5.13 – Referências dos modelos estruturais de partida e código ICSD

Mineral	Referência	ICSD-CIF
Gibbsita	Saalfeld e Wedde (1974)	6162
Hematita	Antic et al. (2004)	170915
Fluorita	Hund e Lieck (1952)	28730

A partir daí, foi necessário um exaustivo reconhecimento da matriz, testando várias sequências e parâmetros possíveis de ajuste, para se chegar ao procedimento de refinamento considerado como o melhor, o qual passou a ser adotado como gabarito para as bauxitas analisadas nesse trabalho.

O refinamento foi iniciado com a função polinomial para o *background* (cinco coeficientes refinados um a um) e deslocamento da amostra.

Ainda no início do refinamento, os fatores de relaxação para o ajuste do perfil, parâmetros atômicos e globais foram diminuídos de 0,99 para 0,2 e a cauda dos picos aumentada de 8 para 18 x FWHM, o que é comumente necessário para minerais supergênicos devido ao alargamento dos picos em função dos inúmeros defeitos na estrutura cristalina, além do alargamento instrumental.

O intervalo de 22,8 a 23,1 $^{\circ}2\theta$ $\text{CoK}\alpha$ foi excluído, tal como na geração do modelo *hkl* para a caulinita. O que vale a pena reforçar é que a exclusão de um pico mal resolvido da caulinita ajuda a resolver o problema de falta de ajuste na região da banda de difração, sem qualquer prejuízo ao propósito de quantificação de fases, quando se busca a melhor estimativa para os fatores de escala.

Logo após a exclusão do intervalo de 22,8 a 23,1 $^{\circ}2\theta$ $\text{CoK}\alpha$, a função do *background* foi alterada de polinomial para pontos ajustáveis, seguida da inserção manual de 20 a 23 pontos no difratograma em posições livres de picos distribuídos por todo ele. Esses pontos não foram refinados no primeiro momento.

Após iniciar os ajustes dos parâmetros globais, deu-se início ao refinamento da fase majoritária, gibbsita, pelo seu parâmetro de maior efeito sobre o

difratograma, a orientação preferencial. O cálculo iterativo iniciou com valor de 0,3 pelos mesmos motivos já mencionados na seção 5.1.1. Depois, foram refinados os parâmetros de cela unitária (a , b , c e β).

Outros parâmetros da gibbsita foram refinados em uma segunda rodada.

A caulinita foi a segunda fase a ser refinada, com a sequência: Y da função TCH, dois coeficientes de assimetria e cela unitária (a , b , c , α , β e γ).

A terceira fase foi a hematita, com os parâmetros: cela unitária (a e c) e posições atômica: $x(O_1)$ e $z(Fe_1)$.

A fluorita (padrão interno) foi a quarta e última fase a ser refinada na primeira rodada: parâmetro a da cela unitária, X e U da função TCH e dois coeficientes de assimetria.

Vale lembrar que os parâmetros X e U da função TCH são aqueles que ajustam o alargamento do pico provocado pela microdeformação, característica bem peculiar da fluorita.

Após essa primeira rodada, refinou-se os pontos do *background*, deixando fixos os pontos extremos da primeira e segunda continuidade.

Em seguida, foi realizada a segunda rodada, a começar pelas posições atômicas da gibbsita: $x(Al_1)$, $x(Al_2)$, $x(O_1)$, $x(O_2)$, $x(O_3)$, $x(O_4)$, $x(O_5)$ e $x(O_6)$ todos juntos; $y(Al_1)$, $y(Al_2)$, $y(O_1)$, $y(O_2)$, $y(O_3)$, $y(O_4)$, $y(O_5)$ e $y(O_6)$ todos juntos e $z(Al_1)$, $z(Al_2)$, $z(O_1)$, $z(O_2)$, $z(O_3)$, $z(O_4)$, $z(O_5)$ e $z(O_6)$ todos juntos. Também foram refinados os parâmetros X e U da função TCH e dois coeficientes de assimetria.

Depois, foram refinados os parâmetros X e U da função TCH e dois coeficientes de assimetria da hematita. Posteriormente, os parâmetros de deslocamento atômico isotrópico individual da fluorita, $B(Ca)$ e $B(F)$, e deslocamento atômico isotrópico global da gibbsita.

Vale a pena dizer que, é necessário refinar os parâmetros de deslocamento atômico da fluorita porque suas reflexões aparecem em médio e alto ângulo. Em relação a gibbsita, também é necessário, em função da sua alta concentração na amostra, o que aumenta a contribuição dos picos em alto ângulo na derivação do fator de escala.

Por fim, refinou-se a orientação preferencial da caulinita. Lembrando que, o fator de correção gerado pelo quociente entre a fração mássica padrão e a fração

estimada da fluorita, corrige, automaticamente na interface FULL, as concentrações de todas as fases e normaliza o resultado para 100 %, discriminando o pacote da fração mássica que representa a soma de todas as fases não consideradas no refinamento, incluindo fase amorfa.

O procedimento completo de refinamento durou ~ 40 min com 78-81 parâmetros refinados.

Vale ressaltar que, visando a implementação desse procedimento na indústria, o tempo de refinamento pode ser sensivelmente diminuído com o uso de recursos computacionais, como, por exemplo, uma rotina “auto-piloto”, prevista no FullProf e em outros softwares de Rietveld e aumento na velocidade de processamento.

5.1.3.3 Material de referência BXPA-1: bauxita de Juruti-PA

O material de referência BXPA-1 é uma amostra de bauxita lavada, tipicamente gibbsítica, proveniente de Juruti, região no oeste do Estado do Pará. A análise de DRX revelou conter majoritariamente gibbsita e presença dos minerais de ganga caulinita, hematita, Al-goethita, anatásio e quartzo. A composição mineralógica (% gibbsita, % caulinita, % hematita e % outros) foi estimada usando o método combinado Rietveld–Le Bail–Padrão Interno, desenvolvido nesse trabalho (Tabela 5.14). Os índices estatísticos do refinamento foram considerados satisfatórios ($\chi^2 \sim 5$). Já o valor de $R_{Bragg} \sim 9\%$ para hematita era esperado por conta da baixa concentração na amostra e o valor de $R_{Bragg} \sim 17\%$ para caulinita, além da baixa concentração na amostra, reflete um não ajuste maior entre o modelo hkl e a caulinita na BXPA-1, do que aquele entre o modelo hkl e a caulinita na BXPA-4 ($R_{Bragg} \sim 9\%$).

Os teores químicos certificados também se encontram na Tabela 5.14 e revelam, em conformidade com os resultados de DRX, que se trata de uma bauxita gibbsítica com teor de sílica reativa relativamente baixo e, portanto, minério viável do ponto de vista econômico.

Na Tabela 5.15, o resultado médio obtido nesse trabalho, usando o programa FullProf e a combinação Rietveld–Le Bail–Padrão Interno (Método A), é comparado com os resultados obtidos por Knorr e Neumann (2011) (Método D) e por Neumann;

Avelar e Costa (2014) (Método E), que usaram o programa TOPAS e o método convencional de Rietveld. Além disso, também é apresentado na Tabela 5.15, para efeito de comparação, o resultado baseado no cálculo racional a partir de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$ e SiO_2Re , valores certificados (Método B).

Tabela 5.14 – Composição química e mineralógica do material de referência BXPA-1 e os índices estatísticos do refinamento Rietveld usando o modelo *hkl* calibrado para uma caulinita amazônica (Tubo de Co, pulverização manual e modo *back-loading*)

Composição química (% massa) ¹										
Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	PF	Al ₂ O ₃ Ap	SiO ₂ Re				
52,8±0,4	4,93±0,03	12,8±0,1	1,42±0,02	27,5±0,1	49,0±0,3	3,8±0,1				
Ensaio	Composição mineralógica (% massa) ²					Índices de erro (%)				
	Gibbsita	Caulinita	Hematita	Outros	<i>R</i> _{wp}	<i>R</i> _{exp}	<i>χ</i> ²	<i>R</i> _{Bragg}		
								Gibbsita	Caulinita	Hematita
1	73,6	9,8	10,6	6,0	17,4	7,8	4,8	3,3	15,9	8,2
2	73,8	9,6	11,1	5,5	18,2	7,5	5,8	3,4	17,6	8,7
3	73,8	10,0	11,1	5,1	18,1	7,5	5,8	3,5	17,4	8,7
Média e SD	73,7±0,1	9,8±0,2	10,9±0,3	5,5±0,5						

(1) valor certificado (CETEM, 2016); (2) este trabalho; Outros = soma de todas as fases não consideradas no refinamento, tais como: Al-goethita, anatásio e quartzo, incluindo possível material amorfo

Tabela 5.15 – Comparação dos resultados quantitativos do material de referência BXPA-1

Método	Análise Quantitativa (% massa)							
	Gibbsita	Caulinita	Hematita	Al-goethita	Anatásio	Quartzo	Zircão	Outros
A	73,7±0,1	9,8±0,2	10,9±0,3					5,5±0,5
B	74,9±0,3	8,2±0,1						
D	78,5	6,1	10,7	2,1	1,3	1,4		
E	73,5	7,2	11,7	3,4	1,4	1,9	0,9	

A: Rietveld–Le Bail–Padrão Interno (FullProf); este trabalho.

B: Cálculo racional a partir de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$ e SiO_2Re , valor certificado CETEM, consideração (1).

D: Rietveld (Topas); Knorr e Neumann (2011).

E: Rietveld (Topas); Neumann, Avelar e Costa (2014).

Outros = soma de todas as fases não consideradas no refinamento, tais como: Al-goethita, anatásio e quartzo, incluindo possível material amorfo

Observa-se que o valor de gibbsita estimado pelo Método A e E estão próximos entre si e diferem daquele estimado pelo Método B em 1,2 %. Enquanto, o valor estimado pelo Método D difere daquele do Método B em 3,6 %.

Já para os valores de caulinita, o método A difere do B em 1,6 %, positivamente, enquanto os valores dos métodos D e E diferem do B em 2,1 e 1,0 %, negativamente, respectivamente. Vale lembrar, no entanto, que a sílica reativa estimada no método Alcan padrão não contempla toda a caulinita na bauxita e que

somente com o método modificado é possível estimar com maior exatidão o valor de caulinita (ver seção 5.3). Assim, diferenças positivas sobre esse valor podem ser mais acreditadas do ponto de vista da proximidade do valor verdadeiro do que diferenças negativas.

Tal como observado na comparação dos resultados para o material de referência BXPA-4 (seção 5.1.3.2), avalia-se que o valor de gibbsita estimado pelo método D está superestimado, enquanto os de caulinita nos métodos D e E estão subestimados. Os métodos D e E desconsideram a possibilidade de material amorfo.

- ***Sumário dos parâmetros refinados na quantificação da bauxita BXPA-1***

Em função das semelhanças mineralógicas entre as bauxitas BXPA-4 e BXPA-1, a sequência de refinamento estudada e implementada para a BXPA-4 foi quase que completamente aproveitada para a BXPA-1, com pequenas diferenças que serão descritas a seguir.

A gibbsita da BXPA-1 é mais cristalina (maior grau de ordem estrutural) que a gibbsita da BXPA-4, por isso o efeito de orientação preferencial foi mais intenso. E por conta disso, algumas mudanças na ordem de refinamento do gabarito baseado na BXPA-4 tiveram que ser implementadas.

Devido à alta contagem dos planos $00l$ da gibbsita, principalmente o 002, os dois coeficientes de assimetria desse mineral foram refinados no final do procedimento. De fato, foram os penúltimos, porque o último a ser refinado deve ser a orientação preferencial da caulinita.

Diferente do que se fez no início do refinamento da caulinita na amostra BXPA-4, para a BXPA-1, os primeiros parâmetros a serem refinados foram os da cela unitária, uma vez que a caulinita de Juruti já apresentou discrepâncias maiores com o modelo hkl do que aquela da região do Capim (Miltônia). O ideal seria fazer um modelo hkl para a(s) caulinita(s) de Juruti.

O parâmetro Y da função TCH e os dois coeficientes de assimetria da caulinita foram refinados na segunda rodada, sem problemas de instabilidade, pois ao contrário, uma singularidade na função aparecia sem antes obter um ajuste mais completo da gibbsita. A altíssima contagem da reflexão 002 da gibbsita causa uma grande desproporcionalidade entre as intensidades do difratograma completo, e os

ajustes nessa “montanha russa” devem ser cautelosos para se evitar as singularidades na função.

Também por conta dos efeitos excessivos na orientação preferencial 002 da gibbsita, o refinamento do seu fator de temperatura global (deslocamento atômico) passa a ser desnecessário, uma vez que seus picos em alto ângulo passam a ter uma menor contribuição.

5.1.4 Quantificação da amostra Bauxita Paragominas (BC)

O método combinado Rietveld–Le Bail–Padrão Interno, desenvolvido nesse trabalho, foi testado em nove frações granulométricas de uma amostra de bauxita (pesquisa) da mina Miltônia (Paragominas-PA), relacionada ao nível principal (BC) que é lavrado atualmente, conforme descrito no item 4 (Materiais e Métodos).

Esta amostra foi submetida a um teste de lavagem por jato de alta pressão (escala de laboratório). O objetivo era avaliar o uso dos parâmetros mineralógicos, % gibbsita e % caulinita, estimados por este método combinado, nas avaliações de recuperação em massa, perdas e eficiência da separação da caulinita, pós teste de beneficiamento, e equipará-lo ao tradicional método de controle pelos parâmetros químicos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$ e SiO_2Re .

A amostra Bauxita Paragominas (BC) é um típico minério gibbsítico, em que a análise de difração de raios X revelou conter majoritariamente gibbsita e presença dos minerais de ganga caulinita, hematita, Al-goethita, anatásio, rutilo e zircão. A composição química da amostra tal qual e das frações granulométricas está apresentada na Tabela 5.16. O teor de alumina aproveitável foi de 40,1 % e de sílica reativa 8,6 % e juntos com a análise dos óxidos totais caracterizam bem essa bauxita gibbsítica com valor relativamente elevado de sílica reativa e moderadamente ferruginosa.

Tabela 5.16 – Composição química da amostra Bauxita Paragominas (BC): tal qual e frações (% massa)

Fração (mm)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	PF	Al ₂ O ₃ Ap	SiO ₂ Re
-25,4+12,6	53,2±1,1	4,4±0,2	12,4±0,1	1,40±0,03	27,4±0,6	48,1±0,4	3,9±0,2
-12,6+9,5	56,1±0,8	3,6±0,2	9,6±0,1	1,47±0,03	29,0±0,6	51,6±0,2	2,81±0,04
-9,5+6,7	54,7±1,6	3,5±0,1	10,2±0,1	1,50±0,04	28,7±0,7	51,4±0,4	2,6±0,3
-6,7+3,4	53,5±0,9	4,4±0,1	11,5±0,1	1,52±0,02	28,3±0,8	49,0±0,1	3,7±0,1
-3,4+0,6	53,8±0,7	4,7±0,2	12,2±0,2	1,56±0,04	28,1±0,3	48,1±0,4	4,1±0,3
-0,6+0,15	52,3±0,7	5,7±0,2	12,9±0,1	1,77±0,05	27,2±0,3	46,4±0,1	4,30±0,03
-0,15+0,037	43,8±0,9	7,4±0,2	17,1±0,1	7,31±0,07	22,7±0,3	36,9±0,1	5,43±0,01
-0,037+0,010	44,3±0,8	16,3±0,4	14,7±0,1	2,68±0,01	21,7±0,2	28,8±0,5	12,9±0,7
-0,010	38,3±0,9	27,5±0,7	14,9±0,6	2,15±0,09	17,3±0,3	12,3±0,3	24,8±0,4
Tal qual: teor médio global	49,9	9,9	12,4	1,9	25,4	40,1	8,6

Nota: valores médios de resultados de três laboratórios (Apêndice H)

A Tabela 5.17 apresenta a composição mineralógica das nove frações granulométricas, tal como é expressa no final do refinamento: % gibbsita, % caulinita, % hematita e % outros.

Os índices estatísticos do refinamento foram considerados satisfatórios ($\chi^2 < 5$). Os valores de R_{Bragg} estiveram dentro daqueles esperados para essa mineralogia e proporções das fases, tal como discutido na seção 5.1.3 para as bauxitas BXPA-4 e BXPA-1.

Na Tabela 5.18 são apresentados os teores médios de gibbsita por fração e o percentual de distribuição em massa, assim como, seu teor médio global na amostra tal qual. Comparando os valores de gibbsita estimados pelo método combinado Rietveld–Le Bail–Padrão Interno com aqueles estimados por Al₂O₃Ap (Tabelas 5.16 e 5.18), pode-se dizer que os métodos são equiparáveis, estatisticamente, uma vez que, a correlação entre eles foi altamente significativa (Fig. 5.12).

Na Tabela 5.19 são apresentados os teores médios de caulinita por fração e o percentual de distribuição em massa, assim como, seu teor médio global na amostra tal qual. O processo de lavagem por jato de alta pressão apresentou uma eficiência de 65,4 % na separação de caulinita. Comparando os valores de caulinita estimados pelo método combinado Rietveld–Le Bail–Padrão Interno com aqueles estimados por SiO₂Re (Tabelas 5.16 e 5.18), pode-se dizer que os métodos são equiparáveis estatisticamente, uma vez que, a correlação entre eles foi altamente significativa (Fig. 5.13), embora a conversão de SiO₂Re em caulinita esteja subestimada pelo método Alcan padrão, como será discutido na seção 5.3. Dessa maneira, pode-se dizer também que o valor estimado para o teor médio global da bauxita Paragominas

pelo método combinado Rietveld–Le Bail–Padrão Interno, se mostrou eficaz ao ponto de se aproximar mais do valor verdadeiro do que o valor estimado pela SiO_2Re ($18,4 \% < \text{valor verdadeiro} \leq 21,2 \%$).

Tabela 5.17 – Resultado quantitativo da amostra Bauxita Paragominas (BC) e os índices estatísticos do refinamento Rietveld usando o modelo *hkl* calibrado para uma caulinita amazônica. Tubo de Co, pulverização manual e modo *back-loading*

Fração (mm)	Ensaio	Componentes (% massa)				Índices de erro (%)					
		Gibbsita	Caulinita	Hematita	Outros	R_{wp}	R_{exp}	χ^2	R_{Bragg} Gibbsita	Caulinita	Hematita
-25,4 +12,6	1	73,2	7,5	8,8	10,5	15	10,4	2	3,3	14,3	8,3
	2	73,4	7,5	8,8	10,3	15	10,5	2	3,1	13,3	7,8
	3	73,6	7,3	8,6	10,5	15	10,5	2	3,1	12,8	8,0
Média e SD		73,4±0,2	7,4±0,1	8,7±0,1	10,4±0,1						
-12,6 +9,5	1	79,6	7,1	7,1	6,2	15	9,5	3	3,5	14,5	11,3
	2	78,7	6,8	7,4	7,1	14	9,5	3	3,3	13,9	10,6
	3	79,1	6,6	6,8	7,5	15	9,3	2	2,7	14,2	10,7
Média e SD		79,1±0,5	6,8±0,3	7,1±0,3	6,9±0,7						
-9,5 +6,7	1	79,9	6,6	7,3	6,2	15	9,8	2	3,1	14,0	8,8
	2	77,5	6,4	7,2	8,9	14	9,4	2	3,1	12,1	9,1
	3	76,9	6,7	7,1	9,3	15	9,3	3	3,1	13,5	9,0
Média e SD		78,1±1,6	6,6±0,2	7,2±0,1	8,1±1,7						
-6,7 +3,4	1	77	7,1	7,9	8	15	9,9	2	3,1	13,3	8,7
	2	76,8	7,3	7,8	8,1	14	9,9	2	2,8	12,6	8,7
	3	75,4	7,5	7,8	9,3	15	10,2	3	3,0	12,5	9,8
Média e SD		76,4±0,9	7,3±0,2	7,8±0,1	8,5±0,7						
-3,4 +0,6	1	73	7,9	7,8	11,3	15	10	2	3,1	12,3	8,7
	2	72,2	7	7,2	13,6	15	9,6	2	3,2	13,3	10,9
	3	73	7,2	7,3	12,5	14	10,3	2	3,1	12,6	7,7
Média e SD		72,7±0,5	7,4±0,5	7,4±0,3	12,5±1,2						
-0,6 +0,15	1	73,6	7,7	7,2	11,5	16	9,2	3	3,5	13,0	9,9
	2	71,8	8,2	7,1	12,9	15	9,3	3	3,2	13,4	8,6
	3	72,3	8,7	7,4	11,6	15	9,2	3	3,5	11,8	12,1
Média e SD		72,6±0,9	8,2±0,5	7,2±0,2	12,0±0,8						
-0,15 +0,037	1	55,2	13,8	10	21	16	11,2	2	4,4	12,4	15,8
	2	56,5	13	8,7	21,8	17	11	2	4,5	14,0	15,3
	3	56,3	13,7	9,9	20,1	16	11,5	2	4,3	12,9	15,7
Média e SD		56,0±0,7	13,5±0,4	9,5±0,7	21,0±0,9						
-0,037 +0,01	1	42,1	31,6	8	18,3	19	12,7	2	7,8	10,2	17,1
	2	44,6	33,1	7,9	14,4	19	12,7	2	8,6	10,0	17,4
	3	42,5	32,7	7,9	16,9	19	13	2	8,1	11,9	17,7
Média e SD		43,1±1,3	32,5±0,8	7,9±0,1	16,5±0,1						
-0,01	1	18,3	56,2	6,8	18,7	17	12,9	2	8,07	6,5	8,9
	2	19,5	57,6	6,5	16,4	18	13,3	2	11,1	7,4	10,6
	3	19,9	57	6,8	16,3	18	13,2	2	9,6	7,5	10,8
Média e SD		19,2±0,8	56,9±0,7	6,7±0,2	17,1±1,4						

Tabela 5.18 – Teores médios de gibbsita por fração e % de distribuição em massa

Fração (mm)	Massa retida (%)	Gibbsita (%) estimado por $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$	Gibbsita (%) estimado por DRX*	Distribuição de gibbsita (%) estimado por DRX*
-25,4+12,59	9,5	73,6	73,4	11,3
-12,6+9,52	8,9	78,9	79,1	11,5
-9,5+6,73	18,5	78,6	78,1	23,5
-6,3+3,36	16,2	75,0	76,4	20,2
-3,36+0,595	13,2	73,6	72,7	15,7
-0,60+0,149	4,7	71,0	72,6	5,6
-0,15+0,037	3,1	56,5	56,0	2,8
-0,037+0,010	3,6	44,1	43,1	2,5
-0,010	22,2	18,8	19,2	6,9

Teor médio global de gibbsita na bauxita Paragominas bruta estimado por $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$ = 61,3 %
Teor médio global de gibbsita na bauxita Paragominas bruta estimado por DRX* = 61,5 %

* Método combinado Rietveld–Le Bail–Padrão Interno

Figura 5.12 – Gráfico da correlação entre % gibbsita estimada pelo método combinado Rietveld–Le Bail–Padrão Interno e por $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$

Fonte: do próprio autor

Tabela 5.19 – Teores médios de caulinita por fração e % de distribuição em massa

Fração (mm)	Massa retida (%)	Caulinita (%) estimado por SiO ₂ Re	Caulinita (%) estimado por DRX*	Distribuição de caulinita (%) estimado por DRX*
-25,4+12,6	9,5	8,3	7,4	3,6
-12,6+9,5	8,9	6,0	6,8	3,1
-9,5+6,7	18,5	5,7	6,6	6,3
-6,7+3,4	16,2	8,0	7,3	6,1
-3,4+0,6	13,2	8,8	7,4	5,1
-0,6+0,15	4,7	9,2	8,2	2,0
-0,15+0,037	3,1	11,7	13,5	2,2
-0,037+0,010	3,6	27,6	32,5	6,1
-0,010	22,2	53,2	56,9	65,4

Teor médio global de caulinita na bauxita Paragominas bruta estimado por SiO₂Re = 18,4 %

Teor médio global de caulinita na bauxita Paragominas bruta estimado por DRX* = 19,3 %

* Método combinado Rietveld – Le Bail – Padrão Interno

Figura 5.13 – Gráfico da correlação entre % caulinita estimada pelo método combinado Rietveld-Le Bail-Padrão Interno e por SiO₂Re

Fonte: do próprio autor

Na Tabela 5.20 são apresentados os teores médios da hematita e do conjunto outros (soma de todas as fases não consideradas no refinamento, tais como: Al-goethita, anatásio, rutilo e zircão, incluindo possível material amorfo), por fração e % distribuição em massa, assim como, o teor médio global na amostra bruta. Observa-se que, na lavagem, é possível eliminar 20 % da hematita e 32,3 % dos outros na fração passante em 0,010 mm.

Uma análise de fechamento quanto a validação do método combinado Rietveld–Le Bail–Padrão Interno é apresentada, juntamente com o resultado de Al-goethita por DSC, no final da seção 5.2.

Tabela 5.20 – Teores médios de hematita e outros por fração e % de distribuição em massa

Fração (mm)	Massa retida (%)	Hematita (%)	Distribuição de hematita (%)	Outros (%)	Distribuição de outros (%)
-25,4+12,6	9,5	8,7	11,1	10,4	8,4
-12,6+9,5	8,9	7,1	8,5	6,9	5,2
-9,5+6,7	18,5	7,2	17,9	8,1	12,8
-6,7+3,4	16,2	7,8	17,0	8,5	11,7
-3,4+0,6	13,2	7,4	13,2	12,5	14,1
-0,6+0,15	4,7	7,2	4,6	12,0	4,8
-0,15+0,037	3,1	9,5	4,0	21,0	5,5
-0,037+0,010	3,6	7,9	3,8	16,5	5,1
-0,010	22,2	6,7	20,0	17,1	32,3
Teor médio global de hematita na bauxita Paragominas bruta estimado por DRX* = 7,4 %					
Teor médio global de outros na bauxita Paragominas bruta estimado por DRX* = 11,7 %					

* Método combinado Rietveld–Le Bail–Padrão Interno; Outros = soma de todas as fases não consideradas no refinamento, tais como: Al-goethita, anatásio, rutilo e zircão, incluindo possível material amorfo

• **Sumário dos parâmetros refinados na quantificação da bauxita Paragominas**

Em função das semelhanças mineralógicas entre o material de referência BXPA-4 e a amostra Bauxita Paragominas (BC), a sequência de refinamento foi praticamente a mesma. A exceção foi a fração -0,010 mm em que a gibbsita é bem fina e, portanto, o alargamento do pico devido a microestrutura é ajustado pelo efeito de pequeno tamanho de cristalito (Y da função TCH) e não microdeformação (X da função TCH).

5.2 SÍNTESE, REFINAMENTO RIETVELD E ANÁLISE DSC DE Al-GOETHITAS VISANDO QUANTIFICAÇÃO MINERALÓGICA DE BAUXITAS

Foi realizado um procedimento de síntese e caracterização de uma série de goethitas com diferentes relações Al/Fe, entre 0-33 %, para serem utilizadas como padrão de calor de reação de desidroxilação na presente proposta de quantificação de goethita em bauxitas gibbsíticas por calorimetria exploratória diferencial (DSC). A ideia é ter esse procedimento como um método suporte a ser usado na comparação ou mesmo validação de antigos e novos métodos de quantificação mineralógica de bauxitas, principalmente o método de Rietveld.

5.2.1 Caracterização das goethitas: DRX e FRX

Os resultados de DRX mostraram que a série sintetizada de sete variedades de Al-goethitas (Gth02 a Gth08, Fig. 5.14), em ordem crescente de substituição de Fe por Al no sítio octaédrico, foi obtida com sucesso. Somente na amostra Gth08 foi identificada a presença de uma segunda fase cristalina, a bayerita, além de goethita. De certa forma, isso já era esperado, porque sistemas alcalinos enriquecidos em Fe e Al são termodinamicamente favorecidos a precipitar hidróxidos férricos aluminosos, solução sólida em que o Al não é completamente solúvel, sendo o máximo de substituição de Fe por Al de ~ 33 % molar. Assim, o excesso de Al no sistema precipita na forma de hidróxido de alumínio (THIEL, 1963; HAZEMANN et al., 1991; CORNEL; SCHWERTMANN, 2003).

A região de 29 a 32 °2 θ CoK α foi destacada na Fig. 5.14 de modo a evidenciar a diminuição gradual do valor de d_{110} com o aumento da substituição de Fe por Al, refletindo a contração da cela unitária em função do tamanho ligeiramente menor do íon Al³⁺ (0,535 Å) com relação ao tamanho do íon Fe³⁺ (0,645 Å).

Os resultados de análise química (FRX), Tabela 5.21, mostraram a mesma tendência crescente de substituição de Fe por Al observada nos resultados de DRX. A amostra Gth02 contém a menor razão Al₂O₃/Fe₂O₃ (0,022) da série sintetizada, a qual vai aumentando, gradativamente, com o aumento da substituição até 0,341 na amostra Gth08, lembrando que o alumínio na amostra Gth08 está particionado em dois minerais. A amostra Gth01 é uma goethita natural sem ou com ínfima quantidade de Al estrutural, por isso foi usada como referência de goethita sem Al,

embora contenha cerca de 5 % de impurezas em fase amorfa ou minerais traços (abaixo de 1%, limite de detecção da DRX).

Figura 5.14 – Comparação DRX: Gth01 (amostra natural), Gth02-Gth08 (amostras sintéticas). A região destacada 29-32 °2θ CoKα mostra a diminuição no d_{110} com aumento da substituição do Fe por Al

Fonte: do próprio autor

Tabela 5.21 – Composição química das goethitas (% massa)

Componente \ Amostra	Gth01	Gth02	Gth03	Gth04	Gth05	Gth06	Gth07	Gth08
Fe ₂ O ₃	83,2	86,4	79,9	75,2	74,5	70,2	69,3	64,0
Al ₂ O ₃	0,9	1,9	7,5	12,4	13,0	16,1	17,1	21,8
impurezas	5,0	0,8	1,2	0,7	0,8	0,9	0,9	1,2
PF	10,9	10,9	11,4	11,7	11,7	12,8	12,7	13,0
Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	0,011	0,022	0,094	0,165	0,174	0,229	0,247	0,341

5.2.2 Refinamento Rietveld

Para todos os padrões difratométricos, os resultados concordam bem com o modelo de única fase goethítica cristalizada contendo alumínio, com exceção da amostra Gth08, que contém 2,9 % de bayerita além de goethita, e Gth01 goethita sem alumínio. A qualidade dos refinamentos para todas as amostras foi similar, com

$R_{Bragg} = 2,66-3,84 \%$, $R_{wp} = 13,0-17,0 \%$, $R_{exp} = 10,4-13,3 \%$ e $\chi^2 = 0,95-2,66$. Somente o R_{Bragg} da amostra natural (Gth01) foi maior, 8,30 %, o que é comum para um material natural.

Os parâmetros refinados comuns para as amostras goethíticas foram: fator de escala, deslocamento da amostra, *background* ajustado por interpolação linear (13 pontos), função de perfil Pseudo-Voigt com três coeficientes adicionais de assimetria, parâmetros da cela unitária, posições atômicas permitidas: $x(O_1)$, $y(O_1)$, $x(O_2)$, $y(O_2)$, $x(Me)$, $y(Me)$ e fator de ocupação dos sítios Me, onde Me(Fe,Al) foram refinados restritamente (*constrained*) a soma igual a 1.

Duas direções de orientação preferencial foram refinadas para Gth02 e Gth03, devido a uma clivagem perfeita com relação ao plano 010 e ao hábito acicular dos cristais, alongados na direção do eixo *a* (plano 100). Esses efeitos de orientação preferencial diminuem com o aumento da substituição de Fe por Al, devido ao pequeno crescimento dos cristais. Assim, as amostras Gth04 e Gth05 apresentaram efeito textural refinável somente com relação a clivagem perfeita 010 e as amostras Gth06, Gth07 e Gth08 não apresentaram efeito de orientação preferencial; já a amostra natural Gth01 apresentou, além do efeito da clivagem perfeita 010, efeito da clivagem distinta com relação ao plano 110.

As reflexões em alto ângulo são significativas para a qualidade do refinamento. Por isso, optou-se por refinar os parâmetros de deslocamento atômico isotrópico individual, fixando um valor de 1,99 para os cátions Fe^{3+} e Al^{3+} e 0,11 para o ânion O^{2-} , nas duas posições atômicas existentes na estrutura da goethita. Essa condição foi fixada igualmente para todas as amostras e os índices de refinamento foram melhorados. Um gráfico típico é mostrado na Fig. 5.15 e, diante dessa análise visual, é possível dizer que o difratograma calculado foi bem ajustado ao observado por toda a extensão do difratograma (ver o destaque da figura em alto ângulo).

Figura 5.15 – Gráfico do refinamento Rietveld da amostra Gth08 e resíduo. A região destacada em alto ângulo mostra a qualidade do ajuste

Fonte: do próprio autor

Os resultados do refinamento Rietveld estão apresentados na Tabela 5.22, para os seguintes parâmetros: I) percentual de Al em cada uma das goethitas; II) distâncias interplanares principais (d_{110} , d_{130} , d_{111} e d_{140}); III) parâmetros de rede, e ainda; IV) o tamanho médio de cristalito, usando a equação de Scherrer com os parâmetros do perfil refinado. Na Fig. 5.16 estes são comparados a lei de Vegard, que se aplica a soluções sólidas substitucionais formadas pela distribuição aleatória de íons, assumindo que a variação nos parâmetros de rede com a composição é governada somente pelos tamanhos dos íons, isto é, estabelece que a variação do tamanho da cela unitária obedece uma relação linear com o aumento do raio iônico (VEGARD, 1921). Tendo dito isso, observa-se que todas as comparações mostradas na Fig. 5.16 revelaram boa correlação com o modelo Vegard, com coeficientes de correlação linear acima de 0,88.

Os valores obtidos nesse trabalho usando o refinamento Rietveld são comparáveis aos obtidos por Thiel (1963), que usou um modelo baseado em dados químicos.

Faz-se necessário enfatizar que, embora a consideração de que cada amostra contém uma única fase goethítica seja coerente pelo princípio do domínio

da fase majoritária, os resultados de DSC e MEV, que serão apresentados a seguir, revelaram a complexa mistura de fases goethita coexistindo.

Tabela 5.22 – Resultados do refinamento Rietveld para as goethitas estudadas

Amostra	AlOOH % mol	d_{110} (Å)	d_{130} (Å)	d_{111} (Å)	d_{140} (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\emptyset$ (nm)
Gth01	0	4,185	2,695	2,449	2,192	4,612	9,966	3,019	120
Gth02	9	4,181	2,691	2,448	2,188	4,609	9,944	3,020	240
Gth03	17	4,171	2,681	2,439	2,179	4,600	9,898	3,008	240
Gth04	22	4,161	2,672	2,431	2,171	4,589	9,860	2,996	190
Gth05	24	4,158	2,671	2,430	2,171	4,586	9,859	2,995	170
Gth06	27	4,156	2,667	2,426	2,167	4,585	9,838	2,987	150
Gth07	28	4,153	2,666	2,425	2,167	4,581	9,836	2,987	130
Gth08	31	4,146	2,660	2,418	2,161	4,574	9,810	2,978	120
Thiel (1963)	33,1		2,652	2,409	2,153				

$\emptyset$ (nm): Tamanho médio de cristalito pela equação de Scherrer

5.2.3 DSC e MEV

A Figura 5.17 mostra as curvas DSC das Al-goethitas sintetizadas (Gth02 a Gth08) e da goethita natural sem Al (Gth01). Dois eventos endotérmicos principais são sempre esperados: o primeiro endotérmico em 60-150 °C é devido a perda de umidade, quantidade que depende do tamanho das partículas e do pré-tratamento da amostra; o segundo endotérmico em 200-350 °C é devido a desidroxilação – no caso de Al-goethitas um pico duplo é esperado (TODOR, 1976; CORNEL; SCHWERTMANN, 2003; GIALANELLA et al., 2010). Tais picos endotérmicos foram detectados em todas as amostras.

No entanto, a região de desidroxilação dos produtos goethíticos sintéticos revelou materiais complexos, em que se evidencia misturas de goethitas com diferentes percentuais de Al substituindo Fe, típico de fases metaestáveis, embora os produtos extremos da solução sólida (0-33% mol Al) sejam estáveis (CORNEL; SCHWERTMANN, 2003).

Figura 5.16 – Gráfico do valor refinado vs % mol AlOOH: (a) d_{110} , (b) d_{130} , (c) d_{111} , (d) d_{140} , (e) a , (f) b , (g) c e (h) tamanho médio de cristalito

Fonte: do próprio autor

Figura 5.17 – Curvas DSC das goethitas

Fonte: do próprio autor

A Figura 5.18 mostra a deconvolução dos picos na região de desidroxilação. As amostras Gth02 e Gth03 apresentaram quatro picos endotérmicos na região de 200-350 °C, enquanto as amostras Gth04 a Gth07 apresentaram três picos e Gth08 dois picos, sendo o pico de maior temperatura o que reflete a fase dominante. Observa-se ainda que a temperatura de desidroxilação da fase dominante aumenta com o aumento da substituição de Fe por Al, tal como relatado em outros trabalhos (FEY; DIXON, 1981, FROST et al., 2003); os outros picos de desidroxilação em temperaturas mais baixas vão diminuindo de intensidade ou até desaparecendo com o aumento de Al na fase dominante. O pico de menor temperatura provavelmente está relacionado a goethita sem Al e os picos seguintes com percentuais crescentes de Al incorporado. Vale ressaltar ainda que o pico em ~ 260 °C pode ter contribuição de bayerita, tal como acontece na amostra Gth08.

O pico exotérmico em ~ 350 °C pode ser devido a transformação da fase metaestável ferridrita para hematita (FEY; DIXON, 1981; CORNEL; SCHWERTMANN, 2003), a qual não é identificada nas fases extremas da solução sólida (0 e 33 % mol Al).

Figura 5.18 – Deconvolução dos picos endotérmicos de desidroxilação: A = área (J.g^{-1}) e P = pico ($^{\circ}\text{C}$), valores médios de duplicatas (Tabela 5.23). Amostras: (a) Gth01, (b) Gth02, (c) Gth03, (d) Gth04, (e) Gth05, (f) Gth06, (g) Gth07 e (h) Gth08

Fonte: do próprio autor

Assim, a ordem crescente de substituição de Fe por Al pretendida pelas sínteses planejadas nesse trabalho ($Gth02 < Gth03 < Gth04 < Gth05 < Gth06 < Gth07 < Gth08$) foi confirmada pelos resultados de DRX, FRX e DSC, apresentados anteriormente, e também pelas imagens ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Fig. 5.19). Nestas, foi observado claramente que o aumento da substituição de Fe por Al limitou o crescimento dos cristais.

Figura 5.19 – Morfologia e tamanho de cristalito das Al-goethitas sintetizadas: (a) Gth02, (b) Gth04, (c) Gth06 e (d) Gth08

Fonte: do próprio autor

Ainda sob análise das imagens ao MEV, com destaque para a amostra Gth04 (Fig. 5.19b), a suspeita de coexistência de várias fases de goethita levantada com os resultados de DSC é reforçada com a observação da clara heterogeneidade no

tamanho de cristais ao passo que, nas amostras extremas da solução solida (Gth08 → Fig. 5.19d e Gth01 → Fig. 5.20) isso não é observado.

Figura 5.20 – Morfologia e tamanho de cristalito da goethita natural Gth01: (a) 500 nm e (b) 300 nm

Fonte: do próprio autor

Finalmente, chega-se ao ponto pretendido nesse trabalho: obter o calor de reação de desidroxilação para a série Al-goethitas sintetizadas e caracterizadas para serem amostras padrão. Assim, para cada amostra padrão, com seus diferentes percentuais de Al, um calor de reação padrão foi obtido (Tabela 5.23).

5.2.4 Análise Termogravimétrica

Diferente do que se viu para os parâmetros de rede e tamanho médio dos cristais, que concordaram muito bem com a teoria linear Vegard, o resultado para a quantidade de OH *versus* lei Vegard foi não linear (Fig. 5.21). Isso significa que os percentuais de perda de OH medidos não refletiram a fase dominante, mas a mistura de goethitas com seus diferentes teores de OH, como consequência de seus diferentes teores de Al. Essa não linearidade também foi observada por Thiel (1963).

Tabela 5.23 – Entalpia de desidroxilação (ΔH) das goethitas: $\Delta H = \sum_1^n \Delta H_n$, onde $\Delta H_n = A_n$ (área do pico “P_n”)

Amostra	medidas	ΔH_1 (J.g ⁻¹)		ΔH_2 (J.g ⁻¹)		ΔH_3 (J.g ⁻¹)		ΔH_4 (J.g ⁻¹)		ΔH_5 (J.g ⁻¹)	
		A ₁ (J.g ⁻¹)	P ₁ (°C)	A ₂ (J.g ⁻¹)	P ₂ (°C)	A ₃ (J.g ⁻¹)	P ₃ (°C)	A ₄ (J.g ⁻¹)	P ₄ (°C)	A ₅ (J.g ⁻¹)	P ₅ (°C)
Gth01	1	-279,8	272,9								
	2	-278,2	273,0								
	Média e SD	-279,0±1,1	273,0								
Gth02	1	-0,6	167,1	-8,3	210,1	-6,9	235,9	-7,7	259,5	-173,9	302,9
	2	-0,7	169,3	-8,3	210,7	-6,3	236,5	-8,4	260,1	-174,7	303,7
	Média e SD	-0,7±0,1	168,2	-8,3±0,0	210,4	-6,6±0,4	236,2	-8,1±0,5	259,8	-174,3±0,6	303,3
Gth03	1	-7,7	210,7	-6,1	246,2	-0,3	267,2	-212,3	316,1		
	2	-7,6	210,8	-6,0	246,4	-0,5	269,7	-211,3	317,1		
	Média e SD	-7,6±0,1	210,8	-6,1±0,1	246,3	-0,4±0,1	268,5	-211,8±0,7	316,6		
Gth04	1	-8,9	212,7	-7,2	258,0	215,3	319,7				
	2	-8,8	213,7	-6,4	259,9	213,3	320,5				
	Média e SD	-8,9±0,1	213,2	-6,8±0,5	259,0	214,3±1,4	320,1				
Gth05	1	-9,7	212,9	-5,1	258,4	-179,6	325,9				
	2	-9,6	212,9	-5,2	258,4	-180,1	325,9				
	Média e SD	-9,7±0,04	212,9	-5,1±0,05	258,4	-179,9±0,4	325,9				
Gth06	1	-3,2	217,9	-1,3	265,1	-178,3	317,1				
	2	-2,7	218,1	-1,2	266,6	-181,6	317,2				
	Média e SD	-2,9±0,4	218,0	-1,2±0,1	265,9	-180,0±2,3	317,2				
Gth07	1	-5,4	210,8	-5,6	263,7	-199,9	326,7				
	2	-5,0	210,1	-5,2	263,8	-193,8	327,1				
	Média e SD	-5,2±0,3	210,5	-5,4±0,2	263,8	-196,9±4,3	326,9				
Gth08	1	-16,6	255,9	-170,9	328,2						
	2	-16,6	255,9	-177,1	328,2						
	Média e SD	-16,6±0,02	255,9	-174,0±4,4	328,2						

Figura 5.21 – Comparação entre os valores teóricos e experimentais da percentagem de perda de OH e a melhor função ajustada para os dados experimentais

Fonte: do próprio autor

5.2.5 Quantificação de Al-goethita na Bauxita Paragominas (BC) usando DSC

A amostra de bauxita de Paragominas (BC), a mesma já caracterizada na seção 5.1.4, foi usada como amostra teste da metodologia de quantificação de Al-goethita em bauxitas por DSC.

A alta diluição da fase Al-goethita nesse minério resulta em baixo sinal dos planos difratados e, somado a sobreposição de seu pico mais intenso (*110*) a dois outros picos da caulinita (*101* e *111*), além da sua complexa estrutura cristalina (solução sólida de baixa cristalinidade), tudo isso torna muito difícil a quantificação dessa fase por difratometria de raios X. O resultado calculado sempre remete a uma elevada incerteza.

Assim, para ajudar na validação de metodologias de quantificação por difratometria de raios X, ou mesmo metodologias baseadas em outras técnicas, foi proposta a quantificação de Al-goethita por DSC mostrada a seguir.

Um ponto especialmente importante nessa amostra é que a diluição da fase Al-goethita na amostra tal qual é tamanha que mesmo os sensores de alta sensibilidade térmica usados nesse trabalho não foram capazes de detectar o sinal de desidroxilação. Nesse caso, fez-se necessário uma operação física de separação-concentração, fracionamento por tamanho de partículas pós lavagem por jato de alta pressão, em que se conseguiu concentrar a goethita nas frações mais finas, tamanho < 0,15 mm (Tabela 5.24).

Tabela 5.24 – Quantificação de Al-goethita na bauxita Paragominas (BC) por DSC: frações e amostra tal qual (% massa)

Fração (mm)	Massa retida (%)	Al-goethita (%)	Distribuição de Al-goethita (%)
-25,4+12,6	9,5	0,0	0,0
-12,6+9,5	8,9	0,0	0,0
-9,5+6,7	18,5	0,0	0,0
-6,7+3,4	16,2	0,0	0,0
-3,4+0,6	13,2	0,0	0,0
-0,6+0,15	4,7	0,0	0,0
-0,15+0,037	3,1	1,5	1,6
-0,037+0,010	3,6	7,0	8,4
-0,010	22,2	12,1	90,0
Teor médio global de Al-goethita na amostra tal qual = 3,0 %			

Nas frações com tamanho > 0,15 mm não se observou sinal de desidroxilação de goethita, nem mesmo usando o sensor **E** de sensibilidade 20 vezes maior que o sensor **S** para esse tipo de material. Portanto, se presente, a concentração de goethita nessas frações deve estar abaixo de 0,25 %, limite de detecção da técnica para esse tipo de material (PANSU; GAUTHEYROU, 2003). Assim, considerar 0,0 % de goethita nessas frações torna possível estimar o teor médio global da referida fase na amostra tal qual por balanço de massas, o qual foi de 3,0 % (Tabela 5.24).

Os valores médios da entalpia de desidroxilação (ΔH) da Al-goethita (análises em triplicatas) estão apresentados na Tabela 5.25. Os dois valores de ΔH na fração -0,010 mm denotam, claramente, a presença de dois tipos de Al-goethitas.

Tabela 5.25 – Entalpia de desidroxilação (ΔH) da Al-goethita: $\Delta H = \sum_1^n \Delta H_n$, onde $\Delta H_n = A_n$ (área do pico “P_n”)

Fração (mm) medidas		$\Delta H1$ (J.g ⁻¹)		$\Delta H2$ (J.g ⁻¹)	
		A1 (J.g ⁻¹)	P1 (°C)	A2 (J.g ⁻¹)	P2 (°C)
-0,15 +0,037	1	-2,7	349,5		
	2	-2,7	348,9		
	3	-2,8	348,6		
Média e SD		-2,7±0,04	349,0		
-0,037 +0,010	1	-13,0	349,3		
	2	-12,9	349,0		
	3	-12,7	348,6		
Média e SD		-12,9±0,2	349,0		
-0,010	1	-0,1	310,5	-22,4	348,7
	2	-0,1	311,6	-22,5	348,3
	3	-0,1	312,1	-21,5	348,7
Média e SD		-0,1±0,01	311,4	-22,1±0,6	348,6

Vale ressaltar que é necessária uma análise de DRX prévia para obtenção do valor de d_{110} para adequar com a melhor goethita padrão. No caso da bauxita em estudo, foi escolhido o padrão Gth06 ($\Delta H = 184,1$ J.g⁻¹, ver Fig. 5.18f).

A fração -0,010 mm, que concentra 90 % da Al-goethita na amostra bauxita Paragominas (BC) tal qual, é a melhor para comparar os resultados de DRX (método combinado Rietveld–Le Bail–Padrão Interno, acrescentando a fase Al-goethita no procedimento de refinamento padrão) e DSC.

Por DRX estimou-se $12,0 \pm 0,5$ ($n=3$) e por DSC $12,1 \pm 0,6$ ($n=3$), valores estatisticamente iguais.

Finalmente, foi possível confrontar os resultados das duas considerações de cálculo racional: (1) óxidos totais + PF + $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$ + SiO_2Re + DSC (Tabela 5.26) e (2) óxidos totais + PF + $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$ + DSC (Tabela 5.27), com os resultados de DRX, método combinado Rietveld–Le Bail–Padrão Interno (Tabela 5.28). Observa-se que pela consideração de cálculo racional (1) obtém-se os maiores resíduos de Al_2O_3 , SiO_2 e PF entre as três situações comparadas, o que deixa claro a subestimação de caulinita pelo método Alcan padrão; já pela consideração (2) tem-se os menores resíduos, cujo valores são mais acreditáveis pelo conjunto das análises empregadas (seções 5.1.4, 5.2.5 e 5.3).

Tabela 5.26 – Resultado do cálculo racional consideração (1) e resíduos para a amostra bauxita Paragominas

Componente químico (% massa)	Componente mineralógico (% massa)		
	Gibbsita	Caulinita	Al-goethita
	61,3	18,4	3,0
Al_2O_3	40,1	7,3	0,5
SiO_2	-	8,6	-
PF	21,2	2,6	0,3
<hr/>			
$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{residual})} = 2,0$			
$\text{SiO}_{2(\text{residual})} = 1,3$			
$\text{PF}_{(\text{residual})} = 1,3$			

Tabela 5.27 – Resultado do cálculo racional consideração (2) e resíduos para a amostra bauxita Paragominas

Componente químico (% massa)	Componente mineralógico (% massa)		
	Gibbsita	Caulinita	Al-goethita
	61,3	21,2	3,0
Al_2O_3	40,1	8,4	0,5
SiO_2	-	9,9	-
PF	21,2	3,0	0,3
<hr/>			
$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{residual})} = 0,9$			
$\text{SiO}_{2(\text{residual})} = 0,0$			
$\text{PF}_{(\text{residual})} = 0,9$			

Tabela 5.28 – Resultado do método combinado Rietveld-Le Bail-Padrão Interno, DSC e resíduos para a amostra bauxita Paragominas

Componente químico (% massa)	Componente mineralógico (% massa)		
	Gibbsita	Caulinita	Al-goethita
	61,5	19,3	3,0
Al ₂ O ₃	40,2	7,6	0,5
SiO ₂	-	9,0	-
PF	21,3	2,7	0,3
Fe ₂ O ₃	-	-	2,2
<hr/>			
Al ₂ O _{3(residual)} = 1,6			
SiO _{2(residual)} = 0,9			
PF _(residual) = 1,1			
Fe ₂ O _{3(residual)} = 2,8			

Os resíduos de Al₂O₃, SiO₂ e PF, derivados do método combinado Rietveld–Le Bail–Padrão Interno, foram intermediários aos resíduos das considerações de cálculo (1) e (2), e, portanto, o valor de caulinita estimado pelo método DRX se aproximou muito mais do valor verdadeiro que o valor estimado pela SiO₂Re (18,4 % < valor verdadeiro ≤ 21,2 %). Os valores de gibbsita foram estatisticamente iguais nas três situações. Além disso, com o método combinado Rietveld–Le Bail–Padrão Interno e DSC, é possível estimar o conteúdo amorfo constituído de Fe₂O₃ que para essa amostra teste foi de 2,8 %.

5.3 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO ALCAN PARA BAUXITAS TIPO-PARAGOMINAS

Na busca para solucionar a subestimação de SiO₂Re em bauxitas de Paragominas – admitido como sendo uma característica do método de controle – uma hipótese de trabalho foi lançada: *“As condições físico-químicas do método padrão não estão ótimas para se determinar SiO₂Re em bauxitas do tipo-Paragominas, por isso os valores estão sendo subestimados”*.

Para testar essa hipótese, um teste de significância estatística foi realizado comparando os valores estimados pelo método padrão e o modificado, usando um material de referência certificado (BXPA-4). E uma vez que ficou comprovado, estatisticamente, que o método de controle deveria ser modificado, uma otimização do método foi buscada através de um estudo baseado em planejamento e regressão fatorial.

5.3.1 Resíduo sólido insolúvel: lama vermelha da amostra BXPA-4

A análise do resíduo sólido insolúvel (lama vermelha) da amostra BXPA-4 após digestão alcalina nas condições do método Alcan, por difratometria de raios X, antes e depois da etapa de dissolução ácida, mostrou que a conversão de caulinita em sodalita tem sido incompleta, enquanto a dissolução da gibbsita tem sido completa (Fig. 5.22a), mesmo para um tempo de digestão de 50 min (Fig. 5.23), quando o método Alcan é para 25 min.

Figura 5.22 – Difratogramas de raios X do resíduo insolúvel (lama vermelha) da amostra BXPA-4 antes e após dissolução ácida a 25 °C/25 min: (a) difratogramas completos e (b) detalhe da região 23,5-30 °2θ

Fonte: do próprio autor

Figura 5.23 – Difratogramas de raios X do resíduo insolúvel (lama vermelha) da amostra BXPA-4 antes e após dissolução ácida a 25 °C/50 min

Fonte: do próprio autor

Dessa maneira, isso significa dizer que, usar o valor de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$ para estimar o valor de gibbsita pelo método racional, assegura uma boa precisão e baixa incerteza. No entanto, usar o valor de SiO_2Re para estimar o valor de caulinita pode não ser preciso, pois pequenas flutuações nas condições de digestão mudam o grau de conversão de caulinita em sodalita e, devido a isso, a incerteza não tem como ser baixa.

Ainda nas Figs. 5.22b e 5.23, observa-se que existe uma quantidade pequena de zircão e uma quantidade menor ainda de rutilo, evidenciados no resíduo, e que não foram detectados na amostra tal qual por conta do efeito de diluição. A presença de quartzo é incerta.

Vale ressaltar que os resultados apresentados nas Figs. 5.22 e 5.23 se reproduziram para duas replicatas, com certas variações nas intensidades dos picos de caulinita e sodalita, tal como as variações detectadas nos valores de SiO_2Re , 3,21 e 3,14 % (com 25 min de digestão) e 3,89 e 3,95 % (com 50 min de digestão) (valor certificado $3,7 \pm 0,3$ %). Observa-se que a variabilidade estimada pelo valor certificado (interlaboratorial realizado com 35 laboratórios) é grande, pois ocorre no segundo número significativo, enquanto para o valor de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$, com a mesma variabilidade de 0,3 % (ou 8,1 % relativos), ocorre no terceiro número significativo (valor certificado $52,7 \pm 0,3$ % ou variabilidade de 0,6 % relativos).

Os resultados apresentados nas Figs. 5.22 e 5.23 ainda revelaram que, mesmo após a etapa de dissolução ácida, a caulinita se conserva, enquanto toda a

sodalita é solubilizada. Esse resultado motivou o estudo do tempo de dissolução ácida da caulinita e sodalita nas condições do método Alcan, de modo que essa investigação viesse auxiliar nos estudos posteriores de otimização do método.

5.3.2 Tempo de dissolução ácida da sodalita Bayer e caulinita nas condições do método Alcan

Inicialmente, reporta-se aos resultados de DRX (Figs. 5.24 e 5.25) e FRX (% m/m): 45,5 SiO₂; 38,8 Al₂O₃; 0,6 Fe₂O₃; 0,25 Na₂O; 0,4 TiO₂; 14,4 PF, para caulinita e 36,5 SiO₂; 30,9 Al₂O₃; 0,4 Fe₂O₃; 19,1 Na₂O; 0,5 TiO₂; 12,0 PF, para a sodalita Bayer derivada. Esses, confirmam a alta pureza de fase (quase que monomineralica) pretendida para o estudo de dissolução ácida, resultados vide a seguir.

O resultado apresentado na Fig. 5.26 revelou que a dissolução ácida da sodalita Bayer nas condições do método Alcan é muito rápida e fica completa em apenas 3 min, indicando que o tempo de 30 min estipulado pelo método Alcan é até muito mais do que o suficiente para garantir a solubilização completa da sodalita.

A análise do difratograma do resíduo pós dissolução (Fig. 5.25), ajuda a confirmar o resultado anterior, de que a sodalita Bayer é completamente solubilizada nas condições do método Alcan, uma vez que os picos referentes a esta fase não são mais identificados. Vale ressaltar que essa análise de DRX foi realizada por micro preparação, com a utilização de porta amostra de Si zero background, em função da pequena quantidade do resíduo retirada do papel de filtro.

Já com relação à caulinita, o estudo revelou que esse silicato é insolúvel nas condições do método Alcan (Fig. 5.27). E um sinal muito baixo de dissolução só foi detectado quando o processo foi realizado a 95 °C por 5 h, o que foi confirmado pela DRX do material pós solução ácida a 25 °C (método Alcan) e a 95 °C (Fig. 5.24), em que o padrão difratométrico da caulinita antes e depois da solução ácida foi preservado.

Figura 5.24 – Difratomogramas de raios X da caulinita antes e depois da solução ácida

Fonte: do próprio autor

Figura 5.25 – Difratomogramas de raios X da sodalita Bayer antes e depois da dissolução ácida

Fonte: do próprio autor

Figura 5.26 – Tempo de dissolução ácida da sodalita Bayer nas condições do método Alcan

Fonte: do próprio autor

Figura 5.27 – Tempo de dissolução ácida da caulinita nas condições do método Alcan (25 °C) e a 95 °C

Fonte: do próprio autor

5.3.3 Teste de significância estatística usando uma distribuição de referência externa para comparar duas médias: Método padrão e Método modificado

A Tabela 5.29 apresenta os resultados de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$ e SiO_2Re usando o método padrão, o método modificado e os valores de referência para a bauxita BXPA-4. Os resultados dos testes de significância estatística para a diferença entre as médias estão apresentados nas Tabelas 5.30, 5.31 e Fig. 5.28. Assim, com base no valor de referência certificado, pode-se dizer que a hipótese nula – que faria da diferença observada um membro do conjunto de referência – é acreditada para o valor de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$ (diferença = 0,05) e desacreditada para o valor de SiO_2Re (diferença = 1,33). Essa diferença para SiO_2Re foi considerada estatisticamente significativa, porque a probabilidade dos métodos produzirem respostas iguais foi de praticamente zero.

Tabela 5.29 – Resultados de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$ e SiO_2Re (% massa) para BXPA-4

Ensaio	Método	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$	SiO_2Re
1	padrão	52,68	3,21
2	padrão	52,93	3,14
3	padrão	53,28	3,62
4	padrão	53,18	3,03
1	modificado	53,09	4,85
2	modificado	53,15	4,74
3	modificado	52,98	4,14
	padrão	53,0±0,3	3,3±0,3
Média e SD	modificado	53,1±0,1	4,6±0,4
	referência	52,7±0,3	3,7±0,3

Tabela 5.30 – Teste de significância para uma diferença entre as médias de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$

Comparação entre as estimativas		Diferença entre médias ($\bar{y}_{\text{modificado}} - \bar{y}_{\text{padrão}}$)
<i>Distribuição de referência com valor externo para σ</i>		
Erro padrão	SE = 0,229	
Nível de significância	Z = 0,262	P-valor = 39,66 %
<i>Distribuição de referência com estimação interna para σ</i>		0,05
Erro padrão	SE = 0,16	
Nível de significância	T-teste = 0,375	P-valor = 36,48 %
Intervalo de confiança de 95%	±0,41	

Tabela 5.31 – Teste de significância para uma diferença entre as médias de SiO₂Re

Comparação entre as estimativas		Diferença entre médias ($\bar{y}_{\text{modificado}} - \bar{y}_{\text{padrão}}$)	
<i>Distribuição de referência com valor externo para σ</i>			
Erro padrão	SE = 0,229		
Nível de significância	Z = 5,81	P-valor = 0,00 %	
<i>Distribuição de referência com estimação interna para σ</i>			1,33
Erro padrão	SE = 0,24		
Nível de significância	T-teste = 5,54	P-valor = 0,15 %	
Intervalo de confiança de 95%	±0,62		

Figura 5.28 – Distribuição de referência externa e a diferença entre as médias: (a) Al₂O₃Ap e (b) SiO₂Re (% massa)

Fonte: do próprio autor

Com esse teste, ficou comprovado que o método modificado é melhor que o método padrão, pois houve um aumento significativo no valor de SiO₂Re até então subestimado pelo método padrão. Essa análise é comprovada pelo resultado de DRX do resíduo pós-digestão, que revelou conversão incompleta de caulinita em sodalita (seção 5.3.1). Assim, pelo resultado de dissolução ácida, fica claro que nas

condições padrão, somente o silicato sodalita é solubilizado e caulinita não. Logo, a caulinita não convertida não é contabilizada. Isso ajuda a responder uma pergunta que tem sido frequente na refinaria Hydro Alunorte, onde a estequiometria industrial não tem concordado com os valores estimados pelo controle de SiO_2Re . Isso porque nas condições industriais a pressão costuma ser maior que aquela empregada em laboratório no método padrão, ambos a $150\text{ }^\circ\text{C}$, ou seja,

Pressão industrial = “*pressão de vapor + pressão externa*”, e

Pressão laboratório = “*pressão de vapor*”

E devido a isso, as condições do método padrão não estão adequadas para simular o que acontece com a sílica reativa na escala industrial, embora para $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$ não se tenha maiores diferenças.

Outra variável termodinâmica que pode estar influenciando nas discrepâncias observadas para a SiO_2Re entre o valor estimado pelo método de controle e o valor real no processo industrial é a concentração cáustica. No método de controle a concentração é de 2,5 M e no processo industrial usa-se concentrações maiores que isso.

O teste de significância estatística deixou claro que as condições do método de controle deveriam ser otimizadas para esse tipo de matéria-prima, por isso foi proposto um estudo dos efeitos das variáveis do processo: temperatura, concentração cáustica, tempo e composição, cujos resultados e discussão serão apresentados a seguir.

5.3.4 Teste de significância estatística: análise dos efeitos principais e interações

Dois planejamentos experimentais foram estudados com base em um fatorial completo 2^3 , um para uma bauxita que representasse um tipo com baixa SiO_2Re (BXPA-4) e outro para aquela amostra que representasse um tipo com alta SiO_2Re (Gbs60Kln40). Três pontos centrais foram adicionados para avaliar o erro experimental. Além disso, o planejamento para a BXPA-4 foi duplicado para complementar e melhorar a avaliação do erro experimental. As matrizes experimentais padrão com as respostas para $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$ e SiO_2Re estão apresentadas nas Tabelas 5.32 e 5.33; e os resultados do teste de significância estatística bi-

caudal com 95 % de nível de confiança para os efeitos e para a regressão fatorial (linear simples) estão apresentados nas Tabelas 5.34 e 5.35.

Tabela 5.32– Matriz experimental e repostas para BXPA-4: fatorial duplicado e pontos centrais

Ensaio*	$T (^{\circ}\text{C})$	$C (\%)$	$t (\text{min})$	$\check{X}_T$	$\check{X}_C$	$\check{X}_t$	$Al_2O_3Ap (\%)$	$SiO_2Re (\%)$
1 ⁽¹⁴⁾	150	10	25	-1	-1	-1	53,28	3,62
2 ⁽¹⁸⁾	180	10	25	+1	-1	-1	52,56	4,63
3 ⁽⁶⁾	150	20	25	-1	+1	-1	53,37	3,97
4 ⁽¹¹⁾	180	20	25	+1	+1	-1	52,94	4,86
5 ⁽⁴⁾	150	10	60	-1	-1	+1	52,73	3,94
6 ⁽¹⁰⁾	180	10	60	+1	-1	+1	52,44	4,68
7 ⁽¹⁷⁾	150	20	60	-1	+1	+1	52,68	4,59
8 ⁽⁷⁾	180	20	60	+1	+1	+1	53,00	4,07
9 ⁽³⁾	150	10	25	-1	-1	-1	53,18	3,03
10 ⁽⁸⁾	180	10	25	+1	-1	-1	52,66	4,15
11 ⁽⁹⁾	150	20	25	-1	+1	-1	52,52	4,58
12 ⁽¹⁵⁾	180	20	25	+1	+1	-1	53,07	4,75
13 ⁽⁵⁾	150	10	60	-1	-1	+1	53,19	3,93
14 ⁽¹⁶⁾	180	10	60	+1	-1	+1	52,52	5,00
15 ⁽¹²⁾	150	20	60	-1	+1	+1	53,28	4,79
16 ⁽¹⁾	180	20	60	+1	+1	+1	53,21	4,27
17 ⁽¹³⁾	165	15	42,5	0	0	0	53,09	4,85
18 ⁽¹⁹⁾	165	15	42,5	0	0	0	53,15	4,74
19 ⁽²⁾	165	15	42,5	0	0	0	52,98	4,14

Nota: * sobrescrito informa a ordem na qual os ensaios foram realizados

Tabela 5.33 – Matriz experimental e repostas para Gbs60Kln40: fatorial e pontos centrais

Ensaio*	$T (^{\circ}\text{C})$	$C (\%)$	$t (\text{min})$	$\check{X}_T$	$\check{X}_C$	$\check{X}_t$	$Al_2O_3Ap (\%)$	$SiO_2Re (\%)$
1 ⁽⁸⁾	150	10	25	-1	-1	-1	38,65	11,81
2 ⁽¹⁰⁾	180	10	25	+1	-1	-1	37,85	17,32
3 ⁽³⁾	150	20	25	-1	+1	-1	38,43	14,04
4 ⁽⁶⁾	180	20	25	+1	+1	-1	37,82	17,65
5 ⁽²⁾	150	10	60	-1	-1	+1	37,90	13,95
6 ⁽⁵⁾	180	10	60	+1	-1	+1	37,47	16,72
7 ⁽⁹⁾	150	20	60	-1	+1	+1	38,47	17,27
8 ⁽⁴⁾	180	20	60	+1	+1	+1	38,24	14,24
9 ⁽⁷⁾	165	15	42,5	0	0	0	38,21	16,94
10 ⁽¹¹⁾	165	15	42,5	0	0	0	38,24	16,34
11 ⁽¹⁾	165	15	42,5	0	0	0	38,09	15,39

Nota: * sobrescrito informa a ordem na qual os ensaios foram realizados

Tabela 5.34 – Análise de variância para os efeitos e regressão fatorial BXPA-4: resposta vs T , C e t

ANOVA: modelo 1ª ordem					
<i>Fonte de variação</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F-valor</i>	<i>P-valor</i>
Modelo	6	3,4181	0,5697	5,47	0,006
Curvatura	1	0,1882	0,1882	1,95	0,190
<i>Lack of fit</i>	1	0,1980	0,1980	2,29	0,161
Erro puro	10	0,8647	0,08647		
Total	18	4,6690			
Coefficientes codificados					
<i>Termos</i>	<i>Efeito</i>	<i>Coefficiente</i>	<i>Erro-padrão</i>	<i>T-valor</i>	<i>P-valor</i>
Constante		4,3468	0,0741	58,69	0,000
$\bar{X}_T$	0,4950	0,2475	0,0807	3,07	0,010
$\bar{X}_C$	0,3625	0,1813	0,0807	2,25	0,044
$\bar{X}_t$	0,2100	0,1050	0,0807	1,30	0,218
$\bar{X}_T\bar{X}_C$	-0,4900	-0,2450	0,0807	-3,04	0,010
$\bar{X}_T\bar{X}_t$	-0,3025	-0,1513	0,0807	-1,87	0,085
$\bar{X}_C\bar{X}_t$	-0,3200	-0,1600	0,0807	-1,98	0,071

Tabela 5.35 – Análise de variância para os efeitos e regressão fatorial Gbs60Kln40: resposta vs T , C e t

ANOVA: modelo 1ª ordem					
<i>Fonte de variação</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F-valor</i>	<i>P-valor</i>
Modelo	5	29,8979	5,9796	5,91	0,037
Curvatura	1	1,5702	1,5702	1,80	0,251
<i>Lack of fit</i>	2	2,2710	1,1355	1,86	0,350
Erro puro	2	1,2217	0,6108		
Total	10	34,9609			
Coefficientes codificados					
<i>Termos</i>	<i>Efeito</i>	<i>Coefficiente</i>	<i>Erro-padrão</i>	<i>T-valor</i>	<i>P-valor</i>
Constante		15,606	0,303	51,44	0,000
$\bar{X}_T$	2,215	1,108	0,356	3,11	0,026
$\bar{X}_C$	0,850	0,425	0,356	1,19	0,286
$\bar{X}_t$	0,340	0,170	0,356	0,48	0,653
$\bar{X}_T\bar{X}_C$	-1,925	-0,962	0,356	-2,71	0,043
$\bar{X}_T\bar{X}_t$	-2,345	-1,173	0,356	-3,30	0,022

No caso da resposta para $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$, todos os efeitos principais e suas interações podem ser considerados insignificantes com base nos dois fatoriais executados: mínimo de 52,44 e máximo de 53,37 % para BXPA-4, variação de 0,93 % (valor esperado = 52,7 %) e mínimo de 37,47 e máximo de 38,65 % para Gbs60Kln40, variação de 1,18 % (valor esperado = 38,75 %). Portanto, tais variações são interpretadas como sendo tipicamente de erros experimentais e, por tal clareza das respostas, os dados dos testes de significância foram suprimidos.

No entanto, para a resposta SiO₂Re, os efeitos principais de temperatura e concentração cáustica (P-valor = 1,0 e 4,4 %, respectivamente) e interação temperatura*concentração cáustica (P-valor = 1,0 %), ver Tabela 5.34, foram significantes para uma bauxita com teor relativamente baixo de SiO₂Re, ~ 5,0 % (BXPA-4). Assim como, o efeito principal da temperatura (P-valor = 2,6 %) e as interações temperatura*concentração cáustica e temperatura*tempo (P-valor = 4,3 e 2,2 %, respectivamente), ver Tabela 5.35, foram significantes para a amostra com alta SiO₂Re, ~ 40 % (Gbs60Kln40). Em ambas as situações a temperatura foi a variável que produziu o maior efeito na resposta SiO₂Re.

Como as flutuações nas respostas de Al₂O₃Ap foram consideradas insignificantes com as mudanças nas condições de digestão da bauxita, os modelos matemáticos construídos (seção 5.3.5) – para situações com baixa e alta SiO₂Re em bauxitas gibbsíticas do tipo-Paragominas – podem ser usados para otimizar a resposta para SiO₂Re sem prejuízo para Al₂O₃Ap.

5.3.5 Análise de regressão por mínimos quadrados: modelo de 1ª ordem

De acordo com as Tabelas de análise de variância apresentadas anteriormente (seção 5.3.4, Tabelas 5.34 e 5.35), os modelos lineares de 1ª ordem apresentados nas eqs. (5.1), (5.2), (5.3) e (5.4) mostraram ser as melhores funções de predição de SiO₂Re para bauxitas tipo-Paragominas, sendo as eqs. (5.1) e (5.2) para bauxitas com baixa SiO₂Re e as eqs. (5.3) e (5.4) para bauxitas com alta SiO₂Re.

Modelo estatístico para bauxita com baixa SiO₂Re

$$SiO_2Re = 4,3468 + 0,2475\check{x}_T + 0,1813\check{x}_C + 0,1050\check{x}_t - 0,2450\check{x}_T\check{x}_C - 0,1513\check{x}_T\check{x}_t - 0,1600\check{x}_C\check{x}_t \quad (r^2 = 0,7745) \quad (5.1)$$

Modelo industrial para bauxita com baixa SiO₂Re

$$SiO_2Re = -12,47 + 0,0900T + 0,653C + 0,1285t - 0,00327TC - 0,000576Tt - 0,001829Ct \quad (r^2 = 0,7745) \quad (5.2)$$

Modelo estatístico para bauxita com alta SiO₂Re

$$SiO_2Re = 15,606 + 1,108\ddot{x}_T + 0,425\ddot{x}_C + 0,170\ddot{x}_t - 0,962\ddot{x}_T\ddot{x}_C - 1,173\ddot{x}_T\ddot{x}_t \quad (r^2 = 0,8552) \quad (5.3)$$

Modelo industrial para bauxita com alta SiO₂Re

$$SiO_2Re = -61,3 + 0,4562T + 2,202C + 0,747t - 0,01283TC - 0,00447Tt \quad (r^2 = 0,8552) \quad (5.4)$$

O modelo empírico com 6 graus de liberdade para predição de SiO₂Re em bauxitas *high-grade* (eq. 5.1 ou 5.2), se mostrou altamente acreditado quando apresentou um nível de significância de 0,06 % para o ajuste (significante porque P-valor < 5 %), 16,1 % para *lack of fit* e 19,0 % para curvatura (insignificantes porque P-valor > 5 %) (Tabela 5.34); tais probabilidades levaram a desacreditar que um polinômio de maior ordem viesse a representar melhor o processo de digestão. Essa mesma análise foi realizada sob o modelo empírico com 5 graus de liberdade para predição de SiO₂Re em bauxitas *low-grade* com até 40 % de caulinita (eq. 5.3 ou 5.4), o qual se mostrou altamente acreditado quando apresentou um nível de significância de 3,7 % para o ajuste, 35,0 % para *lack of fit* e 25,1 % para curvatura (Tabela 5.35).

Vale ressaltar ainda que os coeficientes de correlação (r^2) para os dois pares de modelos empíricos ficaram acima de 0,7, valor considerado como refletindo um bom ajuste estatístico.

5.3.6 Análise das respostas e condições de operação ótimas para SiO₂Re

As condições de operação ótimas são aquelas com as quais se obtém a maior concentração de SiO₂Re, o que significa conversão completa de caulinita em sodalita. Fatores econômicos também são levados em consideração priorizando-se por temperatura moderada, baixa quantidade de NaOH e tempo curto. Dessa maneira, os valores ótimos para as condições de operação serão aqueles que correspondam a uma conversão completa de caulinita em sodalita e que sejam também favoráveis do ponto de vista econômico.

A Fig. 5.29 apresenta três gráficos de contorno para SiO_2Re , Temperatura *versus* tempo para cada uma das três condições de concentração cáustica, bauxita com baixa SiO_2Re . Em cada gráfico, a área de máximo de SiO_2Re está destacada pela cor verde mais escura, logo, as melhores condições de operação para obter o máximo de SiO_2Re seriam: temperatura de 180 °C, concentração cáustica de 10 % e tempo de 60 min. No entanto, as condições mais adequadas para também atender bauxitas com teores significantes de quartzo são: temperatura de 150 °C, concentração cáustica de 20 % e tempo de 60 min, uma vez que, segundo a equação de Oku e Yamada, é possível que 24 % de quartzo seja dissolvido nas condições de 180 °C, 10 % NaOH por 60 min (OKU; YAMADA, 1971; XU; WINGATE; SMITH, 2008).

Vale ressaltar que para Ostap (1986), criador do método Alcan, o quartzo é reativo a partir de 200 °C.

O valor de SiO_2Re predito pelo modelo de 1ª ordem (eq. 5.2) para as condições ótimas (180 °C, 10 % NaOH e 60 min) foi de 4,77 % e para as condições mais adequadas quando há significância de quartzo (150 °C, 20 % NaOH e 60 min) foi de 4,6 %; valores estatisticamente iguais ao valor de SiO_2 total determinado pela análise química (4,65 %). Assim, a SiO_2 total está relacionada à caulinita, teoria reforçada pela DRX, quando caulinita foi o único silicato identificado na amostra.

A Fig. 5.30 apresenta o gráfico da distribuição dos resíduos, definida como a diferença entre os valores preditos e medidos *versus* os valores preditos para SiO_2Re . Diante disto, pode se dizer que a qualidade do ajuste é boa, uma vez que, a distribuição dos resíduos foi aleatória com respeito a variável predita. Os resíduos ficaram baixo de 0,5 %, o que indica modelo adequado para SiO_2Re , dentro do intervalo experimental estudado para uma bauxita com baixa SiO_2Re .

Figura 5.29 – Gráficos de contorno para % SiO₂Re, amostra BXPA-4, Temperature vs tempo nas três condições de concentração cáustica (% m/m) estudadas: (a) 10 (%), (b) 15 (%) e (c) 20 (%)

Fonte: do próprio autor

Figura 5.30 – Gráfico dos resíduos de SiO_2Re predita pelo modelo de 1ª ordem: amostra BXPA-4

Fonte: do próprio autor

A Fig. 5.31 apresenta três gráficos de contorno para SiO_2Re , Temperatura versus tempo para cada uma das três condições de concentração cáustica, bauxita com alta SiO_2Re . Em cada gráfico, a área de máximo de SiO_2Re está destacada pela cor verde mais escura. Logo, as melhores condições de operação para obter o máximo de SiO_2Re , quando não há presença significativa de quartzo, são: temperatura de 180 °C, concentração cáustica de 10 % e tempo de 25 min. No entanto, pela mesma justificativa da situação anterior (bauxita com baixa SiO_2Re), as condições mais adequadas, quando há presença significativa de quartzo, são: temperatura de 150 °C, concentração cáustica de 20 % e tempo de 60 min.

Vale ressaltar que a situação com alta SiO_2Re também é típica do rejeito da lavagem de bauxita.

O valor de SiO_2Re predito pelo modelo de 1ª ordem (eq. 5.4) para as condições ótimas quando não há presença significativa de quartzo (180 °C, 10 % NaOH e 25 min) foi de 18,3 % e para as condições mais adequadas, quando há significância de quartzo (150 °C, 20 % NaOH e 60 min) foi de 17,3 %; lembrando que o valor esperado para a SiO_2Re , dada a quantidade de caulinita (97,9 % pureza) usada na mistura Gbs60Kln40, era de 18,2 %. Assim, comparando os valores esperado e o predito pela condição sem significância de quartzo, tem-se valores estatisticamente iguais e uma diferença de ~ 1 % com a condição quando há significância de quartzo.

Figura 5.31 – Gráficos de contorno para % SiO₂Re, amostra Gbs60KIn40, Temperature vs tempo nas três condições de concentração cáustica (% m/m) estudadas: (a) 10 (%), (b) 15 (%) e (c) 20 (%)

Fonte: do próprio autor

A Fig. 5.32 apresenta o gráfico da distribuição dos resíduos do modelo 5.4. A qualidade do ajuste é considerada boa, porque a distribuição dos resíduos foi aleatória com respeito a variável predita. Os resíduos ficaram baixo de 1,33 %, o que indica modelo adequado para SiO_2Re , dentro do intervalo experimental estudado para uma bauxita com alta SiO_2Re .

Figura 5.32 – Gráfico dos resíduos de SiO_2Re predita pelo modelo de 1ª ordem: amostra Gbs60Kln40

Fonte: do próprio autor

6 CONCLUSÕES

A mais importante e reflexiva conclusão desse trabalho diz respeito ao quão conhecemos das limitações de um método analítico e o quão acreditamos em sua resposta, ao perguntar:

(1) A escolha que faço por um método de caracterização ou controle é por convicção de que este é realmente o mais adequado, tendo conhecido suas limitações, ou é por indução da facilidade de acesso e/ou consagração da “marca”?

(2) Nas inferências que faço sobre os resultados advindos de um determinado método, em quantas delas eu ponho em *check* mais o método do que o material, amostragem, execução? e

(3) Qual é o melhor método?

Tendo refletido sobre todos esses questionamentos, pode-se concluir que:

- ***Para o método combinado Rietveld-Le Bail-Padrão Interno desenvolvido***
 - Ele surge como uma boa opção de escolha para o controle de qualidade e processo de beneficiamento de bauxitas gibbsíticas tipo-Paragominas, matriz para a qual foi desenvolvido. Essa é uma limitação para a presente proposta, lembrando que, extrapolações são sempre perigosas, enquanto otimizações podem ser necessárias.
 - A combinação dos métodos Rietveld e Le Bail, não só melhorou a qualidade da quantificação de gibbsita e caulinita, como diminuiu o peso de cálculo, tornando o procedimento mais prático e rápido.
 - A combinação dos métodos Rietveld, Le Bail e Padrão interno, melhorou a exatidão e precisão na quantificação de fases em bauxita. E o uso do padrão interno se mostrou fundamental na diminuição do erro advindo da normalização para 100 %, procedimento conceutivo do método de Rietveld. Além disso, o uso do padrão interno permite que fases em baixas concentrações não incluídas no refinamento, assim como material amorfo, sejam estimados em um pacote, e não desconsideradas.
 - As incertezas ao estimar (tentar refinar) fases em baixas concentrações em bauxitas foram bem maiores que aquelas ao estimar o pacote “outros”, que

incluía as fases menores e o material amorfo através de uma correção realizada com um fator de correção de massa determinado com o padrão interno. De maneira geral, tentar quantificar (refinar) fases em baixas concentrações (por exemplo, < 2 %) por DRX superestima o valor.

- A não inclusão das fases em baixas concentrações no procedimento de refinamento, mas não negligenciá-las pela criação do pacote “outros”, diminui o peso de cálculo e torna o procedimento mais prático e rápido.

- A alta correlação ($r^2=0,99$) entre os resultados mineralógicos pelo método combinado desenvolvido e os resultados químicos pelo método tradicional, os deixam em igual escolha, pois foram iguais estatisticamente. No entanto, ressalta-se que o método tradicional subestima o valor de caulinita pela conversão da SiO_2Re , enquanto o método combinado se aproxima mais do valor verdadeiro.

- Obter um resultado pelo método combinado denota ser mais prático e rápido que um resultado pelo método tradicional, quando pelo método combinado as etapas são: secagem da amostra, pesagem, pulverização, montagem no porta-amostra, medida DRX e análise quantitativa, com tempo total estimado < 3 h. Pelo método tradicional: secagem da amostra, pesagem, digestão, separação sólido-líquido, preparação do líquido para análise de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$, quantificação de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$ por titrimetria, dissolução ácida do sólido, preparação do líquido para análise de SiO_2Re , quantificação de SiO_2Re por Absorção Atômica, com tempo total estimado de no mínimo 6 h.

- E finalmente, para retornar às condições iniciais de preparação e medidas de DRX:

- As melhores condições de preparação de amostra e medida foram: radiação de $\text{CoK}\alpha$, pulverização manual em almofariz e modo de preenchimento *back-loading* por camada.

- É possível montar um refinamento automático, porém com cautela, uma vez que, as amostras (matrizes) precisam ser semelhantes. Por exemplo, fazer um automático para o produto, outro para o rejeito, um para a litologia A, outro para a litologia B, e assim por diante.

- ***Para o método de quantificação de Al-goethita por DSC desenvolvido***

- É possível quantificar Al-goethita em bauxita com boa precisão usando DSC. E muito embora o uso da técnica no controle industrial seja pouco provável por questões de praticidade e tempo de análise, usá-la na validação de antigos e novos métodos de quantificação mineralógica de bauxitas pode ser muito útil.

- A ordem crescente de substituição de Fe por Al pretendida pelas sínteses planejadas nesse trabalho ($Gth02 < Gth03 < Gth04 < Gth05 < Gth06 < Gth07 < Gth08$) foi confirmada pelos resultados de DRX, FRX, DSC e MEV. Dessa maneira, pode-se dizer que um pequeno banco de dados de entalpias padrão de desidroxilação de Al-goethitas foi constituído. E que a produção de padrões complexos, misturas de variedades goethíticas, é tão importante quanto produzir uma só goethita, pois tais misturas são termodinamicamente comuns na natureza e, portanto, comuns em bauxitas.

- A alta diluição da fase Al-goethita em minérios de bauxita resulta em baixo sinal eletrônico, seja de DRX ou DSC, o que faz necessário executar uma operação física de separação-concentração, fracionamento por tamanho de partículas para concentrar a goethita abaixo de 0,15 mm.

- ***Para a proposta de otimização do método Alcan***

- A primeira e mais importante conclusão é que o método padrão para determinação de SiO_2Re em bauxitas do tipo-Paragominas não está adequado e, portanto, precisa ser otimizado em termos de novas combinações de temperatura, concentração cáustica e tempo.

- O estudo das variáveis que afetam a quantidade de SiO_2Re mostrou que, para a faixa experimental considerada, a temperatura é a variável mais importante. Ela apresenta um efeito positivo sobre a SiO_2Re , uma vez que, um aumento na temperatura aumenta também a pressão de vapor do sistema, o que acelera a conversão completa de caulinita em sodalita.

- Modelos de 1ª ordem foram adequadamente ajustados aos dados experimentais pelo método de regressão por mínimos quadrados, e usados para prever a quantidade de SiO_2Re como função das variáveis temperatura, concentração cáustica e tempo. A análise dos resíduos demonstrou a

eficiência dos modelos gerados para bauxitas tipo-Paragominas com baixa e alta SiO_2Re (até 40 % de caulinita).

- De acordo com esses modelos, as condições ótimas para bauxitas *sem presença significativa de quartzo* são: temperatura de 180 °C, concentração cáustica de 10 % com tempo de 60 min para a situação com baixa SiO_2Re e 25 min para alta SiO_2Re . Para bauxitas *com presença significativa de quartzo* são: temperatura de 150 °C, concentração cáustica de 20 % e tempo de 60 min, para ambas as situações estudadas.

REFERÊNCIAS

ALBERTSSON, J.; ABRAHAMS, S. C.; KVICK, A. Atomic displacement, anharmonic thermal vibration, expansivity and pyroelectric coefficient thermal dependences in ZnO. **Acta Crystallographica B**, v. 45, p. 34-40, 1989.

ANDREWS, W. H. Uses and Specifications of Bauxite. In: JACOB Jr., L. **Bauxite**. Proceedings of the 1984 Bauxite Symposium, Los Angeles, California. New York: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1984, cap. 3, p. 49-66.

ANTIC, B.; KREMENOVIC, A.; NIKOLIC, A.S.; STOILJKOVIC, M. Cation distribution and size-strain microstructure analysis in ultrafine Zn-Mn Ferrites obtained from acetylacetonato complexes. **J. Phys. Chem. B**, n. 34, v. 108, p. 12646-12651, 2004.

ANTONIASSI, J. L. **Difração de Raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA**. 2010. 111p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. São Paulo. Apresenta a história do Alumínio em: <<http://www.abal.org.br>>. Acesso em: 29 maio 2016.

AUTHIER-MARTIN, M.; FORTÉ, G.; OSTAP, S.; SEE, J. The mineralogy of bauxite for producing smelter-grade alumina. **Mineralogy**, p. 36-40, 2001.

AVELAR, A.N. **Influência da mineralogia na etapa de separação da lama vermelha no processo Bayer**. 2011. 81 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.

AYLMORE, M. G.; MALKER, G. S. The quantification of lateritic bauxite minerals using X-ray powder Diffraction. **Powder Diffraction**, v. 13, n. 3, p. 136-, 1998.

BÁRDOSSY, G., BOTTYÁN, L., GADÓ, P., GRIGER, A., SASVÁRI, J. Automated quantitative phase analysis of bauxites. **American Mineralogist**, Vol. 65, 135-141, 1980.

BARNES, M. C.; ADDAI-MENSAH, J.; GERSON, A. R. The kinetics of desilication of synthetic spent Bayer liquor and sodalite crystal growth. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 147, p. 283–295, 1999.

BARRAND, P.; GADEAU, R.; DUMAS, A. **Enciclopedia del Aluminio: Produccion del Aluminio**. v. 1. España: Ediciones URMO, 1967, 300 p.

BARONI, T. C.; GRIFFIN, B. J.; BROWNE, J. R.; LINCOLN, F. J. Correlation between Charge Contrast Imaging and the Distribution of Some Trace Level Impurities in Gibbsite. **Microsc. Microanal.** 6, p. 49–58, 2000.

BISH, D. L. Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 k. **Clays and Clay Minerals**, n. 6, v. 41, p. 738-744, 1993.

BISH, D. L.; VON DREELE, R. B.; Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite. **Clay and Clay Minerals**, 37, p. 289–296, 1989.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. **Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery**. 2ª ed. New Jersey: Wiley, 655 p., 2005.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral/Coordenadores LIMA, T.M.; NEVES, C.A.R. Brasília: DNPM, 135 p., 2016.

BRAY, E. L. **Bauxite and Alumina**. In: Minerals Yearbook. 2010, p. 10.1-10.11.

CETEM. Rio de Janeiro. Programa de Materiais de Referência Certificados. In: <<http://www.cetem.gov.br/mrc>>. Acesso em: 20 jan. 2016.

CLEARFIELD, A. Introduction to Diffraction. In: CLEARFIEL, A.; REIBENSPIES, J.; BHUVANESH, N. **Principles and Applications of Powder Diffraction**. Oxford: Wiley, 2008. 386 p.

COSTA, J. H. B. **Modelagem matemática da operação de escrubagem da bauxita de Paragominas-PA**. 2010. 135p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

CORNEL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, properties, Reactions, Occurences and Uses**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

CROKER, D.; LOAN, M.; HODNETT, B. K. Desilication Reactions at Digestion Conditions: An in Situ X-ray Diffraction Study. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 12, p. 4499-4505, 2008.

DERMATAS, D.; CHRYSOCHOOU, M.; SARRA PARDALI, S.; GRUBB, D. Influence of X-Ray Diffraction Sample Preparation on Quantitative Mineralogy: Implications for Chromate Waste Treatment. **Journal of Environmental Quality**, vol. 36, p. 487-497, 2007.

DOLLASE, W. A. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: Application of the March model. **J. Appl. Crystallogr.**, 19, p.267-272, 1986.

ELISEEV, A. A.; EFREMMOV, V. A. KUZMICHEVA, G. M.; KONOVALOVA, E.S.; LAZORENKO, V.I.; PADERNO, Y.B.; KHLIUSTOVA, S.Y. X-ray structural investigation of single crystals of lanthanum, cerium, and samarium hexaborides. **Kristallografiya**, v.31, p. 803-805, 1986.

FEY, M.V.; DIXON, J.B. Synthesis and properties of poorly crystalline hydrated aluminous goethites. **Clays and Clay Minerals**. Vol. 29, No. 2, 91-100, 1981.

FREYSSINET, P.; BUTT, C. R. M.; MORRIS, R. C.; PIANTONE, P. Ore-Forming Processes Related to Lateritic Weathering. **Economic Geology**, v. 100th Anniversary, p. 681-722, 2005.

FROST, R.L.; DING, Z.; RUAN, H.D. Thermal Analysis of Goethite: Relevance to Australian indigenous art. **J Therm Anal Calorim**, vol. 71, p. 783-797, 2003.

GIALANELLA, S.; GIRARDI, F.; ISCHIA, G.; LONARDELLI, I.; MATTARELLI, M.; MONTAGNA, M. On the goethite to hematite phase transformation. **J Therm Anal Calorim**, vol. 102, p. 867-873, 2010.

GUALTIERI, A. Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld-RIR method. **J. Appl. Cryst.**, 33, p. 267-278, 2000.

HAZEMANN, J.L.; BERAR, J.F.; MANCEAU, A. Rietveld studies of the aluminium-iron substitution in synthetic goethite. **Materials Science Forum**, v. 79, p. 821-826, 1991.

HESTNES, K.H.; SØRENSEN, B.E. Evaluation of quantitative X-ray diffraction for possible use in the quality control of granitic pegmatite in mineral production. **Minerals Engineering**, 39, p. 239–247, 2012.

HILL, V. G.; OSTOJIC, S. The Characteristics and Classification of Bauxites. In: JACOB Jr., L. **Bauxite**. Proceedings of the 1984 Bauxite Symposium, Los Angeles, California. New York: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1984, cap. 2, p. 31-48.

HILL, R. J.; HOWARD, C. J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. **J. Appl. Crystallogr**, 20, p. 467–474. 1987.

HUND, F.; LIECK, K. Das quinaere Fluorid NaCaCdYF₈. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, v. 271, p. 17-28, 1952.

KADUK, J. A. Structure Refinement. In: CLEARFIEL, A.; REIBENSPIES, J.; BHUVANESH, N. **Principles and Applications of Powder Diffraction**. Oxford: Wiley, 2008. 386 p.

KERN, A. Profile Analysis. In: CLEARFIEL, A.; REIBENSPIES, J.; BHUVANESH, N. **Principles and Applications of Powder Diffraction**. Oxford: Wiley, 2008. 386 p.

KHAJAVI, S.; KAPTEIJN, F.; JANSEN, J. C. Synthesis of thin defect-free hydroxy sodalite membranes: New candidate for activated water permeation. **Journal of Membrane Science**, 299, p. 63–72, 2007.

KIRWAN, L. J.; DEENEY, F. A.; CROKE, G. M.; HODNETT, K. Characterisation of various Jamaican bauxite ores by quantitative Rietveld X-ray powder diffraction and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. **Int. J. Miner. Process.**, 91, p. 14–18, 2009.

KLEEBERG, R.; MONECKE, T.; HILLIER, S. Preferred orientation of mineral grains in sample mounts for quantitative XRD measurements: How random are powder samples? **Clays and Clay Minerals**, v. 56, no. 4, p. 404-415, 2008.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. New York: Wiley, 1974.

KNORR, K.; NEUMANN, R. Advances in quantitative X-ray mineralogy-mixed crystals in bauxite. In: 10th Internacional Congress for Applied Mineralogy-ICAM, 2011, Trondheim. Anais Trondheim: ICAM, 2011. p. 377-384.

KOGEL, J. E.; TRIVELDI, N. C.; BARKER, J. M.; KRUKOWSKI, S. T. **Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets and Uses**. 7^a ed. Colorado: SME, 2006. 667 p.

KÖNIG, U.; ANGÉLICA, R. S.; NORBERG, N.; GOBBO, L. Rapid X-ray diffraction (XRD) for grade control of bauxites. In: INTERNATIONAL COMMITTEE FOR STUDY OF BAUXITE, ALUMINA & ALUMINIUM – ICSOBA, 2012, Belém. **Papers**, Bauxite Program, BX 14 –T, 11 p., 2012. CD-ROM.

KOTSCHOUBEY, B.; CALAF, J. M. C.; LOBATO, A. C. C.; LEITE, A. S.; AZEVEDO, C. H. D. Caracterização e gênese dos depósitos de bauxita da província bauxitífera de Paragominas, noroeste da Bacia do Grajaú, nordeste do Pará/oeste do Maranhão. In: MARINI, O. M.; QUEIROZ, E. T.; RAMOS, B. W. **Caracterização em depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia**. Brasília: DNPM/CT/MINERAL/ADIMB, p. 691-776, 2005.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (2004).

LE BAIL, A.; DUROY, H.; FOURQUET, J. L. Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction. **Mater. Res. Bull.**, n. 23, p. 447–452, 1988.

MASSOLA, C.P. **Flotação reversa da bauxita de Mirai, MG**. 2008. 73 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

McCORMICK, P.G.; PICARO, T.; SMITH, P. A. I. Mechanochemical treatment of high silica bauxite with lime. **Minerals Engineering**, 15, p. 211-214, 2002.

MENDES, F.A. Operating experience with the Paragominas bauxite wash plant. In: INTERNATIONAL COMMITTEE FOR STUDY OF BAUXITE, ALUMINA & ALUMINIUM – ICSOBA, 2012, Belém. **Papers**, b Bauxite Program, BX 20 – T, 8 p., 2012. CD-ROM.

MOEN, K. **Quantitative measurements of mineral microstructures: Development, Implementation and use of methods in applied mineralogy**. Trondheim: NTNU, 2006, 220 p.

MOLOY, E. C.; CYGAN, R. T.; BONHOMME, F.; TETER, D. M.; NAVROTSKY, A. Molecular Simulations of Anhydrous $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$ Sodalite. **Chem. Mater.**, 16, p. 2121-2133, 2004.

MONTEIRO, M. A. Meio século de mineração industrial na Amazônia e suas implicações para o desenvolvimento regional. **Estudos Avançados**, v.53, n.19, 2005.

NEDER, R. B.; BURGHAMMER, M.; GRASL, T.; SCHULZ, H.; BRAM, A.; FIEDLER, S. Refinement of the kaolinite structure from single-crystal synchrotron data. **Clays and Clay Minerals**, n. 4, v. 47, p. 487-494, 1999.

NEUMANN, R.; AVELAR, A. N.; COSTA, G. M. Refinement of the isomorphic substitutions in goethite and hematite by the Rietveld method, and relevance to bauxite characterization and processing. **Minerals Engineering**, 55, p. 80-86, 2014.

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 Diffraction**, 22, p. 300-302, 2007.

O'CONNOR, D. J. **Alumina Extraction from Non bauxitic Materials**. Sydney: Aluminium-Verlag, 1988. 370 p.

OKU, T.; YAMADA, K. The dissolution Rate of Quartz and the Rate of Desilication in the Bayer Liquor. **Light Metals**, p. 31-45, 1971.

OSTAP, S. Effect of bauxite mineralogy on its processing characteristics. In: JACOB Jr., L. **Bauxite**. Proceedings of the 1984 Bauxite Symposium, Los Angeles,

California. New York: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1984, cap. 30, p. 651-671.

OSTAP, S. Control of silica in the bayer process used for alumina production. **Canadian Metallurgical Quarterly**, 25, p. 101-106, 1986.

OU, L.; FENG, Q.; CHEN, Y.; LU, Y.; ZHANG, G. Disintegration mode of bauxite and selective separation of Al and Si. **Minerals Engineering**, 20, p. 200–203, 2007.

PANSU, M.; GAUTHEYROU, J. **Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic methods**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 993 p., 2003.

PATTERSON, S. H. Bauxite and Nonbauxite Aluminum Resources and Production: an Update. In: JACOB Jr., L. **Bauxite**. Proceedings of the 1984 Bauxite Symposium, Los Angeles, California. New York: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1984, cap. 1, p. 3-30.

PAZ, S.P.A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R.F. Síntese hidrotermal de Sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. **Química Nova**, 33, p. 579-583, 2010.

PAZ, S.P.A.; ANGÉLICA, R.S.; SCHELLER, T. X-ray diffraction (XRD) studies of kaolinites to support mineralogical quantification of high silica bauxites from the Brazilian Amazon region. In: INTERNATIONAL COMMITTEE FOR STUDY OF BAUXITE, ALUMINA & ALUMINIUM – ICSOBA, 2012, Belém. **Papers**, Bauxite Program, BX 16 –T, 7 p., 2012. CD-ROM.

POST, J.E.; BISH, D.L. Rietveld Refinement of Crystal Structures Using Powder X-Ray Diffraction Data. In: BISH, D.L.; POST, J.E. **Modern Powder Diffraction**. Washington: Mineralogical Society of America, 1989. p. 277-308.

PRANDEL, L. V.; SAAB, S. C.; BRINATTI, A. M.; GIAROLA, N. F. B.; LEITE, W.C.; CASSARO, F. A. M. Mineralogical analysis of clays in hardsetting soil horizons, by X-ray fluorescence and X-ray diffraction using Rietveld method. **Radiation Physics and Chemistry**, 95, p. 65–68, 2014.

RACHEL, R. M.; SILVA, F. C.; DEURSEN, C. Reasons for Bauxite Beneficiation. In: INTERNATIONAL COMMITTEE FOR STUDY OF BAUXITE, ALUMINA & ALUMINIUM – ICSOBA, 2012, Belém. **Papers**, b Bauxite Program, BX 19-T, 10 p., 2012. CD-ROM.

RAYZMAN, V. L.; PEVZNER, I. Z.; SIZYAKOV, V. M.; NI, L. P.; FILIPOVICH, I. K.; ATURIN, A. V. Extracting Silica and Alumina from Low-Grade Bauxite. **Extractive Metallurgy**, p. 47-50, 2003.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **J. Appl. Crystallogr.**, n. 2, p. 65-71, 1969.

REED, S. J. B. **Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology**. 2^a Ed. New York: Cambridge, 2005, 216 p.

RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. Physica B., n. 55, v. 192, 1993. The complete program and documentation can be obtained In: <http://www.ill.eu/sites/fullprof>.

SAALFELD, H.; WEDDE, M. Refinement of the crystal structure of gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$. **Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie**. v. 139, p. 129-135, 1974.

SHANNON, S. R.; METIU, H. The Water Molecule in $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6$ Sodalite. **J. Phys. Chem. B**, 105, p. 3813-3822, 2001.

SCARLETT, N. V. Y.; MADSEN, I. C.; CRANSWICK, L. M. D.; LWIN, T.; GROLEAU, E.; STEPHENSON, G.; AYLMOORE, M.; AGRON-OLSHINAA, N. Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Analysis: samples 2, 3, 4, synthetic bauxite, natural granodiorite and pharmaceuticals. **J. Appl. Cryst.**, 35, p. 383-400, 2002.

SCARLETT, N.V.Y.; MADSEN, I.C. Quantification of phases with partial or no known crystal structures. **Powder Diffraction**, v. 21, n. 4, p. 278-284, 2006.

SEVILLANO, L. C. **Quantificação de minerais de bauxita por difração de Raios X e sua correlação com análise química**. 2010. 61p. Monografia (Trabalho de Conclusão) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SILVA, H. M.; PICANÇO, E.; MAURITY, C.; MORAIS, W.; SANTOS, H. C.; GUIMARÃES, O. Geology, mining operation and scheduling of the Paragominas bauxite mine. **Proceedings of the 8th International Alumina Quality Workshop**, p. 11-16, 2008.

SMITH, P. The processing of high silica bauxites — Review of existing and potential processes. **Hydrometallurgy**, 98, p. 162-176, 2009.

SOLYMÁR, K.; MÁDAI, F.; PAPANASTASSIOU, D. Effect of bauxite microstructure on beneficiation and processing. **Light Metals**, p.47-52, 2005. Editado por Halvor Kvande TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2005.

THIEL, V.R. Zum system $\alpha\text{-FeOOH}\text{-}\alpha\text{-AlOOH}$. **Zeitschrift fur anorganisch and allgemeine Chemie**. Band 326, 1963.

TOBY, B. H. *R* factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, 21, p. 67-70, 2006.

TODOR, D. N. **Thermal Analysis of Minerals**. Tunbridge Wells, Eng. Abacus Press, 256 p., 1976.

TRAJANO, R. B. **Princípios de tratamento de minérios: operações unitárias e aparelhos**. Rio de Janeiro, p.62-63, 1966.

UFER, K., KLEEBERG, R., BERGMANN, J., CURTIUS, H., DOHRMANN, R. Refining real structure parameters of disordered layer structures within the Rietveld method. **Z. Kristallogr. Suppl.**, 27, p. 151-158, 2008.

VARELA, J. J. Estado da arte do processo de lavagem de minérios: conceito, aplicação e desenvolvimento. In: **Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**. Gramado, Anais: v. 1, p. 225-232, 2009.

VEGARD, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. **Zeitschrift für Physik**, vol. 5, p. 17–26, 1921.

XU, B.; WINGATE, C.; SMITH, P. The kinetics of quartz dissolution in caustic solutions and synthetic bayer liquors. **Light Metals:TMS**, p.157-161, 2008.

ZHENG, Z.; GULIANTS, V. V.; MISTURE, S. Sodalites as ultramicroporous frameworks for hydrogen separation at elevated temperatures: thermal stability, template removal, and hydrogen accessibility. **J Porous Mater**, 16, p. 343–347, 2009.

YOUNG, R.A.; LARSON, A.C.; PAIVA-SANTOS, C.O. **User's guide to Program DBWS-9807a for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns: with a "PC" and various other computers**. School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, 2000.

WILL, G.; BELLOTTO, M.; PARRISH, W.; HART, M. Crystal structures of quartz and magnesium germanate by profile analysis of synchrotron-radiation high-resolution powder data. **Journal of Applied Crystallography**, n. 2, v. 21, p. 182-191, 1988.

WHITFIELD, P.; MITCHELL, L. Phase Identification and Quantitative Methods. In: CLEARFIELD, A.; REIBENSPIES, J.H.; BHUVANESH, N. **Principles and Applications of Powder Diffraction**. Oxford: Wiley, 2008. 386 p.

WHITTINGTON, B.I. The chemistry of CaO and Ca(OH)₂ relating to the Bayer process. **Hydrometallurgy**, 43, p. 13-35, 1996.

REFERÊNCIAS COMPLEMENTARES

CHEARY, R. W.; COELHO, A. A fundamental Parameters Approach to X-ray Line-Profile Fitting. **J. Appl. Cryst.**, 25, p. 109-121, 1992.

MCCUSKER, L. BVON DREELE, R. B. COX, D. E. LOUËR, D. SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. **J. Appl. Cryst.**, 32, p. 36-50, 1999.

NORSK HYDRO BRASIL LTDA. Rio de Janeiro. Portal sobre a Hydro no Brasil em: <<http://www.hydro.com/pt/A-Hydro-no-Brasil/>>. Acesso em: 28 maio 2016.

OLIVEIRA, S.B.; COSTA, M.L.; PRAZERES FILHO, H.J. The lateritic bauxite deposit of Rondon do Pará: a new giant deposit in the Amazon region, Northern Brazil. **Economic Geology**, v. 111, p. 1277–1290, 2016.

SANTINI, T.C. Application of the Rietveld refinement method for quantification of mineral concentrations in bauxite residues (alumina refining tailings). **Journal of Mineral Processing**, v. 139, p. 1-10, 2015.

YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. Oxford: IUCr, 1993, 298 p.

APÊNDICE A – LISTA DE PROGRAMAS PARA O MÉTODO DE RIETVELD

BRASS: <http://www.brass.uni-bremen.de/>
DBWS: <http://www.physics.gatech.edu/downloads/young/DBWS.html>
DIFFaX+: E-mail matteo.leoni@unitn.it
EXPO: <http://www.ic.cnr.it/>
FullProf Suite: <http://www.ill.fr/sites/fullprof/>
GSAS: <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/ccp14/ftp-mirror/gsas/public/gsas/>
HighScore: <http://www.panalytical.com/Xray-diffraction-software/HighScore.htm>
IC-POWLS: E-mail W.Kockelmann@rl.ac.uk
Jana: <http://www-xray.fzu.cz/jana/Jana2000/jana.html>
Koalariet: <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/xfit-koalariet/>
MAUD: <http://www.ing.unitn.it/~maud/>
MXD: http://perso.neel.cnrs.fr/pierre.wolfers/PW_Programs/Prog_Cristallo.html
PFLS: <http://www.crl.nitech.ac.jp/~toraya/software/>
Powder Cell: http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html
PREMOS: <http://quasi.nims.go.jp/yamamoto/>
PRODD: <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/prodd/~jpw22/>
Profil: <http://img.chem.ucl.ac.uk/www/cockcroft/profil.htm>
RIETAN: http://homepage.mac.com/fujioizumi/rietan/angle_dispersive/angle_dispersive.html
Rietica: <http://www.rietica.org/>
Simref: <http://www.uni-tuebingen.de/uni/pki/simref/simref.html>
Topas-Academic: <http://members.optusnet.com.au/~alancoelho/>
Topas: <http://www.bruker-axs.de/index.php?id=topas>
VMRIA: <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/vmria/>
XND: <ftp://ftp.grenoble.cnrs.fr/xnd/>

APÊNDICE B – PROCEDIMENTO PARA DRX

Para as amostras de goethita, as medidas foram realizadas em um difratômetro de feixe divergente, modelo Empyrean da PANalytical, com goniômetro θ - θ , tubo de raios X cerâmico selado de Co ($K\alpha_1=1,78901 \text{ \AA}$), foco fino longo de 1800W e filtro $k\beta$ de Fe. O detector utilizado foi de área, do tipo PIXel^{3D} 2x2, com abertura (*active length*) de $3,3473^\circ 2\theta$ e 255 canais ativos. As condições instrumentais utilizadas foram: voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA; fendas soller de $0,04^\circ$ rad (nos feixes incidente e difratado); faixa de varredura de 11 a $110^\circ 2\theta$; tamanho do passo de $0,01^\circ 2\theta$ com 20 s de tempo/passo no modo de varredura contínuo; fenda divergente de $\frac{1}{2}^\circ$ rad e anti-espalhamento de 1° rad; tamanho irradiado da amostra de 10 mm; fenda de anti-espalhamento do feixe difratado de 7,5 mm e amostra em movimentação circular com frequência de 2 rotação/s. O padrão LaB₆ NIST/SRM 660b foi usado para determinar a resolução instrumental.

Para as demais amostras, exceto bauxitas e lamas vermelhas derivadas, as medidas foram realizadas em um difratômetro de feixe divergente, modelo X'PERT PRO MPD da PANalytical, com goniômetro θ - θ , tubo de raios X cerâmico selado de Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$), foco fino longo de 2200 W, filtro $K\beta$ de Ni, detector linear (PSD) modelo X'Celerator com abertura (*active length*) de $2,122^\circ 2\theta$ e 128 canais ativos. As condições instrumentais utilizadas foram: voltagem de 40 kV e corrente de 35 mA; fendas soller de $0,04^\circ$ rad (nos feixes incidente e difratado); faixa de varredura de 3 a $75^\circ 2\theta$; tamanho do passo de $0,02^\circ 2\theta$ com 30 s de tempo/passo no modo de varredura contínuo; fenda divergente de $\frac{1}{4}^\circ$ rad e anti-espalhamento de $\frac{1}{2}^\circ$ rad; tamanho irradiado da amostra de 10 mm; fenda de anti-espalhamento do feixe difratado de 5,0 mm e amostra em movimentação circular com frequência de 2 rotação/s.

APÊNDICE C – PROCEDIMENTO PARA FRX E ICP-OES

Os resultados de análise química são provenientes de três laboratórios, sendo dois por FRX e um por ICP-OES.

Os espectrômetros FRX utilizados foram do mesmo modelo Axios-Minerals da PANalytical, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) com nível máximo de potência de 4 KW e amostra no modo de pastilha fundida (1:7 e 1:8 amostra/fundente).

O espectrômetro ICP-OES usado foi da marca VARIAN, modelo Vista-MPX e solubilização da amostra por fusão com adição de metaborato/tetraborato de lítio (50:50) e digestão em ácido nítrico diluído.

A perda ao fogo foi determinada por diferença de massas após calcinação da amostra a 1000 °C por cerca de 2 h (amostra previamente seca a 105 °C).

APÊNDICE D – PROCEDIMENTO PARA MEV

As nanofotografias foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 600 FEG. As amostras foram pulverizadas sobre portas-amostras com fita de carbono dupla face e depois recobertas por platina, usando um revestidor por crepitação BAL-TEC SCD 050.

APÊNDICE E – PROCEDIMENTO PARA DTP

As medidas foram realizadas em equipamento Mastersizer-2000 MALVERN com faixa de tamanho 0,02 a 2000 μm . Os parâmetros utilizados foram: modelo de partícula esférica, rotação 2500 rpm, volume dispersante 800 mL, índice de refração do meio de dispersão (água) = 1,330, dispersante Calgon 8 % (20 ml), tempo de agitação em ultrassom 1 min, obscuração 5-10 %, realização de 5 medidas (intervalo de 5 s) para obtenção de uma média.

APÊNDICE F – PROCEDIMENTO PARA $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ap}$ E SiO_2Re

O método Alcan foi desenvolvido para uma massa de 3,25 g da amostra representativa com granulação abaixo de 150 μm seca a 105 °C por 2 h.

A massa de bauxita é misturada com 25 ml de solução NaOH 10 % diretamente na autoclave (bomba parr) de aço com revestimento interno de teflon e capacidade máxima de 50 ml. Em seguida, faz-se uma agitação manual (“chacoalho”) na bomba parr fechada e a coloca no bloco digestor (Forno) a 150 °C. Espera-se reestabelecer a temperatura do bloco e conta-se 25 min para a reação.

Após a digestão Bayer em escala de laboratório, o reator é retirado do forno e resfriado com fluxo de água corrente (na pia). O resfriamento leva em média 10 min.

Em um balão de 500 mL, coloca-se primeiramente 50 mL de NaCl 20 % e depois todo o conteúdo do reator, faz-se aferição dos 500 ml com água deionizada e o conteúdo no balão é homogeneizado com agitação manual (“chacoalho”).

Filtra-se em um becker de 100 mL, ~ 70 mL do conteúdo do balão (filtragem lenta). O filtrado (solução incolor) será usado para analisar a alumina aproveitável pelo método titrimétrico CDTA, conforme descrição a seguir.

O filtro de papel com o sólido retido é colocado no balão e, em seguida, acrescenta-se 30 mL de HCl concentrado. Homogeneizar e aguardar por 30 min. Acrescentar 10 mL de floculante (MAGNAFLUC 0,08% é bastante usado) e aguardar por 10 min. Filtrar uma alíquota do sobrenadante para determinação de sílica reativa por Absorção Atômica ou ICP-OES.

No presente trabalho, a SiO_2Re foi medida em um espectrômetro de absorção atômica Varian 240FS.

- Método CDTA

Em um erlenmeyer de 500 mL, colocar 10 mL da solução que se deseja determinar alumínio e acidificar com 3,2 ml de HCl 1:1, acrescentar 2 gotas de vermelho de metila 0,1 %, 15 mL de CDTA 0,07 mol.L⁻¹, 18 ml de hexametilenotetramina 40 %, 2 gotas de alaranjado de xilenol 1 % e completar o volume para 200 ml com água deionizada.

A titulação é feita com solução padrão de sulfato de zinco 0,025 mol.L⁻¹ com ponto de viragem na mudança de cor amarelo para laranja.

APÊNDICE G – PROCEDIMENTO PARA Al_2O_3

Método EDTA: colocar 25 mL da solução contendo alumínio dissolvido em meio ácido em um erlenmeyer de 250 mL e acrescentar uma gota de azul de bromofenol (0,1 % m/v). A solução ficará amarela. Adicionar, com bureta, 10 mL de solução de EDTA (composto por extenso) $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, e em seguida, solução tampão de acetado de amônio $\text{pH}=4,5$ até o indicador virar para a coloração azul e mais 10 mL em excesso. Levar a solução à ebulição por cerca de 5 (cinco) minutos no bico de Bunsen, esfriar, e posteriormente deixar por 10 a 20 minutos em água gelada (com gelo). Adicionar 50 mL de etanol P.A. e 2 mL do indicador ditizona (0,025 % m/v). Titular com solução padrão de sulfato de zinco $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, variando a cor de azul até o primeiro aparecimento de uma cor rósea permanente (ponto final da titulação).

APÊNDICE H – ANÁLISES QUÍMICAS DAS FRAÇÕES DA AMOSTRA BAUXITA PARAGOMINAS (TRÊS LABORATÓRIOS)

Tabela H1 - Laboratório de análises químicas da Hydro Paragominas

Fração (mm)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	PF	Al ₂ O ₃ Ap	SiO ₂ Re
-25,4+12,6	52,4±0,6	4,45±0,02	12,3±0,1	1,41±0,01	26,9±0,2	48,1±0,4	3,9±0,2
-12,6+9,5	55,7±0,6	3,68±0,02	9,6±0,1	1,48±0,01	28,8±0,8	51,6±0,2	2,81±0,04
-9,5+6,7	53,5±1,3	3,6±0,1	10,2±0,2	1,50±0,02	28,3±0,8	51,4±0,4	2,7±0,3
-6,7+3,4	52,9±0,9	4,37±0,07	11,5±0,1	1,52±0,02	27,8±0,9	49,0±0,1	3,7±0,1
-3,4+0,6	53,6±0,2	4,8±0,1	12,0±0,1	1,55±0,02	28,2±0,1	48,1±0,4	4,1±0,3
-0,6+0,15	52,1±0,4	5,6±0,1	12,9±0,1	1,81±0,02	27,2±0,2	46,4±0,1	4,30±0,03
-0,15+0,037	43,4±0,6	7,44±0,02	17,1±0,1	7,31±0,01	22,6±0,4	36,9±0,1	5,43±0,01
-0,037+0,010	43,9±0,3	16,5±0,2	14,7±0,1	2,68±0,01	21,7±0,2	28,8±0,5	12,9±0,8
-0,010	37,5±0,3	28,1±0,2	15,2±0,1	2,20±0,01	17,1±0,2	12,3±0,3	24,8±0,4

Nota: duplicata.

Tabela H2 - Laboratório de Caracterização Tecnológica - USP

Fração (mm)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	PF	Al ₂ O ₃ Ap	SiO ₂ Re
-25,4+12,6	54,6	4,1	12,5	1,4	27,8		
-12,6+9,5	57,1	3,3	9,7	1,5	28,9		
-9,5+6,7	56,5	3,3	10,3	1,6	28,9		
-6,7+3,4	54,4	4,2	11,6	1,5	29,1		
-3,4+0,6	54,8	4,4	12,3	1,6	27,7		
-0,6+0,15	53,3	5,7	13,0	1,8	26,9		
-0,15+0,037	45,0	7,1	17,1	7,4	22,5		
-0,037+0,010	45,2	15,9	14,8	2,7	21,6		
-0,010	39,0	26,9	15,0	2,2	17,2		

Tabela H3 - Laboratório ACME

Fração (mm)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	PF	Al ₂ O ₃ Ap	SiO ₂ Re
-25,4+12,6	53,3	4,4	12,5	1,4	28,1		
-12,6+9,5	55,7	3,6	9,5	1,4	29,5		
-9,5+6,7	55,3	3,7	10,1	1,5	29,2		
-6,7+3,4	53,6	4,5	11,7	1,5	28,5		
-3,4+0,6	53,1	4,7	12,3	1,5	28,1		
-0,6+0,15	51,7	6,0	12,8	1,7	27,4		
-0,15+0,037	43,4	7,5	16,9	7,2	23,0		
-0,037+0,010							
-0,010	39,2	26,7	14,0	2,0	17,8		

ANEXO A – UM MODELO CIF PARA GIBBSITA

```

data_6162-ICSD
_audit_creation_date          104-05-21
_audit_creation_method        'generated by RETRIEVE 2.0'
_database_code_ICSD           6162
_chemical_name_systematic     'Aluminium hydroxide'
_chemical_name_mineral        'Gibbsite'
_chemical_formula_structural   'Al (O H)3'
_chemical_formula_sum          'H3 Al O3'
_publ_section_title
;
Refinement of the crystal structure of gibbsite, Al (O H)3
;
loop_
_publ_author_name
  'Saalfeld, H'
  'Wedde, M'
_journal_name_full
;
Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik,
Kristallchemie (-144,1977)
;
_journal_codен_ASTM           ZEKGAX
_journal_volume               139
_journal_year                 1974
_journal_page_first           129
_journal_page_last            135
_cell_length_a                8.684(1)
_cell_length_b                5.078(1)
_cell_length_c                9.736(2)
_cell_angle_alpha             90
_cell_angle_beta              94.54(1)
_cell_angle_gamma             90
_cell_volume                  428.0
_cell_formula_units_Z         8
_exptl_crystal_density_meas   2.4
_symmetry_space_group_name_H-M 'P 1 21/n 1'
_symmetry_Int_Tables_number   14
_symmetry_cell_setting        monoclinic
loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x,y,z'
  '1/2+x,1/2-y,1/2+z'
  '-x,-y,-z'
  '1/2-x,1/2+y,1/2-z'
loop_

```

```

_atom_type_symbol
_atom_type_oxidation_number
  Al3+    3.000
  O2-    -2.000
  H1+     1.000
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_attached_hydrogens
_atom_site_calc_flag
  Al1    Al3+    4 e 0.1679(1) 0.5295(2) -0.0023(1) 1. 0 d
  Al2    Al3+    4 e 0.3344(1) 0.0236(2) -0.0024(1) 1. 0 d
  O1     O2-     4 e 0.1779(2) 0.2183(4) -0.1115(2) 1. 0 d
  O2     O2-     4 e 0.6692(2) 0.6558(4) -0.1023(2) 1. 0 d
  O3     O2-     4 e 0.4984(2) 0.1315(4) -0.1044(2) 1. 0 d
  O4     O2-     4 e -0.0205(2) 0.6293(4) -0.1068(2) 1. 0 d
  O5     O2-     4 e 0.2971(2) 0.7178(4) -0.1052(2) 1. 0 d
  O6     O2-     4 e 0.8194(2) 0.1491(4) -0.1015(2) 1. 0 d
  H1     H1+     4 e 0.101(6) 0.152(10) -0.124(5) 1. 0 d
  H2     H1+     4 e 0.595(6) 0.573(10) -0.098(5) 1. 0 d
  H3     H1+     4 e 0.503(5) 0.137(10) -0.190(5) 1. 0 d
  H4     H1+     4 e -0.029(5) 0.801(10) -0.107(4) 1. 0 d
  H5     H1+     4 e 0.293(6) 0.724(11) -0.196(6) 1. 0 d
  H6     H1+     4 e 0.815(5) 0.160(9) -0.190(5) 1. 0 d
_refine_ls_R_factor_all          0.032

```

ANEXO B – MAPA DE LOCALIZAÇÃO DA AMOSTRAGEM (POÇO 03)