

ESPECTROSCOPIA RAMAN PARA CLASSIFICAÇÃO DE CR-ESPINÉLIOS EM LATERITAS NIQUELÍFERAS

RAMAN SPECTROSCOPY FOR CR-SPINELS CLASSIFICATION IN NICKELIFEROUS LATERITES

Giovanna Tasca Alves

Aluno de Graduação da Geologia 7º período, UFRJ

Período PIBIC: outubro de 2022 a julho de 2023

giovannatasca@icloud.com

Reiner Neumann

Orientador, geólogo, D.Sc.

rneumann@cetem.gov.br

Matheus Machado

Coorientador, geólogo, M.Sc.

mmachado@cetem.gov.br

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo a caracterização mineralógica dos Cr-espinélios em lateritas niquelíferas, visando seu aproveitamento como subproduto. Para realização deste estudo, as amostras coletadas foram separadas em frações granulométricas, das quais as mais ricas em Cr e espinélios (como determinado por DRX) foram selecionadas, quarteadas e classificadas por susceptibilidade magnética. Foram então confeccionadas seções polidas para análises por microscópio eletrônico de varredura (MEV) com análises químicas pontuais por EDS. Além disso, com este, foi também realizado o mapeamento dos grãos com detectores de imagens de elétrons retro-espalhados (BSE) em conjunto com imagem de luz refletida para análise por espectroscopia Raman. Nas amostras verificou-se que nenhuma fase mineralógica foi concentrada em qualquer faixa de corrente, assim como não houve eficácia na separação magnética, possivelmente devido a baixa liberação, avançada alteração das partículas e fases com susceptibilidade similares. Diante os resultados, observou-se um padrão linear entre a quantidade de Al presente no sítio octaédrico e o deslocamento Raman da vibração principal dos espinélios, indicando que a espectroscopia Raman pode servir para estimar a composição química de espinélios. Devido ao alto teor de Al e baixo Cr, estes espinélios podem ser classificados como Cr-hercinitas, e não possuem características químicas adequadas ao aproveitamento industrial.

Palavras-chave: cr-espinélios, espectroscopia raman, lateritas niquelíferas.

ABSTRACT

The present work focuses on the mineralogical characterization of Cr-spinels in nickeliferous laterites, aiming at their potential utilization as a by-product. For this study, the collected samples were separated into particle size fractions, of which the richest in Cr and spinels, as assayed by XRD, were selected, split, and concentrated by magnetic susceptibility. Polished sections were then prepared for analysis via Scanning Electron Microscope (SEM) and chemical point analysis by Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS). In addition, the grains were mapped with backscattered electron (BSE) imaging detectors in conjunction with reflected light imaging for analysis by Raman spectroscopy. No mineralogical phase was significantly concentrated in any magnetic field density, and there was no effectiveness in magnetic separation possibly due to low liberation, advanced particle alteration, and phases with varying susceptibility. A linear pattern between the amount of Al present in the octahedral site, and the

Raman shift of the main vibration of spinels was observed, indicating that Raman spectroscopy can act to estimate the spinel chemistry. Due to the high Al and low Cr content, the spinels can be classified as Cr-hercynites, and do not have chemical characteristics suitable for industrial use.

Keywords: cr-spinels, raman spectroscopy, nickeliferous laterites.

1. INTRODUÇÃO

O presente resumo tem como objetivo investigar a caracterização mineralógica dos espinélios no depósito Ni-laterítico de São João do Piauí. Esse tipo de depósito é formado por rochas ultramáficas alteradas que se desenvolvem em ambientes de clima quente e úmido, passando por processos supergênicos influenciados pela geoquímica das rochas (BUTT, 2013). Como resultado desses processos, a lateritização promove o enriquecimento de elementos imóveis e minerais resistatos, sendo os Cr-espinélios comuns em rochas ultramáficas e beneficiados por enriquecimento residual.

A espectroscopia Raman se apresenta como um bom método para caracterização de soluções sólidas de maneira prática e rápida e sem exigir uma pré-preparação de amostras, permitindo uma análise eficaz com resultados das amostras em escala macro e microscópica. O fenômeno Raman é um efeito de espalhamento da luz, quando ela incide sobre uma amostra, alterando a frequência de uma fração da luz espalhada. Essa diferença de frequência é conhecida como deslocamento Raman e é causada pela interação da luz com os modos vibracionais das moléculas da amostra (HOSTERMAN, 2011). WANG et al. (2004) sugerem que os resultados podem fornecer valiosas informações sobre a variação química dos espinélios e suas estruturas através do deslocamento e posição das vibrações nos espectros.

A fórmula geral AB_2O_4 , na estrutura dos minerais do grupo do espinélio, apresenta no sítio octaédrico (B) Cr^{+3} , Al^{+3} ou Fe^{+3} e no tetraédrico (A) Fe^{+2} , Mn^{+2} ou Mg^{+2} (WANG et al., 2004). Dentre os membros presentes no grupo, a cromita possui aplicação na indústria e é classificada em grau metalúrgico, químico e refratário (SAMPAIO, 2005). Ainda assim, há pouco registro do aproveitamento econômico de cromitas em depósitos Ni-lateríticos apesar de sua abundância.

2. OBJETIVO

O estudo objetiva a caracterização mineralógica de Cr-espinélios provenientes de amostras de minério de níquel laterítico de São João do Piauí (PI) por meio de análises de MEV/EDS combinado a Espectroscopia Raman, visando o eventual aproveitamento como subproduto, e a efetividade do Raman em caracterizar diferentes classes de espinélios.

3. METODOLOGIA

A amostra de minério, de aproximadamente 2 kg, foi classificada granulometricamente entre <20-500 μm . A fração 150-212 μm , com maior teor de Cr (1,72 wt%) e espinélios (7,5 wt%) (determinado por DRX em fase anterior do projeto) foi selecionada para estudo. Aproximadamente 80 g desse material foi quartado, classificado magneticamente com imã de ferrite e em seguida com o separador isodinâmico Frantz. Esse fracionamento das amostras se deu nas seguintes amperagens: 0,1 A, 0,3 A, 0,5A e 0,7A. Outros minerais presentes na amostra possuem elevada susceptibilidade magnética, como é o caso da clorita (0,1-0,9 A), hematita (0,25-0,5 A), cromita (0,05-0,5 A) e outros espinélios (0,10-1,10 A) (ROSENBLUM, 2000).

Quatro seções polidas, embutidas em resina epóxi, foram confeccionadas em todos os produtos, recobertas com carbono. Os espinélios foram analisados em um MEV-FEG (field emission gun) Zeiss Sigma 300 VP equipado com detectores de imagens de elétrons retro-espalhados (BSE), com dois detectores de EDS Bruker 6|60 acoplados, sob as seguintes condições de análise: 20 kV e 30 μm de abertura. Os grãos analisados por EDS foram em seguida analisados sob

espectroscopia Raman utilizando o laser 532.17 nm, lente 50x LWD, filtro de densidade 0.6 com dois ciclos de 20 segundos. Os resultados de EDS foram convertidos em APFU (atoms per formula unit) na base de 4 oxigênios.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Magnetita foi identificada em todos os produtos da separação magnética, contrariando a expectativa da sua retirada na fração ferromagnética. Esse resultado pode ser atribuído à avançada alteração dos grãos. Os espectros Raman da magnetita apresentaram, também, bandas em 220 e 290 cm^{-1} , o que sugere sua alteração para hematita.

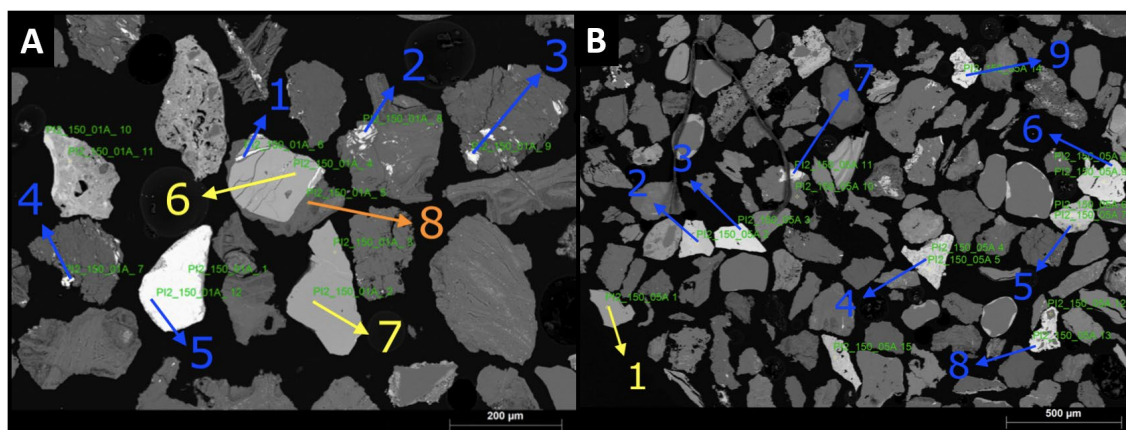


Figura 1: Imagem de BSE da fração 150 μm . **A)** 0.1A; **B)** 0.5A. Em azul magnetita, em amarelo outros espinélios, e em laranja lizardita.

Na Figura 1, observa-se nas imagens de elétrons retroespalhados (BSE) principalmente a heterogeneidade das partículas no geral. Essa característica dos grãos se dá pela presença de minerais diversos nas partículas, causando uma liberação inadequada.

Os Cr-espinélios apresentam duas bandas, uma principal, A1g, entre 720-790 cm^{-1} , e uma secundária, entre 595-630 cm^{-1} . Com a espectroscopia Raman, em diversos espectros coletados foi observado uma variação do deslocamento das bandas. Essa diferença no deslocamento Raman pode ser explicada pelas substituições catiônicas no arranjo dos minerais, como Cr^{+3} e Fe^{+3} por Al^{+3} nos sítios octaédricos (WANG et al, 2004). As vibrações secundárias não aparecem quando a vibração primária excede 750 cm^{-1} .

A representação da relação entre o deslocamento Raman e a variabilidade química foi realizada através do gráfico de dispersão, como demonstra a Figura 2A. WANG et al. (2004) observam que o modo vibracional A1g, que corresponde ao deslocamento da vibração principal dos espinélios, possui uma correlação linear com a quantidade de Al presente no sítio octaédrico, confirmado pelos resultados. Entre as vibrações 720-740 cm^{-1} , a razão molar Cr + Fe é predominante entre 0.25 - 0.35 nos octaedros. Já acima de 760 cm^{-1} , o valor encontra-se abaixo de 0.20.

No entanto, quatro pontos não corresponderam à relação linear observada, atribui-se essas variações composicionais aos métodos analíticos empregados. Sendo assim, entende-se que existe um erro associado à posição e ao volume de excitação das análises de EDS e Raman, o que pode indicar variações composicionais nos grãos analisados, obtendo-se então pontos fora do eixo.

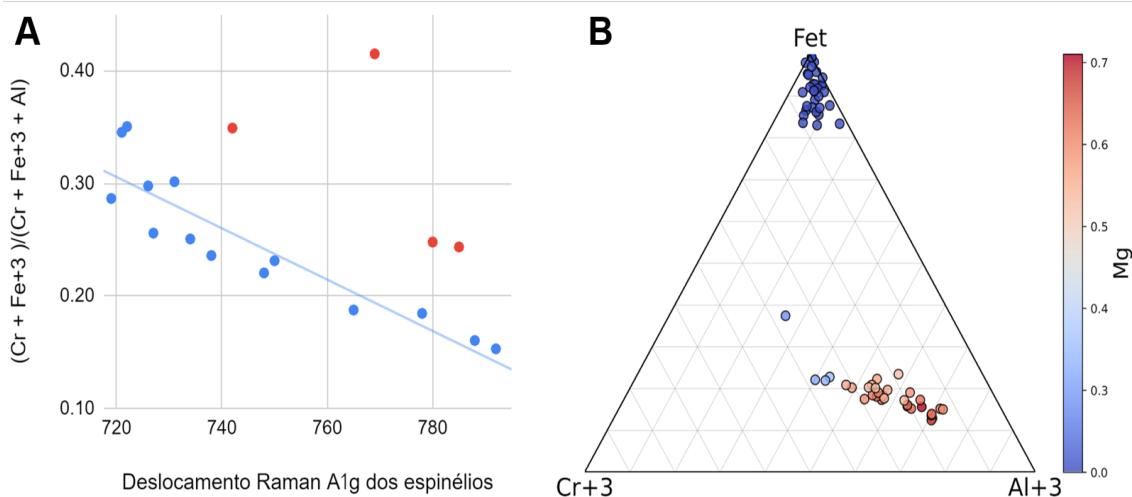


Figura 2: **A)** Gráfico de correlação entre as posições das vibrações A1g dos espinélios (cm^{-1}) com a razão dos octaedros (outliers em vermelho); **B)** Diagrama ternário com valores em APFU.

Com a interpretação do diagrama ternário (Figura 2B), verificou-se que os espinélios estudados pertencem ao grupo das Cr-hercinitas ($(\text{Fe}^{+2}_{0.42} \text{Mg}_{0.57})_{0.99} (\text{Al}_{1.39} \text{Cr}_{0.58} \text{Fe}^{+3}_{0.04})_{2.01} \text{O}_4$) (BARNES e ROEDER (2001)), com teores médios de 25 wt% de Cr_2O_3 , 42 wt% Al_2O_3 e 1,2 para razão Cr/Fe. Quanto à composição, tem-se a seguinte relação: quanto maior o teor de Al, maior o teor de Mg nos tetraedros. SAMPAIO (2005) esclarece que para a aplicação das cromitas, há certos critérios a serem seguidos quanto aos teores médios, sendo eles: mínimo de 44 wt% no valor médio para Cr_2O_3 e mínimo de 2 para a razão Cr/Fe. Dessa forma, de acordo com essa perspectiva, os Cr-espinélios desse depósito não se enquadram em nenhuma especificação para aplicação industrial.

faixa de taamnh150-212

5. CONCLUSÕES

Nas amostras analisadas, notou-se uma má liberação dos grãos em todas as amperagens de tamanho 150-212 e de susceptibilidade magnética, inviabilizando a concentração de minerais do grupo da cromita. Além disso, a análise química pontual dos espinélios mostrou uma composição com teor total de Cr_2O_3 e uma relação Cr:Fe sempre inferior ao especificado nas suas aplicações industriais, inviabilizando o seu aproveitamento econômico como subproduto à recuperação de Ni e Co nestes minérios. Mostrou-se também boa correlação entre os teores de Cr, Fe e Al e o deslocamento Raman da vibração principal dos espinélios da série. Diante dos resultados, conclui-se que a espectroscopia Raman pode ser uma maneira mais rápida e não destrutiva de estimar a composição dos minerais, por exemplo orientando a tomada de decisão na exploração.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, aos meus orientadores Matheus Machado e Reiner Neumann por todo conhecimento transmitido, à equipe do SCT por todo o auxílio e ao CETEM pelo suporte durante todo o projeto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARNES, S. J.; ROEDER, P.L. The range of spinel compositions in terrestrial mafic and ultramafic rocks. *Journal of petrology*, vol. 42, n. 12, p. 2279-2302, 2001.

BUTT, C.R.M; CLUZEL, D. Nickel laterite ore deposits: weathered serpentinites. *Elements*, vol. 9, n. 2, p. 123-128, 2013.

HOSTERMAN, B.D. Raman spectroscopic study of solid solution spinel oxides. 2011.

ROSENBLUM, Sam; BROWNFIELD, Isabelle K. Magnetic susceptibilities of minerals. US Department of the Interior, US Geological Survey, 2000.

SAMPAIO, J.A. et al. 16.Cromita. *Rochas e Minerais Industriais*. CETEM, p. 351-373 2005.

WANG, A. et al. Raman spectroscopy of Fe-Ti-Cr-oxides, case study: Martian meteorite EETA79001. *American Mineralogist*, vol. 89, n. 5-6, p. 665-680, 2004.