



Universidade Federal do Pará



Faculdade de Geologia



Instituto de Geociências

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LEONARDO BOIADEIRO AYRES NEGRÃO

REFINAMENTO QUÍMICO-MINERALÓGICO DE PERFIL LATERITO-BAUXÍTICO DE JURUTI-PA, BRASIL

GEOCIÊNCIAS
U F P A

Belém-PA
2014

LEONARDO BOIADEIRO AYRES NEGRÃO

REFINAMENTO QUÍMICO-MINERALÓGICO DE PERFIL LATERITO-BAUXÍTICO DE JURUTI-PA, BRASIL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará (UFPA), como requisito de cumprimento às exigências para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa.

Coorientador: Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann, Uni-Halle, Alemanha.

Belém-PA
2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

N385r Negrão, Leonardo Boiadeiro Ayres, 1992

Refinamento químico-mineralógico de perfil laterito-bauxítico
de Juruti-Pa, Brasil / Leonardo Boiadeiro Ayres Negrão. – 2015

85 f. : il. ; 30 cm

Orientador: Marcondes Lima da Costa

Coorientador: Herbert Pöllmann

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade
Federal do Pará, Instituto de Geociências, Faculdade de Geologia,
Belém, 2015.

1. Bauxita. 2. Rietveld, Método de. 3. Juruti (PA). I. Título.

CDD 22. ed.: 549.53098115

LEONARDO BOIADEIRO AYRES NEGRÃO

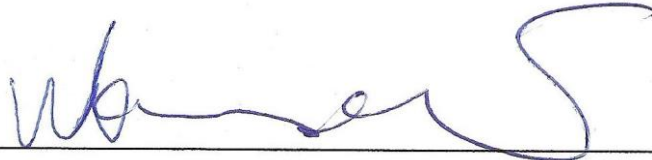
REFINAMENTO QUÍMICO-MINERALÓGICO DE PERFIL LATERITO-BAUXÍTICO DE JURUTI-PA, BRASIL

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Faculdade de Geologia
do Instituto de Geociências da
Universidade Federal do Pará, como
requisito ao cumprimento às
exigências para obtenção do grau de
Bacharel em Geologia.

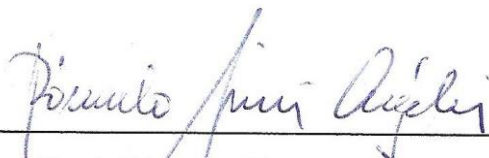
Data de Aprovação: 19/01/15

Conceito: EXCELENTE

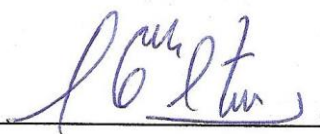
Banca Examinadora:



Prof. Marcondes Lima da Costa - Orientador
Pós-Dr. em Mineralogia e Geoquímica
Universidade Federal do Pará



Prof. Rômulo Simões Angélica - Membro
Pós-Dr. em Geologia e Geoquímica
Universidade Federal do Pará



Prof. Oscar Jesus Choque Fernandez - Membro
Pós-Dr. em Geologia e Geoquímica
Instituto Federal do Pará

AGRADECIMENTOS

A Deus;

À minha família, meu bem mais valioso, em especial aos meus pais Celso e Terezinha e irmãos Alécio e Jaqueline por todo o apoio;

Aos professores Dr. Marcondes Lima da Costa e Dr. Herbert Pöllmann pelas correções, orientação e paciência;

Ao geólogo MSc. Henrique Diniz, à empresa ALCOA e geólogo Otávio Yokoyama pelo material e apoio de campo concedido;

À CAPES, ao CNPq e ao DAAD pela bolsa de estudos concedida através do programa de intercâmbio Ciência sem Fronteiras;

Aos amigos do Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (GMGA) da UFPa, especialmente a Suyanne Flavia Rodrigues, Gisele Marques, Alessandro Leite, Glayce Jolhy, Heliana Pantoja, Maria do Socorro, Fernanda Sobrinho, Patrícia Pinheiro, Deiveson Abreu e Pablo Santos;

Aos amigos do grupo de mineralogia (Mineralogie) da universidade alemã Martin Luther Halle-Wittenberg Universität, pelo acesso aos laboratórios e por todo o suporte oferecido, em especial a Frau Ingrid Henne, Prof. Dr Dorothee Mertmann, Dr. Stefan Stöber, Axel Horn, Anton Niksch, Maurice Pawlik, Katharina Pohler, Diana Becher e Gabriele Kummer;

Ao corpo docente da faculdade de geologia da UFPa pelos conselhos, em especial a Prof. Dra Vânia Barriga, Prof. Dr. Rômulo Angélica e Prof. Dr Vladimir Távora;

A todos os companheiros e amigos de graduação do curso de geologia da UFPa, em especial ao Ailton Brito, Sâmia Vianna, Aline Silva, Mateus Morgado, Flora Feitosa, Arthur Aragão, Bruna Nogueira, Camila Fonseca, Christian Santana, Dante Alex, Dayane Coelho, Edson Batista, Franco Felipe, Nayra Souza, Helder Oliveira, Lucas Baia, Meireanny Gonçalves, Patricia Rodrigues, Paulo Aviz, Quézia Alencar, Rafael Guimarães, Ramon Carvalho, Reinaldo Fontoura, Rômulo Amaral, Vanessa, Adson Pinheiro, Breno Ferreira, Jonathan Silva, Leandro Melo, Thiago e Victor Gonçalves.

“Ter consciência da própria ignorância é o primeiro passo para a sabedoria.”

Albert Einstein

RESUMO

Bauxitas são as principais matérias primas do alumínio e da indústria refratária. O Brasil se destaca atualmente como o quarto maior produtor desse minério, sendo também o país que detém a terceira maior reserva de bauxitas do mundo, onde 97% destas estão concentradas na região Amazônica. O principal problema na extração desses depósitos na região é a grande espessura de sua cobertura, representada por argilas cauliníticas (Argila de Belterra), que podem chegar a mais de 20 metros de espessura. Outro aspecto é a dificuldade e onerosidade para a quantificação química e mineralógica das bauxitas, principalmente quanto ao conteúdo de alumina aproveitável e sílica reativa. Este trabalho avalia a possibilidade de emprego do refinamento de Rietveld para suprir essas deficiências, pois é prático, rápido e de custo reduzido quando comparado às quantificações minerais por métodos tradicionais. Selecionou-se então 17 amostras oriundas de um perfil laterito-bauxítico do platô Capiiranga, na mina de bauxita da empresa ALCOA, em Juruti-PA, que foram palco de estudo geológico, mineralógico e geoquímico por Cruz (2011) e Costa et al. (2014). Após descrição mesoscópica, as amostras selecionadas foram analisadas por difração de raios-x, fluorescência de raios-x e microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado. O perfil laterito-bauxítico e sua cobertura em Juruti compreende a um horizonte mosqueado na base com caulinita, quartzo e hematita; horizonte bauxítico de coloração marrom rosado constituído por gibbsita, tendo goethita, hematita, anatásio e caulinita em menores proporções; crosta ferruginosa marrom avermelhada com hematita e goethita dominantes, além de gibbsita e caulinita; horizonte nodular ferruginoso com matriz argilosa, composto por hematita, goethita, gibbsita e caulinita; horizonte nodular bauxítico com matriz argilosa onde gibbsita passa a ser a fase dominante e; cobertura argilosa constituída por caulinita, em que gibbsita, goethita, anatásio e quartzo estão em menores proporções. A quantificação mineral obtida pelo método de Rietveld é influenciada pela cristalinidade do material, carência de estruturas cristalinas adequadas para o refinamento e conteúdo de material amorfo. O material amorfo parece ser constituído majoritariamente por caulinitas. Os resultados obtidos apresentaram boa reprodutibilidade e os índices GOF e Rwp indicam qualidade de refinamento satisfatória para este tipo de material. Desta forma, o método de Rietveld, apesar de

suas pequenas limitações na quantificação do perfil laterito-bauxítico de Juruti-Pará, mostrou-se promissor para a caracterização e quantificação de bauxitas, devido a sua praticidade e rapidez, fatores determinantes para a descoberta de novas reservas.

Palavras-chave: Bauxita. Juruti. Rietveld.

ABSTRACT

Bauxites are the main raw materials of aluminum and refractory industry. Brazil currently stands as the fourth largest producer of this ore, also being the country that has its third largest reserves, of which 97% are in the Amazon region. The main restriction of the bauxite's mining in Amazon region is the up to 20 m thickness overburden made of yellowish clays (Belterra Clay), besides the difficulty and costly of chemical and mineralogical quantification of bauxites, particularly of available alumina and reactive silica. This paper evaluates the use of the Rietveld refinement to address these deficiencies. For this purpose, 17 samples were selected from a bauxite ore and its clay overburden in Juruti, Brazil, studied previously by Cruz (2011) and published by Costa et al. (2014). After mesoscopic description, the samples were analyzed by X-ray diffraction, x-ray fluorescence and scan electron microscopy. Cluster analysis was used to arrange similar x-ray patterns in order to apply different refinement's strategies for the distinct x-ray patterns types recognized. The bauxite bearing regolith, with 23 m in depth, comprises a mottled horizon at the bottom with kaolinite, quartz and hematite; a bauxitic horizon consisting mainly of gibbsite with goethite, hematite and anatase in minor proportions; an iron crust with dominant hematite and goethite; a horizon with ferruginous nodules and clayey matrix composed by hematite, goethite, gibbsite and kaolinite; a horizon with bauxitic nodules and clayey matrix where gibbsite turns into the dominant phase, and; a clay cover horizon comprising mainly to kaolinite and goethite, with gibbsite, anatase and quartz in minor proportions. The Rietveld refinement was highly influenced by the material crystallinity, by the lack of proper crystallography structures and by amorphous content, with seams to consist mainly in kaolinites. The refinement evaluation was made by the goodness-of-fit, the R factor values, the fitting of the calculated profile and the reproducibility of the method and appear to be satisfactory, proving that the Rietveld method is applicable and, besides its limitations in the mineral quantification of the laterite-bauxitic profile of Juruti-PA, is feasible to characterize and quantify bauxite due to its convenience and speed, crucial to discover new reserves.

Keywords: Bauxite. Juruti. Rietveld.

ZUSAMMENFASSUNG

Bauxit ist der wichtigste Aluminiumrohstoff. Der Aluminiumverbrauch steigt in den letzten Jahren stetig an. Brasilien ist derzeit einer der größten Bauxitproduzenten und es ist auch das Land mit den viertgrößten Bauxitreserven der Welt – diese liegen größtenteils im Amazonasgebiete. Die Hauptprobleme im Abbau des Bauxits im Amazonasgebiet liegen an dem bis zu 20 Meter dicken überlagernden gelblichen Ton (der sogenannte Belterra Tonlage), wobei aber auch eine Schwierigkeit in der Bestimmung von Aluminiumoxid und reaktivem Siliciumdioxid in Bauxiten vorliegt. Diese Arbeit arbeitet mit Hilfe der Rietveld Verfeinerung eine Möglichkeit aus, um diese Probleme entsprechend bearbeiten zu können. Dazu wurden 17 Proben aus einem Bauxitprofil beschrieben, das auch die überlagernde Belterra Tonlage mit beinhaltet. Diese Proben wurden mittels Röntgenanalyse (XRD), Röntgenfluoreszenzanalyse und Rasterelektronenmikroskopie analysiert. Die amorphen Anteile wurden mittels Zumischung bestehend aus 20% Rutil als Standard-Phase quantifiziert. Die Cluster-Analyse wurde verwendet, um ähnliche Röntgendiffraktogramme einzuordnen, um so verschiedene Verfeinerungsstrategien festzustellen. Das Bauxitprofil mit 23 m Tiefe, bestehend aus einem Buntton Horizont, Bauxit Horizont, Eisenkruste, einem Horizont mit Eisenknollen und Tonmatrix, einem Horizont mit Bauxitknollen und Tonmatrix und einem überlagernden Tonhorizont. Die Mineral-Quantifizierung, welche durch die Rietveld Verfeinerung erhalten wurde, ist bei den Phasen Kristalinitäten, bei dem Fehler den geeignet Strukturen und bei dem Amorphous Anteil betroffen, diese letzte scheint zusammengesetzt bei Kaolinit sein. Die Beurteilung der Rietveld Verfeinerung wurde von den *goodness-of-fit*, den *R* Faktorenwerte, den Anpassungen des Profils und der Reproduzierbarkeit der Methode gemacht. Die Gehalte wurden weiterhin mittels Zumischmethode überprüft. Trotz den beschränkte Anwendung den Methode in die Verfeinerung der Laterit-Bauxit Profil im Juruti-PA, die Rietveld Verfeinerungswerte sind gut und die Rietveld-Quantifizierung anwendbar und kann auch für Bauxitexplorationen angewendet werden, da die Geschwindigkeit der Analyse sehr hoch ist und neue Reserven entdeckt werden müssen.

Stichworte: Bauxit. Juruti. Rietveld.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Região onde estão localizados os depósitos bauxíticos de Juruti-PA.....	19
Figura 2 - Tubo de raios-x tradicional visto em um corte longitudinal.....	21
Figura 3 - Representação esquemática da difração de raios-x por um cristal de acordo com a Lei de Bragg.	22
Figura 4 - Dendrograma resultante de uma análise por agrupamento hierárquico. ..	26
Figura 5 - Sequência de cálculos estequiométricos utilizados na quantificação mineral para amostras do perfil laterito-bauxítico.....	32
Figura 6 - Perfil laterito-bauxítico do platô Capiiranga em Juruti, Pará.	34
Figura 7 - Amostra de bauxita do horizonte bauxítico.	36
Figura 8 - Difratoograma de amostra do horizonte bauxítico. Kln: caulinita; Gbs: gibbsita, Ant: anatásio e Hem: hematita.	36
Figura 9 - Aspectos microtexturais da bauxita.....	37
Figura 10 - Crosta ferro-aluminosa de aspecto brechóide.	38
Figura 11 - Nódulos do horizonte nodular bauxítico.	39
Figura 12 - Micromorfologia dos nódulos ferruginosos.....	40
Figura 13 - Difratoograma de amostra do horizonte nodular ferroso.....	40
Figura 14 - Imagens de MEV do horizonte nodular ferruginoso.	42
Figura 15 Nódulo bauxítico mostrando aspecto porcelanado em detalhe.....	43
Figura 16 - Difratoograma de amostra do horizonte nodular bauxítico.....	44
Figura 17 - Imagens de MEV mostrando, em A, B e C: gibbsita mesocristalina subédrica em meio ao plasma formado por gibbsita microcristalina com hematita, goethita e caulinita associadas; D: Textura tipo brechóide formada por plasma gibbsítico marrom com impregnações enegrecidas ferruginosas e, cavidades e fissuras preenchidas por gibbsita mesocristalina, nicóis X.....	45
Figura 18 - A: Amostra da cobertura argilosa de coloração marrom amarelada; B e C: Imagens de MEV da cobertura argilosa exibindo agregados micrométricos constituídos por cristais de caulinita, goethita e anatásio; D: Cristais tabulares nanométricos de caulinita.....	46
Figura 19 - Difratoograma de amostra de cobertura argilosa.	47

Figura 20 - Perfil laterito-bauxítico e suas principais variações químicas.	49
Figura 21 - Dendrograma mostrando os 4 diferentes grupos de difratogramas identificados.	50
Figura 22 - Perfil laterito-bauxítico de Juruti com seus diferentes horizontes associados aos correspondes grupos identificados pela análise de agrupamento. ..	51
Figura 23 - Análise de componentes principais (PCA) obtida a partir do agrupamento dos 17 difratogramas do perfil.	52
Figura 24 - Diferenças entre os difratogramas segundo cada grupo.....	53
Figura 25 - Empilhamento dos 9 difratogramas do grupo 4 (cobertura argilosa), mostrando a elevada similaridade entre eles em termo distância interplanar, intensidade.	53
Figura 26 - Difratograma refinado de amostra do horizonte bauxítico com a respectiva composição mineralógica quantitativa, sem e com a subtração do padrão interno (rutilo).	58
Figura 27 - Difratograma refinado de amostra do horizonte nodular ferruginoso com a respectiva composição mineralógica quantitativa, sem e com a subtração do padrão interno (rutilo).	59
Figura 28 - Difratograma refinado de amostra do capeamento argiloso com a respectiva composição mineralógica quantitativa, sem e com a subtração do padrão interno (rutilo).	60
Figura 29 - Diferenças nos teores das fases minerais quantificadas 3 vezes para uma amostra do horizonte bauxítico.	62
Figura 30 - Diferenças nos teores das fases minerais quantificadas 3 vezes para uma amostra do horizonte nodular ferroso.....	63
Figura 31 - Diferenças nos teores das fases minerais quantificadas 3 vezes para uma amostra do horizonte nodular bauxítico.....	63
Figura 32 - Diferenças nos teores das fases minerais quantificadas 3 vezes para uma amostra da cobertura argilosa.....	64
Figura 33 - Valores de índice de refinamento obtidos para todas as quantificações.	65
Figura 34 - Teores de gibbsita total (amostra e gibbsita sintética) quantificados de acordo com teores de gibbsita sintética adicionada a mistura.	66

Figura 35 - Linearidade entre a substituição de Al por Fe nas goethitas e a variação da distância interplanar d para os reflexos 111, 140, 121 e 130, das amostras do perfil laterito-bauxítico de Juruti.....	68
Figura 36 - Correlação dos teores de Al (mol%) na goethita em amostras do perfil, determinados segundo a metodologia de Thiel (1963) e Schulze (1984).	70
Figura 37 Reflexos d130, d111 e d140 da goethita exibindo picos mal definidos	71
Figura 38 - Cristalinidade das caulinitas ao longo do perfil.	74
Figura 39 - Picos (002) de amostras do horizonte bauxítico mostrando duas gerações de gibbsita identificadas.	77
Figura 40 - Distribuição dos minerais ao longo do perfil, quantificados pelo método de Rietveld e por estequiometria química.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Configuração instrumental para a coleta de difratogramas.	31
Tabela 2 - Composição Química do perfil laterito-bauxítico e respectiva cobertura. .	47
Tabela 3 - Estratégias de refinamento aplicadas ao Horizonte nodular bauxítico.	55
Tabela 4 - Estratégias de refinamento aplicadas ao Horizonte bauxítico.	56
Tabela 5 - Estratégias de refinamento aplicadas ao Horizonte nodular ferruginoso .	56
Tabela 6 - Estratégias de refinamento aplicadas a Cobertura Argilosa.	57
Tabela 7 - Composição mineralógica ao longo do perfil obtida pelo refinamento Rietveld (normalizada, ou seja após subtração do padrão interno).	61
Tabela 8 - Comparação entre os valores obtidos por estequiometria (E) e por Rietveld (R) e somatória (S).	67
Tabela 9 - Teores de Al (%mol) das goethitas, calculados segundo Thiel (1963) e Schulze (1984).	69
Tabela 10 - Teores de Al (%mol) das hematitas ao longo do perfil, calculados segundo Stanjek e Schwertmann (1992).	72

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
1.1	APRESENTAÇÃO.....	16
1.2	JUSTIFICATIVA	16
1.3	OBJETIVO	17
1.4	LOCALIZAÇÃO	17
2.	ASPECTOS GEOLÓGICOS	18
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E O MÉTODO DE RIETVELD.....	21
3.2	TÉCNICAS COMPLEMENTARES	24
3.2.1	Análises químicas por FRX.....	24
3.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	25
3.2.3	Análise por agrupamento.....	25
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1.	MATERIAIS.....	28
4.2.	MÉTODOS E EQUIPAMENTOS	29
4.2.1.	Microscopia ótica em lâminas delgadas.....	29
4.2.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	30
4.2.3.	Difração de Raios-X (DRX).....	30
4.2.4.	Cálculos Estequiométricos.....	31
4.2.5.	Análise por agrupamento.....	32
4.2.6.	Estruturação do perfil laterito-bauxítico e sua cobertura argilosa em Juruti-PA.....	33
5.	RESULTADOS.....	35
5.1	MORFOLOGIA E MINERALOGIA DOS HORIZONTES.....	35
5.1.1	Horizonte Mosqueado.....	35
5.1.2	Horizonte Bauxítico.....	35

5.1.3	Crosta Ferruginosa.....	37
5.1.4	Horizonte nodular ferruginoso.....	38
5.1.5	Horizonte nodular bauxítico.....	43
5.1.6	Cobertura argilosa.....	45
5.2	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	47
5.3	ANÁLISE POR AGRUPAMENTO	49
5.4	APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD	54
5.4.1	Estratégias de refinamento.....	54
5.4.2	Quantificação das fases minerais pelo método de Rietveld.....	57
5.4.3	Qualidade do Refinamento aplicado e reprodutibilidade	62
5.5	QUANTIFICAÇÃO MINERAL POR ESTEQUIOMETRIA	66
5.6	DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE Al^{+3} NAS GOETHITAS	67
5.7	DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE Al^{+3} NAS HEMATITAS	71
5.8	GRAU DE ORDENAMENTO ESTRUTURAL DAS CAULINITAS	72
6	DISCUSSÕES	75
7	CONCLUSÕES	79
	REFERÊNCIAS	82

1. INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

Bauxitas são rochas aluminosas formadas por processos de lateritização e constituem a principal matéria prima do alumínio e de produtos refratários. O Brasil é atualmente o quarto maior produtor de bauxitas (ABAL, 2014) sendo que 97% dessas reservas estão concentradas na região amazônica, em sua maior parte sobre rochas silíciclasticas (LUCAS; MELFI, 1997). Tais reservas configuram depósitos importantes, alguns em exploração, como os de Trombetas, Juruti e Paragominas e outros em fase de pesquisa como em Rondon do Pará. A bauxita da região amazônica encontra-se comumente sob espessas camadas de argilas caulínicas, correspondentes as Argilas de Belterra descritas por Sombroek (1966, Apud. KOTSCHOUBEY, 2005), que podem ultrapassar 20 metros de espessura.

Um dos principais problemas encontrados na exploração de bauxitas na região Amazônica têm sido a identificação e avaliação de depósitos, que situam-se majoritariamente sob a cobertura argilosa. Outra dificuldade diz respeito à onerosidade nas determinações químicas a partir de métodos químicos tradicionais aplicados à bauxita, principalmente na determinação do conteúdo de alumina aproveitável e sílica reativa, cruciais na caracterização de reservas economicamente viáveis. Tais métodos são relativamente lentos, requerem grandes quantidades de reagentes químicos, além de espaço e mão de obra consideráveis (FERET, 2013).

1.2 JUSTIFICATIVA

A quantificação mineralógica e química de bauxitas é de extrema importância tanto no controle de qualidade do minério, como à sua exploração mineral. Uma alternativa para o controle de qualidade das bauxitas tem sido o uso da difração de raios-x na tentativa de quantificar sua mineralogia através do método de refinamento proposto por Rietveld (RIETVELD, 1969).

O método de Rietveld tem sido considerado uma técnica prática, rápida e de menor custo quando comparado às quantificações minerais por métodos

tradicionais. Este consiste em um ajuste matemático do padrão difratométrico de amostras medido experimentalmente com padrões teóricos e calculados a partir de informações cristalográficas (YOUNG, 1995).

Embora atualmente esta técnica já tenha larga aplicação na indústria, principalmente na quantificação de misturas de fases de cimentos e outros produtos industriais, seu emprego nas bauxitas e outros materiais de origem laterítica ainda é restrito.

1.3 OBJETIVO

O presente trabalho avalia a aplicabilidade do método de Rietveld na quantificação mineral de amostras de um perfil laterito-bauxítico e sua respectiva cobertura argilosa em Juruti-PA, assim como aborda os aspectos químicos e mineralógicos do perfil para um melhor entendimento do comportamento das fases minerais ao longo do perfil e sua cobertura argilosa e da sua influência frente aos resultados obtidos através do refinamento Rietveld.

1.4 LOCALIZAÇÃO

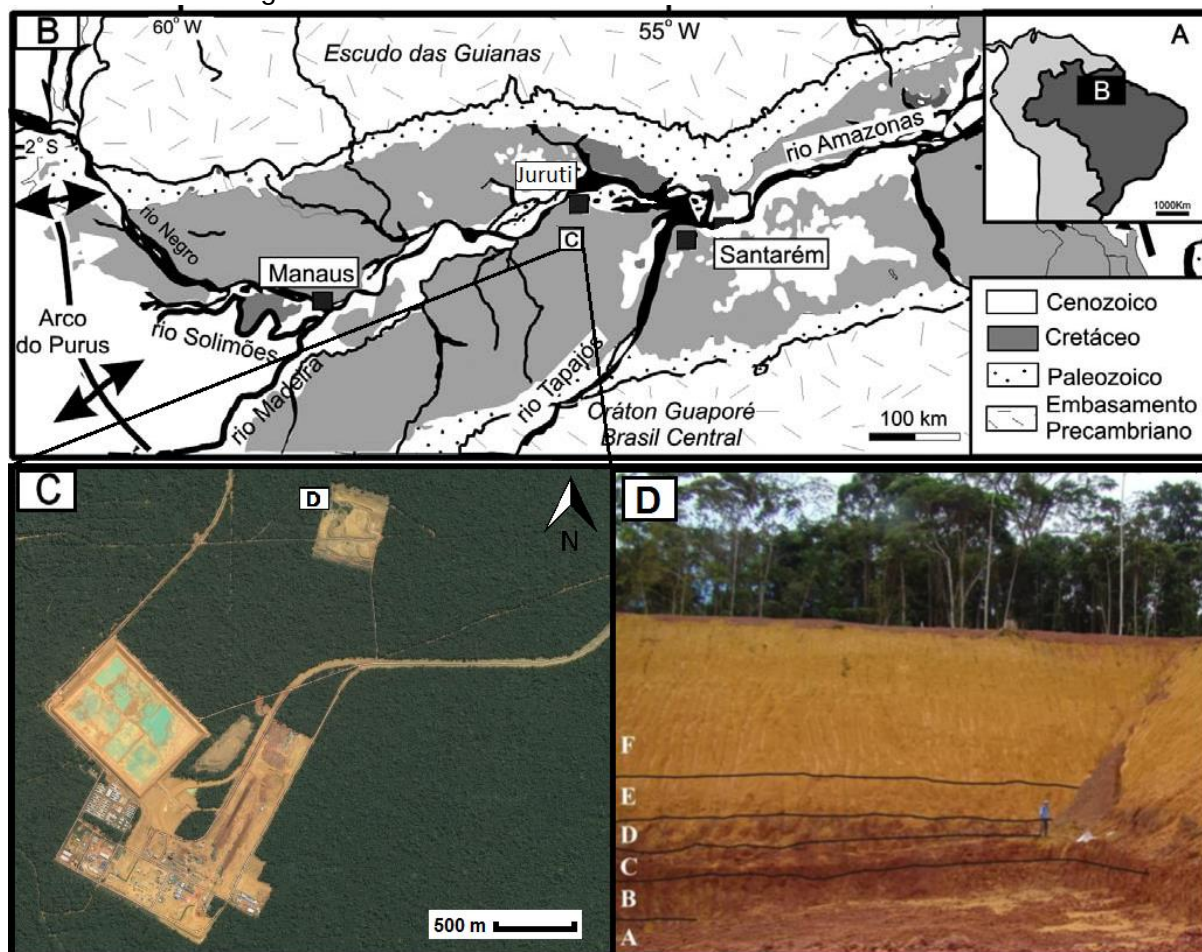
A cidade de Juruti se localiza no baixo Amazonas, na porção noroeste do estado do Pará, a cerca de 200 km a oeste de Santarém-PA as margens do rio Amazonas. O perfil laterito-bauxítico de Juruti aqui estudado é parte de uma trincheira no platô Capiiranga, junto a mina (Figura 1) explorada pela empresa ALCOA.

2. ASPECTOS GEOLÓGICOS

Localizados na Bacia do Amazonas, os depósitos bauxíticos de Juruti representam grandes reservas reconhecidas primeiramente nos anos 60, que começaram a ser exploradas no início de 2010 pela mineradora ALCOA, iniciando assim a terceira mina de bauxita na Amazônia brasileira (COSTA et al., 2014). A bacia do Amazonas possui uma área de cerca de 500.000Km² e até 5.000m de espessura (SILVA et al., 2003). É preenchida predominantemente por rochas siliciclásticas essencialmente Paleozoicas, intrudidas no Mesozoico por diques e soleiras de diabásio (MENDES et al. 2012). A bacia encontra-se em uma depressão entre o Escudo da Guiana a norte e o Escudo brasileiro (ou Cráton Guaporé) a sul (PUTZER, 1984), delimitada pelo Arco Purus a oeste e pelo Arco Gurupá a leste (SILVA et al., 2003), Figura 1.

Formações lateríticas complexas se formaram durante o Paleógeno, a partir de diversas rochas contidas na bacia do Amazonas. Tais formações lateríticas envolvem bauxitas, caulins, fosfatos de alumínio, silicatos e hidróxidos de níquel, bem como de manganês e ferro (COSTA, 1991).

Figura 1 - Região onde estão localizados os depósitos bauxíticos de Juruti-PA. B: Aspectos geológicos da Bacia do Amazonas; C: Mina de bauxita da ALCOA em Juruti; D: Trincheira no platô Capiranga com diferentes horizontes do perfil laterito-bauxítico e cobertura argilosa.



Fonte: Modificado de Mendes et al. (2012), Google maps (2014) e Cruz (2011).

As formações bauxíticas de Juruti se desenvolveram a partir das rochas sedimentares da formação Alter-do-Chão (Cretáceo) (COSTA et al., 2014), que representam a deposição de uma das sequencias continentais que encerra a sedimentação da Bacia do Amazonas (SILVA, et al., 2003). Esta unidade é composta por camadas alternadas de argilitos e arenitos argilosos, de origem continental, constituídos principalmente de caulinita, quartzo, feldspatos e illita, além de óxidos de ferro e titânio (LUCAS; MELFI, 1997), depositados em planícies desertas e rios entrelaçados (MENDES et al., 2012).

As bauxitas de Juruti, assim como a maioria dos perfis lateríticos da Amazônia, se formaram no Paleoceno-Eoceno com uma nova fase de bauxitização no Mioceno, sendo esta responsável pela formação da cobertura argilosa amarelada

(Argila de Belterra) entre cerca 6 e 10 Ma atrás (COSTA et al. 2014). Essa segunda fase de bauxitização foi também observada em outras regiões, como na província bauxitífera de Paragominas por Kotschoubey et al. (2005). Tais fases compreendem ao terceiro (55 Ma), quarto (48 Ma) e quinto (35 Ma) eventos de lateritização/bauxitização citados por Retallak (2010). Costa et al. (2014) propõem ainda uma terceira fase de bauxitização incompleta para o perfil estudado em Juruti, que teria formado nódulos bauxíticos na cobertura argilosa durante o Mioceno superior. Os platôs da região, que se destacam na planície regional com elevações suaves de 100 a 170 m, teriam então se estabelecido mais tarde, no Plioceno, sob condições semiáridas (COSTA et. al., 2014).

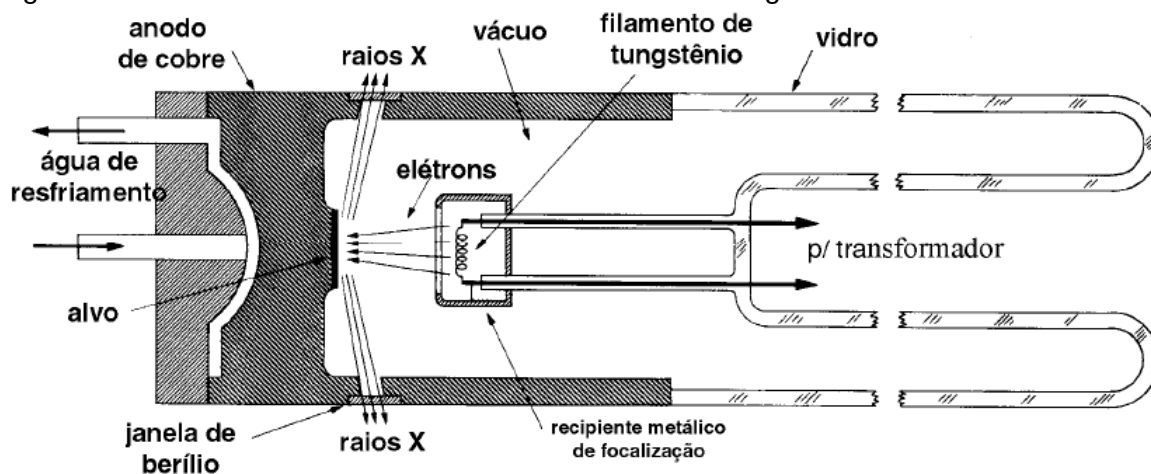
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E O MÉTODO DE RIETVELD

A aplicação técnica da difração de raios-x tem seu início em 1912 com a descoberta por Max von Laue de que estruturas cristalinas podem ser reveladas através da difração de raios-x. Utilizada inicialmente apenas para a determinação de estruturas cristalinas, a técnica atualmente é aplicada na resolução de diversos problemas, como, por exemplo, relacionados à medida de tensões e análises químicas, equilíbrio de fases, medidas do tamanho de cristalitos e determinação da orientação preferencial de cristais e agregados cristalinos (CULLITY; STOCK, 2001).

A técnica baseia-se na difração, por planos cristalinos, de ondas eletromagnéticas com energias entre 100 eV e 10 MeV e comprimentos de onda entre 10 e 10^{-3} nm. Tais ondas eletromagnéticas (raios-x) são produzidas por tubos de raios-x (Figura 2), onde a aplicação de altas voltagens proporciona o bombardeamento de um ânodo (Cu, Fe, Co ou Cr) por elétrons com altas velocidades provenientes de um cátodo, normalmente representado por um filamento de tungstênio (W). Tais elétrons são rapidamente desacelerados nesta colisão com o ânodo, resultando na geração de diversos raios-x com diferentes comprimentos de onda (WASEDA et al., 2011).

Figura 2 - Tubo de raios-x tradicional visto em um corte longitudinal.



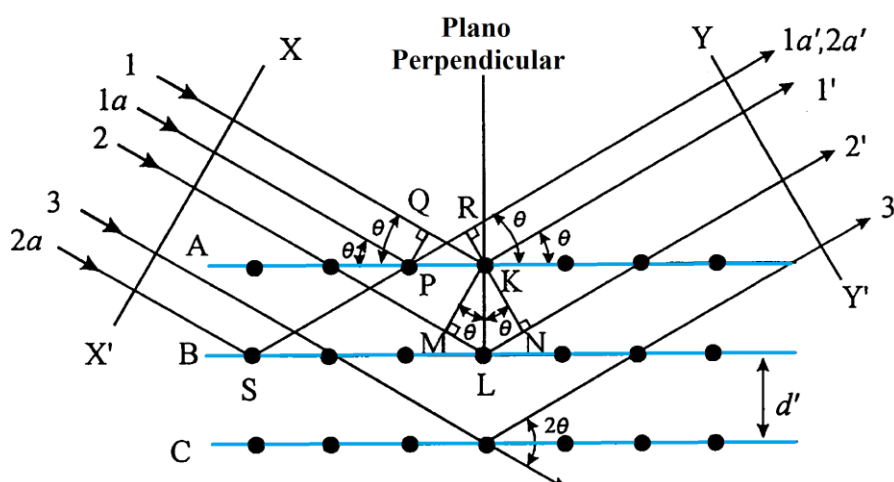
Fonte: Antoniassi (2010); Cullity e Stock (2001).

Em condições de espalhamento coerente, os fótons de raios-x emitidos se chocam com os elétrons da matéria, sendo então reemitidos com a mesma energia, porém, em uma trajetória diferente. Se a matéria for representada por átomos arranjados sistematicamente, como em estruturas cristalinas, essa reemissão dos raios-x pode ocorrer como uma interferência construtiva, periódica, de modo que o fenômeno de difração de raios-x é observado em vários ângulos de incidência do feixe. Para tanto, as direções de espalhamento do feixe de raios-x devem obedecer a Lei de Bragg, expressa pela Equação 1 (ANTONIIASSI, 2010; WASEDA et al., 2011):

$$2d\sin\theta = n\lambda \text{ (Equação 1)}$$

Onde n é um inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre planos atômicos (hkl) do cristal, e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado. Dessa maneira, existe uma dependência entre o ângulo de incidência e a intensidade refletida (Figura 3), fazendo com que tais intensidades sejam distintas para diversos planos cristalinos (WASEDA et al. 2011).

Figura 3 - Representação esquemática da difração de raios-x por um cristal de acordo com a Lei de Bragg.



Fonte: Modificado de Waseda et al. (2011).

Para a medida da difração de raios-x pelo material analisado são utilizados equipamentos chamados difratômetros com análises pelo método do pó ou com câmaras de monocristais acopladas. Cullity e Stock (2001) e Waseda et al. (2011)

discutem mais detalhadamente a técnica da difração de raios-x assim como fatores interferentes na intensidade, posição e perfil dos picos de um difratograma.

O método de Rietveld como análise quantitativa de fases minerais por difração de raios-x

Desenvolvido e apresentado primeiramente em 1966 pelo físico holandês Hugo M. Rietveld, o método era inicialmente utilizado para o refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados difratométricos de nêutrons (RIETVELD, 1969).

Este método de quantificação mineralógica consiste em um ajuste matemático do padrão difratométrico medido experimentalmente com padrões teóricos medidos e calculados a partir de informações cristalográficas. Tal ajuste é realizado pela soma dos mínimos quadrados das diferenças entre as intensidades de difração das fases minerais calculadas e as intensidades de difração das fases minerais observadas, segundo a Equação 2 (YOUNG, 1995):

$$S_y = \sum_i w_i (y_{obs.} - y_{calc.})^2 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde,

$w_i = 1/\sqrt{y_{obs.}}$, é a função peso;

$y_{obs.}$ é a intensidade observada no i-ésimo passo;

$y_{calc.}$ é a intensidade calculada no i-ésimo passo.

A quantidade observada $y_{obs.}$ se refere a aquela obtida pela coleta de dados no difratômetro, enquanto intensidade calculada $y_{calc.}$ é fornecida através da Equação 3 (YOUNG, 1995):

$$y_{calc} = S_R \sum_p S_p Ab \sum_K |F(hkl)|^2 \Phi(2\Theta_i - 2\Theta_k) A_s L_k P_k + y_{bi} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde,

S_R é o fator de rugosidade superficial;

S_p é o fator escala para determinada fase p;

Ab é o fator de absorção;

$F(hkl)$ é o fator estrutura da reflexão de Bragg;

$\Phi(2\Theta_i - 2\Theta_k)$ é a função do perfil que aproxima os efeitos das características instrumentais e da amostra;

As é a função de assimetria do perfil;

L_k representa os valores de Lorentz, polarização e multiplicidade;

P_k é função da orientação preferencial;

y_{bi} é a contribuição da radiação de fundo.

Com o avanço de técnicas computacionais, o método de Rietveld foi expandido nos anos setenta para o uso em difrações de raios-x, utilizando o método do pó, e, hoje em dia possui larga aplicação (RIETVELD, 2001). McCusker et al. (1999) elaboraram um guia sobre o uso do refinamento Rietveld com foco em dados coletados utilizando difração de raios-x, onde discutem a contribuição e interferência na coleta de dados, contribuição do *background*, funções de forma do pico, refinamento de parâmetros do perfil, refinamento de parâmetros estruturais, uso de restrições geométricas, interpretação dos índices de refinamentos e alguns problemas comuns e suas possíveis soluções.

3.2 TÉCNICAS COMPLEMENTARES

3.2.1 Análises químicas – Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX)

A espectroscopia de fluorescência de raios-x (FRX) constitui um método elementar amplamente utilizado para identificação de elementos químicos.

Segundo Antoniassi (2010), esta técnica consiste em excitar uma determinada substância por meio de um feixe de raio-x, produzido em um tubo sob alta voltagem, e resultando na produção de uma radiação secundária (fluorescente),

características dos elementos químicos presentes na amostra. A detecção e análise desse espectro possibilitam a identificação e quantificação dos elementos contidos na amostra analisada.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica da MEV consiste na “varredura” por linhas sucessivas, ponto a ponto, da superfície de uma amostra utilizando um feixe de elétrons de pequeno diâmetro (DEDAVID et al., 2007). A interação entre o feixe incidente de elétrons e amostra excita sua superfície, fazendo com que esta emita alguns elétrons, raios-x característicos e catodoluminescência, que são captados por diferentes detectores situados dentro da câmara de amostras.

A emissão de elétrons secundários próximos à superfície da amostra permite a produção de uma imagem com características tridimensionais, possibilitando a visualização de texturas e morfologias da superfície da amostra. Enquanto que, a captura de raios-x permite simultaneamente a identificação e quantificação de vários elementos químicos (DEDAVID et al., 2007).

3.2.3 Análise por agrupamento

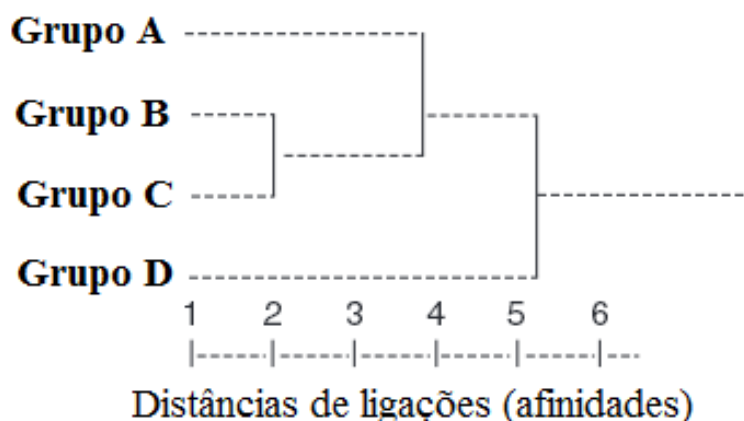
A análise por agrupamento é uma importante ferramenta para redução de dados analíticos, criando subgrupos mais manejáveis que os piores dados individuais. Estes grupos são formados examinando o conjunto total das inter-relações entre suas variáveis, de modo que o grau de semelhança entre objetos é mais elevado quando pertencem aos mesmos grupos e menores quando pertencem a grupos diferentes. Na análise por agrupamento, não há conhecimento prévio sobre quais elementos pertencem a quais grupos (BURNS; BURNS, 2009).

Na prática, as análises por agrupamento são divididas em mais de 100 agrupamentos, que consistem em modelos de cluster definidos de acordo com algoritmos e critérios matemáticos, formando agrupamento de categorias (ANTONIASSI, 2010). A mais utilizada é a Análise Hierárquica de Agrupamentos, que começa com cada caso como um grupo separado e em seguida combina os

grupos sequencialmente, reduzindo o número de grupos em cada etapa até restar apenas um (BURNS; BURNS, 2009).

O resultado de um agrupamento hierárquico é um conjunto de clusters (grupos) conectados, organizados como uma árvore, denominado dendrograma (Figura 4). Onde os clusters estão ligados de acordo com os níveis crescentes de desigualdade, de modo que as distâncias com ligações mais curtas entre os grupos significam afinidades mais elevadas, enquanto as ligações mais longas significam menores afinidades entre os diferentes grupos.

Figura 4 - Dendrograma resultante de uma análise por agrupamento hierárquico.



Fonte: Modificado de Burns e Burns (2009).

A análise de agrupamento tem sido utilizada como uma importante ferramenta adicional para classificar a associação de diversas amostras geológicas de acordo com suas semelhanças. A técnica simplifica a análise individual de um montante de amostras, o que economiza tempo e eventualmente custos.

A análise por agrupamento com dados de difração de raios-x

Geralmente aplicada no tratamento e classificação de dados químicos, a análise de agrupamento também pode ser aplicada para padrões de difração de raios-x (DRX). Como a técnica de DRX tem sido amplamente utilizada e consiste em uma técnica de avaliação mineralógica rápida, a análise de agrupamentos de difratogramas pode ser utilizada para fornecer informações valiosas no controle e

processo na indústria de mineração (ANTONIASSI, 2010). O *software* X'Pert High Score Plus da PANalytical conta com a ferramenta de análise de cluster, em que uma ampla quantidade de padrões de difração de raios-x pode ser processada sem o conhecimento prévio da assembleia mineral. Tais métodos de agrupamento podem considerar tanto a posição do pico como a intensidade dos picos difratados.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

O material analisado consiste em amostras provenientes de um perfil laterito-bauxítico localizado no platô Capiranga, da mina de bauxita, explorada pela mineradora ALCOA em Juruti-Pará, Brasil. As dezessete amostras analisadas foram coletas em campo e organizadas previamente em um perfil pelo Professor Dr. Marcondes Lima da Costa e o geólogo MsC. Gilberto Cruz com o apoio do geólogo Otávio Yokoyama.

A descrição macroscópica das amostras foi realizada com apoio de lupa de bolso (aumento de 20x). Porções representativas de aproximadamente 20g de cada amostra foram separadas para análises realizadas nos laboratórios de mineralogia da Universidade Martin-Luther-Halle-Wittenberg, na Alemanha.

O material utilizado como fase cristalina padrão na determinação do material amorfo foi rutilo sintético da marca KRONOS[®] 2900, produzido pela empresa KRONOS TITAN GmbH em Leverkusen, Alemanha. Aproximadamente 0,4 g desse material foram misturados a cada amostra com vistas a perfazer 20% dos teores da mesma.

A escolha das estruturas cristalinas a serem utilizadas no refinamento foi realizada no software HighScore Plus 3.0.5 durante a caracterização das fases minerais. Tais estruturas foram obtidas a partir do banco de dados da *FIZ Karlsruhe* (2014), com acesso disponibilizado pela CAPES. Os respectivos códigos ICSD dessas estruturas são:

- Anatásio, código ICSD: 63711. Howard, C.J.; Sabine, T.M.; Dickson, F. (1991): **Structural and thermal parameters for rutile and anatase**. Acta Crystallographica, Section B: Structural Science 47, p462-p468.
- Gibbsita, código ICSD: 27698. Saalfeld, H. (1961): **Strukturen des Hydrargillits und der Zwischenstufen beim Entwaessern**. Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Abhandlungen (Band-Nr) 95, p1-p87.
- Hematita, código ICSD: 82137. Sadykov, V.A.; Isupova, L.A.; Tsybulya, S.V.; Cherepanova, S.V.; Litvak, G.S.; Burgina, E.B.; Kustova, G.N.; Kolomiichuk,

V.N.; Ivanov, V.P.; Paukshtis, E.A.; Golovin, A.V.; Avvakumov, E.G (1996): **Effect of mechanical activation on the real structure and reactivity of iron (III) oxide with corundum-type structure**. Journal of Solid State Chemistry 123, p191-p202.

- Goethita, código ICSD: 71810. Hazemann, J.L.; Berar, J.F.; Manceau, A. (1991): **Rietveld studies of the aluminium-iron substitution in synthetic goethite**. Materials Science Forum 79, p821-p826.

- Rutilo, código ICSD: 63710. Howard, C.J.; Sabine, T.M.; Dickson, F. (1991): **Structural and thermal parameters for rutile and anatase**. Acta Crystallographica, Section B: Structural Science 47, p462-p468.

- Caulinita, código ICSD: 68697. Smrcok, L.; Gyepesova, D.; Chmielova, M. (1990): **New X-ray Rietveld refinement of kaolinite from Keokuk, Iowa**. Crystal Research and Technology 25, (1) p105-p110.

- Dickita, código ICSD: 34347. Newnham, R.E. (1961): **A refinement of the Dickite structure and some remarks on polymorphism in kaolin minerals**. Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society 32, p683-p704.

- Dickita 2M, código ICSD: 16653. Newnham, R.E.; Brindley, G.W. (1956): **The crystal structure of dickite**. Acta Crystallographica (1956) 9, p759-p764.

- Quartzo, código ICSD: 16331. d'Amour, H.; Denner, W.; Schulz, H. (1979): **Structure determination of alpha-quartz up to 68*10exp8 Pa**. Acta Crystallographica B 35, p550-p555.

- Halloysita, código ICSD: 26716. Mehmel, M. (1977): **Ueber die Struktur von Halloysit und Metahalloysit**. Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie 90, p35-p43.

4.2. MÉTODOS E EQUIPAMENTOS

4.2.1. Microscopia ótica em lâminas delgadas

Foi utilizada para observar o padrão textural e mineralógico, assim como para caracterizar o plasma, os nódulos, as concreções e a matriz do material. Para isto, lâminas delgadas de amostras representativas de cada horizonte foram

confeccionadas pelo Laboratório de Laminação (LAM) do Instituto de Geociências (IG) da Universidade Federal do Pará. As lâminas foram descritas com auxílio de microscópio ótico de luz polarizada da marca Zeiss, modelo *AXIOLAB POL* e fotografadas com câmera digital modelo *Canon A460*, ambos locados no Laboratório de Gemologia do IG-UFPa.

4.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Amostras selecionadas do perfil laterito-bauxítico e da cobertura argilosa foram analisadas por MEV-EDS visando caracterizar a micromorfologia dos cristais de argila e outros minerais associados, como goethita, anatásio, gibbsita e quartzo.

Para tanto, as análises de amostras dos horizontes bauxítico, nodular ferruginoso e nodular bauxítico foram realizadas no Instituto de Geociências da Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, em um microscópio eletrônico de varredura modelo *JSM 6300* da marca JEOL. Já a análise de amostra da cobertura argilosa foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LABMEV), do PPGG do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará, com o microscópio eletrônico de varredura modelo *LEO-1430*.

4.2.3. Difração de Raios-X (DRX)

Para as análises de difração de raios-x as amostras foram pulverizadas manualmente em grau de ágata e prensadas utilizando a metodologia *back-loading*, com vistas a reduzir o efeito de orientação preferencial dos minerais. O aparelho utilizado nesta medição foi um difratômetro X'Pert Pro MPD (PW 3040/60) PANalytical, locado no laboratório de mineralogia da Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Os difratogramas foram tratados com o *software* HighScore Plus 3.0.5. O equipamento foi utilizado com as configurações mostradas na Tabela 1, para as análises quantitativas (quantificação mineralógica pelo método de Rietveld):

Tabela 1- Configuração instrumental para a coleta de difratogramas.

	Quantificação mineralógica
Radiação	Cu K α
Filtro Kβ	Ni
Voltagem x Corrente do tubo	45kV x 40mA
Faixa angular ($^{\circ}2\theta$)	5 $^{\circ}$ - 70,007 $^{\circ}$
Passo angular ($^{\circ}2\theta$)	0,01 $^{\circ}$
Tempo de coleta por passo	20 segundos
Tempo total de coleta	20 minutos
Rotação (<i>spinner</i>)	2 segundos
Fenda Soller	0,004 Rad
Fenda de divergência	1/2 $^{\circ}$ - Fixa
Fenda de espalhamento	1 $^{\circ}$ - Fixa
Máscara	10 mm

Fonte: Elaborado pelo autor.

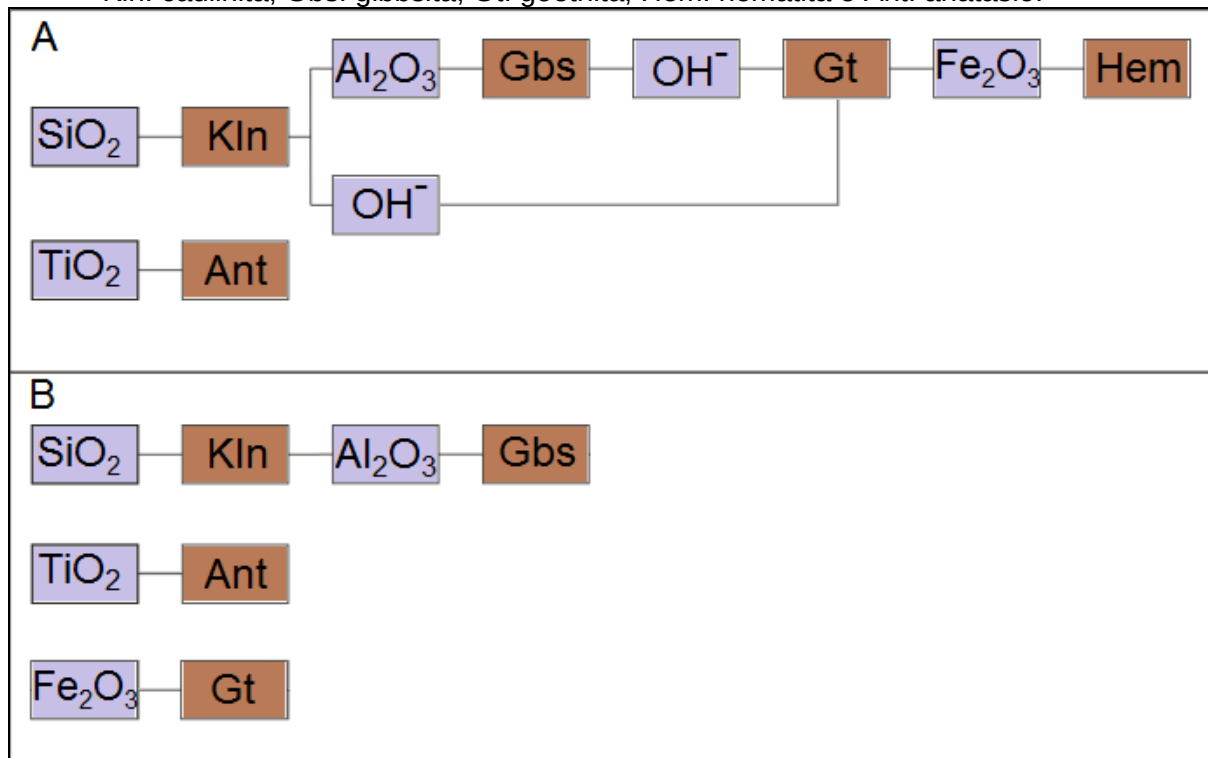
O uso da difração de raios-x visou ainda a caracterização de ordem-desordem das caulinitas ao longo do perfil utilizando lâminas orientadas. As análises de lâminas orientadas foram realizadas no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM), localizado na Universidade Federal do Pará.

4.2.4. Cálculos Estequiométricos

As análises químicas realizadas por Fluorescência de Raios-x (FRX) na Universidade de Halle foram empregadas para a caracterização química das amostras e, com isso determinar o conteúdo mineralógico dessas por estequiometria. Para as análises por fluorescência de raios-x foi utilizado um espectrômetro de raios-x da marca SIEMENS, modelo SRS3000.

A quantificação química por estequiometria foi realizada segundo o fluxograma a seguir (Figura 5), utilizando a composição química teórica dos minerais identificados por difração de raios-x em cada amostra.

Figura 5 - Sequência de cálculos estequiométricos utilizados na quantificação mineral para amostras do perfil laterito-bauxítico (A) e para amostras da cobertura argilosa (B). Kln: caulinita, Gbs: gibbsita, Gt: goethita, Hem: hematita e Ant: anatásio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A composição química teórica considerada para os minerais foi a seguinte:

- Caulinita: 39,5% Al₂O₃, 46,55% SiO₂, 13,96% H₂O;
- Gibbsita: 65,36% Al₂O₃, 34,64% H₂O;
- Goethita: 89,86% Fe₂O₃, 10,14% H₂O;
- Hematita: 100% Fe₂O₃;
- Anatásio: 100% TiO₂.

4.2.5. Análise por agrupamento

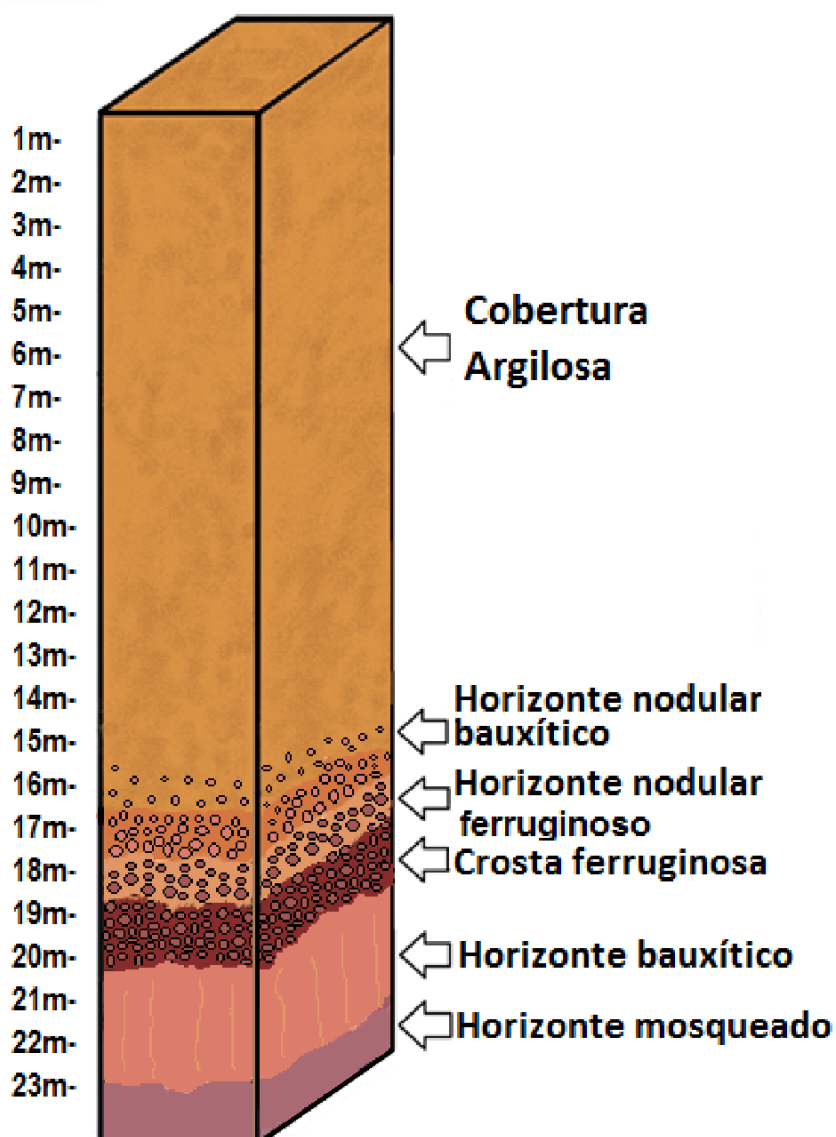
As análises de agrupamento a partir dos dados dos difratogramas foram feitas considerando-se o perfil, a posição e a intensidade dos picos difratados, que são relacionados à variabilidade mineralógica das amostras. Os parâmetros definidos para essas análises estão descritos abaixo:

- Fonte de dados: Perfil + Picos
- Tipo de Comparação: Posição + Intensidade
- Intensidade: 85%
- Medida de distância: Euclidiana
- Método de *Linkage*: *Average Linkage*
- Método de cut-off: Manual
- Real *cut-off*: 57

4.2.6. Estruturação do perfil laterito-bauxítico e sua cobertura argilosa em Juruti-PA

O perfil estudado compreende aproximadamente 23 metros de espessura e é composto, da base para o topo, por: horizonte mosqueado, horizonte bauxítico, crosta ferruginosa, horizonte nodular ferruginoso, horizonte nodular bauxítico e cobertura argilosa (Figura 6). Cruz (2011) observou que o perfil varia na espessura de seus horizontes ao longo de platô Capiiranga. Sua descrição detalhada foi aqui realizada com base na descrição macroscópica e microscópica das amostras disponíveis, caracterização mineralógica dessas obtidas por DRX, micromorfologia obtida por MEV e em feições observadas em campo por Cruz (2011) e posteriormente publicados por Costa et al. (2014). A descrição dos horizontes mosqueado e da crosta ferruginosa são inteiramente compiladas a partir dos dados de Cruz (2011) e Costa et al. (2014), já que não foram obtidas amostras destes horizontes.

Figura 6 - Perfil laterito-bauxítico do platô Capiranga em Juruti, Pará.



Fonte: Modificado de Cruz (2011).

5. RESULTADOS

5.1 MORFOLOGIA E MINERALOGIA DOS HORIZONTES

A seguir estão apresentados os aspectos macro e micro morfológicos de cada horizonte, assim como sua mineralogia.

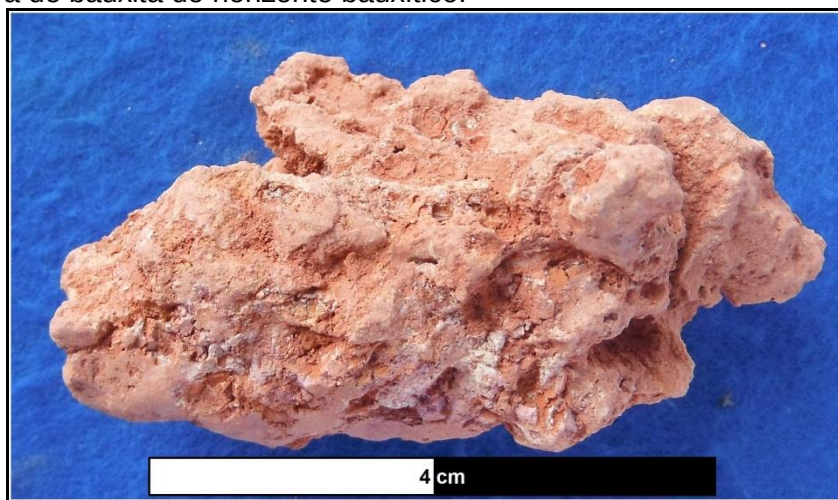
5.1.1 Horizonte Mosqueado

O horizonte mosqueado apresenta espessura de aproximadamente 0,5 metros (CRUZ, 2011). Possui aspecto silte-argiloso com cores variegadas, sendo predominantemente lilás e apresentando colorações esbranquiçadas e amareladas. O horizonte é composto por gibbsita, caulinita e hematita. Nódulos alongados de até 4 cm são comuns e formados essencialmente por gibbsita e hematita.

5.1.2 Horizonte Bauxítico

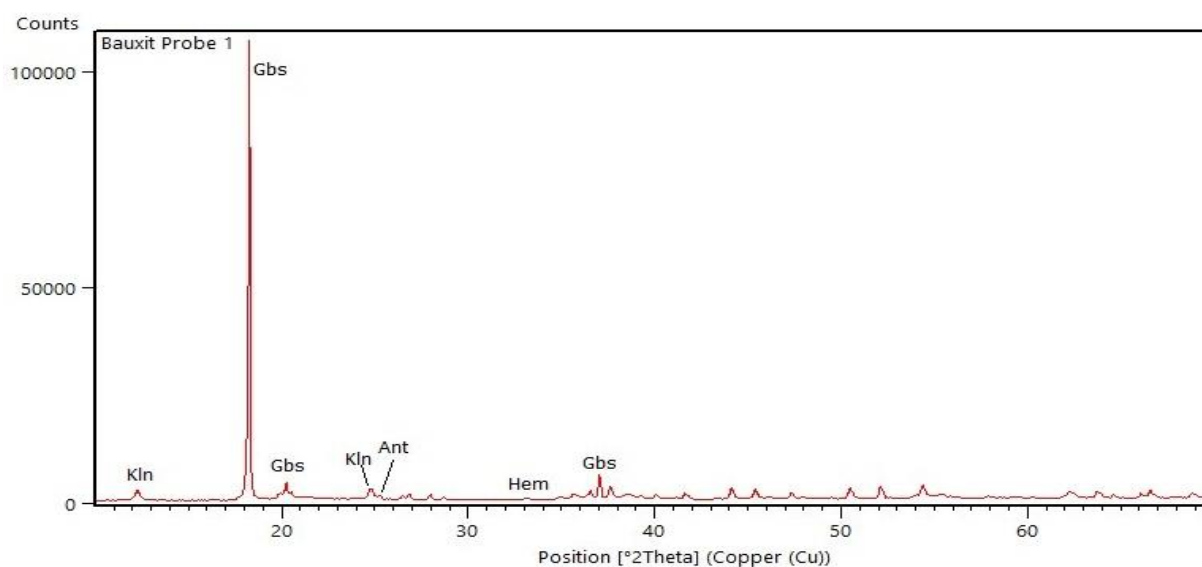
Com 1,5 m de espessura, o horizonte bauxítico pode apresentar forma colunar a escala de afloramento e tem contato gradativo com o horizonte mosqueado abaixo e a crosta ferruginosa acima (CRUZ, 2011). A bauxita apresenta coloração variegada marrom rosada com tons ocres, lilás e esbranquiçados (Figura 7), com aspecto untuoso, também sendo cavernosa e porosa. É composta principalmente por gibbsita, ocorrendo também caulinita, hematita e anatásio em menores proporções (Figura 8). Costa et al. (2014) identificaram porções ricas em goethita de coloração mais escura ocre-esverdeada, com morfologia e distribuição espacial indicativas de terem se formado por perfurações de raízes.

Figura 7 - Amostra de bauxita do horizonte bauxítico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 8 - Difratoograma de amostra do horizonte bauxítico. Kln: caulinita; Gbs: gibbsita, Ant: anatásio e Hem: hematita.



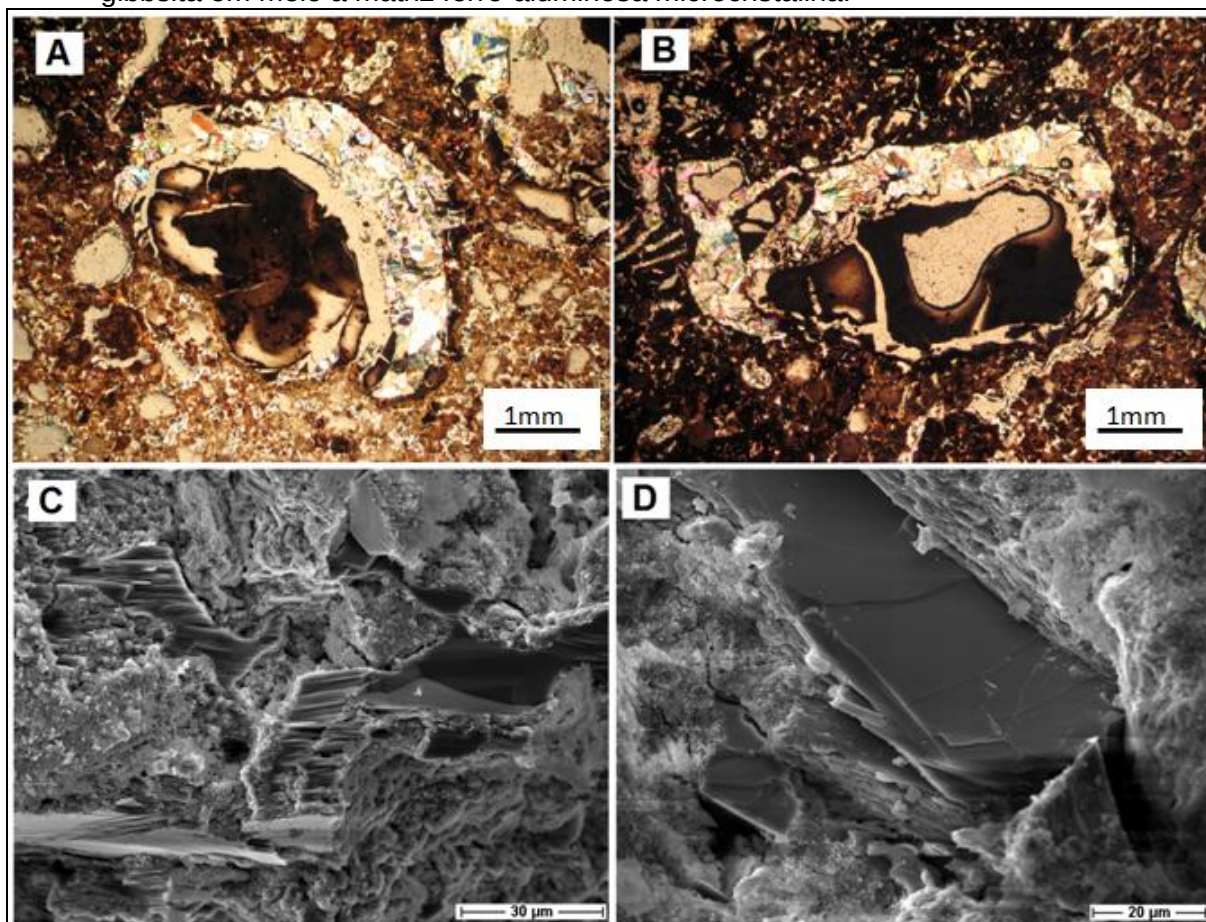
Fonte: Elaborado pelo autor.

Microscopicamente são observados poros de dissolução preenchidos por gibbsita cristalina além de fissuras preenchidas por esse mineral, formando o aspecto cavernoso das bauxitas. Pisólitos ferruginosos marrons enegrecidos, constituídos principalmente por hematita, ocorrem parcialmente dispersos em meio a matriz (Figura 9-A e 9-B).

A gibbsita é mesocristalina lamelar, ocorrendo em meio a matriz porosa composta principalmente por gibbsita microcristalina e caulinita (Figura 9-C e 9-D).

Menos comum, a gibbsita mesocristalina ocorre também em meio a estruturas cavernosas.

Figura 9 - Aspectos microtexturais da bauxita. A e B: Matriz ferro-aluminosa porosa de dissolução preenchidas por meso e micro cristais de gibbsita, ao centro oólitos ferruginosos hematíticos parcialmente dissolvidos e envoltos por córtex de gibbsita, nicóis X; C: Gibbsita mesocristalina exibindo aspecto folheado; D: Cristal tabular de gibbsita em meio a matriz ferro-aluminosa microcristalina.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.3 Crosta Ferruginosa

A crosta ferruginosa apresenta aspecto brechóide e de textura *pele de onça* (COSTA et al., 2014), composta principalmente por gibbsita e hematita, onde concreções ferruginosas, oólitos e nódulos avermelhados milimétricos arredondados e subangulares, ocorrem em meio a matriz endurecida rosada rica em gibbsita (Figura 10), Cruz (2011). Os nódulos, concreções e oólitos são compostos

predominantemente por hematita, com gibbsita, goethita, caulinita e quartzo ocorrendo como acessórios, além de anatásio nanocristalino (COSTA et al., 2014).

Figura 10 - Crosta ferro-aluminosa de aspecto brechóide.



Fonte: Cruz (2011).

5.1.4 Horizonte nodular ferruginoso

Com cerca de 1 m de espessura e passagem gradativa para o sobreposto horizonte nodular bauxítico, o horizonte nodular ferruginoso é composto por nódulos ferruginosos de cerca de 5 cm na base desse horizonte enquanto no topo, são menores (CRUZ, 2011). Tais nódulos possuem coloração marrom avermelhado escura e externamente são envolvidos por material argiloso amarelado proveniente da desintegração da matriz endurecida da crosta ferruginosa (Figura 11) (COSTA et al., 2014).

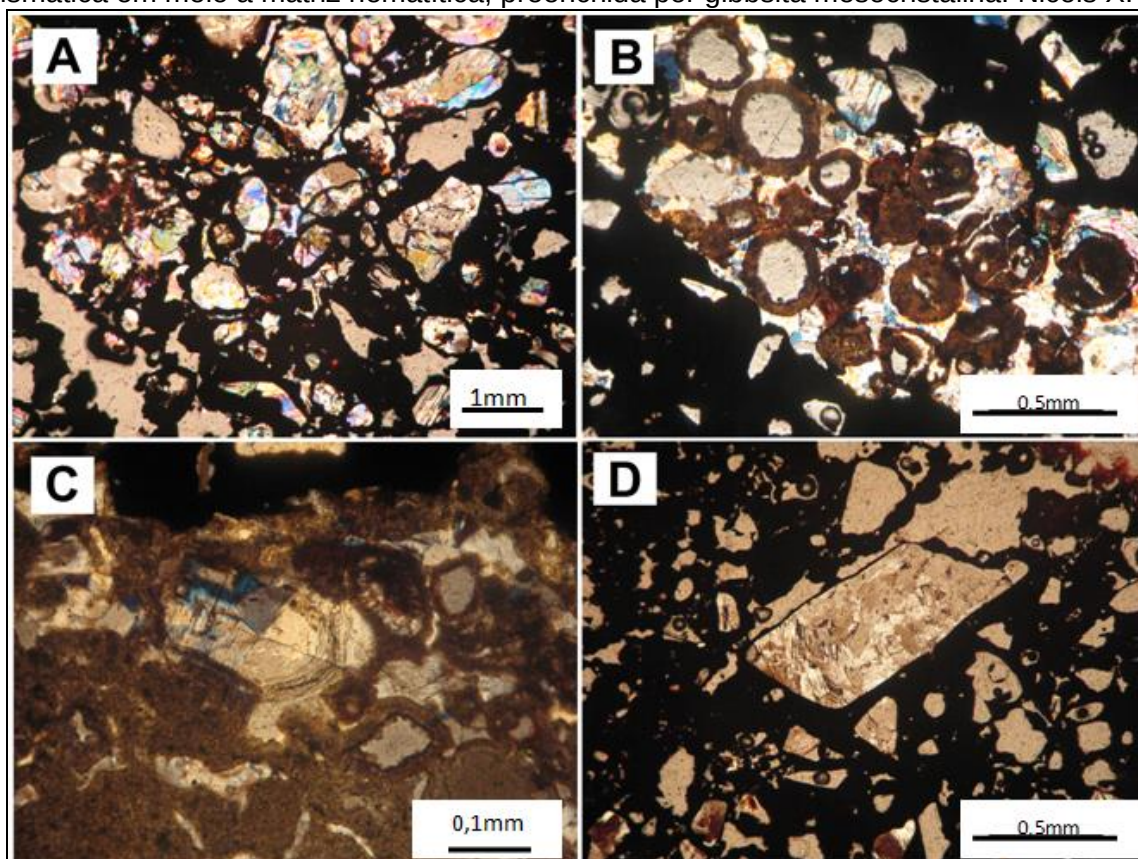
Figura 11 - Nódulos do horizonte nodular bauxítico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

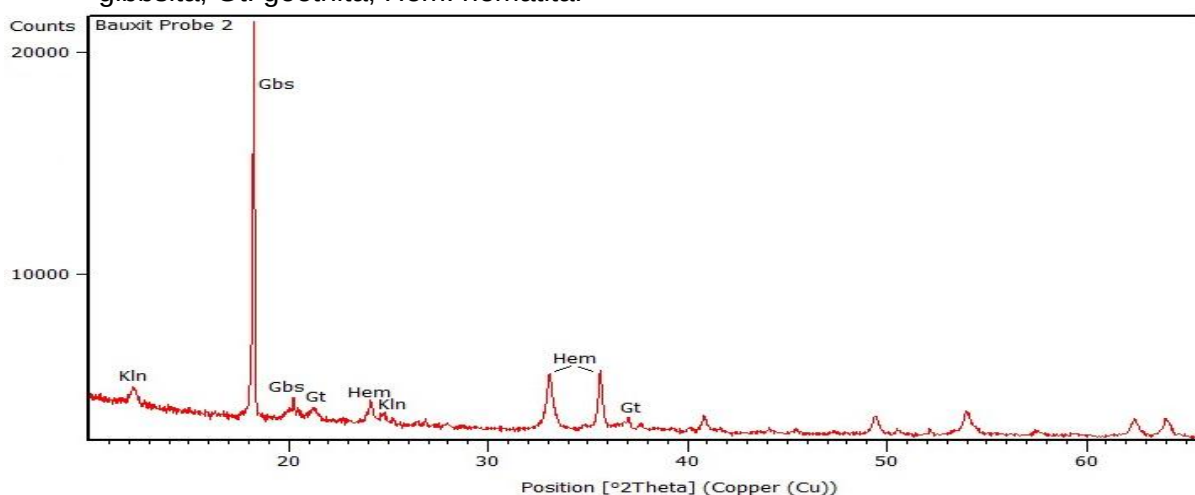
Internamente esses nódulos se revelam endurecidos, cavernosos e apresentam microcristais preenchendo parcialmente os poros da textura cavernosa de coloração avermelhada (Figura 11 e 12). Os nódulos possuem formas arredondadas predominantes com 5 cm de diâmetro, podendo ser também irregulares, principalmente quando envoltos pela matriz argilosa. Gibbsita e hematita ocorrem como fases minerais dominantes tanto na matriz microcristalina como em cristais mais desenvolvidos, preenchendo total ou parcialmente os poros de dissolução (Figura 12), enquanto goethita, caulinita e anatásio ocorrem em menores proporções, fazendo parte da matriz e sendo os principais constituintes do material argiloso que envolve os nódulos. Poros de dissolução maiores exibem ainda córtex hematítico-goethíticos com núcleo completamente degradado, preenchidos posteriormente por meso gibbsita (Figura 12-B).

Figura 12 - Micromorfologia dos nódulos ferruginosos. A: Cavidades de dissolução preenchidas por gibbsita mesocristalina em meio a matriz negra constituída por hematita; B: Cavityde de dissolução preenchida por oólitos substituídos internamente por gibbsita mesocristalina e envoltos por córtex residual de goethita amarronzada. C: Restos de cimento alumino-ferruginoso com gibbsita mesocristalina preenchendo vazios de dissolução, e em contato com matriz hematítica negra (acima) dos nódulos ferruginosos. D: Cavityde prismática em meio a matriz hematítica, preenchida por gibbsita mesocristalina. Nicóis X.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 13 - Difratoograma de amostra do horizonte nodular ferruginoso. Kln: caulinita; Gbs: gibbsita, Gt: goethita, Hem: hematita.

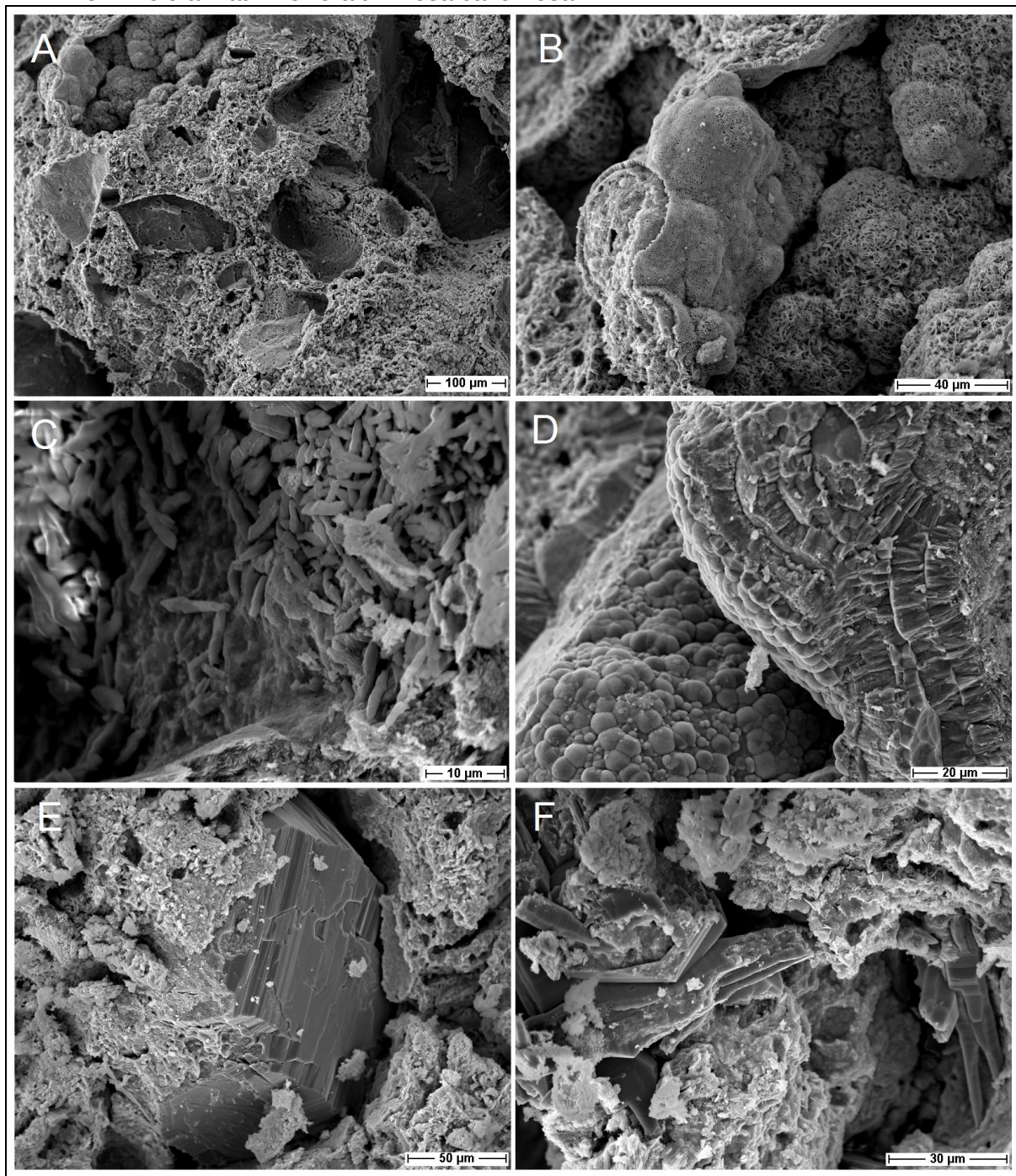


Fonte: Elaborado pelo autor.

A textura cavernosa apresenta cavidades subangulares vazias ou ocupadas por aglomerados esféricos de hematita ou cristais de gibbsita (Figura 13). As cavidades (ou poros) são comumente resultado da dissolução de minerais instáveis sob condições intempéricas, como por exemplo, da dissolução de quartzo, como observado por Kotschoubey et al. (2005) e Cruz (2011). A gibbsita encontrada nesses poros é predominante mesocristalina e apresenta diversas formas como tabulares, intercrescidas e subédricas. Feições arredondadas e levemente esféricas são formadas por aglomerados de cristais tabulares de hematita e também ocorrem preenchendo poros em meio a matriz alumino-ferruginosa (Figura 14).

Costa et al. (2014) observaram ainda, entre este horizonte e a crosta ferruginosa, uma zona descontínua de aproximadamente 20cm formada por grãos de quartzo leitosos e hialinos, quebradiços e corroídos, cimentados por goethita e possuindo relação com condutos interpretados como formados por raízes.

Figura 14 - Imagens de MEV do horizonte nodular ferruginoso. A: aspecto cavernoso das amostras com marcas de dissolução de cristais; B: detalhe mostrando agregados esféricos de hematita; C: gibbsita microcristalina preenchendo vazios em meio a matriz; D: detalhe dos agregados sub-esféricos de hematita, E: gibbsita macrocristalina subédrica preenchendo vazio; F: mesocristais subédricos de gibbsita em meio a matriz ferro-aluminosa cavernosa.

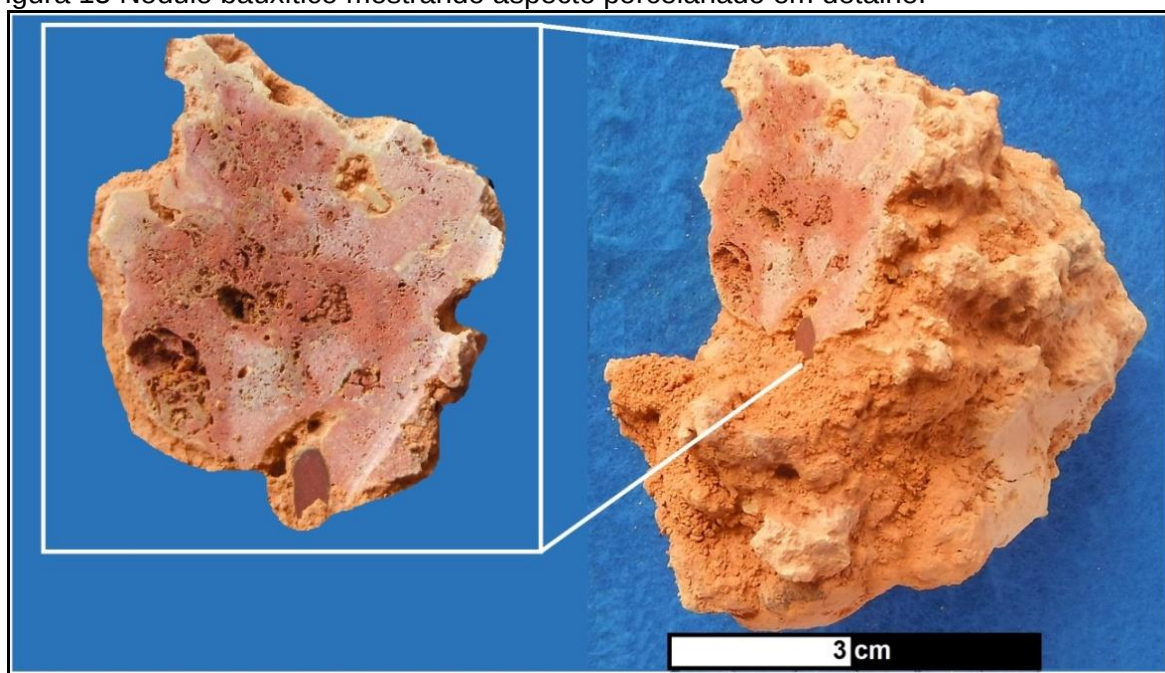


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.5 Horizonte nodular bauxítico

Costa et al. (2014) observaram que este horizonte tem características tanto do perfil laterítico inferior como da cobertura sobrejacente. O horizonte nodular bauxítico tem espessura variada, chegando a exceder 1,5 m de espessura e está em contato abrupto a gradual com a cobertura argilosa. Este horizonte consiste em uma matriz argilosa amarelada envolvendo nódulos bauxíticos maiores na base (até 7 cm de diâmetro) e menores em direção ao topo deste horizonte. Os nódulos são subarredondados e com formas alongadas, possuem coloração marrom amarelada com tons avermelhados e pontuações ocres e esbranquiçadas (Figura 15).

Figura 15 Nódulo bauxítico mostrando aspecto porcelanado em detalhe.



Fonte: Elaborado pelo autor.

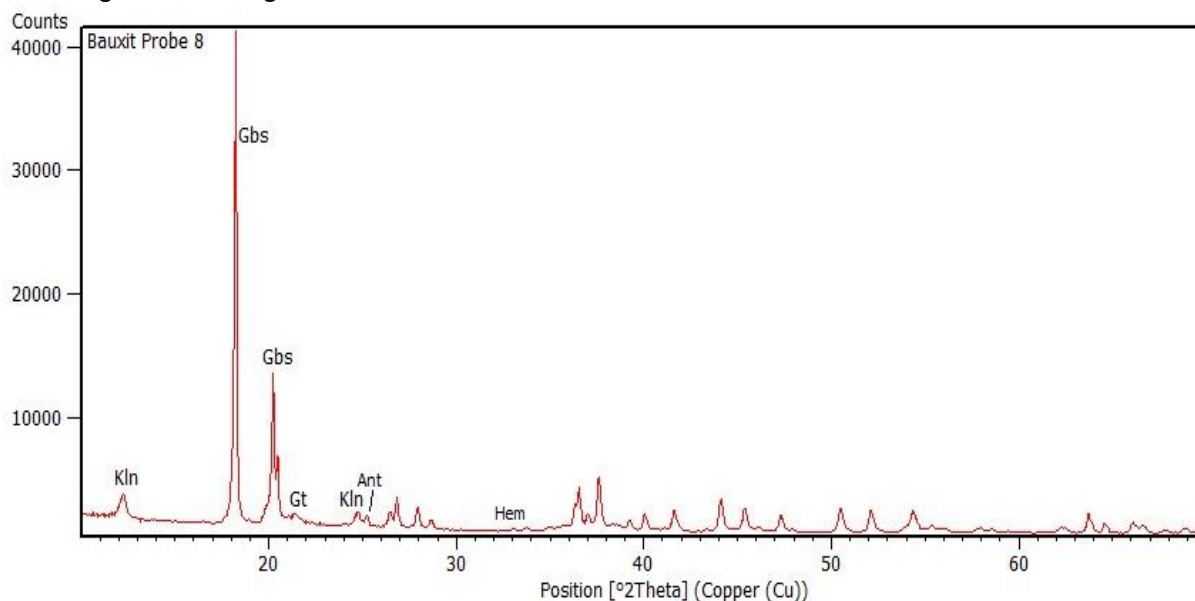
Internamente os nódulos consistem em bauxita porcelanada rosada com aspecto cavernoso. Em meio aos nódulos ocorrem imersos pisólitos ferruginosos avermelhados milimétricos. Os nódulos são compostos por gibbsita, hematita, goethita, caulinita e anatásio (Figura 16).

Microscopicamente os nódulos exibem plasma criptocristalino gibbsítico com impregnações ferruginosas (Figura 17-D). Fissuras preenchidas com gibbsita

mesocristalina no plasma conferem uma textura tipo brechóide. Costa et al. (2014) associaram essa textura brechóide dos nódulos bauxíticos a possível contração do plasma, que gerou microfissuras e cavidades por onde soluções complexas ricas em hidróxidos de alumínio teriam percolado e se precipitado como gibbsita mesocristalina.

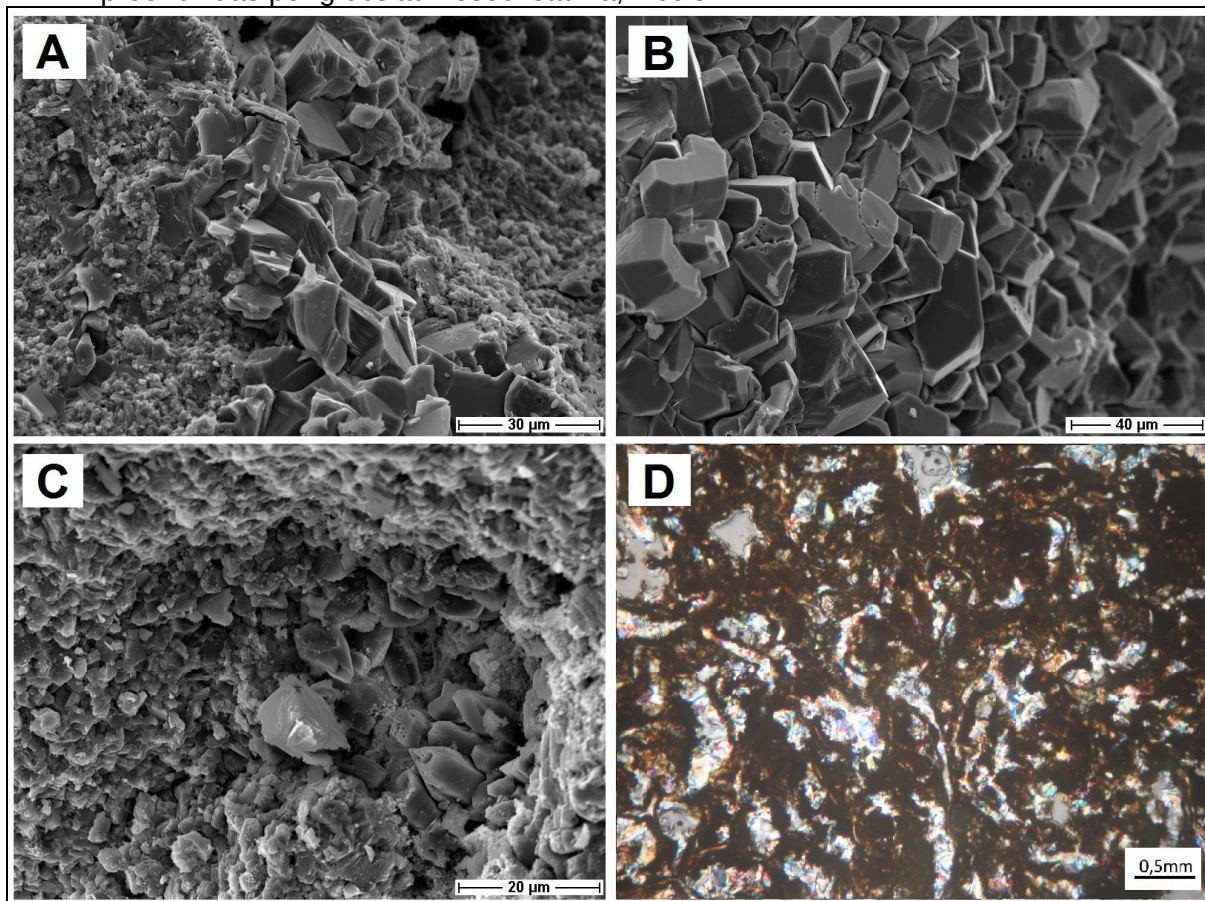
Observado sob microscópio eletrônico, o plasma é composto por uma massa gibbsítica microcristalina com hematita, gibbsita e caulinita associadas, enquanto que a gibbsita mesocristalina encontrada nas cavidades e fissuras consiste em cristais subédricos intercrescidos (Figura 17) e algumas vezes parcialmente dissolvidos.

Figura 16 - Difratoograma de amostra do horizonte nodular bauxítico. Kln: caulinita; Gbs: gibbsita, Gt: goethita, Hem: hematita, Ant: anatásio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17 - Imagens de MEV mostrando, em A, B e C: gibbsita mesocristalina subédrica em meio ao plasma formado por gibbsita microcristalina com hematita, goethita e caulinita associadas; D: Textura tipo brechóide formada por plasma gibbsítico marrom com impregnações enegrecidas ferruginosas e, cavidades e fissuras preenchidas por gibbsita mesocristalina, nicóis X.

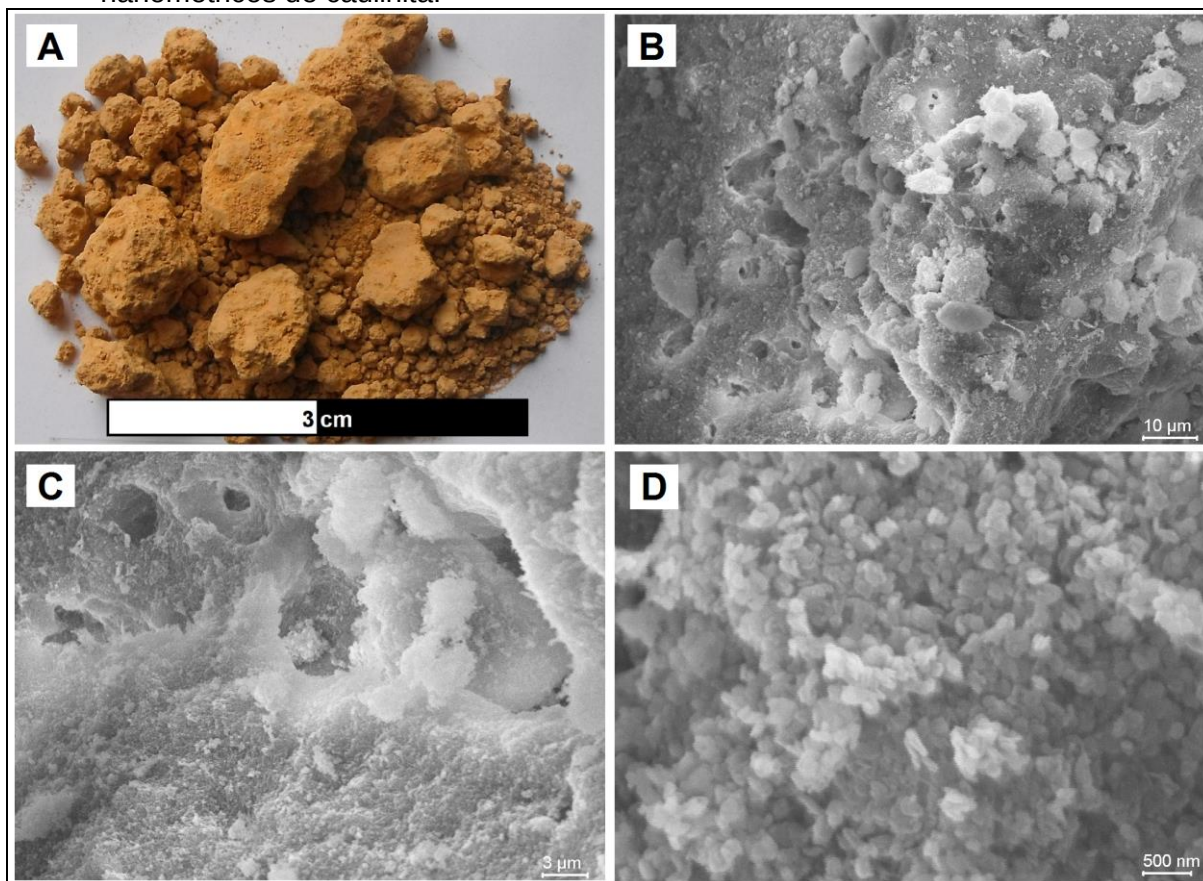


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.6 Cobertura argilosa

A cobertura argilosa atinge 17 m de espessura na porção central da mina e diminui para até 3m ou chega a ser ausente nas bordas dos platôs (COSTA et al., 2014). Referida como Argila de Belterra, a cobertura não apresenta estruturação visível (CRUZ, 2011) e consiste em latossolo de aspecto argiloso-terroso de coloração marrom amarelado pálido (Figura 18-A). Fragmentos de bauxita porcelanada (restos dos nódulos bauxíticos inferiores) ocorrem em meio ao material argiloso.

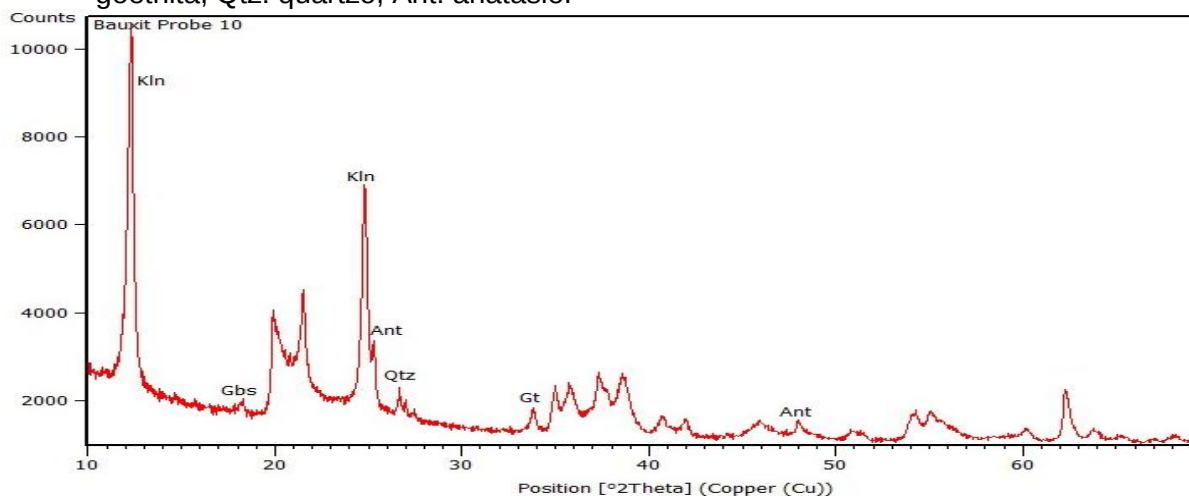
Figura 18 - A: Amostra da cobertura argilosa de coloração marrom amarelada; B e C: Imagens de MEV da cobertura argilosa exibindo agregados micrométricos constituídos por cristais de caulinita, goethita e anatásio; D: Cristais tabulares nanométricos de caulinita.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os fragmentos de nódulos bauxíticos situam-se principalmente na base da cobertura e chegam a apresentar até 2,5 cm de diâmetro em geral com contornos irregulares, enquanto os agregados de argila podem chegar a 5 cm de diâmetro, com contornos mais arredondados. Esse horizonte é composto essencialmente por caulinita e goethita, com gibbsita, anatásio e quartzo em quantidades subordinadas (Figura 19).

Figura 19 - Difratoograma de amostra de cobertura argilosa. Kln: caulinita; Gbs: gibbsita, Gt: goethita, Qtz: quartzo, Ant: anatásio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

As amostras ao longo do perfil são essencialmente constituídas por SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , e TiO_2 (Figura 20) que, em conjunto com a perda ao fogo perfazem mais de 99% da composição química e possuem concentrações variáveis nos diferentes horizontes do perfil (Tabela 2) conforme já ressaltado por Costa et al. (2014).

Tabela 2 - Composição Química do perfil laterito-bauxítico e respectiva cobertura.

	BX	HNFB	HNFT	HNB	CB 15,5m	CB 9,5m	CB 7,5m	CB 3,0m	CB 1,0m
SiO₂	17,71	11,92	22,20	13,68	38,15	38,68	38,02	37,46	37,46
TiO₂	1,45	1,07	1,19	1,38	2,65	2,58	2,58	2,50	2,52
Al₂O₃	52,64	26,20	28,52	54,07	35,28	35,98	35,89	36,21	37,04
Fe₂O₃	2,73	46,20	34,23	3,28	7,98	7,50	7,63	6,96	7,11
PF	25,38	14,16	13,51	27,44	15,67	15,05	15,65	16,65	15,64
Total	99,91	99,55	99,65	99,85	99,73	99,79	99,77	99,78	99,77

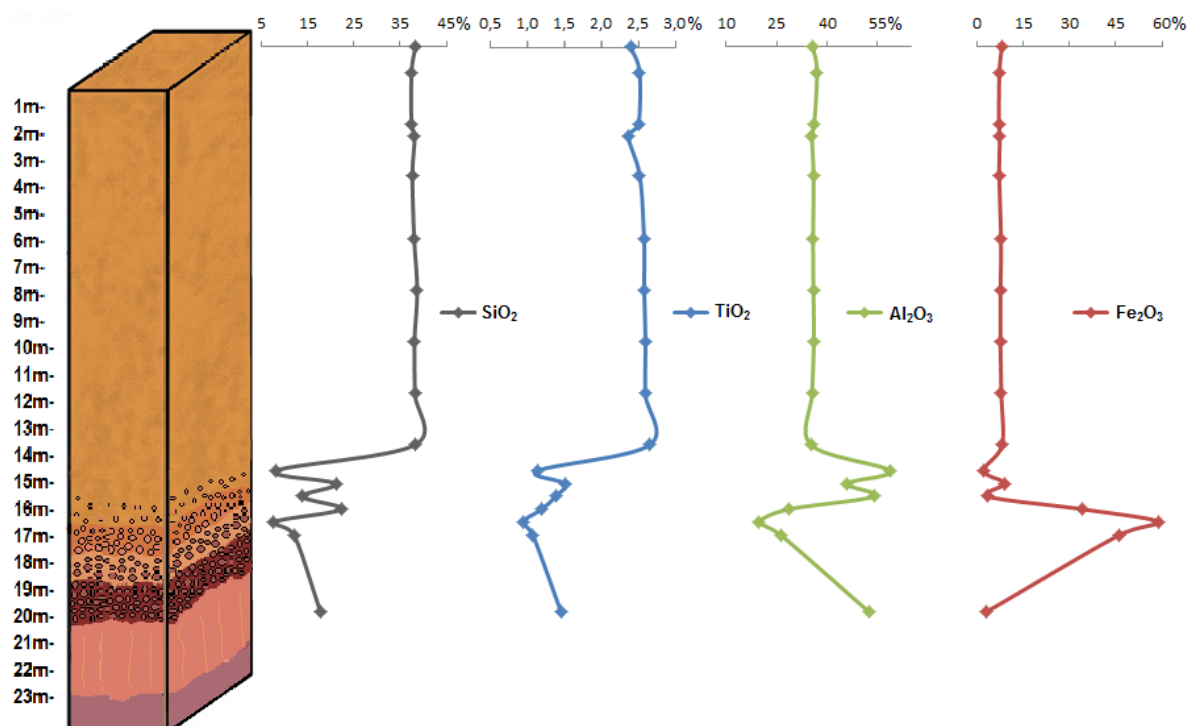
BX: Horizonte bauxítico, HNFB: Horizonte nodular ferruginoso (base); HNFT: Horizonte nodular ferruginoso (topo); HNB: Horizonte nodular bauxítico; CB: Cobertura Argilosa

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os teores de sílica estão relacionados principalmente a presença de caulinita e, subordinadamente, de quartzo reliquiar. Teores de aproximadamente 20% de sílica nos horizontes nodular ferruginoso e nodular bauxítico estão relacionados em grande parte ao material argiloso caulínítico que envolve tais nódulos e a sua matriz, de composição alumino-silicática, podendo representar tanto caulinita como a presença de sílica amorfa. Na cobertura os teores de sílica se aproximam a 40% e estão relacionados a caulinita e grãos de quartzo reliquiares.

Os teores de alumina se referem a presença de gibbsita e caulinita ao longo do perfil e também podem representar, em quantidade subordinada, o Al^{+3} contido nas posições atômicas do Fe^{+3} na estrutura da goethita, que pode chegar a até 33% (THIEL, 1963; SCHULZE, 1984) e na hematita até 20% (STANJEK; SCHWERTMANN, 1992). Os teores mais elevados de alumina ocorrem nos horizontes bauxítico e nodular bauxítico (52% e 54%, respectivamente), onde o enriquecimento deste óxido é devido principalmente a gibbsita, enquanto no capeamento argiloso representa quase em sua totalidade a presença de caulinita. No horizonte nodular ferruginoso tais concentrações não ultrapassam 30% e são relacionadas a presença de gibbsita mesocristalina em meio a cavidades nos nódulos ferruginosos e a matriz caulínítica que envolve tais nódulos.

Figura 20 - Perfil laterito-bauxítico e suas principais variações químicas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Aparentemente o TiO_2 em todo o perfil se enriquece de forma gradual em direção a cobertura argilosa, chegando a 2,65% neste horizonte. Já nos horizontes inferiores sua concentração não ultrapassa 1,45%.

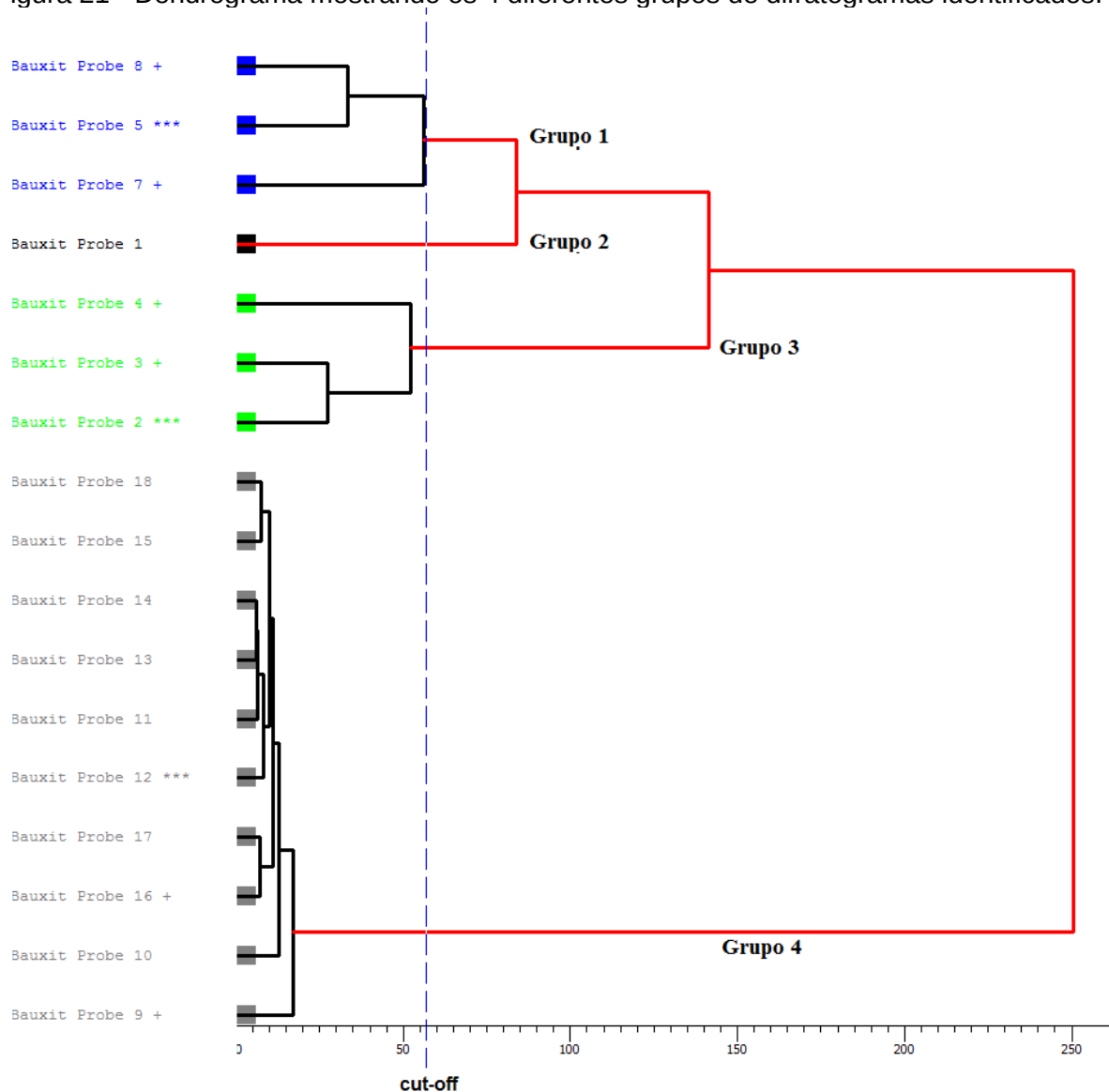
O horizonte nodular ferrugineo contém as concentrações mais elevadas de Fe_2O_3 , associadas principalmente a hematita e a goethita. Nos horizontes bauxítico e nodular bauxítico tais concentrações são reduzidas e dizem respeito principalmente a matriz argilosa com teores mais elevados de goethita e, subordinadamente de hematita. Ao longo da cobertura as concentrações de ferro são relativamente constantes em torno de 7% e estão relacionadas à goethita, que confere a cor amarelada ao capeamento.

5.3 ANÁLISE POR AGRUPAMENTO

Os dendrogramas de agrupamento de todos os difratogramas analisados (Figura 21) permitem identificar quatro grupos: os grupos 1 e 2 referem-se a

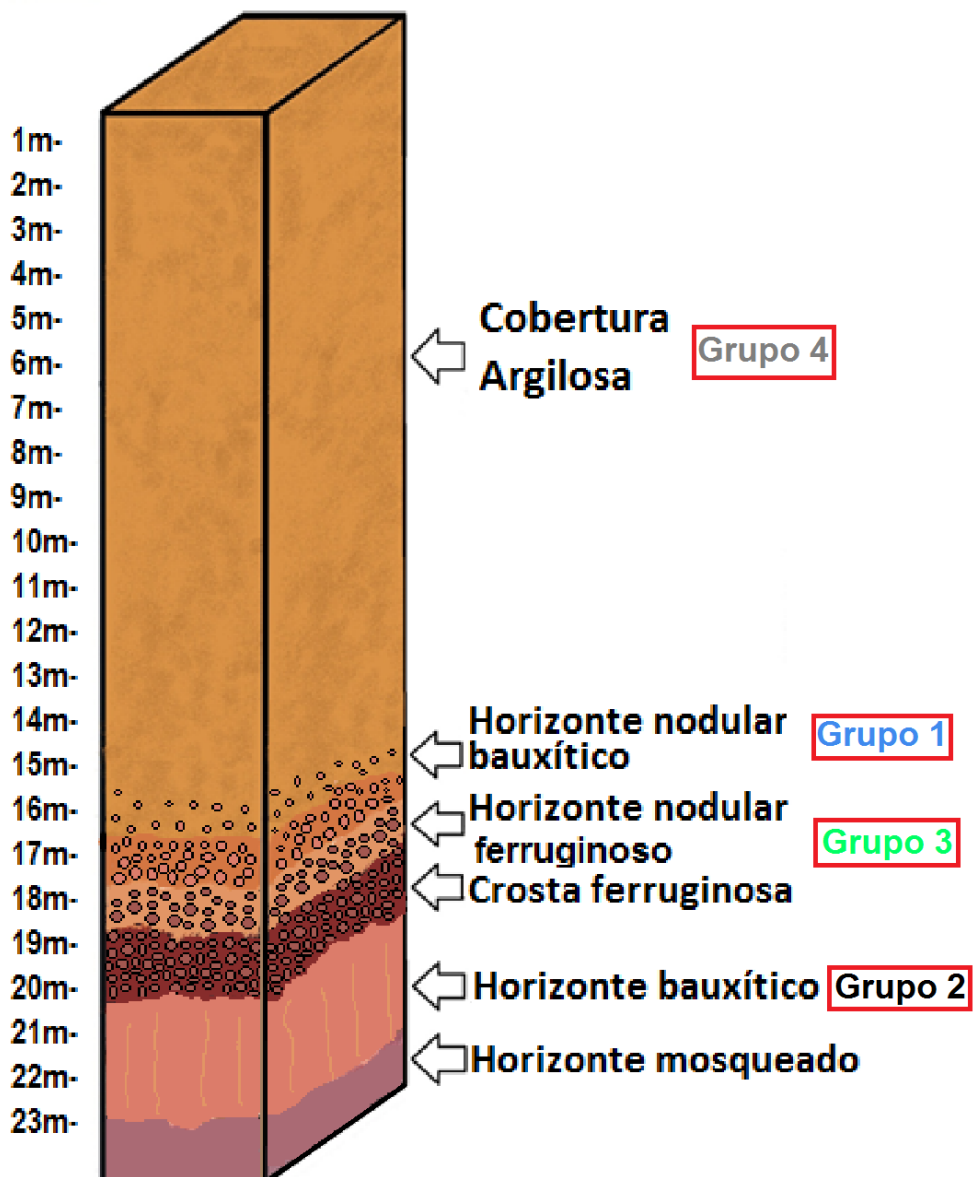
amostras mais ricas em gibbsita, respectivamente horizonte nodular bauxítico e horizonte bauxítico. O grupo 3 representa o horizonte nodular ferruginoso e o grupo 4 a cobertura argilosa (Figura 22).

Figura 21 - Dendrograma mostrando os 4 diferentes grupos de difratogramas identificados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

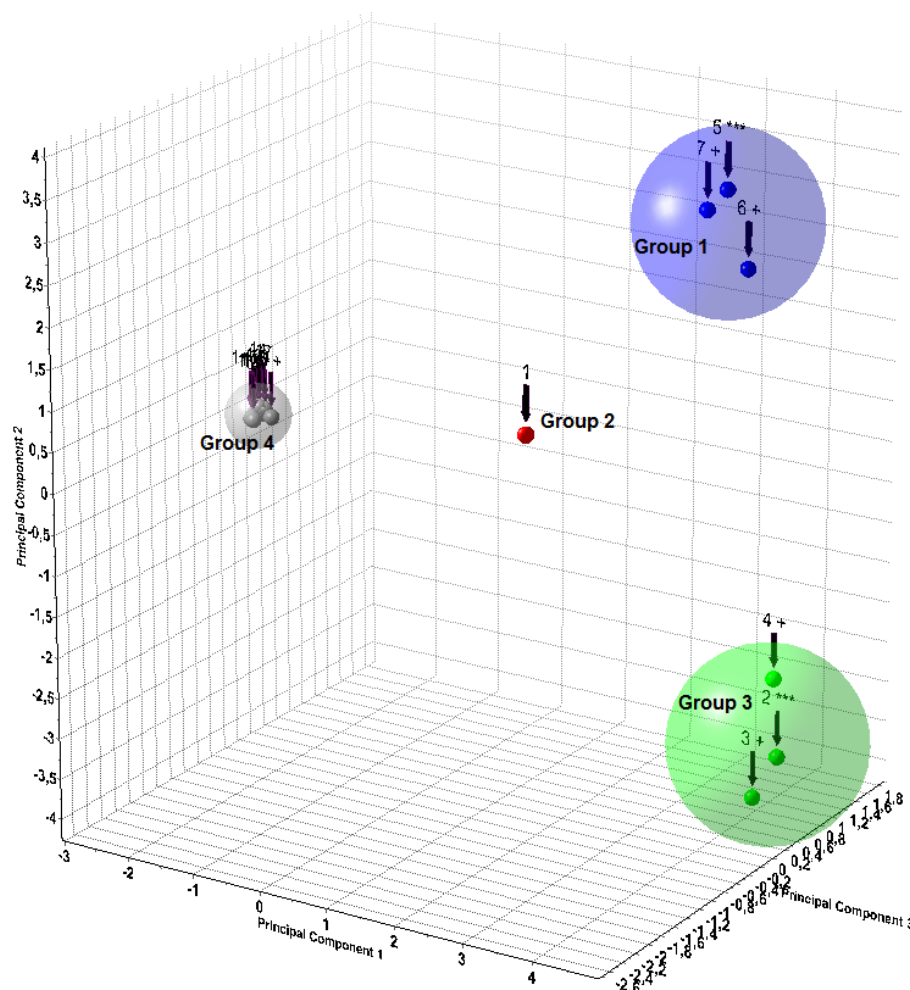
Figura 22 - Perfil laterito-bauxítico de Juruti com seus diferentes horizontes associados aos correspondes grupos identificados pela análise de agrupamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As Análises de Componentes Principais (PCA) correspondentes aos quatro primeiros *Eigenvalues* (PC1 72,93%, 93,93% PC2, PC3 97,32% e 99,11% PC4) e mostradas na Figura 23, proporcionam uma melhor visualização dos agrupamentos dos diferentes padrões difratométricos ilustrados na Figura 24.

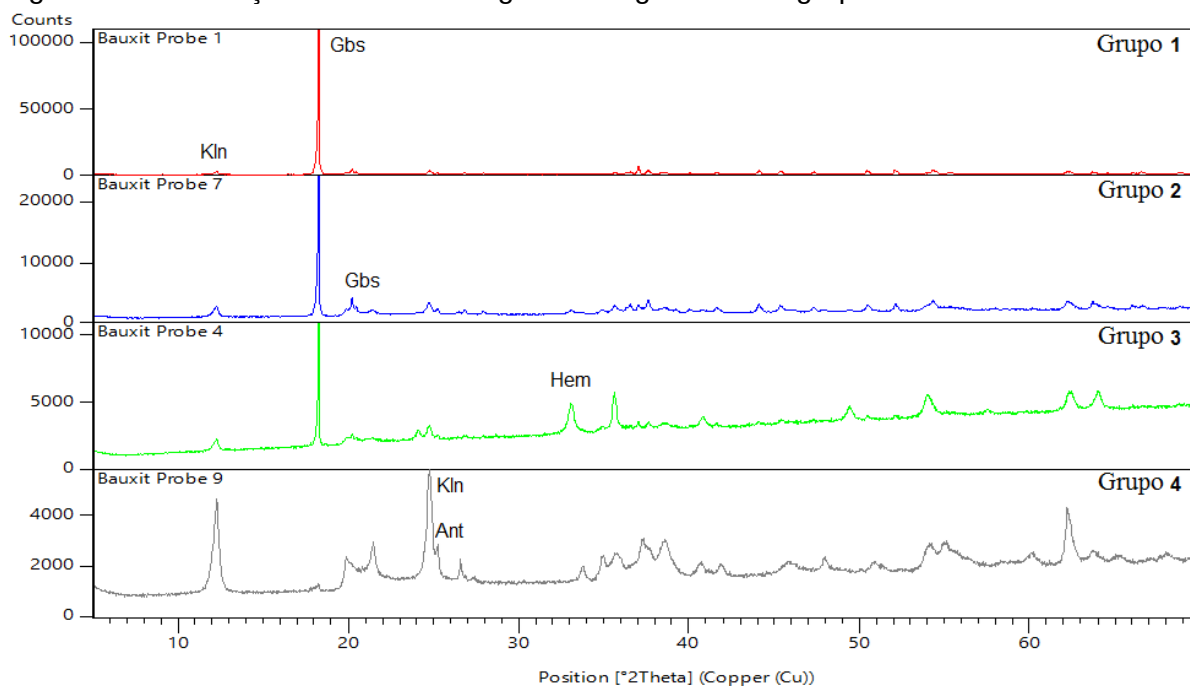
Figura 23 - Análise de componentes principais (PCA) obtida a partir do agrupamento dos 17 difratogramas do perfil.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A escolha de amostras representativas visa simplificar a identificação mineral para cada horizonte, assim como sua quantificação pelo método de Rietveld. Desta forma a escolha de amostras representativas pelo seu padrão difratométrico torna possível o desenvolvimento de uma estratégia de refinamento para este, que pode ser utilizado nas outras amostras do mesmo grupo, já que possuem grande similaridade em intensidade dos picos, perfil e posição dos picos.

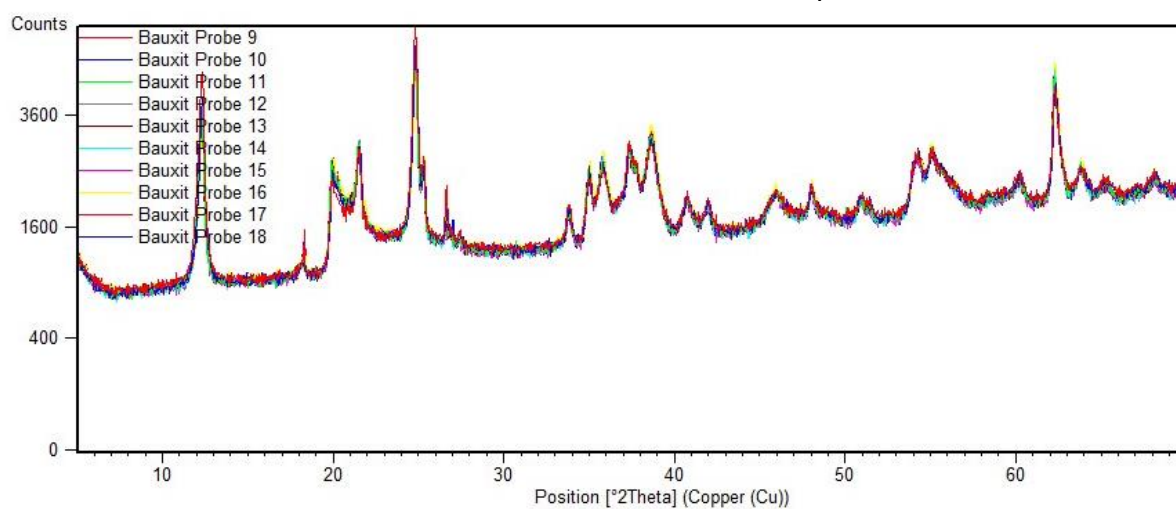
Figura 24 - Diferenças entre os difratogramas segundo cada grupo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As diferenças entre os grupos é portanto nitidamente mineralógica, já que as variações mais bruscas ocorrem nas intensidades relativas dos picos. Um exemplo claro é a gibbsita (com picos mais intensos nos grupos 1 e 2), que possui diferentes proporções em todos os quatro grupos.

Figura 25 - Empilhamento dos 9 difratogramas do grupo 4 (cobertura argilosa), mostrando a elevada similaridade entre eles em termo distância interplanar, intensidade.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4 APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD

Devido aos diferentes padrões difratométricos resultantes de variações na composição mineralógica ao longo dos horizontes do perfil, foi necessário definir diferentes estratégias de refinamento para cada grupo de difratogramas. Tais grupos foram previamente definidos de acordo com o agrupamento de padrões difratométricos semelhantes, como descrito no item anterior 5.3.

5.4.1 Estratégias de refinamento

As estratégias aplicadas dizem respeito à escolha manual de diferentes parâmetros de refinamento, que são selecionados e atribuídos valores no *software* de acordo com a observação da influência desses em um melhor ajuste do perfil calculado ao observado. O refinamento separado de um ou mais parâmetros em diferentes etapas de refinamento, proporcionaram refinamentos mais estáveis e um melhor ajuste do perfil calculado ao observado. Estes parâmetros controlam o refinamento do perfil e, devido à elevada quantidade de fases/estruturas presentes, tem um efeito mais influente no refinamento quando aplicados separadamente.

Um dos parâmetros que teve maior influência nos resultados foi a determinação do *background*, mais adequado na configuração automática com granulometria da curva de *background* em torno de 20 e fator de curvatura zero. Os parâmetros fator escala, parâmetro de perfil W, e o refinamento da célula unitária tiveram, de um modo geral, considerável influência no refinamento de todas as fases minerais. O parâmetro fator escala foi o primeiro a ser refinado e representa a intensidade relativa de cada fase, sendo determinado pelo *software* (X'Pert HighScore) através de um ajuste, pelo método dos mínimos quadrados de todos os reflexos reconhecidos e, neste caso tem o objetivo de evitar a contribuição de efeitos de textura (MARTIN et al., 2012).

O refinamento simultâneo dos parâmetros de perfil U, V e W resultam em um refinamento instável (MARTIN et al., 2012), de forma que, o parâmetro de perfil W mostrou-se mais influente que os outros e foi então refinado primeiramente e separadamente dos parâmetros de perfil U e V. O refinamento da célula unitária foi

importante em todos os difratogramas tratados, de modo que algumas fases como goethita e hematita apresentaram grande variação nesses parâmetros.

A orientação preferencial foi também um fator importante no refinamento, principalmente para gibbsita e caulinita. No caso da gibbsita, este mineral apresentou elevada orientação preferencial em todos os horizontes do perfil para a reflexão (002), exceto no horizonte argiloso, onde tal mineral apresenta quantidade diminuta. Na caulinita foi também observada uma maior orientação preferencial na reflexão (002) e também na (001). O refinamento da orientação preferencial da hematita na reflexão (110) teve grande influência para as amostras do horizonte nodular ferruginoso.

Outra estratégia que se mostrou muito eficiente nas amostras ricas em gibbsita foi a duplicação dessa fase (gibbsita 2), o que proporcionou um melhor ajuste do perfil e será discutida adiante. Abaixo estão descritas as estratégias aplicadas aos determinados horizontes (Tabelas 3 a 6):

➤ **Horizonte nodular bauxítico – Grupo 1**

Background: granulometria 18, fator curvatura 0.

Tabela 3 - Estratégias de refinamento aplicadas ao Horizonte nodular bauxítico.

Parâmetro / Mineral	Orientação Preferencial	Param. Perfil – W	Param. Perfil - U	Assimetria do Perfil	Forma do Pico 1
anatásio	-	X	-	-	-
dickita	-	X	-	-	-
gibbsita	(002)	X	X	2ª etapa	X
gibbsita 2	-	X	-	-	-
goethita	-	2ª etapa	-	-	-
hematita	-	X	-	-	-
caulinita	-	X	-	-	-
rutilo	-	X	X	-	X

Fonte: Elaborado pelo autor.

➤ **Horizonte Bauxítico – Grupo 2**

Background: granulometria 18, fator curvatura 0.

Tabela 4 - Estratégias de refinamento aplicadas ao Horizonte bauxítico.

Parâmetro / Mineral	Orientação Preferencial	Param. Perfil – W	Param Perfil – U	Assimetria do Perfil	Forma do Pico 1
anatásio	-	X	-	-	-
dickita 2M	(33-1)	X	X	-	X
gibbsita	(002)	X	X	2ª etapa	X
gibbsita 2	-	X	-	-	-
hematita	-	X	-	-	-
caulinita	(002)	X	X	X	X
rutilo	-	X	X	-	X
halloysita	(110)	X	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

➤ **Horizonte Nodular Ferruginoso – Grupo 3**

Background: granulometria 25, fator curvatura 0.

Tabela 5 - Estratégias de refinamento aplicadas ao Horizonte nodular ferruginoso

Parâmetro / Mineral	Orientação Preferencial	Param. Perfil – W	Param. Perfil - U	Assimetria do Perfil	Forma do Pico 1
anatásio	-	-	-	-	-
gibbsita	(002)	X	X	X	
gibbsita 2	-	X	-	-	-
goethita	-	X	-	-	-
hematita	(110)	2ª etapa	X	X	-
caulinita	(001)	X	X	-	-
rutilo	-	X	X	-	X

Fonte: Elaborado pelo autor.

➤ **Cobertura Argilosa – Grupo 4**

Background: granulometria 21 a 23, fator curvatura 0.

Tabela 6 - Estratégias de refinamento aplicadas a Cobertura Argilosa.

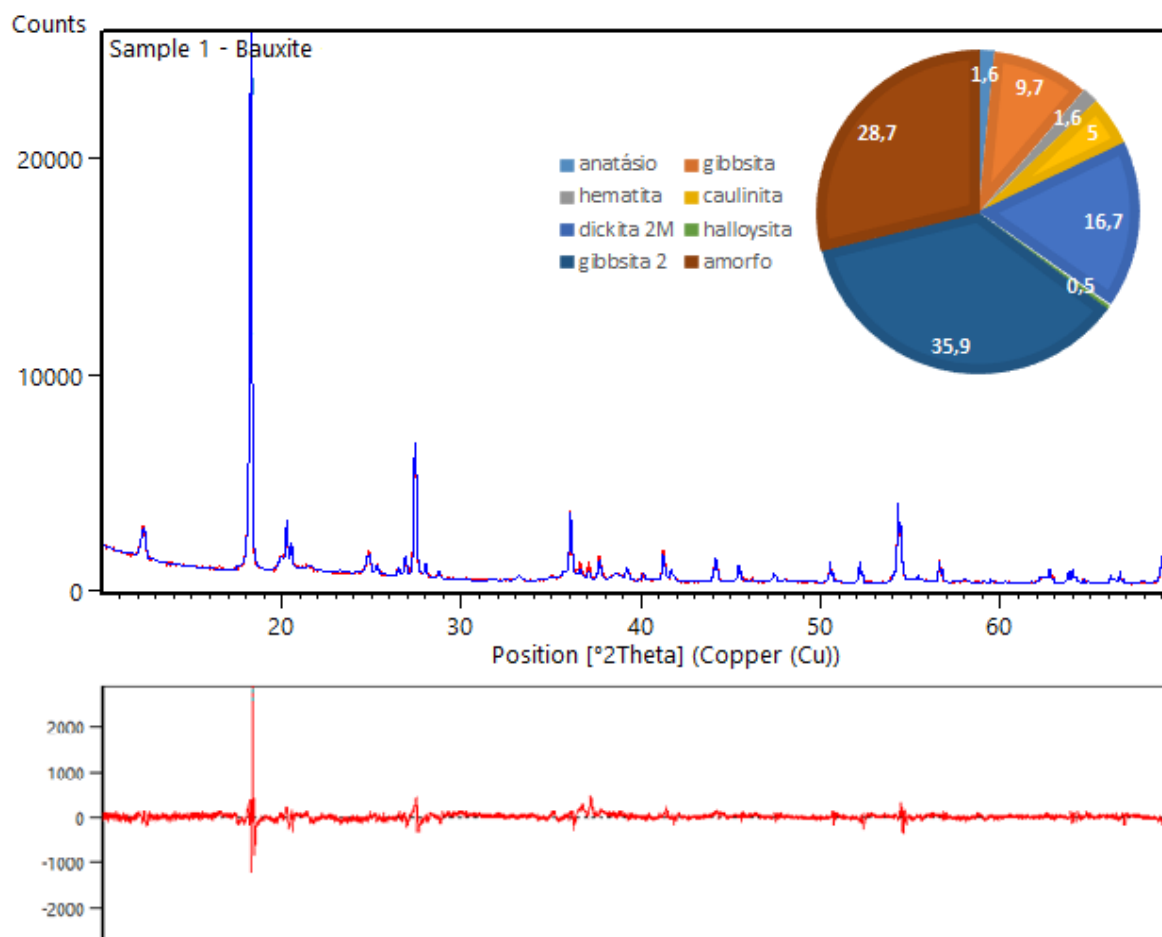
Parâmetro / Mineral	Orientação Preferencia	Param. Perfil – W	Param. Perfil – V	Param. Perfil - U	Assimetria do Perfil (Rietveld)	Forma do Pico 1	Forma do Pico 2
anatásio	-	X	-	-	-	-	-
dickita 2M	(33-1)	X	X	-	-	X	X
gibbsita	-	X	-	-	2ª etapa	-	-
halloysita	(110)	X	-	-	-	-	-
goethita	-	2ª etapa	-	-	-	-	-
caulinita	(002)	X	-	X	-	X	-
rutilo	-	X	-	X	-	X	-
quartzo	-	X	-	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.2 Quantificação das fases minerais pelo método de Rietveld

Na tabela 7 abaixo seguem os resultados referentes à quantificação das fases minerais e material amorfo (média da triplicata normalizada, sem a presença de rutilo) das 17 amostras ao longo do perfil pelo método de Rietveld, assim como seus valores de avaliação do refinamento GOF (Good-of-Fitness) e Rwp (R expected profile). A amostra 1 (Figura 26), do horizonte bauxítico tem como fase dominante a gibbsita, 45,4%. Dickita 2M, caulinita e halloysita representam o grupo da caulinita na amostra e juntas somam 22%. Hematita e anatásio apenas 1,8 e 1,7% respectivamente. Os valores de GOF e Rwp são 5,0 e 7,2, respectivamente.

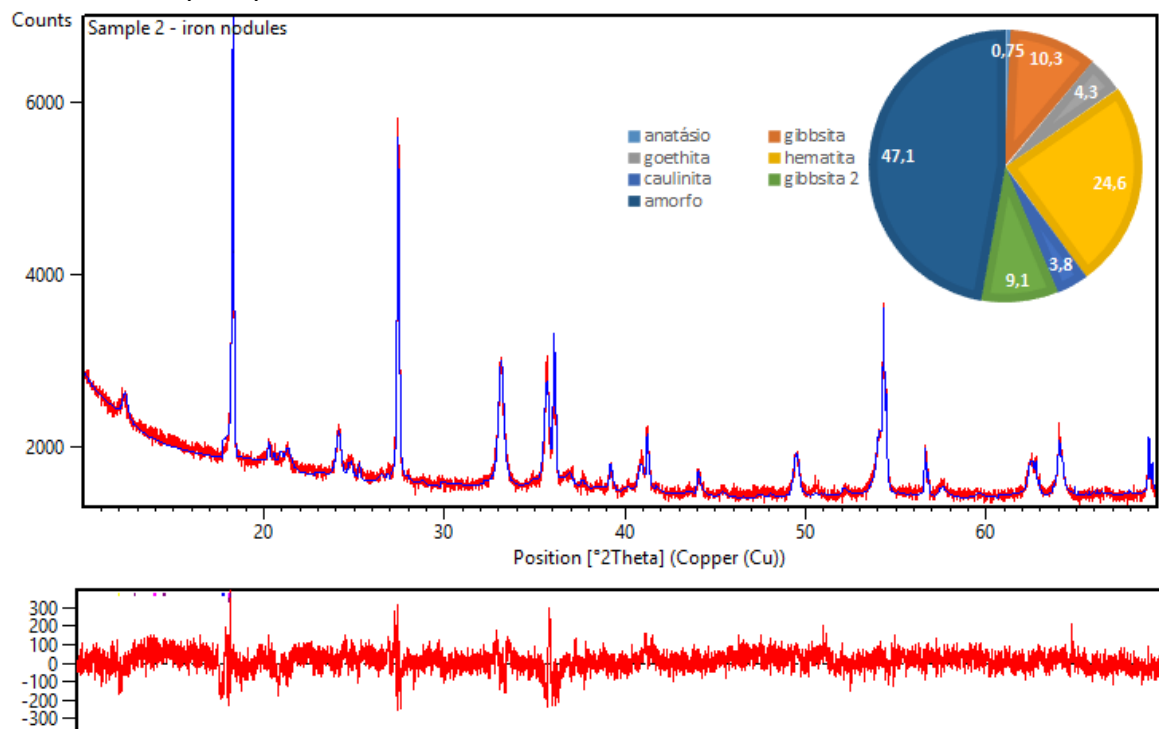
Figura 26 - Difratoograma refinado de amostra do horizonte bauxítico com a respectiva composição mineralógica quantitativa, sem e com a subtração do padrão interno (rutilo).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Representando o horizonte nodular ferruginoso (Figura 27), as amostras 2, 3 e 4 possuem teores de hematita variando entre 19,4 e 30,8%, enquanto gibbsita varia de 12,7 a 19,9% e caulinita de 4,0 a 15,5% em amostra do topo deste horizonte. Goethita ocorre com teores de 5,9 a 8,9% e anatásio não chega a ultrapassar 0,7% nas amostras. Tais refinamentos chegaram a valores de 1,4 a 1,6 de GOF e 2,8 a 3,3 de Rwp.

Figura 27 - Difratoograma refinado de amostra do horizonte nodular ferruginoso com a respectiva composição mineralógica quantitativa, sem e com a subtração do padrão interno (rutilo).

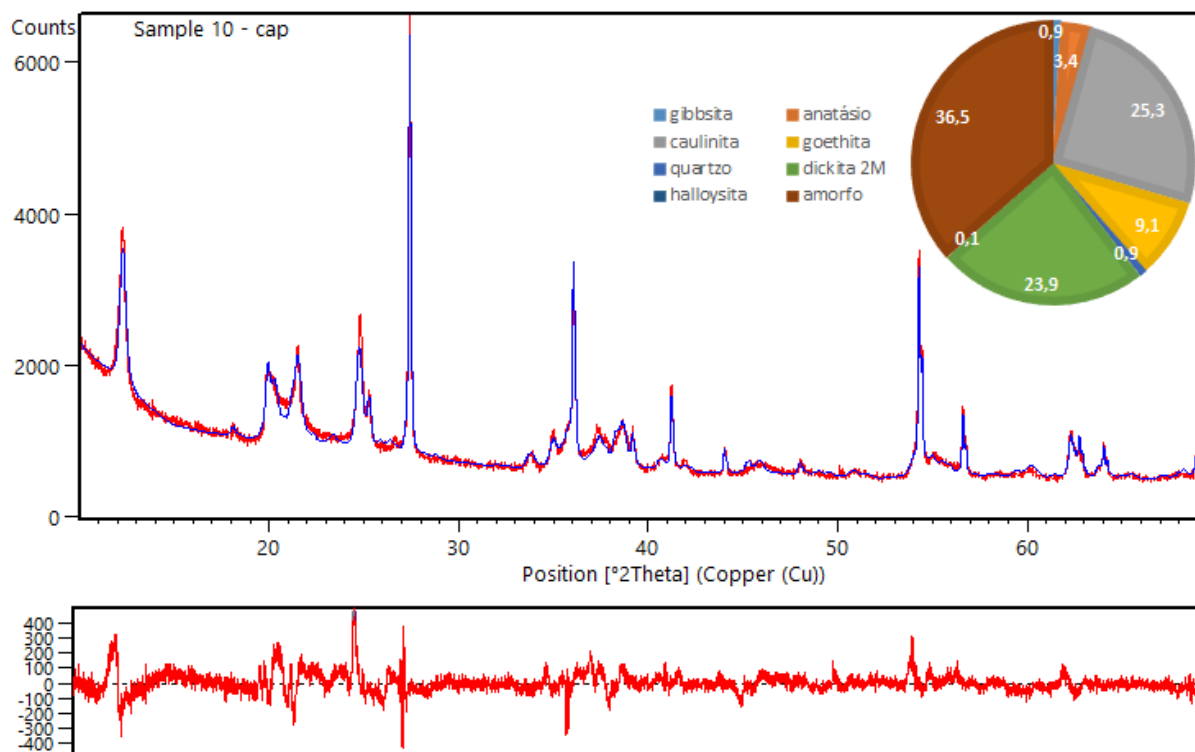


Fonte: Elaborado pelo autor.

O horizonte nodular bauxítico apresenta teores de gibbsita que variam de 40,5 a 56,1%, 9,3 a 10,8% de dickita, 5,7 a 9,0% de caulinita, 3,2 a 3,9% de goethita, 1,7 a 1,9% de anatásio e 0,3 a 1,5% de hematita. O teor do material amorfo chega a representar 33,5 da amostra. Os índices de refinamento apresentam valores de GOF entre 3,6 e 5,1 e de Rwp entre 6,6 e 7,7.

Com os teores mais elevados de minerais do grupo da caulinita (46,6 a 52,9), a cobertura argilosa foi refinada utilizando-se, principalmente, estruturas cristalinas da caulinita, dickita, dickita 2M e halloysita (Figura 28). Os teores de goethita e anatásio também são mais elevados nessas amostras chegando a até 10,1 e 3,3% respectivamente. Os teores de material amorfo variam de 31 a 42%, enquanto que gibbsita e quartzo ocorrem subordinadamente não excedendo 2,0 e 0,6%. Os índices de refinamento GOF variam de 3,1 a 3,8 e Rwp de 5,9 a 6,4.

Figura 28 - Difratoograma refinado de amostra do capeamento argiloso com a respectiva composição mineralógica quantitativa, sem e com a subtração do padrão interno (rutilo).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 7 - Composição mineralógica ao longo do perfil obtida pelo refinamento Rietveld (normalizada, ou seja, após a subtração do padrão interno rutilo).

	BX	HNFB	HNF	HNFT	HNBB	HNB	HNBT	CB 15,5	CB 13,5	CB 11,5	CB 7,5	CB 9,5	CB 5,0	CB 3,5	CB 3,0	CB 1,0	CB0,5
gibbsita	45,4	19,0	15,4	12,7	56,1	40,5	44,7	1,1	0,5	2,0	1,4	2,0	1,5	1,2	1,3	1,8	1,0
goethita	0,0	5,9	8,9	7,3	3,5	3,9	3,2	8,9	7,4	9,2	8,5	8,7	10,1	9,7	9,8	8,8	8,4
hematita	1,8	25,3	30,8	19,4	0,3	1,5	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
anatásio	1,7	0,7	0,6	0,7	1,9	1,7	1,8	3,0	3,1	2,9	3,0	3,2	3,1	3,3	3,0	3,0	3,3
caulinita	4,7	4,0	2,4	15,5	7,5	9,0	5,7	18,9	23,0	23,8	23,1	25,3	24,2	24,9	24,0	24,2	24,6
dickita	0,0	0,0	0,0	0,0	9,3	10,8	10,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
dickita 2M	16,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	27,7	24,4	24,4	24,8	26,4	28,5	27,0	27,1	25,8	24,7
halloysita	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,1	0,6	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,5	0,1
Quartzo	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	0,5	0,2	0,6	0,6	0,9	0,9	0,1	0,5	0,6
caulinita*	22,0	4,0	2,4	15,5	16,9	19,8	16,5	46,9	47,5	48,7	48,1	51,9	52,9	52,1	51,4	50,4	49,4
Amorfo	29,2	45,1	42,0	44,3	21,3	32,8	33,5	39,2	41,0	37,1	38,5	33,5	31,3	32,9	34,3	35,5	37,3
Total	100,0	100,0	100,0	99,9	100,0	100,1	99,9	100,0	100,1	100,0	100,1	100,0	99,9	100,0	100,0	100,1	100,0
GOF	5,0	1,4	1,6	1,6	5,1	3,6	4,3	3,2	3,3	3,1	3,4	3,6	3,7	3,8	3,6	3,8	3,6
Rwp	7,2	2,8	2,9	3,3	7,7	6,6	7,5	5,9	6,0	5,8	6,1	6,2	6,4	6,4	6,3	6,5	6,3

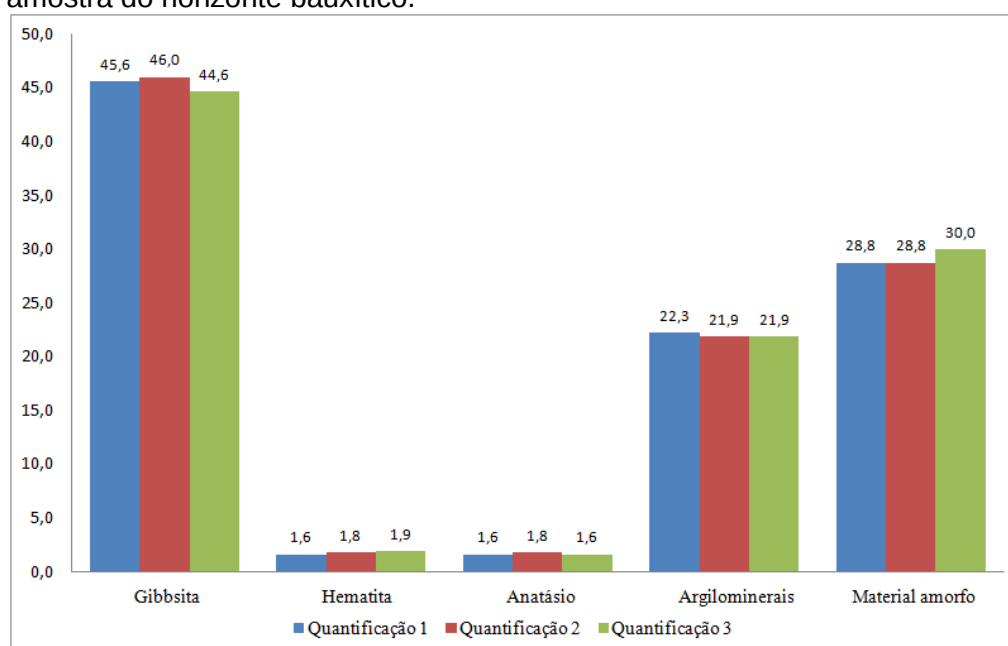
Caulinita*= caulinita + dickita + dickita 2m + halloysita, BX: Horizonte bauxítico, HNFB: Horizonte nodular ferruginoso (base); HNF: Horizonte nodular ferruginoso; HNFT: Horizonte nodular ferruginoso (topo); HNBB: Horizonte nodular bauxítico (base); HNB: Horizonte nodular bauxítico; HNBT: Horizonte nodular bauxítico (topo); CB: Cobertura Argilosa.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.3 Qualidade do Refinamento aplicado e reprodutibilidade do método

Com vistas a avaliar a qualidade do refinamento, foram verificados os indicadores estatísticos *Goodness-of-Fit* (GOF) e *R-weighted pattern* (Rwp) obtidos. A reprodutibilidade do método também foi testada através da preparação, análise e refinamento de cada uma das 17 amostras em triplicata (Figura 29) Na amostra 1 do horizonte bauxítico as principais diferenças na quantificação se dão nos teores de gibbsita, com até $\pm 1,4\%$ de discrepância, para os demais essa diferença é ainda menor, não variando mais que $\pm 0,3\%$ para hematita e anatásio.

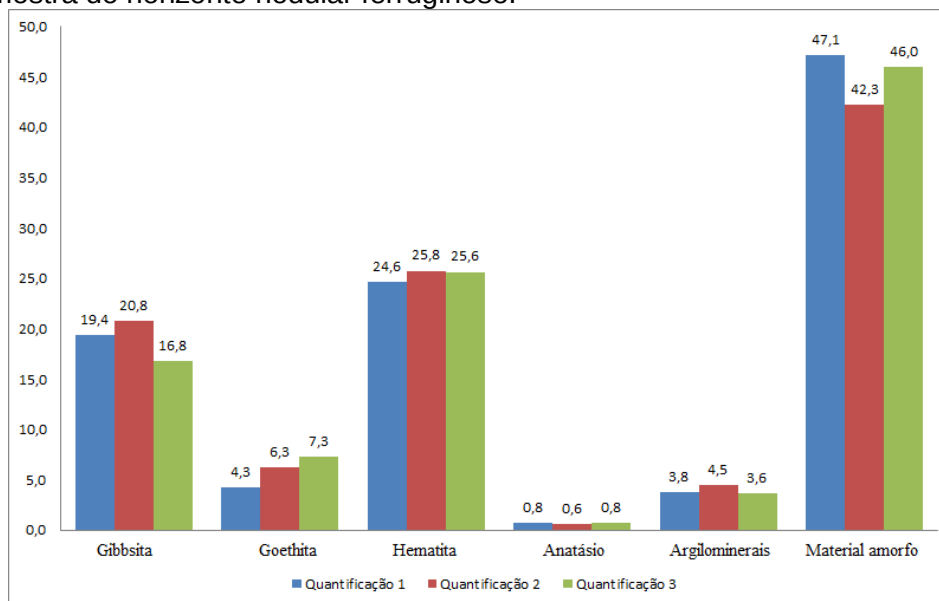
Figura 29 - Diferenças nos teores das fases minerais quantificadas 3 vezes para uma amostra do horizonte bauxítico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No horizonte nodular ferruginoso obteve-se também boa reprodutibilidade, apresentando um desvio baixo dos resultados (Figura 30). As amostras são compostas por duas fases principais: gibbsita e hematita, que apresentam variações de $\pm 5\%$ nas diferentes quantificações. De um modo geral, essa variação não é ultrapassada para nenhuma das outras fases (goethita, caulinita e material amorfo) e ainda chega a ser menor ($\pm 0,2\%$) para o anatásio.

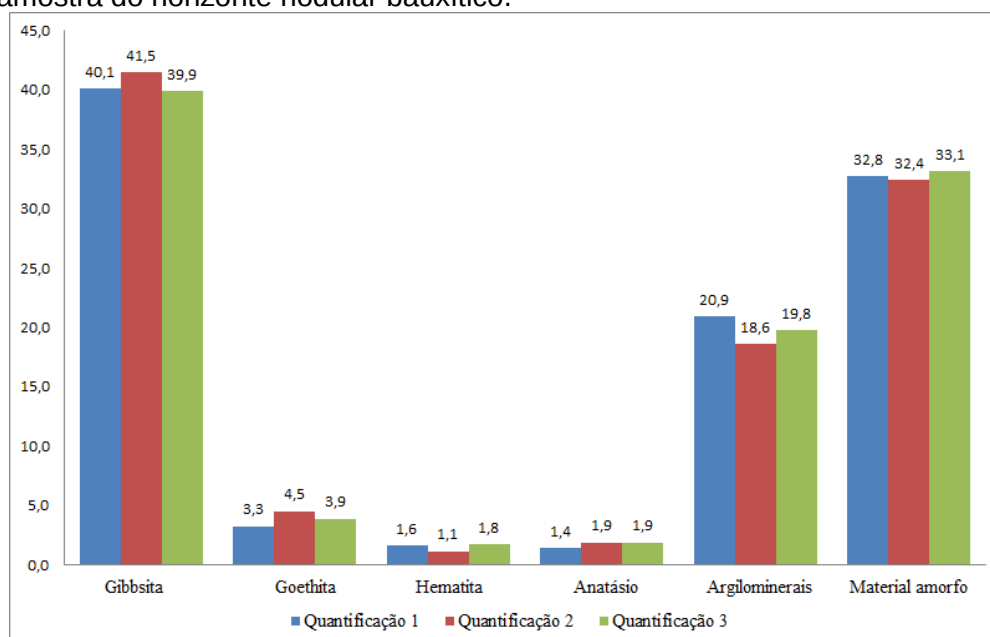
Figura 30 - Diferenças nos teores das fases minerais quantificadas 3 vezes para uma amostra do horizonte nodular ferruginoso.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No horizonte bauxítico e nodular bauxítico os desvios raramente excedem $\pm 5\%$ (Figura 31), com boa reprodutibilidade também para as fases com concentrações menores como hematita (1,6%) e anatásio (1,4%) que não variam entre em mais de $\pm 0,2\%$.

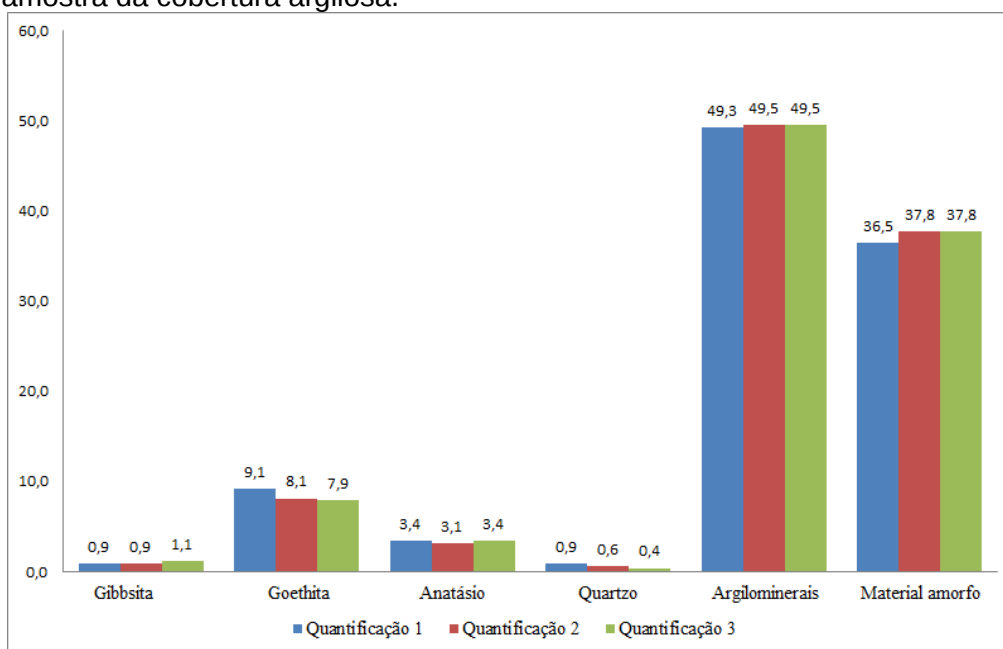
Figura 31 - Diferenças nos teores das fases minerais quantificadas 3 vezes para uma amostra do horizonte nodular bauxítico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na cobertura argilosa também não se observou variações significativas (Figura 32), com desvios de $\pm 2\%$ para todas as fases.

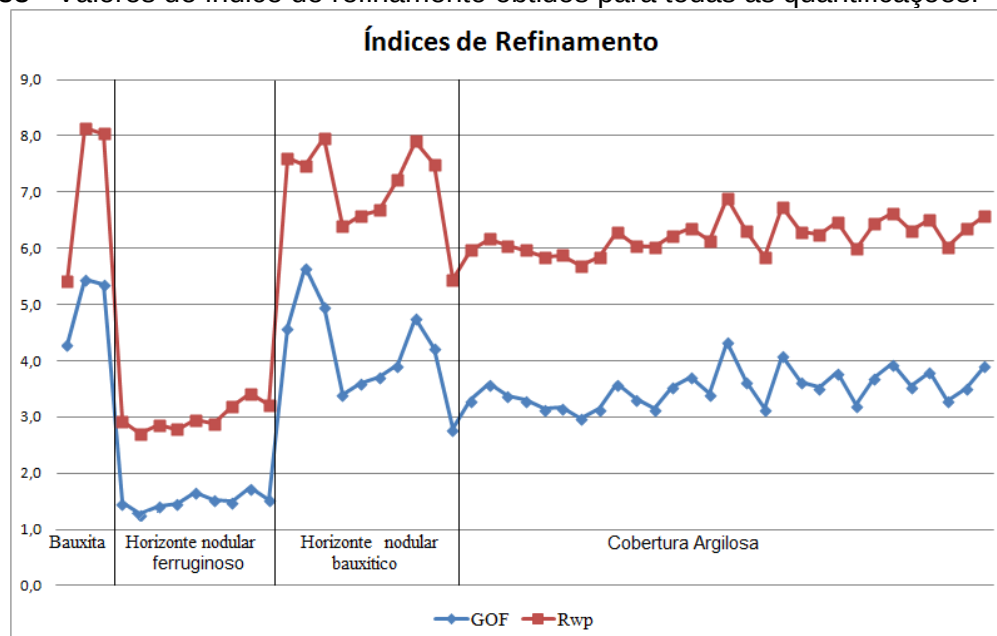
Figura 32 - Diferenças nos teores das fases minerais quantificadas 3 vezes para uma amostra da cobertura argilosa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os índices GOF e Rwp são considerados os que melhor refletem a qualidade do refinamento (TOBY, 2006). Os valores desses índices de todos os 51 difratogramas (17 amostras analisadas em triplicata) refinados pelo método de Rietveld estão apresentados na Figura 33. O índice GOF representa matematicamente o quão bom foi o ajuste entre o perfil calculado e o observado. Valores de GOF ideais devem ser iguais a 1,0 em refinamentos perfeitos, porém valores em torno de 5,0 são considerados satisfatórios. De maneira semelhante, valores de Rwp em torno de 2 a 10% são típicos de bons refinamentos (ANTONIASSI, 2010).

Figura 33 - Valores de índice de refinamento obtidos para todas as quantificações.



Fonte: Elaborado pelo autor.

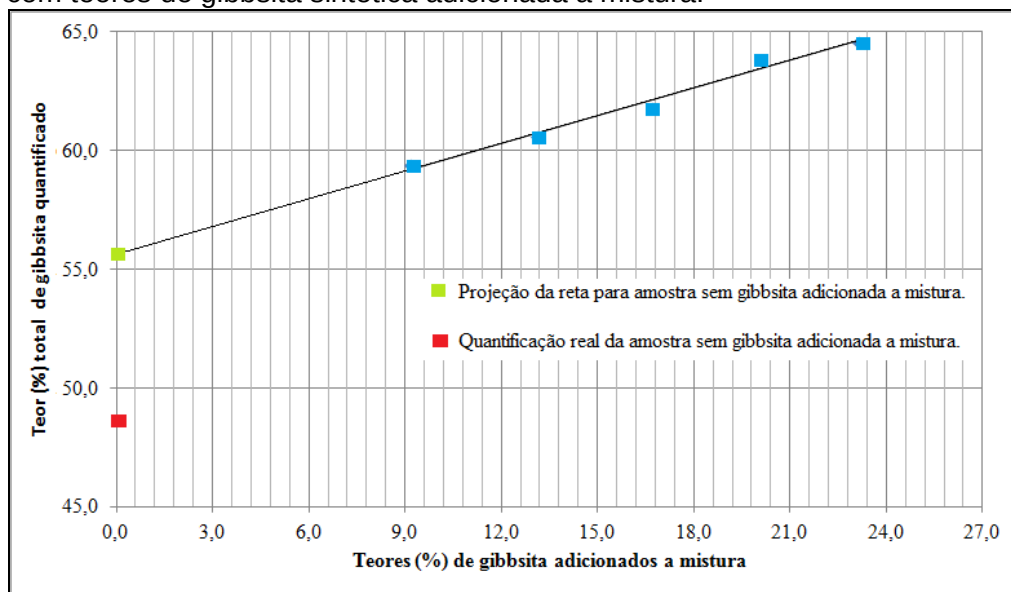
Os índices de refinamento com melhores resultados são representados pelas amostras do horizonte nodular ferruginoso, onde foram obtidos valores de GOF em torno de 1,5 e de Rwp entre 2,8 e 3,5. Por outro lado, as amostras mais ricas em gibbsita, horizonte bauxítico e nodular bauxítico, possuem valores de GOF e Rwp mais elevados, chegando a 5,6 e 8,4, respectivamente. Já na cobertura argilosa os valores de GOF e Rwp são relativamente constantes e satisfatórios, em torno de 3,5 e 6,5, respectivamente.

Cinco misturas de bauxita (Amostra 1) com proporções variáveis de gibbsita cristalina sintetizada e rutilo foram preparadas e quantificadas com vistas também a avaliar a qualidade do refinamento. A quantificação confirma o aumento dos teores de gibbsita quantificados (eixo y) com aumento dos teores de gibbsita adicionadas a amostra, porém não se tem uma relação precisa e totalmente proporcional entre eles (Figura 34). Dessa forma, a reta produzida por essa relação intercepta o eixo y em um valor de aproximadamente 55,1% de teor de gibbsita total quantificado para 0,0% de gibbsita adicionado. Tal teor seria supostamente o de gibbsita contido na amostra original, porém este teor foi quantificado e representa 47,8%.

A disparidade desses valores pode representar efeitos de orientação preferencial mais acentuado para a amostra com gibbsita sintética misturada,

fazendo com que esse mineral seja superestimado quanto a sua concentração original. Outra explicação pode se dar devido a teores desconhecidos de material amorfo na gibbsita sintética, dificultando também uma relação mais precisa.

Figura 34 - Teores de gibbsita total (amostra e gibbsita sintética) quantificados de acordo com teores de gibbsita sintética adicionada a mistura.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.5 QUANTIFICAÇÃO MINERAL POR ESTEQUIOMETRIA

A composição mineralógica obtida por estequiometria (Tabela 8) se equivale parcialmente àquela obtida pelo método de Rietveld, quando se considera o material amorfo como parte da caulinita. As divergências mais significativas estão nos valores de anatásio que foram mais elevados por Rietveld, enquanto a somatória do grupo da caulinita + amorfos é ligeiramente superior (cerca de 7%) ao valor de caulinita obtido por estequiometria para amostras da cobertura argilosa.

Tabela 8 - Comparação entre os valores obtidos pelo método estequiométrico (E), pelo método de Rietveld (R) e somatória (S) dos teores de caulinita+amorfo obtidos por Rietveld.

	Gibbsita (E/R)	Goethita (E/R)	Hematita (E/R)	Caulinita (E/R/S)	Anatásio (E/R)	Quartzo (E/R)
CB 0,5	9,4/1	8,0/8,4	-	79,0/49,4/86,7	2,5/3,3	≈1/0,6
CB 1,0	8,3/1,8	7,9/8,8	-	79,0/50,4/85,9	2,5/3,0	≈1/0,5
CB 3,0	6,3/ 3,0	8,3/9,8	-	82,0/51,4/85,7	2,4/3,0	≈1/0,1
CB 3,5	7,7/1,2	8,1/9,7	-	80,6/52,1/85	2,6/3,3	≈1/0,9
CB 5,0	6,2/1,5	8,4/10,1	-	81,9/52,9/84,2	2,6/3,1	≈1/0,9
CB 9,5	7,0/2,0	8,6/8,7	-	80,8/51,9/85,4	2,6/3,2	≈1/0,6
CB 7,5	7,2/1,4	8,4/8,5	-	80,7/48,1/86,6	2,6/3,0	≈1/0,6
CB 11,5	6,3/2,0	8,8/9,2	-	81,3/48,7/85,8	2,6/2,9	≈1/0,6
CB 13,5	6,5/0,5	8,9/7,4	-	81,2/47,5/88,5	2,4/3,1	≈1/0,5
CB 15,5	4,5/1,1	9,1/8,9	-	83,7/46,9/86,1	2,7/3,0	-
HNBT	79,6/44,7	0,5/3,2	1,6/0,3	17,1/16,5/50	1,1/1,8	-
HNB	43,1/40,5	9,9/3,9	0,1/1,5	45,4/19,8/52,6	1,5/1,7	-
HNBB	67,1/56,1	5,6/3,5	4,7/0,3	21,1/16,9/38,2	1,6/1,9	-
HNFT	14,9/12,7	17,0/7,3	19,1/19,4	47,9/15,5/59,8	1,6/0,7	-
HNF	20,7/15,4	27,5/8,9	34,6/30,8	16,2/2,4/44,4	0,9/0,6	-
HNFB	24,7/19,0	20,4/5,9	28,0/25,3	25,7/4,0/49,1	1,1/0,7	-
BX	57,6/45,4	1,4/0	1,5/1,8	38,1/22/51,2	1,5/1,7	-

BX: Horizonte bauxítico, HNFB: Horizonte nodular ferruginoso (base); HNF: Horizonte nodular ferruginoso; HNFT: Horizonte nodular ferruginoso (topo); HNBB: Horizonte nodular bauxítico (base); HNB: Horizonte nodular bauxítico; HNBT: Horizonte nodular bauxítico (topo); CB: Cobertura Argilosa.

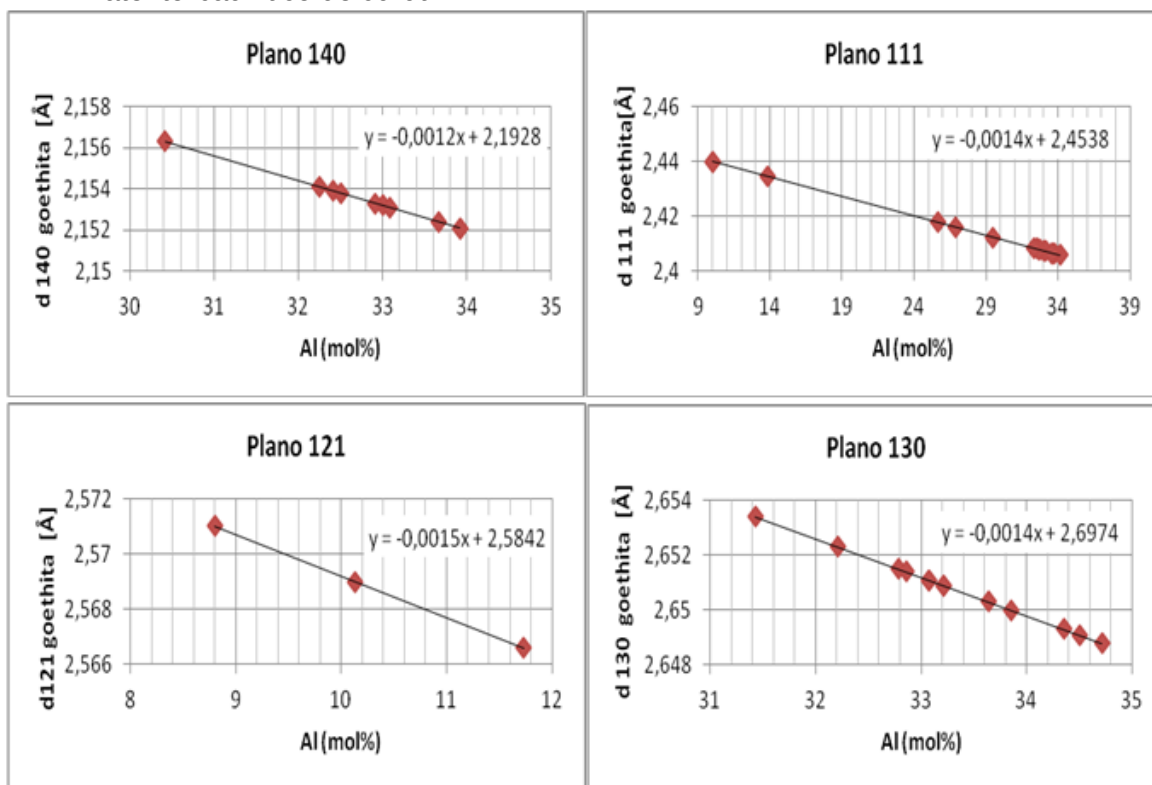
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.6 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE Al^{+3} NAS GOETHITAS

Thiel (1963) demonstrou que o Al pode substituir o Fe na estrutura cristalina da goethita em até 33%, formando solução sólida parcial com o diásporo ($(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)\text{OOH}$). Essa substituição resulta em relações lineares entre a substituição de Al por Fe e variações dos reflexos d_{111} , d_{130} , d_{140} e d_{021} da goethita (Figura 35). Tal substituição também influencia o parâmetro b da célula unitária da goethita, segundo a Equação 4 (SCHULZE 1984; KÖNIG et al. 2012):

$$\text{Al (mol\%)} = 1730 - 572 \times b [\text{\AA}] \text{ (Equação 4)}$$

Figura 35 - Linearidade entre a substituição de Al por Fe nas goethitas e a variação da distância interplanar d para os reflexos 111, 140, 121 e 130, das amostras do perfil laterito-bauxítico de Juruti.



Fonte: Elaborado pelo autor de acordo com o método proposto por Thiel (1963).

Os teores de substituição de Al na estrutura da goethita mostrados na Tabela 9 dizem respeito tanto aos calculados pelo método proposto por Thiel (1963), a partir das reflexões citadas, como ao proposto por Schulze (1984), calculado a partir do parâmetro b da célula unitária da goethita, refinada aqui pelo método de Rietveld.

Tabela 9 - Teores de Al (%mol) das goethitas, calculados segundo Thiel (1963) e Schulze (1984).

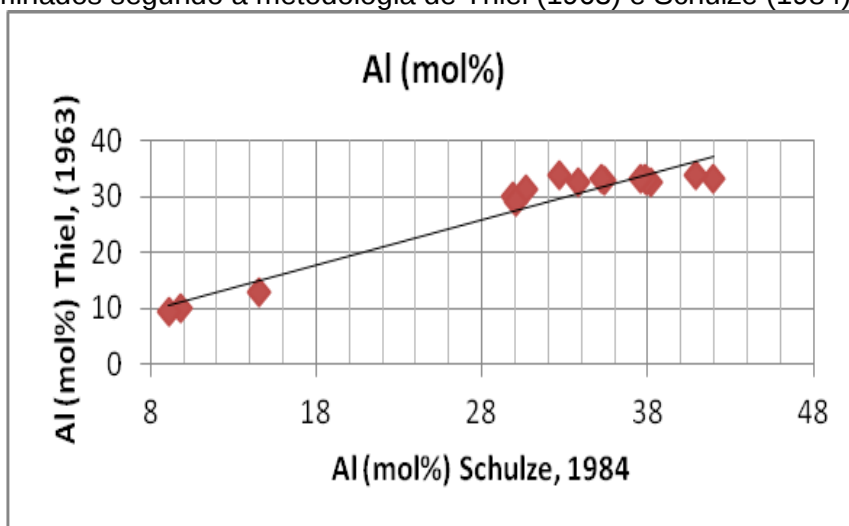
Amostra	Horizonte	d ₁₄₀ %Al	d ₁₁₁ %Al	d ₁₂₁ %Al	d ₁₃₀ %Al	Al (%mol), método de Thiel (1963)	Parâmetro <i>b</i> da célula unitária	Al (% mol), método de Schulze (1984)
Amostra 18	CB	33,67	32,36	-	33,07	33,03	2,9588	37,58
Amostra 17	CB	32,25	33,57	-	34,5	32,91	2,9582	37,88
Amostra 16	CB	33,92	32,64	-	34,71	33,76	2,9530	40,87
Amostra 15	CB	32,5	33,78	-	33,21	33,17	2,9511	41,96
Amostra 14	CB	33,08	34,14	-	33,86	33,69	2,9674	32,67
Amostra 13	CB	33,92	32,5	-	33,21	33,21	2,9583	37,84
Amostra 12	CB	30,42	33,14	-	33,64	32,40	2,9653	33,84
Amostra 11	CB	32,92	32,71	-	32,21	32,61	2,9577	38,22
Amostra 10	CB	33	33,64	-	33,07	33,23	2,9629	35,24
Amostra 9	HNBT-CB	32,42	33	-	32,86	32,76	2,9627	35,34
Amostra 8	HNBT	-	26,86	-	31,43	29,14	2,9720	30,02
Amostra 7	HNB	-	29,5	-	32,78	31,14	2,9709	30,62
Amostra 5	HNBB	-	25,64	-	34,36	30,00	2,9723	29,86
Amostra 4	HNFT	-	13,86	11,73	-	12,79	2,9990	14,59
Amostra 3	HNF	-	10	8,8	-	9,40	3,0086	9,10
Amostra 2	HNFB	-	10	10,13	-	10,07	3,0077	9,84

HNFB: Horizonte nodular ferruginoso (base); HNF: Horizonte nodular ferruginoso; HNFT: Horizonte nodular ferruginoso (topo); HNBB: Horizonte nodular bauxítico (base); HNB: Horizonte nodular bauxítico; HNBT: Horizonte nodular bauxítico (topo); CB: Cobertura Argilosa.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os teores de Al^{+3} na estrutura da goethita, calculados pelo método de Thiel (1963), variam de 9,4 a 12,79 mol% no horizonte nodular ferruginoso, de 29,14 a 30 mol% no horizonte nodular bauxítico e de 32,40 a 33,76% na cobertura argilosa. Embora os teores calculados pelo método de Schulze (1984) tenham uma boa correlação positiva ($R^2 = 0,935$) com aqueles calculados pelo método de Thiel (Figura 36), esses valores possuem maiores discrepâncias para amostras da cobertura argilosa, onde o teor de Al chega a 41,96 mol%, quando calculado aqui usando-se o método de Schulze, bem mais elevado do que o valor teórico de 33% reproduzido por Thiel (1963).

Figura 36 - Correlação dos teores de Al (mol%) na goethita em amostras do perfil, determinados segundo a metodologia de Thiel (1963) e Schulze (1984).



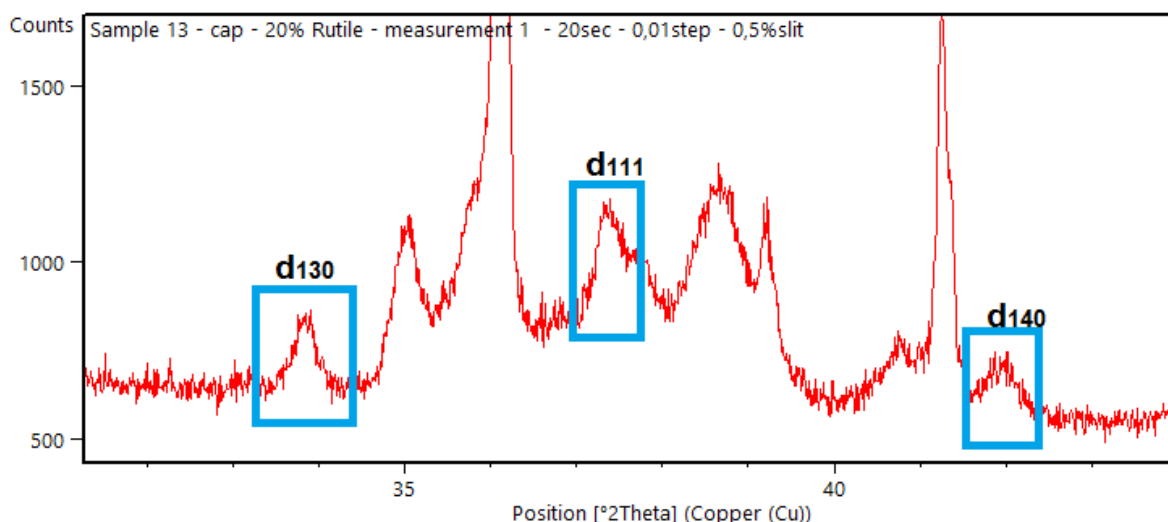
Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma das explicações para tal disparidade seria a de que o Al dificulta a formação de goethitas com alta cristalinidade, como observado por Fitzpatrick e Schwertmann (1981), que afirmaram existir correlações negativas significantes entre a substituição de Al e a cristalinidade de goethitas. Consequentemente, goethitas com elevados teores de Al (geralmente acima de 30 %mol) seriam menos ordenadas.

Outra possibilidade diz respeito à característica dessas goethitas, que aparentemente não são quimicamente homogêneas na mesma amostra, isto é, goethitas mais e menos aluminosas podem ocorrer no mesmo horizonte, como observado por Costa et al. (2014), onde goethitas negras não aluminosas podem

ocorrer em marcas de raízes, enquanto goethitas de coloração ocre, provavelmente mais aluminosas, ocorrem no mesmo horizonte. Esta última hipótese é mais evidenciada quando se observa o padrão difratométrico deste mineral nos difratogramas obtidos, onde cada reflexo ocorre formando não um único pico, mas vários associados (Angélica, 2014 – informação oral), (Figura 37), o que dificulta o ajuste de picos específicos da estrutura da goethita no refinamento Rietveld, prejudicando assim o refinamento da célula unitária desse mineral.

Figura 37 Reflexos d130, d111 e d140 da goethita exibindo picos mal definidos, provavelmente devido presença de goethitas com variação composicional em uma mesma amostra.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.7 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE Al^{+3} NAS HEMATITAS

O Al^{+3} também pode se alojar na estrutura da hematita, substituindo o Fe^{3+} e formando uma solução sólida parcial com o coríndon. Stanjetk e Schwertmann (1992) observaram que nas hematitas essa substituição exige também substituição acoplada de OH^- por O_2 , o que resulta na seguinte fórmula para hematitas aluminosas: $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{2-z/3}(\text{OH})_z\text{O}_{3-z}$. Esta substituição pode chegar a 15% de Al por Fe e possui linearidade com os parâmetros a e c da célula unitária da hematita. Stanjek e Schwertmann propuseram a seguinte equação representativa desta linearidade:

$$\text{Al (mol \%)} = (6019,83338 - 1518,37137 * a + 4,66753 * a^2 * c)/100 \text{ (Equação 5)}$$

Neumann et al. (2014) testaram o método proposto por Stanjek e Schwertmann (1992) comparando-os com resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer para bauxitas de diversos depósitos do Brasil e constataram que o método pode ser implementado com sucesso usando os parâmetros de célula unitária a e c refinados pelo método de Rietveld. Esses procedimentos aplicados as amostras do perfil em estudo de Juruti mostram que a substituição por Al^{+3} nas hematitas varia de 7,25 a 11,34% (Tabela 10). Esses valores são mais elevados no horizonte bauxítico e no horizonte nodular bauxítico, enquanto no horizonte nodular ferruginoso são mais baixos.

Tabela 10 - Teores de Al (%mol) das hematitas ao longo do perfil, calculados segundo Stanjek e Schwertmann (1992).

Amostra	Horizonte	Parâmetro a da célula unitária	Parâmetro c da célula unitária	Al (%mol) nas hematitas
Amostra 8	HNBT	5,0285	13,7809	11,15
Amostra 7	HNB	5,0270	13,7605	10,07
Amostra 5	HNBB	5,0285	13,7738	10,30
Amostra 4	HNFT	5,0298	13,7638	8,00
Amostra 3	HNF	5,0318	13,7725	7,26
Amostra 2	HNFB	5,0308	13,7675	7,60
Amostra 1	BX	5,0279	13,7780	11,35

BX: Horizonte bauxítico, HNFB: Horizonte nodular ferruginoso (base); HNF: Horizonte nodular ferruginoso; HNFT: Horizonte nodular ferruginoso (topo); HNBB: Horizonte nodular bauxítico (base); HNB: Horizonte nodular bauxítico; HNBT: Horizonte nodular bauxítico (topo).

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.8 GRAU DE ORDENAMENTO ESTRUTURAL DAS CAULINITAS

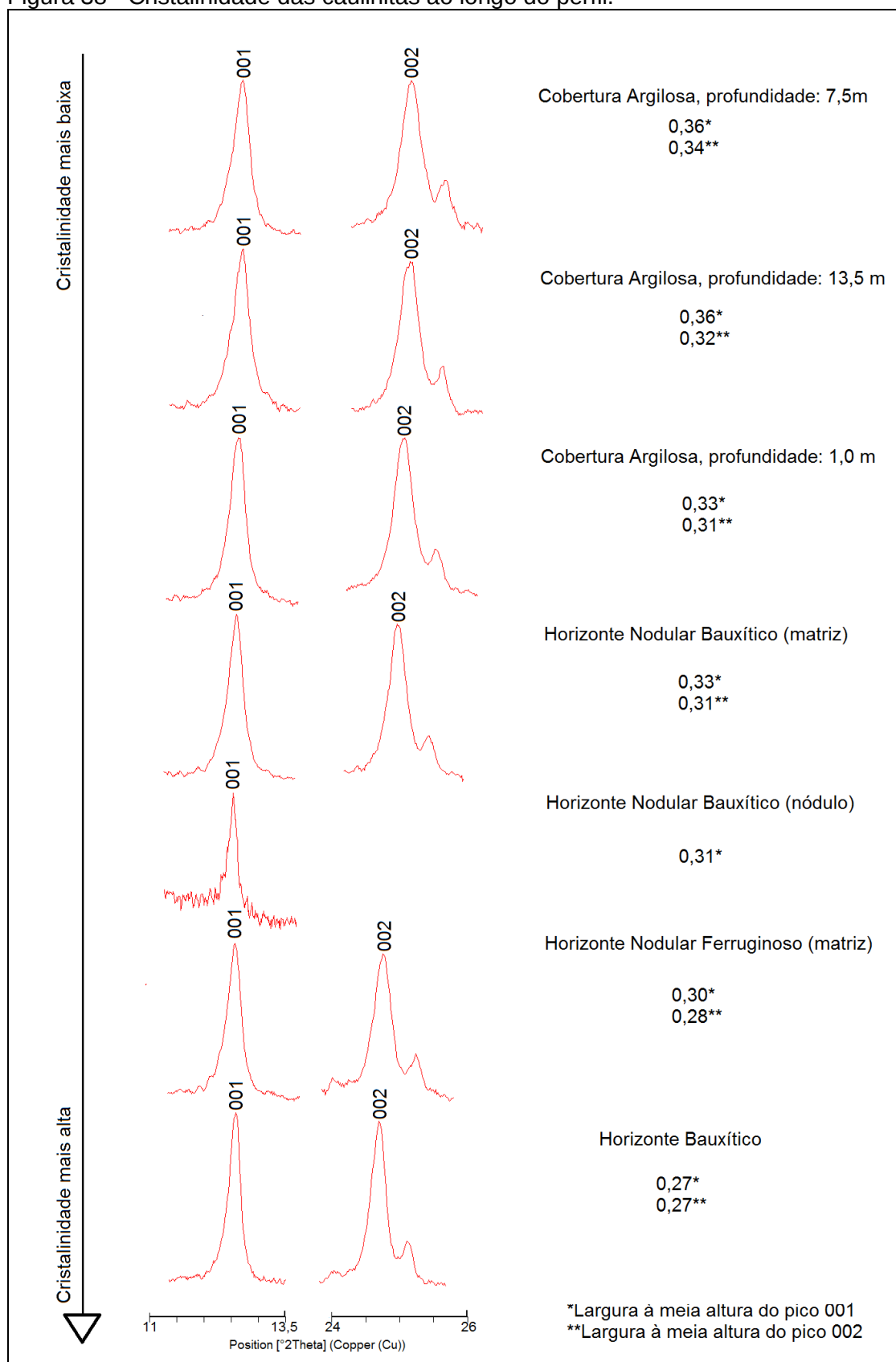
Os índices de Hinckley (HI), Range & Weiss (R2), Liènard (R2), Stoch (IK) Hughes & Brown (H&B), Amigó et al. (FWHM) e o “expert system” de Plançon e Zacharie não puderam ser empregados para as amostras do perfil, devido a sobreposições de reflexos de outras fases (principalmente da goethita) sobre os

reflexos da caulinita. O índice proposto por Amigó et al. (1994) foi o único considerado aplicável as amostras estudadas, já que este considera apenas os reflexos 001 e 002, que não apresentam sobreposições.

Amigó et al. (1994) avaliaram os índices de cristalinidade da caulinita baseado na relação entre a largura a meia altura (FWHM-*Full width at half maximum*) dos reflexos 001 e 002 da caulinita e comparações com padrões difratométricos completos com índices propostos por Brindley e Robinson. Utilizando o método de Amigó et al. (1994), ao longo do perfil laterito-bauxítico de Juruti, as caulinitas do horizonte bauxítico e do horizonte nodular ferruginoso se destacam pela cristalinidade mais elevada, enquanto as do horizonte nodular bauxítico e da cobertura argilosa são menos elevadas, apresentando maiores valores de largura à meia altura dos picos (Figura 38). Quando comparadas as caulinitas estudadas por Amigó et al. (1994), as caulinitas ao longo do perfil podem ser consideradas de cristalinidade moderada a elevada.

A perda de cristalinidade reflete o grande número de falhas de empilhamento que podem ocorrer durante a formação e o crescimento deste mineral (APARICIO; GALÁN, 1999). É influenciada também pela presença de Fe^{+3} em sua estrutura, de modo que caulinitas de baixa cristalinidade podem conter mais ferro na posição do Al (MESTDAGH et al., 1980).

Figura 38 - Cristalinidade das caulinitas ao longo do perfil.



Fonte: Elaborado pelo autor segundo o método de Amigó et al. (1994).

6 DISCUSSÕES

A presença de gibbsita, hematita, goethita, caulinita e anatásio confere uma assembleia mineral típica de perfis laterito-bauxíticos (COSTA, 1991). Enquanto que, a ocorrência de elevados teores de material amorfo e polimorfos de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ não tem sido muito discutido para este tipo de material.

Polimorfos de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ e halloysita associados já foram documentados em depósitos bauxíticos semelhantes, como nas bauxitas de Porto Trombetas-Pará por Antoniassi (2010). A similaridade entre os picos de caulinita e halloysita são comentadas por Mehlen (1934), Brindley et al. (1963) e De Oliveira al. (2007), tendo os últimos observado, sob MEV, formas intermediárias de caulinita e halloysita ocorrendo intercrescidas. Entretanto, a estrutura da halloysita foi aqui inserida a partir apenas do pico (33-1) na posição 2θ 19,9, e, esse pico pode simplesmente representar uma elevação do *background* neste local (ANGÉLICA, 2014 – informação oral). A presença de dickita também é duvidosa, já que não foi possível observar detalhadamente a textura do material argiloso sob MEV, além desse mineral ser característico de ambientes hidrotermais (DOWNS, 2006).

Não foram encontradas estruturas cristalográficas publicadas (.cif) da caulinita que fossem compatíveis com a caulinita observada ao longo do perfil, de modo que os padrões difratométricos teóricos e padrões difratométricos da caulinita do perfil em estudo são bastante distintos. Paz et al. (2012) também observaram consideráveis discrepâncias entre padrões difratométricos teóricos e da caulinita encontrada em Paragominas-PA. Segundo esses autores, as principais discrepâncias estão não na posição dos picos, mas em suas intensidades relativas e podem ser consequência do baixo ordenamento estrutural desse mineral, com defeitos típicos associados ao empilhamento de camadas.

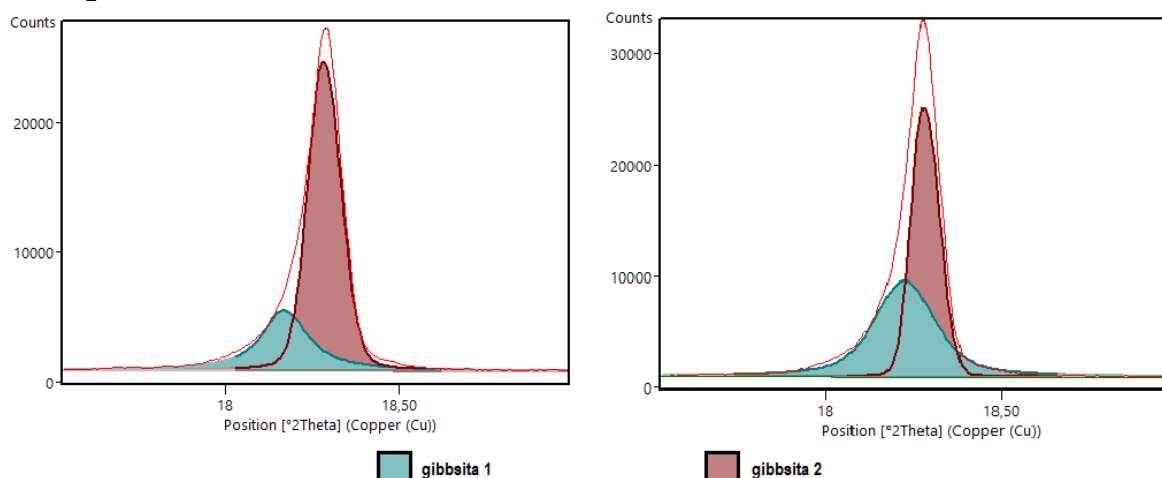
As caulinitas ao longo do perfil laterito-bauxítico de Juruti são nanométricas, aparentemente de cristalinidade heterogênea ao longo do perfil e como consequência descrevem padrões difratométricos distintos dos padrões teóricos de estruturas cristalográficas publicadas. A utilização da estrutura de outras fases do grupo da caulinita (dickita e halloysita) proporcionou um melhor ajuste entre os

difratogramas observados e calculados, sendo que a presença dessas fases não pôde ser confirmada por MEV.

Embora o material amorfo tenha sido quantificado com o uso de padrão cristalino interno (rutilo), a composição desse material amorfo não é determinada pelo método de Rietveld. Feret (2013) observou consideráveis quantidades de material amorfo encontrados em bauxitas, podendo provir de diversas fontes simultaneamente, e, denominou esse material de “amorfo da difração de raios-x” (*x-ray amorphous*). Esse termo se refere não somente ao material amorfo propriamente dito, mas também a parte do *background* com elevado ruído, resultante da falta de representações de fases minerais nos difratogramas obtidos utilizando tubos de raios-x comuns. Feret (2013) observou ainda que difratogramas obtidos a partir de radiação síncroton são mais nítidos, com picos mais intensos e *background* com ruído reduzido, o que permite identificar parte do “amorfo da difração de raios-x”, mas não sua totalidade, prejudicando a quantificação mineral pelo método de Rietveld aplicado a bauxitas com fases de baixa cristalinidade.

Como comentado anteriormente, os picos referentes à gibbsita se apresentam de forma assimétrica, fato mais evidente em picos com intensidades relativas mais elevadas como a reflexão (002). Essa forma assimétrica pode ser relacionada à presença de duas gerações de gibbsita na amostra (KÖNIG et al., 2012), uma com maior grau de cristalinidade e outra menor, que se sobrepõem parcialmente nos difratogramas e refletem picos um pouco deslocados em torno da posição $\text{Cu}2\theta$ 18,25 (Figura 39). A presença de pelo menos duas gerações de gibbsita foi também observada sob MEV, como descrito anteriormente no item 5.1.5.

Figura 39 - Picos (002) de amostras do horizonte bauxítico mostrando duas gerações de gibbsita identificadas.



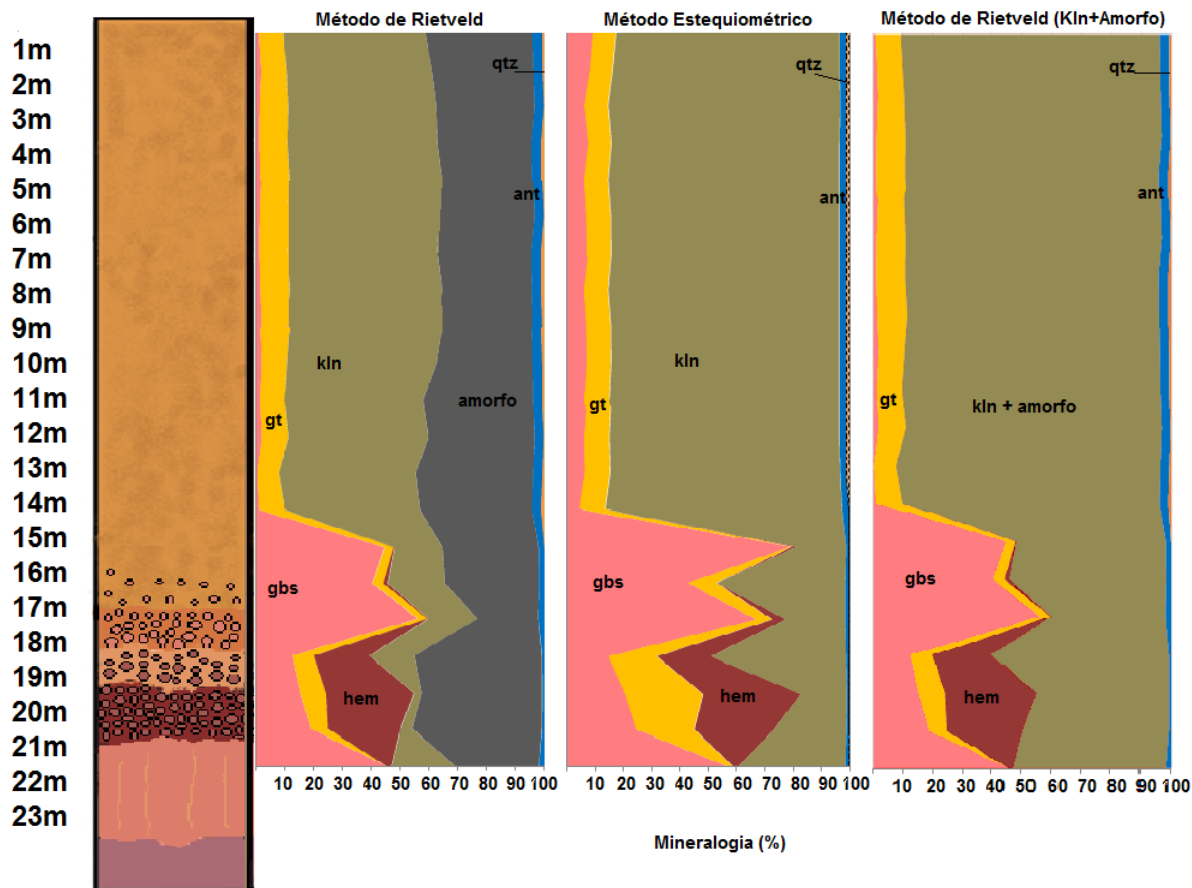
Fonte: Elaborado pelo autor.

As quantificações mineralógicas obtidas pelo método de Rietveld e pelo método estequiométrico apresentam um padrão semelhante de concentração dos minerais ao longo do perfil (Figura 40). A principal diferença se dá nos teores de material amorfo, quantificados apenas pelo método de Rietveld. Tal material chega a exceder 30% e se não levado em conta no refinamento pode implicar em fases com composições superestimadas ou subestimadas (FERET, 2013).

Quando os teores do material amorfo são somados aos de caulinita, a similaridade entre os gráficos é ainda maior, sugerindo que o amorfo em questão deve se constituir principalmente de aluminossilicatos (caulinitas), além de possíveis quantidades subordinadas de oxi-hidróxidos de ferro (hematita e goethita) e gibbsita.

Outra dificuldade em comparar as duas quantificações resulta da ocorrência de minerais com composição química distinta da teórica utilizada nos cálculos estequiométricos. Essa composição química diferenciada diz respeito à presença de Al nas estruturas da goethita e hematita, que podem chegar respectivamente a 33% e 11%, como determinado para amostras ao longo do perfil. Adicionalmente, caulinitas ferruginosas podem ocorrer, já que são comumente encontradas na maioria dos perfis lateríticos (TARDY; NAHON 1985).

Figura 40 - Distribuição dos minerais ao longo do perfil, quantificados pelo método de Rietveld e por estequiometria química. Notar maior similaridade dos resultados obtidos por estequiometria e aquele por Rietveld onde os teores de Kln e material amorfo foram somados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

7 CONCLUSÕES

O método de Rietveld mostrou-se satisfatório na quantificação mineralógica do perfil laterito-bauxítico de Juruti e respectiva cobertura. As principais fases minerais apresentam concentrações e aspectos cristalinos diferenciados ao longo do perfil, o que dificulta em parte os procedimentos de quantificação. Comparado com a quantificação estequiométrica, os resultados se mostraram compatíveis, quando se considera a fase amorfa como parte do conjunto do grupo da caulinita.

Em termos de distribuição dos minerais ao longo do perfil e cobertura o horizonte bauxítico e horizonte nodular bauxítico são constituídos por gibbsita (até 46%) e caulinita (até 22%). A gibbsita, como também observado pelo MEV, é representada por cristaltos maiores, quando preenchendo cavidades em meio a textura cavernosa da bauxita, e, menores quando inserida na matriz aluminosa. Fases subordinadas são representadas por anatásio, que não excede 3%, e hematita (com teores de até 2%). A presença de goethita no horizonte nodular bauxítico está em torno de 10%, e constitui goethita aluminosa com substituição de até 33 (mol%) de Al por Fe.

No horizonte nodular ferruginoso a hematita, gibbsita e goethita ocorrem como fases dominantes, com teores de até 30, 19, e 9%, respectivamente. Hematita forma aglomerados de microcristais subesféricos em meio a matriz, e, a goethita é menos aluminosa, com até 9,8 (mol%) de Al. Neste horizonte ocorrem ainda caulinita (até 15% e relacionada a matriz argilosa que envolve os nódulos), e anatásio com teores aproximadamente constantes de 0,7%.

A cobertura argilosa apresenta pouca variação, sendo dominada pelo grupo da caulinita (~49%) e goethita (~9%). O grupo da caulinita diz respeito a caulinita, dickita e halloysita e podem aqui representar uma mistura dessas fases, a ocorrência de formas intermediárias desses minerais, ou pode ser entendida como uma estratégia de refinar a caulinita na falta de uma estrutura cristalina publicada (.cif) adequada. Quartzo e anatásio ocorrem com teores de até 0,9 e 3,3% respectivamente. A fração amorfa corresponde a até 39%, e se adicionada ao grupo da caulinita, o valor total corresponderia em parte aquele obtido por estequiometria.

A reprodutibilidade do método mostrou precisão na ordem de $\pm 5\%$ para as fases dominantes. Para os minerais com concentrações subordinadas como anatásio, quartzo e hematita (nos horizontes mais aluminosos) os teores quantificados não apresentaram discrepâncias significativas, entretanto mostraram-se duvidosos como no caso do anatásio com teor estimado de até 3,3%, enquanto que por fluorescência de raios-x as concentrações de TiO_2 chegam a até 2,7%. Isso pode ser consequência de um possível limite de detecção do método de Rietveld para fases com teores menores que 5%, como comentado por Antoniassi (2010).

O uso de rutilo como padrão cristalino interno para quantificação do material amorfo mostrou-se coerente, haja vista que os principais picos deste mineral não se sobrepõem com os apresentados pelas fases minerais constituintes. O material amorfo quantificado não tem composição conhecida, pode provir de diversas fontes simultâneas e ocorre com teores distintos nos diferentes horizontes do perfil, com concentrações mais elevadas no horizonte nodular ferruginoso (até 45%) e em seguida na cobertura. Como já apresentado a maior parte deste material se enquadra na composição do grupo da caulinita.

A análise por agrupamento aplicada aos difratogramas permitiu discriminar distintos grupos correspondentes aos vários horizontes do perfil laterítico e sua cobertura. A escolha de difratogramas representativos de cada grupo foi importante tanto na fase de caracterização mineralógica como na quantificação pelo método de Rietveld.

Os índices GOF e Rwp indicam uma qualidade de refinamento satisfatória para este tipo de material, com boa reprodutibilidade dos resultados. Desta forma, o método de Rietveld, apesar de suas pequenas limitações na quantificação do perfil laterito-bauxítico de Juruti-Pará, mostra-se promissor pelo menos na fase de exploração de bauxitas, devido a sua praticidade e rapidez.

Com vistas a obter futuros refinamentos mais aceitáveis para este tipo de material, as seguintes possibilidades podem ser consideradas: (1) o uso de novas estruturas cristalinas publicadas (.cif) refinadas a partir de amostras de minerais de origem intempérica como aqueles do grupo da caulinita, goethita e anatásio, podem prover refinamentos mais satisfatórios do material; (2) o emprego de tubo de cobalto para obtenção de difratogramas de amostras mais ricas em Fe (como as do

horizonte nodular ferruginoso) podem proporcionar *backgrounds* com menor ruído; e (3) testar estratégias de preparação de amostras (como controle de granulometria e prensagem) ricas em caulinita e gibbsita com vistas a reduzir o efeito de orientação preferencial desses minerais.

REFERÊNCIAS

- ABAL – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. **Anuário estatístico ABAL 2013**. São Paulo, ABAL, 2014.
- AMIGÓ, J. M.; BASTISTA, J.; SANS, A.; SIGNES, M.; SERRANO, J. Crystallinity of Lower Cretaceous kaolinites of Teruel (Spain). **Applied Clay science**, n.9, p. 51-69, 1994.
- APARICIO, P.; GALÁN, E. Mineralogical Interference on Crystallinity Index Measurements. **Clays and Clay Minerals**, V. 47, n. 1, p.12-27, 1999.
- ANTONIASSI, L. J.; KAHN, H.; ULSEN, C.; TASSINARI, M. Prediction of mineral processing behavior of Bauxite ores by XRD Cluster Analysis. IN: International Congress for Applied Mineralogy (ICAM) 10., 2012, **Proceedings**, 2012.
- ANTONIASSI, L. J. **A difração de raios x com o método de Rietveld aplicado a bauxitas de Porto Trombetas, PA**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.
- BRINDLEY, G. W.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. Mineralogical Studies of Kaolinite-Halloysite Clays: Part 1. Identification Problems. **The American Mineralogist**, V. 48, p. 897-910.
- BURNS, P. R.; BURNS, R. **Research Methods and Statistics Using SPSS**. SAGE Publications Ltd. ISBN: 9781412945301, 2009.
- COSTA, M. L. Aspectos geológicos dos lateritos da Amazônia. **Revista Brasileira de Geociências**, 21p., 1991.
- COSTA, M. L., SILVA CRUZ, G., FARIA, H. F. A., PÖLLMANN, H. On the geology, mineralogy and geochemistry of the bauxite-bearing regolith in the lower Amazon basin: Evidence of genetic relationships. **Journal of Geochemical Exploration**, n.146, p. 58-74, 2014.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction (3rd Edition)**, Published by Prentice Hall, 2001.
- CRUZ, G. S. **Bauxita, horizonte nodular e cobertura argilosa da região de Paragominas e Juruti, estado do Pará**. Dissertação (mestrado em geoquímica) – Instituto de Geociências Universidade Federal do Pará, Belém-PA-Brasil, 2011.
- DE OLIVEIRA, T.G. M; FURTADO, M.A. S.; FORMOSO, L.L. M.; EGGLETON, A. R e DANI, N. **Coexistence of halloysite and kaolinite – a study on the genesis of kaolin clays of Campo Alegre Basin**, Santa Catarina, Brazil, 2007.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura**: aplicações e preparação de amostras – Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. ISBN: 978-85-7430-702-2. 60p., 2007.

DOWNS, R. T. The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. Dickite: Mineral Data Publisher Version 1.2. IN: 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan, **Program and Abstracts**, 2006.

FERET, F. R. Selected Applications of X-ray Diffraction Quantitative Analysis for Raw Materials of the Aluminum Industry. **ICSoba**, v. 9, 2013.

FITZPATRICK, R. W. & SCHWERTMANN, U. Al-substituted goethite-an indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa: **Geoderma**, 27, p. 335-347, 1981.

FIZ Karlsruhe – Leibniz-Institut Informations für Infrastruktur. Disponível em: <<http://www.fiz-karlsruhe.de/index.php?id=15>> 2014.

HAZEMANN, J.L.; BERAR, J.F.; MANCEAU, A. Rietveld studies of the aluminum-iron substitution in synthetic goethite. **Materials Science Forum**, 79, p. 821-826, 1991.

KÖNIG, U.; ANGÉLICA, R. S.; NORBERG, N. & GLOBBO, L. Rapid X-ray diffraction (XRD) for grade control of bauxites. IN: ICSoba Belém. **Proceedings**, BX 12-T, 11p, 2012.

KOTSCHOUBEY, B. & TRUCKENBRODT, W. Evolução poligenética das bauxitas do distrito de Paragominas – Açailândia (estados do Pará e Maranhão). **Revista Brasileira de. Geociências**, V. 11, p. 193-202, 1981.

KOTSCHOUBEY, B.; CALAF, M. M. C.; LOBATO, A. C. C.; LEITE, A. S. & AZEVEDO, C. H. D. Caracterização e gênese dos depósitos de bauxitas da provincial bauxitífera de Paragominas, NW da bacia de Grajaú e NE do estado do Pará. In: O. MARINI et al. **Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazonia**, 2005.

LUCAS Y.; MELFI, J. Brazilian bauxite deposits: a review - **Brazilian bauxites**. USP/FADESP/ORSTOM, São Paulo/Paris, p. 137-159, 1997.

MARTIN, J.; MARTIN, B; LESAGE, J; TRA, V. U. Development of a quantification method for quartz in various bulk materials by X-ray diffraction and the Rietveld method, **Powder Diffraction**, V. 27, p. 12-19, 2012.

MCCUSKER, L. B.; VON DREELE R. B.; COX, D. E.; LOUER, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines, **Journal of Applied Crystallographie**, 32, 36–50, 1999.

MENDES, A. C.; TRUCKENBRODT, W.; NOGUEIRA A. C. Análise faciológica da Formação Alter do Chão (Cretáceo, Bacia do Amazonas), próximo à cidade de Óbidos, Pará, Brasil. **Revista Brasileira de geociências** vol.42, 2012.

MEHLEN, M. Über die Struktur von Halloysit und Metahalloysit. **Mitteilung aus den Min. –geol. Institut der Universität Rostock**, p. 35-43, 1934.

MESTDAGH, M. M.; VIELVOYE, L.; HERBILLON, A. J. Iron in kaolinite: II. The relationship between kaolinite crystallinity and iron content. **Clay Minerals** **15**, 1, p1-12, 1980.

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, 80-86, 2014.

PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; SCHELLER, T. X-ray diffraction studies of kaolinites to support mineralogical quantification of high silica bauxites from the Brazilian Amazon region. IN: International Symposium ICSOBA 19, Belém, Pará. **Proceedings**, 2012. v. 1. p. 1-7, 2012.

PUTZER, H. The geological evolution of the Amazon basin and its mineral resources. **The Amazon, Monographiae Biologicae**, v. 56, p15-46, 1984.

RETALLAK, G. J. Lateritization and Bauxitization Events. **Economic Geology**, 105, 655-667, 2010.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, V. 2, p. 65-71, 1969.

RIETVELD, H. M. Rietveld Refinement from Powder Diffraction Data - Thirty five years ago. **Commission on Powder Diffraction, International Union of Crystallography**, n. 26, December 2001.

SCHULZE, D.G. The influence of aluminum on iron oxides. VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. **Clays and Clay Minerals**, 32 (1), p. 36–44, 1984.

SILVA, A. P. J.; LOPES, R. C.; VASCONCELOS, A. M.; BAHIA, R. B. C. Bacias Sedimentares Paleozóicas e Meso-cenozóicas Interiores. **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil** - L. A. Bizzi, C. Schobbenhaus, R. M. Vidotti e J. H. Gonçalves (eds.) CPRM, Brasília, p. 53-85, 2003.

STANJEK, H. & SCHWERTMANN, U. The influence of aluminum on iron oxides. Part XVI: Hydroxyl and aluminum substitution in synthetic hematites. **Clays and Clay Minerals**, v. 40, n. 3, p. 347-354, 1992.

TARDY, Y. & NAHON, D. Geochemistry of laterites, stability of Al-goethite, Al-hematite and Fe^{+3} -kaolinite in bauxites and ferricretes: an approach to the mechanism of concretion formation. **American Journal of Science**, 285, p. 865-903, 1985.

THIEL, R. Zum System $\alpha\text{-FeOOH}$ - $\alpha\text{-AlOOH}$. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, 326, p. 70-78, 1963.

TOBY, H. B. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, n. 1, p. 67-70, 2006.

WASEDA, Y.; SHINODA, K.; MATSUBARA, E. **X-Ray Diffraction Crystallography – Introduction, Examples and Solved Problems**. Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2011. ISBN 978-3-642-16634-1.

YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. I.U.C., Oxford University Press Inc. New York, 1995.