

# **MAGHEMITA COMO MINERAL INTERMEDIÁRIO DA TRANSFORMAÇÃO MAGNETITA-HEMATITA EM MINÉRIOS DE FERRO BRASILEIROS: CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA, TECNOLÓGICA E IMPLICAÇÕES PARA BENEFICIAMENTO**

## **MAGHEMITE AS AN INTERMEDIATE MINERAL OF MAGNETITE-HEMATITE TRANSFORMATION IN BRZILIAN IRON ORE: MINERALOGICAL, TECHNOLOGICAL CHARACTERIZATION AND IMPLICATIONS FOR IMPROVEMENT**

**Renata Hiraga de Vasconcellos Cruz**  
Bolsista Capacitação Institucional, Geóloga, M.Sc.

**Reiner Neumann**  
Supervisor, Geólogo, D. Sc.

### **Resumo**

A maghemita é um óxido de ferro que possui a estrutura de espinélio invertido e propriedades magnéticas, como a magnetita e a mesma estequiometria da hematita. Acredita-se que a oxidação da magnetita para hematita (ou goethita) pode passar por maghemita metaestável, formando uma solução sólida magnetita-maghemita cuja série apresenta decréscimo em  $Fe^{2+}$  e os membros intermediários são nomeados por magnetita não estequiométrica. O objetivo deste trabalho é a identificação e separação das fases magnetita-maghemita nos minérios de Ferro das minas N4WS e N4WN de Carajás. Através de técnicas como difração de raios-x, microscopia óptica e Raman constatou-se que ambos os minérios apresentam hematita como produto da alteração da magnetita, exibindo frequentemente texturas de martitização e intercrescimento de ambos minerais. No entanto, enquanto para o minério de N4WS os dados apontaram que a magnetita é a principal fase magnética, para o minério N4WN os estudos sugerem que há predominância de maghemita ou magnetita não estequiométrica.

Palavras chave: maghemita, magnetita, Carajás, minério de ferro.

### **Abstract**

Maghemite is an iron oxide that has inverted spinel structure and magnetic properties like a magnetite and the same stoichiometry of hematite. It is believed that the oxidation of magnetite to hematite or goethite can go through metastable maghemite, forming a magnetite - maghemite solid solution whose series features decrease in  $Fe^{2+}$  and intermediate members are designed by magnetite non-stoichiometric. The aim of this work is the identification and separation of magnetite - maghemite phases in the N4WS and N4WN iron ore of Carajás mine. Using techniques such as x-ray diffraction, optical microscopy and Raman spectroscopy was found that both ores present hematite as a product of magnetite modification, often exhibiting martitization textures and intergrowth of these two minerals. However, as for the ore N4WS data showed that magnetite is the main magnetic phase, for N4WN ore, the studies suggest that there is a predominance of maghemite or magnetite non-stoichiometric.

Key words: maghemite, magnetite, Carajás, iron ore

## **1. Introdução**

O presente relatório contempla o resultado das pesquisas e estudos de caracterização mineralógica avançada em minérios de ferro brasileiro, realizados durante os nove meses de vigência da bolsa PCI-DTI-DC.

De forma geral, a mineralogia dos minérios de ferro brasileiros compreende hematita predominante, com goethita em quantidades muito variáveis e rara magnetita no quadrilátero ferrífero, e hematita pura ou associada à magnetita na região de Carajás. Magnetita, a substituição de magnetita por hematita pseudomórfica (mantendo o formato do mineral original) é uma feição comum, apesar de não ser abundante, nos minérios de ambas as origens. A transformação de magnetita para hematita ou goethita (Walter et al., 1995) pode passar por maghemita metaestável, e nesse sentido supõe-se que, em escala de tempo geológico, ela tenha se transformado em hematita. A oxidação magnetita-maghemita, geralmente é incompleta, o que leva a coexistência com um produto denominado magnetita não estequiométrica. 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. Finalmente, 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.

A assinatura difratométrica da maghemita, semelhante à da magnetita dificulta a identificação da presença do mineral, além disso, a similaridade de suas susceptibilidades magnéticas torna inviável a distinção usando-se balanças com magnetos. Por esses motivos a identificação de maghemita nos minérios de ferro é pouco comum, e a sua presença representa ambos, um desafio para a caracterização e uma oportunidade de desenvolvimento de técnicas analíticas para viabilizar o conhecimento avançado desses minérios. Portanto, visando melhorias no beneficiamento e no processo de fabricação de ligas de ferro, se faz necessário a caracterização detalhada das diferentes tipologias de minério de ferro, de ocorrência na região de Carajás, PA, BR.

## **2. Objetivos**

Este trabalho tem como principal objetivo a caracterização mineralógica avançada de minérios de ferro contendo hematita, magnetita e maghemita, visando à quantificação das fases minerais, principalmente a separação magnetita-maghemita e estudo de suas texturas, utilizando-se de técnicas diversas. Uma vez que maghemita seja caracterizada adequadamente, será possível também avaliar a sua influência nas propriedades do minério.

## **3. Material e Métodos**

As análises foram executadas nas amostras da mina N4W, da qual foram recebidas 10 amostras de cada segmento; sul e norte (N4WS e N4WN). Após a homogeneização e quarteamento, aproximadamente 30 g foram separadas para as análises e o restante guardado para arquivo.

Para a difração de raios x, primeiramente 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 descartável, 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-D4 Endeavor), radiação Co K $\alpha$  (40kV/40mA). 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 os estudos termogravimétricos utilizou-se um analisador térmico simultâneo TGA-DSC Mettler/Toledo. As amostras com massa entre 30 e 50 mg foram colocadas em um cadinho de platina e submetidas ao aquecimento numa taxa de 10°C min<sup>-1</sup> de 25° C até 1200°C sob fluxo de ar sintético e N<sub>2</sub> como gás de purga. As curvas TGA e DSC, bem como os percentuais de massa perdida foram obtidas e calculadas através do software STARevolution da Mettler/Toledo.

Os espectros da microscopia Raman foram obtidos em equipamento Horiba-LAb ram, com microscópio acoplado Olympus BX41 utilizado para focalizar o laser no ponto desejado e para coletar a radiação espalhada. Para o mapeamento Raman utilizaram-se 5 repetições com tempo de aquisição de 5 segundos. A faixa espectral foi de 100 a 1500 cm<sup>-1</sup> e a potência do laser foi mantida baixa em 0.3mW para evitar a degradação da maghemita.

## **4. Resultados e Discussão**

### **4.1 Difração de Raios X**

Foram identificadas por difração de raios X as fases minerais majoritárias na amostra; hematita, goethita, magnetita, caulinita e gibsita (presente somente nas amostras da mina N4WS). Também foram calculados os resultados do refinamento das substituições isomórficas de Al por Fe em goethita (Knorr e Neumann, 2012) e hematita (Neumann *et al.*, 2014), de hidroxila por oxigênio em hematita. Após a análise quantitativa, constatou-se que as 10 amostras de cada mina apresentam resultados muito semelhantes, sendo possível individualizar somente duas tipologias; uma referente ao depósito N4WS e a segunda à N4WN.

Nos difratogramas feitos para as duas tipologias de amostras (N4WS e N4WN) não foi possível diferenciar claramente as fases Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (magnetita e maghemita) (Figura 1a), visto que possuem a mesma estrutura cristalográfica. Porém, a oxidação da magnetita, sendo transformada em maghemita pôde ser calculada a partir da quantificação de fases no DRX, utilizando-se o método proposto por Gorski e Scherer (2010), implementado por Neumann e Medeiros (2015). Desta forma constatou-se que as amostras da mina N4WN (que apresentaram valores para X entre 0,052 e 0,086) estão fortemente oxidadas, logo são constituídas

predominantemente por maghemita. Uma vez que, segundo a fórmula dos autores supracitados, a maghemita irá apresentar valores próximos à zero, enquanto a magnetita pura possui valor de  $X = 0,5$ . Por outro lado, as amostras provenientes da N4WS possuem predominantemente magnetita, pois apresentam valores entre 0,316 e 0,413.

#### 4.2 Análise termogravimétrica e microcalorimétrica experimental (TGA/DSC)

Para o presente estudo a análise termogravimétrica poderia colaborar fornecendo informações acerca da quantificação da fase mineral magnetita; esta quando aquecida sob o fluxo de ar começa a sofrer oxidação (superficial) a partir de 275°C e aproximadamente em torno de 500°C sofre oxidação total (Földvári, 2011). Essas temperaturas podem oscilar de acordo com a presença de substituições isomórficas. Uma vez que tenhamos a massa da amostra aquecida e o percentual de massa ganha na oxidação, poderíamos quantificar através de cálculos estequiométricos a quantidade de magnetita pré-existente na amostra, e que após a oxidação foi transformada em maghemita ou hematita.

No entanto após a realização da análise e da observação dos gráficos produzidos, ao contrário do esperado, pudemos observar a ocorrência de três eventos endotérmicos com perda de massa nas amostras da mina N4WN e dois eventos, também endotérmicos com perda de massa pra N4WS.

O primeiro evento (observado entre 25°C e 200°C) corresponde à perda de umidade, que por depender de fatores ambientais, não relacionados com a amostra em si, deve ser desconsiderado e essa perda recalculada nos demais resultados.

O segundo evento apresentou picos endotérmicos para a maioria das amostras, exibindo também perda de massa, no qual se constatou que as amostras N4WS tiveram maior perda (aproximadamente 2,3 %) do que as amostras N4WN, cuja perda total de massa foi na ordem de 0,85%. Esse evento foi interpretado como desidratação da goethita, que segundo Földvári (2011) ocorre na faixa entre 290-330°C, aproximadamente o mesmo intervalo de temperatura que ocorre a oxidação da magnetita, gerando uma sobreposição de eventos, o que acabou por ocultar a reação de interesse para presente pesquisa. Isto pode ser explicado pelo fato de que além da goethita ser mais abundante na amostra N4WS, a quantidade de H<sub>2</sub>O presente na goethita (10,14%) é maior que a quantidade de Fe<sup>2+</sup> disponível para oxidação na magnetita (6,78%).

O terceiro evento, presente somente nas amostras N4WN, ocorre na temperatura de aproximadamente 520°C e provavelmente corresponde à desidratação da caulinita.

#### 4.3 Microscopia Raman

A fim de se obter melhores resultados e facilitar a análise na microscopia Raman, optou-se em realizar previamente, a análise dos minérios em microscopia óptica de luz refletida. Para confecção das seções polidas utilizou-se a fração magnética das amostras, obtidas após separação com imã de mão. Sob o microscópio

óptico, a amostra N4WS exibe predominantemente grãos de magnetita, muitos evidenciando claramente a oxidação para hematita, outra fase mineral abundante na amostra. Essa alteração pode ser observada em diversos estágios; desde afetando apenas as bordas (mais comum) até grãos de magnetita que já se encontram totalmente convertidos em hematita. Magnetita é uma textura comumente observada. Alguns grãos tanto de magnetita quanto de hematita apresentam-se ainda, intercrescidos juntamente com goethita, no entanto com este mineral não foi possível estabelecer uma relação cronológica, devido à forma heterogênea com que ocorrem.

Por outro lado, a amostra referente à mina N4WN apresenta-se muito porosa, com clara predominância de hematita e raras ocorrências de magnetita, esta última quando presente encontra-se intercrescida com hematita, evidenciando a reação de oxidação magnetita-hematita. Ao contrário da amostra anterior, texturas de martitização raramente são observadas, provavelmente em virtude da maior parte dos grãos encontrarem-se totalmente oxidados para hematita. Comumente pode-se observar a formação de goethita nas bordas dos grãos de hematita. É importante ressaltar, que como a cor é um dos principais critérios de identificação dos minerais, ao tentar identificar magnetitas martitizadas, na qual as tonalidades de cinza variam de acastanhado (correspondente à magnetita) até o branco (hematita), essa caracterização pode ser dificultada, uma vez que o critério de escolha depende do operador e a mesma tonalidade de cinza poderia ser classificada como diferentes minerais. Ao incluir a maghemita, a caracterização por microscopia torna-se mais difícil, pois esta, além de se apresentar com coloração entre as duas tonalidades supramencionadas, possui a refletância próxima da magnetita. Desta forma, a microscopia Raman foi utilizada no intuito não apenas de confirmar a análise realizada no microscópio, como principalmente de buscar a presença de maghemita na amostra N4WN.

Inicialmente, realizou-se a análise da microscopia Raman de forma pontual, buscando a obtenção de espectros em grãos previamente identificados como hematita com resquícios de magnetita. Para a amostra referente à mina N4WS, como esperado, obtiveram espectros compatíveis com os disponíveis no banco de dados do Crystal Sleuth e Ruff para a magnetita.

No entanto, para a amostra N4WN, contrariando os resultados obtidos na difração por raios-X, na qual a fase magnética predominante é maghemita, foram obtidos apenas espectros de hematita, magnetita e goethita. Cabe ressaltar que até o momento espectros referentes à maghemita não se encontram disponíveis no banco de dados supracitados, ademais os espectros apresentados em diversos trabalhos disponíveis na literatura (Hanesch, 2009; De Faria *et al*, 1997 Legodi e De Wall, 2007) são diferentes, e os próprios autores atribuem essa variação a diversos aspectos como preparação da amostra e à forma como os cristais de maghemita se encontram (quanto a orientação e tamanho das partículas). Porém, é consenso que a presença do pico duplo em  $664\text{ cm}^{-1}$  e  $721\text{ cm}^{-1}$  pode ser utilizada como diagnóstico para este mineral.

Como não foi encontrado nenhum espectro com assinatura semelhante ao da maghemita, optou-se por realizar o mapeamento Raman em grão da amostra N4WN. Para isto selecionou-se, com a ajuda do microscópio ótico de luz refletida, um grão heterogêneo, no qual o centro é composto predominantemente por magnetita e as bordas já se encontram totalmente convertidas em hematita, apresentando ainda traços de goethita (Figura 1B).

Após o mapeamento, observaram-se além dos habituais espectros de hematita, magnetita e goethita, espectros que se assemelham a mistura entre as fases hematita e magnetita, com picos em  $290\text{ cm}^{-1}$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  (típicos da hematita) e em  $670\text{ cm}^{-1}$  (diagnóstico da magnetita), que segundo trabalhos de Gupta *et al.* (2002) podem ser atribuídos à magnetita não estequiométrica. Nenhum espectro obtido neste grão apresentou a característica diagnóstica da maghemita (picos em  $664\text{ cm}^{-1}$  e  $721\text{ cm}^{-1}$ ). No entanto, é válido lembrar que a análise foi feita apenas em um único grão e o recomendado seria prosseguir a análise com o mapeamento de mais grãos que apresentassem evidências da oxidação da magnetita em diferentes estágios.

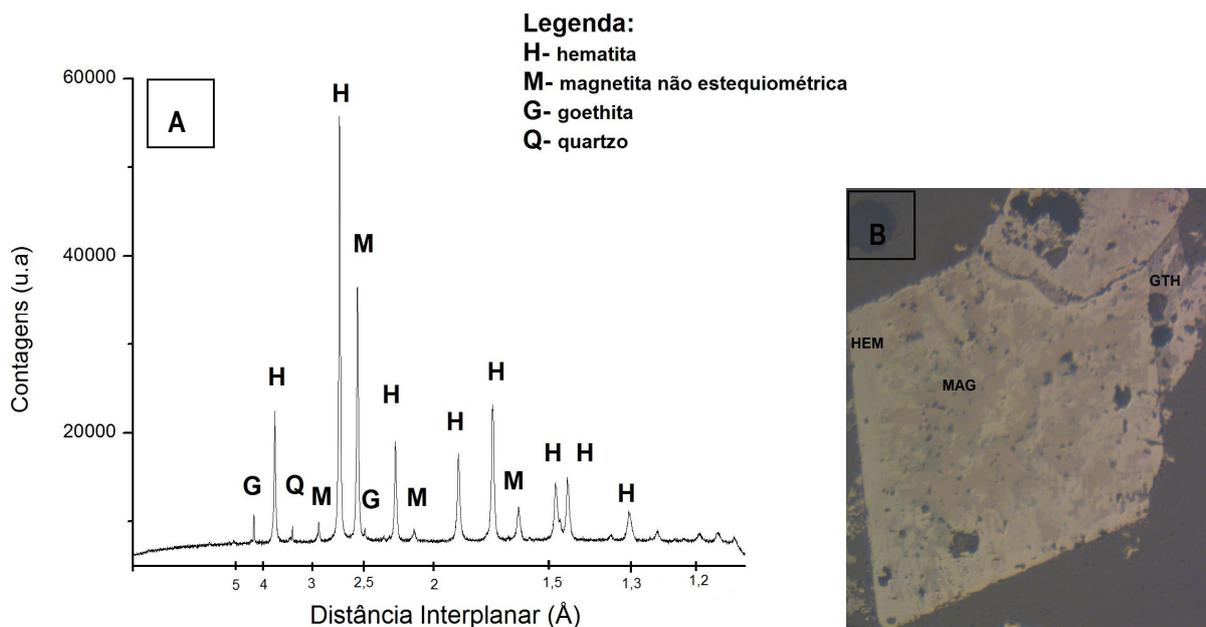


Figura 1- a) Difratoograma obtido para amostra N4WN. Os difratogramas obtidos para N4WS são muito similares a este, uma vez que as fases minerais majoritárias são praticamente as mesmas, diferindo apenas a presença de gibsita nas amostras do segmento sul e quantidade de cada mineral ; b) Grão de magnetita (MAG) parcialmente convertida em hematita (HEM) e goethita (GTH) no qual foi realizado mapeamento Raman.

## 5. Conclusão

A mineralogia do minério de ferro N4WS e N4WN, determinada por difração de raios X, compreende hematita, goethita, magnetita/maghemita, quartzo, caulinita e gibsita. A partir da determinação do valor de X (Gorski e Scherer, 2010, implementada por Neumann e Medeiros, 2015) constatou-se que as amostras da mina N4WN apresentam predominantemente maghemita como fase magnética predominante em contraste com a magnetita mais abundante nas amostras da mina N4WS. Embora a análise de seções polidas em microscópio de luz refletida tenha corroborado, pelo menos em parte, com os dados do DRX, o uso de outras ferramentas como a microscopia Raman se fez necessário na tentativa de identificar a presença de maghemita na amostra N4WN. Porém após o mapeamento em um grão de magnetita parcialmente convertido em hematita, não foi obtido nenhum espectro correspondente a maghemita, apenas espectros que sugerem a presença de magnetita

não estequiométrica. Desta forma, mais estudos se fazem necessário acerca desta questão, principalmente para definir qual membro da série magnetita-maghemita se faz presente no minério N4WN; se de fato é a maghemita, como suposto inicialmente ou qualquer outro membro da série, como a kenomagnetita.

## 6. Agradecimentos

Gostaria de manifestar os agradecimentos ao CNPQ e ao MCTIC, financiadores do projeto e da bolsa. À equipe do laboratório do SCT- Cetem (Setor de caracterização tecnológica); “Nininho”, Josimar e Adauto

## 7. Referências Bibliográficas

- Faria, D.L.A.d., Silva, S.V., and Oliveira, M.T. (1997) Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28(11), 873-878.
- Földvári M.(2011)Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. - Budapest: Geol. inst. of Hungary
- Gupta, R., Sood, A.K., Metcalf, P. & Honig, J.M., (2002). Raman study of stoichiometric and Zn-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *Phys. Rev. B*, 65, 104430
- Gorski, C.A., and Scherer, M.M. (2010) Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mossbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: A critical review. *American Mineralogist*, 95(7), 1017-1026.
- Hanesch, M. (2009): Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)-hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophys. J. Int.*, 177, 941–948
- Legodi, M.A. & De Waal, D., (2007). The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste, *Dyes and Pigments*, 74, 161–168
- Knorr, K., and Neumann, R. (2012) Advances in Quantitative X-Ray Mineralogy: Mixed Crystals in Bauxite. In M.A.T.M. Broekmans, Ed. *Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM)*, p. 377-384. Springer, Berlin Heidelberg.
- Neumann, R., Avelar, A.N., and da Costa, G.M. (2014) Refinement of the isomorphic substitutions in goethite and hematite by the Rietveld method, and relevance to bauxite characterisation and processing. *Minerals Engineering*, 55(0), 80-86.
- Neumann, R., and Medeiros, E.B. (2015) 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, 1-10.
- 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*, 136(3-4), 591-602.