

IDENTIFICAÇÃO DE ÓXI-HIDRÓXIDOS DE FERRO ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN

C. Lima Caldeira¹, M. S. S. Dantas¹, K. Müller¹, V. Ciminelli¹

¹ - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - UFMG,
Rua Espírito Santo, 35, 30160-030 - Belo Horizonte, Brasil,
ciminelli@demet.ufmg.br, claudia@demet.ufmg.br

RESUMO

A identificação precisa de óxidos e hidróxidos de ferro mostra-se relevante por diversos fatores, dentre os quais se ressaltam a importância econômica indiscutível deste metal e sua forma de ocorrência. Além destes aspectos, a associação freqüente do ferro a vários outros metais de interesse econômico requer, no beneficiamento desses minérios, etapas de remoção e de disposição dos óxidos e hidróxidos formados. Por fim, os óxidos e hidróxidos de ferro exercem um papel preponderante na mobilidade de diversas espécies tóxicas ou não no meio ambiente. A espectroscopia micro-Raman é uma técnica ainda pouco utilizada na área mineral e, em especial, na área ambiental. No entanto, esta é uma técnica particularmente promissora para a identificação de rejeitos de mineração e resíduos industriais, incluindo-se compostos de superfície. Isto porque permite a identificação de fases cristalinas e amorfas em misturas complexas, mesmo onde os constituintes de interesse encontram-se presentes em quantidades tais que não poderiam ser determinados por técnicas como difração de raios-X. A identificação de fases minoritárias é favorecida pela possibilidade de se selecionar áreas específicas de interesse em amostras heterogêneas. Finalmente, a definição e a especificidade dos espectros Raman constituem uma impressão digital de diferentes materiais, o que permite a identificação precisa das diferentes fases incluindo aquelas de baixa cristalinidade. As vantagens da espectroscopia micro-Raman na identificação de óxidos/hidróxidos de ferro são demonstradas através de análises de amostras de minerais puros e sintetizados (hematita, goethita, ferridrita, ferroxihita e magnetita) e da identificação de produtos de oxidação da pirita e de constituintes-traços em rejeitos de mineração.

PALAVRAS-CHAVE: espectroscopia Raman, óxidos de ferro, hidróxidos de ferro, caracterização.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais são geralmente identificados pela sua estrutura cristalina através de difração de raios-X (DRX) ou por sua composição química através de microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (MEV/EDS). Quando a amostra a ser caracterizada é composta de várias fases cristalinas ou fases cristalinas e amorfas, a identificação torna-se mais difícil. A espectroscopia Raman apresenta-se como uma técnica adequada na caracterização mineralógica por permitir a precisa identificação dos constituintes usuais de uma amostra, tais como óxidos, sulfetos e silicatos. Diversos minerais apresentam um espectro Raman único, constituído de múltiplas bandas estreitas e bem definidas, associadas a vibrações locais ou de rede. A técnica permite também a identificação de oxianions (p. ex., SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , e outros), que podem estar presentes na forma de compostos ou adsorvidos, uma vez que os oxianions são bons espalhadores de luz.

A espectroscopia micro-Raman tem sido utilizada na identificação de fases e compostos contidos em rochas, minérios, produtos de corrosão, rejeitos e resíduos industriais (Dunn et al., 2000; Balasubramaniam et al., 2003). Na área ambiental, esta é uma técnica ainda pouco utilizada. No entanto, mostra-se promissora por permitir a realização de micro-análises, contribuindo para definir a especiação do elemento químico bem como a identificação de moléculas (tipos de ligações envolvidas) (Courtin-Nomade et al., 2003). A identificação é possível mesmo quando os constituintes de interesse encontram-se presentes em quantidades tais que não poderiam ser determinadas por outras técnicas, como difração de raios-X. A análise por espectroscopia micro-Raman apresenta ainda as vantagens da análise em regiões selecionadas da amostra (até mesmo partículas individualizadas), da identificação de fases pouco cristalinas e amorfas, e mesmo de pequenas quantidades de material, o que implica na menor interferência de sinal Raman gerado em regiões vizinhas ou no substrato/ "bulk" da amostra. A técnica não exige preparação especial da amostra; material pulverizado ou peças inteiras podem ser utilizados.

O Efeito Raman

Quando o laser incide sobre um material e a frequência da radiação espalhada é analisada, observam-se frequências adicionais à frequência incidente. A luz espalhada sem alteração da frequência é chamada de espalhamento Rayleigh, e aquela com mudança na frequência é chamada espalhamento Raman. Assim, o efeito Raman é devido ao espalhamento inelástico de luz resultante da colisão de fótons com a molécula. O fóton incidente perde ou ganha energia no processo de espalhamento. Quando o fóton perde (ganha) energia para o (do) material, ele cria (destrói) um quantum de algum tipo de excitação do material, sendo os fônons o mais importante que estão presentes em qualquer tipo de material acima do zero absoluto $T = 0\text{K}$. Assim como um fóton representa um quantum de energia de uma onda eletromagnética, um fônon representa um quantum de energia de um modo de vibração dos núcleos atômicos em um material acima de $T > 0\text{K}$ (Long, 2001). Em um espectro de radiação espalhada, as novas frequências são denominadas linhas Raman, e o conjunto de linhas constituem o espectro Raman. As diferenças de energia entre luz incidente e espalhada estão relacionadas aos modos vibracionais de cada material.

As espectroscopias infravermelha e Raman são técnicas complementares que associadas podem fornecer informações completas sobre a estrutura interna de moléculas através dos modos vibracionais presentes em um composto/material. A intensidade de banda infravermelha é proporcional à mudança no momento dipolo dos átomos passando pela posição de equilíbrio. Por outro lado, a intensidade da banda Raman é governada pela polarizabilidade dos átomos passando pelo ponto de equilíbrio. A luz incidente leva a uma alteração na posição da nuvem de elétrons em relação ao núcleo, criando um dipolo induzido na molécula, tornando-a polarizada. O espectro Raman corresponde a um conjunto de bandas em posições definidas e intensidades relativas características de um determinado composto (e.g. mineral), representando, portanto, um tipo de "impressão digital".

No presente trabalho, a espectroscopia micro-Raman é utilizada para a identificação dos produtos de oxidação de pirita em meio alcalino e de fases presentes em rejeitos de mineração. Os espectros referência foram obtidos a partir de minerais puros e sintetizados de óxidos/hidróxidos de ferro (hematita - Fe_2O_3 , goethita - $\alpha\text{-FeOOH}$, feroxihita - $\delta\text{-FeOOH}$, magnetita - Fe_3O_4 e ferridrita). O efeito da potência do laser nos espectros obtidos por microscopia Raman foi investigado, uma vez que a incidência de potência alta de laser em compostos de óxidos/hidróxidos de ferro pode causar transformação de fase.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Amostras de óxidos/ hidróxidos de ferro

As amostras de hematita, goethita, feroxihita e ferridrita foram preparadas de acordo com a metodologia proposta por Schwertmann & Cornell (2000), utilizando-se reatores de polietileno para evitar a contaminação por silício, oriundo da possível dissolução de vidro em meio alcalino. Foram utilizados reagentes de alto grau de pureza (P.A.) e água

deionizada (Milli-Q – 18,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$). A amostra de hematita foi sintetizada pela adição 16,16 g of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a 2 L de solução preaquecida de 0,002 mol/L HNO_3 sob agitação intensa. O frasco contendo a suspensão foi mantido fechado a $98 \pm 2^\circ\text{C}$, numa estufa, durante 7 dias. A goethita foi preparada pela rápida mistura de 180 mL de solução 5 mol/L KOH a 100 mL de uma solução de 1 mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Imediatamente, a mistura foi diluída para 2 litros com água deionizada (Milli-Q), o frasco lacrado e mantido na estufa a $70 \pm 2^\circ\text{C}$ por 60 horas. A feroxihita foi produzida em temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) a partir da adição de 600 mL de uma solução filtrada contendo 0,1 mol/L $\text{Fe}(\text{II})$, preparada utilizando-se o reagente $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Sob agitação vigorosa e intensa, adicionou-se a solução de 5 mol/L NaOH, gota a gota, até se atingir o pH $7,5 \pm 0,1$. Imediatamente, adicionou-se 80 mL de H_2O_2 30%, e o pH foi corrigido para $8,0 \pm 0,1$, de modo a promover a floculação. Também em temperatura ambiente, a ferridrita foi sintetizada, dissolvendo-se 40 g of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 500 mL de água deionizada. Sob agitação intensa foi-se adicionando gota a gota solução de 1 mol/L KOH até se atingir o pH $7,4 \pm 0,1$. Todo o precipitado produzido foi centrifugado e lavado várias vezes com água deionizada até completa remoção dos eletrólitos residuais. As amostras foram secadas à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$), mantidas em dessecadores com sílica gel durante 7 dias e estocadas em frascos fechados de poliestireno até a sua utilização. Amostras de minerais de hematita, magnetita, limonita e pirita foram fornecidas por empresas de mineração da região, sendo que seus teores foram determinados por análises químicas, bem como difração de raios-X.

Caracterização dos materiais sintetizados e naturais

Para confirmação das fases sintetizadas, estas foram submetidas à análise de difração de raios-X (equipamento Philips modelo PW 1710), com tubo de Cu, comprimento de onda de 1,54 Å. A faixa de ângulo de $4,05^\circ$ a $89,91^\circ$ 2 θ , passo de 0,06, um passo/segundo. A análise por espectroscopia micro-Raman foi realizada no equipamento Horiba Jobin Yvon LABRAM-IR 800, equipado com laser HeNe, 20 mW de potência, acoplado ao microscópio Olympus BX41 (objetiva de 100x). A detecção é feita por CCD (charge couple device), resfriada a nitrogênio líquido. A resolução é de aproximadamente 2 cm^{-1} . Para calibração foi usado uma amostra de silício, que apresenta linha intensa Raman em $520,5 \text{ cm}^{-1}$. De modo a reduzir a relação sinal/ruído, um mínimo de 8 varreduras foram registradas. Os espectros Raman foram obtidos imediatamente após a preparação das amostras. Estas amostras foram distribuídas uniformemente e ligeiramente prensadas com espátula sob uma lâmina de vidro. Para evitar aquecimento local da amostra, que pode resultar na transformação de fase, a potência do laser foi mantida abaixo de 0,2 mW no caso das amostras de ferridrita e feroxihita, e abaixo de 2 mW para as amostras de hematita e goethita.

Oxidação de pirita em solução de hidróxido de sódio

Os ensaios de oxidação de pirita foram conduzidos em reator com agitação contínua, imerso em um banho com controle de temperatura a 80°C , durante 1 hora. As soluções de hidróxido de sódio com pH 10 e 12,5 foram preparadas a partir de reagentes de alto grau de pureza (NaOH 99,99% Aldrich). Esta solução (1 litro) foi colocada no reator e após a atingida a temperatura, adicionou-se 1,0 g de pirita com granulometria $< 38 \mu\text{m}$. Durante o ensaio, oxigênio (99,99% de pureza) foi borbulhado continuamente; e o pH foi mantido constante através da adição de solução de NaOH 0,5 mol/L. Ao fim do ensaio, a polpa foi filtrada e o sólido lavado com água deionizada e acetona. Depois de desidratado em temperatura ambiente em dessecador, o sólido foi armazenado em frascos de vidro fechados, mantidos em dessecador com vácuo, de forma a se evitar as alterações do material devido ao ar e umidade.

3. RESULTADOS

A Figura 1 mostra os espectros obtidos por difração de raios-X dos óxidos e hidróxidos de ferro sintetizados. Observa-se a correspondência entre os difratogramas das amostras e os picos padrões de referência fornecidos por ICDD (International Centre for Diffraction Data). Os resultados também confirmam a formação de apenas uma fase. A presença de apenas duas linhas no difratograma de ferridrita indica a formação da fase 2-line. A pequena definição dos difratogramas das fases com baixa cristalinidade é uma limitação da técnica.

Os espectros Raman foram obtidos para todas as amostras de óxidos/hidróxidos de ferro (Figura 2). A presença de um conjunto de bandas em posições definidas e suas intensidades relativas gera um espectro único que permite a identificação precisa dos diferentes compostos. Os espectros Raman da hematita e goethita exibem modos vibracionais característicos de materiais cristalinos, isto é, bandas finas e bem definidas. Além das principais bandas da hematita, uma banda pequena aparece em 657 cm^{-1} . Esta banda proibida no Raman, torna-se ativa devido à desordem estrutural ou a formação de sólidos micro ou nanocristalinos (Wang et al., 2000; Massey et al., 1990). O espectro obtido para a goethita exibe todas as bandas típicas deste mineral (Faria et al., 1997), sem bandas adicionais. As amostras de ferridrita e feroxihita apresentam espectros típicos de materiais com alto grau de desordem estrutural ou amorfo, isto é, bandas largas e pouco definidas. Com relação ao espectro da feroxihita, observa-se a presença de bandas adicionais em 223, 293 e 483 cm^{-1} , que são atribuídas à presença de hematita. É importante destacar que a feroxihita apresenta estrutura

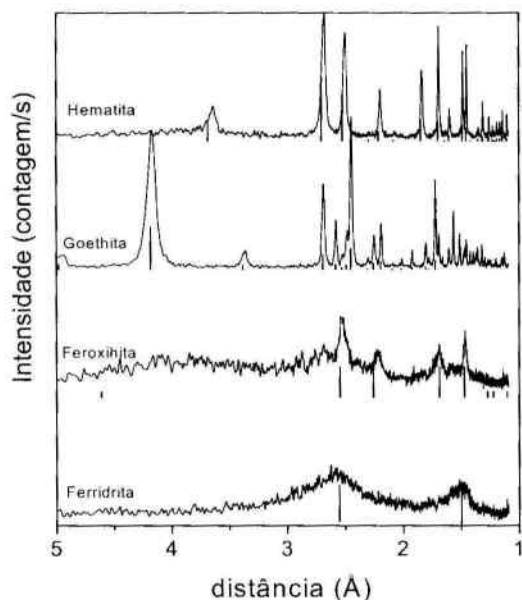


Figura 1 – Difratogramas para as amostras de óxidos e hidróxidos de ferro sintetizadas.

similar àquela da hematita. A transformação de feroxi-hita em hematita ocorre através de reação de estado sólido (Schwertmann e Cornell, 2000). É importante destacar que os espectros de DRX indicaram apenas a presença de feroxi-hita, não detectando hematita devido às pequenas quantidades presentes. As bandas Raman para feroxi-hita são semelhantes àquelas apresentadas por Faria *et al.* (1997). Algumas fórmulas químicas propostas para ferridrita que podem ser reduzidas a $5\text{FeOOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. No entanto, muitas vezes esta é representada como $\text{Fe}(\text{OH})_3$. A amostra sintetizada exibe bandas largas centradas em 358, 513, 676, 722 e 1377 cm^{-1} , que correspondem àquelas publicadas na literatura (Mazzetti e Thistledwaite, 2002). A banda que aparece $\sim 1045\text{ cm}^{-1}$ se deve a presença residual de nitrato proveniente do reagente utilizado na síntese ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Os espectros Raman para amostras naturais de minerais de magnetita, hematita e limonita estão apresentados na Figura 3. A magnetita possui apenas uma banda intensa que corresponde à banda diagnóstico dessa fase. Esse espectro apresenta ainda duas bandas adicionais de baixa intensidade em 302 e 536 cm^{-1} . O espectro de hematita natural também exibe a banda em torno de 660 cm^{-1} , indicando que a amostra apresenta déficits em sua estrutura. A limonita é considerada uma fase de óxido hidratado de ferro, similar a uma fase goethita amorfa. O espectro Raman para a amostra de limonita exibe bandas características da goethita, porém observa-se a presença de bandas mais largas e diferenças nas intensidades quando comparadas com a goethita sintética, o que indica o amorfismo desse material.

É importante destacar a qualidade dos espectros gerados no presente trabalho com a utilização de espectroscopia micro-Raman. Os espectros apresentados mostram a possibilidade de identificação e diferenciação dos óxidos e hidróxidos de ferro por apresentarem perfil único e específico para cada composto. Quando se tem mistura complexa, bandas largas como aquelas da ferridrita e feroxi-hita podem tornar a identificação não tão direta quanto aquela de um composto cristalino. Amostras padrões ajudam na identificação de minerais e compostos.

Transformação de feroxi-hita para hematita por aquecimento

A transformação de fase através do aquecimento da amostra devido à incidência do laser é apresentada na Figura 4. O espectro de feroxi-hita sintética foi obtido à potência de $0,02\text{ mW}$ (Figura 4a). O espectro apresenta perfil semelhante ao espectro obtido por Faria *et al.* (1997), e caracteriza-se por uma superposição de bandas na região espectral de $550\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. Além disso, destaca-se a presença de pequenas bandas em 222 , 292 , 401 e 1330 cm^{-1} , atribuídas a presença de hematita conforme discutido acima. Aumentando-se a potência do laser para $0,2\text{ mW}$, obtém-se o espectro mostrado na Figura 4b. Com o aumento da potência laser, duas mudanças distintas são observadas no espectro: o aumento da intensidade das bandas que aparecem na região entre $200\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ e o surgimento de bandas adicionais em 391 cm^{-1} e outra menor em 592 cm^{-1} . Para frequências mais altas, observa-se um aumento da área da banda $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$. Após

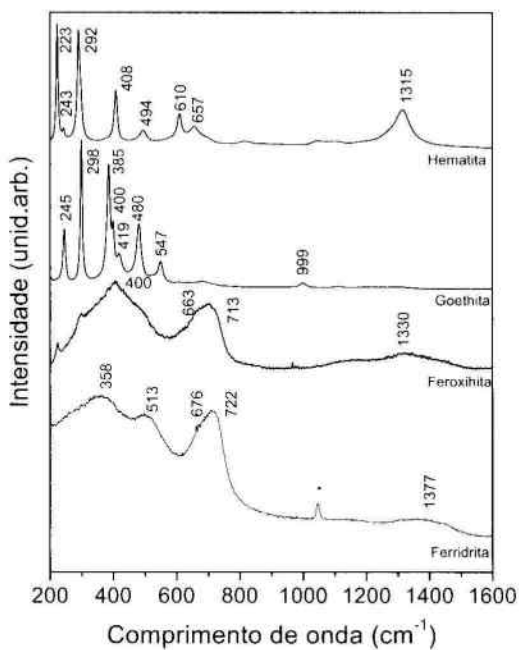


Figura 2 - Espectros micro-Raman para as amostras de óxidos e hidróxidos de ferro sintetizadas. (*) banda residual proveniente do reagente usado na síntese.

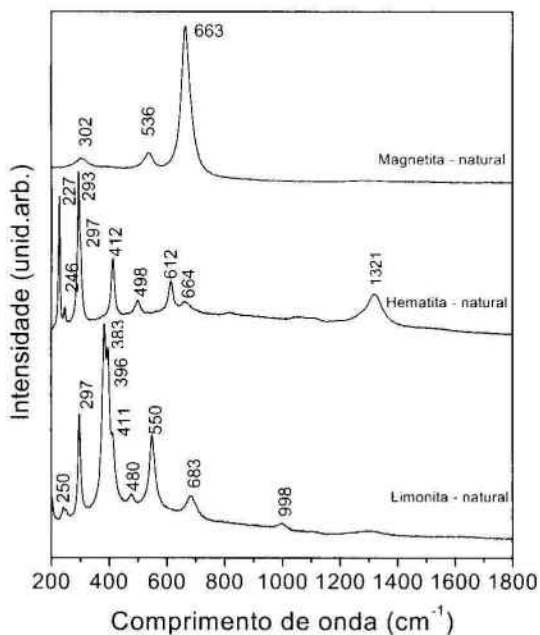


Figura 3 - Espectros micro-Raman para as amostras magnetita, hematita e limonita naturais.

submeter a amostra a potência do laser de 2 mW durante de 3 segundos, o espectro obtido assemelha-se bastante àquele obtido para hematita (Figura 4c). Como observado para as amostras de hematita sintética e natural, a banda Raman proibida ($\sim 660 \text{ cm}^{-1}$) também aparece no espectro após transformação térmica. A Figura 4 mostra claramente a transformação de uma fase pouco cristalina (Figura 4a) em outra totalmente cristalina (Figura 4c), passando por uma fase intermediária, onde ainda aparecem bandas largas apesar de melhor definidas. Isto evidencia como os óxidos e hidróxidos de ferro são sensíveis à potência do laser e que cuidados devem ser tomados para a obtenção de espectros representativos.

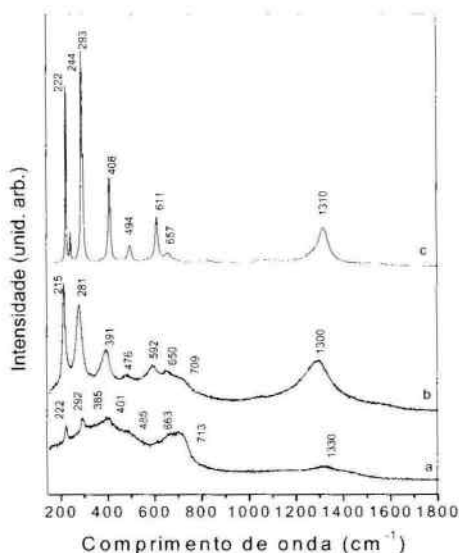


Figura 4 – Efeito da potência do laser na amostra ferroxihita (a) 0,02 mW; (b) 0,2 mW e (c) 2 mW.

Identificação dos produtos de oxidação alcalina de pirita

Conforme destacado anteriormente a espectroscopia micro-Raman permite a identificação de fases cristalinas ou amorfas, mesmo quando presentes em pequenas quantidades em misturas complexas. Um exemplo dessas condições é encontrado na oxidação de pirita (FeS_2) em soluções alcalinas leva à formação de fases sólidas de óxidos/hidróxidos de ferro e das espécies solúveis sulfato (SO_4^{2-}) e tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). A espectroscopia micro-Raman foi utilizada para identificar as fases sólidas formadas durante o processo de oxidação (Figura 5). O espectro da pirita não reagida é apresentado na Figura 5a; as bandas correspondem àquelas reportadas na literatura (Vogt et al., 1983). Contrariamente à espectroscopia infravermelho que exibe apenas uma banda típica da pirita em 440 cm^{-1} , na espectroscopia Raman é possível se distinguir 5 modos vibracionais normais da pirita. Observa-se que o espectro da pirita é caracterizado pela presença de picos intensos e finos, típico de material bem cristalino. Os espectros Raman da pirita oxidada em solução de hidróxido de sódio (NaOH) em pH 10 e 12,5 são apresentados nas Figuras 5b e c. Além das bandas típicas de pirita, os espectros exibem o surgimento de bandas pouco intensas, indicando o início da formação de outras fases. A deconvolução de um espectro leva à resolução das bandas, uma vez que a interpretação direta, em alguns casos, não permite a identificação de todas as bandas de um composto ou mistura. Na amostra de pirita oxidada em pH 10, identificou-se a presença de bandas em 219, 291, 408, ~ 500 , 611, 657 e 1315 cm^{-1} , conforme mostrado pelo ajuste do espectro (Figura 5b). Essas bandas são características da hematita, porém se apresentam mais largas indicando a formação de uma fase pouco cristalina. A banda em 657 cm^{-1} apresenta intensidade superior àquela observada em amostras de hematita sintética e natural. Esta banda 657 cm^{-1} juntamente com as bandas largas em 400 e 703 cm^{-1} sugere a formação de uma outra fase, muito provavelmente ferroxihita. Já na pirita oxidada em pH 12,5, o espectro Raman é bem diferente, devido à presença de bandas largas, bem como das bandas remanescentes de pirita. O ajuste do espectro Raman mostra a presença de bandas em 370, 510, 680 e 720 cm^{-1} que são semelhantes àquelas apresentadas para ferridrita sintética. É importante observar a diferença no perfil dos espectros obtidos nas diferentes condições de pH. A fase formada durante a oxidação de pirita é dependente da solubilidade de íons ferro, que, por sua vez, é função do pH. A formação de hematita é favorecida em pH 8-10, quando se tem a menor solubilidade de íons ferro. Essa reação acontece no estado sólido. A fase ferridrita é formada através de solubilização/precipitação e, portanto em condições onde a solubilidade de íons ferro é maior.

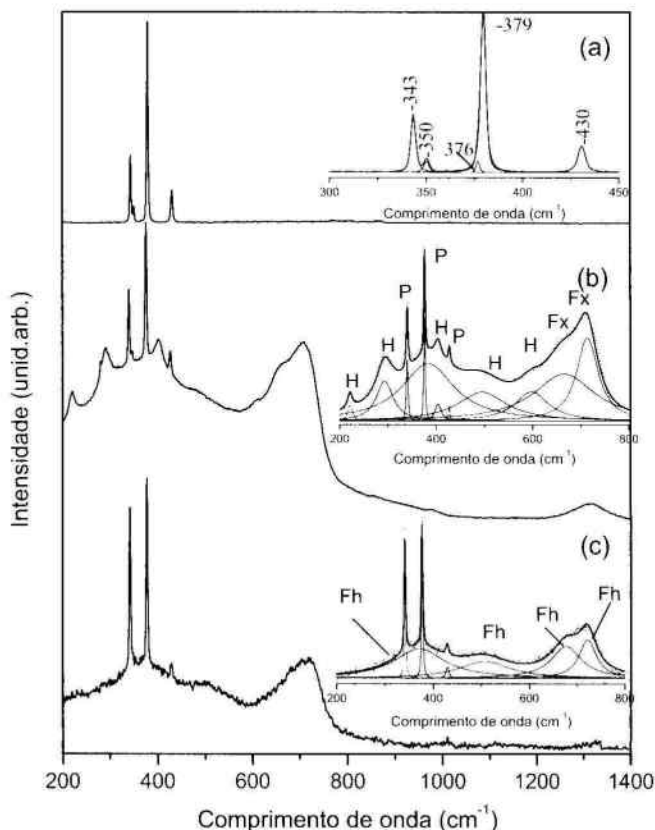


Figura 5 – Espectros micro-Raman pirita não reagida (a); pirita oxidada em solução de hidróxidos de sódio pH 10 (b); pH 12,5 (c). As figuras inseridas representam a deconvolução dos respectivos espectros, indicando as fases formadas durante a oxidação de pirita (P); H - hematita; Fx - ferrioxihita, Fh- ferridrita.

Caracterização do rejeito de mineração

O processamento hidrometalúrgico de ouro envolve o beneficiamento de toneladas de minério, devido à baixa concentração do metal de interesse. Conseqüentemente, grandes volumes de rejeito do processo são descartados. Muitas vezes, esses rejeitos contêm arsênio proveniente de arsenopirita (ou outro sulfeto de arsênio), mineral comumente associado ao minério de ouro. A Figura 6 apresenta espectros Raman obtidos para uma amostra de rejeito antigo de mineração de ouro. De acordo com a análise química, a amostra é constituída predominantemente de Fe (55,80% em Fe_2O_3) e Si (23,30 % de SiO_2) e outros elementos minoritários (Ca, Al, K, C) (Vasconcelos et al, 2005). Apesar da amostra apresentar um teor muito baixo de arsênio (1,34%) e enxofre total (4,46%, sendo que 30% na forma de sulfato), foi possível identificar a presença de enxofre elementar (S_8), devido à presença das bandas em 152, 218 e 472 cm^{-1} (Figura 6a). Além das bandas do enxofre elementar, o espectro mostra as principais bandas da goethita, indicando que esta fase está presente na região analisada. A identificação de arsênio na amostra é atribuída a presença da banda em $\sim 840 \text{ cm}^{-1}$, que é característica de íons arsenato (AsO_4^{3-}) ou arsenito (Figura 6b). Observa-se que esta banda está associada à presença de goethita, sugerindo que o arsenato encontra-se adsorvido ou coprecipitado. De acordo com ensaios de solubilização em HCl, cerca de 90% do arsênio encontra-se associado aos óxidos/hidróxidos de ferro (Vasconcelos, Ciminnelli e Silva, 2005). A goethita encontrada na amostra de rejeito apresenta bandas mais largas (baixa cristalinidade) se comparada àquela natural ou sintetizada, sugerindo que pode estar em processo de transformação devido à ação do intemperismo.

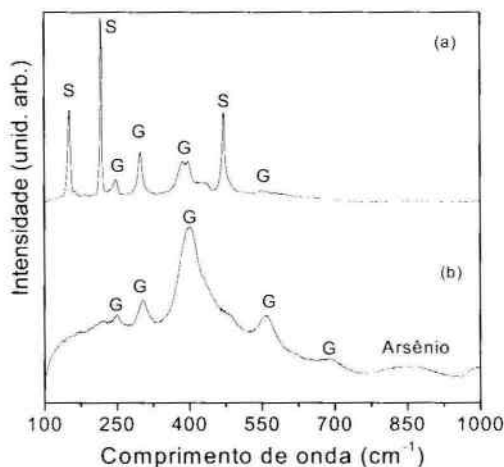


Figura 6 – Espectros micro-Raman de rejeito de mineração, mostrando partícula de goethita (G) e enxofre elementar (S) (a) e associada ao arsênio (b).

4. CONCLUSÕES

A identificação de óxidos e hidróxidos de ferro pode ser feita de forma precisa através da espectroscopia Raman, uma vez que cada composto apresenta um conjunto de bandas que constituem a “impressão digital” de um material/mineral. Permite também a análise de compostos amorfos e presentes em pequena concentração. Na área ambiental, esta técnica apresenta-se como uma ferramenta útil para identificação de compostos-traços.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio do CNPq. Este trabalho é parte do Instituto do Milênio: Água uma visão mineral.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Balasubramaniam, R.; Ramesh Kumar, A. V., Dillmann, P. Characterization of rust on ancient Indian iron. *Current Science*, 85, p. 1546-1555, 2003.
- Courtin-Nomade, A.; Bril, H.; Neel, C.; Lenain, J-F. Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine-Enguialés, Aveyron, France. *Applied Geochemistry*, 18, p. 395-408, 2003.
- Faria, D.L.A., Venâncio Silva, S. e Oliveira, M.T. Raman Microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28, p. 873-878, 1997.
- Long, D. A. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. England: John Wiley & Sons, Ltd. 597p., 2001.
- Mazetti, L. e Thistlethwaite, P.J. Raman spectra and thermal transformations of ferrihydrite and schwertmannite. *Journal of Raman Spectroscopy*, 33, p. 104-111, 2002.
- Schwertmann, U. e Cornell, R.M. *Iron Oxides in the Laboratory*. 2nd Ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
- Vasconcelos, F. M.; Ciminelli, V. S. T.; Silva, R. J. Determination of arsenic chemical speciation and surface complexation structure in mine tailings by X-ray spectroscopy. (submetido *Applied Geochemistry*).
- Vogt, H.; Chattopadhyay, T. and Stolz, H. J. Complete first-order Raman spectra of the pyrite structure compounds FeS₂, MnS₂, and SiP₂. 44, p. 869-873, 1983.