

Análise da correlação do alumínio substituindo ferro em Goethita com o deslocamento de suas vibrações em microespectroscopia Raman: um estudo preliminar

Danielle D' Siqueira

Bolsista de Iniciação Científica, Geologia, UFRJ

Reiner Neumann

Orientador, Geólogo, D. Sc.

Fabiano Richard Leite Faulstich

Co-orientador, Geólogo, M. Sc.

Resumo

A mineralogia de bauxitas controla o desempenho do processo de extração de alumínio, e a sua quantificação rápida e precisa continua sendo um desafio. No caso dos principais minerais de ferro, hematita e goethita, além de sua quantificação, também a substituição do ferro por alumínio, que pode ser elevada (até 36% atômicos em goethita), deve ser determinada. A substituição elevada afeta o controle do processo pelo balanço de massa, influencia a dissolução dos minerais no processo de extração, e é uma variável significativa no refinamento das estruturas cristalinas necessário para quantificação de fases pelo método de Rietveld baseado em difração de raios X. Neste trabalho apresentam-se os resultados preliminares sobre a influência da substituição do ferro por alumínio na estrutura da goethita na posição das bandas Raman características, visando aplicação de microespectrometria Raman, com resolução espacial da ordem de um micrômetro e mínima preparação de amostras, na quantificação dessa substituição.

Os resultados preliminares não conseguiram correlacionar deslocamento de vibrações no espectro Raman da goethita com a substituição do alumínio pelo ferro, mas algumas das vibrações podem, potencialmente, ainda viabilizar o método. Novos estudos são necessários, nos quais a análise tanto por EDS quanto por Raman devem ser aprimorados. A quantificação elementar por EDS deverá ser obtida em profundidades menores, a partir da superfície, para ser equivalente ao volume da análise por Raman. A deconvolução das bandas de vibração da goethita, por outro lado, deve eliminar possíveis desvios devidos à superposição com vibrações de outras fases.

1. Introdução

Segundo Cornell e Schwertmann (2003), a unidade construtiva comum a todos os oxi-hidróxidos de Fe (lepidocrocita, akaganeíta, goethita, ferroxita e um polimorfo de alta pressão) é o octaedro $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$, espacialmente organizado em cinco diferentes arranjos.

A goethita é um arranjo de ânions (O^{2-} e OH^-) empilhados ao longo da direção [010] com íons de Fe^{III} ocupando metade dos interstícios octaédricos dentro de uma camada. Cada ferro é cercado por três O^{2-} e três OH^- para formar um octaedro $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$, e a estrutura é normalmente descrita em termos deste octaedro, que consiste em duplas cadeias de octaedros alternando com duplas cadeias de ligações de vacâncias (Figura 1). A goethita possui célula unitária ortorrômbica com $a=0,9956$ nm, $b=0,30215$ nm e $c=0,4608$ nm.

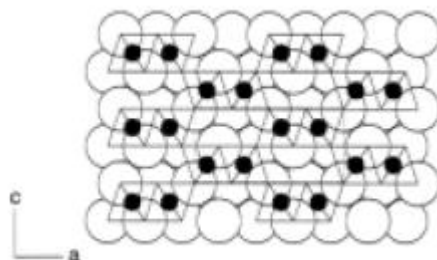


Figura 1. Estrutura da goethita, um arranjo de ânions (O^{2-} e OH^- , círculo aberto) em um pacote fechado e hexagonal, com Fe^{+3} e seus substitutos (círculo preto fechado) nos interstícios octaédricos. Projeção [010] com a célula unitária delineada, segundo Cornell e Schwertmann (2003)

A dimensão da célula unitária é ligeiramente diferente quando diferentes metais substituem Fe na goethita. O comprimento do eixo c também é sensível à desordem no cristal, aumentando com o aumento da desordem, de 0,460 nm para 0,463 nm.

Al em goethita é de longe o exemplo mais bem estudado da substituição isomórfica de óxido de ferro e das várias possibilidades de substituição tanto em amostras naturais, quanto nas sintéticas. O Al é 17% menor que o Fe^{III} , e cerca de 1/3 do Fe^{III} pode ser substituído por alumínio: a taxa de substituição é de cerca de $0,33 \text{ mol}^{-1}$ nas goethitas sintéticas, chegando a $0,36 \text{ mol}^{-1}$ nas naturais (Schwertmann & Carlson, 1994). A razão para isso é a abundância de Al em rochas, solos e alguns minérios, e a evolução da mineralogia sempre na presença de elevados teores do elemento.

A quantificação da substituição de Al em goethita pode ser abordada de várias maneiras, como por difração de raios-X e cálculo das dimensões do eixo c da goethita (Schulze, 1984) ou por infravermelho (Blanch *et al.* 2009). Ela é particularmente relevante em bauxitas, uma vez que este alumínio não é disponível ao processo Bayer, e precisa ser contabilizado no dimensionamento do processo.

Por outro lado, a quantidade relativamente baixa de goethita nas bauxitas (<10% em massa) e a superposição de picos de difração de raios X com outros minerais do minério, dificultam a aplicação de métodos difratométricos. A má resolução espacial da análise por infravermelho, em comparação com o tamanho de cristal da goethita, também atrapalha a aplicação deste método em bauxitas.

O objetivo deste trabalho é identificar se há correlação entre a posição de alguma das vibrações Raman da goethita com o teor de alumínio substituído no seu retículo cristalino, similar ao identificado para a mesma substituição em hematita por Zoppi *et al.* (2008). Dessa forma, seria possível quantificar a substituição por microespectrometria Raman, com resolução espacial da ordem de um micrômetro, compatível com tamanho de cristais na bauxita. Além de considerar este valor nos balanços de massa, é possível fixá-lo durante a quantificação de fases baseada em difração de raios X, pelo método de Rietveld, onde seria uma variável com forte correlação, particularmente com a estrutura de caolinita.

2. Materiais e métodos

2.1. Preparação de amostras

Bauxitas são compostas principalmente por gibbsita, caulinita, quartzo e óxidos-hidroxidos de ferro. Para este estudo foram selecionadas quatro dentre várias amostras de bauxitas brasileiras já analisadas pelo laboratório. Os dados disponíveis indicavam quantidades mais elevadas de goethita e, provavelmente, substituições de Al em teores variados. Aproximadamente 100 g de cada uma das amostras, já pulverizadas, foram homogeneizadas e quarteadas. Decidiu-se por um fracionamento por densidade para que a probabilidade de se encontrar cristais bem formados de goethita fossem maiores. O método mais eficiente deste fracionamento é obtido com líquidos densos (Neumann *et al.* 2002c) e tem por finalidade concentrar minerais mais pesados e facilitar a busca pelas goethitas, que possuem densidade média de 3.8. O líquido denso utilizado foi o iodeto de metileno, de densidade igual a 3,32, e para lavar as amostras usou-se acetona. Na Tabela 1 apresenta-se o fracionamento obtido.

Tabela 1. Resultado do fracionamento por líquido denso.

Nome da Amostra	Afundados (% massa)
Amostra 1	3,06
Amostra 2	6,11
Amostra 3	2,20
Amostra 4	2,40

Como foi necessário determinar a composição química pontual da goethita por MEV/EDS, foram confeccionadas seções polidas com alíquotas do material afundado. Estas seções polidas foram feitas em um molde de 30 mm de diâmetro preenchido por resina epóxi, concentrando-se o material em uma região de diâmetro de 10 mm para facilitar a localização dos grãos escolhidos. As seções foram desbastadas e polidas usando-se exclusivamente diamante, para evitar contaminação.

2.2. Espectroscopia Raman

Utilizou-se um espectrômetro Raman Horiba Jobin-Yvon LabRam HR, com linha de laser HeNe (632,8 nm). O tempo de exposição de cada janela espectrográfica foi de 15 s com 3 repetições para minimizar o ruído de fundo e eliminar possíveis influências de raios cósmicos. A faixa espectrográfica analisada foi de 100 a 1800 cm^{-1} . Em cada amostra foram selecionadas, por microscopia óptica em luz refletida, quatro ou cinco partículas de goethita, das quais foram feitas imagens onde se registraram os pontos de coleta dos espectros. Houve uma grande dificuldade em encontrar grãos de goethita pura, estando a maioria ora misturada com hematita, ora envolvida por uma capa de gibbsita, ou ainda intercrescida com magnetita ou gibbsita. As bandas principais da goethita foram encontradas em todos os grãos analisados, mas em muitos espectros há presença das bandas características de hematita, gibbsita e magnetita, como pode ser visto na Figura 2.

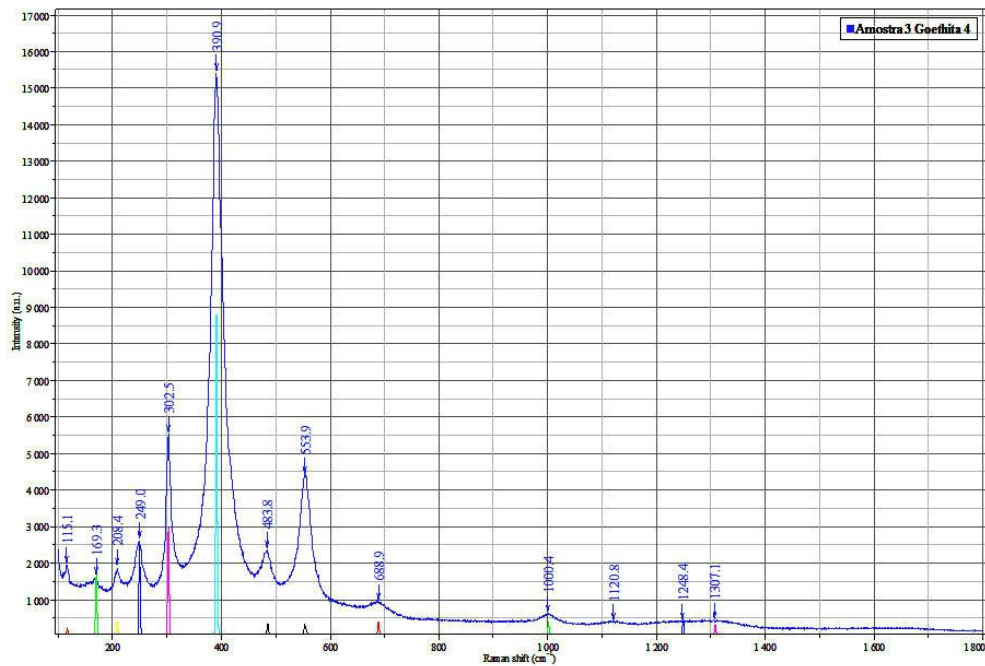


Figura 2. Espectro Raman com indicação das bandas características da goethita, sendo as demais devidas a outros minerais.

2.3. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

As mesmas seções polidas analisadas no Raman foram também analisadas, após recobrimento com carbono condutor, em um microscópio eletrônico FEI Quanta 400. Pela comparação das imagens ópticas de luz refletida com as de elétrons retro-espalhados do MEV foi possível selecionar as mesmas partículas para análise química pontual por dispersão de energia (EDS), como por ser observado na Figura 3.

A análise por EDS foi executada a 20 kV de tensão de aceleração dos elétrons, com espectrômetro de dispersão de energia SDD (*silicon drift detector*) Bruker XFlash 4030, janela de 30 mm², com calibração prévia usando-se Co 99,995%, e aquisição prévia dos espectros de todos os elementos analisados a partir de padrões certificados. Os elementos Fe, Al, Si, Ti e P foram quantificados com correções $\Phi(\rho z)$ (phi-rho-Z) pelo pacote Quantax da Bruker-AXS, sendo o oxigênio calculado por estequiometria. A partir dos dados de composição química, foram calculadas as proporções atômicas entre Al e Al+Fe.

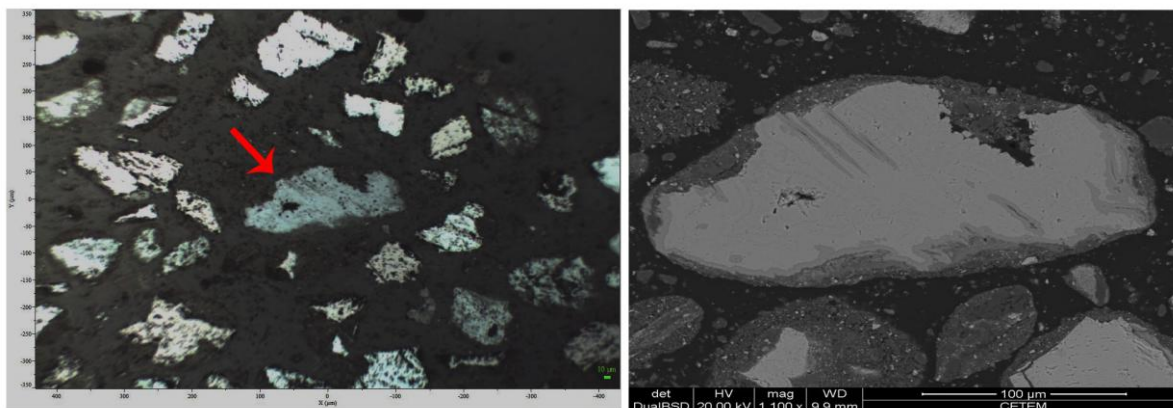


Figura 3. Imagem da mesma partícula da amostra 3, obtida no microscópio óptico (modo reflexão) do espectrômetro Raman (à esquerda) e detector de elétrons retro-espalhados no MEV (à direita)

3. Resultados e Discussão

Foram usadas as principais vibrações da goethita, a 142, 205, 247, 301, 389, 480 e 552 cm^{-1} . Nem todas puderam ser identificadas nos espectros de goethita, pela baixa intensidade decorrente da predominância de outras fases ou pela superposição com as suas bandas. Por outro lado, muitos dos 24 pontos analisados por espectroscopia Raman resultaram em análises por EDS com composição diferente da esperada, particularmente hematita, identificada pelo seu fechamento próximo a 100%. As sete análises que passaram pelo crivo estão representadas nas Figuras 4 e 5, considerando a substituição de Al no lugar de Fe (em % atômica) contra a frequência da vibração (representada como número de ondas).

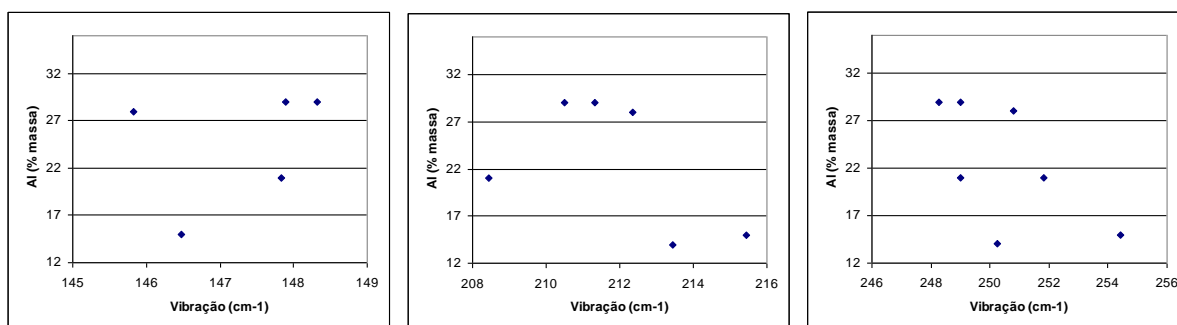


Figura 4. Relação entre substituição de Fe por Al na goethita contra a frequência da vibração, em 142, 205, 247 cm^{-1} .

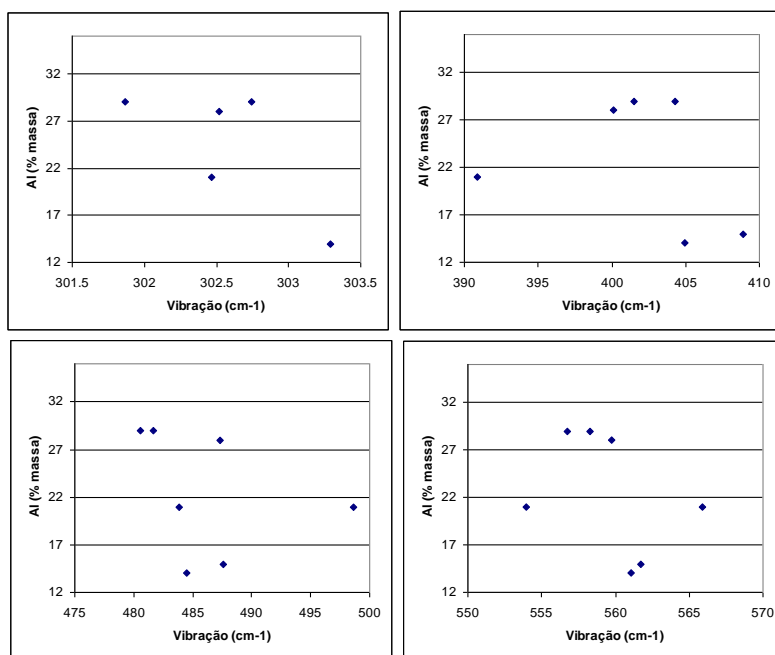


Figura 5. Relação entre substituição de Fe por Al na goethita contra a frequência da vibração, em 301, 389, 480 e 552 cm^{-1} .

5. Conclusão

Este trabalho é preliminar, e foi desenvolvido ao longo de três meses. Apesar da pequena quantidade de dados que puderam ser usados para correlacionar teor de substituição com o deslocamento das vibrações da goethita, é possível que algumas delas possam ser usadas para este fim. Outras podem ser descartadas a partir dessa avaliação preliminar, como as centradas em 142, 205 e 389 cm^{-1} .

Por outro lado, fica claro pelos dados acima que a simples posição do pico de contagem máxima dificilmente pode ser usada diretamente para ser correlacionada com a substituição. Mesmo em vibrações mais intensas da goethita, como aquela em 389 cm^{-1} , há superposição, mesmo que parcial, com gibbsita, anatásio e hematita (Faulstich *et al.* 2010), e eventualmente a deconvolução das vibrações superpostas pode revelar uma correlação mais precisa.

Um problema que também deve ser abordado é a discrepância entre os resultados analíticos entre Raman e EDS, quando pontos na amostra claramente compostos por goethita revelam composição química pontual de hematita. Neste sentido, é possível atribuir essa incoerência à profundidade da análise; em minerais opacos, com pouca penetração da luz vermelha do laser, a análise de Raman refere-se aos nm superficiais, enquanto a análise com elétrons acelerados por 20 kV refere-se a um volume de até cinco micrômetros de profundidade. Análises por EDS menos profundas, com feixes de elétrons de menor energia, poderiam, eventualmente, melhorar a coerência entre os resultados de ambas as técnicas.

Por fim, a dispersão da composição de goethita numa mesma amostra indica que o desenvolvimento e a validação do método necessariamente requerem goethita com substituição constante, ou pelo menos com menor amplitude, o que implica na sua síntese.

6. Agradecimentos

Ao CETEM e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica. Ao meu orientador, Reiner Neumann, pelo incentivo e esclarecimento nos métodos realizados no trabalho. Ao meu co-orientador, Fabiano Faulstich, pela atenção dedicada à explicação do funcionamento do método Raman. E, finalmente, aos técnicos do laboratório, por auxiliarem na preparação das amostras.

7. Referências Bibliográficas

BLANCH, A.J., QUINTON, J.S., LENEHAN, C.E., and PRING, A. The crystal chemistry of Al-bearing goethites: an infrared spectroscopic study. **Mineral Magazine**, v.72(5), p.1043-1056, 2009.

FAULSTICH, F.R.L., CASTRO, H.V., OLIVEIRA, L.F.C., NEUMANN, R. Diagnostic Raman vibrations to assess bauxite mineralogy. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON RAMAN SPECTROMETRY, 2010, Sydney, Australia. **GeoRaman 2010 - 9th International Conference on Raman spectroscopy Applied to the Earth Sciences**.

NEUMANN, R.; SCHNEIDER, C.L.; ALCOVER-NETO, A. Caracterização Tecnológica de Minérios. In: LUZ, A.B. et al. (Eds). Tratamento de Minérios. 3 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2002, p.53-109.

SCHWERTMANN, U. & CARLSON, L. Aluminum Influence on Iron Oxides: XVII. Unit-Cell Parameters and Aluminum Substitution of Natural Goethites. **Soil Science Society of America Journal**, 58, p.256-261, 1994.

SCHWERTMANN, U. & CORNELL, R.M.. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. 2003. 2ª Edição, p. 9-14, 39-47, 141-146.

SCHULZE, D.G. The Influence of Aluminium Iron Oxides.VIII Unit-cell Dimensions of Al-substituted Goethites and Estimation of Al from Them. **Clays and Clay Minerals**, 1984, v.32, p.36-44.

ZOPPI, A. LOFRUMENTO, C., CASTELLUCCI, E.M., and Ph, S. Al-for-Fe substitution in hematite: the effect of low Al concentrations in the Raman spectrum of Fe₂O₃. **Journal of Raman Spectroscopy**, 39(1), 40-46, 2008.