

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE BAUXITAS DE PORTO TROMBETAS, PA.

J.L. Antoniassi¹, L.M. Sant'Agostino¹, L.A. Gobbo², G. Ratti¹, H. Kahn¹

1 – Lab. de Caracterização Tecnológica - Departamento de Minas e Petróleo - Escola Politécnica da USP.

Rua Mello Moraes, 2373. CEP 05508-030. São Paulo-SP.

E-mail: julianalivi@yahoo.com.br, agostino@usp.br, lct@poli.usp.br

2 – PANalytical Brasil. Rua José de Carvalho, 55. CEP 04714-020. São Paulo-SP.

E-mail: luciano.gobbo@panalytical.com.br

RESUMO

São apresentados estudos de determinação da composição mineralógica em bauxitas de Porto Trombetas, PA, visando comparar resultados por separações minerais com apoio de análises químicas, com aqueles obtidos por difração de raios X (DRX) com método de Rietveld, propondo-se a validação desta última metodologia. Preliminarmente, definiram-se os tipos mineralógicos de minérios com recursos de análise grupal por DRX para um conjunto de 60 amostras (*MVSP and High Score Plus software*, respectivamente). As bauxitas analisadas são compostas por gibbsita, caulinita (caulinita e nacrita), óxidos e hidróxidos de ferro (hematita e goethita), anatásio e quartzo, em seqüência decrescente de proporções. A caracterização mineralógica foi realizada em 10 amostras incluindo amostras de pesquisa mineral e da usina de beneficiamento. Foi observada ampla homogeneidade mineralógica nas amostras da usina, as quais contêm gibbsita acima de 84%, refletindo o produto objetivado pela mineradora. A composição mineralógica obtida pelas duas metodologias mostrou-se similar, sendo que as proporções dos minerais maiores constituintes apresentaram elevada correlação linear (R^2 entre 0,930 e 0,978). Por outro lado, verificou-se excelente correlação ($R^2=0,954$) entre conteúdos de gibbsita e de alumina aproveitável e da mineralogia em geral com as análises químicas, que se constituem na ferramenta usual de apoio às operações de lavra e beneficiamento. Análises por DRX-Rietveld revelaram-se adequadas para bauxita, constituindo instrumento ágil e confiável quando empregado de maneira adequada e específica.

PALAVRAS-CHAVE: difração de raios X; análise grupal; Rietveld; bauxita.

ABSTRACT

This project concerned the determination of the mineralogical composition of bauxites from Porto Trombetas, PA, in order to compare the data obtained by mineral separations supported by chemical analysis, as well as by X-ray diffraction with Rietveld refinement, aiming to validate the last methodology. Previously, a definition of mineralogical types was provided by cluster analysis of a 60 samples set, an interesting tool to evaluate a large number of data clustering by chemical and diffraction similarities (*MVSP and High Score Plus software*, respectively). The bauxites analyzed are basically composed by gibbsite, clay minerals (kaolinite and nacrite), iron minerals (hematite e goethite), anatase and quartz, in decreasing proportions. The mineralogical characterization was executed in 10 samples from processing and prospecting samples. A remarkable mineralogical homogeneity was observed in the processing samples, with gibbsite higher than 84%; providing provides the mining target product, with besides homogeneous reveals the ore economical meaning, as gibbsite carry out the bauxite profitable aluminum. The mineralogical composition obtained by the two different methodologies was quite similar, with high linear correlations (R^2 between 0,930 and 0,978) for the major minerals proportions. Also excellent correlation ($R^2 = 0,954$) was observed between %gibbsite and % Al_2O_3 profitable and between general mineralogy and chemical analysis, which are the mining practical supporting tool. XRD-Rietveld analysis was adequate for bauxites, being a fast and reliable tool if applied adequately for each case.

KEY-WORDS: X-ray diffraction; cluster analysis; Rietveld; bauxite.

1. INTRODUÇÃO

O interesse econômico de minério de bauxita depende de sua composição mineralógica, fundamentalmente das proporções de gibbsita contida, que na prática é avaliada por meio de análises químicas ou de análises mineralógicas em estudos mais detalhados.

A determinação da qualidade de minérios de bauxita e seus produtos de beneficiamento é usualmente efetuada através de análises químicas por fluorescência de raios X, para teores totais de Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 e TiO_2 , e por via úmida em métodos especiais para determinação de Al_2O_3 aproveitável e SiO_2 reativa, simulando o comportamento do material frente ao processo Bayer de produção de alumina.

As análises por via úmida envolvem procedimentos trabalhosos e morosos, constituindo-se em tópico crítico no desenvolvimento principalmente da pesquisa mineral, por imprimir um ritmo bastante inferior ao dos trabalhos de campo na avaliação de frentes de lavra e de novos prospectos. Alternativamente, têm sido aplicados cálculos estequiométricos empíricos para, a partir dos teores totais, serem estimados os conteúdos de Al_2O_3 aproveitável e SiO_2 reativa (Feret & Roy, 2001), com base em composições químicas teóricas das espécies minerais e de uma taxa de solubilidade constante nas análises via úmida dos argilominerais associados ao minério. Este método apresenta aceitável confiabilidade para acompanhamento da usina de beneficiamento, onde o material de alimentação da usina tem características controladas, sendo uma mistura (*blendagem*) de diferentes tipos de minérios; entretanto, não tem se mostrado confiável e suficiente na pesquisa de novas áreas e novos materiais com características variadas.

Neste trabalho são apresentados estudos mineralógicos em amostras de bauxita de origem sedimentar, especificamente as de ocorrência em Porto Trombetas, PA (Mineração Rio do Norte S.A. - MRN), visando comparar resultados de composição mineralógica obtidos por diferentes técnicas analíticas. As técnicas aplicadas foram difração de raios X com quantificação através do método de Rietveld e separações minerais com apoio de análises químicas.

O objetivo básico foi o de avaliar a técnica de difração de raios X, com apoio de programas de computação com recursos de análise grupal e de quantificação pelo método de Rietveld, na diferenciação de tipos mineralógicos de minérios e na quantificação das proporções minerais dos mesmos, especificamente em relação ao conteúdo de gibbsita, caulinita, quartzo e óxidos de ferro, buscando-se assim verificar alternativas de substituição do método analítico tradicional atualmente praticado por um método mais ágil, preciso e ambientalmente adequado.

Destaca-se, ainda, que este estudo se insere em um contexto de um projeto mais amplo de avaliação da técnica DRX-Rietveld para a quantificação de bauxita, no qual é desenvolvido um procedimento prévio de validação da técnica, desde que o método se apóia nas características de estrutura cristalina e cristalinidade dos minerais componentes do minério as quais são peculiares em cada depósito mineral (Sant'Agostino *et al.*, 2005).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado neste estudo refere-se a amostras da pesquisa mineral (30 amostras) e a produtos da usina de beneficiamento (30 amostras) da MRN, os quais foram submetidos às etapas de tratamento apresentadas na seqüência.

2.1. Preparação e agrupamento de amostras

A preparação das amostras para análises por DRX compreendeu as atividades a seguir (60 amostras):

- britagem abaixo de 6 mm (8 malhas Tyler), utilizando-se moinho de rolos;
- amostragem em amostrador centrífugo (FRITSCH Rotary Sample Divider – laborette 27);
- pulverização das alíquotas em moinho planetário (FRITSCH Pulverizette 5);
- prensagem em prensa hidráulica com carga de 1,5 t durante 5 s em suportes vazados;
- coleta de difratogramas de raios X das amostras utilizando-se o equipamento MPD PANalytical com radiação $Cu K\alpha$ e detector X'Celetor segundo as condições expostas na Tabela I.

Tabela I - Condições de coleta dos difratogramas

Energia	40 kV e 40 mA	Máscara	10 mm
Faixa de ângulo	3 a 60°	Fenda incidente fixa	1/8"
Passo	0,02°	Tempo de coleta por passo	5"
Rotação (<i>spinner</i>)	1 rps	Tempo total de coleta	2'40"

Na seqüência, foi feita avaliação das amostras a partir do tratamento de dados de análises químicas (totais e específicas) fornecidos pela MRN, utilizando-se programa de análise grupal, *software* MVSP (*Multivariate Statistical Analysis Program, free version 2006*). Paralelamente, esta mesma avaliação foi realizada também a partir de análise grupal dos vários difratogramas coletados mediante a utilização do *software High Score Plus* da PANalytical (*version 2.2*), que dispõe de facilidades tanto para análise grupal como para análises quantitativas pelo método de Rietveld.

Uma vez definidos e avaliados os agrupamentos, foram selecionadas dez (10) amostras para a realização de estudos mineralógicos detalhados, incluindo 7 amostras da pesquisa (amostras P) e 3 da usina de beneficiamento (amostras U), com vistas à determinação da composição mineralógica.

2.2. Estudos mineralógicos nas amostras selecionadas

A estimativa da composição mineralógica das amostras apoiou-se em cálculos estequiométricos e foi desenvolvida com base nas seguintes atividades:

- classificação granulométrica por peneiramento a úmido (0,037 mm ou 400 malhas Tyler) e análise química por fluorescência de raios X nas frações geradas, com dosagem de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 (em pérolas fundidas) e perda ao fogo, efetuadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica da EPUSP – LCT, além de alumina aproveitável e sílica reativa, realizadas nos laboratórios da MRN;
- separações minerais em líquido denso ($d=2,5 \text{ g/cm}^3$) na fração retida em 0,037 mm, seguidas de análise química dos produtos gerados.

2.3. Quantificação por DRX nas amostras selecionadas

A determinação das proporções minerais através de análise por difração de raios X com base no método de Rietveld compreendeu as etapas abaixo:

- identificação das fases cristalinas utilizando-se o recurso *High Score Plus* da PANalytical, *version 2.2*, com banco de dados do ICDD - *International Centre for Diffraction Data* (2003);
- escolha das estruturas cristalinas adequadas a cada fase empregando-se o recurso *High Score Plus PDF4* da PANalytical, versão mais atual com banco de dados de estruturas cristalinas do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) associados aos padrões difratométricos;
- refinamento do difratograma pelo método de Rietveld com a quantificação das fases considerando-se os parâmetros: *background*, *zero shift*, fator de escala, largura à meia altura (W), modelamento de perfis, orientação preferencial, *B overall* e cela unitária.

Cada amostra foi processada de acordo com uma seqüência específica de parâmetros refinados para o melhor acompanhamento dos resultados, juntamente com verificação do valor de GOF (*goodness-of-fit*) e da qualidade dos gráficos obtidos, para aferição da eficiência do refinamento.

2.4. Comparação dos resultados obtidos e validação da técnica DRX-Rietveld

Os resultados obtidos pelos diferentes métodos descritos foram comparados, utilizando-se diagramas binários para verificação da viabilidade/confiabilidade da determinação da composição mineralógica de amostras da pesquisa e da usina de beneficiamento por meio da técnica DRX-Rietveld.

3. RESULTADOS OBTIDOS

3.1. Agrupamento de amostras

Os diagramas binários, expostos na Figura 1 para as amostras da pesquisa, permitiram a visualização das variações de composição química dos agrupamentos formados. Resultados da análise grupal sugeriram de imediato uma ampla variação composicional para estas amostras, definindo seis agrupamentos.

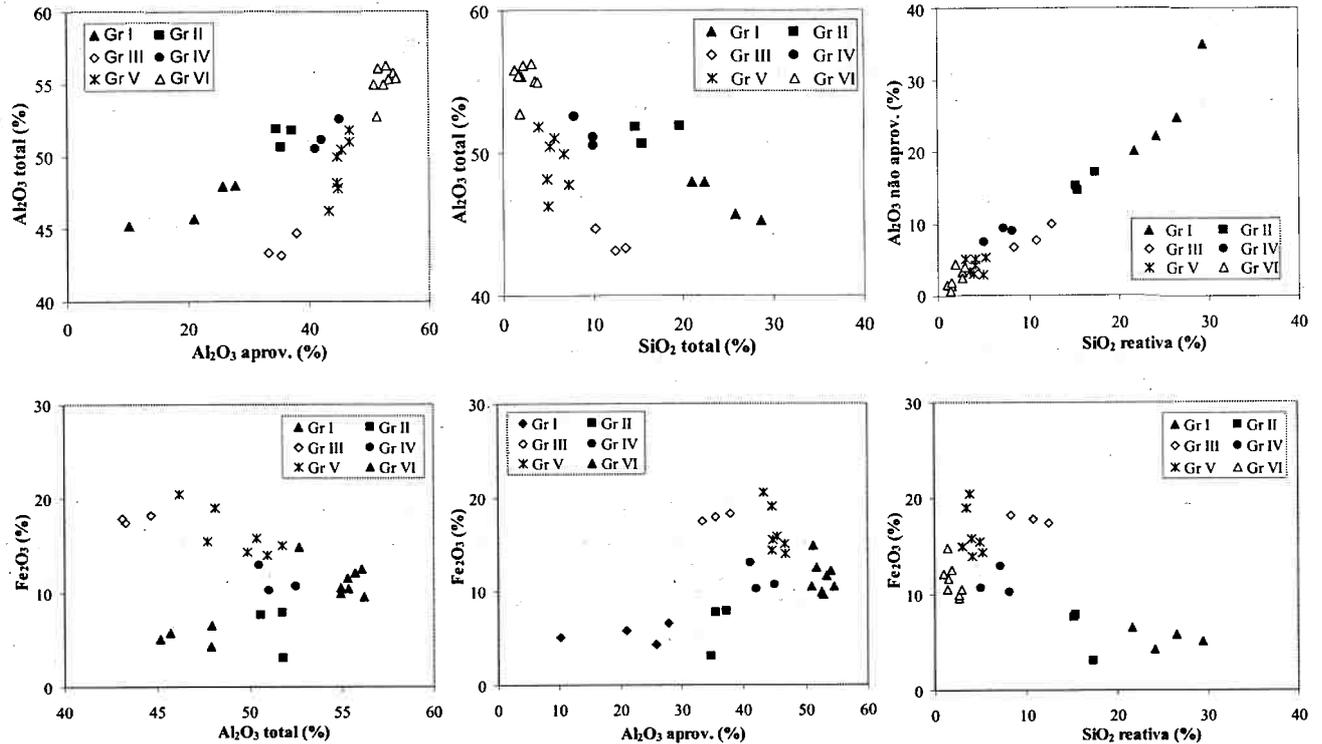


Figura 1 - Diferenciação entre agrupamentos de amostras da pesquisa em função de suas características químicas

As amostras da usina de beneficiamento mostraram-se bastante homogêneas quanto à sua composição química, conforme visualizado nos diagramas binários da Figura 2.

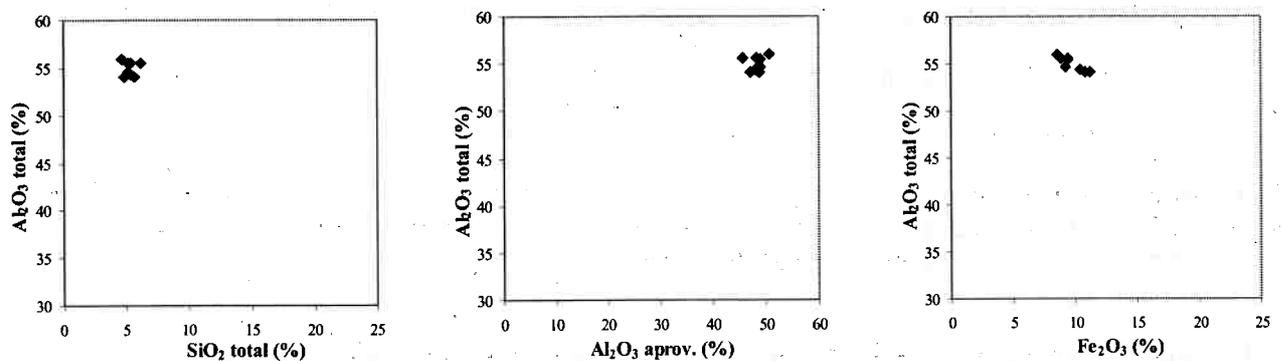


Figura 2 - Diagramas de correlação de teores para produtos do beneficiamento

A análise grupal apoiada nos difratogramas de raios X evidenciou as dissimilaridades das proporções minerais, visto que as amostras, de maneira geral, apresentam a mesma assembléia mineral, com variação apenas nas proporções dos seus constituintes. Os principais minerais identificados foram: gibbsita, caulinita e oxi-hidróxidos de ferro (hematita e goethita) e anatásio.

Os agrupamentos assim definidos foram considerados os de maior relevância para o estudo, desde que seu objetivo básico foi avaliar a aplicabilidade da técnica de difração de raios X na quantificação da mineralogia. Definidos os grupamentos de amostras com base na DRX, efetuou-se, na seqüência, a seleção de 10 das amostras, priorizando a variação do conteúdo dos seus minerais, para a realização dos estudos posteriores.

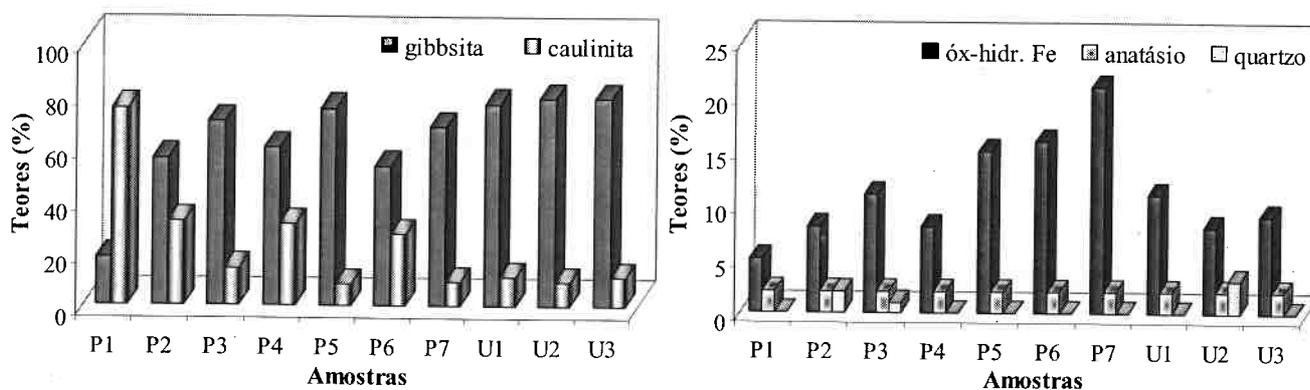
3.2. Estimativa da composição mineral

Os procedimentos de caracterização executados mostraram, de maneira geral, o Al_2O_3 total como o composto de maior teor, variando entre 40,4 e 55,8% nas amostras. Na granulometria concentra-se na fração acima de 0,037 mm (>60% do total contido), fração esta que também mostra a maior parcela da alumina aproveitável.

O teor de SiO_2 total nas amostras é variável. Cálculos de distribuição evidenciaram que a maior parcela deste óxido ocorre na fração abaixo de 0,037 mm, principalmente na forma de SiO_2 reativa.

Os teores de óxido de ferro associam-se preferencialmente ao produto afundado ($d > 2,5 \text{ g/cm}^3$), chegando a 40% deste produto na amostra P2. Os teores de óxido de titânio, mais discretos que os de Fe_2O_3 , também prevalecem no produto afundado da amostra P1, onde atinge 10%.

A composição mineralógica estimada encontra-se na Figura 3. As amostras da pesquisa apresentam conteúdos de gibbsita entre 18 e 75%, caulinita entre 8 e 75% e oxi-hidróxidos de ferro entre 5 e 21%. A variabilidade para os produtos da usina de beneficiamento foi bem menor.



Nota: P1 a P7 referem-se a amostras de pesquisa mineral e U1 a U3 a produtos de beneficiamento.

Figura 3 - Estimativa da composição mineralógica nas amostras selecionadas

3.3. Quantificação por DRX-Rietveld

A proporção das fases minerais obtida pelo método de DRX-Rietveld encontra-se exposta na Tabela II.

Tabela II - Resultado de quantificações minerais por DRX-Rietveld

Amostra	GOF	% Mineral						
		gibbsita	nácrita	caulinita	hematita	goethita	anatásio	quartzo
P1	2,35	26	71	-	1	-	2	< 1
P2	2,21	56	1	39	4	< 1	< 1	-
P3	2,67	76	18	-	2	-	1	< 1
P4	2,12	63	2	30	2	1	2	-
P5	1,53	80	2	7	9	1	2	-
P6	1,48	56	2	34	6	1	1	-
P7	2,29	75	13	-	8	4	1	< 1
U1	1,87	84	-	10	5	< 1	1	-
U2	2,32	87	-	8	4	-	2	-
U3	1,80	85	-	10	4	< 1	1	-

GOF: goodness-of-fit

A gibbsita é o mineral que ocorre em maior porcentagem nas amostras selecionadas, chegando a 87% na amostra U2, com exceção da amostra P1 que apresenta apenas 26% (rica em argilominerais).

A nacrita e a caulinita juntas, argilominerais do grupo da caulinita, constituem significativas porcentagens nas amostras, chegando a 40 e 71% na P2 e P1, respectivamente. Os minerais de ferro, hematita e goethita, também ocorrem em proporções consideráveis, atingindo 12% na amostra P7. O anatásio apresenta-se em pequenas quantidades (< 2%), diferentemente do quartzo que, quando presente, não ultrapassa 1%.

A Figura 4 ilustra um difratograma refinado pelo método de Rietveld, com a identificação das fases componentes e o ajuste entre os perfis observado e calculado.

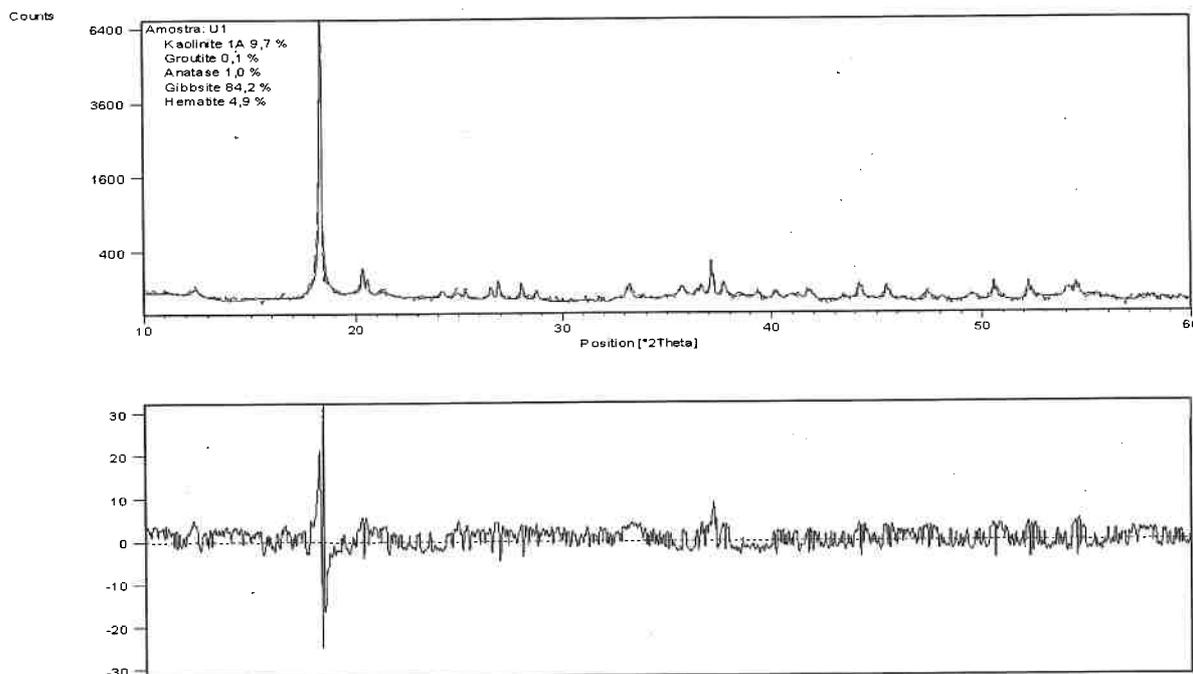


Figura 4 - Exemplo de padrão difratométrico refinado pelo método de Rietveld

4. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS E VALIDAÇÃO DA TÉCNICA

A comparação entre as composições obtidas pelas diferentes metodologias propostas pode ser visualizada na Figura 5.

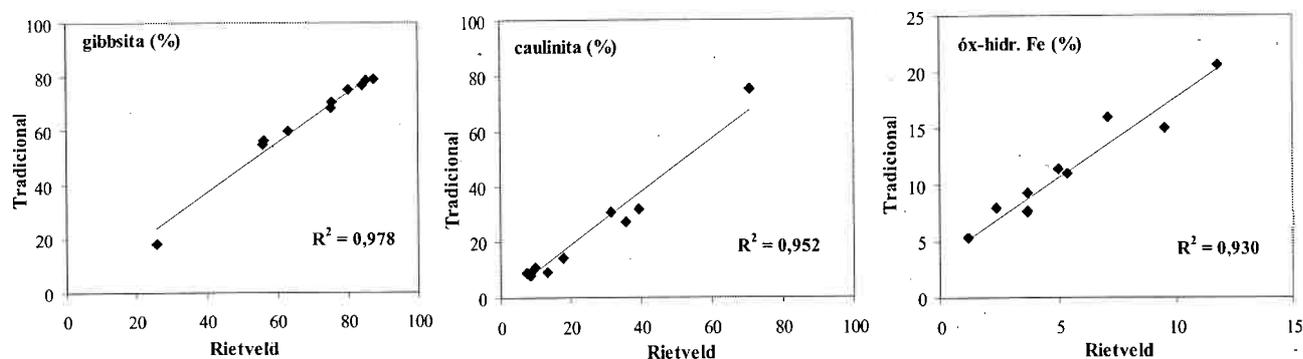
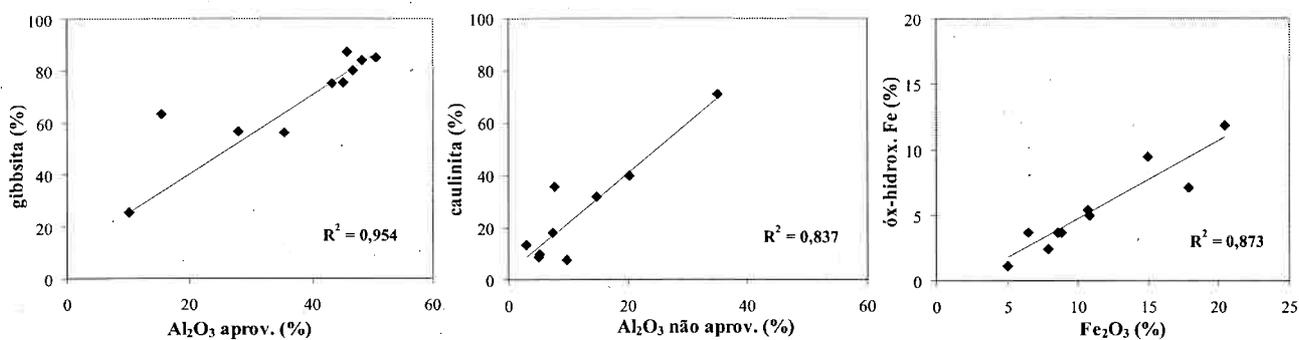


Figura 5 - Comparação entre resultados obtidos por cálculos estequiométricos e DRX-Rietveld

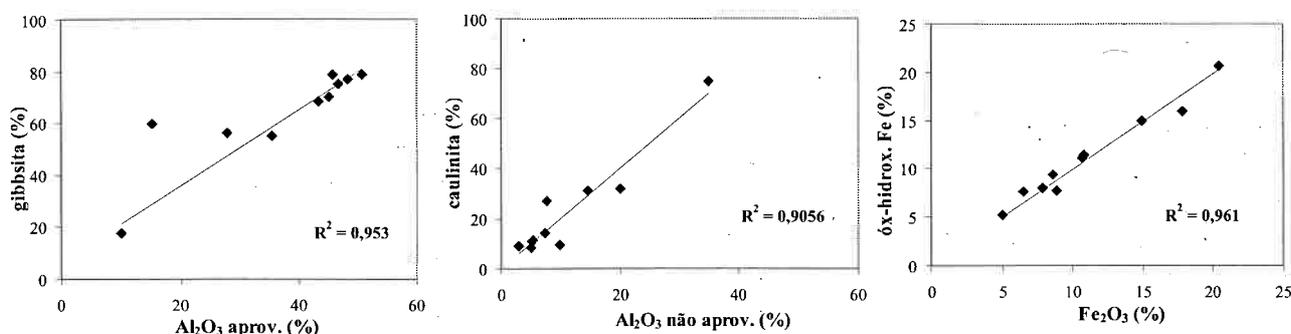
Verificou-se significativa similaridade entre os resultados, conforme os altos valores de correlação linear (R^2) obtidos, o que validou o método de Rietveld testado. Uma pequena divergência observada diz respeito à porcentagem de óxido de ferro presente nas amostras, sendo que praticamente todas elas apresentam maiores proporções a partir dos cálculos estequiométricos (~5%; vide que a reta não passa pelo ponto de origem do gráfico), o que pode ser justificado pela possível presença de ferro contido nas estruturas cristalinas da própria gibbsita e da caulinita/nacrita, ou mesmo pela

presença de fases amorfas, fatos estes não considerados na estimativa tradicional apresentada no item 3.2 (separações minerais e cálculos estequiométricos).

Excelente correlação linear ($R^2=0,954$) foi também observada entre os conteúdos de gibbsita e Al_2O_3 aproveitável, caulinita e alumina não aproveitável e oxi-hidróxidos de ferro e teores de Fe_2O_3 (Figura 6).



Resultados de composição mineralógica por Rietveld



Resultados de composição mineralógica por cálculos estequiométricos

Figura 6 - Correlação entre teores das amostras e análises mineralógicas pelos métodos aplicados no estudo

5. CONCLUSÕES

Foram estudados produtos da usina de beneficiamento e amostras da pesquisa mineral da Mineração Rio do Norte (MRN), em um total de 60. De maneira geral, as amostras de beneficiamento se mostraram bastantes homogêneas química e mineralogicamente, quando comparadas com as da pesquisa mineral. A composição mineralógica é representada por gibbsita, caulinita (caulinita e nacrita), oxi-hidróxidos de ferro (hematita e goethita), anatásio e quartzo, em seqüência decrescente de proporções. Ressalta-se que as quantidades de quartzo são inferiores a 1% em todas as amostras estudadas.

A definição de grupos de amostras, segundo critérios químicos através de análise grupal, mostrou-se viável para execução de avaliações preliminares em grande número de dados, sendo necessário o acompanhamento do operador para discussão e ajuste do modelo de acordo com aplicações específicas. A análise grupal, utilizando padrões difratométricos das 60 amostras e delineada com base nas análises químicas, complementou a definição de grupos. Esta análise propiciou, ainda, uma melhor seleção de amostras representativas das variações dos conteúdos mineralógicos para desenvolvimento dos estudos quantitativos tradicionais e por difratometria de raios X.

A classificação de amostras em agrupamentos semelhantes facilitou a aplicação de uma seqüência específica de etapas de refinamento pelo método de Rietveld, a partir da escolha de um único grupo de estruturas cristalinas condizentes. Este recurso, associado com uma seqüência uniforme de refinamento, possibilitou a realização de análises quantitativas mais precisas.

Os ensaios de separações minerais, aliados a análises químicas, permitiram caracterizar e determinar as proporções das fases minerais constituintes das amostras selecionadas. A técnica DRX-Rietveld se mostrou eficiente e válida para a definição da composição mineralógica quantitativa, exigindo detalhamento e cuidados na seqüência de refinamento para alcançar bons resultados.

A composição mineralógica obtida pelas duas metodologias mostrou-se similar, sendo que as proporções dos minerais maiores constituintes revelaram elevada correlação linear: gibbsita, $R^2 = 0,978$; caulinita, $R^2 = 0,952$ e óxidos de ferro, $R^2 = 0,930$. Conclui-se que as duas técnicas fornecem os mesmos resultados para os maiores constituintes, sendo que, para os menores constituintes, ambas apresentam limitações.

Visto que o controle da operação de mina e usina é tradicionalmente feito com base em análises químicas, procurou-se aferir estes dados com a mineralogia obtida por DRX-Rietveld, como objetivo básico do trabalho. Para a alumina aproveitável *versus* gibbsita, obteve-se correlação linear com $R^2 = 0,954$, sendo que a alumina não aproveitável apresenta uma boa correlação com as proporções de caulinita ($R^2 = 0,837$). Destaca-se a existência de um deslocamento da reta obtida para o Fe_2O_3 , indicando que parte deste óxido pode estar associada também a outras fases minerais além de hematita/goethita.

Análises por DRX-Rietveld foram eficientes para a determinação da composição mineralógica das amostras de bauxita estudadas, fornecendo resultados compatíveis com aqueles obtidos por investigações tradicionais de mineralogia, além de refletirem adequadamente os resultados de análises químicas habituais de controle da MRN.

6. REFERÊNCIAS

Antoniassi, J.L. Caracterização mineralógica em bauxitas de Porto Trombetas, PA. Trabalho de Formatura - Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. 36p, 2006.

Feret, F.R. & Roy, D. Determination of quartz in bauxite by a combined X-ray diffraction and X-ray fluorescence method. Spectrochimica Acta Part B 57, Canadá, p.551-9, 2001.

Sant'Agostino, L.M., Gobbo, L.A. e Brumatti, M. A difração de raios X e método de Rietveld em apoio a estudos de bauxita. Anais do XXI ENTMME - Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Natal, v. 1, p.85-92, 2005.