

GOETHITAS DA MINA DE ALEGRIA, MG: ÊNFASE NA CRISTALINIDADE E NA HIDROXILAÇÃO ⁽¹⁾

Júnia Maria de Pinho Rocha ⁽²⁾
Paulo Roberto Gomes Brandão ⁽³⁾

RESUMO

Há uma controvérsia a respeito da presença de OH e H₂O de cristalização em goethitas e “limonitas”. Com o intuito de investigar este assunto, foi feita uma pesquisa em duas amostras da Mina de Alegria, da área de concessão da Samarco Mineração S.A. Uma delas era composta principalmente por goethita botrioidal típica e a outra por um material muito intemperizado, argiloso, de coloração ocre e comumente denominado de limonita. A metodologia empregada foi a execução de análises químicas, difratometria de raios-X, espectroscopia infravermelha a transformada de Fourier e análises térmicas, em cada amostra. Para as análises infravermelhas, tomou-se o cuidado de deixar as amostras em estufa a aproximadamente 100°C por um período mínimo de 48 horas, para minimizar-se o efeito da umidade. Constatou-se que os constituintes de ambas as amostras possuíam bom nível de cristalinidade, e que o ligante principal era OH⁻; a água molecular (H₂O) apresentou-se apenas como traço. Assim, as diferenças de PPC (perda por calcinação) deveram-se a diferentes graus de hidroxilação. As análises térmicas realizadas, termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), mostraram resultados que corroboram as conclusões acima.

Palavras chave: goethita, cristalinidade, hidroxila

- (1) Trabalho a ser apresentado no I Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro: Caracterização, Beneficiamento e Pelotização, Ouro Preto, MG, 14 a 17 de outubro de 1996.
- (2) Geóloga, Samarco Mineração S.A.
- (3) Professor Titular, Depto. Engenharia de Minas, UFMG

INTRODUÇÃO

Há uma controvérsia a respeito da presença de OH e H₂O de cristalização em goethitas e "limonitas", conforme descrito a seguir.

Da literatura, goethita (α -FeOOH)⁽¹⁾ é definida como um mineral do sistema ortorrômbico, classe bipiramidal, com cristais que podem ter forma acicular, maciça, reniforme, estalactítica, em agregados fibrosos, geralmente radiais. Apresenta clivagem {010} perfeita, dureza 5-5,5, densidade 4,3, brilho adamantino a opaco, podendo ser sedoso em algumas variedades finamente escamosas ou fibrosas. Sua cor varia de castanho-amarelada a castanho-escuro; amarela a vermelho-alaranjada em seções delgadas e, em luz refletida, apresenta-se cinza com anisotropia moderada. Além da fórmula básica FeOOH, a goethita pode conter quantidades variáveis de água adsorvida, bem como Al₂O₃, CaO, BaO, SiO₂⁽²⁻³⁾. Comumente ocorre como um produto de intemperismo de minerais de ferro, tais como a siderita, magnetita, pirita e outros; é normalmente formada sob condições oxidantes e engloba muito material classificado até o momento, como limonita⁽³⁾.

Já a limonita (FeOOH.nH₂O)⁽¹⁾, é definida como sendo amorfa ou criptocristalina, apresentando-se sob a forma de massas mamilares a estalactíticas, como concreções, e ainda, nodular, terrosa e ocasionalmente vítrea⁽²⁻⁴⁾. Apresenta dureza 4-5,5, densidade 2,7-4,3 e cor variando de amarelada, amarronzada, marrom alaranjada, etc. Seu traço varia de amarelo a marrom avermelhado. Ela é normalmente isotrópica, mas pode mostrar também birrefringência anômala. Em luz transmitida, é amarela, com tonalidades de marrom a vermelha, sendo vermelha amarronzada em luz refletida, podendo apresentar-se com cor cinza, também. Embora considerada originalmente como tendo uma fórmula definida (2Fe₂O₃.3H₂O), tem sido mostrado que ela constitui-se principalmente de goethita criptocristalina ou lepidocrocita, contendo água adsorvida; alguma hematita pode também estar presente. O nome limonita não é mais aceito como um nome de mineral e é reservado ou como um termo de campo, ou para descrever óxidos hidratados de ferro pobremente cristalinos e de identidade desconhecida⁽¹⁻⁵⁾. Análises de limonitas, além de mostrarem um conteúdo variável em água, freqüentemente apresentam outros elementos, devido à íntima mistura de óxidos hidratados de ferro com sílica coloidal, fosfatos, argilo-minerais, produtos de decomposição orgânica e óxidos hidratados de alumínio⁽¹⁾.

Com o objetivo de investigar-se a questão da presença de água de cristalização em goethitas e "limonitas", principalmente, efetuou-se uma pesquisa em duas amostras da Mina de Alegria, da área de concessão da Samarco Mineração S.A. Uma delas era composta principalmente por goethita botrioidal típica e a outra por um material muito intemperizado, argiloso, de coloração marrom alaranjada e comumente denominado de limonita.

METODOLOGIA

Em uma fração mais fina (< 400# ou 0,038mm) da amostra composta principalmente por goethita e em uma mais grossa (< 28# >48# ou <0,60mm >0,30mm) da amostra de material limonítico, foram efetuadas análises químicas, difração de raios-X, espectroscopia infravermelha a transformada de Fourier e análises térmicas (DTA e TG).

Para a determinação da composição química das amostras estas foram analisadas por via úmida, para a determinação do Fe total, e no espectrômetro de emissão a plasma (ICP), modelo Spectroflame P da Spectro Instruments, para a determinação dos elementos importantes. Além destas análises, foram ainda determinados os valores de perda por calcinação (PPC) das amostras.

Com o objetivo de determinar-se a composição mineralógica de ambas as amostras e investigar o grau de cristalinidade das fases mineralógicas presentes, estas foram submetidas a análise em um difratômetro de raios-X modelo PW-1810 de fabricação da PHILIPS.

A espectroscopia infravermelha (EIV) é uma importante técnica na caracterização de materiais amorfos ou de baixa cristalinidade (ao contrário da difração de raios-X), como, pela visão tradicional, seria o caso da limonita ⁽⁶⁾. Além disto, esta técnica é particularmente eficaz no estudo de minerais (e outras fases) contendo hidroxila e/ou água de cristalização. Desta forma, as amostras, devidamente preparadas, foram submetidas à análise no espectrômetro infravermelho a transformada de Fourier, modelo 1760X, de fabricação da Perkin-Elmer. Esta preparação constou de :

- Deixar -se as amostras, já pulverizadas (com granulometria inferior a 0,038 mm), em uma estufa a aproximadamente 110°C, por um período mínimo de 48 horas, para minimizar a influência da umidade, permanecendo significativamente apenas a água de cristalização. Após este período, pesou-se 0,80mg de cada amostra e estas foram dispersas em 300,43mg de KBr (que é um haleto alcalino transparente por quase todo o espectro infravermelho). Em seguida, elas foram prensadas (a aprox. 5tf) e simultaneamente submetidas a um vácuo de aprox. 5torr, por um tempo total de 20min. Assim, pastilhas de cerca de 1mm de espessura foram preparadas e, a seguir, analisadas no espectrômetro infravermelho.

- Escolher-se outras substâncias como meios de dispersão das amostras pulverizadas, uma vez que o KBr é bastante higroscópico e estar-se investigando justamente a questão da presença da água. Os meios ideais seriam aqueles cujos espectros não apresentassem bandas de absorção que interferissem nas regiões de absorção dos ligantes prováveis, que são as seguintes:

- hidroxila da goethita: vibração de estiramento, como raia grande e abaulada em 3095cm^{-1} ; e vibrações de dobramento a 900cm^{-1} e 805cm^{-1} ;
- água de cristalização: vibrações de estiramento (simétrica e assimétrica), como uma única banda, intensa e abaulada, na região de $3600\text{-}3200\text{cm}^{-1}$, e vibração de dobramento a 1630cm^{-1} ⁽⁶⁾.

Os meios escolhidos foram o óleo mineral Nujol, por não apresentar interferências marcantes na região $1250\text{-}750\text{cm}^{-1}$ e o perfluoro-hidrocarboneto (Fluorolube), que não interfere na região $4000\text{-}1300\text{cm}^{-1}$. Cumpre salientar que a utilização do Nujol foi basicamente para se ter o controle da quantidade de amostra adicionada, isto é, para garantir-se que a quantidade de material usado, em todas as preparações, e para as duas amostras estudadas, fosse aproximadamente a mesma. A utilização do fluorolube foi para observação das bandas da água e da hidroxila propriamente ditas; assim, as preparações com este meio foram as mais importantes, para os estudos por espectrometria infravermelha. O procedimento de preparação da amostra para a análise com o nujol e o fluorolube é um pouco diferente daquele empregado para o KBr. Neste caso, são dispersos aproximadamente 23mg de cada amostra em uma gota de cada meio (nujol e fluorolube). Esta mistura é então espalhada por sobre uma placa transparente de KBr, denominada janela, que é, a seguir, analisada no espectrômetro infravermelho.

As análises térmicas ^(7,8) executadas foram as seguintes:

a) termogravimetria (TG), realizada no aparelho TGA-50, da Shimadzu Corp. Além da TG, que é a perda ou ganho de massa com a temperatura, este instrumento também permite o cálculo da derivada primeira da curva de TG, denominada DTG; esta função é interessante, por mostrar os picos de perda de massa, ou seja, a(s) temperatura(s) onde a taxa de perda de massa é máxima.;

b) análise térmica diferencial (DTA), executada no aparelho DTA-50, também da Shimadzu Corp. Esta técnica mede a variação da temperatura entre a amostra e um padrão inerte, sob idênticas condições de aquecimento; assim, reações endotérmicas e exotérmicas sofridas pela amostra são detectadas e registradas.

Para a realização das análises térmicas, as amostras foram previamente secas a 110°C , durante 24 horas. Usou-se atmosfera inerte de nitrogênio durante todos os ensaios.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ANÁLISES QUÍMICAS

Os resultados destas análises estão mostrados na Tabela I.

Com base na tabela acima pode-se notar que a amostra de material limonítico apresenta um valor de PPC mais elevado, bem como porcentagens de P, Al_2O_3 e Ti mais altas e porcentagem de Fe(T) um pouco mais baixa.

Tabela I - Análises químicas das amostras de goethita e material limonítico.

Amostra	Fe(T) (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	P (%)	Ti (%)	MnO ₂ (%)	PPC (%)
Goethita	61,43	4,62	0,62	0,089	0,06	0,06	6,92
Material limonítico	57,26	5,65	2,05	0,263	0,31	0,08	8,96

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

O difratograma referente à amostra de goethita está representado na Figura 1 e o da amostra de material limonítico, na Figura 2.

Com base na Figura 1, verifica-se que a composição mineralógica consiste de goethita, hematita e muito pouco quartzo. A goethita é o mineral predominante, uma vez que apresentou as raias mais intensas. A hematita, por mostrar suas raias comparativamente menos intensas, é menos abundante. Ressalta-se que o que faz com que a raia de intensidade 100% da hematita ($d = 2,70\text{Å}$) esteja um pouco mais intensa que a de intensidade 100% da goethita ($d = 4,18\text{Å}$), é o fato da primeira apresentar-se conjugada com uma raia de intensidade 35% da goethita ($d = 2,69\text{Å}$), que nesta amostra é a fase mais abundante.

Do quartzo, apenas sua raia de intensidade 100% ($d = 3,34\text{Å}$) foi observada; mesmo assim, ela está pouco intensa, e ainda apresenta-se pouco nítida, por estar conjugada com uma raia de intensidade 10% da goethita ($d = 3,38\text{Å}$). Assim, pode-se dizer que o quartzo está presente em quantidade muito baixa.

Figura 1 - Difratoograma de raios-X da amostra de goethita.

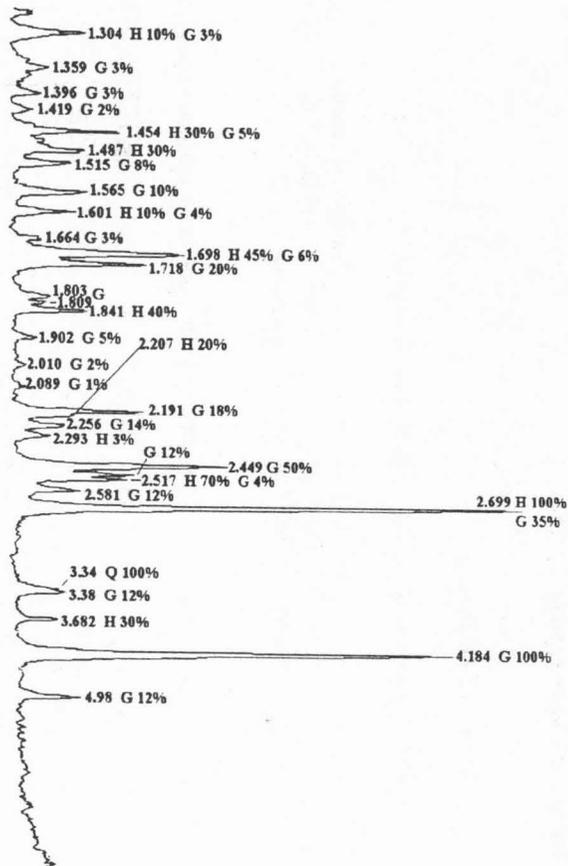
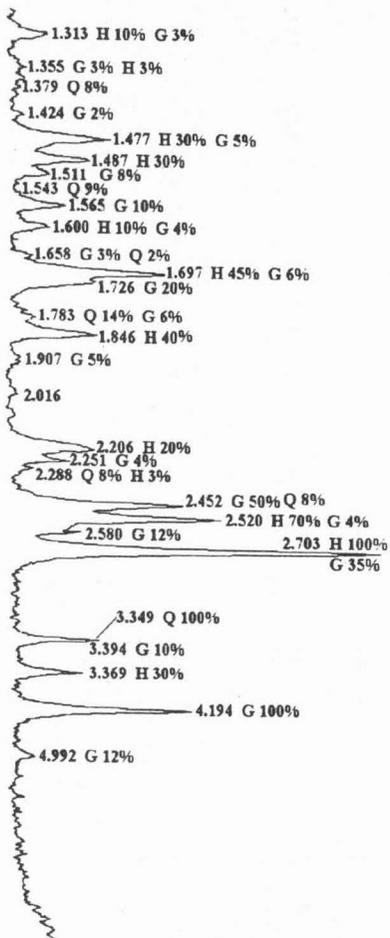


Figura 2 - Difratoograma de raios-X da amostra de material limonítico.



O grau de cristalinidade das fases mineralógicas, especialmente da goethita, é alto, já que as raia apresentam-se bem nítidas e com perfil muito agudo. Além disto, como não se observou no difratograma nenhum domo de amorfização, pode-se concluir que não há presença significativa de nenhuma fase amorfa, ou de baixa cristalinidade.

A composição mineralógica da amostra de material limonítico (Figura 2) consiste de hematita, goethita e quartzo. A hematita é o mineral mais abundante (raias mais intensas). Neste difratograma, a diferença de intensidade da raia 100% da hematita ($d = 2,70\text{Å}$) com a raia 100% da goethita ($d = 4,18\text{Å}$) é bem maior que a observada na Figura 1. Se se compara a raia 30% da hematita ($d = 3,6880\text{Å}$) com a raia 100% da goethita, nota-se que a diferença das intensidades não é muito grande. Isto leva a crer que a contribuição da goethita 35% ($d = 2,69\text{Å}$) para o aumento da intensidade da raia 100% da hematita é bem pequena e portanto, a hematita é a principal responsável pela maior intensidade de sua raia 100% e desta forma, é a fase predominante. A goethita pode ser considerada como de concentração média, e o quartzo como presente em baixa quantidade.

Quanto ao grau de cristalinidade, pode-se afirmar que é relativamente alto, pelas mesmas razões discutidas para a Figura 1. Isto tem especial significado para este material limonítico, pois tradicionalmente tem-se aceito que as "limonitas" teriam baixo grau de cristalinidade. Na amostra estudada, demonstrou-se que isto não ocorreu, nem mesmo para a fase goethita.

Quando se comparam as abundâncias relativas do mineral goethita nas duas amostras, verifica-se que este mineral é abundante na primeira amostra, mas tem concentração média na amostra de material limonítico. Como nesta amostra a PPC (8,96%) é maior do que na primeira amostra (6,92%), nota-se que uma menor quantidade de goethita está associada a uma maior PPC. Este fato demonstra que a goethita do material limonítico apresenta um grau de hidroxilação / hidratação maior do que a goethita da primeira amostra (goethita botrioidal).

ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA

Nas Figuras 3 e 4 estão representados os espectros infravermelhos referentes à amostra de goethita e à amostra de material limonítico, respectivamente.

Com base na Figura 3, pode-se dizer que:

- O espectro, cujo meio é o KBr, mostra que as bandas de dobramento da goethita ⁽⁶⁾ estão bem agudas e nítidas (3095 , 899 e 809cm^{-1}). As bandas da hematita ⁽⁶⁾ (575 e 470cm^{-1}) estão presentes. Quanto ao quartzo ⁽⁶⁾, sua banda mais típica, a 1089cm^{-1} , é a única observada, mostrando-se pouco intensa.

- O espectro, cujo meio é o nujol, mostra que a quantidade de amostra adicionada está adequada, uma vez que as bandas comparáveis da goethita (899 e 809cm^{-1}) estão nítidas e mostram intensidades semelhantes às do espectro do KBr.

- No espectro, cujo meio é o fluorolube, a raia a 809cm^{-1} , tendo aproximadamente a mesma intensidade que nos dois espectros anteriores (KBr e nujol), demonstra que as demais raias são comparáveis. Além disto, dois aspectos muito importantes são evidentes, neste espectro:

- A hidroxila acha-se presente, já que sua banda a 3095cm^{-1} está nítida e intensa;
- Quanto à água, sua banda na região $3600\text{-}3200\text{cm}^{-1}$ não é observada, e a raia a 1630cm^{-1} mostra-se extremamente abaulada e pouco nítida. Portanto, conclui-se que a água está presente apenas como traços. Pode ser que esta quantidade mínima corresponda a vestígios de umidade, mesmo após a secagem executada, e que não se relacione, de modo algum, a água de cristalização.

Com base na Figura 4, pode-se dizer que:

- O espectro, cujo meio é o KBr, mostra que as bandas da hematita (574 e 472cm^{-1}), da goethita (3095 , 889 e 802cm^{-1}) e do quartzo (1169 e 1089cm^{-1}) estão todas bem nítidas e relativamente intensas.

- O espectro, cujo meio é o nujol, mostra que a quantidade de amostra foi a adequada.

No espectro, cujo meio é o fluorolube, mostra novamente que a banda a 3095cm^{-1} da hidroxila é muito nítida e intensa. As bandas características da água (na região $3600\text{-}3200\text{cm}^{-1}$ e em 1650cm^{-1}) mostram mesmas características qualitativas do que no caso da amostra anterior (goethita); no entanto, no caso do material limonítico, parece haver uma quantidade levemente maior de água do que no caso anterior. Contudo parece que esta água não é realmente de cristalização, sendo mais provavelmente adsorvida às partículas muito pequenas da goethita presente no material limonítico.

Assim, a quantidade levemente maior de água no material limonítico seria devida apenas à maior finura e, portanto, maior área superficial desta amostra.

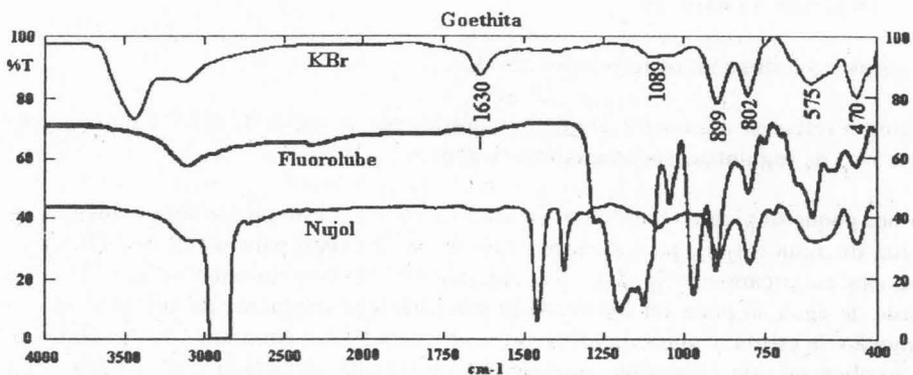


Figura 3 - Espectro infravermelho da amostra de goethita.

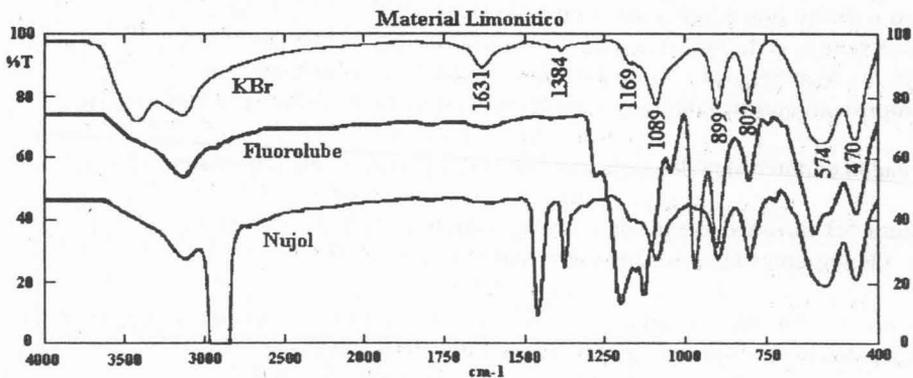


Figura 4 - Espectro infravermelho da amostra de material limonítico.

ANÁLISES TÉRMICAS

As figuras 5 e 6 ilustram os resultados obtidos.

A Figura 5 refere-se à amostra de goethita botrioidal. A curva de DTA é mostrada na Figura 5A; os seguintes aspectos são relevantes:

- a) há um pequeno pico endotérmico, centrado a $46,3^{\circ}\text{C}$; este pico é uma evidência de perda de água (H_2O), pois a temperatura é muito baixa, para perda de hidroxilas, que são quimicamente ligadas. Considerando-se a secagem anterior ao teste, esta perda de água só pode ser explicada pela reidratação incipiente da amostra, após a remoção da estufa, e antes do início do teste. Esta é também, muito provavelmente, a explicação da pequena quantidade de água detectada na análise por espectrometria infravermelha;
- b) há um pico endotérmico muito intenso e agudo, centrado a $330,3^{\circ}\text{C}$, que corresponde à saída das hidroxilas (sob a forma de H_2O); a forma e alta energia do pico indicam que a perda das hidroxilas ocorre numa faixa relativamente estreita de temperatura, e de uma maneira muito uniforme. Esses aspectos são consistentes com a decomposição de uma fase de alta cristalinidade, homogênea, e com composição química bem definida (provavelmente próxima da estequiométrica);
- c) a reação endotérmica de perda das hidroxilas praticamente termina em 380°C .

A Figura 5B ilustra o ensaio de termogravimetria (TG) e a Figura 5C corresponde à DTG. Os seguintes aspectos merecem citação:

- a) o total de perda de massa (7,39%) mostra-se bastante coerente com a PPC (6,92%), apesar dos procedimentos analíticos serem bastante diferentes;
- b) grande parte desta perda ocorre entre 240 e 380°C ; acima desta temperatura, e até 1000°C , há somente uma perda de cerca de 0,9%;
- c) a perda de massa ocorre bastante abruptamente; isto é confirmado pela curva da DTG, que mostra um pico agudo e simétrico, centrado a $328,1^{\circ}\text{C}$, em excelente concordância com os dados da DTA, citados anteriormente;
- d) há uma pequena perda de massa a $46,4^{\circ}\text{C}$, consistentemente com a pequena reação endotérmica citada anteriormente.

A Figura 6 mostra os resultados da amostra do material limonítico. Ressaltam-se os seguintes aspectos, a partir da Figura 6A, correspondente à DTA:

- a) o pico de desidratação, a $50,3^{\circ}\text{C}$, é mais proeminente, comparativamente aos picos de desidroxilação, entre 240 e 370°C ; este aspecto é totalmente coerente com os resultados da EIV, confirmando uma quantidade de água, embora muito pequena, a baixa temperatura, isto é, próximo da ambiente;
- b) o pico de desidroxilação mostra-se completamente diferente daquele da amostra goethítica; o pico do material limonítico apresenta-se nitidamente bifurcado (portanto, é um dubleto), com subpicos a $286,9$ e $324,5^{\circ}\text{C}$, sendo este mais intenso. Além disso, o conjunto é mais irregular e assimétrico. Esses aspectos indicam que a reação endotérmica de desidroxilação ocorre de maneira descontínua e/ou irregular, sugerindo que dois tipos principais de compostos estariam presentes, correspondendo aos dois subpicos observados. Do ponto de vista mineralógico, e consistentemente com os resultados da difração de raios-X, que só indicou a fase goethita, a explicação seria a seguinte: a goethita estaria presente em diferentes variedades: i) em domínios mais consistentes, com composição mais próxima da estequiométrica, FeOOH ; ii) em uma variedade totalmente terrosa, mais impura quimicamente, contendo um maior nível de hidroxilação;

As Figuras 6B e 6C referem-se aos gráficos de TG e DTG, respectivamente. Os seguintes aspectos são notáveis:

- a) a perda de massa total é de $8,28\%$, comparativamente à PPC $8,96\%$;
- b) há uma perda de massa, pequena mas significativa, em torno de $45-50^{\circ}\text{C}$, comprovando uma desidratação pouco acima da temperatura ambiente, correspondente à eliminação de umidade;
- c) o pico de perda de hidroxilas mostra-se difuso e nitidamente assimétrico, aumentando para as temperaturas mais baixas, embora mostrando máximo a $293,8^{\circ}\text{C}$; estes aspectos mostram-se totalmente coerentes com os dados da DTA, discutidos acima;
- d) acima da temperatura de 370°C , e até 1000°C , há somente uma perda de cerca de $0,9\%$.

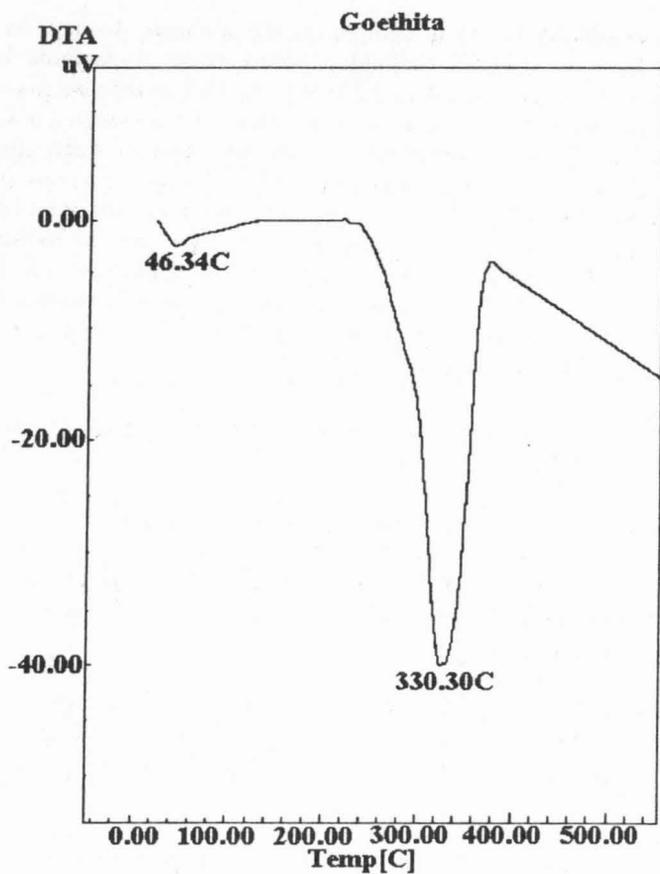


Figura 5A - Análise térmica diferencial da amostra de Goethita.

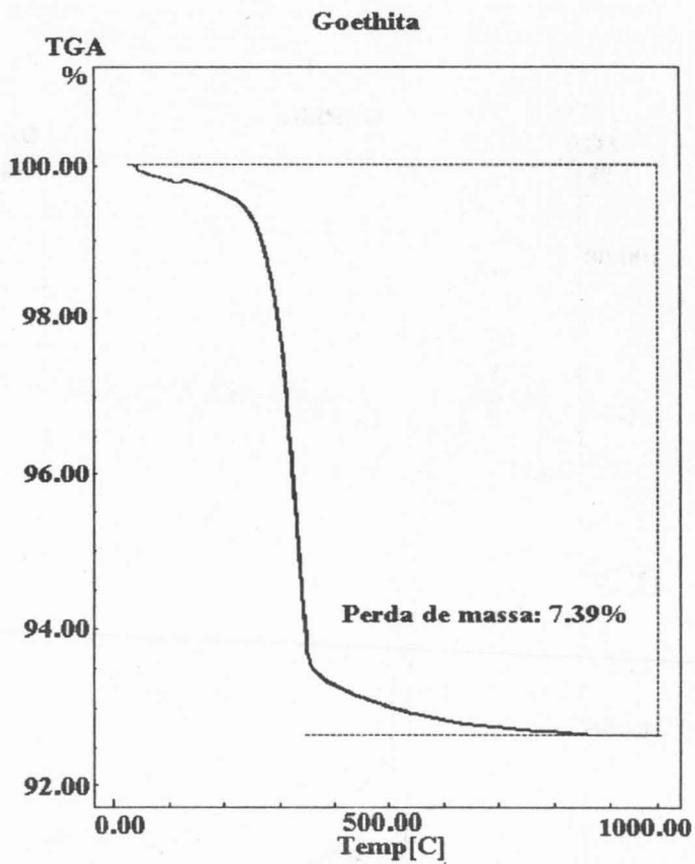


Figura 5B - Análise termogravimétrica da amostra de Goethita.

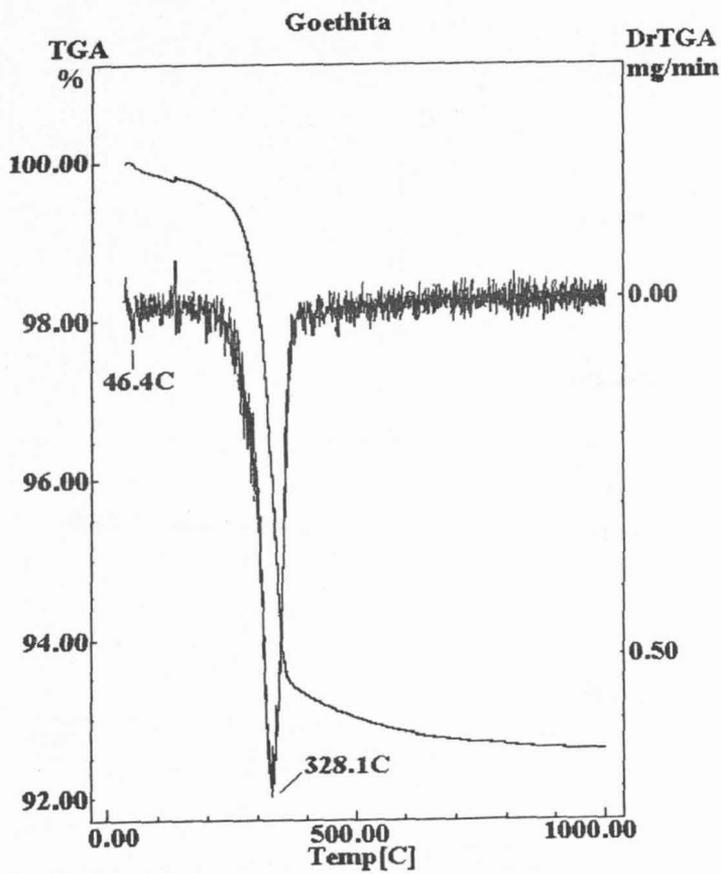


Figura 5C - DrTG da amostra de Goethita.

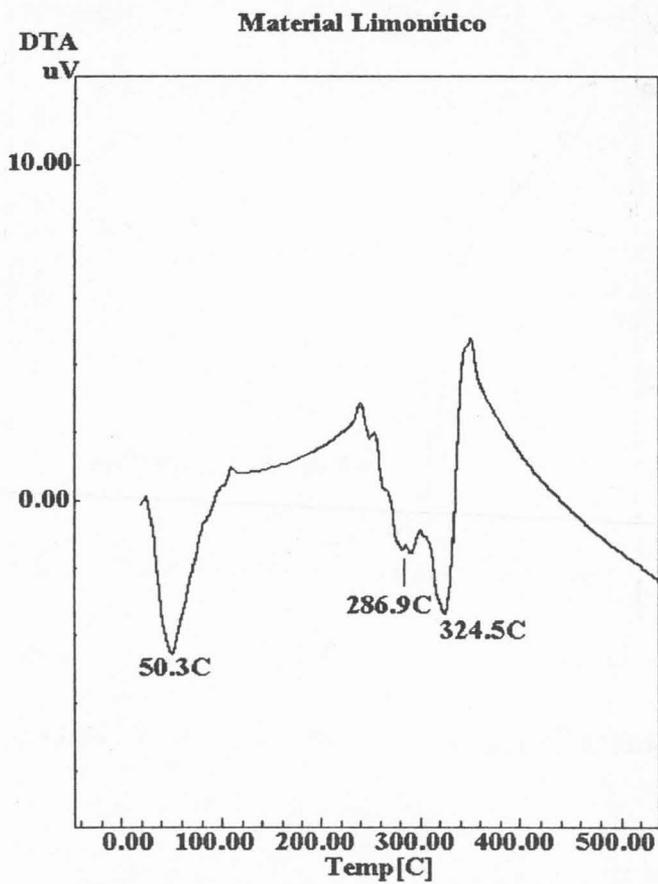


Figura 6A - Análise térmica diferencial da amostra de Material Limonítico.

Material Limonítico

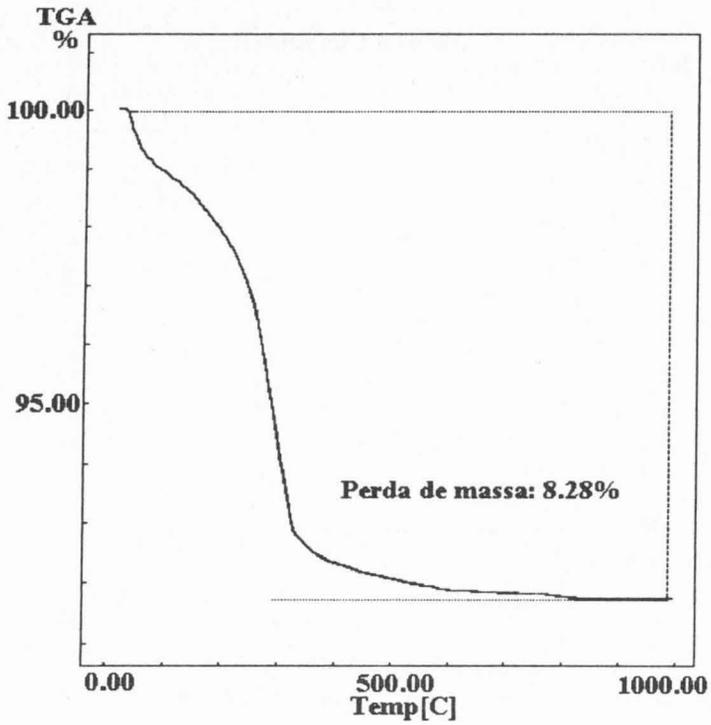


Figura 6B - Análise termogravimétrica da amostra de Material Limonítico.

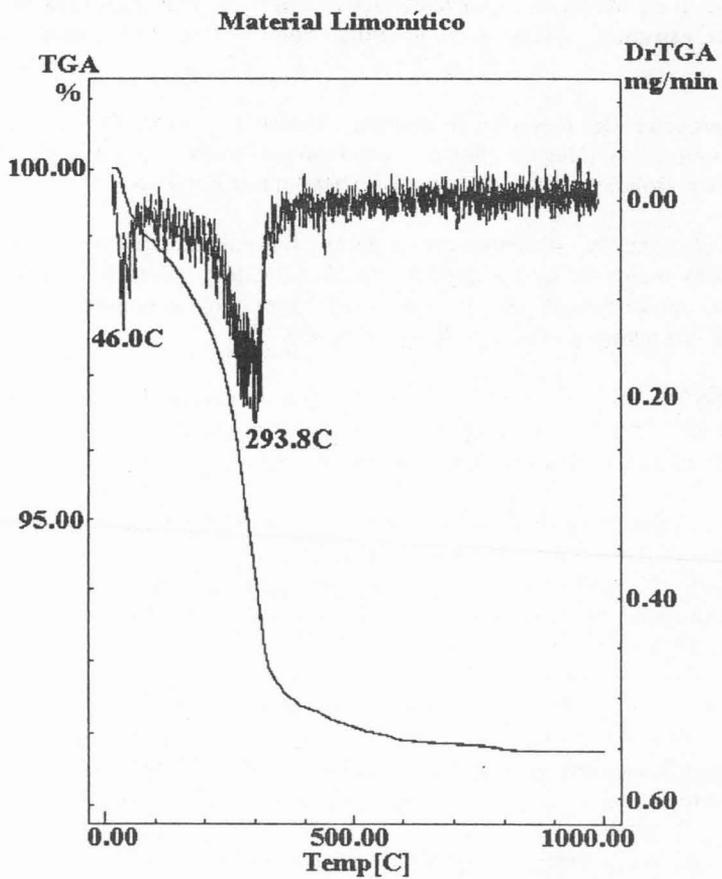


Figura 6C - DrTG da amostra de Material Limonítico.

CONCLUSÕES

- 1) Para a amostra de goethita botrioidal, a composição mineralógica é goethita (predominante), hematita e quartzo (traço). Parte da SiO_2 analisada está presente dentro da estrutura cristalina da goethita, onde o P e Al_2O_3 também estariam alojados.
- 2) Para a amostra de material limonítico, hematita e goethita são os minerais predominantes, seguidas do quartzo. Também nesta amostra, parte da SiO_2 , Al_2O_3 e P estariam alojados dentro da estrutura cristalina da goethita.
- 3) O mineral goethita, presente no material limonítico, apresenta um grau de hidroxilação maior do que a goethita da amostra de goethita botrioidal; ou seja, uma menor quantidade do mineral no material limonítico está associada a uma PPC maior, em comparação com a goethita botrioidal.
- 4) A difração de raios-X comprovou que a fase goethita de ambas as amostras apresenta um elevado grau de cristalinidade. Além disto, não se detectou presença significativa de fases amorfas, em nenhuma das amostras estudadas.
- 5) A espectrometria no infravermelho veio a confirmar que a goethita apresenta OH^- em sua rede cristalina, mas não água. Para a amostra de material limonítico, a EIV revelou que, além das hidroxilas, a água também está presente, mas em muito pouca quantidade. Os resultados das análises térmicas também foram consistentes com os da EIV, mostrando apenas desidroxilação, acima de 240°C ; a eliminação de água real (molecular), em quantidades muito pequenas, ocorreu a temperaturas muito baixas, entre 45 e 50°C , isto é, pouco acima da temperatura ambiente. Assim, a PPC mais elevada do material limonítico corresponderia principalmente à remoção das hidroxilas presentes na goethita, e muito pouca estaria associada à água molecular.
- 6) Na realidade, estes vestígios de água consistiram, principalmente, de umidade residual, ou mesmo de reidratação incipiente, após a secagem que precedeu à realização das análises. Desta forma, o ligante essencial é a hidroxila e a fórmula clássica da limonita, $\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, bem como sua definição clássica, não se aplicam a este material. O que na realidade se observa é uma goethita quimicamente mais impura, com consistência e finura terrosas, e possuindo um grau de hidroxilação mais elevado.
- 7) Sendo a fórmula aproximada desta “limonita” (goethita terrosa), FeOOH , e sendo a PPC mais elevada que a da amostra de goethita botrioidal típica, torna-se necessária uma explicação, para a maior quantidade de hidroxilas presentes na amostra “limonítica”, e também para manter-se a condição cristaloquímica de

eletroneutralidade. Assim, propõem-se as seguintes hipóteses: i) haver o alojamento de cátions de valência maior que +3 (como Si, P e Ti) dentro da estrutura desta goethita; ii) haver uma substituição concomitante de um O²⁻ por dois OH⁻ na estrutura cristalina desta goethita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - DANA, J.D. Manual de mineralogia. Rev. Hurlbut Jr, C.S.. Trad. Franco, R.R. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1981. 667p.
- 2 - RAMDOHR, P. The ore minerals and their intergrowths. 2nd. ed. Oxford: Pergamon Press Ltd., 1980. 1202p.
- 3 - DERR, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J. An introduction to the rock-forming minerals. London: Longman, 1977. 628 p.
- 4 - CHUKHROV, F.V., et al. Ferrihydrite. Izvest. Akad. Nauk. SSSR, p. 23-33, 1973 apud SCHERTMANN, U., TAYLOR, R. M. Minerals in soil environments. Dixon, J. B. (ed.). 1977. P. 145-180.
- 5 - SHWERTMANN, U., TAYLOR, R.M. Iron Oxides. In: __. Minerals in soil environments. Dixon, J. B. ed. Wiscosin, 1977. p. 145-180.
- 6 - FARMER, V.C. The infrared spectra of minerals. London: Mineralogical Society, 1974. 538 p.
- 7 - NEUMANN, B.S. Thermal Techniques (Cap. 12). In: Physical Methods in Determinative Mineralogy, Ed. Zussman, J. Academic Press, London, 1977, p. 605-662.
- 8 - SKOOG, D.A., LEARY, J.J. Thermal Methods (Cap. 23). In: Principles of Instrumental Analysis. Harcourt Brace College Publ., Orlando, 1992, p.568-578.

Goethites of Alegria Mine-MG: Emphasis in Crystallinity and Hydroxylation

Abstract

There is a controversy concerning the presence of hydroxyls and crystallization water in goethites and "limonites". For the purpose of investigating this subject, a research was carried out on two samples from the Alegria mine in the concession area of Samarco Mineração S.A. One of them was composed essentially of goethite and the other of an ochreous fine grained interperized material, called "limonite". The methodology adopted was: chemical analysis, X-ray diffractometry, Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis. For the infrared analysis, a special care was taken: the samples were kept at least 48 hours in a stove at 110°C, the purpose was to minimize the moisture level. It was verified that all the samples' components had relatively high crystallinity level and the main ligand was OH⁻; the water itself was present only as traces. Therefore, the differences in LOI were due to the different degrees of hydroxylation. Thermal analyses-- like thermogravimetry and differential thermal analysis-- agreed with the conclusions above.

Keywords: Goethite, Crystallinity, Hydroxylation