

# **Desenvolvimento de técnicas para identificação e quantificação de maghemita em minérios de ferro brasileiros**

## **Development of identification and quantification techniques for maghemite in Brazilian iron ores**

**Renata Hiraga**

Bolsista Capacitação Institucional, Geóloga, M. Sc.

**Reiner Neumann**

Supervisor, Geólogo, D. Sc.

### **Resumo**

A maghemita é mineral formado a partir do intemperismo (ou oxidação) em baixas temperaturas da magnetita, sendo também produto intermediário da oxidação magnetita-hematita. Acredita-se que a maghemita possa estar sendo identificada como magnetita e/ou hematita em alguns minérios de ferro brasileiros, conforme observado por difração de raios X. A validação da detecção de magnetita não estequiométrica por difração de raios X foi possível em uma amostra de latossolo. O uso da estrutura da magnetita não estequiométrica durante o refinamento apontou que a amostra de latossolo apresenta seus minerais magnéticos fortemente oxidados, tendo como fases predominantes a magnetita não estequiométrica e a maghemita. Estes dados puderam ser confirmados com o auxílio da microscopia ótica em conjunto com espectroscopia Raman, comprovando que difração de raios X com o refinamento da substituição isomórfica da oxidação de Fe<sup>+2</sup> a Fe<sup>+3</sup> na magnetita caracteriza adequadamente maghemita, e permite que seja aplicada para a análise de minérios de ferro.

**Palavras chave:** maghemita, magnetita não-estequiométrica, minério de ferro, difração de raios X, latossolo

### **Abstract**

Maghemite is a mineral formed from magnetite weathering (or oxidation) in low temperatures, thus the intermediate term of the magnetite-hematite oxidation. Maghemite could be identified as magnetite and/or hematite in some Brazilian iron ores, as observed by X-ray diffraction. Nevertheless, the detection of non-stoichiometric magnetite was validated in a latosol sample. The refinement with this structure pointed that the magnetic mineral phases in latosols are strongly oxidized with non-stoichiometric magnetite and maghemite as main magnetic minerals, confirmed by optical microscopy and Raman spectroscopy. X-ray diffraction with the refinement of the isomorphic substitution of Fe<sup>+2</sup> by Fe<sup>+3</sup> in magnetite could help to suitably characterize maghemite in iron ores.

**Key words:** maghemite, non-stoichiometric magnetite, iron ore, X-ray diffraction, latosol

## 1. Introdução

O minério de ferro é um dos principais produtos de exportação mineral do Brasil, cujos principais produtores são os estados do Pará e Minas Gerais com seus depósitos de Carajás e Quadrilátero Ferrífero, respectivamente. A mineralogia principal desses minérios é constituída por hematita pura ou associada à magnetita na região de Carajás, e hematita com goethita em quantidades muito variáveis e rara magnetita no Quadrilátero.

A conversão de magnetita para hematita ou goethita pode passar por maghemita metaestável (Walter *et al.*, 1995; Gallagher *et al.*, 1968), o que geralmente leva à coexistência com um produto denominado magnetita não-estequiométrica que consiste numa solução sólida com variadas proporções de  $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ . Supõe-se que, em escala de tempo geológica, a maghemita possa ter se transformado em hematita.

As propriedades de superfície de magnetita e maghemita diferem pela presença de vacâncias para compensar a carga da oxidação de até 1/3 dos átomos de Fe, o que pode ter implicações para o seu eventual beneficiamento, ou até reológicas, afetando sua tixotropia. Ademais a conversão mineralógica pode afetar as propriedades de quebra das partículas, e dessa forma é imprescindível a quantificação precisa dos minerais, e também de seu arcabouço textural. O desenvolvimento de técnicas para identificação e quantificação de maghemita abriria a possibilidade de se aferir essas implicações.

Neumann e Medeiros (2015) propuseram a quantificação da substituição isomórfica da oxidação de  $Fe^{+2}$  em  $Fe^{+3}$  na solução sólida magnetita-maghemita, a partir do método proposto por Gorski e Scherer (2010), usando difração de raios X e método de Rietveld. Mas o método precisa ser validado por outras técnicas para assegurar a confiabilidade de seus resultados. Trabalho recente (Hiraga *et al.*, 2016) mostrou que a identificação da maghemita em concentrados de minério de ferro é incerta. Devido às estruturas cristalinas similares, a maghemita apresenta assinatura difratométrica muito semelhante à da magnetita, dificultando a diferenciação de ambas por difração de raios X. Além disso, ambos os minerais possuem valores de magnetização muito próximos ( $MS(Fe_3O_4) = 90 \text{ emu g}^{-1}$ ,  $MS(\gamma-Fe_2O_3) = 83.5 \text{ emu g}^{-1}$ ) (Cullity e Graham, 2009). Na bibliografia disponível, os dados sobre a maghemita, principalmente em sua forma natural, são escassos e muitas vezes controversos, como no caso da microscopia ótica e espectroscopia Raman, onde não há um consenso sobre características e espectros que identifiquem esse mineral. Por fim, a existência de vários polimorfos e suas possíveis transformações através da oxidação durante o manuseio das amostras e execução das técnicas analíticas são mais um agravante.

Diante da problemática aqui exposta, se fez necessário preliminarmente a análise de amostras provenientes de depósitos já conhecidos por conterem maghemita (segundo dados disponíveis na literatura) para estudo de caso e então, uma vez que se comprove que a metodologia é eficaz pode ser aplicada em amostras de Carajás e outros minérios de ferro brasileiros. No Brasil existem apenas três depósitos nos quais foram registradas a ocorrência de maghemita (segundo o site [www.mindat.com](http://www.mindat.com)):

Boquira (BA), Jacadigo (Corumbá, MS) e Maicuru (PA). Porém a presença desse mineral em latossolos roxos, principalmente quando derivados de basaltos e tufitos, é amplamente difundida na literatura e são ocorrentes em diversas regiões do país, principalmente no sudeste e sul, mas também em menores quantidades no centro-oeste do Brasil (Ker, 1997). Devido à dificuldade em se conseguir amostras de concentrados magnéticos de algum dos três depósitos minerais supracitados optou-se em realizar o estudo em amostras deste tipo de solo.

## **2. Objetivos**

O objetivo principal é validar a estrutura “magnetita não estequiométrica” (Neumann e Medeiros (2015) a partir do método proposto por Gorski e Scherer (2010)) para aplicação no refinamento da substituição isomórfica  $Fe^{+2}$  por  $Fe^{+3}$  na magnetita, permitindo assim, a identificação da maghemita ou produtos intermediários nos minérios de ferro.

De forma mais geral, objetiva-se desenvolver técnicas analíticas de caracterização que permitam uma melhor identificação e separação das fases minerais magnetita-maghemita e/ou suas fases intermediárias (magnetita não estequiométrica). Uma vez que a maghemita seja caracterizada adequadamente, será possível também avaliar a sua influência nas propriedades do minério e pesquisar o efeito sobre processamento do minério de ferro, e as demais operações unitárias até a siderurgia.

## **3. Material e Métodos**

As análises foram executadas em uma amostra de latossolo roxo, da região de Guaira (SP), cedida gentilmente pela Embrapa Solos (RJ). O produto ferromagnético, após concentração com imã de ferrite, foi quarteado, separando-se alíquotas de 4 g para análise por difração de raios X e aproximadamente 1 g para confecção de seção polida.

Para a difração de raios X, as amostras foram moídas em moinho McCrone em 15 ml de água, com meio moedor de ágata, por 10 minutos. A suspensão da amostra moída foi descarregada numa placa de Petri de teflon, e seca em estufa a 60°C. Depois de seca, a amostra foi retomada com auxílio duma espátula plástica e pincel, desagregada por moagem manual num gral de ágata, montada no suporte do tipo backload (para redução de orientação preferencial) e analisada no difratômetro de raios X (equipamento Bruker-AXS D4 Endeavor), radiação  $Co\ K\alpha$  (40 kV/40 mA). As análises quantitativas foram calculadas pelo método de refinamento de espectro multifásico total (método de Rietveld), com software Bruker AXS Topas, v. 4.2. As informações de estruturas cristalinas das fases refinadas são oriundas do banco de dados da Bruker-AXS e COD (Crystallographic Open Database). A partir desta quantificação e da composição de cada mineral (obtidas no site [www.webmineral.com](http://www.webmineral.com)), considerando-se inclusive as substituições isomórficas, as composições químicas puderam ser calculadas.

Para a análise de microscópica ótica de luz refletida, a alíquota foi embutida em resina epóxi, desbastada e polida usando-se exclusivamente diamante como abrasivo. As seções polidas foram analisadas em microscópio ótico de luz refletida Zeiss Axioimager M2m.

Os espectros de espectroscopia Raman foram obtidos em equipamento Horiba-Jobin Yvon LABRAM 800, com microscópio acoplado Olympus BX41 utilizado para focalizar o laser no ponto desejado e para coletar a radiação espalhada. Foram acumuladas 5 repetições com tempo de aquisição de 15 segundos. A faixa espectral foi de 100 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  e a potência do laser foi mantida baixa, em 0.7 mW, para evitar possível degradação da maghemita similar à da magnetita descrita por Farias *et al.* (1997).

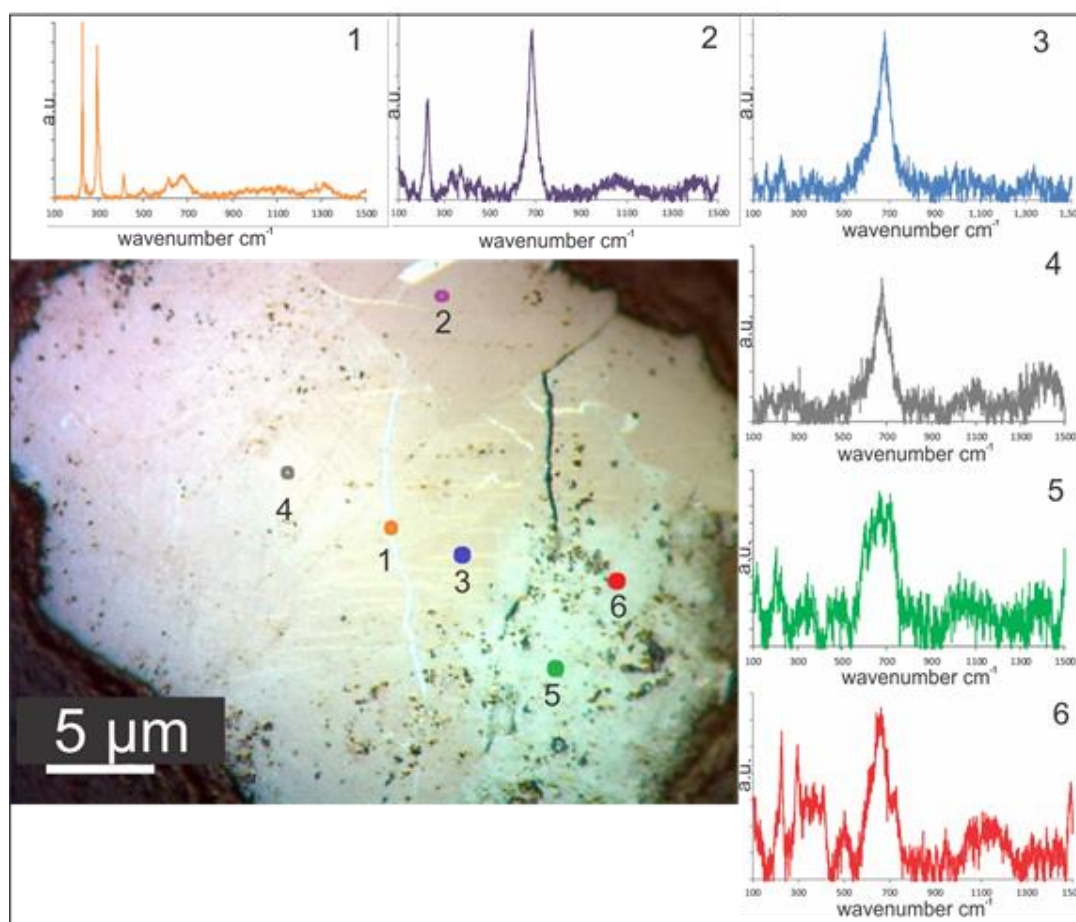
#### 4. Resultados e Discussão

Foram identificadas por difração de raios X as fases minerais majoritárias: hematita, caulinita, gibbsita, ilmenita, magnetita-maghemita, quartzo, anatásio, titanita e goethita. Também foram calculados os resultados do refinamento das substituições isomórficas de Fe por Al em goethita (Knorr e Neumann, 2012) e hematita (Neumann *et al.*, 2014), de oxigênio por hidroxila em hematita (Tabela 1). A diferenciação das fases  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (magnetita e maghemita) no difratograma é difícil, visto que possuem uma estrutura cristalográfica muito similar, e qualitativamente a presença de picos diagnósticos de baixa intensidade não é observada quando maghemita é subordinada nas amostras. A oxidação da magnetita, sendo transformada em maghemita, pôde ser calculada pelo refinamento da estrutura dos minerais, utilizando-se do método proposto por Gorski e Scherer (2010) implementado por Neumann e Medeiros (2015), que se baseia na diferença de coeficiente de espalhamento entre ferro bi- e trivalente, moderada por uma variação linear do tamanho do eixo cristalográfico a da célula unitária, estabelecendo uma relação com X (a proporção estequiométrica  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) igual  $a=0.1094\chi+8.3424$ . Desta forma constatou-se que a amostra do latossolo está fortemente oxidada, com valor de  $X=0$ , o que indica que a magnetita já não está presente, pois já foi totalmente convertida em maghemita.

**Tabela 1.** Resultados do refinamento quantitativo (método Rietveld) na difração de raios X.

Fase mineral	Latossolo_Guaíra	N4WN_Carajás	N4WS_Carajás
Hematita Al	32,5	87,5	77,5
Caulinita	26,9	1,4	0,2
Gibbsita	26,5	0	0,4
Ilmenita	3,7	n.d.	n.d.
Anatásio	3,4	n.d.	n.d.
Quartzo	2,3	0,7	0,4
Magnetita não estequiométrica	2,3	4,6	3,1
Titanita	1,5	n.d.	n.d.
Goethita Al	0,9	5,8	18,5
Total	100	100	100
<b>Substituições</b>			
$\text{Fe}^{+3}$ em hematita	0,871	0,971	0,963
$\text{Al}^{+3}$ em hematita	0,122	0,005	0,007
OH <sup>-</sup> em hematita	0,019	0,073	0,091
$\text{Al}^{+3}$ em goethita	0,228	0,009	0,035
X magnetita	0	0,065	0,375

Imagens de luz refletida e espectros Raman corroboraram os resultados de difração de raios X/método de Rietveld: a magnetita não está presente na amostra, e, portanto, não foram obtidos espectros referentes a esse mineral (com vibração diagnóstica a  $663\text{ cm}^{-1}$ ). A Figura 1 ilustra um grão típico da amostra; formato quadrangular, euédrico de aproximadamente  $20\text{ }\mu\text{m}$ , com intercrescimento de diversos óxidos. Neste foram encontrados espectros referentes à magnetita não estequiométrica com bandas próximas a  $675\text{ cm}^{-1}$  (pontos 3 e 4). Segundo alguns autores (van der Weerd *et al.* 2004; Muralha *et al.* 2011), o aumento do estado de oxidação pode deslocar a vibração principal de  $665\text{-}670\text{ cm}^{-1}$  para valores maiores. Espectros referentes à maghemita com o dublete  $667\text{-}720\text{ cm}^{-1}$  (Legodi e de Waal, 2007; De Faria *et al.*, 1997; Ohtsuka *et al.*, 1996) foram obtidos no ponto 5 e 6; neste último provavelmente ocorre uma mistura de fases maghemita + goethita ( $243, 293, 385, 470\text{ cm}^{-1}$ ), uma associação frequentemente observada. É importante ressaltar que na amostra como um todo, espectros da maghemita foram obtidos majoritariamente em grãos com textura de martita (hematita substituindo pseudomorficamente magnetita, mantendo a sua forma original). Ainda no mesmo grão observou-se também hematita ( $225, 243, 298, 500, 618\text{ cm}^{-1}$ ) no ponto 1 e provavelmente da ilmenita ( $226\text{ e }678\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 1.** Espectros Raman obtidos em grão com intercrescimento dos seguintes minerais: magnetita não estequiométrica (espectros 3 e 4), hematita (espectro 1), ilmenita (espectro 2), maghemita (espectro 5) e (provavelmente) mistura goethita + maghemita (espectro 6).

Em trabalho anterior, Hiraga *et al* (2016) constatou, por meio de difração de raios X, que a mineralogia do minério de ferro N4WS e N4WN compreende hematita, goethita, magnetita/maghemita, quartzo, caulinita e gibsitita (Tabela 1). Através do refinamento da quantificação da oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  foi possível verificar que na mina N4WN ( $X= 0,065$ ) predomina maghemita como fase magnética, em contraste com a magnetita mais abundante nas amostras da mina N4WS ( $X= 0,375$ ) (Tabela 1). Hiraga *et al.*, 2016, no entanto, não puderam confirmar as análises por outros métodos, principalmente porque os domínios que se supõe sejam da solução sólida magnetita maghemita são menores que a resolução espacial das técnicas aplicadas para a validação do método. A partir da validação aqui obtida com uma amostra de latossolo, o refinamento da estrutura da magnetita não estequiométrica se mostrou eficiente na caracterização da maghemita e/ou magnetita deficiente em  $\text{Fe}^{2+}$ , e pode ser afirmado que na mina N4WN a magnetita já não está presente, tendo sido substancialmente oxidada para maghemita e hematita. Por outro lado, a amostra N4WS, com valor de  $X$  mais próximo de 0,5, provavelmente apresenta coexistência das fases minerais da solução sólida magnetita-maghemita (e seus membros intermediários), porém não foi possível ainda individualizar e quantificar cada uma das três fases. Dessa forma, faz-se necessário dar prosseguimento à pesquisa a fim de compatibilizar o refinamento de magnetita, magnetita não estequiométrica, e possivelmente maghemita coexistentes.

## 5. Conclusão

A difração de raios X, refinando a oxidação do  $\text{Fe}^{+2}$  para  $\text{Fe}^{+3}$  na magnetita, na amostra de latossolo roxo apontou que a magnetita já foi totalmente transformada em magnetita não estequiométrica, maghemita e hematita, fato confirmado por microscopia ótica em conjunto com espectroscopia Raman. Portanto, o uso da estrutura da magnetita não estequiométrica desenvolvido por Neumann e Medeiros (2015) a partir do método proposto por Gorski e Scherer (2010) é uma útil ferramenta para auxiliar na caracterização de minérios (ou solos, rochas) a fim de verificar o estado da oxidação da magnetita e/ou inclusive a presença de maghemita. Dessa forma, puderam ser confirmados os resultados do refinamento por difração de raios X das amostras provenientes das minas N4WN e N4WS (Carajás-PA), onde a primeira apresenta a fase mineral magnética fortemente oxidada, predominando maghemita, enquanto em N4WS possivelmente ocorre a coexistência da solução sólida magnetita-maghemita (Hiraga *et al* 2016), incluindo seus constituintes intermediários, que não puderam ser individualizados. Como continuidade do presente trabalho, pretende-se desenvolver o refinamento da coexistência de duas ou mais fases, incluindo magnetita estequiométrica e não-estequiométrica e maghemita.

## 6. Agradecimentos

Gostaria de manifestar os agradecimentos ao CNPQ e ao MCTIC, financiadores do projeto e da bolsa. Aos meus orientadores Reiner e Otavio pela oportunidade e todos os ensinamentos que me foram transmitidos. Aos doutores Carlos Rosière (UFMG), Wenceslau Geraldes Teixeira (Embrapa Solos) e Frederico Q.G. Góes (Vale/ Carajás) pelo fornecimento de amostras. Aos colegas Fabiano Faulstich e Felipe Alves pela ajuda na microscopia Raman, e por fim à equipe do laboratório do SCT - CETEM (Setor de Caracterização Tecnológica); “Nininho”, Josimar e Adauto pela ajuda na preparação das amostras.

## 7. Referências Bibliográficas

- Cullity B. D. and Graham C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. Hoboken, NJ, USA: Wiley. 2009. 544p.
- Faria, D.L.A.d., Silva, S.V., and Oliveira, M.T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.28, p.873-878, 1997.
- Gallagher, K. J., Feitknecht, W., and Mannweiler, U. Mechanism of Oxidation of Magnetite to bold italic gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Nature**, v.217, p.1118-1121, 1968.
- Gorski, C.A. and Scherer, M.M. Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mossbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: A critical review. **American Mineralogist**, v.95(7), p.1017-1026, 2010.
- Hanesch, M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)-hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. **Geophysical Journal International**, v.177, p.941–948, 2009.
- Hiraga, R.V.C.; Neumann, R. and Gomes, O.F.M. Maghemita como mineral intermediário da transformação magnetita-hematita em minérios de ferro brasileiros: caracterização mineralógica, tecnológica e implicações para beneficiamento. In: V Jornada PCI Cetem, 2016, Rio de Janeiro, Brasil. 2016.
- Ker, J.C. Latossolos do Brasil: uma revisão. **Geonomos**, v.5, p.17-40, 1997.
- Legodi, M.A. and De Waal, D. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste, **Dyes and Pigments**, v.74, p.161–168, 2007.
- Knorr, K. and Neumann, R. Advances in Quantitative X-Ray Mineralogy: Mixed Crystals in Bauxite. In: INTERNATIONAL CONGRESS FOR APPLIED MINERALOGY, 2012, Heidelberg, Germany. **Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Congress for Applied Mineralogy**, 2012, Berlin Heidelberg, Germany: ICAM-DE, 2012. p. 377-384.
- Muralha, V.S.F.; Rehren, T. and Clark, R.J.H. Characterization of an iron smelting slag from Zimbabwe by Raman microscopy and electron beam analysis. **Journal Raman Spectroscopy**, V.42, p.2077–2084, 2011.
- Neumann, R.; Avelar, A.N., and da Costa, G.M. Refinement of the isomorphic substitutions in goethite and hematite by the Rietveld method, and relevance to bauxite characterisation and processing. **Minerals Engineering**, v.55, p.80-86, 2014.
- Neumann, R. and Medeiros, E.B. Comprehensive mineralogical and technological characterisation of the Araxá (SE Brazil) complex REE (Nb-P) ore, and the fate of its processing. **International Journal of Mineral Processing**, 144, p.1-10, 2015.

- Ohtsuka, T.; Kubo, K. and Sato, N. Raman spectroscopy of thin corrosion films on iron at 100 to 150° C in air. **Corrosion-NACE**, v.42, p. 476–481, 1986.
- Ramanaidou, E.R.; Wells, M.; Belton, D.; Verrall, M. and Ryan, C. Mineralogical and microchemical methods for the characterization of high-grade banded iron formation-derived iron ore. **Social Economy Geology**, v.15, p.129–156, 2008.
- van der Weerd, J., Rehren; T., Firth; S., Clark, R.J.H. Identification of iron oxide impurities in earliest industrial-scale processed platinum. **Materials Characterization**, V.53, p.63–70, 2004.
- Walter, A.V., Nahon, D., Flicoteaux, R., Girard, J.P., and Melfi, A. (1995) Behaviour of major and trace elements and fractionation of REE under tropical weathering of a typical apatite-rich carbonatite from Brazil. **Earth And Planetary Science Letters**, v.136(3-4), p.591-602, 1995.