

Dissertação de Mestrado

Caracterização de caulim da região do Rio Capim (PA)

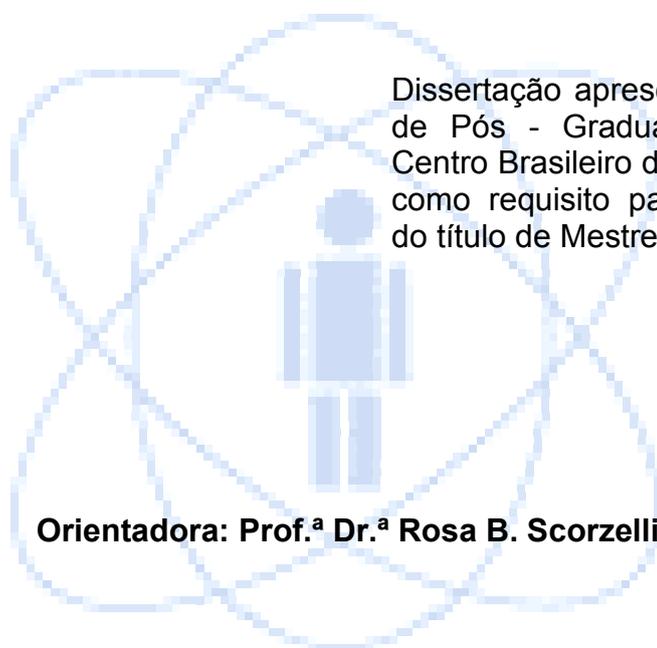
EDIVALDO DOS SANTOS FILHO



**Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Julho de 2010**

EDIVALDO DOS SANTOS FILHO

Caracterização de caulim da região do Rio Capim (PA)



Dissertação apresentada ao Programa de Pós - Graduação em Física do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Rosa B. Scorzelli

**Rio de Janeiro
2010**

*Dedico este trabalho a Deus, à minha família e
ao amor da minha vida,
pois com Eles tudo posso.*

Agradecimentos

À prof^a Rosa B. Scorzelli por seu entusiasmo na orientação deste trabalho e de tantos outros, desde quando cheguei ao CBPF como aluno de iniciação científica. Agradeço ainda o apoio incondicional, o estímulo, as oportunidades concedidas e todos os ensinamentos sobre o mundo da pesquisa científica.

Ao prof^o Luiz C. Bertolino (CETEM) por toda cooperação ao longo da realização deste trabalho e, principalmente, pela disponibilização das amostras de caulim. Agradeço ainda ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) por abrir as portas da planta-piloto e de seus laboratórios, oferecendo toda a infra-estrutura necessária para a realização deste trabalho.

Ao Fabrício Freire por todo suporte no beneficiamento do caulim na planta-piloto do CETEM.

Ao prof^o Odivaldo Cambraia (UFF) pela realização das medidas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e pelos úteis conselhos sobre a análise e simulação dos espectros.

Ao Mathieu Duttine (ICMCB – França) pelos esclarecimentos sobre a análise dos espectros de RPE.

À Valéria Conde pelas valiosas informações sobre o *FullProf* e por sua dedicação no laboratório de difração de raios-X do CBPF, juntamente com o Victor Ferraz.

Ao Pablo Munayco e aos integrantes do grupo de pesquisa *Meteorítica, Mineralogia e Arqueometria* por toda ajuda e apoio ao longo dos anos.

À Fernanda Arruda (CETEM) pelos esclarecimentos sobre o equipamento de medida de alvura.

Ao prof^o Júlio Mendes e à Iara Dornelles (Geologia – UFRJ) pelas medidas de fluorescência de raios-X.

Aos técnicos do CBPF: Henrique Duarte, Ivanildo Aquino e Carlos Albuquerque, pelo suporte no sistema de baixas temperaturas; Vicente Cunha, pelos seus trabalhos em vidro; Mariana Giffoni, pelo suporte no laboratório de química; Fábio Marujo e Ismar Russano, pela assistência na parte eletrônica; Fernando Pinho, Eurídes Souza e Bárbara de Aguiar, pelos trabalhos na oficina mecânica.

Aos professores do CBPF: Ivan Oliveira, pelo empréstimo dos livros sobre ressonância paramagnética eletrônica; Roberto Sarthour, pelos ensinamentos sobre

Mecânica Quântica e Geraldo Cernicchiaro, pelas discussões sobre propagação de erros, análise de dados e por todo suporte ao longo de tantos anos de convivência.

À prof^a Loiva Antonello (DGP - Museu Nacional) pelos ensinamentos de mineralogia.

Ao prof^o José Fabris (UFMG) por atender tão prontamente os inúmeros pedidos de referências bibliográficas.

À equipe da biblioteca do CBPF pelo auxílio nas buscas do material bibliográfico.

Aos secretários da CFC (José Ricardo e Elisabete Vicente) e do departamento de Física Experimental de Baixas Energias (Viviane Vicente e Ronaldo Felinto) por tornarem mais fácil a burocracia da vida acadêmica.

Às professoras Izabel Azevedo e Ada López pelo incentivo.

Aos amigos da UERJ: Anderson Ribeiro, Marcus Vinícius, Vanessa Teodoro, Bruno Ichausp, Otávio Goldoni e Daniel Tedesco pela inestimável ajuda durante os tempos de graduação.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e ao Programa de Pós-Graduação por disponibilizarem a infra-estrutura necessária para a realização deste trabalho.

À CAPES pelo suporte financeiro.

Agradeço ainda a todos aqueles com quem pude aprender e que de alguma forma colaboraram para a realização de mais este sonho.

Importa enfatizar que o uso dos bens minerais não ocorre por mero e caprichoso desejo humano e sim porque ele desempenha uma função socialmente ampla e necessária.

O Segmento de Minerais Industriais passa a merecer atenção especial nos estudos de Economia Mineral das Nações, na medida em que sua importância e projeção tornam-se crescente no Setor da Indústria Extrativa Mineral.

Antônio Fernando da Silva Rodrigues

Resumo

O termo caulim é utilizado tanto para denominar a rocha cujo constituinte principal é a caulinita quanto para o produto resultante do seu beneficiamento. O Brasil responde por cerca de 28,5% das reservas mundiais de caulim e grande parte das reservas brasileiras (93%) encontra-se na região norte do país. Devido às suas propriedades físicas e químicas, este minério possui um vasto campo de utilização, com destaque para o seu uso na fabricação de papéis. Entretanto, dado que em seu estado natural o caulim não atende as especificações de mercado, um rigoroso processo de beneficiamento físico e químico é necessário para adequação do minério ao uso industrial. Devido à sua importância estratégica, a caracterização deste minério torna-se primordial. Neste trabalho são aplicadas as técnicas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), espectroscopia Mössbauer, microscopia eletrônica (MEV/EDS), fluorescência de raios-X (FRX) e difração de raios-X (DRX), para a caracterização dos caulins de origem sedimentar representativos dos diferentes tipos encontrados no depósito Capim 1 da empresa Pará Pigmentos S/A (PPSA). Os resultados obtidos indicam que esta rotina de análises pode contribuir na adequação do produto ao uso industrial, avaliar a eficiência do processo de beneficiamento e, assim, maximizar o aproveitamento das jazidas brasileiras.

Palavras - chaves: caulim, MEV/EDS, FRX, DRX, RPE, espectroscopia Mössbauer.

Abstract

The term kaolin is used to denominate a rock whose main constituent is kaolinite mineral and also for the product resulting from its beneficiation. Brazil accounts for about 28.5% of the kaolin world reserves and most of the brazilian sources (93%) are confined to northern area. Due to physical and chemical properties, kaolinite has a large application field, mainly in paper production. In order to achieve the specification required by the market, kaolin has to be processed. Due to its strategic importance, kaolinite characterization is of primary importance. In this work, electron paramagnetic resonance (EPR), Mössbauer spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM/EDS), X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD) techniques are applied aiming to characterize kaolins mined in Capim 1 deposit of Pará Pigmentos S/A (PPSA). The results contribute for the suitability of the product in industrial applications, allow the evaluation of beneficiation processes efficiency and, consequently, provide improvement in brazilian deposits utilization.

Keywords: kaolin, SEM/EDS, XRF, XRD, EPR, Mössbauer spectroscopy.

Lista de Figuras

Figura I.1 – Diagrama esquemático de camada tetraédrica.....	4
Figura I.2 – Diagrama esquemático de camada octaédrica.....	5
Figura I.3 – Diagrama esquemático da estrutura da caulinita (argilomineral tipo1:1).....	6
Figura I.4 – Perfil geológico simplificado da região do Rio Capim.....	9
Figura I.5 – Mapa de localização da mina Capim 1 – PPSA.....	10
Figura I.6 – Perfil geológico da mina Capim 1 – PPSA.....	10
Figura I.7 – Caulim do tipo duro ou <i>flint</i>	11
Figura I.8 – Caulim do tipo macio ou <i>soft</i>	12
Figura I.9 – Caulim do tipo arenoso.....	13
Figura I.10 – Utilização do caulim na fabricação de papel.....	14
Figura I.11 – Diagrama simplificado do beneficiamento de caulim, via úmida.....	16
Figura I.12 – Determinação do índice Hinckley de cristalinidade para caulinita.....	20
Figura II. 1 – Visão geral da mina de caulim Capim I – PPSA, onde as amostras foram coletadas.....	21
Figura II.2 – Fluxograma adotado no processo de preparação e caracterização das amostras.....	22
Figura II.3 – Desagregação do caulim com rolo de PVC.....	24
Figura II.4 – Homogeneização do caulim em pilha prismática.....	24
Figura II.5 – Classificação granulométrica do caulim em polpa a 40% de sólidos.....	25
Figura II. 6 – Separador magnético de alta intensidade <i>Boxmag Rapid</i>	26
Figura II.7 – Lixiviação redutora em meio ácido.....	29
Figura II.8 – Geometria utilizada para a medida de refletância difusa no azul (Alvura ISO).....	28

Figura II.9 – Representação esquemática do microscópio eletrônico de varredura.....	30
Figura II.10 – Representação esquemática de um espectrômetro de FRX sequencial por dispersão de comprimento de onda.....	32
Figura II.11– Difratorômetro de raios-X na geometria de Bragg-Brentano.....	34
Figura II.12 – Diagrama de blocos de um típico espectrômetro de RPE empregando a detecção sensível a fase.....	37
Figura II.13 – Diagrama de blocos: espectrômetro Mössbauer.....	41
Figura II.14 – Criostato Janis Research modelo SVT 400T.....	43
Figura III.1 – Variações no índice de alvura (% ISO) das amostras de caulim.....	47
Figura III.2 – Imagens MEV: (A) Am01 não tratada, (B) Am01a, (C) e (D) Am01b. (A), (C) e (D) produzidas por elétrons retroespalhados, (B) por elétrons secundários. Ct = caulinita, Qz = quartzo.....	47
Figura III.3 – Imagens MEV produzidas por elétrons retroespalhados: (A) e (B) Am01mag, (C) EDS do ponto indicado pela seta em (B). Ct = caulinita, ilm = ilmenita.....	48
Figura III.4 – Imagens MEV produzidas por elétrons retroespalhados: (A) e (B) Am04 não tratada. Ct = caulinita, Qz=quartzo.....	49
Figura III.5 – Imagens MEV produzidas por elétrons retroespalhados: (A), (C) e (E) Am04mag, (B), (D) e (F) EDS dos pontos marcados pelas setas em (A), (C) e (E), respectivamente.....	49
Figura III.6 – Diagrama ternário SiO ₂ – Al ₂ O ₃ – P.F. das amostras de caulim não tratadas.....	53
Figura III.7 - Diagrama ternário SiO ₂ – Al ₂ O ₃ – Fe ₂ O ₃ das amostras de caulim não tratadas.....	53
Figura III.8 – Diagrama ternário SiO ₂ – Al ₂ O ₃ – TiO ₂ das amostras de caulim não tratadas.....	54
Figura III.9 – Diagrama ternário SiO ₂ – Al ₂ O ₃ – K ₂ O das amostras de caulim não tratadas.....	54
Figura III.10 – Difratorograma da amostra Am01 não tratada, varredura 8 – 80° 2θ. Cu - Kα (40 kV/40 mA).....	56
Figura III.11 – Difratorograma da amostra Am01 não tratada, varredura 16 – 24° 2θ. Cu - Kα (40 kV/40 mA).....	57

Figura III.12 – Difractogramas das frações magnéticas varredura 8 – 50° 2θ. Cu - Kα (40 kV/40 mA).....	59
Figura III.13 – Espectros de EPR das amostras Am01 não tratada, Am01a e Am01b, obtidos a temperatura ambiente e frequência de 9,74 GHz.....	61
Figura III.14 – Espectros de EPR das amostras Am02 não tratada, Am02a e Am02b, obtidos a temperatura ambiente e frequência de 9,74 GHz.....	62
Figura III.15 – Espectros de EPR das amostras Am03 não tratada, Am03a e Am03b, obtidos a temperatura ambiente e frequência de 9,74 GHz.....	62
Figura III.16 – Espectros de EPR das amostras Am04 não tratada, Am04a e Am04b, obtidos a temperatura ambiente e frequência de 9,74 GHz.....	63
Figura III.17 – Decomposição espectral amostra Am02 não tratada.....	64
Figura III.18 – Decomposição espectral Am02a.....	64
Figura III.19 – Decomposição espectral Am02b.....	65
Figura III.20 – Espectros experimental e simulado do sinal atribuído ao Fe ³⁺ estrutural da amostra Am01b.....	67
Figura III.21 – Espectro Mössbauer ⁵⁷ Fe (TA) típico do caulim em estudo: amostra Am02 não tratada.....	68
Figura III.22 – Espectros Mössbauer da fração magnética Am01mag: (a) temperatura ambiente (TA), (b) 80 K, (c) distribuição de campo hiperfino do espectro (b).....	70
Figura III.23 – Espectros Mössbauer, temperatura ambiente (TA), da fração magnética Am02mag.....	70
Figura III.24 – Espectros Mössbauer da fração magnética Am03mag: (a) temperatura ambiente (TA), (b) 80 K.....	71
Figura III.25 – Espectros Mössbauer da fração magnética Am04mag: (a) temperatura ambiente (TA), (b) 80 K.....	71

Lista de Tabelas

Tabela I.1 – Características tecnológicas do caulim.....	13
Tabela II.1 – Identificação das amostras e do tipo de caulim.....	21
Tabela II.2 – Identificação das amostras obtidas ao longo do processo de beneficiamento.....	23
Tabela III.1 – Índices de alvura (% ISO) do caulim bruto e das amostras coletadas em diferentes etapas do processo de beneficiamento.....	46
Tabela III.2 – Composição química (% em peso) das amostras de caulim não tratadas e tratadas.....	52
Tabela III.3 – Razão $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ das amostras de caulim tratadas e não tratadas.....	52
Tabela III.4 – Índice Hinckley de cristalinidade.....	58
Tabela III.5 – Principais reflexões dos minerais identificados nos difratogramas da fração magnética.....	60
Tabela III.6 – Intensidade sinal RPE.....	66
Tabela III.7 – Constantes de estrutura fina para o íon Fe^{3+} (sítio $\text{Fe}_{(\text{II})}$) na estrutura da caulinita.....	68
Tabela III.8 – Parâmetros hiperfinos de um espectro típico do caulim em estudo medido à temperatura ambiente: amostra Am02 não tratada. δ = deslocamento isomérico relativo ao $\alpha\text{Fe} \pm 0,06$ mm/s; Δ = desdobramento quadrupolar $\pm 0,03$ mm/s, B_{hf} = campo hiperfino $\pm 0,6$ T; Γ = largura de linha a meia altura $\pm 0,03$ mm/s; A = área relativa (%) $\pm 2\%$.	
Tabela III.9 – Parâmetros hiperfinos dos espectros medidos à temperatura ambiente (TA) e 80 K (exceto amostra Am02mag) das frações magnéticas do caulim estudado. δ = deslocamento isomérico relativo ao $\alpha\text{Fe} \pm 0,06$ mm/s; Δ = desdobramento quadrupolar $\pm 0,03$ mm/s, B_{hf} = campo hiperfino $\pm 0,6$ T; Γ = largura de linha a meia altura $\pm 0,03$ mm/s; A = área relativa (%) $\pm 2\%$.	

Dedicatória	
Agradecimentos	
Resumo	
Abstract	
Lista de Figuras	
Lista de Tabelas	

Introdução.....	1
-----------------	---

Capítulo I – Caulim: mineralogia, gênese e beneficiamento

I.1 Mineralogia e geologia de caulim.....	3
I.1.1 Mineralogia.....	3
I.1.2 Geologia.....	6
I.1.2.1 Caulim primário.....	6
I.1.2.2 Caulim secundário.....	7
I.1.3 Depósito de caulim da região do Rio Capim.....	8
I.1.3.1 Depósito Capim 1 – PPSA.....	9
I.2. Aplicações industriais do caulim.....	13
I.2.1 Aplicações na indústria de papel.....	14
I.3 Processos de beneficiamento.....	14
I.3.1 Beneficiamento a seco.....	15
I.3.2 Beneficiamento a úmido.....	15
I.4 Impurezas de ferro em caulim.....	18
I.5 Desordem estrutural da caulinita.....	19

Capítulo II – Materiais e métodos

II.1 Descrição das amostras.....	21
II.2 Beneficiamento: preparação das amostras.....	22
II.2.1 Secagem e desagregação.....	23
II.2.2 Homogeneização.....	24
II.2.3 Classificação granulométrica.....	25
II.2.4 Separação magnética.....	26

II.2.5 Alvejamento químico.....	26
II.3 Técnicas experimentais aplicadas à caracterização do caulim.....	27
II.3.1 Colorimetria: medida de alvura.....	27
II.3.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	28
II.3.2.1 Princípio básico de funcionamento.....	29
II.3.3 Fluorescência de raios-X.....	31
II.3.3.1 Espectrômetro de FRX por dispersão de comprimento de onda.....	32
II.3.4 Difração de raios-X.....	33
II.3.4.1 Difratorômetro.....	34
II.3.4.2 O Método de Rietveld.....	35
II.3.5 Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	36
II.3.5.1 Espectrômetro de RPE.....	37
II.3.5.2 Análise espectral.....	39
II.3.6 Espectroscopia Mössbauer.....	40
II.3.6.1 Espectrômetro Mössbauer.....	41
II.3.6.2 Criostato para medidas Mössbauer a baixas temperaturas.....	42
II.3.6.3 Técnicas de ajuste.....	44

Capítulo III – Caracterização do caulim da região do Rio Capim: resultados e discussão

III.1 Índice de alvura.....	46
III.2 Microscopia eletrônica de varredura (MED/EDS).....	47
III.3 Fluorescência de raios-X.....	50
III.4 Difração de raios-X.....	55
III.5 Ressonância paramagnética eletrônica.....	60
III.5.1 Decomposição espectral e determinação da intensidade dos sinais.....	63
III.5.2 Simulação dos espectros de RPE na região < 2000G.....	66
III.6 Espectroscopia Mössbauer.....	68

Cap IV – Conclusões	76
Referências.....	80
Apêndice A – Difração de ondas por cristais: a lei de Bragg.....	87
Apêndice B – Ressonância paramagnética eletrônica e teoria do campo cristalino.....	89
Apêndice C – Espectroscopia Mössbauer.....	96
Apêndice D – Figuras.....	106

Introdução

O termo caulim é utilizado tanto para denominar a rocha cujo constituinte principal é a caulinita quanto para o produto resultante do seu beneficiamento. O caulim é uma rocha de granulometria fina, constituída de material argiloso, normalmente com baixo teor de ferro, de cor branca ou quase branca. Devido às suas propriedades físicas e químicas, este minério possui um vasto campo de utilização, com destaque para o seu uso na fabricação de papéis. O Brasil responde por cerca de 28,5% das reservas mundiais de caulim e grande parte das reservas brasileiras (93%) encontra-se na região norte do país, nos estados do Pará (Rio Capim), Amapá (Rio Jari) e Amazonas. Os depósitos foram formados a partir de processos sedimentares e primários, o que resulta em problemas para uso industrial devido ao alto teor de ferro e sílica. Então, um rigoroso processo de beneficiamento físico e químico é necessário para adequar o minério ao uso industrial, dado que em seu estado natural suas características não atendem às especificações de mercado.

Desde 2000, pesquisadores do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) vêm desenvolvendo estudos em depósitos de caulins de várias regiões do Brasil com o apoio das principais empresas produtoras; o que facilita a obtenção de amostras, acesso às jazidas e à pesquisa em campo. Os resultados encontrados indicam que a determinação precisa da composição mineralógica pode contribuir para a definição da melhor rota de beneficiamento do minério e adequação industrial. Assim, o estudo da mineralogia e das propriedades físicas e químicas do caulim revela-se de caráter fundamental, pois representa considerável economia para as indústrias brasileiras e minimização de impactos ambientais no processo de beneficiamento.

Este estudo tem por objetivo caracterizar os caulins de origem sedimentar, representativos dos diferentes tipos encontrados no depósito Capim 1 da empresa Pará Pigmentos S/A (PPSA). Para tal, o trabalho foi estruturado em três capítulos. No primeiro, são apresentados conceitos relacionados à mineralogia e ao processo de formação do minério, também são descritos os processos de beneficiamento necessários para adequação do produto ao uso industrial. O segundo capítulo (Materiais e Métodos) é dedicado à descrição das amostras em estudo e dos tratamentos (processos de beneficiamento) aos quais foram submetidas. Além disso, são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas na caracterização das

amostras, a saber: microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX), ressonância paramagnética eletrônica (RPE), espectroscopia Mössbauer e medida de índice de alvura (IA). Por fim, os procedimentos adotados na análise e tratamento dos dados são descritos. Já no terceiro capítulo são apresentados os resultados obtidos com as diversas técnicas utilizadas.

CAPÍTULO I

CAULIM: MINERALOGIA, GÊNESE E BENEFICIAMENTO

O termo caulim é utilizado tanto para denominar a rocha cujo constituinte principal é a caulinita quanto para o produto resultante do seu beneficiamento (LUZ *et al.*, 2008). O caulim é uma rocha de granulometria fina, constituída de material argiloso, normalmente com baixo teor de ferro, de cor branca ou quase branca (GRIM, 1958). Devido às suas propriedades físicas e químicas, este minério possui um vasto campo de utilização, com destaque para o seu uso na fabricação de papéis (SILVA *et al.*, 2009). Entretanto, para alcançar as especificações adequadas ao uso industrial, é necessário que o caulim seja submetido a processos de beneficiamento, pois em seu estado natural os caulins ocorrem associados a diversas impurezas (magnetita, goethita, rutilo, ilmenita, mica, feldspato e etc) e, assim, não atendem às especificações de mercado.

Neste capítulo, após apresentação da mineralogia e do processo de formação deste minério, serão descritos alguns dos processos de beneficiamento necessários para a remoção de impurezas presentes neste material.

I.1 MINERALOGIA E GEOLOGIA DE CAULIM

I.1.1 Mineralogia

A caulinita¹ é um silicato de alumínio hidratado cuja célula unitária é expressa por $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$, com composição química teórica de 39,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O , podendo existir pequenas variações nesta composição (LUZ *et al.*, 2008). A palavra caulim é utilizada tanto como termo petrológico quanto mineralógico. Como termo petrológico, caulim denomina a rocha que contém a caulinita como seu principal constituinte e/ou um dos outros minerais caulíníficos. Como termo mineralógico, denomina um grupo de filossilicatos formado pelos seguintes minerais: caulinita, dickita, nacrita e halloysita, todos com composição

¹ O nome dos minerais citados neste trabalho está de acordo com: "PÉRCIO, M. (2008). Dicionário de Mineralogia e Gemologia. São Paulo: Oficina de Textos".

química muito similar, porém com diferenças estruturais importantes (MURRAY, 2007a).

Os elementos estruturais básicos de todo filossilicato são os seguintes: camadas de tetraedros com vértices preenchidos pelo ânion O^{2-} , cujo átomo central pode ser o cátion Si^{4+} ou Al^{3+} , e camadas de octaedros em que os ânions O^{2-} e OH^- circundam uma variedade de possíveis cátions di ou trivalentes (principalmente Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+}) (MURAD, 1998).

Nas camadas tetraédricas, o cátion central mais comum é o silício e os tetraedros estão dispostos em um arranjo hexagonal regular contínuo ao longo dos eixos cristalográficos “a” e “b”. Três átomos de oxigênio (em posição basal) são compartilhados com os tetraedros vizinhos, enquanto que o quarto (em posição apical) projeta-se na direção “c” (Figura I.1).

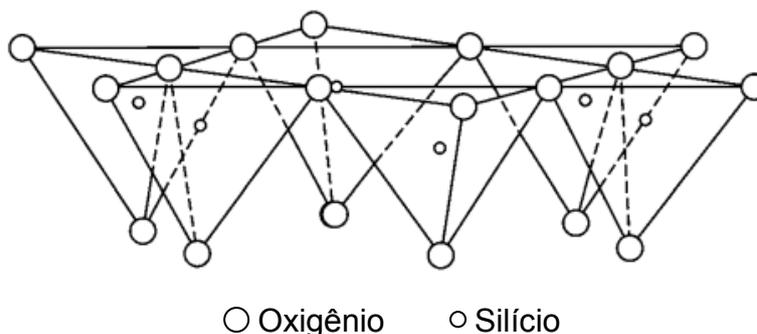


Figura I.1 – Diagrama esquemático de camada tetraédrica.

Fonte: MURRAY, 2007a.

As camadas octaédricas são formadas por octaedros dispostos segundo um arranjo denso ao longo dos eixos “a” e “b” (Figura I.2). Quando o cátion central é bivalente (Mg^{2+} ou Fe^{2+}) todos os sítios octaédricos estarão ocupados; neste caso a camada é dita trioctaédrica. Entretanto, se o átomo central for trivalente (Al^{3+} ou Fe^{3+}), idealmente somente dois terços das posições octaédricas estarão ocupadas e, neste caso, a folha é dita dioctaédrica (MURAD, 1998).

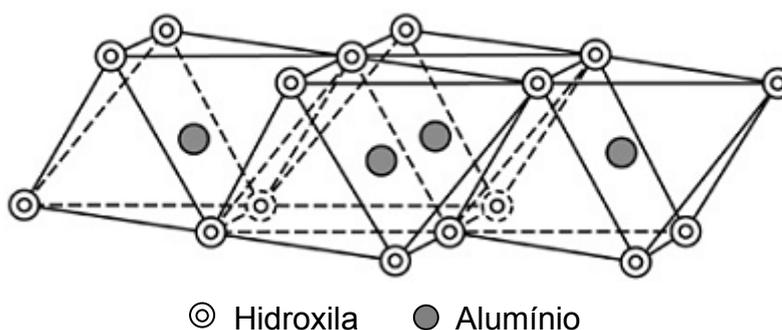


Figura I.2 – Diagrama esquemático de camada octaédrica.

Fonte: MURRAY, 2007a.

O agrupamento das camadas tetraédricas e octaédricas pode ser feito de várias maneiras, por exemplo, uma tetraédrica ligada à outra octaédrica formando uma camada conhecida como 1:1; ou uma octaédrica entre duas tetraédricas, formando a camada 2:1. A união destas camadas se faz por meio do compartilhamento do oxigênio apical do tetraedro que substitui parte das hidroxilas dos octaedros. Todavia, neste compartilhamento, é necessário um pequeno rearranjo dimensional de modo a produzir uma tração em uma camada e uma compressão na outra, sendo esse um fator de muita importância para a morfologia e dimensões dos argilominerais (MURAD, 1998).

A estrutura da caulinita é formada pelo empilhamento de camadas 1:1 dioctaédricas (Figura I.3) que são mantidas unidas devido às pontes de hidrogênio geradas pela superposição de planos de oxigênios e hidroxilas de camadas adjacentes, proporcionando, então, fácil clivagem paralela às direções perpendiculares ao eixo “c”, isto é, paralela aos planos basais, de onde resulta a forma, morfologia ou hábito lamelar para este mineral (GRIM, 1958; MURRAY, 2007a).

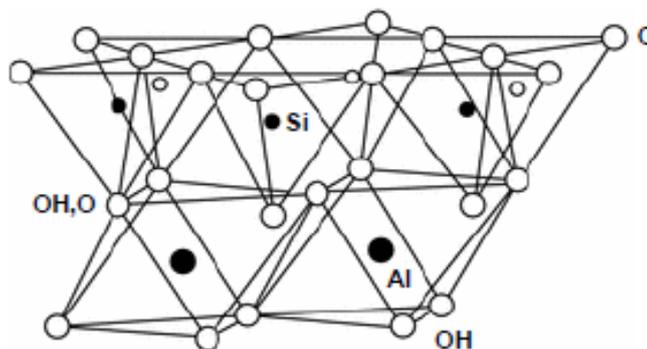


Figura I.3 - Diagrama esquemático da estrutura da caulinita. (argilomineral tipo1:1). Fonte: MURAD, 2008.

I.1.2 Geologia

Os caulins são resultantes da alteração de silicatos de alumínio, particularmente dos feldspatos, e podem ocorrer em dois tipos de depósito: primário ou secundário (LUZ *et al.*, 2008).

I.1.2.1 Caulim primário

Os caulins primários são resultantes da alteração de rochas *in situ*. Esta alteração pode ser provocada ou pela circulação de fluidos quentes provenientes do interior da crosta, ou pela ação de emanções vulcânicas ácidas ou ainda pela hidratação de um silicato anidro de alumínio seguida da remoção de álcalis.

O processo de caulinização de uma rocha, isto é, a transformação de um feldspato potássico em caulinita, ocorre de acordo com a seguinte reação:



Estes caulins podem ser classificados em três grupos: intemperizados, hidrotermais e solfataras (LUZ *et al.*, 2008).

- **Intemperizado:** Estes depósitos ocorrem em região de clima tropical (quente e úmido), onde as condições físico-químicas são adequadas para a alteração

dos feldspatos e de outros alumino-silicatos presentes em granitos e rochas metamórficas.

- **Hidrotermal:** Depósitos de caulim hidrotermal são formados pela alteração de rochas a partir da circulação de fluidos quentes oriundos do interior da crosta. Entretanto, é necessário que tais rochas apresentem porosidade e permeabilidade adequadas. Os granitos são as "rochas-mãe" mais comuns na formação deste tipo de depósito.
- **Solfatara:** São formados pela alteração de rochas a partir da ação de emanções vulcânicas ácidas constituídas de vapores d'água ricos em enxofre. Devido à presença de enxofre, normalmente na forma nativa, é comum a formação de caulinita em grande quantidade. Em rochas vulcânicas, o quartzo ocorre em granulometria fina comparável à da caulinita. Logo, é bastante difícil sua remoção por meio de uma simples classificação granulométrica. Portanto, devido a esta característica, o produto é rico em quartzo e, conseqüentemente, é abrasivo.

I.1.2.2 Caulim secundário

Os caulins secundários são formados pela deposição de sedimentos em ambientes lacustres. Normalmente, os caulins secundários possuem teores menores de quartzo e mica; todavia, apresentam maior contaminação de óxidos de ferro e titânio. Estes caulins também podem ser classificados em três tipos: sedimentares, areias caulíníficas e argilas plásticas, refratárias e silicosas (LUZ *et al.*, 2008).

- **Caulim sedimentar:** Tem como uma de suas características a elevada percentagem de caulinita (acima de 60%). Normalmente, após o beneficiamento, resulta em um produto com especificações adequadas à indústria de papel.
- **Areias caulíníficas:** As areias caulíníficas contêm menos de 20% de caulinita. A fração areia rejeitada no processo de beneficiamento do caulim é, normalmente, destinada à construção civil.

- **Argilas plásticas (*ball clays*), refratárias e silicosas (*flint clays*):** As argilas plásticas (*ball clays*) são constituídas principalmente de caulinita, contendo ainda illita e material carbonoso. Sua principal aplicação se dá na indústria de cerâmica. As argilas refratárias apresentam composição química similar às das argilas plásticas; no entanto, ocorrem associadas à gibbsita e à halloysita. Quanto maior o teor de alumina de uma argila refratária, maior a sua refratariedade. As argilas silicosas (*flint clays*) são constituídas de caulinita, contendo ferro e outros componentes escorificantes. Geralmente são bastante refratárias e, em algumas situações, podem suportar condições mais adversas do que as argilas de base refratária.

No Brasil, os depósitos de caulim nos Estados do Amazonas, Pará e Amapá são do tipo sedimentar, caracterizando-se por grandes reservas e com propriedades físico-químicas para diversas aplicações industriais, principalmente no revestimento de papel (*coating*). Nas demais Unidades Federativas, com destaque os Estados de Minas Gerais, Paraíba, São Paulo, Rio Grande do Norte, Goiás, Santa Catarina e Paraná, ocorre a predominância de caulim primário, originário tanto da alteração de pegmatitos como do intemperismo de granitos.

I.1.3 Depósitos de caulim da região do Rio Capim

Localizada ao sul de Belém no Estado do Pará, a região do Rio Capim recebe destaque nacional e internacional por suas grandes reservas de caulim aplicadas à cobertura de papel. Atualmente, duas companhias exploram o caulim da região, sendo uma delas a empresa Pará Pigmentos S/A (PPSA).

O caulim da área se encontra na Formação Ipixuna, sendo possível distinguir duas unidades principais (Unidade Inferior e Unidade Superior) separadas entre si por uma superfície discordante erosiva (Figura I.4). O principal nível do minério (caulim macio ou *soft*) está localizado, em média, a 20 m de profundidade, recoberto por um nível de caulim duro – considerado como estéril, em função do elevado teor de ferro – e sedimentos argiloarenosos sotopostos (Formação Barreiras) (CARNEIRO *et al.*, 2003).

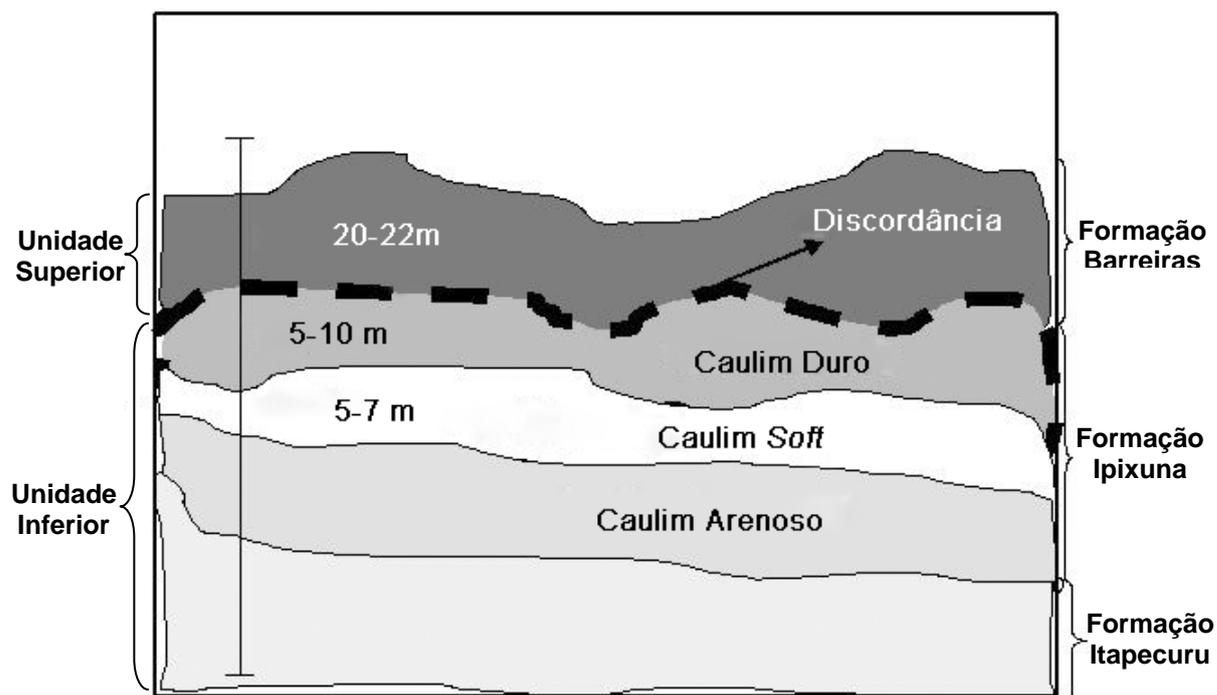


Figura I.4 – Perfil geológico simplificado da região do Rio Capim.
 Fonte: CARNEIRO *et al.*, 2003

I.1.3.1 Depósito Capim 1 - PPSA

O depósito Capim 1, da empresa PPSA, situa-se na margem esquerda do Rio Capim, bacia do Rio Capim, restrita aos paralelos 2⁰⁰' e 3⁰⁰' de latitude sul, e meridianos 47⁰⁰' e 48⁰⁰' de longitude oeste, nordeste do estado do Pará, município de Ipixuna do Pará (Figura I.5).

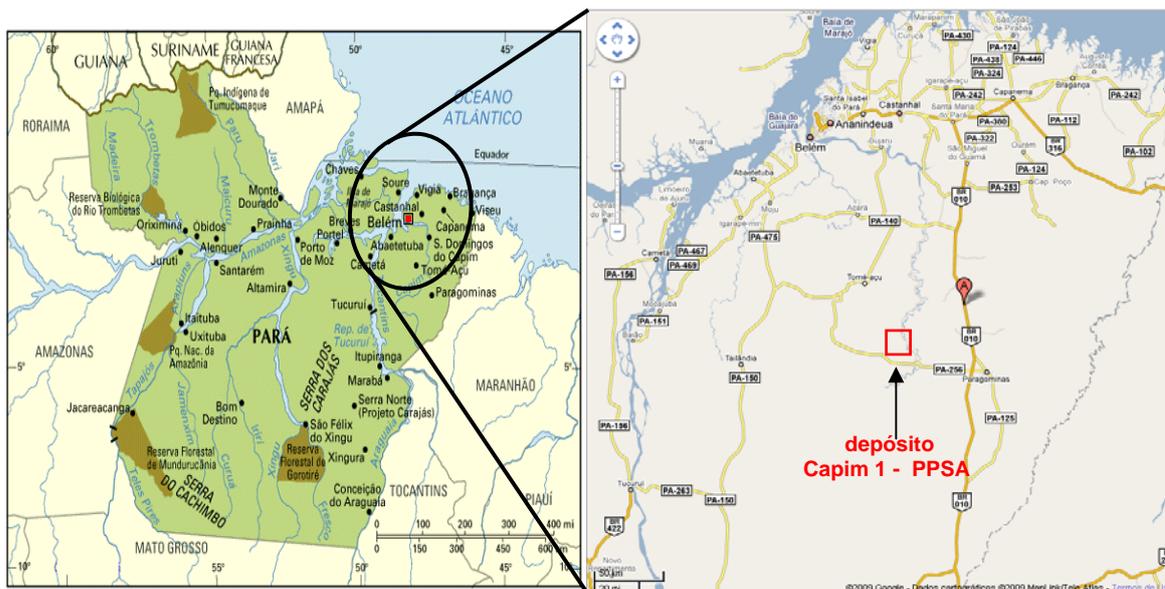


Figura I.5 - Mapa de localização da mina Capim 1 – PPSA.

Fonte: Google Maps.

Ao longo do perfil geológico do depósito (Figura I.6) é possível distinguir duas unidades estratigráficas (unidade inferior e unidade superior) separadas entre si por uma discordância erosiva. A unidade superior é formada por sedimentos arenosos na sua porção inferior, com sedimentos siltosos e argilosos na porção mediana e fracamente arenosos no topo (CARNEIRO *et al.*, 2003; FREIRE, 2008). Já a unidade inferior é formada principalmente pelas camadas de caulim, o minério da jazida. Na base aparente dessa unidade, o caulim é do tipo macio e possui elevada alvura. No topo, o caulim é do tipo duro e possui como principal característica baixa alvura.



Figura I.6 – Perfil geológico da mina Capim 1 – PPSA. Fonte: FREIRE, 2008.

As diferentes litologias que compõem o depósito são descritas abaixo (FREIRE, 2008):

- **Horizonte ferruginoso concrecionário e latossolo:** Ocorre na porção superior do perfil e exibe uma ou mais das seguintes características (COSTA, 1991): nódulos, concreções, esferólitos e fragmentos compostos de oxi-hidróxidos de ferro em matriz argilosa a terrosa; uma crosta formada de oxi-hidróxidos de ferro entrelaçando porções argilosas amareladas. A cor dominante do horizonte ferruginoso é a marrom-avermelhada, onde a matriz/cimento, se presente, é branca - amarelada ou cinza.
- **Horizonte saprolítico, areno argiloso:** Ocorre logo abaixo do ferruginoso, em contato quase abrupto. É constituído fundamentalmente de argilominerais.
- **Caulim duro ou caulim *flint*:** É formado por um pacote de caulim duro e fino e de coloração que varia entre branca e amarela ou vermelha; dependendo do grau de impregnação dos hidróxidos e óxidos de ferro e titânio (Figura I.7).



Figura I.7 – Caulim do tipo duro ou *flint*.

Fonte: FREIRE, 2008.

- **Caulim macio ou caulim soft:** Horizonte composto por um caulim macio, de coloração branca com poucas manchas lilás, vermelhas ou amareladas (Figura I.8). Para o topo, apresenta uma granulometria fina e com percentual de partículas grossas – quartzo – maior que no caulim duro. Em direção à base, este caulim apresenta maior concentração de sílica, tendendo a ser arenoso.



Figura I.8 – Caulim do tipo macio ou soft.

Fonte: FREIRE, 2008.

- **Caulim Arenoso:** Trata-se da base do perfil estratigráfico da mina Capim 1. Corresponde a um arenito caulínico grosso a médio, esbranquiçado, rosado ou amarelado com níveis ferruginosos e manchas lilás (Figura I.9). Dependendo da quantidade de matriz caulínica, este arenito pode apresentar-se compacto ou bastante friável. São observáveis níveis centimétricos paralelos com teores e granulometrias variáveis de quartzo. Apresenta estruturas relacionadas às percolações de óxidos-hidróxidos de ferro e titânio no horizonte caulínico. As manchas ferruginosas de cor avermelhada, lilás ou púrpura ocorrem nas partes mais arenosas do caulim; onde a circulação dos fluídos é facilitada pelas heterogeneidades existentes.



Figura I.9 - Caulim do tipo arenoso.

Fonte: FREIRE, 2008.

I.2. APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DO CAULIM

O caulim possui características tecnológicas (Tabela I.1), sendo utilizado em um grande número de aplicações industriais.

Tabela I.1 – Características tecnológicas do caulim.

cor branca ou quase branca
quimicamente inerte em um intervalo grande de pH (4 – 9)
granulometria fina
maciez e pouca abrasividade
hidrofilidade e fácil dispersão em água
excelente poder de cobertura quando usado como pigmento
competitivo do ponto de vista de preços em relação aos materiais alternativos

Fonte: LUZ *et al.*, 2008; MURRAY, 2007a.

Em decorrência dessas características, o caulim é importante matéria-prima para as seguintes indústrias: papel, cerâmica branca, fibra de vidro, plástico, tintas, borracha, catalisadores para craqueamento de petróleo, concreto de alto desempenho, refratários, entre outras. Dentre estas, a indústria papelreira constitui uma das mais importantes aplicações.

I.2.1 Aplicações na indústria de papel

Na produção de papel, o caulim tanto pode ser utilizado como carga na produção de papéis comuns quanto nas tintas utilizadas para revestir papéis (Figura I.10).

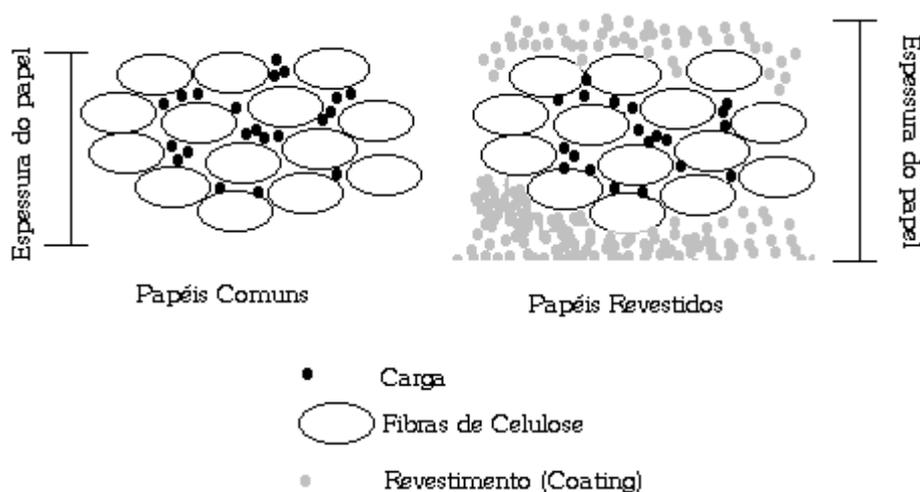


Figura I.10 – Utilização do caulim na fabricação de papel.

Fonte: LUZ *et al.*, 2008.

Como carga, o caulim é misturado com a polpa de celulose. Além de reduzir a quantidade de polpa necessária para a produção do papel – e, conseqüentemente, redução de custos no processo produtivo – esta aplicação proporciona o aumento de diversas propriedades do produto final, tais como: brilho, maciez e receptividade à tinta. Já como cobertura, o caulim é misturado à água e a ligantes, em seguida, é aplicado sobre a superfície do papel. Tal cobertura torna o papel mais macio, brilhante e aumenta sua receptividade à tinta (MURRAY, 2007a).

Para este tipo de aplicação o caulim deve ser de alto grau de alvura, o que dependerá fortemente de seu conteúdo de impurezas, principalmente das fases contendo Fe.

I.3 PROCESSOS DE BENEFICIAMENTO

Os caulins ocorrem associados a várias impurezas, tais como: ferro, titânio e outros minerais (quartzo, cristobalita, alunita, esmectita, illita, muscovita, biotita, clorita, gibbsita, feldspato, anatásio, pirita e halloysita, mica) que influenciam

diretamente na cor, alvura e abrasividade do caulim. Assim, o seu aproveitamento como mineral industrial exige um beneficiamento que pode ser de dois tipos: via seca ou via úmida (LUZ *et al.*, 2008).

I.3.1 Beneficiamento a seco

O processo de beneficiamento a seco é mais simples, sendo realizado quando o caulim já apresenta alvura e distribuição granulométricas adequadas (> 90% inferior a 2 μm), bem como baixo teor de quartzo. Nesse processo, o caulim passa pelas seguintes etapas (LUZ *et al.*, 2008; MURRAY, 2007a):

- **Fragmentação:** Nesta etapa o caulim é fragmentado em frações abaixo de 2,54 cm (1”).
- **Secagem/pulverização:** Após fragmentação, o material é seco e pulverizado.
- **Flotação:** Depois de pulverizado, o caulim é classificado por tamanho, através do processo de flotação com ar, onde as partículas finas são conduzidas para o topo do aro - separador por uma corrente de ar quente, havendo a separação de partículas por tamanho.

Entretanto, uma vez que a maioria dos caulins em estado natural não possui alvura e distribuição granulométrica adequadas ao uso industrial, o beneficiamento por via úmida torna-se o mais adequado.

I.3.2 Beneficiamento a úmido

O processo básico de beneficiamento a úmido (Figura I.11), envolve as seguintes etapas: dispersão, desarenamento, fracionamento em hidrociclone ou centrífuga, separação magnética, alveamento químico, filtragem e secagem (LUZ *et al.*, 2008).

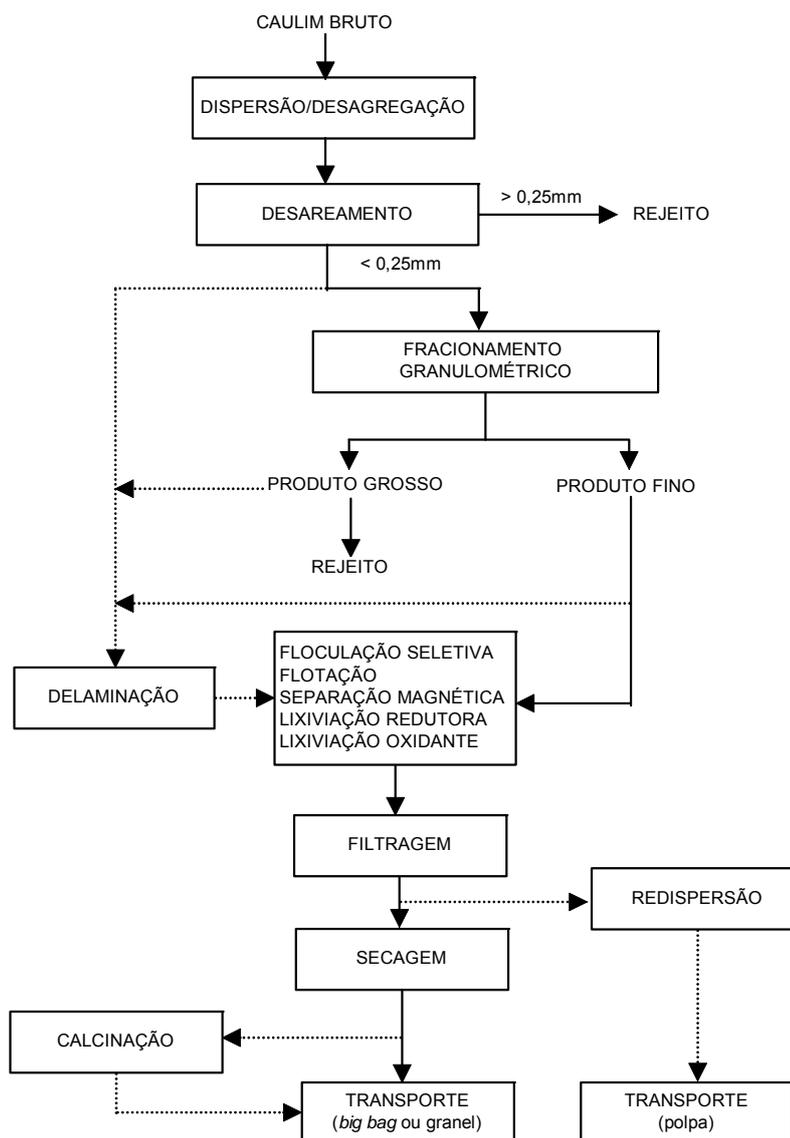


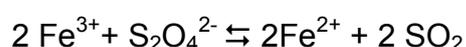
Figura I.11 – Diagrama simplificado do beneficiamento de caulim, via úmida.

Fonte: LUZ *et al.*, 2008.

- **Dispersão:** Nesta etapa, o caulim bruto é transformado em polpa através da adição de água, dispersante químico (hexametáfosfato de sódio ou poliácridatos) e reagentes reguladores de pH (hidróxido de sódio ou carbonato de sódio).
- **Desarenamento:** Visando a remoção de impurezas com granulometria superior a 250 μm e/ou densidade maior que a do caulim, a polpa produzida na etapa de dispersão é submetida ao processo de desarenamento. Para tal,

são utilizados tanques de sedimentação, classificadores hidráulicos ou peneiras, capazes de remover materiais como o quartzo, a mica e alguns óxidos de ferro e de titânio.

- **Fracionamento:** As indústrias consumidoras exigem que o caulim fornecido apresente poucas variações em sua distribuição granulométrica. Por isso, é comum realizar a etapa de separação por tamanho das partículas. Tal separação é obtida utilizando-se o princípio de sedimentação, seja por ação da gravidade (tanques de sedimentação ou hidroclassificadores) ou mediante a ação de um campo centrífugo (hidrociclones ou centrífugas).
- **Separação magnética:** Este processo envolve poderosos ímãs com campos na faixa de 2 a 6 T gerados por bobinas supercondutoras imersas em hélio líquido. A finalidade desta etapa é separar as partículas magnéticas (óxidos de ferro e titânio), contidas no produto do fracionamento, de modo a elevar a alvura do caulim. Em geral, após o processo de separação magnética, o caulim não apresenta alvura compatível com as especificações de mercado; sendo necessária a remoção das impurezas remanescentes através do alveamento químico da fração não magnética.
- **Alveamento químico – lixiviação redutora:** Neste tratamento são utilizados agentes redutores capazes de provocar a redução do ferro presente na forma de óxidos e/ou hidróxidos férricos (Fe^{3+}) para Fe^{2+} (ferroso), solúvel em água, podendo ser removido em uma operação de filtragem. Para que a reação seja mais eficiente, a polpa de caulim tem o seu pH reduzido para a faixa de 3,0 a 4,5, aumentando, assim, a faixa de estabilidade do Fe^{2+} . O controle do pH é realizado por meio da adição de ácidos sulfúrico ou clorídrico e de sulfato de alumínio. O ditionito de sódio é o agente redutor mais utilizado no beneficiamento de caulim. A reação entre o ditionito de sódio e o ferro trivalente pode ser expressa como:



Para remoção das impurezas solubilizadas durante o alvejamento químico, a polpa é conduzida para filtros, onde é retirada grande parte da água presente no caulim e, por consequência, o ferro é reduzido.

- **Filtragem e secagem:** Após a filtragem, a umidade do caulim é reduzida para valores entre 30 e 55% dependendo do equipamento utilizado e também de como será realizado o processo de secagem. Se o processo de secagem for realizado em secadores rotativos ou de esteiras, é comum a utilização de filtros prensa, produzindo “tortas” de caulim com umidade entre 30 e 40%. Caso o processo de secagem seja feito em secadores do tipo *spray dryer*, a filtragem é conduzida em filtros do tipo tambor. A “torta” proveniente dos filtros de tambor, com cerca de 35% de umidade, é redispersa utilizando reagentes químicos necessários para a dispersão e ajuste de pH da polpa. Esta é encaminhada para o *spray dryer*, onde é atomizada em pequenas partículas dentro de uma câmara de secagem por onde passa um fluxo de ar quente, a 300°C, reduzindo a umidade do caulim para 3 a 6%.

I.4 IMPUREZAS DE FERRO EM CAULIM

A primeira evidência da substituição do íon Al^{3+} por Fe^{3+} na estrutura da caulinita foi confirmada por espectroscopia Mössbauer (MALDEN e MEADS, 1967). Posteriormente, foi mostrado que o íon Fe^{2+} pode substituir trioctaédricamente na camada tipo gibbsita da caulinita (CUTTLER, 1980). Desde as observações iniciais por espectroscopia Mössbauer, a substituição de Fe em caulinitas tem sido confirmada por inúmeras técnicas, dentre as quais se destaca a ressonância paramagnética eletrônica (BALAN *et al.*, 2000; DELINEAU *et al.*, 1994; MEADS e MALDEN, 1975).

Em vários trabalhos notou-se a importância na distinção entre o Fe presente na estrutura da caulinita e o Fe localizado em impurezas associadas ao minério, tais como mica e óxi-hidróxidos, uma vez que os processos de alvejamento e separação magnética não têm efeito sobre o ferro estrutural (Fe^{3+} ou Fe^{2+}) (ANGEL e VINCENT, 1978; HOGG *et al.*, 1975; LUZ *et al.*, 2008; SCORZELLI *et al.*, 2008). Portanto, a determinação precisa dos sítios de ocupação do ferro através de técnicas como ressonância paramagnética eletrônica e espectroscopia Mössbauer

pode indicar o método a ser usado no processo de beneficiamento, possibilitando, então, a otimização das atividades da planta industrial.

I.5 DESORDEM ESTRUTURAL DA CAULINITA

A alta complexidade da estrutura cristalina da caulinita resulta do grande número de defeitos de empilhamento que podem aparecer durante seu processo de formação e cristalização. Dado que a perfeição da estrutura cristalina deste material pode influenciar muitas de suas propriedades associadas ao uso industrial tais como: viscosidade e alvura, o estudo destes defeitos torna-se fundamental (APARICIO e GALAN, 1999; MURRAY e LYONS, 1956).

Defeitos na estrutura da caulinita foram extensivamente investigados em inúmeros trabalhos (BOOKIN *et al.* 1989; PLANÇON e TCHOUBAR, 1977a e 1977b). O método empregado nestes estudos consistia na comparação do perfil experimental das reflexões $02(l)$, $11(l)$ e $20(l)$, $13(l)$ com perfis teóricos calculados a partir de diferentes modelos de empilhamento. Assim, a modelagem matemática do perfil de difração de raios-X (DRX) constitui ferramenta fundamental para a descrição dos vários tipos de defeitos estruturais. Entretanto, um procedimento fácil e rápido pode ser útil quando for necessário conhecer o grau de perfeição estrutural da caulinita. Tal procedimento é baseado na determinação do índice de cristalinidade.

O índice mais utilizado na caracterização da cristalinidade da caulinita é conhecido como Índice Hinckley (IH) (APARICIO e GALAN, 1999; GAITE *et al.*, 1997). Embora o IH seja somente uma medida semi-quantitativa, em contraste com a medida quantitativa de desordem obtida por ajuste computacional dos perfis de DRX, eles são convenientes para atribuir um valor numérico ao grau de desordem estrutural (BRINDLEY *et al.*, 1986; PLANÇON *et al.*, 1988; PLANÇON *et al.*, 1989).

Os picos selecionados no perfil de difração para a medida do IH são: $1\bar{1}0$ e $11\bar{1}$, localizados em $\sim 20,4^\circ$ e $\sim 21,3^\circ$ 2θ , respectivamente, com radiação Cu – $K\alpha$. O IH é uma razão cujo numerador é a soma das alturas dos picos $1\bar{1}0$ e $11\bar{1}$ medidas sobre uma linha desenhada do ponto entre os picos 020 e $1\bar{1}0$ até o *background* logo após o pico $11\bar{1}$ ($\sim 22^\circ$ 2θ), e denominador igual à altura total do pico $1\bar{1}0$ (HINCKLEY, 1963). A Figura I.12 ilustra o método.

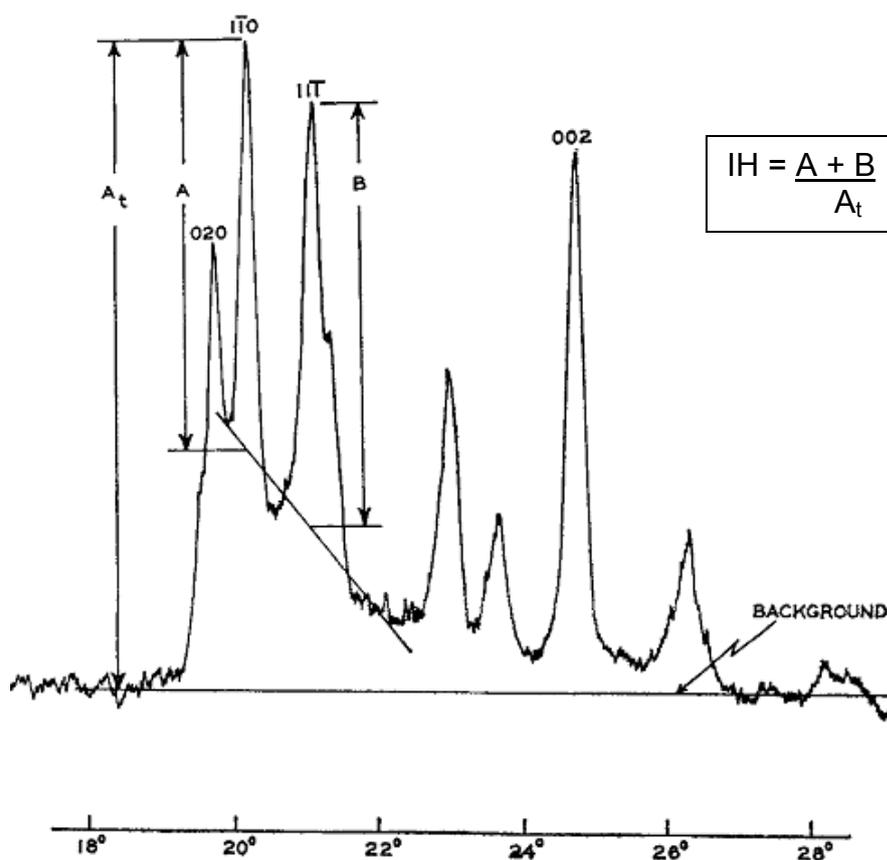


Figura I.12 – Determinação do índice Hinckley de cristalinidade para caulinita.

Fonte: HINCKLEY, 1963.

A justificativa para este procedimento é que o aumento na proporção de defeitos na estrutura da caulinita resulta na diminuição da resolução dos picos vizinhos na região $18^\circ - 22^\circ 2\theta$. Isto é, quanto menor a definição e altura dos picos desta região, maior o grau de desordem estrutural (HINCKLEY, 1963; PLANÇON *et al.*, 1988).

CAPÍTULO II

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritas as amostras em estudo, os procedimentos utilizados nas etapas de beneficiamento e as técnicas de caracterização e análise de dados.

II.1 DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram coletadas 4 amostras de caulim na frente de lavra da mina Capim 1 – PPSA, identificadas como: Am01, Am02, Am03 e Am04 (Tabela II.1), representativas de cada tipo de caulim encontrado na estratigrafia da mina (Figura II.1).

Tabela II.1 – Identificação das amostras e o tipo de caulim

Amostra	Tipo de Caulim
Am01	arenítico
Am02	macio arenítico
Am03	arenito caulínítico
Am04	macio



Figura II.1 – Visão geral da mina de caulim Capim I – PPSA, onde as amostras foram coletadas.

Estas amostras foram submetidas aos processos de preparação e identificação de acordo com o conjunto de tratamentos recebidos (conforme descrito na seção II.2, Tabela II.2) e, posteriormente, foram caracterizadas mineralogicamente.

II.2 BENEFICIAMENTO: PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O caulim bruto, isto é, aquele coletado na frente de lavra, foi beneficiado utilizando-se a infra-estrutura disponível na usina-piloto e nos laboratórios do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

O processo de beneficiamento foi realizado em dois fluxos. O primeiro é constituído das seguintes etapas: secagem e desagregação, homogeneização, classificação granulométrica e alvejamento químico. Já o segundo, além destas etapas, foi incluído o processo de separação magnética, em campo de 14000 gauss, entre a classificação granulométrica e o alvejamento (Figura II.2).

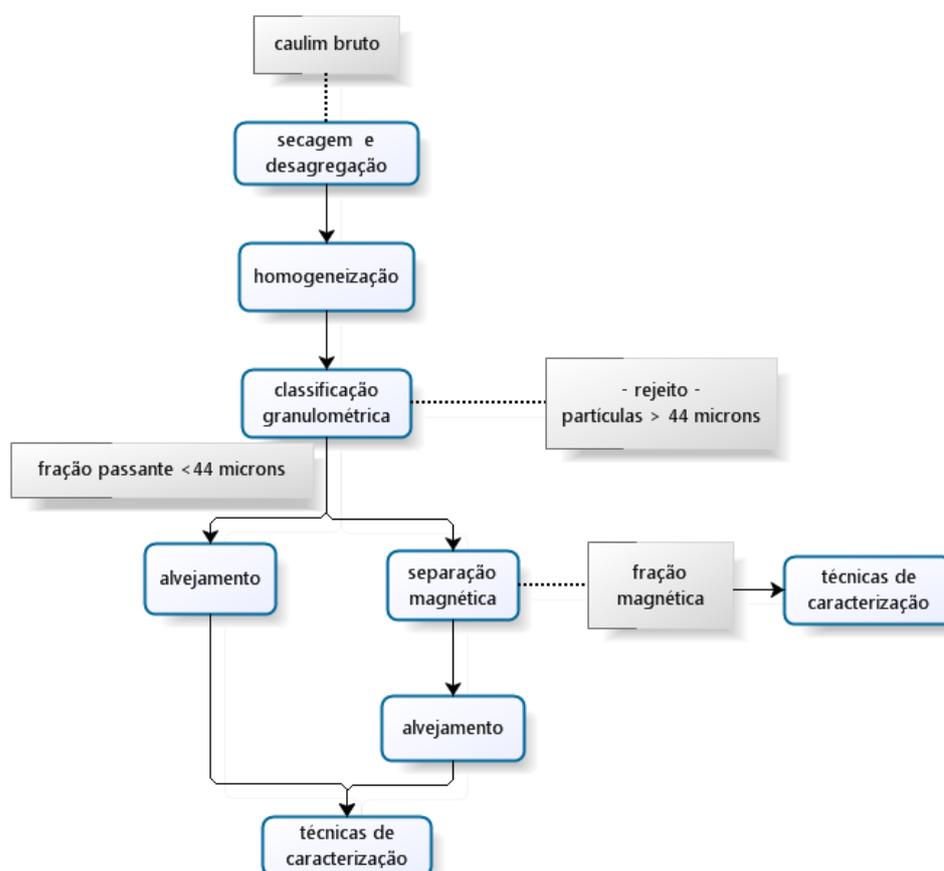


Figura II.2 – Fluxograma adotado no processo de preparação e caracterização das amostras.

As amostras separadas em diferentes etapas do processo de beneficiamento foram caracterizadas química e mineralogicamente. Com o intuito de identificar os óxidos eliminados no processo de separação magnética, a fração magnética foi estudada por espectroscopia Mössbauer. A nomenclatura utilizada na identificação de tais amostras pode ser vista na Tabela II.2.

Tabela II.2 – Identificação das amostras obtidas ao longo do processo de beneficiamento.

Amostra	Descrição
Am01 não tratada	Fração < 44 µm, não alvejada e não submetida à etapa de separação magnética
Am01a	Fração < 44 µm, alvejada e não submetida à etapa de separação magnética
Am01b	Fração < 44 µm, alvejada após separação magnética
Am01mag	Rejeito magnético da fração < 44 µm
Am02 não tratada	Fração < 44 µm, não alvejada e não submetida à etapa de separação magnética
Am02a	Fração < 44 µm, alvejada e não submetida à etapa de separação magnética
Am02b	Fração < 44 µm, alvejada após separação magnética
Am02mag	Rejeito magnético da fração < 44 µm
Am03 não tratada	Fração < 44 µm, não alvejada e não submetida à etapa de separação magnética
Am03a	Fração < 44 µm, alvejada e não submetida à etapa de separação magnética
Am03b	Fração < 44 µm, alvejada após separação magnética
Am03mag	Rejeito magnético da fração < 44 µm
Am04 não tratada	Fração < 44 µm, não alvejada e não submetida à etapa de separação magnética
Am04a	Fração < 44 µm, alvejada e não submetida à etapa de separação magnética
Am04b	Fração < 44 µm, alvejada após separação magnética
Am04mag	Rejeito magnético da fração < 44 µm

II.2.1 Secagem e desagregação

As etapas de secagem e desagregação são fundamentais para o aumento da eficiência nas próximas etapas de beneficiamento, uma vez que as amostras coletadas na frente de lavra possuem elevada umidade e se apresentam na forma de pequenos agregados.

As amostras foram coletadas em bandejas e acondicionadas em uma estufa com temperatura de aproximadamente 70 C. Após a secagem, 2 kg de material

foram colocados sobre uma base de borracha e desagregados com um rolo de PVC (Figura II.3).



Figura II.3 – Desagregação do caulim com rolo de PVC.

II.2.2 Homogeneização

Cada amostra de 2,0 kg foi homogeneizada em pilha prismática (Figura II.4), da qual foram coletadas alíquotas de 1,0 kg utilizadas no processo de beneficiamento.



Figura II.4 - Homogeneização do caulim em pilha prismática.

II.2.3 Classificação granulométrica

A classificação granulométrica foi realizada com amostras de 1,0 kg, segundo o método a úmido, com preparação de uma polpa a 40% de sólidos.

Nesta etapa o material foi processado em um peneirador vibratório equipado com um conjunto de peneiras (Figura II.5) com aberturas: 1,651 mm; 1,168 mm; 0,833 mm; 0,589 mm; 0,417 mm; 0,295 mm; 0,208 mm; 0,147 mm; 0,104 mm; 74 μm ; 53 μm e 44 μm . A fração passante < 44 μm foi recolhida. Todas as frações foram secadas em estufa a uma temperatura de aproximadamente 70 C e, posteriormente, foram pesadas.



Figura II.5 – Classificação granulométrica do caulim em polpa a 40% de sólidos.

II.2.4 Separação magnética

A fração $< 44 \mu\text{m}$ foi transformada em polpa a 20% de sólidos e adicionada lentamente ao separador magnético *Boxmag Rapid* (Figura II. 6). A intensidade de campo utilizada foi de aproximadamente 14000 G. Durante esta etapa, foram geradas duas frações: magnética (contendo as impurezas mineralógicas prejudiciais à alvura do caulim) e não-magnética. Assim, este processo promove um aumento no índice de alvura do caulim (fração não-magnética).



Figura II. 6 - Separador magnético de alta intensidade *Boxmag Rapid*.

II.2.5 Alvejamento químico

Para a realização deste tratamento foi preparada uma polpa a 30% de sólidos com pH estabilizado na faixa 3,0 – 3,5. Como agente redutor, utilizou-se ditonito de sódio na concentração de 4 kg/t de caulim, em agitação a uma rotação de 90 rpm

por 120 minutos (Figura II.7). Posteriormente, a polpa foi filtrada e secada em estufa a uma temperatura < 100 C.



Figura II.7 – Lixiviação redutora em meio ácido.

II.3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS APLICADAS À CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM

II.3.1 Colorimetria: medida de alvura

Dentre as propriedades ópticas do caulim, a alvura é determinante no estabelecimento de seu valor comercial. Além disso, é requisito primordial para sua utilização na indústria de papel. Portanto, a quantificação desta propriedade e a padronização do método de medida tornam-se fundamentais.

O mercado internacional, com exceção do norte-americano, adota como padrão os procedimentos definidos pelas normas ISO 2469 e 2470. A ISO 2469 especifica o equipamento e os procedimentos para a medida de refletância difusa de polpa e papel. Já a ISO 2470 define a determinação da alvura (alvura ISO) da seguinte maneira:

A medida de alvura é a refletância de uma placa opaca relativa aquela de um perfeito refletor difuso (difusor ideal sem absorvência ou transmitância) em um efetivo comprimento de onda de 457 nm (azul), determinada com um instrumento empregando iluminação difusa e observação na direção normal ao plano da placa (Figura II.8) (BORCH, 2001).

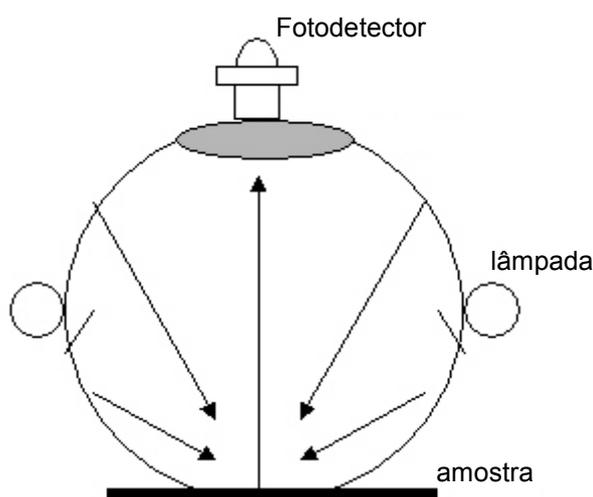


Figura II.8 - Geometria utilizada para a medida de refletância difusa no azul (Alvura ISO). Fonte: Kodak

Neste trabalho, os índices de alvura foram obtidos por meio do equipamento *Colour Touch 2* – Modelo ISO, fabricante *Technidyne*. O processo de preparação de amostra para estas medidas consiste em transformar o caulim previamente seco e desagregado em uma pastilha, aplicando-se uma pressão de 457 Pa.

II.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma das mais versáteis técnicas disponíveis para a análise e exame das características microestruturais de objetos sólidos. A popularidade da técnica reside em sua capacidade de fornecer contraste topográfico em imagens de uma vasta variedade de materiais. Além das informações estruturais, é possível a realização de análise química na amostra em observação, por meio da detecção e análise dos raios-X característicos emitidos pelo material; sendo tal radiação um resultado da interação entre o feixe de elétrons produzido pelo canhão do microscópio e o material analisado (GOLDSTEIN *et al.*, 2003; PENNOCK, 1995).

As imagens foram obtidas em um MEV FEI QUANTA 400 do laboratório de microscopia do CETEM. O equipamento foi operado a 25 kV/95 μ A e um EDS acoplado ao microscópio permitiu a análise da composição química de certos grãos. O material estudado foi recoberto por uma fina camada de material condutor, neste caso Ag.

II.3.2.1 Princípio básico de funcionamento

Os elementos que compõem o MEV são: canhão de elétrons, sistema de lentes (condensadoras e objetiva) e sistema de formação de imagens. O canhão de elétrons gera o feixe que varre a superfície da amostra em análise. Enquanto os elétrons penetram esta superfície uma série de interações ocorre, resultando em emissões de fótons e/ou elétrons. Os sinais gerados nesta interação podem ser coletados por detectores apropriados e utilizados para modular o brilho de um tubo de raios catódicos (CRT, do inglês *Cathode Ray Tube*) (Figura II.9). O CRT é varrido em sincronia com o feixe de elétrons, de forma que cada ponto onde o feixe atinge o espécime é mapeado diretamente a um ponto correspondente na tela do CRT. O sistema de lentes tem a função de diminuir o diâmetro do feixe de elétrons, focar o feixe sobre a amostra e corrigir problemas na formação da imagem (aberrações). O controle do diâmetro do feixe é fundamental para a obtenção de imagens; um diâmetro muito grande gera a sobreposição das áreas varridas e como resultado, uma imagem fora de foco. Por outro lado, com um diâmetro muito pequeno, além da redução do brilho da imagem, certas áreas podem não ser varridas pelo feixe de elétrons.

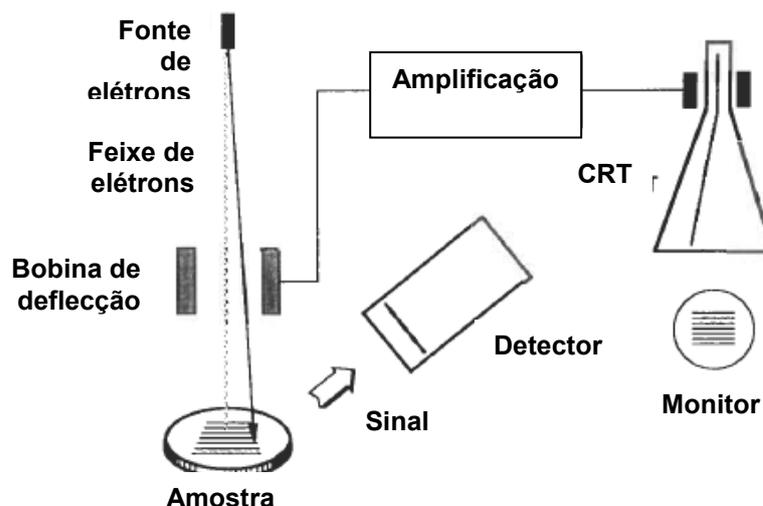


Figura II.9 – Representação esquemática do microscópio eletrônico de varredura. Fonte: RICHARD BRUNDLE *et al.*(1992).

As imagens produzidas no MEV podem ser geradas por elétrons secundários, retroespalhados ou por raios-X. Elétrons secundários e retroespalhados são convencionalmente separados de acordo com suas energias e são produzidos por diferentes mecanismos (RICHARD BRUNDLE *et al.*, 1992). Quando o feixe de elétrons primários interage com o material, ele é submetido tanto ao espalhamento inelástico com os elétrons atômicos quanto ao elástico com os núcleos atômicos. Na colisão inelástica, uma parte da energia é transferida para um elétron do material e, caso esta transferência exceda sua função trabalho, tal elétron pode ser emitido. Quando a energia do elétron emitido é ≤ 50 eV, por convenção, diz-se que este elétron é secundário. A maior parte dos elétrons secundários é produzida em uma faixa de alguns nm da superfície do material; em profundidade maior, eles sofrem colisões inelásticas adicionais que diminuem sua energia, impedindo o escape do interior do sólido.

A intensidade dos elétrons secundários varia com a inclinação da amostra em relação ao feixe incidente. Quanto maior o ângulo, maior o número de elétrons secundários produzidos. Por esta razão, principalmente, o MEV proporciona um excelente contraste topográfico.

Os elétrons retroespalhados são aqueles elétrons que escapam do material com energia > 50 eV, incluindo elétrons Auger. Quanto maior o número atômico de um material, maior a probabilidade de ocorrência de retroespalhamento. Assim, quando um feixe passa de uma região de baixo número atômico (Z) para alto Z , o sinal devido ao retroespalhamento aumenta e, conseqüentemente, o brilho da

imagem aumentará. Portanto, diferenças na composição elementar do material fornecem um contraste nas imagens produzidas pelo MEV.

Como resultado da interação elétron-amostra, raios-X característicos (vide seção II.3.3) podem ser emitidos. Por meio da detecção e análise destes raios-X é possível obter informações qualitativas e quantitativas sobre a composição elementar do espécime estudado.

II.3.3 Fluorescência de raios-X

A fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica analítica que provê informação qualitativa e quantitativa sobre a composição química elementar de amostras sólidas ou líquidas. A base da aplicação deste método na elucidação da composição química de materiais foi estabelecida por H. G. J. Moseley, em 1913, quando demonstrou a relação entre o número atômico de um determinado elemento químico e o seu espectro de raios-X característico (BERTIN, 1970). As transições eletrônicas que originam este espectro são produzidas quando um material é irradiado com raios-X ou bombardeado com partículas, tais como elétrons, com energia suficiente provocar a ejeção dos elétrons localizados nos níveis de energia mais internos dos elementos constituintes da amostra. As vacâncias originadas nestes níveis são preenchidas por elétrons provenientes de níveis mais externos. Então, para que o estado fundamental seja alcançado, são emitidos fótons com energia igual à diferença entre os níveis de energia envolvidos no processo. Esta realocação eletrônica dá origem ao fenômeno de fluorescência de raios-X.

As medidas de FRX foram realizadas pelo Laboratório de Fluorescência de Raios-X do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, em um espectrômetro sequencial Philips, modelo PW 2400. Os elementos foram detectados em pastilhas fundidas preparadas a partir da fusão de 1,0 g de pó do material misturados a 7g de tetraborato de lítio. As condições analíticas para a dosagem dos elementos presentes nas amostras foram: detectores selado e de fluxo, cristais analisadores PET, Ge, PX1, PX3 e LIF200, potência do tubo 24 KV e 90 mA ou 50 KV e 50 mA. O software utilizado para a análise quantitativa foi o SemiQ, desenvolvido pela Philips.

Antes da análise por FRX realizou-se o ensaio de perda ao fogo (PF). Em tal ensaio, determina-se a variação percentual na massa da amostra depois da mesma ser aquecida a 950 C por um período de trinta minutos.

II.3.3.1 Espectrômetro de FRX por dispersão de comprimento de onda

O sistema convencional utilizado em uma espectrometria de FRX por dispersão de comprimento de onda consiste de um tubo de raios-X, colimadores, cristal analisador e sistema de detecção (Figura II.10).

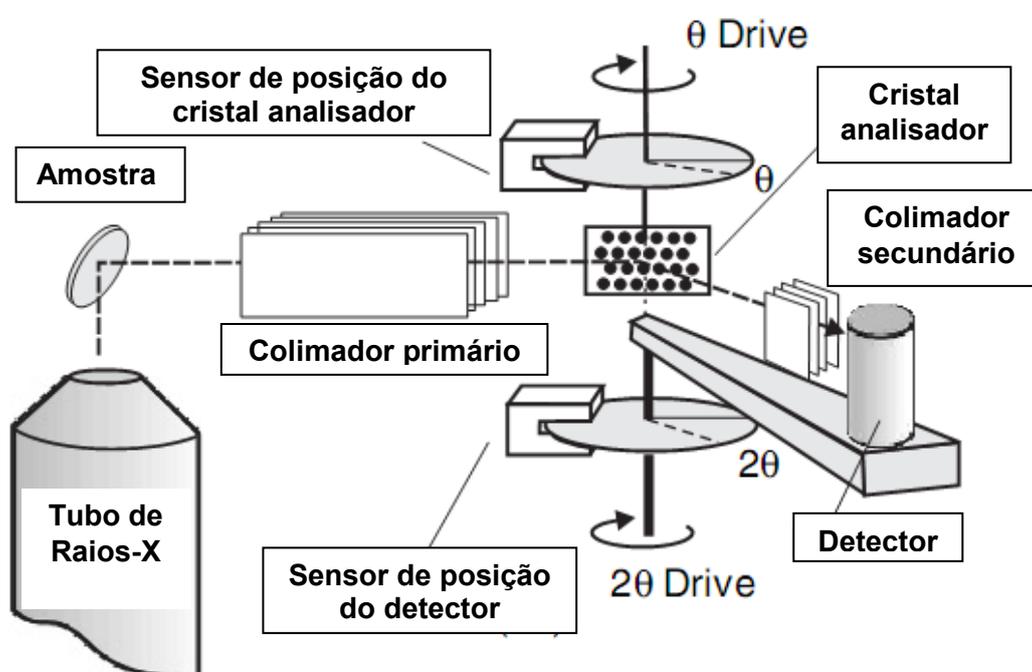


Figura II.10 - Representação esquemática de um espectrômetro de FRX sequencial por dispersão de comprimento de onda. Fonte: VERMA (2007).

O tubo de raios-X é posicionado o mais próximo possível da amostra, de forma que as intensidades da radiação incidente sobre o material em análise e da radiação fluorescente emitida por ele sejam maximizadas. Esta radiação fluorescente é emitida em diversas direções e, portanto, faz-se necessária a colimação do feixe antes que ele incida sobre o cristal analisador, permitindo que a condição de Bragg (Apêndice A) exista. Assim, quando feixes paralelos emergem do colimador primário e incidem sobre o cristal, parte da radiação é difratada e antes de chegar ao detector (contador proporcional e/ou cintiladores) é colimada novamente.

O colimador secundário tem a função de eliminar a radiação difratada não paralela à posição do detector. O cristal analisador e o detector estão acoplados de tal forma que quando o cristal está em um ângulo de Bragg θ , o detector é automaticamente posicionado em 2θ . Neste tipo de arranjo o espectrômetro é dito sequencial. Então, varrendo-se uma faixa angular determinada e registrando-se as posições e as intensidades dos picos de difração, o espectro de FRX é formado.

II.3.4 Difração de raios-X

Em 1912, a difração de raios-X por cristais foi descoberta por M. Von Laue. Em 1913, W. L. Bragg apresentou uma explicação simples para a difração de raios-X por um cristal, a lei de Bragg (Apêndice A), que constitui a base para a análise estrutural de cristais. Ele e seu pai, W. H. Bragg, foram os primeiros a aplicarem a difração de raios-X para a confirmação experimental da estrutura de monocristais de NaCl, Cu, etc. Já em 1916, P. Debye e P. Scherrer estenderam a aplicação da DRX a materiais policristalinos.

A difração de raios-X (DRX) tem sido largamente utilizada na caracterização de materiais cristalinos. Esta técnica permite a identificação e quantificação de fases em materiais policristalinos. Além destas aplicações, é possível realizar análises microestruturais, tais como: tamanho de cristalito, defeitos e etc.

Neste estudo, as medidas de DRX foram realizadas pelo método do pó, em um difratômetro X' Pert Pro (Panalytical) com monocromador de grafite e um tubo Cu (40 kV/40 mA), radiação $K\alpha$. As condições de varredura foram as seguintes: 8 – 80° 2θ , passo de 0,02°, contagem de 3s/passos e 16 – 24° 2θ , passo de 0,02°, 4s/passos. Para a identificação de fases foi determinado o espaçamento interplanar d característico de cada mineral, por meio da lei de Bragg, e o resultado foi comparado com as informações disponíveis na base de dados *Powder Diffraction File* (PDF), versão 2003, editado pelo *International Center for Diffraction Data* (ICDD). Já o refinamento pelo método de Rietveld foi implementado através do programa *FullProf* utilizando-se a função de perfil pseudo-Voigt (combinação linear de Lorentziana e Gaussiana). Os parâmetros refinados foram: fator de escala, *background*, parâmetros de rede, largura e forma de linha e orientação preferencial. O *background* foi modelado por meio de uma interpolação linear entre um conjunto de pontos selecionados no difratograma. Já os efeitos de orientação preferencial foram

considerados utilizando-se a função de March modificada (RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 2001).

II.3.4.1 Difratômetro

As características essenciais de um difratômetro na geometria de Bragg-Brentano são mostradas na Figura II.11. Um material **C**, em forma de uma placa plana, está apoiado em um suporte **H**, que pode girar em torno de um eixo **O**, perpendicular ao plano da figura. Os raios-X divergem da fonte **S** e são difratados pela amostra. Este feixe difratado converge, sendo focalizado na fenda **F** e, então, entra no contador **G**. Na saída do tubo e na entrada do contador são colocadas fendas especiais (**A** e **B**) que tem a função de definir e colimar os feixes incidentes e difratados. Em geral, para minimizar os efeitos da radiação de fundo (*background*) e tornar o feixe monocromático, um filtro é posicionado na direção do feixe difratado. Os suportes **E** e **H** são mecâmicamente acoplados de forma que uma rotação no contador de $2x$ graus é automaticamente acompanhada por uma rotação do espécime de x graus. Este arranjo assegura que os ângulos de incidência e reflexão na amostra plana sejam sempre iguais e, por sua vez, iguais à metade do ângulo total de difração – uma condição necessária para preservar as condições de foco.

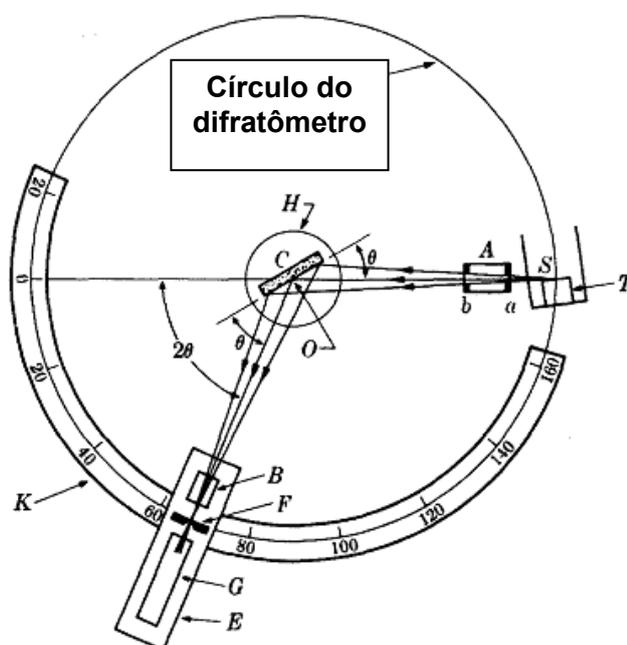


Figura II.11– Difratômetro de raios-X na geometria de Bragg-Brentano.

Fonte: CULLITY (1977).

II.3.4.2 O Método de Rietveld

O método de Rietveld é uma técnica originalmente criada para refinamento estrutural de dados obtidos por difração de nêutrons em amostras policristalinas. Posteriormente, esta técnica foi adaptada para a difração de raios-X e atualmente, além do refinamento estrutural, o método tem sido aplicado em análises quantitativas de mistura de fases e microestruturais (RIETVELD, 2001).

O método de Rietveld é baseado no ajuste por mínimos quadrados, sendo a aproximação entre o padrão de difração experimental e o calculado feito a partir da seguinte função fenomenológica (RIETVELD, 1969; YOUNG, 1995):

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (2.1)$$

onde:

s é o fator de escala;

k representa os índices de Miller, h, k, l , para uma reflexão de Bragg;

L_k contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade;

$\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ função que representa o perfil de reflexão;

P_k função de orientação preferencial;

A fator de absorção;

F_k fator de estrutura para a K -ésima reflexão de Bragg;

y_{bi} intensidade do *background* no i -ésimo passo.

Existem vários indicadores da qualidade do refinamento e, dentre eles, o mais significativo é o R_{wp} , dado por (YOUNG, 1995):

$$R_{wp} = \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \quad (2.2)$$

Este indicador é o que melhor reflete o progresso do processo de refinamento uma vez que o numerador da equação (2.2) é a própria função a ser minimizada. Os valores típicos reportados para este índice encontram-se na faixa de 15 a 30%.

Embora os indicadores numéricos sejam importantes, eles podem ser afetados por fatores que não provem do modelo estrutural, como por exemplo, o *background*. Assim, uma análise segura da qualidade do ajuste deve estar associada à inspeção visual dos gráficos dos perfis observado e calculado e também da diferença entre estes.

É importante destacar que o método de Rietveld não é uma ferramenta para a determinação de estruturas cristalinas, assim, um modelo estrutural prévio do material em análise é necessário para o início do refinamento.

II.3.5 Ressonância Paramagnética Eletrônica

A ressonância paramagnética eletrônica¹ (RPE), descoberta em 1945 por Zavoisky, é baseada na absorção ressonante de microondas por espécies paramagnéticas em sólidos dielétricos, líquidos e gases (Apêndice B). Como método espectroscópico, tem sido usado em vários campos da ciência, tais como: biologia, química, mineralogia e física. Em mineralogia, a RPE permite o estudo de impurezas paramagnéticas como elementos traço e de defeitos formados por irradiação natural ou artificial, tanto em materiais cristalinos quanto amorfos. Os principais resultados obtidos com esta técnica são: identificação, localização e medida da concentração de impurezas estruturais, distorção local em torno de cada centro paramagnético e etc.

Neste trabalho, medidas de RPE foram realizadas em ~ 20 mg de amostra colocadas em tubo de quartzo, utilizando-se um espectrômetro modelo ESP 300E, fabricante *Bruker*, operando na frequência de 9,74 GHz (banda X). Os principais parâmetros do experimento foram: potência da microonda (10 mW), varredura de campo (0 – 8000 G), amplitude de modulação (10 G) e frequência de modulação (100 kHz).

¹ Também conhecida como ressonância de spin eletrônico (RSE).

II.3.5.1 Espectrômetro de RPE

Um típico espectrômetro de RPE é constituído basicamente pelas seguintes unidades (Figura II.12): eletroímã, fonte de microondas (usualmente, uma válvula klystron), sistemas de detecção, amplificação, modulação, registro de sinais e cavidade ressonante – local onde a amostra é colocada.

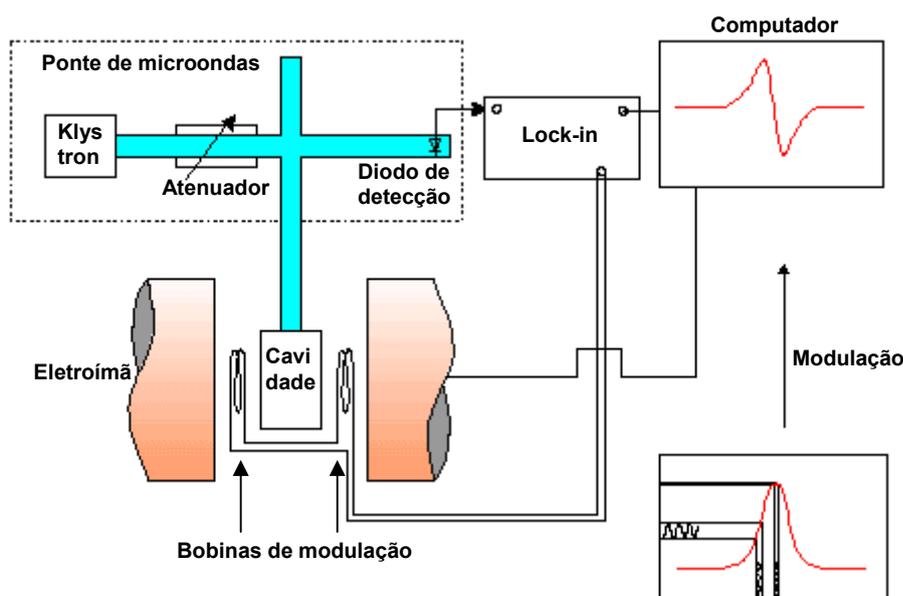


Figura II.12 – Diagrama de blocos de um típico espectrômetro de RPE empregando a detecção sensível a fase. Fonte: HELMHOLTZ ZENTRUM BERLIN

O eletroímã gera o campo magnético, monitorado via sensor de efeito Hall, responsável pelo desdobramento Zeeman dos níveis de energia eletrônicos. Tal campo deve ser estável e uniforme sobre o volume da amostra para que o sinal de RPE seja bem definido, assim, faz-se necessária a regulação do campo gerado. Esta regulação ocorre pela comparação da voltagem do sensor Hall com uma voltagem de referência. Quando há diferença entre estes valores, uma correção de voltagem é enviada ao sistema de controle do eletroímã e, conseqüentemente, o campo é alterado. Uma válvula klystron gera as microondas que são transmitidas para a cavidade ressonante por meio de um guia de onda. Neste processo de transmissão, três importantes componentes estão envolvidos: o isolador, o atenuador e o circulador. O isolador é um dispositivo que atenua fortemente as microondas refletidas em direção à fonte e assim evita perturbações na frequência da válvula klystron. Já o atenuador, ajusta o nível de potência incidente sobre a

amostra. E, por fim, o circulador tem a função de direcionar a microonda da fonte para a cavidade e da cavidade para o detector.

O acoplamento guia de onda/cavidade é feito por meio de um pequeno orifício (íris), localizado na parede da cavidade, que possui o diâmetro regulado por um parafuso. Este parafuso tem a função de alterar a impedância da cavidade de forma que ela se iguale a impedância característica do guia de onda e, assim, uma eficiente transmissão de energia seja obtida tanto da fonte para a cavidade quanto da cavidade para o detector (WEIL *et al.*, 2007). O ajuste ótimo é determinado empiricamente e depende do tamanho e natureza da amostra na cavidade.

A cavidade ressonante, cuja frequência de ressonância está em sintonia com a frequência da fonte, é um dispositivo que tem a função de aumentar a sensibilidade do espectrômetro de RPE; para manter tal sintonia é comum o uso de um controlador automático de frequência. Ao entrar em ressonância, a cavidade armazena a energia das microondas e, portanto nenhuma microonda é refletida para fora, mas permanece no interior da cavidade. Uma consequência da ressonância é a formação de ondas eletromagnéticas estacionárias no interior da cavidade, onde a diferença de fase entre os componentes de campo elétrico e magnético é de $\pi/2$ (KIRSTE, 1999). Assim, onde o campo magnético é máximo o elétrico é mínimo e vice-versa, portanto, se as amostras forem colocadas no mínimo de campo elétrico e máximo de magnético, serão obtidos os maiores sinais e a mais alta sensibilidade. As cavidades são desenvolvidas para que este requisito seja alcançado.

No momento em que a amostra absorve as microondas ocorre uma mudança no acoplamento guia de onda/cavidade. Consequentemente, as microondas são refletidas da cavidade para o guia de onda e transmitidas até o detector, resultando em um sinal de RPE.

O sistema de detecção é sensível à fase do sinal (amplificador *Lock-in*), o que resulta em um aumento na sensibilidade do espectrômetro. O detector compara o sinal de RPE modulado com uma referência de mesma frequência do sinal de modulação. Uma vez que o sistema somente é sensível a sinais cuja frequência e fase são iguais a modulação, todo sinal que não cumpre este requisito é suprimido. Dado que o sinal de RPE é aproximadamente linear em um intervalo da ordem de grandeza da amplitude de modulação, o sinal de RPE detectado é aproximadamente proporcional ao coeficiente angular da curva de absorção avaliada no ponto de

campo magnético B. Assim, o espectro resultante tem a aparência da 1ª derivada da curva de absorção.

II.3.5.2 Análise espectral

A análise dos espectros de RPE foi realizada em duas etapas: (i) identificação dos centros paramagnéticos e determinação da intensidade dos sinais e (ii) simulação do sinal associado ao íon Fe^{3+} .

(i) Identificação dos centros paramagnéticos e determinação da intensidade dos sinais:

Com o programa WinEPR (*Bruker*) os espectros foram visualizados, os campos de ressonância determinados e, por meio da comparação destes valores com os da literatura, os centros paramagnéticos foram identificados.

Para a determinação da intensidade dos sinais, isto é, a área sob a curva de absorção, uma decomposição espectral foi realizada com o programa OriginPro v8.1. Com esta ferramenta, os sinais com largura de linha característica de óxidos foram simulados e subtraídos do espectro original. Em seguida, determinou-se a intensidade dos sinais do espectro resultante e dos sinais já subtraídos. Dado que o espectro de RPE é apresentado como a 1ª derivada da curva de absorção, para a determinação da intensidade é necessário que o sinal seja integrado duas vezes. A primeira para obtermos a curva de absorção e a segunda para a determinação da área sob a curva.

Em suma, os passos para a determinação da intensidade do sinal foram os seguintes:

1. Determinar os campos de ressonância associados a cada sinal;
2. Simular as linhas características de óxidos: Estas linhas foram descritas pela 1ª derivada de uma composição de lorentzianas e/ou gaussianas;
3. Integrar duas vezes o sinal simulado em (2);
4. Subtrair o sinal simulado em (2) do espectro experimental original;
5. Dividir o espectro resultante obtido no passo (4) em duas partes: baixos campos (até 2500 gauss) e altos campos (> 2500 gauss);

6. Integrar duas vezes os sinais da região baixos campos;
7. Integrar duas vezes os sinais da região altos campos;
8. Normalizar os resultados obtidos em (3), (6) e (7).

(ii) Simulação do sinal associado ao íon Fe^{3+} :

A simulação computacional permite validar a interpretação do espectro e avaliar sua compatibilidade com o hamiltoniano do sistema. Para tal, são necessários o cálculo da posição e intensidade das linhas e construção de linhas com forma e largura apropriadas.

Os sinais associados ao íon Fe^{3+} foram simulados com o pacote EasySpin, uma ferramenta desenvolvida para o programa Matlab (STOLL e SCHWEIGER, 2006). Este pacote consiste de mais de 80 funções Matlab que realizam todos os cálculos necessários para a simulação de um espectro de RPE. Neste trabalho, as simulações foram realizadas com a função *pepper(Sys,Exp)*, utilizada quando o objetivo é simular espectros obtidos a partir de amostras policristalinas. Para que tal função seja executada é necessário que o hamiltoniano do sistema e os parâmetros experimentais da medida sejam especificados, o que é feito por meio dos argumentos *Sys* e *Exp*, definidos a seguir:

- Definição do sistema (*Sys*): Nesta etapa, o spin e o hamiltoniano do sistema a ser diagonalizado são especificados, assim como os alargamentos (isotrópico e/ou anisotrópico) das linhas de absorção;
- Definição das condições experimentais (*Exp*): Nesta estrutura, são especificados: o intervalo e o incremento de varredura do campo magnético, temperatura do sistema, modulação, frequência da microonda e sua orientação em relação ao campo externo.

II.3.6 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica baseada na emissão e absorção, sem recuo, de radiação gama – o efeito Mössbauer (Apêndice C). Tal radiação pode ser usada como uma sonda dos níveis de energia nucleares, dado que em um sólido estes níveis de energia são uma função de seu ambiente local. Desta forma, os

espectros Mössbauer são diferentes para cada tipo de composto e estas diferenças podem ser atribuídas às chamadas interações hiperfinas (HAWTHORNE, 1994).

Os espectros Mössbauer foram obtidos a temperatura ambiente (TA) e a 80 K, em um espectrômetro (512 canais) em geometria de transmissão operando em modo de aceleração constante. A calibração da velocidade foi realizada com uma folha de αFe metálico ($V_{\text{max}} \sim 12 \text{ mm/s}$).

II.3.6.1 Espectrômetro Mössbauer

As unidades básicas do espectrômetro Mössbauer (Figura II.13) são: fonte radioativa, transdutor, drive Mössbauer, detector, fonte de alta voltagem, pré-amplificador, amplificador e multicanal (MCA – *multichannel analyzer*) com analisador de altura de pulso (PHA – *pulse high analyzer*).

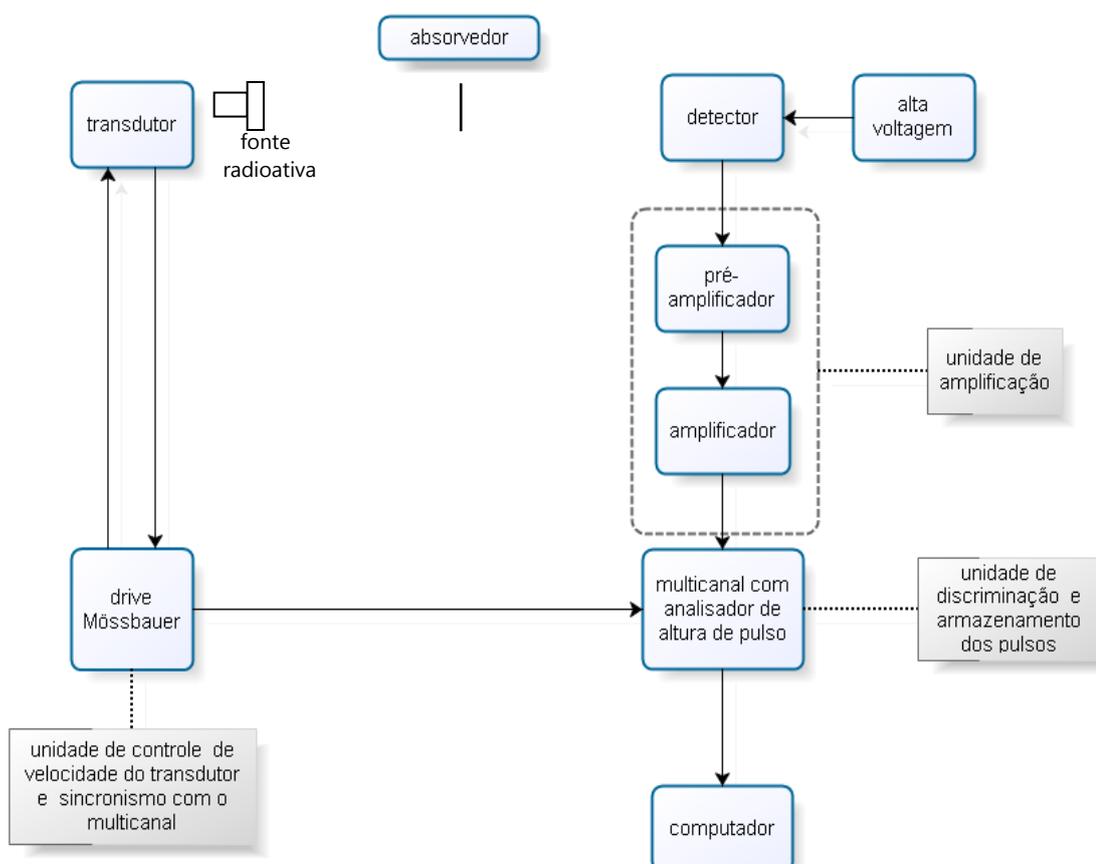


Figura II.13 – Diagrama de blocos: espectrômetro Mössbauer.

O drive Mössbauer possui um gerador de função que define a forma de onda do sinal enviado ao transdutor; por sua vez, o transdutor impõe um movimento à fonte e retorna um sinal ao drive, informando o valor real da velocidade. Ambos os sinais são comparados e o desvio entre eles é minimizado. O propósito do movimento da fonte é fornecer a modulação de energia (efeito Doppler) necessária para compensar os deslocamentos dos níveis de energia nucleares dos isótopos Mössbauer presentes no absorvedor.

A detecção da radiação é feita por meio de um contador proporcional, em seguida, o sinal é amplificado e a linha correspondente à radiação gama de 14,4 keV do espectro do ^{57}Fe é discriminada pelo analisador de altura de pulso (PHA) e armazenada no multicanal. Este processo de armazenamento ocorre da seguinte forma: o gerador de função do drive Mössbauer envia um sinal ao multicanal indicando o início da contagem dos pulsos e a varredura de canais. Este sinal é produzido no momento em que a fonte Mössbauer alcança a velocidade máxima pré-estabelecida e, neste instante, o multicanal restabelece o endereço do contador da memória do módulo de aquisição de dados para o canal ZERO. A partir daí, o avanço de canais é feito em sincronia com o movimento da fonte Mössbauer e as informações são armazenadas de forma que cada canal corresponda a certo valor de velocidade. Quando um novo ciclo é iniciado, o gerador de função envia outro sinal e o processo se repete. Durante a varredura dos canais, ou seja, durante um período de movimento da fonte, cada velocidade aparece duplicada. Este efeito produz uma imagem espelhada do espectro em cada metade dos canais do MCA. Para eliminar este efeito, o espectro deve ser dobrado em torno do seu ponto de simetria, cerca da metade do número de canais do MCA.

II.3.6.2 Criostato para medidas Mössbauer a baixas temperaturas

O criostato utilizado é o modelo SVT 400T configurado para espectroscopia Mössbauer, fabricante *Janis Resarch Company*, mostrado na Figura II.14. Basicamente o criostato é constituído pelos tanques de hélio e nitrogênio, tubo da amostra, câmara de vácuo, válvulas de alívio de pressão e evacuação, *insert* com posicionador ajustável que permite o alinhamento da amostra com as janelas de *mylar*, sensores de temperatura e aquecedores.

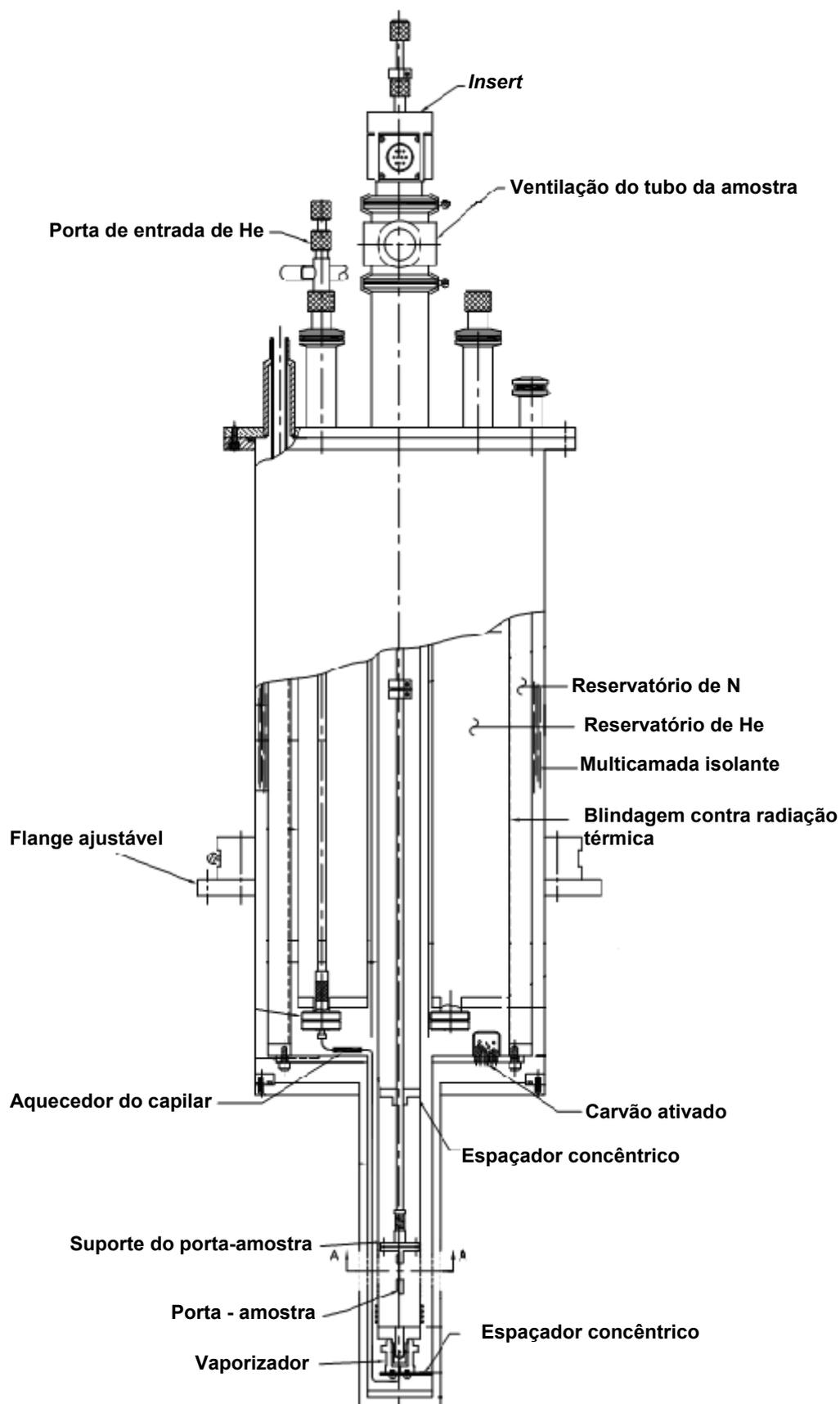


Figura II.14 – Criostato Janis Research modelo SVT 400T.

Fonte: Janis Research (website).

O sistema SVT-400T utiliza fluxo de gás hélio, obtido pela vaporização de hélio líquido (HL), para resfriar ou aquecer a amostra dentro da faixa de temperatura de operação. O HL sai do reservatório principal através de uma válvula agulha e entra em um vaporizador, localizado na parte inferior do tubo da amostra, onde estão instalados um aquecedor e um sensor de temperatura - um controlador automático regula a temperatura do vaporizador. Em seguida, o HL é vaporizado e aquecido até a temperatura desejada. Então, o vapor de hélio entra no tubo da amostra, troca de calor com a mesma e sai do sistema através de uma abertura na parte superior do criostato. Um sensor de temperatura e um aquecedor, instalados sobre o suporte do porta-amostra e conectados a um controlador automático, proporcionam o monitoramento e controle da temperatura efetiva da amostra.

II.3.6.3 Técnicas de ajuste

A caracterização de um espectro Mössbauer consiste na obtenção de um modelo que melhor se ajuste ao espectro experimental. Este modelo é determinado pelo número de sub-espectros ou sítios (singletos, dubletos e/ ou sextetos) e respectivos parâmetros hiperfinos. Tais sub-espectros, na aproximação do absorvedor fino, podem ser aproximados pela superposição de diversas curvas de perfil lorentziano cujos centros, larguras e intensidades são determinadas pelos parâmetros hiperfinos (LONGWORTH, 1987).

O problema geral na análise do espectro Mössbauer envolve a determinação dos k parâmetros da curva que melhor se ajustam aos dados experimentais. Se tal curva for dada por uma função $F(x_i, k)$, com $i = 1, 2, 3, \dots, n$ pontos, devido às flutuações estatísticas, os valores $F_i(x_i, k)$ da função serão diferentes dos valores medidos $p_i(x_i)$. Então, para que a melhor estimativa de $F(x_i, k)$ seja encontrada, os k parâmetros da curva devem ser variados até que a função χ^2 seja minimizada. Esta função é dada por:

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(F_i - p_i)^2}{\sigma_i^2} \quad (2.3)$$

onde:

F_i = pontos da curva de ajuste;

ρ_i = pontos experimentais;

σ_i = desvio padrão;

Neste trabalho, os espectros Mössbauer foram ajustados com o pacote Normos-90, desenvolvido por R. A. Brand (BRAND, 1994). Este pacote é formado por dois programas: *SITE* e *DIST*. O primeiro foi desenvolvido para avaliar uma composição de sub-espectros que representem diferentes sítios; sendo tais sítios distinguíveis por seus parâmetros hiperfinos. Já o segundo programa trata de problemas que incluem distribuições contínuas nestes parâmetros.

CAPÍTULO III

CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM DA REGIÃO DO RIO CAPIM: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões sobre a caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), fluorescência de raios - X (FRX), difração de raios - X (DRX), espectroscopia Mössbauer (EM), ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e índices de alvura das amostras de caulim da empresa Pará Pigmentos SA (PPSA), região do Rio Capim, Pará – Brasil.

III.1 ÍNDICE DE ALVURA

Na Tabela III.1 são apresentados os índices de alvura (IA) do caulim em estudo. Os índices obtidos para as amostras em estado bruto (Am01, Am02, Am03 e Am04) encontraram-se na faixa 79,23 – 86,03%, sugerindo que o minério bruto é caracterizado por um baixo teor de contaminação de impurezas tipo óxidos de Fe.

Tabela III.1 - Índices de alvura (% ISO) do caulim bruto e das amostras coletadas em diferentes etapas do processo de beneficiamento

Amostra	Índice de alvura (% ISO) + 0,08
Am01	83,95
Am01 não tratada	85,22
Am01a	86,29
Am01b	88,16
Am02	86,03
Am02 não tratada	87,19
Am02a	87,05
Am02b	88,85
Am03	83,94
Am03 não tratada	87,00
Am03a	86,84
Am03b	87,60
Am04	79,23
Am04 não tratada	84,07
Am04a	84,63
Am04b	84,73

A comparação entre o IA do caulim bruto e o coletado ao longo do processo de beneficiamento (Figura III.1) indica que aquelas amostras submetidas à etapa de

separação magnética (Am01b, Am02b, Am03b e Am04b) apresentaram maior rendimento em termos de ganho de alvura. Quantitativamente, este ganho encontra-se na faixa 2,82 – 5,50%.

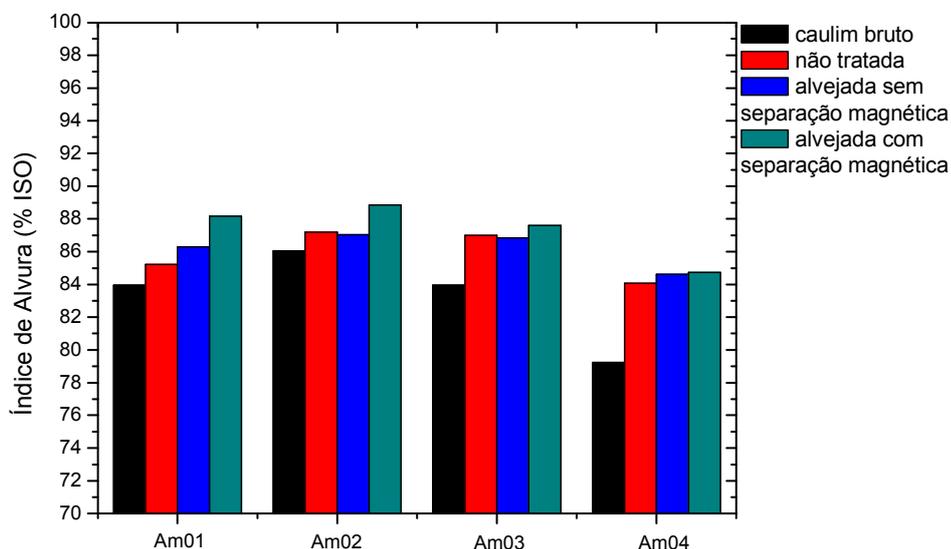


Figura III.1 - Variações no índice de alvura (% ISO) das amostras de caulim

III.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/EDS)

As imagens obtidas por MEV, de amostras selecionadas, são mostradas nas Figuras III.2 – III.5.

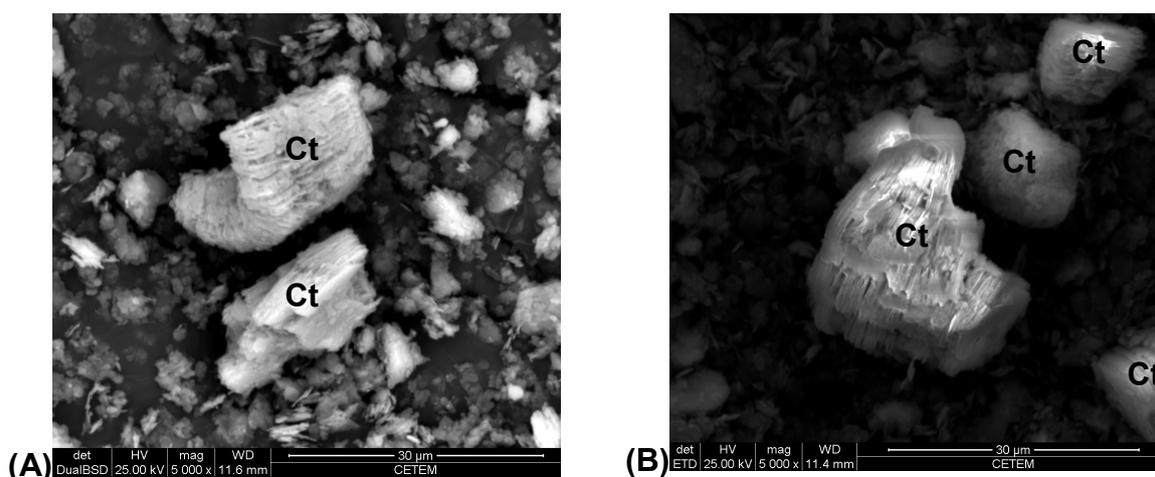


Figura III.2 – Imagens MEV: (A) Am01 não tratada (por elétrons retroespalhados), (B) Am01a (por elétrons secundários). Ct = caulinita, Qz = quartzo.

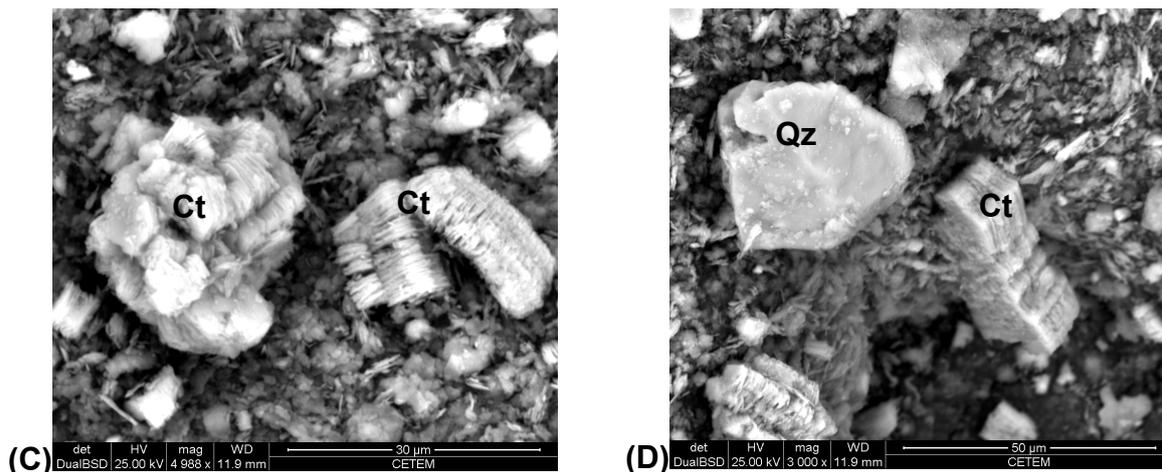
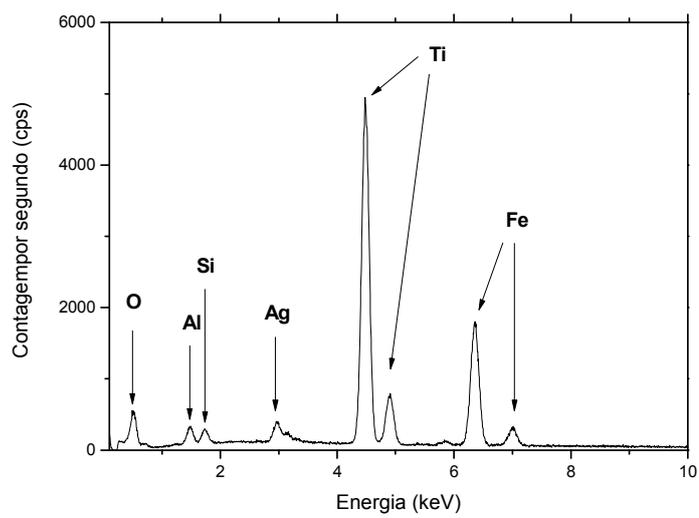
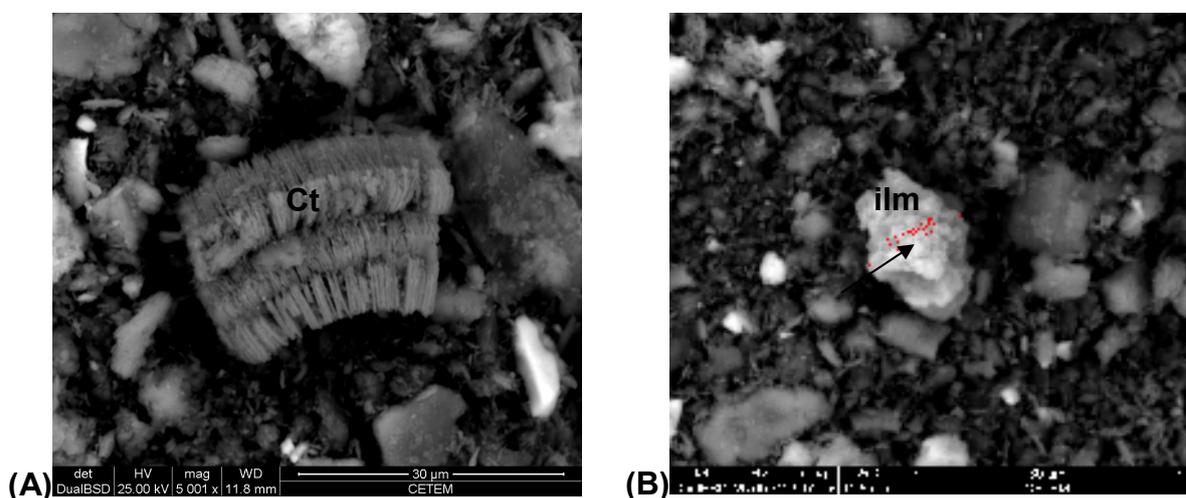


Figura III.2 – Imagens MEV: (C) e (D) Am01b (por elétrons retroespalhados).
Ct = caulinita, Qz = quartzo



(C)

Figura III.3 – Imagens MEV produzidas por elétrons retroespalhados: (A) e (B) Am01mag, (C) EDS do ponto indicado pela seta em (B).
Ct = caulinita, ilm = ilmenita

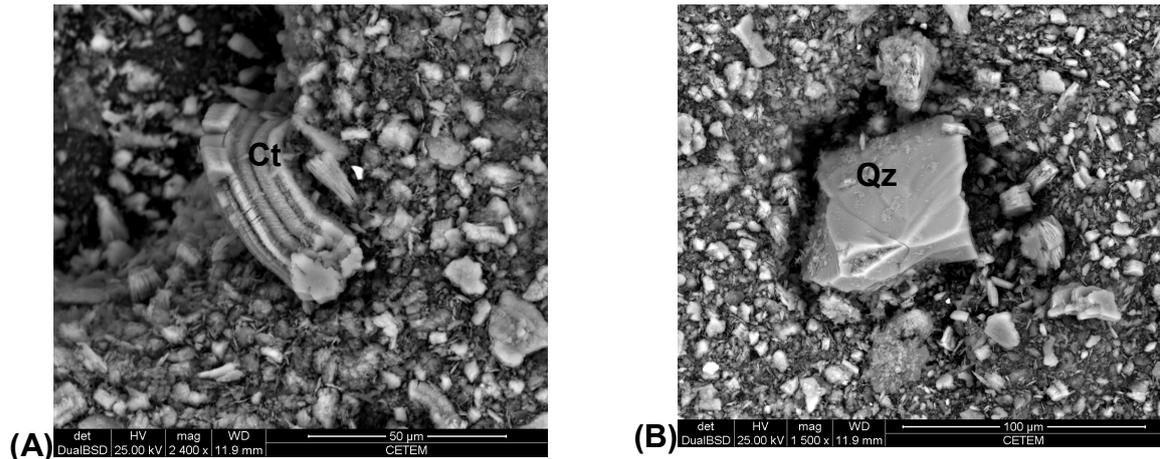


Figura III.4 – Imagens MEV produzidas por elétrons retroespalhados: (A) e (B) Am04 não tratada. Ct = caulinita, Qz = quartzo.

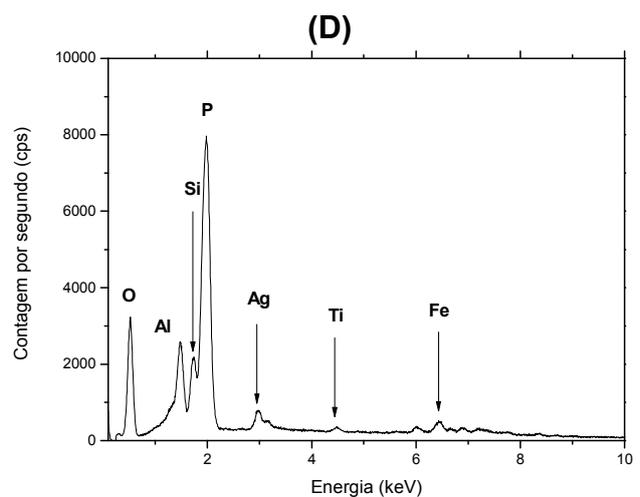
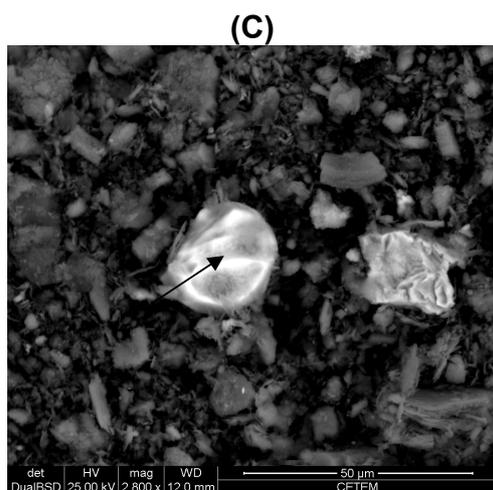
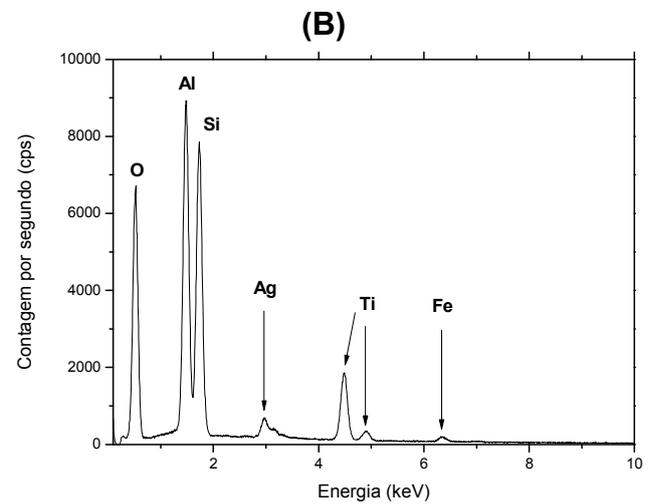
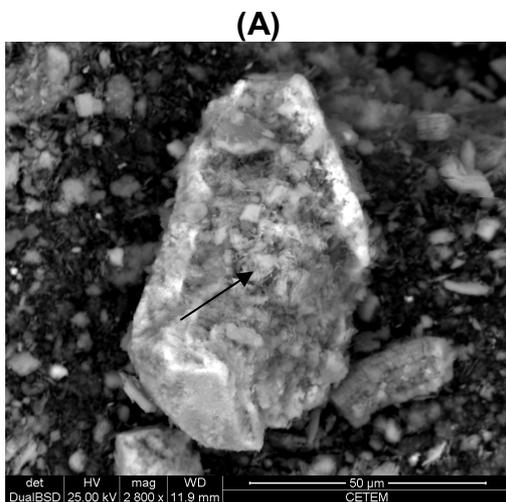


Figura III.5 – Imagens MEV produzidas por elétrons retroespalhados: (A) e (C) Am04mag. (B) e (D) EDS dos pontos marcados pelas setas em (A) e (C), respectivamente.

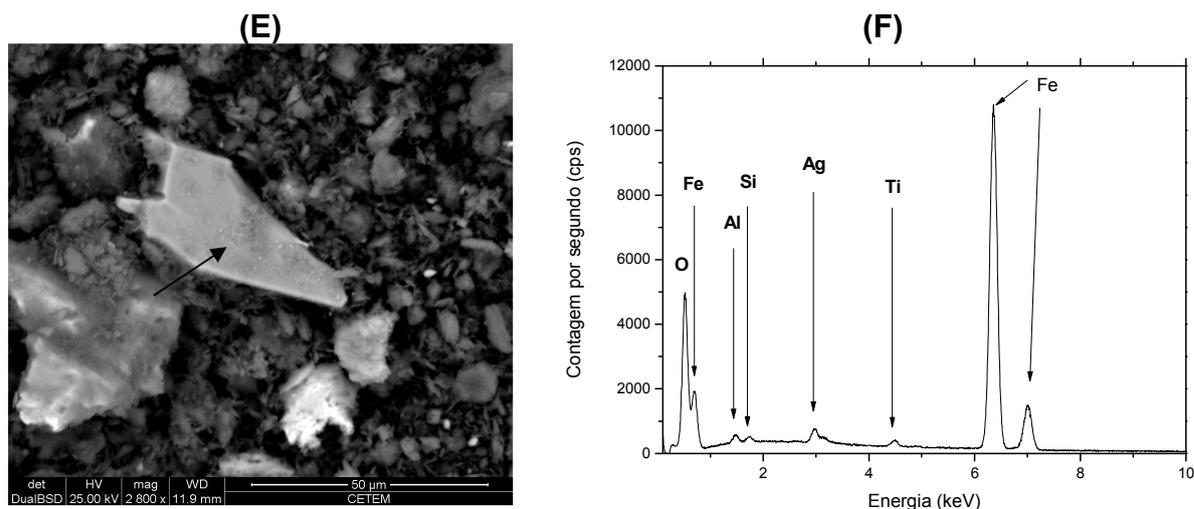


Figura III.5 – Imagens MEV produzidas por elétrons retroespalhados: (E) Am04mag. (F) EDS do ponto marcado pela seta em (E).

As imagens exibem a caulinita como constituinte principal (Figuras III.2, III.3 A e III.4A), com morfologia (pseudo) hexagonal e ocorrendo na forma de pilhas (*booklets*) isoladas ou aglomeradas (Figura III.2C). Podem ser vistos cristais de quartzo (Figuras III.2D e III.4B); provavelmente, ainda estão presentes em virtude de sua granulometria fina ($< 44\mu\text{m}$), o que dificultaria a remoção durante as etapas de beneficiamento.

Na fração magnética foi encontrada uma pilha isolada de caulinita (Figura III.3A) e um grão de forma não definida (Figura III.5A), com análise química indicando Al, Si, O, Ti e Fe – o elemento Ag é devido à prata utilizada na metalização das amostras. Este grão pode corresponder a um aglomerado de *booklets* recoberto com minerais ricos em Fe-Ti. Possivelmente, a presença de caulinita nesta fração é consequência da existência de óxidos de Fe recobrindo os *booklets* ou presos entre suas lamelas. Nesta fração também foram encontrados: um grão isolado de ilmenita (Figura III.3B) e um grão cuja composição é (P, Si, Al, e O) (Figura III.5C). Por fim, identificou-se um grão fraturado de morfologia irregular de composição química Fe-O; possivelmente, uma hematita (Figura III.5E).

III.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS - X

As análises químicas por FRX (Tabela III.2) indicam que o teor de Al_2O_3 das amostras estudadas varia na faixa 38,10 – 42,33%. Tendo em vista que este óxido

constitui 39,50% da composição química teórica da caulinita (LUZ *et al.*, 2008), os resultados obtidos sugerem a caulinita como principal constituinte. Os valores da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Tabela III.3) estão na faixa 1,03 – 1,25 e confirmam a caulinita como fase dominante, uma vez que a estimativa teórica para esta razão é aproximadamente 1,18 (GHORBEL *et al.*, 2008). Os teores de SiO_2 das amostras Am01b, Am02b, Am03b e Am04b estão abaixo dos obtidos em suas respectivas amostras não-tratadas, o que reflete um aumento no teor de Al_2O_3 . Isto, pode ser reflexo do aumento no teor de SiO_2 na fração magnética destas amostras ocasionado pelo arraste de cristais de quartzo por óxidos de Fe.

Confirmando as análises de MEV/EDS (seção III.2), os resultados obtidos por FRX indicam um teor de TiO_2 (<1%) que pode ser atribuído à presença de anatásio e/ou rutilo/ilmenita. Além disso, pequenas quantidades de P_2O_5 , CaO, MgO, Na_2O e K_2O foram detectadas, entretanto, a soma destas contribuições está abaixo de 0,44%. É importante destacar que os teores de CaO, MgO, Na_2O e K_2O podem corresponder à muscovita/illita.

A perda ao fogo (PF), relacionada ao teor de voláteis presentes nas amostras e não detectados pela FRX, varia no intervalo 13,50 – 14,24% e indica a caulinita como principal mineral destas frações.

Os teores de Fe das amostras alvejadas e/ou submetidas à separação magnética indicam que o processo de beneficiamento não é capaz de remover todo o Fe detectado nas amostras não-tratadas. Desta forma, torna-se indispensável o estudo da natureza e distribuição destas impurezas e para tal, a espectroscopia Mössbauer e a ressonância paramagnética eletrônica serão ferramentas fundamentais.

Tabela III.2 - Composição química (% em peso) das amostras de caulim não tratadas e tratadas

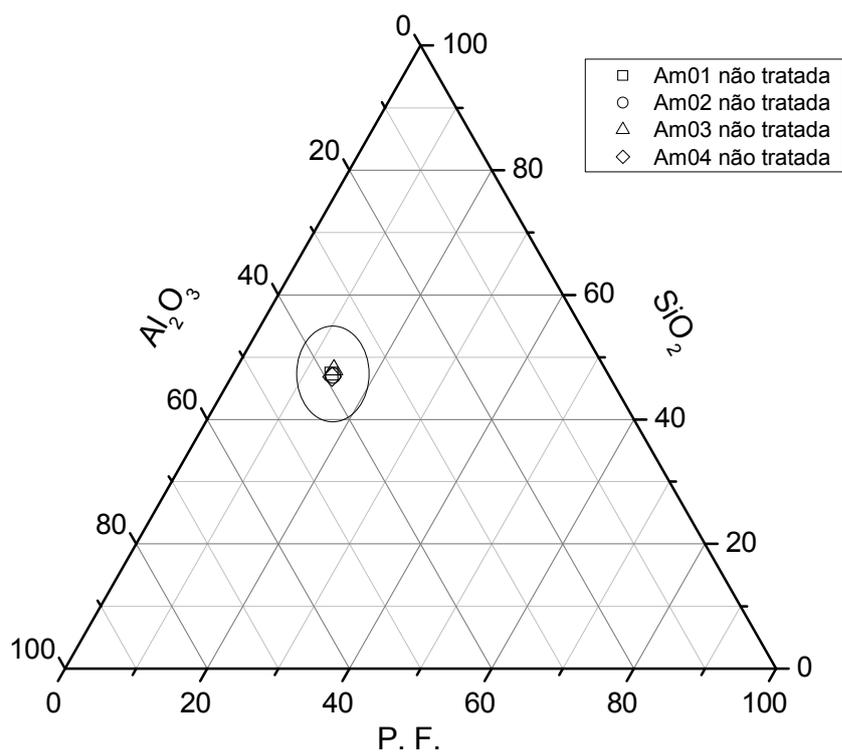
Amostras	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P.F.*	Total
Am01 não tratada	38,66	47,06	0,70	0,08	0,06	0,04	0,10	0,06	0,05	13,76	100,57
Am01a	38,23	46,39	0,93	0,97	0,08	0,03	0,11	0,07	0,15	13,85	100,65
Am01b	41,70	43,66	0,42	0,05	0,06	0,04	0,04	0,06	0,04	14,05	100,12
Am02 não tratada	38,35	46,51	0,58	0,11	0,06	0,04	0,09	0,06	0,05	14,02	99,87
Am02a	38,26	46,99	0,56	0,10	0,06	0,03	0,10	0,10	0,05	14,24	100,49
Am02b	41,53	43,33	0,53	0,01	0,05	0,03	0,01	0,06	0,04	14,07	99,55
Am03 não tratada	38,10	47,77	0,54	0,14	0,07	0,04	0,12	0,07	0,05	13,75	100,65
Am03a	38,36	47,10	0,63	0,10	0,06	0,03	0,07	0,07	0,05	13,85	100,32
Am03b	42,33	43,37	0,56	0,06	0,05	0,03	0,06	0,05	0,05	13,83	100,39
Am04 não tratada	38,30	45,94	0,80	0,96	0,08	0,04	0,07	0,07	0,08	13,85	100,19
Am04a	38,30	46,09	0,75	0,97	0,07	0,03	0,08	0,07	0,08	14,24	100,68
Am04b	41,39	43,88	0,75	0,75	0,09	0,05	0,06	0,06	0,07	13,50	100,60

* perda ao fogo.

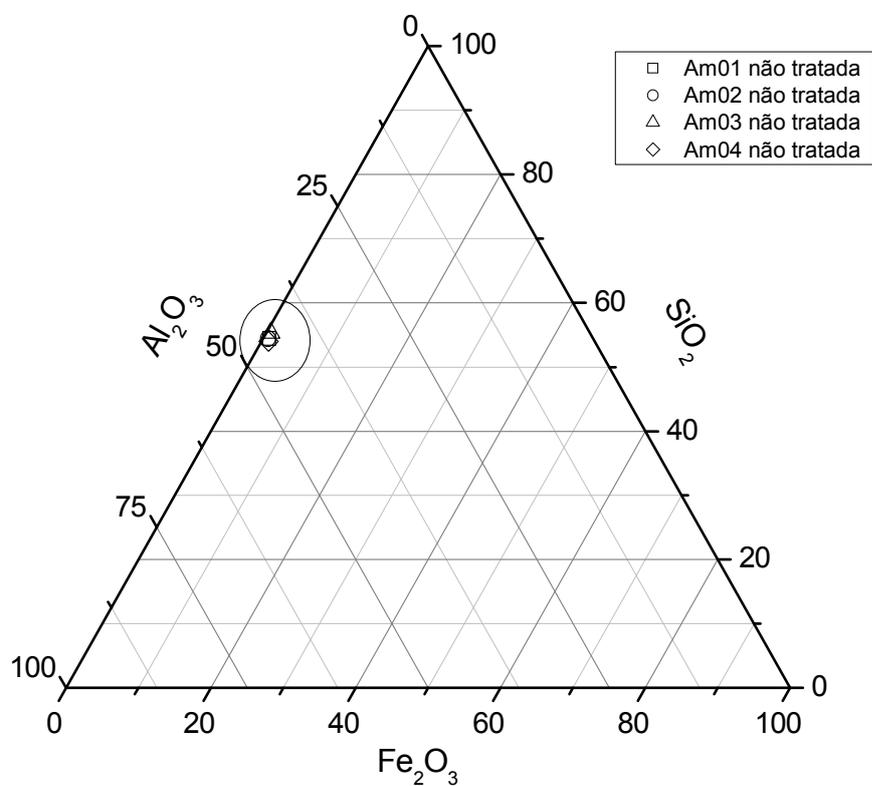
Erro analítico: Si, Al (1%), Fe, Mg, Ca (2%), Ti, Na, K (3-5%), P e outros elementos traços ($\leq 6\%$)**Tabela III.3- Razão SiO₂ / Al₂O₃ das amostras de caulim tratadas e não tratadas**

Amostras	Al ₂ O ₃ (% em peso)	SiO ₂ (% em peso)	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
Am01 não tratada	38,66	47,06	1,22
Am01a	38,23	46,39	1,21
Am01b	41,70	43,66	1,05
Am02 não tratada	38,35	46,51	1,21
Am02a	38,26	46,99	1,23
Am02b	41,53	43,33	1,04
Am03 não tratada	38,10	47,77	1,25
Am03a	38,36	47,10	1,23
Am03b	42,33	43,37	1,03
Am04 não tratada	38,30	45,94	1,20
Am04a	38,30	46,09	1,20
Am04b	41,39	43,88	1,06

Com base nos resultados de FRX foram construídos diagramas ternários no intuito de analisar as similaridades na composição química das amostras em estudo. Os diagramas ternários para as amostras não tratadas são mostrados nas Figuras III.6 a III.9. Já os diagramas para as demais amostras podem ser encontrados no Apêndice D (seção D1).



**Figura III.6 - Diagrama ternário
SiO₂ – Al₂O₃ – P.F. das amostras de caulim não tratadas**



**Figura III.7 - Diagrama ternário
SiO₂ – Al₂O₃ – Fe₂O₃ das amostras de caulim não tratadas**

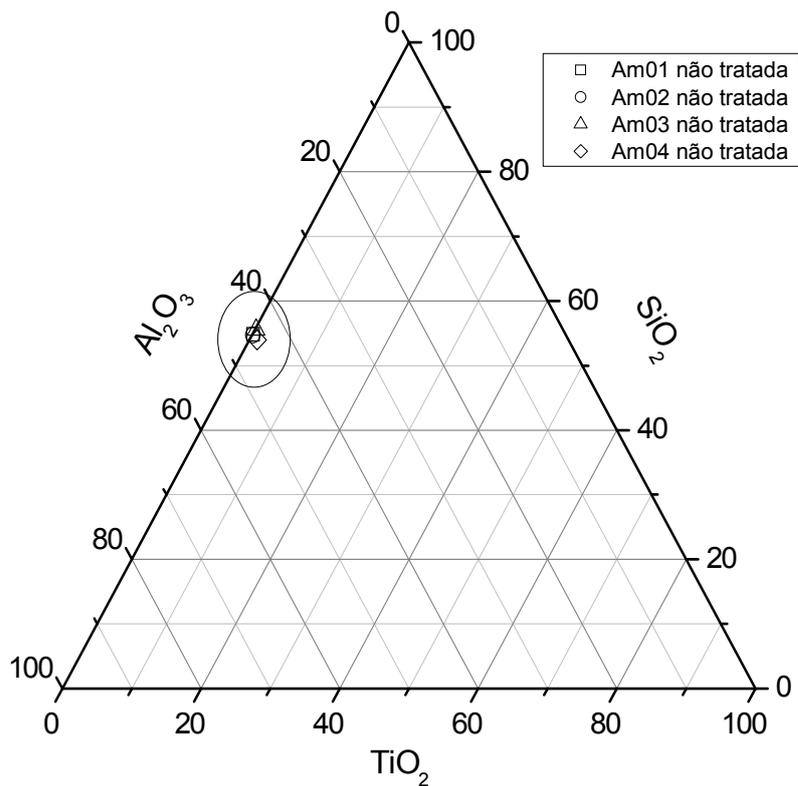


Figura III.8 - Diagrama ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ das amostras de caulim não tratadas

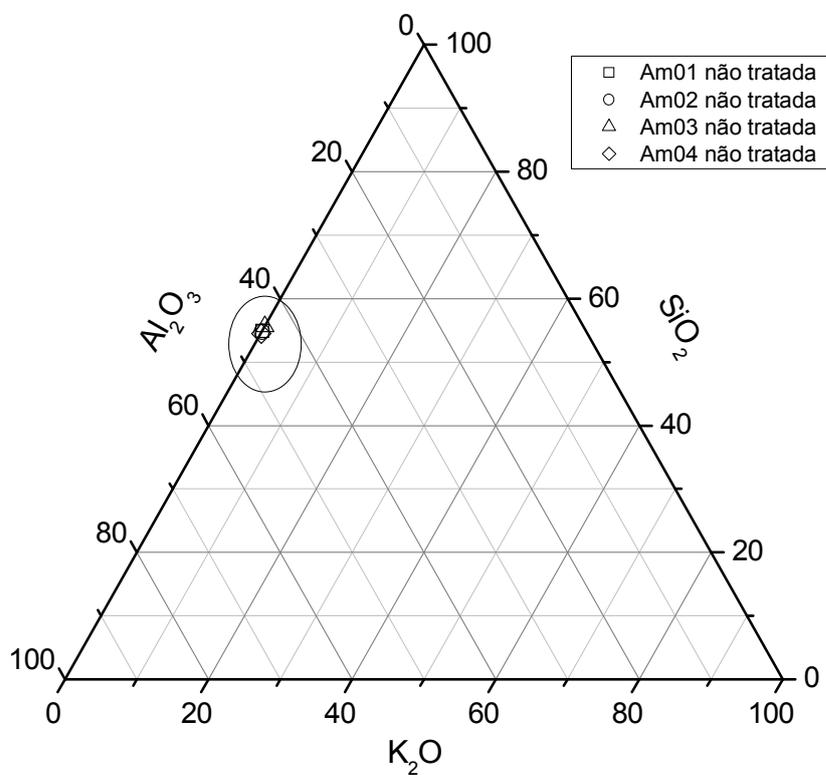


Figura III.9 - Diagrama ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ das amostras de caulim não tratadas

Os diagramas indicam que todas as amostras ocupam um único campo de composição e sugerem que, sob o ponto de vista químico, existe homogeneidade na fração < 44 µm proveniente de diferentes estratos do depósito.

Os resultados obtidos são consistentes com os reportados em análises químicas realizadas em caulim de diferentes depósitos da região amazônica (COSTA e MORAES, 1998).

III.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS - X

Em concordância com as análises químicas, as análises qualitativas de fases por DRX indicam que a caulinita é a fase dominante em todas as amostras. Os difratogramas obtidos são similares e um deles é mostrado na Figura III.10, onde estão indicadas as três reflexões mais importantes da caulinita (difratogramas de outras amostras são encontrados no Apêndice D, seção D2). Embora a análise química tenha detectado TiO₂, com a DRX não foi possível identificar o mineral anatásio por causa da dificuldade em se observar o pico mais intenso (25,25° 2θ) desta fase, que é quase sobreposto ao pico (24,77° 2θ) característico da caulinita (MUSSEL *et al.*, 2008). Os minerais ilmenita e rutilo também não foram identificados, provavelmente porque se encontram em teor < 3%, considerando que o limite de detecção da técnica normalmente está na faixa de 3 – 5%. Também não foram observados picos associados aos óxidos e/ou oxi-hidróxidos de Fe, o que pode estar relacionado à baixa cristalinidade destas impurezas e/ou ao limite de detecção da técnica de DRX (CHANDRASEKHAR e RAMASWAMY, 2006).

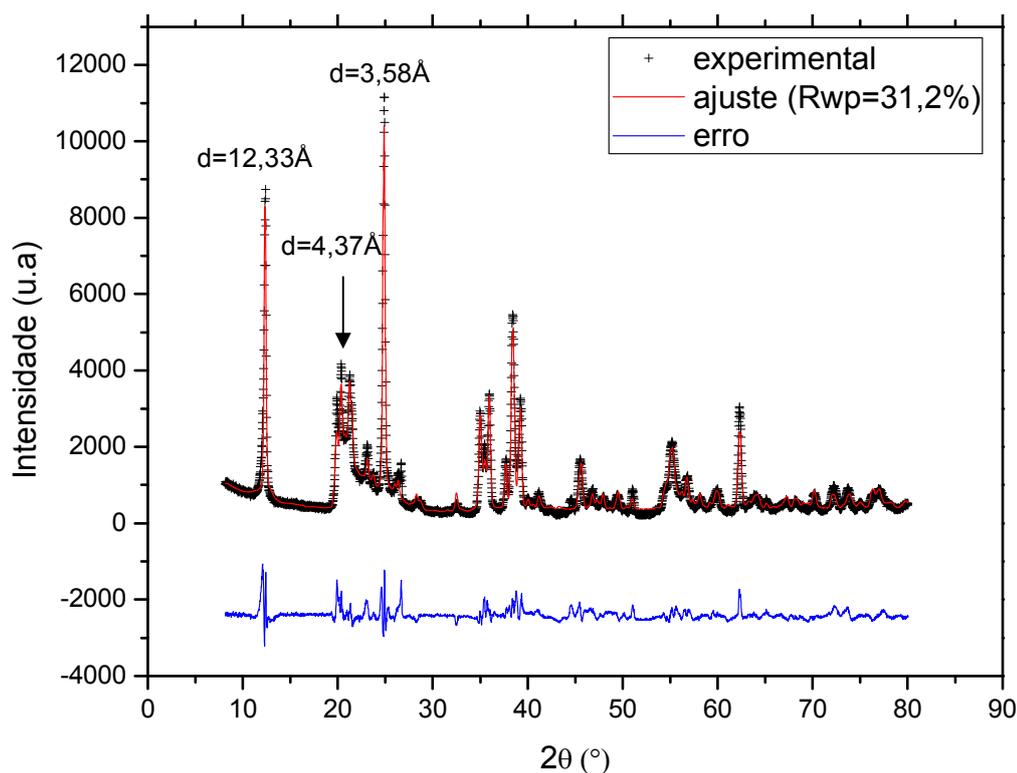


Figura III.10 - Difratoograma da amostra Am01 não tratada, varredura 8 – 80° 2 θ . Cu - K α (40 kV/40 mA).

Com relação às fases ilmenita, rutilo e seus polimorfos é importante destacar que a espectroscopia Raman tem sido recomendada para a identificação destas fases em uma ampla faixa de concentração em materiais naturais e sintéticos (MURAD, 1997).

Embora os difratogramas sejam similares, eles exibem uma grande variabilidade nas intensidades das reflexões, o que dificulta a identificação de fases e a interpretação dos resultados. Isto é devido ao efeito de orientação preferencial causado pela forma das partículas de caulinita, que tendem a se alinhar paralelamente ao plano do porta-amostra (PLANÇON e TCHOUBAR, 1977b).

Com base na análise qualitativa de fases e nas informações obtidas por MEV/EDS e FRX, o refinamento pelo método de Rietveld foi realizado considerando-se apenas a fase caulinita (Figura III.10). Para tal utilizou-se a ficha cristalográfica ICSD 87-771 (NEDER *et al.*, 1999). Os refinamentos foram realizados fixando-se as posições dos sítios cristalográficos, pois liberá-las provocava instabilidades e divergências no programa de ajuste. Desta forma, foram refinados apenas os parâmetros relacionados à orientação preferencial, perfil do pico de difração e *background*. Os resultados obtidos indicam que o algoritmo utilizado no ajuste não

foi apropriado. Em primeiro lugar, a função utilizada para corrigir os efeitos de orientação preferencial não foi satisfatória, acarretando um erro considerável no ajuste da intensidade dos picos. Em segundo lugar, para uma boa aproximação entre o perfil medido e o calculado, é necessário um algoritmo que considere o modelo adequado de desordem estrutural, permitindo a modelagem de alargamentos e deslocamentos individuais de picos (BURGMANN e KLEEBERG, 1998). E, finalmente, é importante destacar que a utilização de um modelo estrutural inicial (ficha cristalográfica) mais realístico é de vital importância para uma boa concordância entre o difratograma experimental e o calculado.

Para a determinação do índice Hinckley de cristalinidade, medidas de difração foram realizadas na faixa $16 - 24^\circ 2\theta$. Um difratograma típico é mostrado na Figura III.11 (difratogramas de outras amostras são encontrados no Apêndice D, seção D2).

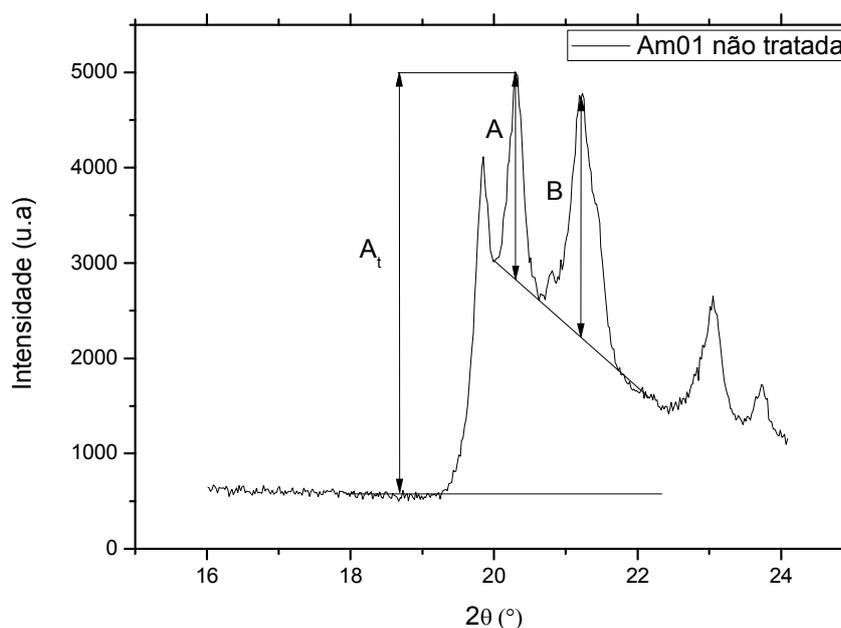


Figura III.11 – Difratograma da amostra Am01 não tratada, varredura $16 - 24^\circ 2\theta$. Cu - $K\alpha$ (40 kV/40 mA).

Os difratogramas obtidos são muito similares e apresentam picos bem definidos na região $19^\circ - 22^\circ 2\theta$, indicando elevado grau de ordem estrutural, ao contrário do que ocorre em caulins altamente desordenados, onde os picos desta mesma região formam uma banda quase contínua (MUSSEL *et al.*, 2008; MURRAY, 2007b).

Na Tabela III.4 são mostrados os índices Hinckley determinados de acordo com o descrito na seção I.5 (Cap I).

Tabela III.4 – Índice Hinckley de cristalinidade.

Amostra	A	B	A_t	Índice Hinckley
Am01 não tratada	2166,52	2514,19	4403,87	1,06
Am01a	2399,91	2774,95	4543,90	1,14
Am01b	2557,38	2754,09	4758,20	1,12
Am02 não tratada	2470,73	2700,91	4521,36	1,14
Am02a	2114,03	2422,51	3962,39	1,14
Am02b	2370,77	2641,15	4348,80	1,15
Am03 não tratada	2756,44	2845,00	4875,30	1,15
Am03a	2357,96	2793,56	4498,54	1,15
Am03b	2368,26	2620,08	4303,72	1,16
Am04 não tratada	1874,13	2172,99	3733,76	1,08
Am04a	2271,38	2484,22	4440,58	1,07
Am04b	2157,49	2415,10	4155,60	1,10

Os índices Hinckley obtidos estão na faixa 1,06 – 1,16 e confirmam o elevado grau de ordenamento das amostras, tendo em vista que os valores reportados para este índice normalmente encontram-se na faixa <0,5 (desordenado) a 1,5 (ordenado) (APARICIO e GALAN, 1999; PLANÇON *et al.*, 1988).

A medida do índice de cristalinidade em caulins pode ser influenciada por minerais associados, tais como feldspatos e quartzo (APARICIO e GALAN, 1999; HINCKLEY, 1963). Por exemplo, quando o quartzo é detectado, verifica-se um pico de intensidade moderada em $20,8^\circ 2\theta$, dificultando, então, a medida das alturas dos picos da caulinita situados em $20,4^\circ$ e $21,3^\circ$ (radiação Cu-K α) utilizados na determinação do índice. Todavia, tanto as medidas de FRX quanto a análise qualitativa por DRX indicam que a caulinita é a fase dominante e, portanto, a confiabilidade na determinação destes índices fica estabelecida.

Os elevados índices de cristalinidade obtidos estão em concordância com correlações entre o grau de ordem estrutural e teor de Fe total descritas em trabalhos anteriores (BRINDLEY *et al.*, 1986; MESTDAGH *et al.*, 1980), nos quais caulins com baixo teor de Fe total exibem elevado índice de cristalinidade. Dado que elevada cristalinidade e baixo teor de Fe total são características fundamentais para a utilização do caulim na indústria de papel (GALAN *et al.*, 1996; LUZ *et al.*, 2008;

SILVA *et al.*, 2009), os resultados alcançados são consistentes com os reportados por MURRAY *et al.* (2007b), que ressalta a aplicação do caulim do Rio Capim na indústria de papel.

O estudo da fração magnética por DRX pode permitir a identificação de fases que porventura tenham sido mascaradas pelas reflexões da caulinita, que dominam todo o difratograma. Na Figura III.12 são mostrados os difratogramas desta fração, já as principais reflexões das fases identificadas podem ser vistas na Tabela III.5. Os minerais caulinita, muscovita e hematita foram identificados em todas as frações magnéticas, entretanto, o quartzo e um óxido de FeTi (possivelmente ilmenita) foram encontrados somente na amostra Am01mag. Deve ser lembrado que a variabilidade na intensidade das reflexões entre as diversas amostras é causada pela orientação preferencial da caulinita. Estes resultados são compatíveis com as observações feitas no MEV e com as análises químicas por FRX.

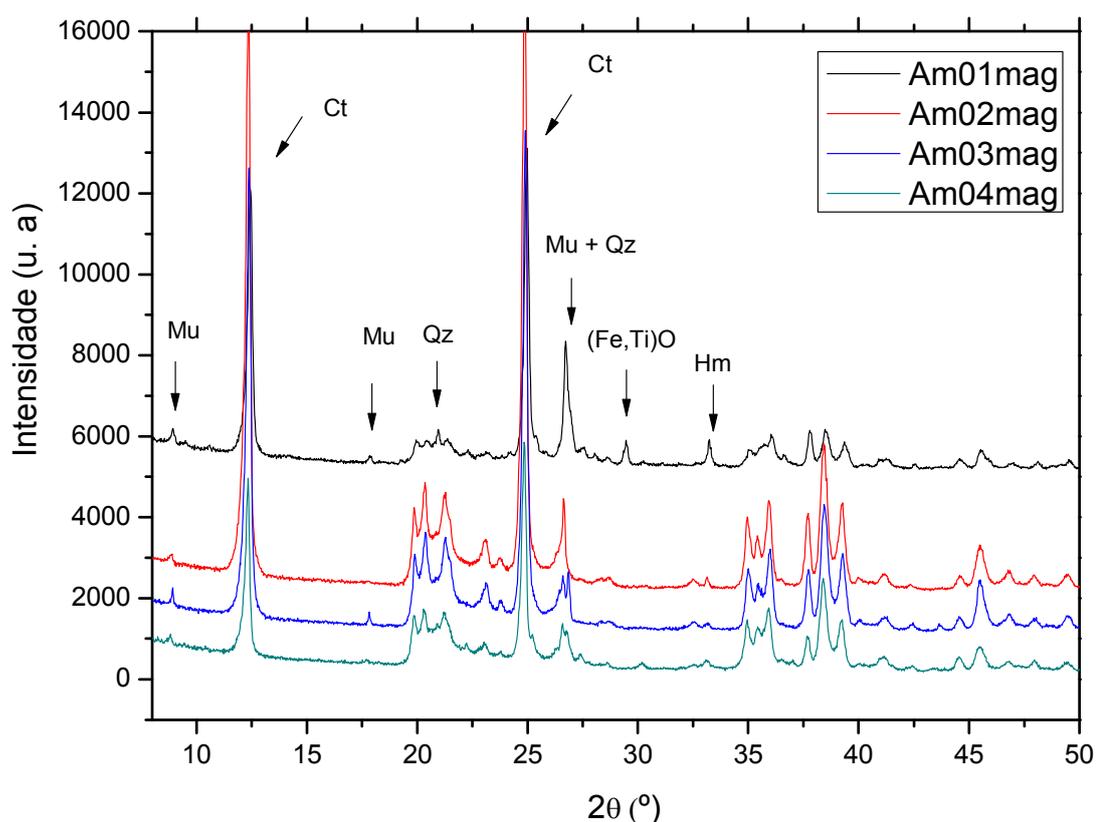


Figura III.12 – Difratogramas das frações magnéticas varredura 8 – 50° 2θ. Cu - Kα (40 kV/40 mA).

Tabela III.5 – Principais reflexões dos minerais identificados nos difratogramas da fração magnética

Mineral	hkl	Am01mag		Am02mag		Am03mag		Am04mag	
		d(Å)	2θ(°)**	d(Å)	2θ(°)**	d(Å)	2θ(°)**	d(Å)	2θ(°)**
Caulinita	001*	7,10	12,46	7,16	12,36	7,09	12,48	7,17	12,35
	002	3,56	24,98	3,58	24,89	3,59	24,79	3,58	24,87
	$\bar{1}\bar{1}1$	4,16	21,34	4,18	21,24	4,18	21,25	4,19	21,22
Muscovita	001*	9,91	8,92	9,99	8,85	9,91	8,92	10,03	8,82
	002	4,96	17,88	-	-	4,98	17,83	5,01	17,70
	003	3,34	26,70	3,35	26,64	3,32	26,85	3,33	26,79
Quartzo	100	4,24	20,97	-	-	-	-	-	-
	101*	3,34	26,70	-	-	-	-	-	-
	110	2,45	36,64	-	-	-	-	-	-
Hematita	104*	2,70	33,22	2,71	33,12	2,70	33,18	2,70	33,15
	110	-	-	2,54	35,39	2,53	35,42	2,54	35,41
	006	2,29	39,34	2,29	39,27	2,29	39,27	2,30	39,23
(Fe,Ti)O	111	4,97	17,85	-	-	-	-	-	-
	220	3,03	29,47	-	-	-	-	-	-

* reflexão com intensidade relativa de 100%; **incerteza = $\pm 0,03$

III.5 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Os espectros das amostras de caulim (Figura III.13 - Figura III.16) exibem características similares. Na região < 2000 G, dois sinais superpostos estão associados ao íon Fe^{3+} (impureza substitucional) em dois tipos de sítios com diferentes graus de distorção, referidos como $\text{Fe}_{(I)}$ e $\text{Fe}_{(II)}$ (BALAN *et al.*, 2000; DELINEAU *et al.*, 1994; MEADS e MALDEN, 1975; SCORZELLI *et al.*, 2008). Todas as amostras exibem um sinal aproximadamente isotrópico centrado em $g \sim 4,3$, atribuído ao sítio $\text{Fe}_{(I)}$, e um sinal anisotrópico com ressonâncias em: $g_1 \sim 9,0$, $g_2 \sim 5,0$ e $g_3 \sim 3,5$, relacionadas ao sítio $\text{Fe}_{(II)}$. Já na região $3200 - 3500$ G, todas as amostras exibiram um sinal estreito (de simetria axial) com $g_{\parallel} = 2,05$ e $g_{\perp} = 2,01$ devido a defeitos na estrutura cristalina causados por radiação ionizante (defeitos induzidos por radiação – DIR) e/ou defeitos pontuais produzidos durante o processo de cristalização da caulinita (ANGEL *et al.*, 1974; CLÖZEL *et al.*, 1994).

Com exceção dos espectros das amostras Am01b, Am02b, Am03b e Am04b, todos os outros exibem linhas largas ($\Delta H_{pp} > 1000$ G) na região em torno de $g = 2$, atribuídas à presença de óxidos e/ou óxi-hidróxidos de Fe em estado superparamagnético (CARBONE *et al.*, 2005; DELINEAU *et al.*, 1994; SCORZELLI *et al.*, 2008). Na região em torno de $g = 9$, com exceção das amostras Am04 (não

tratada, “a” e “b”), é observado um sinal que pode ser atribuído à magnetita e/ou ilmenita (GUSKOS *et al.*, 2002; McDONALD *et al.*, 1991).

Visto que as amostras Am01b, Am02b, Am03b e Am04b não exibem os alargamentos característicos dos óxidos de Fe, isto indicaria que este Fe removido estaria na forma de grãos individuais e/ou recobrindo a superfície da caulinita. Todavia, é importante ressaltar que mesmo após a separação magnética o sinal atribuído ao Fe estrutural continua presente (SCORZELLI *et al.*, 2008).

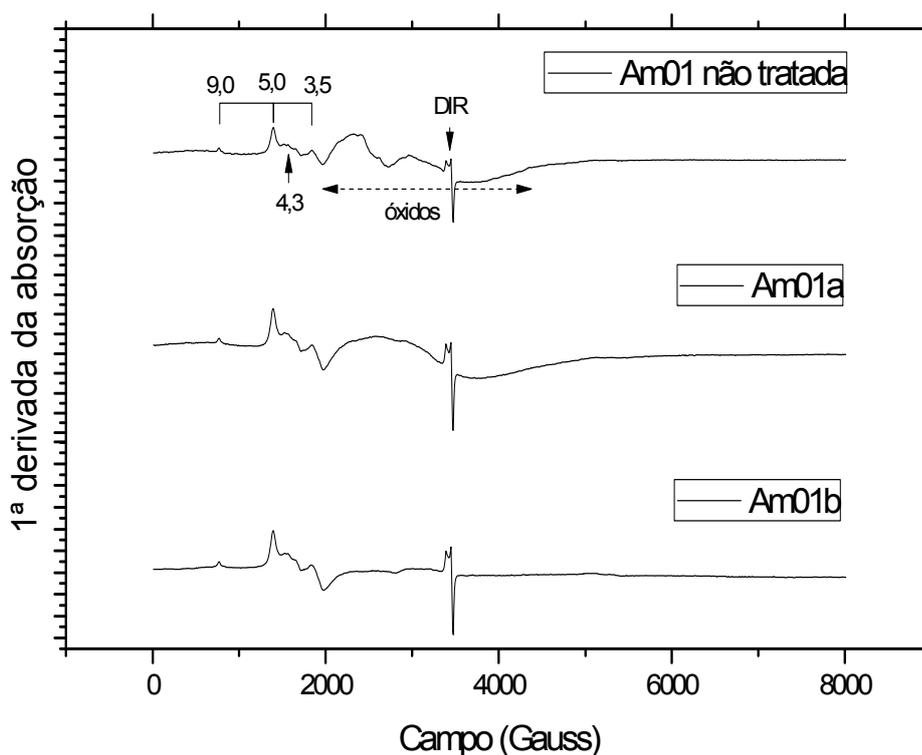


Figura III.13 – Espectros de EPR das amostras Am01 não tratada, Am01a e Am01b, obtidos à temperatura ambiente e frequência de 9,74 GHz.

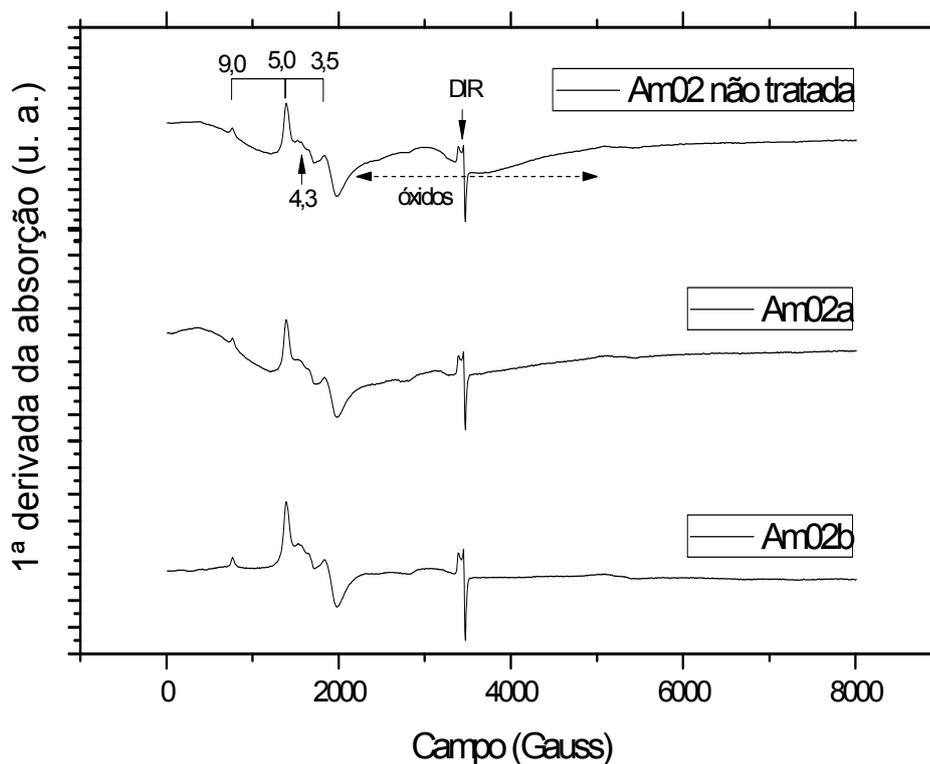


Figura III.14 - Espectros de EPR das amostras AmO2 não tratada, AmO2a e AmO2b, obtidos à temperatura ambiente e frequência de 9,74 GHz.

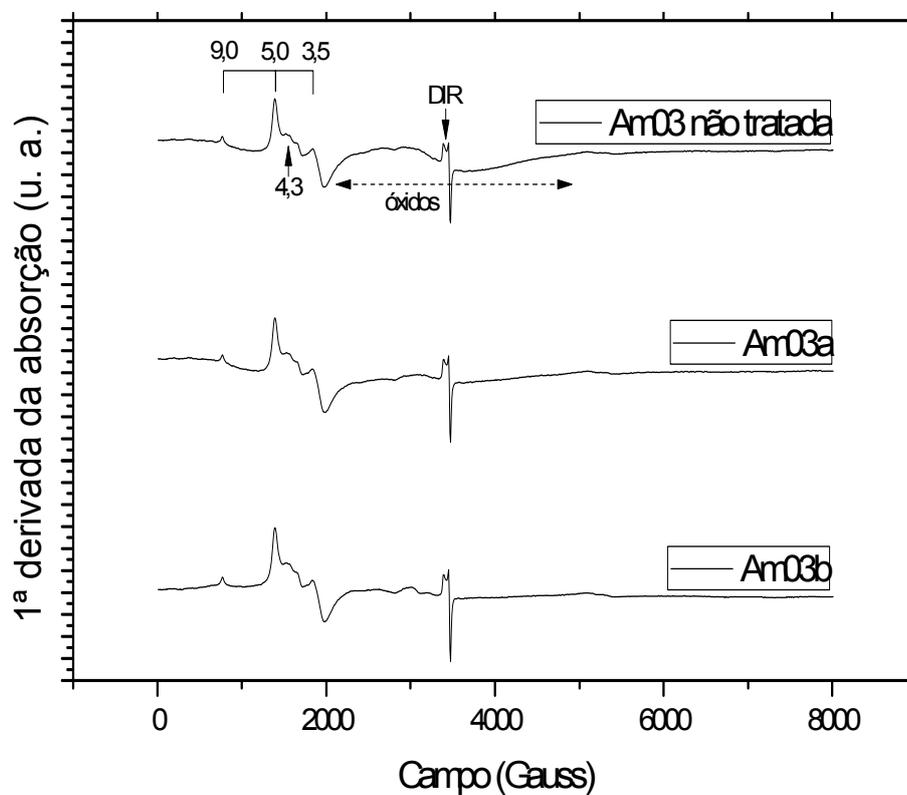


Figura III.15 - Espectros de EPR das amostras AmO3 não tratada, AmO3a e AmO3b, obtidos à temperatura ambiente e frequência de 9,74 GHz.

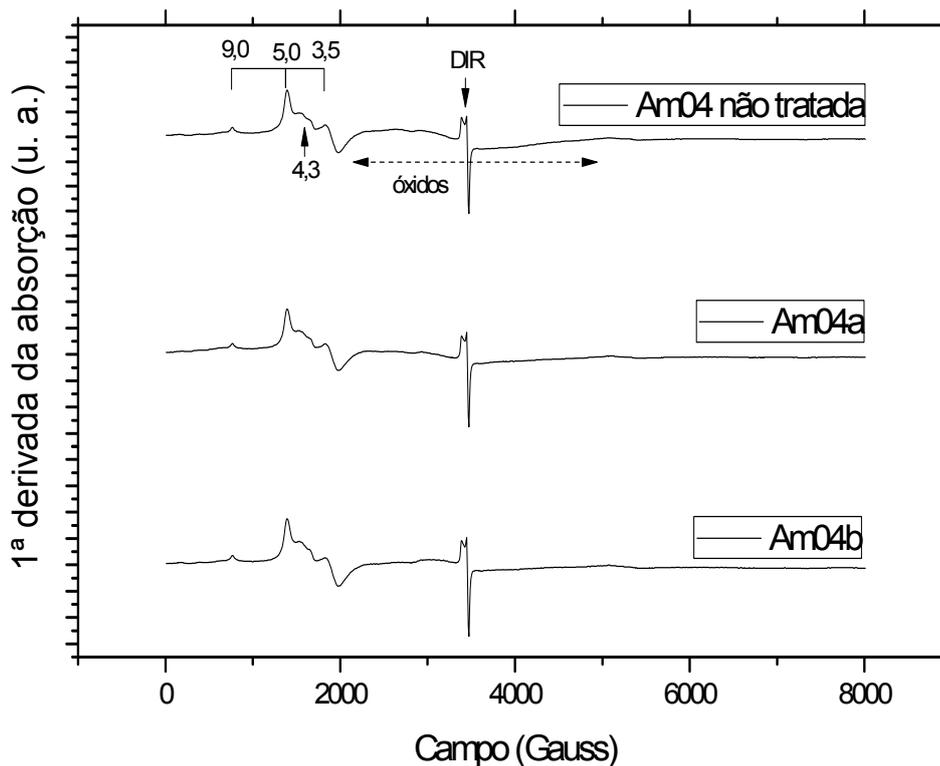


Figura III.16 - Espectros de EPR das amostras Am04 não tratada, Am04a e Am04b, obtidos à temperatura ambiente e frequência de 9,74 GHz.

III.5.1 Decomposição espectral e determinação da intensidade dos sinais

A determinação das intensidades dos sinais de RPE e a decomposição espectral foram realizadas de acordo com o método descrito na seção II.4.5.2 (Cap II).

As decomposições dos sinais de RPE das amostras Am02 não tratada, Am02a e Am02b são mostradas nas Figuras III.17 – III.19 (vide Apêndice D, seção D3, para as demais amostras).

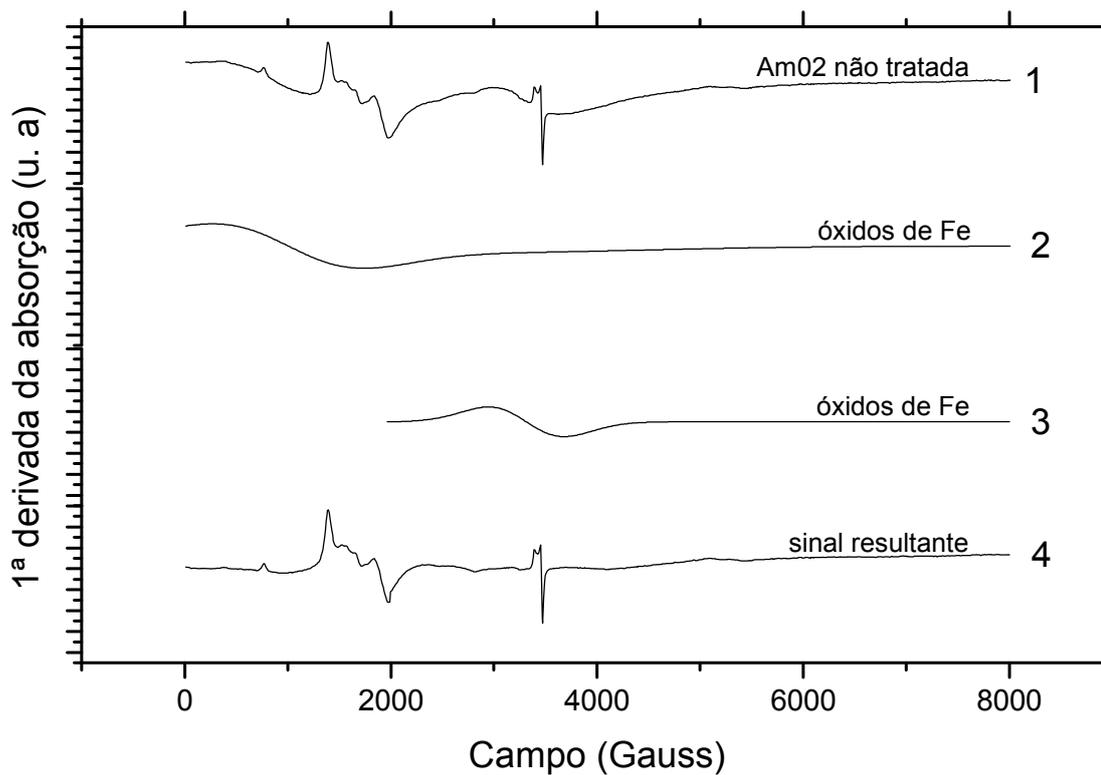


Figura III.17 – Decomposição espectral amostra AmO₂ não tratada.

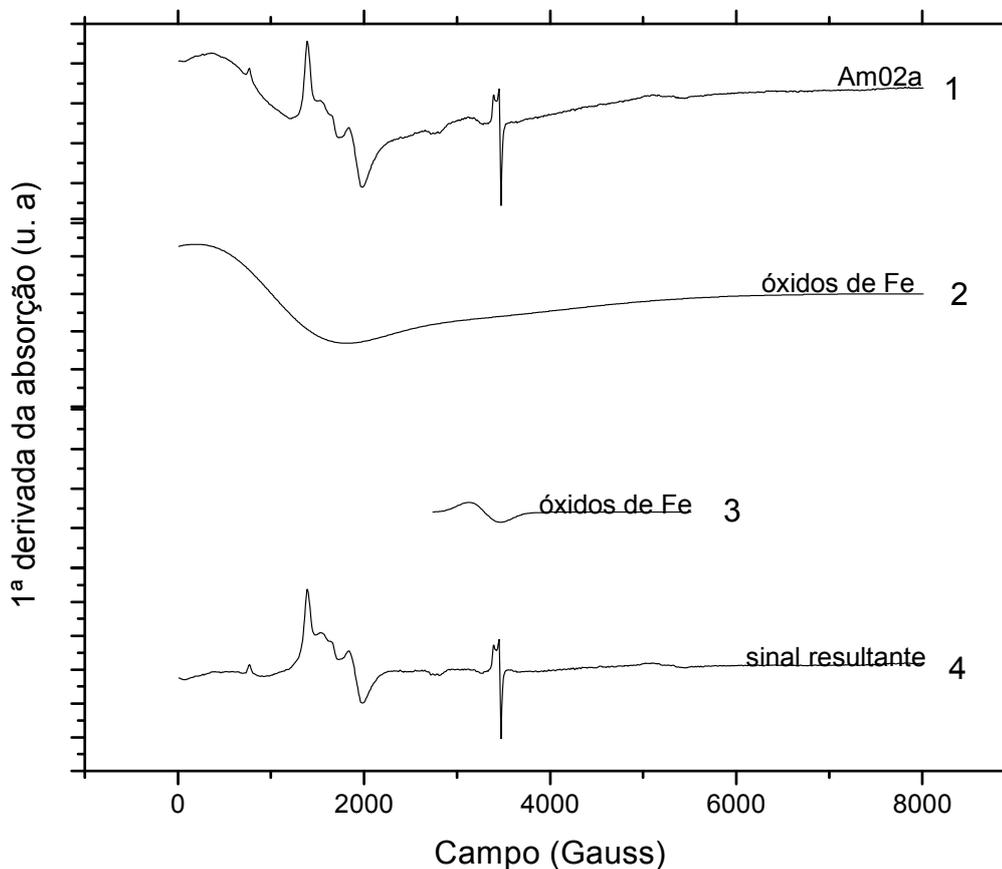


Figura III.18 – Decomposição espectral AmO₂a.

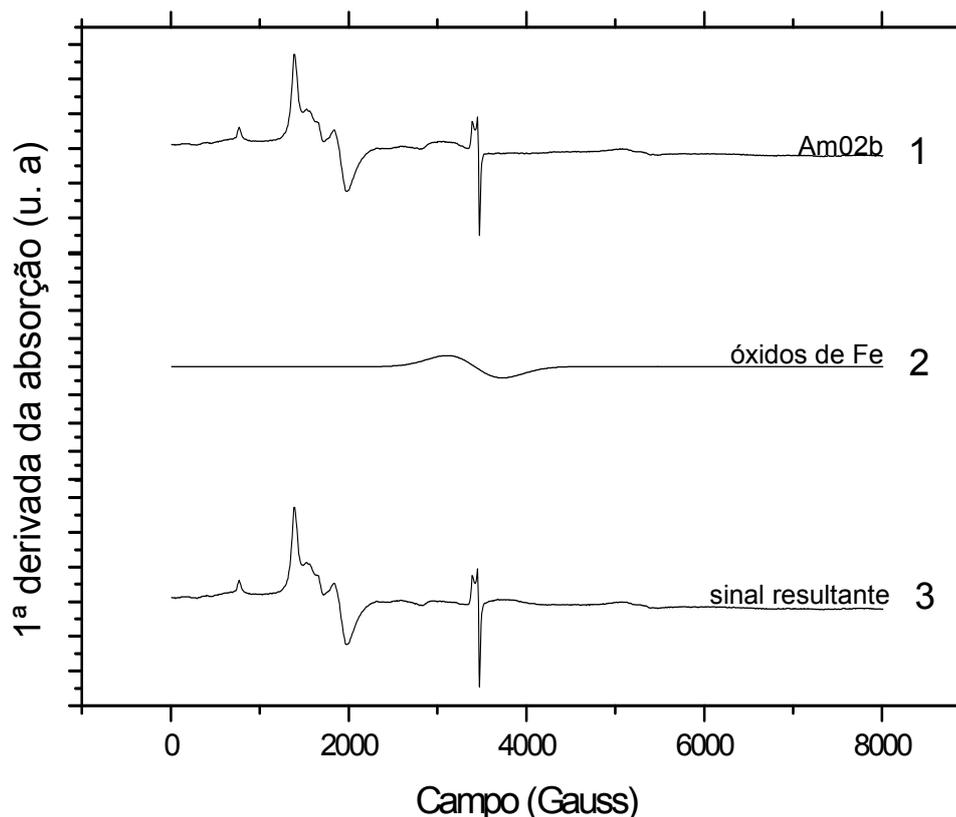


Figura III.19 – Decomposição espectral Am02b.

Os resultados da decomposição confirmam a similaridade entre os sinais de RPE das amostras estudadas. Verifica-se que os espectros experimentais, isto é, os espectros indicados com (1), são compostos de sinais associados a ferro estrutural, defeitos induzidos por radiação (DIR), óxidos e/ou óxi-hidróxidos de Fe, indicados por (2) e (3) nas Figuras III.17 e III.18 e por (2) em III.19. Os sinais resultantes, indicados por (3) na Figura III.19 e por (4) nas Figuras III.17 e III.18, representam o espectro experimental após subtração das componentes relativas a óxidos, isto é, simbolizam a remoção destas impurezas pelo processo de beneficiamento. Nesta situação, somente dois sinais são observados: ferro estrutural e DIR.

Na Tabela III.6 são mostradas as intensidades dos sinais identificados a partir da decomposição espectral. Os resultados indicam que o processo de beneficiamento, principalmente a etapa de separação magnética, desempenha um papel importante na remoção das impurezas de Fe. Todas as amostras submetidas à separação magnética (Am01b, Am02b, Am03b e Am04b) exibem uma redução na intensidade do sinal associado aos óxidos de Fe, em decorrência da remoção destas impurezas, refletindo um aumento na intensidade do sinal atribuído ao Fe estrutural. Tal remoção representou uma redução de 87,69%, 81,66%, 65,44 e 15,93% nos

teores de óxidos das amostras Am01, Am02, Am03 e Am04 não tratadas, respectivamente. Dentre estas, a amostra Am04 não tratada apresentou menor redução, entretanto, deve ser levado em conta que seu teor de óxido inicial era menor que o das outras amostras. A partir destes resultados observa-se que os processos de beneficiamento não têm efeito sobre o Fe estrutural, embora sejam efetivos na remoção dos óxidos. As intensidades associadas ao sinal DIR para as amostras separadas magneticamente sugerem que estas são similares em termos de defeitos estruturais pontuais.

Tabela III.6 – Intensidade sinal RPE

Amostra	Sinal RPE (%) [*]		
	Fe ³⁺ estrutural	DIR	Óxidos de Fe
Am01 não tratada	2,22	0,11	97,68
Am01a	1,49	0,44	98,07
Am01b	73,04	16,97	9,99
Am02 não tratada	8,57	2,37	89,07
Am02a	8,44	1,65	89,81
Am02b	75,95	16,63	7,41
Am03 não tratada	20,63	3,05	76,31
Am03a	36,61	5,22	58,17
Am03b	71,48	17,65	10,87
Am04 não tratada	50,69	10,32	38,98
Am04a	63,21	12,62	24,17
Am04b	63,52	13,43	23,05

* incerteza=± 7%

III.5.2 Simulação dos espectros de EPR na região < 2000 G

O hamiltoniano que descreve a interação entre o íon Fe³⁺ na estrutura da caulinita e o campo cristalino, em presença de campo magnético externo, é descrito no Apêndice B (seção B.2.2). A diagonalização deste operador, ou seja, a simulação deste sistema foi realizada conforme descrito no capítulo II (seção II.3.5.2). Na Figura III.20 pode ser visto o resultado desta simulação e o espectro experimental da amostra Am01b.

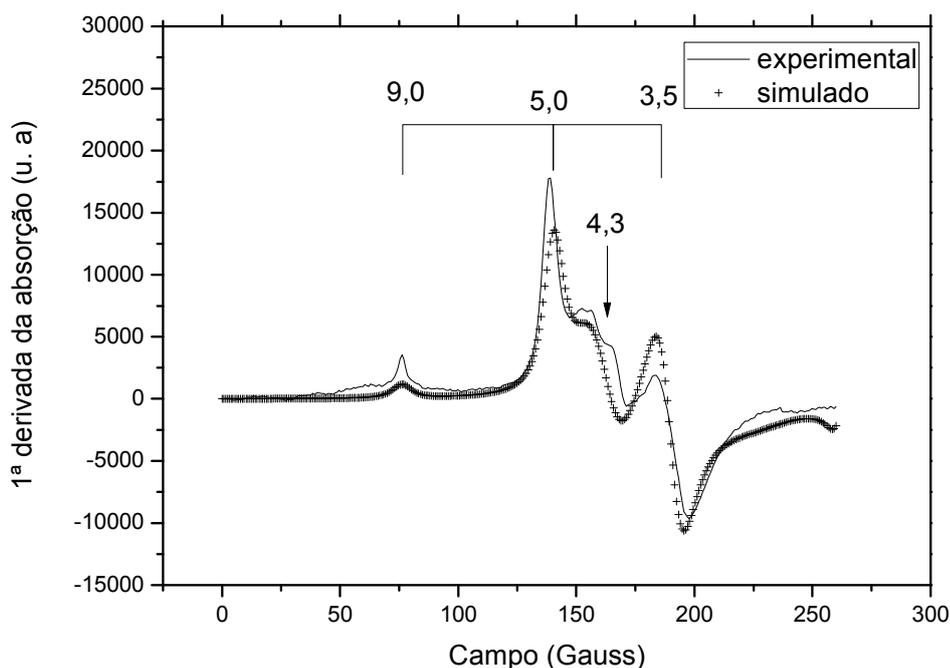


Figura III.20 – Espectros experimental e simulado do sinal atribuído ao Fe³⁺ estrutural da amostra Am01b.

A simulação indica que as transições observadas para este Fe³⁺ são entre os níveis 1 e 2 ($| -5/2 \rangle \rightarrow | -3/2 \rangle$) e entre os níveis 3 e 4 ($| -1/2 \rangle \rightarrow | +1/2 \rangle$) dos doublets de Kramer (Apêndice B, seção B.2.2). O sinal anisotrópico ($g \sim 9,0, 5,0$ e $3,5$) surge da dependência angular da transição entre os níveis 3 e 4. Entretanto, dado que a simulação não foi feita considerando a amostra como um monocristal, esta dependência angular não pode ser acessada (LOMBARDI *et al.*, 2002; MORIN e BONNIN, 1999).

O sinal Fe_(I) ($g \sim 4,3$) tem sido correlacionado ao grau de ordem estrutural da caulinita, fato consistente com medidas de RPE de halloysitas uma das estruturas mais desordenadas dentre as variedades polimorfas da caulinita, que exibem apenas o sinal relacionado ao sítio Fe_(I). Entretanto, nenhum modelo estrutural satisfatório tem sido proposto para este sítio. (BALAN *et al.*, 1999; DELINEAU *et al.*, 1994; GAITE *et al.*, 1997; MESTDAGH *et al.*, 1980; KOMUSINSKI *et al.*, 1981).

Tendo em vista a falta de um modelo adequado para o sinal Fe_(I), somente os parâmetros de estrutura fina atribuídos ao Fe³⁺ no sítio Fe_(II) serão apresentados (Tabela III.7).

Tabela III.7 – Constantes de estrutura fina para o íon Fe^{3+} (sítio $\text{Fe}_{(\text{II})}$) na estrutura da caulinita

Constantes de estrutura fina (cm^{-1})	
B_2^0	0,12
B_2^2	0,07
$\lambda (= B_2^2 \setminus 3B_2^0)$	0,20

A simulação confirma a presença de Fe^{3+} substituído isomorficamente na estrutura da caulinita em sítio octaédrico axialmente distorcido ($\lambda = 0,20$). Os resultados obtidos estão em concordância com os reportados em trabalhos anteriores (GAITE *et al.*, 1997; MORIN e BONNIN, 1999).

III.6 Espectroscopia Mössbauer

Um espectro Mössbauer típico das amostras de caulim em estudo é mostrado na Figura III.21. O espectro foi obtido à temperatura ambiente (TA) e, devido ao baixo teor de Fe das amostras (< 1%), o tempo de contagem foi de trinta dias.

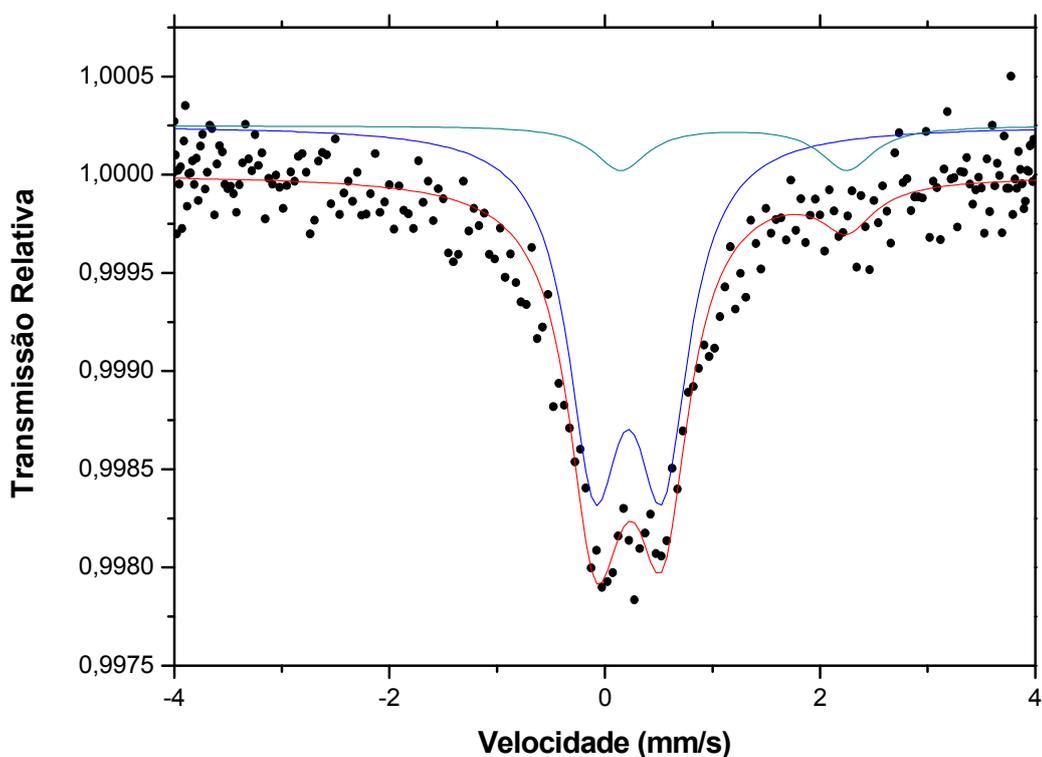


Figura III.21 – Espectro Mössbauer ^{57}Fe (TA) típico do caulim em estudo: amostra Am02 não tratada.

À temperatura ambiente, o espectro foi ajustado com dois dubletos quadrupolares associados aos íons Fe^{3+} e Fe^{2+} , ambos em coordenação octaédrica. O dubleto de Fe^{3+} pode ser atribuído ao íon Fe^{3+} na estrutura do caulim ou ainda a óxidos e/ou óxi-hidróxidos de Fe em estado para ou superparamagnético. Já o dubleto associado ao íon Fe^{2+} , pode ser atribuído ao Fe^{2+} estrutural de silicatos ou ainda substituindo isomorficamente o sítio octaédrico da caulinita. Os parâmetros hiperfinos correspondentes encontram-se na Tabela III.8.

Tabela III.8 – Parâmetros hiperfinos de um espectro típico do caulim em estudo medido à temperatura ambiente (TA): amostra Am02 não tratada. δ = deslocamento isomérico relativo ao $\alpha\text{Fe} \pm 0,06$ mm/s; Δ = desdobramento quadrupolar $\pm 0,03$ mm/s, Γ = largura de linha a meia altura $\pm 0,03$ mm/s; A = área relativa (%) $\pm 2\%$.

Espécie	Parâmetros hiperfinos	
Fe^{3+}	Γ (mm/s)	0,60*
	A (%)	87,82
	δ (mm/s)	0,33
	Δ (mm/s)	0,63
Fe^{2+}	Γ (mm/s)	0,60*
	A (%)	12,18
	δ (mm/s)	1,31
	Δ (mm/s)	2,10

* mantido fixo durante o refinamento

De acordo com as análises químicas por FRX (seção III.3) o caulim em estudo possui teor de Fe < 1%; isto dificulta tanto a obtenção de espectros Mössbauer de alta qualidade quanto a análise e interpretação dos resultados. Desta forma, com o objetivo de obter mais informações sobre a natureza das impurezas de Fe, a fração magnética dos caulins em estudo também foi analisada por espectroscopia Mössbauer. Tendo em vista que tal fração é enriquecida no teor de Fe, espectros de melhor qualidade são obtidos e, portanto, a identificação de fases minoritárias torna-se possível. Os espectros Mössbauer das frações magnéticas, temperatura ambiente (TA) e 80 K, são mostrados nas Figuras III.22 – III.25. Os parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste de cada espectro são apresentados Tabela III.9.

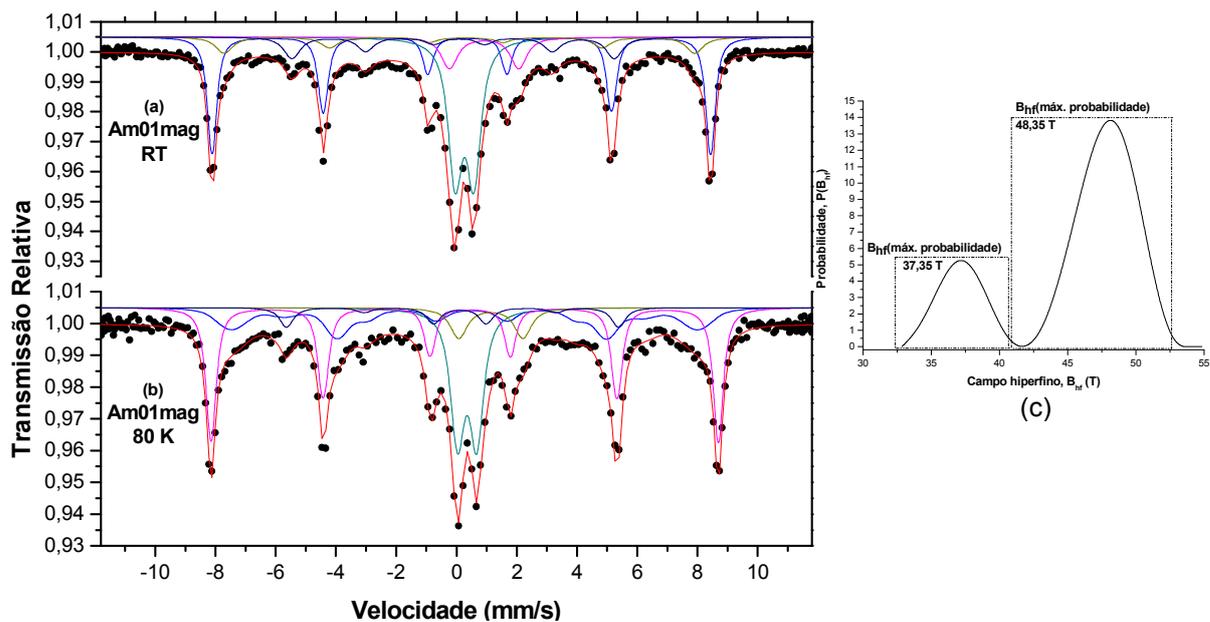


Figura III.22 – Espectros Mössbauer da fração magnética Am01mag: (a) temperatura ambiente (TA), (b) 80 K, (c) distribuição de campo hiperfino do espectro (b).

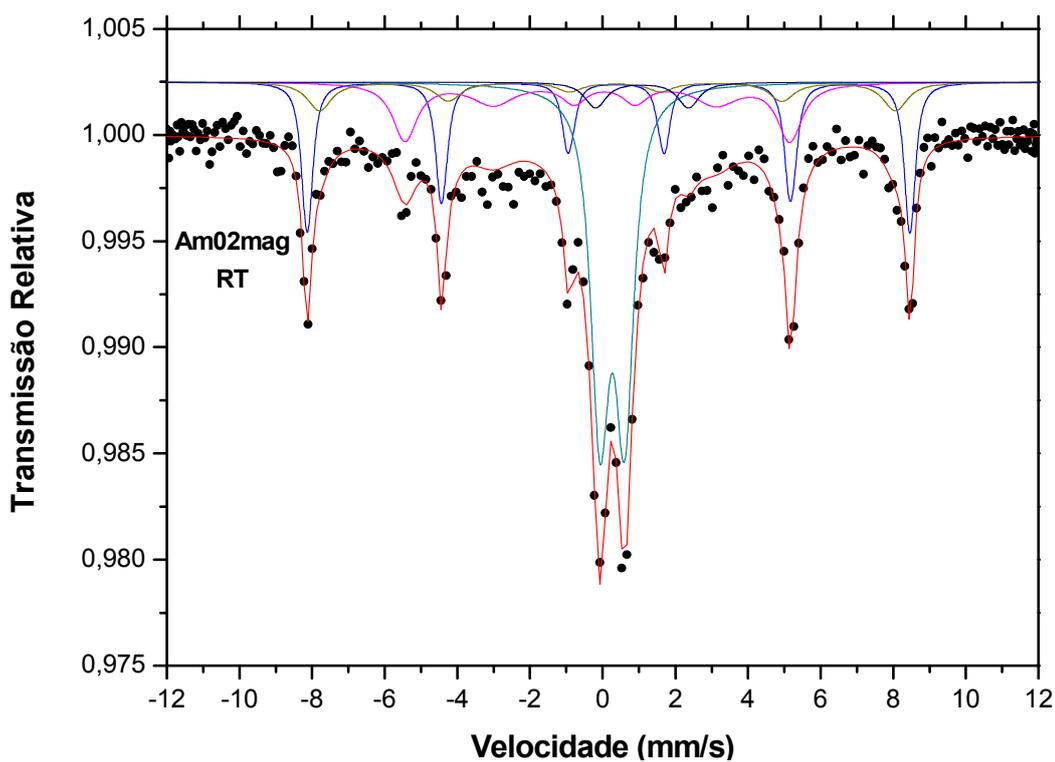


Figura III.23 – Espectros Mössbauer, temperatura ambiente (TA), da fração magnética Am02mag.

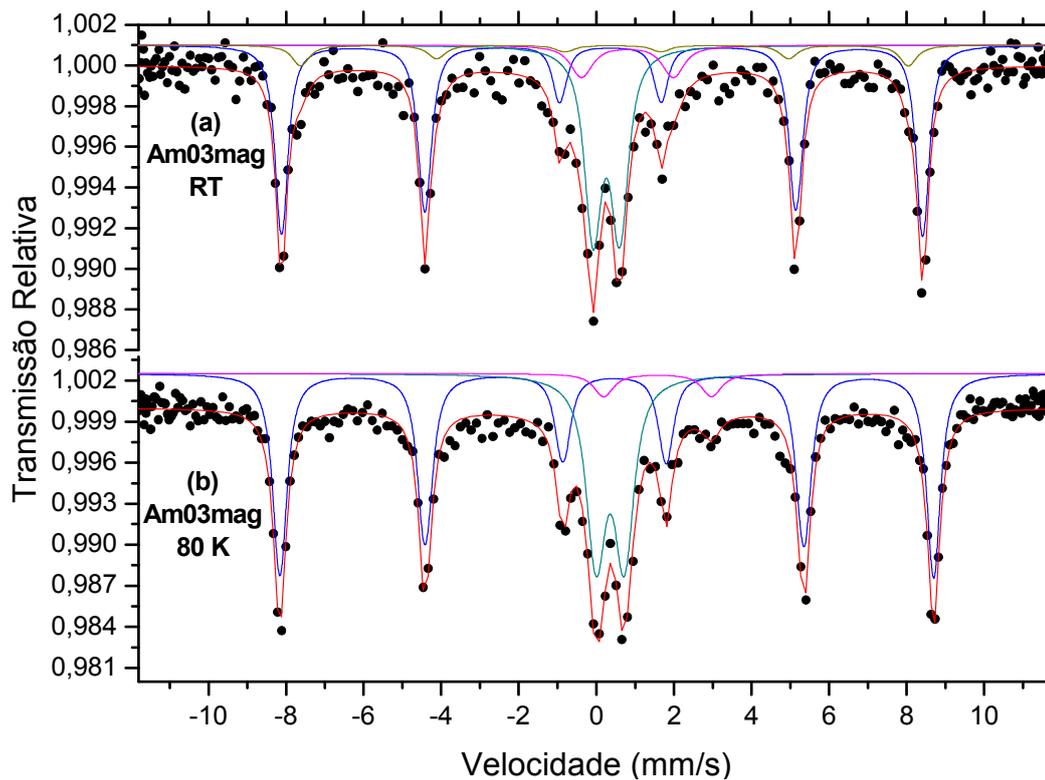


Figura III.24 – Espectros Mössbauer da fração magnética Am03mag: (a) temperatura ambiente (TA), (b) 80 K.

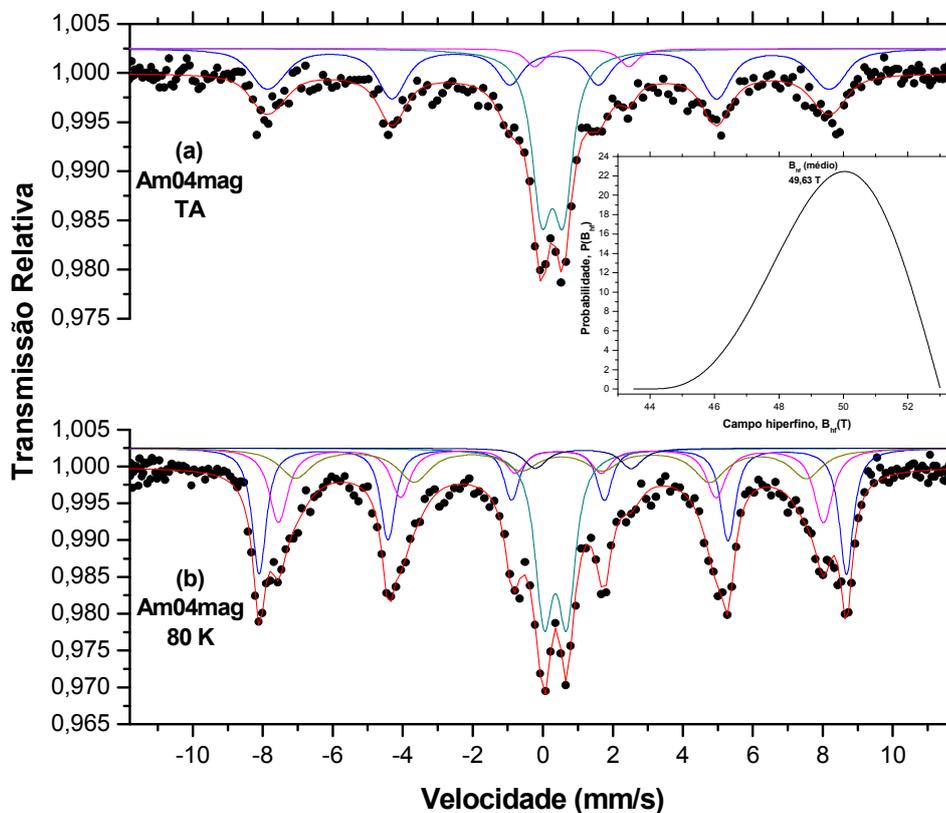


Figura III.25 – Espectros Mössbauer da fração magnética Am04mag: (a) temperatura ambiente (TA), (b) 80 K.

Tabela III.9 – Parâmetros hiperfinos dos espectros medidos à temperatura ambiente (TA) e 80 K (exceto amostra Am02mag) das frações magnéticas do caulim estudado. δ = deslocamento isomérico relativo ao $\alpha\text{Fe} \pm 0,06$ mm/s; Δ = desdobramento quadrupolar $\pm 0,03$ mm/s, B_{hf} = campo hiperfino $\pm 0,6$ T; Γ = largura de linha a meia altura $\pm 0,03$ mm/s; A = área relativa (%) $\pm 2\%$.

		Am01 mag		Am02 mag		Am03 mag		Am04 mag	
		TA	80 K	TA	80 K	TA	80 K	TA	80 K
Fe³⁺	Γ (mm/s)	0,48	0,48	0,54	-	0,45	0,52	0,60	0,54
	A (%)	32,28	23,55	41,03	-	31,32	32,61	43,08	21,86
	δ (mm/s)	0,38	0,46	0,38	-	0,37	0,47	0,38	0,47
	Δ (mm/s)	0,62	0,64	0,68	-	0,69	0,73	0,62	0,65
Fe²⁺	Γ (mm/s)	0,58	0,62	0,65*	-	0,62	0,54	0,55	0,70
	A (%)	8,73	6,92	3,75	-	7,16	4,26	4,82	3,53
	δ (mm/s)	1,03	1,25	1,20	-	0,91	1,69	1,22	1,27
	Δ (mm/s)	2,30	2,13	2,57	-	2,37	2,78	2,70	2,74
Hematita 1	Γ (mm/s)	0,31	0,36	0,30	-	0,34	0,38	-	0,44
	A (%)	37,18	38,04	25,85	-	54,33	63,13	-	30,71
	δ (mm/s)	0,37	0,47	0,38	-	0,36	0,48	-	0,47
	Δ (mm/s)	-0,20	-0,18	-0,21	-	-0,21	-0,20	-	-0,15
	B_{hf} (T)	51,3	52,2	51,5	-	51,3	52,3	-	52,2
Hematita 2	Γ (mm/s)	0,64	-	0,77	-	0,46	-	-	-
	A (%)	9,68	-	9,63	-	6,87	-	-	-
	δ (mm/s)	0,31	-	0,34	-	0,41	-	-	-
	Δ (mm/s)	-0,21	-	-0,21*	-	-0,20*	-	-	-
	B_{hf} (T)	48,5	-	49,2	-	48,6	-	-	-
Goethita 1	Γ (mm/s)	0,60	0,49*	0,77	-	-	-	-	0,61
	A (%)	12,14	7,37	19,73	-	-	-	-	22,44
	δ (mm/s)	0,10	0,09	0,07	-	-	-	-	0,45
	Δ (mm/s)	-0,20	-0,24	-0,21*	-	-	-	-	-0,21
	B_{hf} (T)	33,2	34,2	32,9	-	-	-	-	48,3
Goethita 2	Γ (mm/s)	-	-	-	-	-	-	-	1,08
	A (%)	-	-	-	-	-	-	-	21,46
	δ (mm/s)	-	-	-	-	-	-	-	0,50
	Δ (mm/s)	-	-	-	-	-	-	-	-0,31
	B_{hf} (T)	-	-	-	-	-	-	-	45,3
Distribuição Campo hiperfino	Γ (mm/s)	-	0,65	-	-	-	-	0,80	-
	A (%)	-	24,71	-	-	-	-	52,10	-
	δ (mm/s)	-	0,50	-	-	-	-	0,36	-
	Δ (mm/s)	-	-0,25	-	-	-	-	-0,16	-
	B_{hf} (T)	-	37,4 [†] 48,4 [†]	-	-	-	-	49,6 [‡]	-

[†]: campo hiperfino no ponto de máx. probabilidade

[‡]: campo hiperfino médio

* mantido fixo durante o refinamento

O espectro (TA) da amostra Am01mag (Figura III.22a) foi ajustado com cinco componentes: dois dubletos paramagnéticos e três sextetos magnéticos. O primeiro dubleto, característico do íon Fe^{3+} em coordenação octaédrica ($\delta\text{Fe} = 0,38 \text{ mm/s}$, $\Delta = 0,62 \text{ mm/s}$), pode ser devido ao Fe^{3+} como impureza substitucional na estrutura da caulinita e/ou óxidos (óxi-hidróxidos) de Fe em estado para ou superparamagnético. Já o segundo dubleto, característico de Fe^{2+} em coordenação octaédrica ($\delta\text{Fe} = 1,03 \text{ mm/s}$, $\Delta = 2,30 \text{ mm/s}$), provavelmente resulta de Fe^{2+} em silicatos ou até mesmo na estrutura da caulinita. Duas componentes magnéticas, $B_{\text{hf}} = 51,3 \text{ T}$ e $48,5 \text{ T}$, foram atribuídas à hematita. Contudo, a componente com $B_{\text{hf}} = 48,5 \text{ T}$ pode corresponder a uma hematita cujos efeitos morfológicos (tamanho de partícula e/ou cristalinidade) e/ou substituição isomórfica do Fe^{3+} por outros cátions provocaram a redução observada no valor deste campo. A terceira componente magnética ($B_{\text{hf}} = 33,2 \text{ T}$) pode ser atribuída a uma goethita que, assim como a hematita, teve o campo hiperfino reduzido devido a efeitos morfológicos e/ou substituição isomórfica do Fe^{3+} ; considerando que em sua forma mais ideal este óxido apresentaria $B_{\text{hf}} = 38,1 \text{ T}$ (DE GRAVE *et al.*, 2002; VANDENBERGHE *et al.*, 1990).

Nos espectros a 80 K da amostra Am01mag as áreas do dubleto de Fe^{3+} e do sexteto associado à goethita decrescem de 32,28% para 23,55% e de 12,14% para 7,37%, respectivamente, quando comparadas com as áreas medidas a TA. Somente um único tipo de hematita foi identificado ($B_{\text{hf}} = 52,2 \text{ T}$), entretanto, uma distribuição de campo hiperfino foi incluída. Esta distribuição, com área de 24,71%, exibe máximos em 37,4 T e 48,4 T e, portanto, representa duas populações distintas. A primeira população (máximo em 37,4 T) pode representar a mistura entre uma fração da goethita identificada à temperatura ambiente e parte do dubleto de Fe^{3+} , superparamagnético a TA e bloqueado magneticamente a 80 K; fato coerente com o decréscimo das áreas obtidas a TA destas duas espécies. Já a segunda (máximo em 48,4 T), pode ser atribuída ao segundo tipo de hematita ($B_{\text{hf}} = 48,5 \text{ T}$) identificada no espectro medido a TA.

Deve-se ressaltar que a temperatura ambiente, o óxido hematita é fracamente ferromagnético. Todavia, quando $T < T_M$ ($\sim 260 \text{ K}$), sendo T_M conhecida como temperatura de transição Morin, este óxido torna-se antiferromagnético. Nesta condição ($T < T_M$), a hematita é caracterizada por um desdobramento quadrupolar (Δ)

positivo. Assim, dado que no espectro a 80 K da amostra Am01mag a hematita não é caracterizada por $\Delta > 0$, é possível que esta transição tenha se deslocado para valores abaixo de 80 K ou simplesmente tenha sido suprimida. Portanto, isto confirma a hipótese de efeitos morfológicos e substituição isomórfica do Fe^{3+} por outros cátions na hematita, pois estes fatores provocam a redução de T_M ou total supressão desta transição (DE GRAVE *et al.*, 1982 e 2002).

O espectro a TA da amostra Am02mag (Figura III.23) é muito similar ao da Am01mag. O ajuste também foi realizado com cinco componentes: dupletos de Fe^{3+} ($\delta\text{Fe} = 0,38$ mm/s, $\Delta = 0,68$ mm/s) e Fe^{2+} ($\delta\text{Fe} = 1,20$ mm/s, $\Delta = 2,57$ mm/s) em coordenação octaédrica, interpretados conforme o descrito para a amostra Am01mag, e três sextetos magnéticos. As componentes com $B_{\text{hf}} = 51,5$ T e 49,2 T foram associadas à hematita, sendo a terceira componente ($B_{\text{hf}} = 32,9$ T) característica de goethita. Assim como na amostra Am01mag, estes óxidos têm seu campo hiperfino reduzido em virtude de efeitos morfológicos e/ou substituição isomórfica do Fe^{3+} . Nesta amostra não foi realizada medida a 80 K.

No caso da amostra Am03mag (Figura III.24), o espectro a TA foi ajustado com quatro componentes. Dois dupletos, similares aos descritos anteriormente, um associado ao Fe^{3+} ($\delta\text{Fe} = 0,37$ mm/s, $\Delta = 0,69$ mm/s) e outro ao Fe^{2+} ($\delta\text{Fe} = 0,91$ mm/s, $\Delta = 2,37$ mm/s). Além disso, foram detectadas duas componentes magnéticas ($B_{\text{hf}} = 51,3$ T e 48,6 T) atribuídas a dois tipos de hematita, similarmente ao descrito anteriormente. Na medida a 80 K, foi incluída somente uma componente magnética ($B_{\text{hf}} = 52,3$ T), identificada como hematita, com área relativa $A = 63,13\%$ e pode representar a mistura das componentes magnéticas (área total 61,20 %) descritas no espectro obtido a TA. Vale destacar que não foi verificado o ordenamento magnético do duplete associado ao Fe^{3+} , sendo a variação entre as áreas medidas a TA e 80 K considerada dentro do erro experimental.

À temperatura ambiente, o espectro da amostra Am04mag (Figura III.25) revela a presença de um duplete característico de Fe^{3+} ($\delta\text{Fe} = 0,38$ mm/s, $\Delta = 0,62$ mm/s) e outro associado ao Fe^{2+} ($\delta\text{Fe} = 1,22$ mm/s, $\Delta = 2,70$ mm/s), assim como descrito anteriormente. Neste ajuste incluiu-se uma componente magnética ajustada com uma distribuição de campo hiperfino com $\langle B_{\text{hf}} \rangle = 49,6$ T. A 80 K, a área do duplete de Fe^{3+} de 43,08% para 21,86%, efeito atribuído ao superparamagnetismo, e a área total da contribuição magnética passa de 52,10% (TA) para 74,61% (80 K).

Nesta análise, três componentes magnéticas foram incluídas: uma identificada como hematita ($B_{hf} = 52,0$ T) e duas atribuídas à goethita ($B_{hf} = 48,3$ T e $45,3$ T). Tendo em vista que uma das componentes atribuídas à goethita pode estar associada à fração do dubleto de Fe^{3+} bloqueado magneticamente a 80 K, a mistura da segunda componente com a hematita pode representar a distribuição de campos hiperfinos descrita no espectro obtido a TA.

Supondo que a 80 K todo efeito devido ao superparamagnetismo tenha sido eliminado, a fração remanescente do dubleto Fe^{3+} pode ser atribuída ao ferro como impureza substitucional na estrutura da caulinita. Todavia, medidas a 4,2 K devem ser realizadas para a confirmação desta hipótese.

A análise dos espectros revela que, além do Fe como impureza substitucional, a hematita e a goethita são os principais contaminantes da fração caulínica. Os parâmetros hiperfinos apontam a diversidade morfológica destas espécies, fato relacionado às condições ambientais durante a formação destes óxidos (CORNELL e SCHWERTMANN, 1996).

Em contraste com a espectroscopia Mössbauer, a goethita não foi identificada por DRX (seção III.4), possivelmente, devido à baixa cristalinidade e/ou teor inferior ao limite de detecção da técnica.

Os resultados obtidos estão em concordância com trabalhos anteriores que confirmam a substituição isomórfica do íon Fe^{3+} na estrutura da caulinita e a presença de hematita e goethita como impurezas associadas à fração caulínica (MUSSEL, 2008; MURAD, 1991; SILVA, 2009; SCORZELLI, 2008).

CAPÍTULO IV

CONCLUSÃO

Os resultados das medidas do índice de alvura (IA, %ISO) realizadas no caulim bruto da região do Rio Capim estão na faixa 79,23 – 86,03%, sugerindo que o minério seja caracterizado por um baixo teor de impurezas com conteúdo de Fe. Após os processos de beneficiamento, verificou-se que as amostras submetidas à etapa de separação magnética apresentaram maior rendimento em termos de ganho de alvura, na faixa 2,82 – 5,50%.

As imagens da fração não-magnética obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) exibem a caulinita como constituinte principal, com morfologia (pseudo) hexagonal e ocorrendo na forma de pilhas (*booklets*) isoladas ou aglomeradas. Associados a este mineral foram observados cristais de quartzo que, provavelmente, ainda estão presentes em virtude de sua granulometria fina (< 44 µm), o que dificulta a remoção durante as etapas do beneficiamento. Já na fração magnética, além da caulinita, as imagens obtidas exibiram grãos cujas composições químicas (determinadas por EDS) indicam tratar-se de óxidos de Fe (provavelmente hematita) e minerais ricos em Fe-Ti. Possivelmente, a presença de caulinita nesta fração é consequência da existência de óxidos de Fe recobrando os *booklets* ou presos entre suas lamelas – nesta fração foi identificado um grão de forma não definida cuja composição química indica tratar-se de um aglomerado de *booklets* recoberto com minerais ricos em Fe-Ti.

As análises químicas por fluorescência de raios-X (FRX) das amostras estudadas indicam a caulinita como fração dominante e sugerem que, sob o ponto de vista químico, existe homogeneidade na fração < 44 µm proveniente dos diferentes estratos do depósito. Estes resultados, compatíveis com as análises realizadas por MEV/EDS, indicam um teor de TiO₂ (<1%) que pode ser atribuído à presença de anatásio e/ou rutilo/ilmenita. Além disso, pequenas quantidades de P₂O₅, CaO, MgO, Na₂O e K₂O foram detectadas, entretanto, a soma destas contribuições está abaixo de 0,44%. É importante destacar que os teores de CaO, MgO, Na₂O e K₂O podem corresponder à muscovita/illita. O percentual de perda ao fogo (P.F.) variou no intervalo 13,50 – 14,24%, valores característicos da caulinita e, portanto, confirmando este mineral como fase majoritária. O teor de Fe (< 1%) de todas as amostras é compatível com os elevados IA obtidos. Entretanto, o teor de Fe

remanescente nas amostras alvejadas ou submetidas à separação magnética indica que o processo de beneficiamento não é capaz de remover o Fe detectado nas amostras não-tratadas.

Em concordância com as análises químicas, as análises qualitativas de fases por difração de raios-X (DRX) indicam que a caulinita é a fase dominante em todas as amostras. Embora a análise química tenha detectado TiO_2 , com a DRX não foi possível identificar o mineral anatásio por causa da dificuldade em se observar o pico mais intenso ($25,25^\circ 2\theta$) desta fase, que é quase sobreposto ao pico ($24,77^\circ 2\theta$) característico da caulinita. Os minerais ilmenita e rutilo também não foram identificados, provavelmente porque se encontram em teor $< 3\%$, considerando que o limite de detecção da técnica normalmente está na faixa de 3 – 5%. Também não foram observados picos associados aos óxidos e/ou oxi-hidróxidos de Fe, o que pode estar relacionado à baixa cristalinidade destas impurezas e/ou ao limite de detecção da técnica de DRX. O estudo da fração magnética por DRX permitiu a identificação de fases que porventura foram mascaradas pelas reflexões da caulinita (a fase dominante). Assim, nestas frações foram identificados os minerais caulinita, muscovita e hematita, entretanto, o quartzo e um óxido de FeTi (possivelmente ilmenita) foram encontrados somente na amostra Am01mag. Deve ser lembrado que a variabilidade na intensidade das reflexões entre as diversas amostras, causada pela orientação preferencial da caulinita, dificulta a identificação de fases. Estes resultados são compatíveis com as observações feitas no MEV e com as análises químicas por FRX.

Os índices Hinckley (IH) de cristalinidade determinados a partir das medidas de DRX encontraram-se na faixa 1,06 – 1,16 e caracterizam o elevado grau de ordenamento estrutural das amostras. Dado que um elevado IH está associado a um baixo teor de Fe, os resultados obtidos estão em concordância com as análises químicas obtidas por FRX.

Os experimentos de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), realizados à temperatura ambiente, permitiram a identificação de três tipos de sinais. O primeiro, um sinal (estreito) de simetria axial com $g_{//} = 2,05$ e $g_{\perp} = 2,01$, decorrente de defeitos na estrutura cristalina causados por radiação ionizante e/ou defeitos pontuais produzidos durante o processo de cristalização. O segundo sinal (com largura de linha $\Delta H_{pp} > 1000$ G) é atribuído à presença de óxidos e/ou óxi-hidróxidos de Fe em estado superparamagnético, quando centrado em $g \sim 2$, ou associado à

magnetita e/ou ilmenita, quando centrado em $g \sim 9$. É interessante notar que as amostras submetidas à etapa de separação magnética (Am01b, Am02b, Am03b e Am04b) não exibem os alargamentos característicos dos óxidos, indicando que o Fe removido estaria na forma de grãos individuais e/ou recobrando a superfície da caulinita. Já o terceiro sinal está associado ao íon Fe^{3+} em dois sítios distintos na estrutura da caulinita ($\text{Fe}_{(I)}$ e $\text{Fe}_{(II)}$). O sítio $\text{Fe}_{(I)}$ é caracterizado por um sinal isotrópico centrado em $g \sim 4,3$. Entretanto, o sítio $\text{Fe}_{(II)}$ é representado por um sinal anisotrópico com ressonâncias em $g_1 \sim 9,0$, $g_2 \sim 5,0$ e $g_3 \sim 3,5$. Com o auxílio da simulação do sinal atribuído ao Fe^{3+} estrutural, confirmou-se a substituição isomórfica deste íon na estrutura da caulinita em um sítio octaédrico axialmente distorcido – isto é, com parâmetro de rombicidade $\lambda = 0,20$. Vale destacar que tal parâmetro somente foi determinado para o caso do íon Fe^{3+} ocupando o sítio $\text{Fe}_{(II)}$, dado que a falta de um modelo estrutural satisfatório dificulta a simulação do sinal associado ao sítio $\text{Fe}_{(I)}$.

As intensidades dos sinais identificados nos espectros de RPE indicaram que o processo de beneficiamento, principalmente a etapa de separação magnética, desempenha um papel importante na remoção das impurezas de Fe. Tal remoção representou uma redução de 89,77%, 91,98%, 85,76% e 40,86% nos teores de óxidos das amostras Am01, Am02, Am03 e Am04 não tratadas, respectivamente. Entretanto, foi verificado que o sinal associado ao Fe^{3+} estrutural não é afetado pelo beneficiamento. Portanto, estes resultados indicam que a RPE, além de ser uma técnica importante para o estudo da natureza das impurezas de Fe, é fundamental no monitoramento de tais impurezas ao longo do processo de beneficiamento - em contraste com a técnica de FRX, que não é capaz de distinguir entre o Fe estrutural e o associado a outras fases, além de não possuir resolução suficiente para monitorar as pequenas variações no teor de Fe ao longo do processo de beneficiamento.

O espectro Mössbauer típico das amostras de caulim em estudo foi caracterizado por dois dubletos quadrupolares associados aos íons Fe^{3+} ($\delta\text{Fe} = 0,33$ mm/s, $\Delta = 0,63$ mm/s) e Fe^{2+} ($\delta\text{Fe} = 1,31$ mm/s, $\Delta = 2,10$ mm/s), ambos em coordenação octaédrica. O dubleto de Fe^{3+} pode ser atribuído ao íon Fe^{3+} na estrutura do caulim ou ainda a óxidos e/ou óxi-hidróxidos de Fe em estado para ou superparamagnético. Já o dubleto associado ao íon Fe^{2+} , pode ser atribuído ao Fe^{2+} estrutural de silicatos ou ainda substituindo isomorficamente o sítio octaédrico da

caulinita. É importante destacar que o baixo teor de Fe das amostras impede a obtenção de espectros de alta qualidade, o que dificulta a identificação de outras componentes. Todavia, o estudo Mössbauer das frações magnéticas (enriquecidas no teor de Fe) permitiu a identificação de goethita e hematita como os principais contaminantes da fração caulínica. Em contraste com este resultado, a goethita não foi identificada por DRX, possivelmente, devido à baixa cristalinidade e/ou teor inferior ao limite de detecção da técnica.

As elevadas alvura e cristalinidade associadas ao baixo teor de Fe das amostras sugerem que este caulim pode ser utilizado, principalmente, como revestimento de papéis. Neste estudo, os resultados obtidos com os índices de alvura, MEV/EDS, FRX, DRX, RPE e Mössbauer, trouxeram valiosas informações acerca da natureza das impurezas de Fe e da eficiência do processo de beneficiamento, sugerindo que esta rotina de análises pode contribuir para um melhor aproveitamento das jazidas brasileiras.

REFERÊNCIAS

Referências

- ANGEL, B. R. *et al.* (1974). "Electron-spin resonance studies of doped synthetic kaolinite 1". Clay Minerals **10**(4): 247-255.
- ANGEL, B. R. e VINCENT, W. E. J. (1978). "Electron-spin resonance studies of iron-oxides associated with surface of kaolins". Clays and Clay Minerals **26**(4): 263-272.
- APARICIO, P. e GALAN, E. (1999). "Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements". Clays and Clay Minerals **47**(1): 12-27.
- BALAN, E. *et al.* (1999). "Structural Fe³⁺ in natural kaolinites: New insights from electron paramagnetic resonance spectra fitting at X and Q-band frequencies". Clays and Clay Minerals **47**(5): 605-616.
- BALAN, E. *et al.* (2000). "Quantitative measurement of paramagnetic Fe³⁺ in kaolinite". Clays and Clay Minerals **48**(4): 439-445.
- BERGMANN, J. e KLEEBERG, R. (1998). "Rietveld analysis of disordered silicates". Materials Science Fórum **278-2**: 300 - 305.
- BERTIN, E. P. (1970). Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis. New York: Plenum Press.
- BOOKIN, A. S. *et al.* (1989). "Stacking-faults in kaolin-group minerals in the light of real structural features". Clays and Clay Minerals **37**(4): 297-307.
- BORCH, J. (2001). "Optical and appearance properties". In: Handbook of Physical Testing of Paper. New York, Marcel Dekker: 95 - 148.
- BRAND, R. A. (1994). "Normos-90: Mössbauer Fitting Package User's Guide".
- BRINDLEY, G. W. *et al.* (1986). "Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites". Clays and Clay Minerals **34**(3): 239-249.
- CARBONE, C. *et al.* (2005). "Natural Fe-oxide and -oxyhydroxide nanoparticles: an EPR and SQUID investigation". Mineralogy and Petrology **85**(1-2): 19 - 32.

- CARNEIRO, B. S. *et al.* (2003). "Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará". Cerâmica **49**(312): 237 - 244.
- CHANDRASEKHAR, S. e RAMASWAMY, S. (2006). "Iron minerals and their influence on the optical properties of two Indian kaolins." Applied Clay Science **33**(3-4): 269-277.
- CLOZEL, B. *et al.* (1994). "Nature and stability of radiation-induced defects in natural kaolinites - new results and a reappraisal of published works". Clays and Clay Minerals **42**(6): 657-666.
- CORNELL, R. M. e SCHWERTMANN, U. (1996). The Iron Oxides. Alemanha: Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA.
- COSTA, M. L (1991). "Aspectos geológicos dos lateritos da amazônia". Revista Brasileira de Geociências **21**(2): 146 - 160.
- COSTA, M. L. e MORAES, E. L. (1998). "Mineralogy, geochemistry and genesis of kaolins from the Amazon region". Mineralium Deposita **33**(3): 283-297.
- CUTTLER, A. H. (1980). "The behavior of a synthetic Fe-57-doped kaolin - Mössbauer and electron-paramagnetic resonance studies" Clay Minerals **15** (4): 429 – 444.
- CULLITY, B. D. (1977). Elements of X-Ray Diffraction. EUA: Addison-Wesley Publishing Company.
- DOU, L. *et al.* (1995). "Bayesian inference theory applied to hyperfine parameter distribution extraction in Mössbauer spectroscopy". Nucl. Instr. Meth. B **100**(4): 511-518.
- DE GRAVE, E. e BOWEN, L. H. (1982). "Mössbauer study of aluminum-substituted hematites". J. Magn. Magn. Mat. **27**: 98-108.

- DE GRAVE, E. *et al.* (2002). "Mössbauer spectra of α - and γ -polymorphs of FeOOH and Fe₂O₃: effects of poor crystallinity and of Al-for-Fe substitution". Clay Minerals **37**: 591-606.
- DELINEAU, T. *et al.* (1994). "FTIR reflectance vs EPR studies of structural iron in kaolinites". Clays and Clay Minerals **42**(3): 308-320.
- FREIRE, F. (2008). "Caracterização mineralógica e tecnológica do caulim do Rio Capim – PA". 100 pp. Monografia (Bacharel em Geologia) – Instituto de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
- GAITE, J. M. *et al.* (1997). "Paramagnetic Fe³⁺: a sensitive probe for disorder in kaolinite". Clays and Clay Minerals **45**(4): 496-505.
- GALAN, E. *et al.* (1996). "Technical properties of compounded kaolin sample from Griva (Macedonia, Greece)". Applied Clay Science **10**(6): 477-490.
- GHORBEL, A. *et al.* (2008). "Microstructural evolution and phase transformation of different sintered kaolins powder compacts". Materials Chemistry and Physics **112**(3): 876-885.
- GOLDSTEIN, J. *et al.* (2003). "Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis" 3ed. New York: Springer.
- GRIM, R. E. (1958). Clay Mineralogy. New York: McGraw-Hill (Geological Science Series).
- GUSKOS, N. *et al.* (2002). "Photoacoustic, EPR and electrical conductivity investigations of three synthetic mineral pigments: hematite, goethite and magnetite" Materials Research Bulletin **37**(6): 1051 - 1061.
- HAWTHORNE, F. C. (1995). "Nuclear Gamma Resonance (Mössbauer) Spectroscopy". In: Methods and Instrumentation: Results and Recent Developments vol. 2. A. S. Marfunin (Ed). New York, Springer-Verlag: 273 - 279.

- HINCKLEY, D. N. (1963). "Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. In: 11th Nat. Conf. on Clays and Clay Minerals. Pergamon Press, Oxford, pp. 229-235.
- HOGG, C. S.; MALDEN, P. J. e MEADS, R. E. (1975). "Identification of iron-containing impurities in natural kaolinities using the Mössbauer effect". Mineralogical Magazine **40**(309): 89 - 96.
- KIRSTE, B. (1999). "Computer Techniques". In: Handbook of Electron Spin Resonance, vol 1. Charles P. Poole e Horacio A. Farach (Eds). EUA: Springer- Verlag.
- KOMUSINSKI, J. *et al.* (1981). "Application of electron-paramagnetic resonance and mossbauer-spectroscopy in the investigation of kaolinite-group minerals". Clays and Clay Minerals **29**(1): 23-30.
- Le CAËR, G. e BRAND, R. A. (1992). "A review of two decades of the analysis of hyperfine parameter distributions in Mössbauer spectroscopy: difficulties, progress and prospects". Hyperfine Interactions **71**(1): 1507-1514
- LOMBARDI, K. C. *et al.* (2002). "Structural and morphological characterization of the PP-059 kaolinite from the Brazilian amazon region". J. Braz. Chem. Soc. **13**(2): 270-275.
- LONGWORTH, G. (1987). "Spectral data reduction and refinement". In: Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, vol1. Gary J. Long (Ed). New York, Plenum Press: 43 - 56.
- LUZ, A. B. *et al.* (2008). "Argila - Caulim". In: Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações. 2ª ed. Adão B. da Luz e Fernando F. Lins (Eds). Rio de Janeiro, CETEM: 255 - 294.
- MALDEN, P. J. e MEADS, R. E. (1967). "Substitution by iron in kaolinite". Nature **215**(5103): 844 - 846.
- McDONALD, P. F. *et al.* (1991). "Paramagnetic resonance and susceptibility of ilmenite, FeTiO₃ crystal". J. Appl. Phys. **69**(2): 1104-1106.

- MEADS, R. E. e MALDEN, P. J. (1975). "Electron-spin resonance in natural kaolinites containing Fe³⁺ and other transition-metal ions". Clay Minerals **10**(5): 313-345.
- MESTDAGH, M. M. *et al.* (1980). "Iron in kaolinite 2. Relationship between kaolinite crystallinity and iron content". Clay Minerals **15**(1): 1-13.
- MORIN, G. e BONNIN, D. (1999). "Modeling EPR powder spectra using numerical diagonalization of the spin Hamiltonian" Journal of Magnetic Resonance **136**(2):176-199.
- MURAD, E. e WAGNER, U. (1991). "Mössbauer spectra of kaolinite, halloysite and the firing products of kaolinite: new results and a reappraisal of published work" Neues Jahrbuch für Miner. Abh **162**(3): 281-309.
- MURAD, E. (1997). "Identification of minor amounts of anatase in kaolins by Raman spectroscopy" American Mineralogist **82**: 203-206.
- MURAD, E. (1998). "Clays and clay minerals: What can Mössbauer spectroscopy do to help understand them?" Hyperfine Interactions **117**(1-4): 39-70.
- MURAD, E. (2008). "⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy: a tool for the remote characterization of phyllosilicates?" In: Workshop on Martian Phyllosilicates: Recorders of Aqueous Processes? (Paris, 2008) abstract 7020.
- MURRAY, H. H. e LYONS, S. C. (1956). "Correlation of papercoating quality with degree of crystal perfection of kaolinite". In: Proc. 14th Natl. Conf. Clay Minerals. Natl. Acad. Sci. National Research Council Publ. **456**, 31 - 40.
- MURRAY, H. H. (2007a). Applied Clay Mineralogy. Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays. 1^a ed. Oxford: Elsevier, 189 pp.
- MURRAY, H. H. *et al.* (2007b). "Mining, processing and applications of the Capim Basin kaolin, Brazil". Clay Minerals **42**(2): 145-151.
- MUSSEL, W. N. *et al.* (2008). "Variation of mineralogy during the beneficiation of Capim kaolin from Para, Brazil". Clay Minerals **43**(3): 381-391.

- NEDER, R. B., *et al.* (1999). "Refinement of the kaolinite structure from single-crystal synchrotron data". Clays and Clay Minerals **47**(4): 487-494.
- PENNOCK, G. M. (1995). "Scanning electron microscopy and image formation". In: Methods and Instrumentation: Results and Recent Developments vol. 2. A. S. Marfunin (Ed). New York, Springer-Verlag: 273 - 279.
- PLANÇON, A. *et al.* (1988). "The hinckley index for kaolinites". Clay Minerals **23**(3): 249-260.
- PLANÇON, A. *et al.* (1989). "Stacking-faults in the kaolin-group minerals - defect structures of kaolinite". Clays and Clay Minerals **37**(3): 203-210.
- PLANÇON, A. e TCHOUBAR, C. (1977a). "Determination of structural defects in phyllosilicates by x-ray powder diffraction 1. Principle of calculation of diffraction phenomenon". Clays and Clay Minerals **25**(6): 430-435.
- PLANÇON, A. e TCHOUBAR, C. (1977b). "Determination of structural defects in phyllosilicates by x-ray powder diffraction 2. Nature and proportion of defects in natural kaolinites". Clays and Clay Minerals **25**(6): 436-450.
- RICHARD BRUNDLE, C. *et al.* (1992). Encyclopedia of Material Characterization. EUA: Butterworth-Heinemann.
- RIETVELD, H. M. (1969). "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures". J. Appl. Cryst. **2**(2): 65-71.
- RIETVELD, H. M. (2001). "Rietveld refinement from powder diffraction data". Commission for Powder Diffraction (CPD) Newsletter
- RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. (2001). "An introduction to the program FullProf. User's guide"
- SCORZELLI, R. B. *et al.* (2008). "Spectroscopic studies of kaolin from different Brazilian regions." Clay Minerals **43**(1): 129-135.

- SILVA, F. A. N. G (2007). "Estudos de caracterização tecnológica e beneficiamento do caulim da região Borborema-Seridó (RN)". 86 pp. Tese (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- SILVA, F. A. N. G. *et al.* (2009). "Technological characterization of kaolin: Study of the case of the Borborema-Serido region (Brazil)." Applied Clay Science **44**(3-4): 189-193.
- STOLL, S. e SCHWEIGER, A. (2006). "EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR". J. Magn. Reson. **178**(1): 42-55.
- VANDENBERGHE, R. E. *et al.* (1990). "Some aspects concerning the characterization of iron oxides and hydroxides in soils and clays" Hyperfine Interactions **53**: 175-196.
- VERMA, H. R. (2007). Atomic and Nuclear Analytical Methods. New York, Springer-Verlag.
- WEIL, J. A. *et al.* (2007). "Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications" 2^aed. New Jersey: John Wiley & Sons.
- YOUNG, R. A. (Ed) (1995). "Introduction to the Rietveld method". In: The Rietveld Method.

Sites:

- GOOGLE MAPS:
maps.google.com.br/
Acessado em: out/2009
- KODAK:
http://www.kodak.com/global/en/service/publications/tib4286.jhtml
Acessado em: fev/2010
- JANIS RESEARCH COMPANY:
www.janis.com
Acessado em: fev/2010
- HELMHOLTZ ZENTRUM BERLIN (HZB):
www.helmholtz-berlin.de/.../esr/index_en.html
Acessado em: fev/2010

APÊNDICES

APÊNDICE A

DIFRAÇÃO DE ONDAS POR CRISTAIS: A LEI DE BRAGG

W. L. Bragg, em 1913, apresentou uma explicação simples para a difração de raios-X por cristais. Bragg supôs que ondas incidentes eram refletidas specularmente por planos atômicos paralelos em um cristal. Cada plano refletia apenas uma pequena fração desta radiação e a difração ocorria quando tais reflexões interferiam construtivamente (KITTEL, 2005).

Considere um conjunto de planos separados por uma distância d , sobre o qual incide uma onda eletromagnética (Figura A.1).

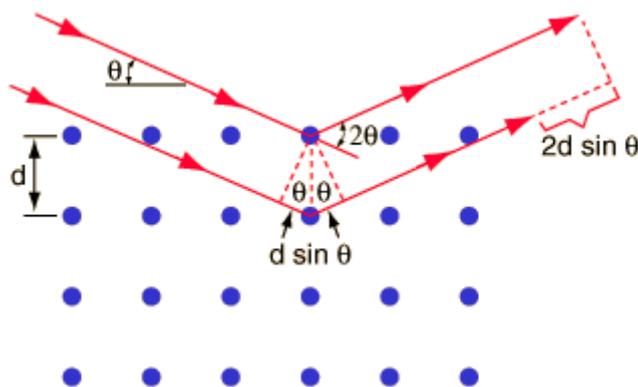


Figura A.1 – Difração de ondas por um cristal

A partir da Figura A.1, observa-se que a diferença de caminho para os raios refletidos em planos adjacentes é $2d\sin\theta$, com θ medido a partir do plano. Quando tal diferença de fase é igual a um número inteiro n de comprimentos de onda, ocorre interferência construtiva. Matematicamente, temos:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{A.1})$$

A eq. (A.1) é conhecida como lei de Bragg para a difração de ondas em um cristal, que somente pode ser satisfeita quando $\lambda \leq 2d$. Deve-se ressaltar que este resultado não depende da composição química associada ao plano atômico, sendo apenas uma consequência da periodicidade da rede.

Referências

KITTEL, C. (2005). "Introduction to Solid State Physics". 8ª ed. EUA: John Wiley & Sons.

Sites:

HyperPhysics: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/bragg.html>

Acessado em: 05/02/2010.

APÊNDICE B

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA E TEORIA DO CAMPO CRISTALINO

B.1 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), algumas vezes chamada ressonância de spin eletrônico, descoberta em 1945 por Zavoisky, é uma técnica espectroscópica baseada na absorção ressonante de microondas por espécies paramagnéticas (ABRAGAM e BLEANEY, 1970).

Considere uma partícula de spin S (e momento magnético μ_e) sujeita a ação de um campo magnético estático B paralelo à direção z de um sistema de coordenadas cartesiano. O hamiltoniano que descreve esta interação magnética é descrito por (WEIL, 1995):

$$H = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B} = -g_e \mu_B \vec{B} \cdot \vec{S} = g_e \mu_B B S_z \quad (\text{B.1})$$

onde :

g_e = fator espectroscópico do elétron livre;

μ_B = magnéton de Bohr ;

S_z é a projeção de \mathbf{S} em \mathbf{B} (eixo z) e assume $2S + 1$ valores, dados por $M = -S, -S + 1, \dots, +S$.

No caso de um elétron livre ($S = +\frac{1}{2}$) submetido à ação de um campo magnético externo, a energia do sistema pode assumir dois valores distintos relacionados à $M_s = \pm \frac{1}{2}$, correspondentes aos dois níveis Zeeman. A diferença de energia, ΔE , entre os estados fundamental ($E_{-1/2}$) e excitado ($E_{+1/2}$) é $\Delta E = E_{+1/2} - E_{-1/2} = g_e \mu_B B$. Entretanto, uma radiação eletromagnética de frequência ν pode ser usada para estimular transições entre os níveis Zeeman quando a condição de ressonância (B.2) é estabelecida:

$$h\nu_r = E_{M-1} - E_M = g_e \mu_B B_r \quad (\text{B.2})$$

A curva de absorção resultante neste caso simples é um singlete (Figura B.1).

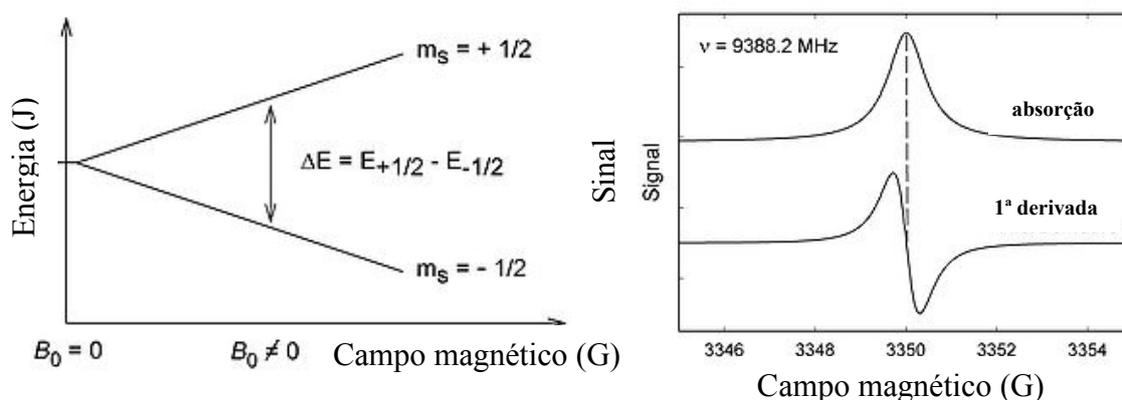


Figura B.1 – (a) Desdobramento magnético para $S=1/2$, (b) Linhas de absorção e primeira derivada.

O espectro de ressonância de um elétron livre (Figura B.1) é simples e consiste apenas de uma linha de absorção. Entretanto, em sólidos o espectro é muito mais complicado devido ao campo elétrico local (campo cristalino), ao acoplamento eletrônico com os momentos magnéticos nucleares e a interação entre cada momento magnético eletrônico com o campo magnético criado por outros elétrons (íons com mais de um elétron desemparelhado).

B.2 TEORIA DO CAMPO CRISTALINO

A noção básica de campo ligante foi primeiramente desenvolvida por Bethe em 1929, quando estudou o efeito do campo elétrico gerado pelos íons da rede de um NaCl sobre a distribuição eletrônica do íon sódio (FIGGIS, 1966). Bethe supôs que os íons eram esferas indeformáveis e que as interações entre eles eram devidas somente ao potencial eletrostático estabelecido pelas cargas. Neste exemplo específico, considerou-se o íon Na^+ centrado em um octaedro regular, cujos vértices eram formados por seis cargas pontuais negativas. Cada uma destas cargas criava um potencial eletrostático no ponto (x,y,z) , do tipo:

$$V_{(i;x,y,z)} = \frac{e}{r_{(i;x,y,z)}} \quad (\text{B.3})$$

onde $V_{(i;x,y,z)}$ é o potencial devido ao i -ésimo íon e $r_{(i;x,y,z)}$ é a distância entre este e o ponto (x,y,z) ; sendo a origem deste sistema cartesiano de coordenadas localizada sobre o íon Na^+ em consideração. Este problema foi resolvido calculando-se o potencial total gerado pela rede em qualquer ponto próximo ao íon central e, então, determinando-se o efeito de tal potencial sobre os elétrons deste íon - estas considerações levaram à criação do termo “teoria do campo cristalino” para cobrir o tema em questão. Em um modelo mais geral, os elétrons do átomo central são submetidos a um potencial não necessariamente de origem eletrostática. Assim, o termo teoria do campo ligante tem sido empregado para cobrir todos os aspectos da maneira em que um íon ou átomo é influenciado por seus vizinhos mais próximos. Portanto, a teoria do campo ligante contém a teoria do campo cristalino como um caso especial.

B.2.1 Hamiltoniano de campo cristalino

Em notação de operadores equivalentes, o hamiltoniano que descreve um íon sob a ação de um campo cristalino é dado por (GUIMARÃES, 2009):

$$H_{cc} = \sum_m \sum_n B_n^m O_n^m \quad (\text{B.4})$$

onde O_n^m são polinômios nas componentes de J , chamados de operadores de Stevens, e B_n^m são coeficientes numéricos, chamados constantes de estrutura fina. Os operadores de Stevens são relacionados ao efeito do campo cristalino sobre os níveis de spin de um íon paramagnético e assim refletem a simetria local do campo cristalino, sendo o número de termos desta soma dependente da simetria pontual do sítio onde o íon está localizado. Estes operadores e seus elementos de matriz podem ser encontrados em tabelas. Já os coeficientes numéricos, em geral, são considerados parâmetros de ajuste e devem ser determinados experimentalmente (NEWMAN, 2000; OLIVEIRA, 2005).

B.2.2 Hamiltoniano de spin para o íon Fe^{3+} ($3d^5$, ${}^6\text{S}_{5/2}$) em sítio de simetria ortorrômbica: Fe^{3+} em sítio octaédrico na estrutura da caulinita

Em ausência de interações hiperfinas, o hamiltoniano de spin para um íon em um cristal sob a ação de um campo magnético externo H é dado por (ABRAGAM e BLEANEY, 1970):

$$H = \beta \vec{H} \tilde{g} \vec{S} + \sum_{n=2,4,6} \sum_{m=0}^n B_n^m O_n^m \quad (\text{B.5})$$

No somatório em n , no caso dos elétrons d , o valor máximo é 4 e, portanto, $0 \leq m \leq 4$. Entretanto, considerando que o íon esteja em simetria ortorrômbica, somente valores pares de m produzem parâmetros de estrutura fina não-nulos (MORIN e BONNIN, 1999). Assim, temos:

$$H = \beta \vec{H} \tilde{g} \vec{S} + B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4 \quad (\text{B.6})$$

No caso dos íons $3d^5$, resultados experimentais indicam que o tensor \tilde{g} é isotrópico e muito próximo do valor g do elétron ($g_e=2,0023$) (ABRAGAM e BLEANEY, 1970; MISRA, 1999). Medidas de RPE em amostras policristalinas de caulinitas indicam que os resultados obtidos podem ser interpretados desprezando-se as contribuições dos termos $n = 4$ do hamiltoniano descrito em (B.6) (GAITE *et al.*, 1993 e 2003; MEADS e MALDEN, 1975). Portanto, o hamiltoniano que descreve a interação do íon Fe^{3+} (${}^6\text{S}_{5/2}$) em sítio de simetria ortorrômbica em presença de campo magnético externo é dado por:

$$H = g \beta \vec{H} \cdot \vec{S} + B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 \quad (\text{B.7})$$

Em termos de operadores de momento J , (B.7) pode ser escrita como (ABRAGAM e BLEANEY, 1970):

$$H = g \beta \vec{H} \cdot \vec{S} + 3B_2^0 \left[J_z^2 - \frac{1}{3} J(J+1) \right] + B_2^2 \left[\frac{1}{2} (J_+^2 + J_-^2) \right] \quad (\text{B.8})$$

Dado que os operadores escada são definidos por (SAKURAI, 1994):

$$J_+ \equiv J_x + iJ_y \quad (\text{B.9})$$

$$J_- \equiv J_x - iJ_y \quad (\text{B.10})$$

Temos:

$$H = g\beta\vec{H}\cdot\vec{S} + 3B_2^0 \left[J_z^2 - \frac{1}{3}J(J+1) \right] + B_2^2 \left[(J_x^2 - J_y^2) \right] \quad (\text{B.11})$$

Em seu estado fundamental (${}^6S_{5/2}$) o íon Fe^{3+} não possui momento angular orbital, i. e $L = 0$. Desta forma, (B.11) pode ser escrita como

$$H = g\beta\vec{H}\cdot\vec{S} + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] + E \left[(S_x^2 - S_y^2) \right] \quad (\text{B.12})$$

onde: $D \equiv 3B_2^0$ e $E \equiv B_2^2$

A razão E/D define o parâmetro de rombicidade (λ). Este parâmetro mede a distorção rômbrica de um sítio e seu valor está restrito a faixa $0 < \lambda < 1/3$, sendo $\lambda = 0$ representativo de simetria axial, enquanto $\lambda = 1/3$ representa o máximo caráter rômbrico (RUDOWICZ e MADHU, 1999).

Na ausência de campo magnético externo H , a diagonalização do hamiltoniano (B.12) fornece uma estrutura de níveis composta por três dubletos de Kramer ($|\pm 5/2\rangle, |\pm 3/2\rangle, |\pm 1/2\rangle$), cuja degenerescência é removida quando H é aplicado. Assim, o espectro de RPE do Fe^{3+} é composto por transições entre estes dubletos. Estes dubletos são consequência do teorema de Kramer, que afirma o seguinte: átomos contendo um número ímpar de elétrons, em campos cristalinos, manterão degenerescência pelo menos dupla de seus níveis e somente pela aplicação de um campo magnético externo tal degenerescência residual pode ser removida (MEADS e MALDEN, 1975; OLIVEIRA, 2005).

Em geral, nos experimentos de RPE em caulinitas são observadas transições entre os níveis 1 e 2 ($| -5/2 \rangle \rightarrow | -3/2 \rangle$) e entre os níveis 3 e 4 ($| -1/2 \rangle \rightarrow | +1/2 \rangle$) dos doubletos de Kramer.

Referências

- ABRAGAM, A. e BLEANEY, B. (1970). "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions". Inglaterra: Oxford University Press.
- FIGGIS, B. N. (1966). "Introduction to Ligand Fields". EUA: John Wiley & Sons.
- GAITE, J. M. *et al.* (1993). "Characterization and origin of two Fe^{3+} EPR spectra in kaolinite". Phys Chem Minerals **20**(4): 242-247.
- GAITE, J. M. *et al.* (2003). "Measurements of iron concentration in kaolinites considering disorder broadening of EPR lines". Phys Chem Minerals **30**(6): 366-372.
- GUIMARÃES, A. P. (2009). "Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos". São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo.
- MEADS, R. E. e MALDEN, P. J. (1975). "Electron-spin resonance in natural kaolinites containing Fe^{3+} and other transition-metal ions". Clay Minerals **10**(5): 313-345.
- MISRA, S. K. (1999). "Transition ions series". In: Handbook of Electron Spin Resonance, vol 2. Charles P. Poole e Horacio A. Farach (Eds). EUA: Springer-Verlag.
- MORIN, G. e BONNIN, D. (1999). "Modeling EPR powder spectra using numerical diagonalization of the spin Hamiltonian" Journal of Magnetic Resonance **136**(2):176-199.
- NEWMAN, D. J. e NG, B. (2000). "Crystal field splitting mechanisms". In: Crystal Field Handbook. D. J. NEWMAN e Betty Ng (Eds). Cambridge: Cambridge University Press.

OLIVEIRA, I. S. e de JESUS, V. L. B. (2005). "Introdução à Física do Estado Sólido". São Paulo: Editora Livraria da Física.

RUDOWICZ, C. e MADHU, S. B. (1999). "Orthorhombic standardization of spin-Hamiltonian parameters for transition-metal centres in various crystals" J. Phys.: Condens. Matter **11**(1):273-287.

SAKURAI, J. J. (1994). "Modern Quantum Mechanics". EUA: Addison-Wesley Publishing Company.

WEIL, J. A. *et al.* (1995). "Electron Paramagnetic Resonance". In: Methods and Instrumentation: Results and Recent Developments vol. 2. A. S. Marfunin (Ed). New York, Springer-Verlag: 273 - 279.

APÊNDICE C

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A espectroscopia Mössbauer é uma espectroscopia nuclear que possui resolução em energia suficiente para resolver a estrutura hiperfina dos níveis nucleares de energia. Dado que tal estrutura é resultante das perturbações destes níveis, causadas pelas interações hiperfinas, esta espectroscopia pode fornecer informações importantes acerca da estrutura eletrônica e simetria local dos núclídeos Mössbauer. O surgimento desta técnica somente foi possível graças ao efeito Mössbauer, descoberto por Rudolph Mössbauer em 1957, que é o fenômeno de emissão/absorção de radiação gama sem perda de energia devido ao recuo nuclear (GREENWOOD e GIBB, 1971; RANCOURT, 1998).

C.1 EMISSÃO E ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO GAMA POR NÚCLEOS EM ÁTOMOS ISOLADOS

Seja um átomo isolado de massa M , em estado gasoso, com velocidade \mathbf{V} (momento $M\mathbf{V}$) cujo núcleo está em um estado excitado com energia E_0 que, por meio da emissão de radiação gama ($r\text{-}\gamma$), pode decair para seu estado fundamental. Supondo que ocorra tal emissão, considerada na direção x , deverá ocorrer uma variação na velocidade inicial \mathbf{V} , devido ao recuo do núcleo, de forma que o momento linear do sistema seja conservado. Assim,

$$\begin{aligned} MV_x &= E/c + M(V_x + v) \\ MV_y &= MV_y \\ MV_z &= MV_z \end{aligned} \tag{C.1}$$

Decorre de (C.1) que a velocidade de recuo, v , é igual a $-E/(Mc)$ e é independente da velocidade inicial do átomo, sendo E/c o momento do raio gama emitido.

Antes da emissão de $r\text{-}\gamma$, o núcleo está em um estado excitado com energia E_0 e energia cinética $\frac{1}{2}M[(V_x)^2 + (V_y)^2 + (V_z)^2]$. Após a emissão há um raio gama de energia E , e um núcleo com energia cinética $\frac{1}{2}M[(V_x + v)^2 + (V_y)^2 + (V_z)^2]$. Assim, da conservação de energia, temos:

$$\begin{aligned}
 E_0 + \frac{1}{2}M[(V_x)^2 + (V_y)^2 + (V_z)^2] &= E + \frac{1}{2}M[(V_x + v)^2 + (V_y)^2 + (V_z)^2] \\
 E_0 - E &= + \frac{1}{2}M v^2 + MvV_x \\
 \delta E &= E_R - EV_x/c
 \end{aligned}
 \tag{C.2}$$

onde:

$$\begin{aligned}
 \delta E &= E_0 - E \\
 E_R &= \frac{1}{2}M v^2 = E^2/(2Mc^2)
 \end{aligned}
 \tag{C.3}$$

A diferença δE entre a energia E_0 da transição nuclear e a do raio gama (E) consiste da energia de recuo do átomo livre (E_R) mais um termo linear em velocidade que é devido ao efeito Doppler.

No processo de emissão de γ por um átomo livre, o fóton emitido tem E_R menos energia que o necessário para garantir a transição nuclear. Em contrapartida, supondo que o recuo do átomo emissor não ocorra, para que a ressonância seja observada é necessário que o fóton emitido tenha E_R mais energia, pois a radiação gama emitida é responsável por prover tanto a energia necessária para promover tal transição quanto a energia gasta no recuo do átomo absorvedor. Então, conclui-se que existe uma deficiência de energia igual a $2E_R$ no fóton gama envolvido no processo de emissão e absorção. Entretanto, para que ocorra ressonância é necessária a superposição entre as curvas que representam a distribuição de energia de emissão e absorção da radiação gama (GÜTLICH, 1975). Na figura C.1 são apresentadas tais distribuições para o caso de um fóton gama de energia $E = 10^4$ eV emitido por um átomo com massa $M = 100$ unidades de massa atômica (u.m.a). A área sombreada ilustra a região de ressonância, todavia, representa uma fração extremamente pequena. Inúmeros métodos foram utilizados para aumentar esta superposição e, assim, possibilitar a observação de ressonância. Um destes métodos consiste em utilizar altas temperaturas para aumentar o alargamento térmico ($2E_D$) das distribuições de emissão e absorção – um resultado do efeito Doppler devido ao movimento aleatório dos átomos envolvidos no processo (GREENWOOD e GIBB, 1971).

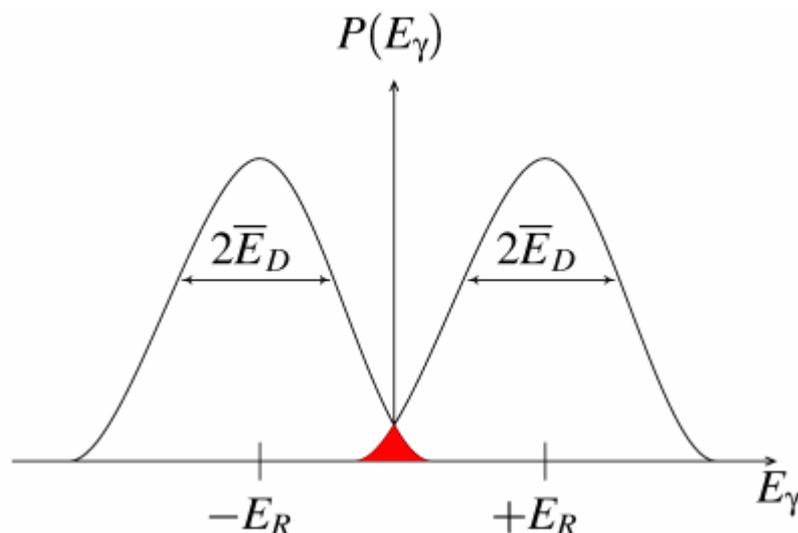


Figura C.1 – Superposição das distribuições de energia de emissão e absorção de radiação gama de 10^4 eV de um átomo livre de massa $M = 100$ unidades de massa atômica (u.m.a). Fonte: Royal Society of Chemistry

É importante destacar que no efeito Mössbauer a energia de recuo é eliminada e, assim, para que o fenômeno de ressonância ocorra, nenhuma compensação para a energia da $r\text{-}\gamma$ é exigida.

C.2 EMISSÃO E ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO GAMA POR NÚCLEOS EM ÁTOMOS LIGADOS: O EFEITO MÖSSBAUER

Em um sólido, a energia de ligação é da ordem de 1 – 10 eV, sendo consideravelmente maior que a energia de recuo do átomo livre. Se após o processo de emissão de $r\text{-}\gamma$ o átomo em um sólido for incapaz de recuar livremente devido às ligações químicas, a massa na equação (C.3) pode ser considerada a massa de todo o cristal ao invés da massa de um único átomo emissor; nestas circunstâncias o recuo é desprezível. Na verdade, o núcleo não está rigidamente preso ao cristal, mas é livre para vibrar. Todavia, ainda é válido que o momento devido ao recuo é transferido para o cristal como um todo, dado que o deslocamento médio do átomo vibrante é essencialmente nulo durante o tempo de decaimento nuclear e, portanto, o único movimento translacional envolve o cristal como um todo (GREENWOOD e GIBB, 1971).

A energia de recuo, além de ser transferida para o cristal como um todo, pode aumentar a energia vibracional do cristal. Tais níveis de energia vibracionais são

quantizados: somente certos incrementos de energia são permitidos e a menos que a energia de recuo corresponda rigorosamente a um dos incrementos permitidos tal energia vibracional não pode ser modificada. Assim, caso não ocorra modificação em sua energia vibracional, o cristal como um todo deve recuar e, dado que tal recuo é desprezível, o fenômeno de absorção ressonante de radiação gama pode ser observado (GREENWOOD e GIBB, 1971; WERTHEIM, 1964).

Em suma, o efeito Mössbauer é o fenômeno de emissão e absorção de radiação gama sem perda de energia devido ao recuo ou, em outras palavras, sem a excitação de fônons. Existe uma probabilidade finita f , para que a emissão (ou absorção) da radiação gama ocorra sem a geração de fônons. A expressão geral para tal probabilidade é dada por (LIPKIN, 1973):

$$f = \exp(-k \cdot \langle x^2 \rangle) \quad (\text{C.4})$$

onde:

k = vetor de onda do raio gama emitido;

$\langle x^2 \rangle$ = deslocamento quadrático médio do núcleo emissor (absorvedor) na direção do raio gama.

Para cada modelo de rede do sólido (C.4) assume uma expressão particular. Assim, considerando o modelo de Debye, a expressão para f torna-se (GREENWOOD e GIBB, 1971; OLIVEIRA e JESUS, 2005):

$$f = \exp \left[\frac{-6E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{T/\theta_D} \frac{x dx}{e^x - 1} \right\} \right] \quad (\text{C.5})$$

A partir de (C.4) pode ser visto que os maiores valores de f ocorrem à baixas temperaturas, para as transições entre os níveis de energia mais baixos, em sólidos com alta temperatura de Debye.

C.3 INTERAÇÕES HIPERFINAS

As interações hiperfinas são aquelas que envolvem a interação entre multipolos elétricos e magnéticos nucleares e campos elétricos e magnéticos gerados dentro da matéria ou por fontes externas. As principais interações hiperfinas são: monopolar elétrica, quadrupolar elétrica e dipolar magnética (OLIVEIRA e GUIMARÃES, 2000).

C.3.1 INTERAÇÃO MONOPOLAR ELÉTRICA

A interação monopolar elétrica surge em decorrência da interação entre os elétrons s e a carga nuclear, dado que tais elétrons possuem probabilidade não-nula de penetrar o volume finito ocupado pelo núcleo. Como resultado desta interação, os níveis de energia nucleares são deslocados por uma pequena quantidade δE , dada por (GÜTLICH, 1975):

$$\delta E = \frac{2\pi}{5} Z e^2 R^2 |\Psi(0)|^2 \quad (\text{C.6})$$

onde:

Z = número atômico;

e = carga elementar;

R = raio nuclear;

$|\Psi(0)|$ = densidade de probabilidade dos elétrons s no núcleo;

Em geral, como o volume nuclear em cada estado de excitação é diferente, δE será diferente em cada estado nuclear. Assim, em uma transição nuclear entre o estado fundamental e um estado excitado, a variação da energia de um raio gama devido a este efeito de volume será dada por:

$$\Delta E = (\delta E)_e - (\delta E)_g = \frac{2\pi}{5} Z e^2 |\Psi(0)|^2 (R_e^2 - R_g^2) \quad (\text{C.7})$$

Os subscritos “e” e “g” significam estados excitado e fundamental, respectivamente.

Em um experimento Mössbauer, onde uma velocidade Doppler apropriada é aplicada à fonte (S) para que a energia da radiação gama emitida coincida com a energia necessária para a absorção ressonante, observa-se a diferença do desvio eletrostático entre a fonte e o absorvedor. Se um absorvedor (A) é quimicamente e/ou fisicamente diferente da fonte S, a densidade eletrônica no núcleo tanto da fonte quanto do absorvedor terá valor diferente. Assim, a partir de (C.7) a diferença no desvio eletrostático entre fonte e absorvedor será dada por:

$$\delta = (\Delta E)_A - (\Delta E)_S = \frac{2\pi}{5} Z e^2 (R_e^2 - R_g^2) \left[|\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_S^2 \right] \quad (\text{C.8})$$

Os subscritos “e”, “g”, “A” e “S” significam estados excitado e fundamental, absorvedor e fonte, respectivamente. (C.8) é a expressão não-relativística para o deslocamento isomérico (δ). Este parâmetro é sensível ao estado de oxidação e coordenação dos núclídeos Mössbauer (HAWTHORNE, 1995).

Na Figura C.2, podem ser vistos o efeito desta interação nos níveis de energia nucleares e o espectro Mössbauer resultante.

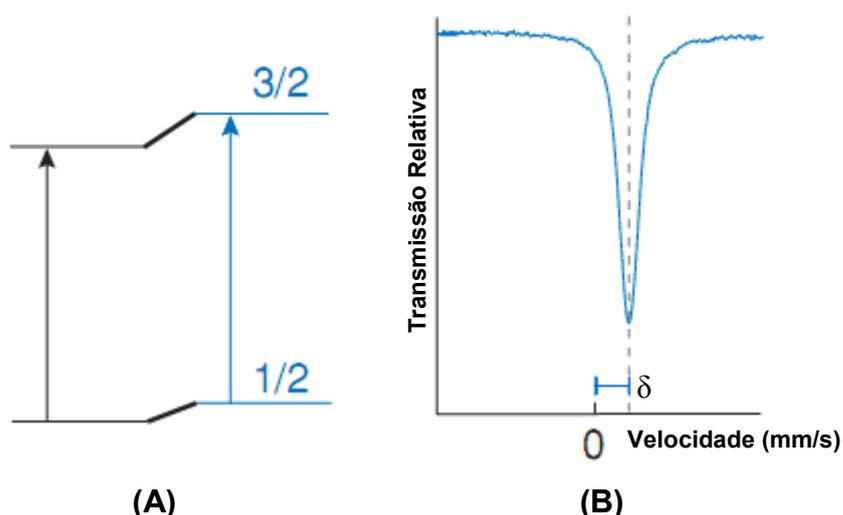


Figura C.2 – (A) Deslocamento dos níveis de energia nucleares devido à interação monopolar elétrica, (B) espectro Mössbauer resultante.

Fonte: DYAR *et al.*, 2006.

C.3.2 INTERAÇÃO QUADRUPOLAR ELÉTRICA

A interação quadrupolar elétrica envolve a interação entre o momento de quadrupolo elétrico nuclear e um gradiente de campo elétrico (GCE) na região do núcleo. Vale destacar que somente núcleos com spin $I > 1/2$ possuem momento de quadrupolo elétrico não-nulo (GÜTLICH, 1975; WERTHEIM, 1964).

O hamiltoniano que descreve a interação quadrupolar no referencial onde o tensor gradiente de campo elétrico é diagonal, assim como os autovalores associados são dados por (GUIMARÃES, 2009; GÜTLICH, 1975):

$$H = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta \left(\frac{\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2}{2} \right) \right] \quad (\text{C.9})$$

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3m_l^2 - I(I+1) \right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (\text{C.10})$$

onde:

e = carga elementar;

Q = momento de quadrupolo elétrico;

V_{zz} = componente z do gradiente de campo elétrico (GCE);

\hat{I}_z = componente z do operador de spin nuclear;

\hat{I} = operador de spin nuclear;

\hat{I}_+ e \hat{I}_- = operadores escada;

$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ = parâmetro de assimetria do GCE;

m_l = número quântico magnético de spin nuclear;

I = número quântico de spin nuclear;

Como exemplo, o efeito da interação quadrupolar em um núcleo Mössbauer com $I = 3/2$ no estado excitado e $I = 1/2$ no estado fundamental é mostrado na Figura C.3 - o deslocamento isomérico também é mostrado dado que a interação elétrica monopolar esta sempre presente. O estado fundamental nuclear ($I = 1/2$)

não é desdobrado porque $Q = 0$. Já o estado excitado ($I = 3/2$) é desdobrado em dois estados duplamente degenerados $\pm 3/2$ e $\pm 1/2$. A distância Δ entre as duas linhas corresponde exatamente ao desdobramento de energia devido à interação quadrupolar, tal distância é chamada de desdobramento quadrupolar. Este desdobramento é sensível às distorções na simetria local do nuclídeo Mössbauer.

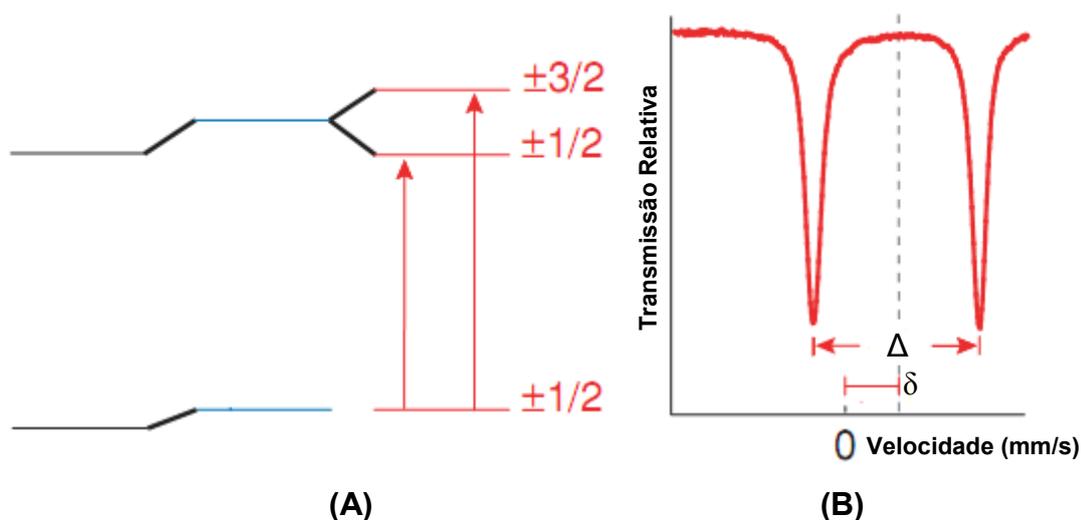


Figura C.3 – (A) Efeito das interações monopolar e quadrupolar nos níveis de energia nucleares, (B) espectro Mössbauer resultante. Fonte: DYAR *et al.*, 2006.

C.3.3 INTERAÇÃO HIPERFINA MAGNÉTICA

Um núcleo com spin $I > 0$ possui um momento de dipolo magnético μ que pode interagir com um campo magnético H na região nuclear. Tal campo pode ser gerado no interior da matéria e/ou aplicado por fontes externas e, portanto, é fundamental no estudo das propriedades magnéticas de um material (HAWTHORNE, 1995).

O hamiltoniano desta interação magnética, assim como os autovalores associados são dados por:

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g_N \beta_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (\text{C.11})$$

$$E_m = -g_N \beta_N H m_I \quad (\text{C.12})$$

onde:

g_N = fator g nuclear;

β_N = magneton nuclear;

\vec{I} = spin nuclear;

\vec{H} = campo magnético na região nuclear;

m_I = número quântico magnético de spin nuclear;

A partir de (C.12) observa-se que a interação magnética remove a degenerescência dos níveis de energia para formar $(2I + 1)$ níveis (efeito Zeeman), sendo caracterizados pelo número quântico magnético de spin nuclear.

Na Figura C.4 é mostrado o efeito da interação magnética em um núcleo com $I = 3/2$ (estado excitado) e $I = 1/2$ (estado fundamental).

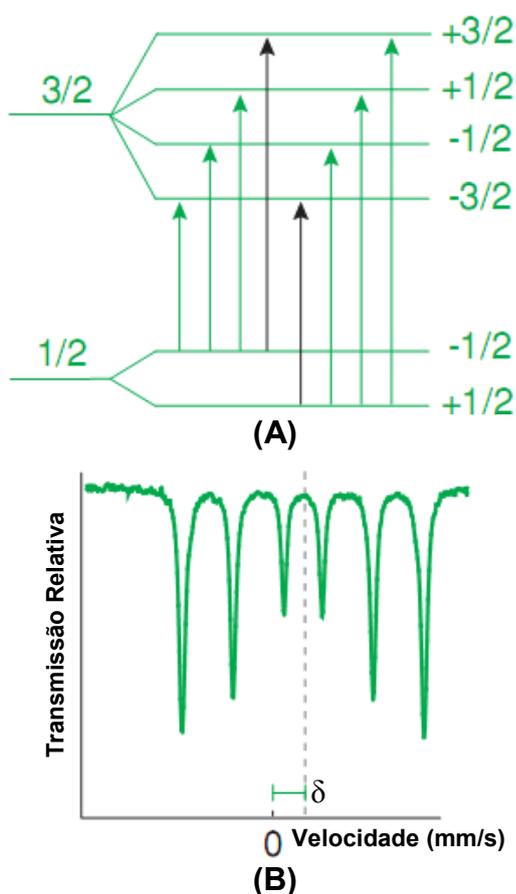


Figura C.4 – (A) Efeito do campo magnético e da interação monopolar nos níveis de energia nucleares, (B) espectro Mössbauer resultante.

Referências

DYAR, M. D. *et al.* (2006). "Mössbauer spectroscopy of earth and planetary materials". Annu. Rev Earth Planet. Sci **34**(2): 83-125.

GUIMARÃES, A. P. (2009). "Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos". São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo.

GÜTLICH, P. (1975). "Mössbauer Spectroscopy in Chemistry". In: Topics in Applied Physics vol. 5. U. Gonser (Ed). New York, Springer-Verlag: 54 - 96.

GREENWOOD, N. N. e GIBB, T. C. (1971). " Mössbauer spectroscopy". Londres: Champman and Hall Ltd.

HAWTHORNE, F. C. (1995). "Nuclear Gamma Resonance (Mössbauer) Spectroscopy". In: Methods and Instrumentation: Results and Recent Developments vol. 2. A. S. Marfunin (Ed). New York, Springer-Verlag: 273 - 279.

LIPKIN, H. J. (1973). "Quantum Mechanics: New Approaches to Selected Topics". Holanda: Elsevier Science Publishers.

OLIVEIRA, I. S. e de JESUS, V. L. B. (2005). "Introdução à Física do Estado Sólido". São Paulo: Editora Livraria da Física.

OLIVEIRA, I. S.; GUIMARÃES, A. P. (2000) "Interações hiperfinas". Revista Brasileira de Ensino de Física **22**(3): 353 - 359 .

RANCOURT, D. G. (1998). "Mössbauer spectroscopy in clay science" Hyperfine Interactions **117**(1-4): 3-38.

WERTHEIM, G. K. (1964). "Mössbauer Effect: Principles and Applications". Londres: Academic Press.

Sites

Royal Society of Chemistry:

<http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/MossbauerSpect/part2.asp>

Acessado em: 15/01/2010.

APÊNDICE D
FIGURAS: DIAGRAMAS TERNÁRIOS, DIFRATOGRAMAS E ESPECTROS DE RPE

D1. DIAGRAMAS TERNÁRIOS

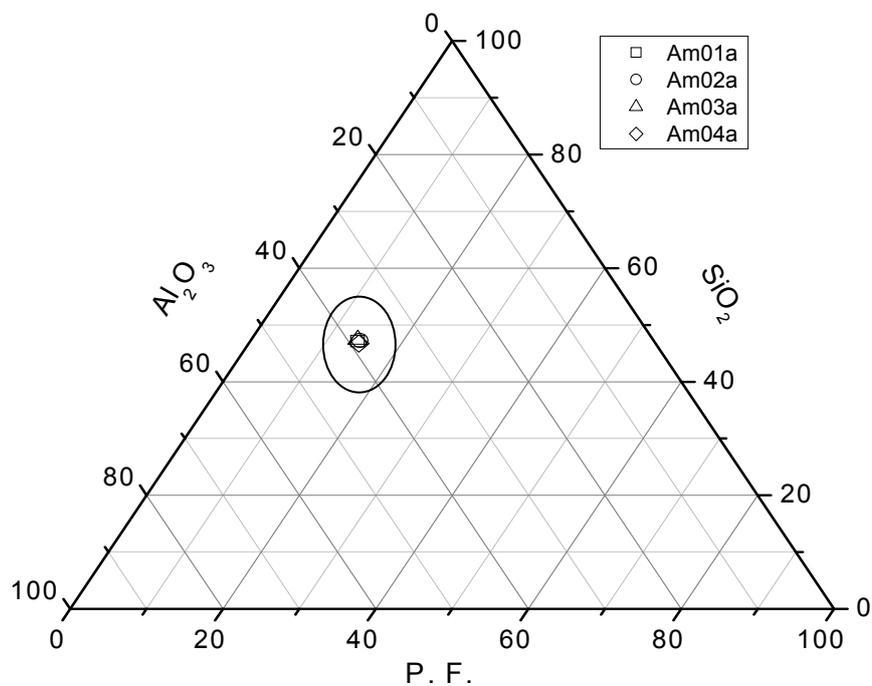


Figura D1.1 - Diagrama ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P.F.}$ das amostras tratadas com ditionito de sódio

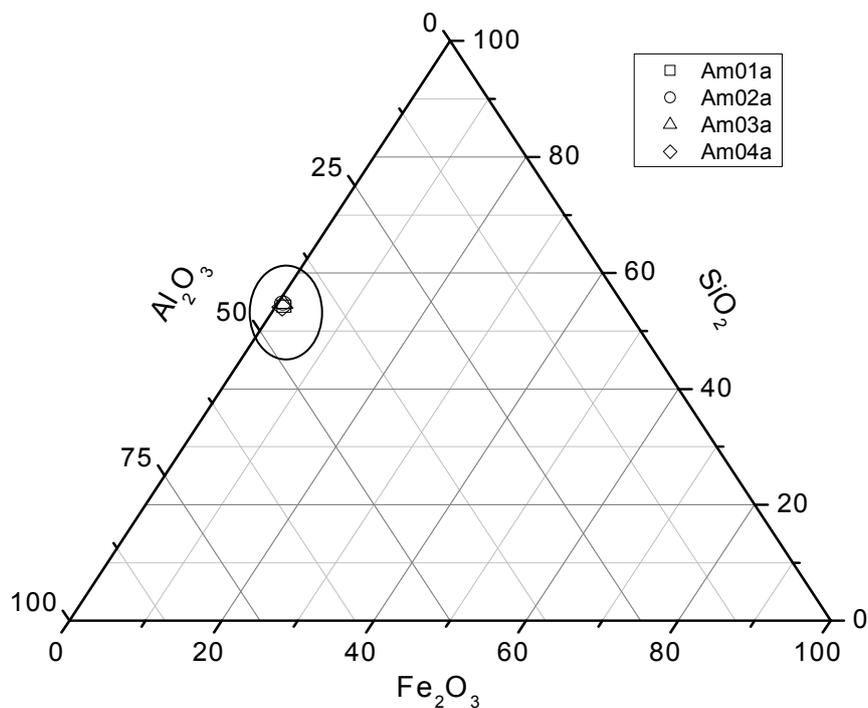


Figura D1.2 - Diagrama ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ das amostras de caulim tratadas com ditionito de sódio

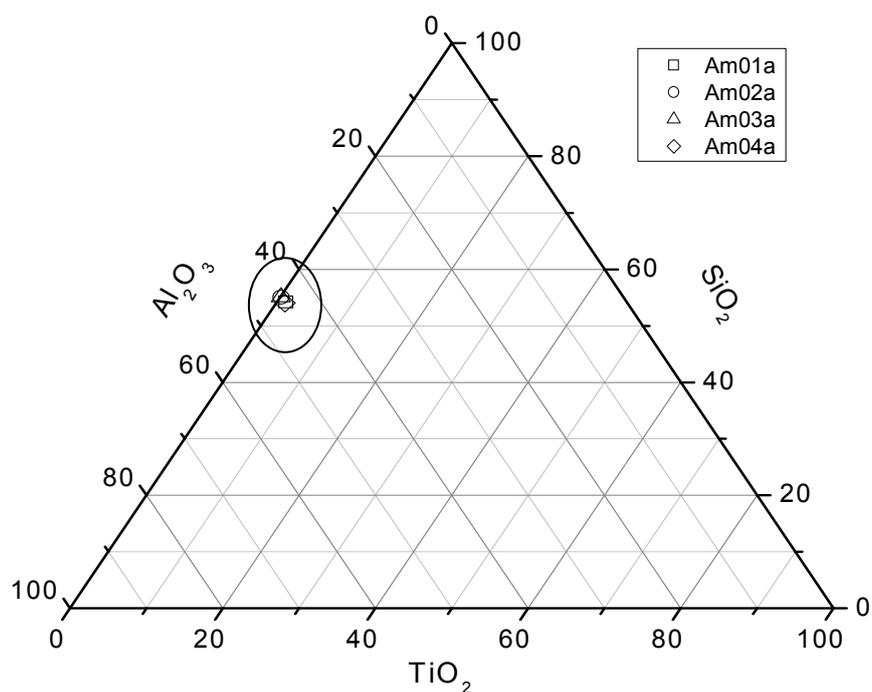


Figura D1.3 - Diagrama ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ das amostras de caulim tratadas com ditionito de sódio

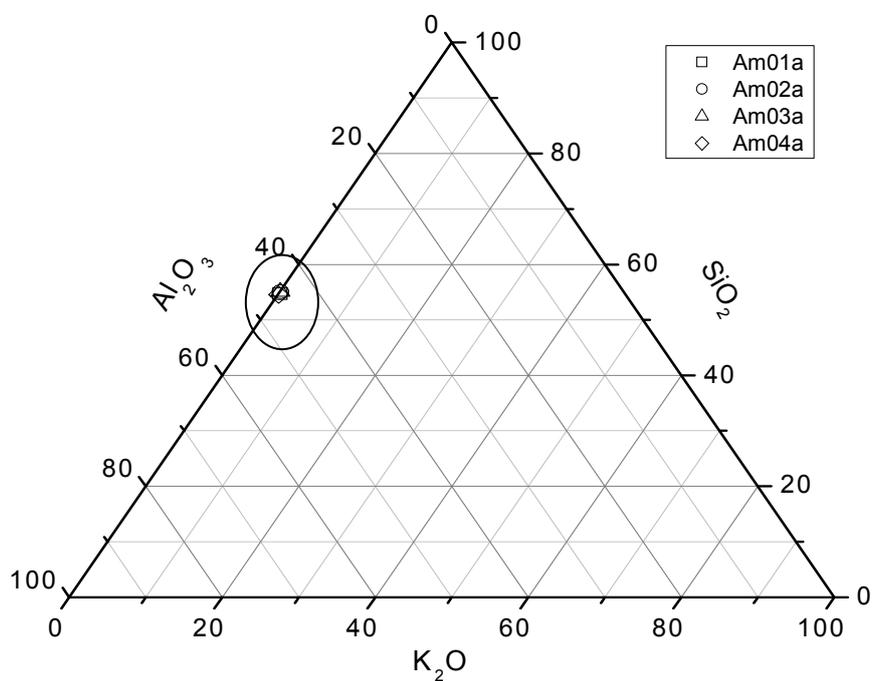


Figura D1.4 - Diagrama ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ das amostras de caulim tratadas com ditionito de sódio

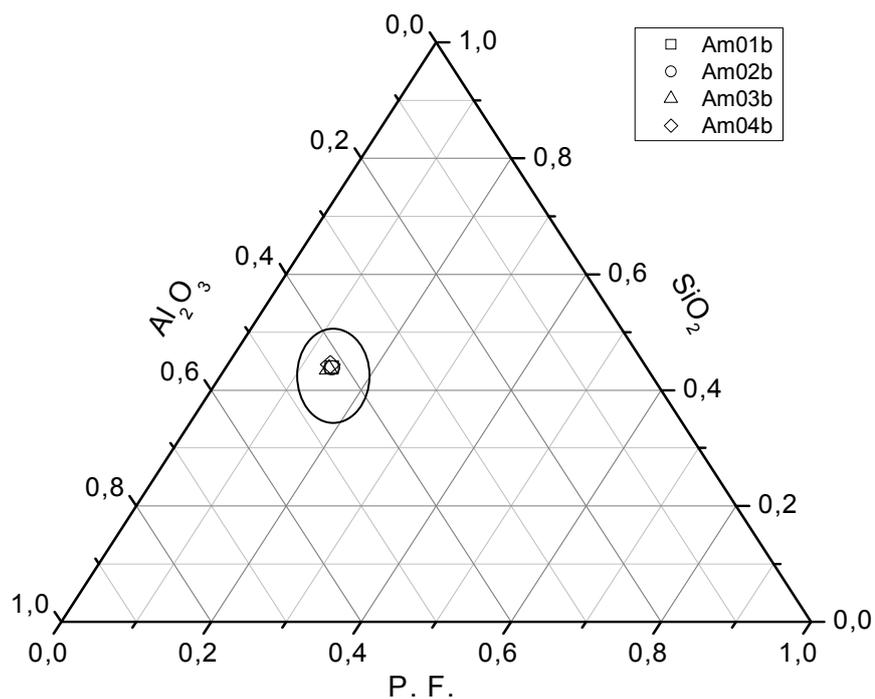


Figura D1.5 - Diagrama ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P.F.}$ das amostras tratadas com ditionito de sódio após separação magnética

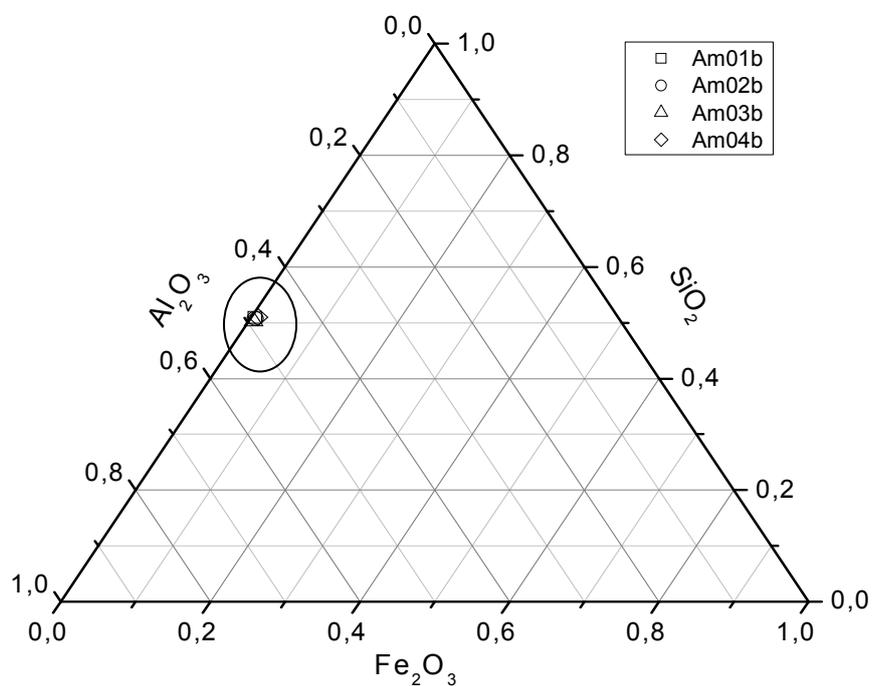


Figura D1.6 - Diagrama ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ das amostras de caulim tratadas com ditionito de sódio após separação magnética

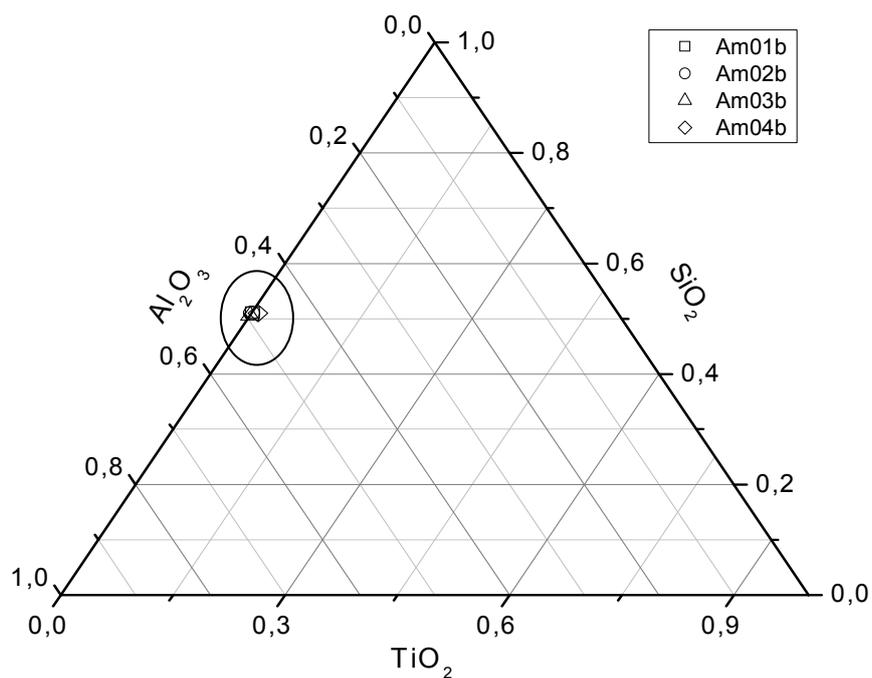


Figura D1.7 - Diagrama ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ das amostras tratadas com ditionito de sódio após separação magnética

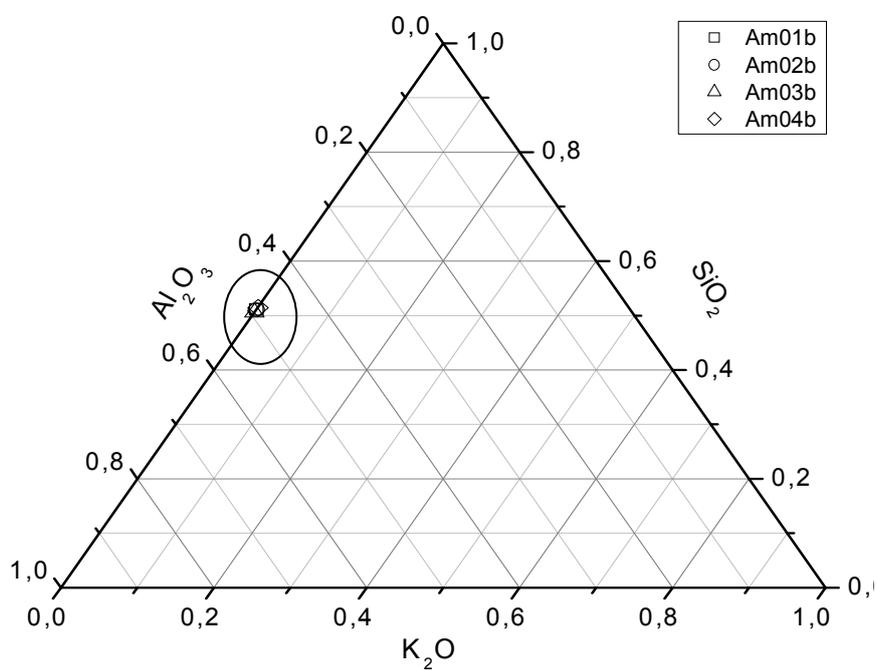
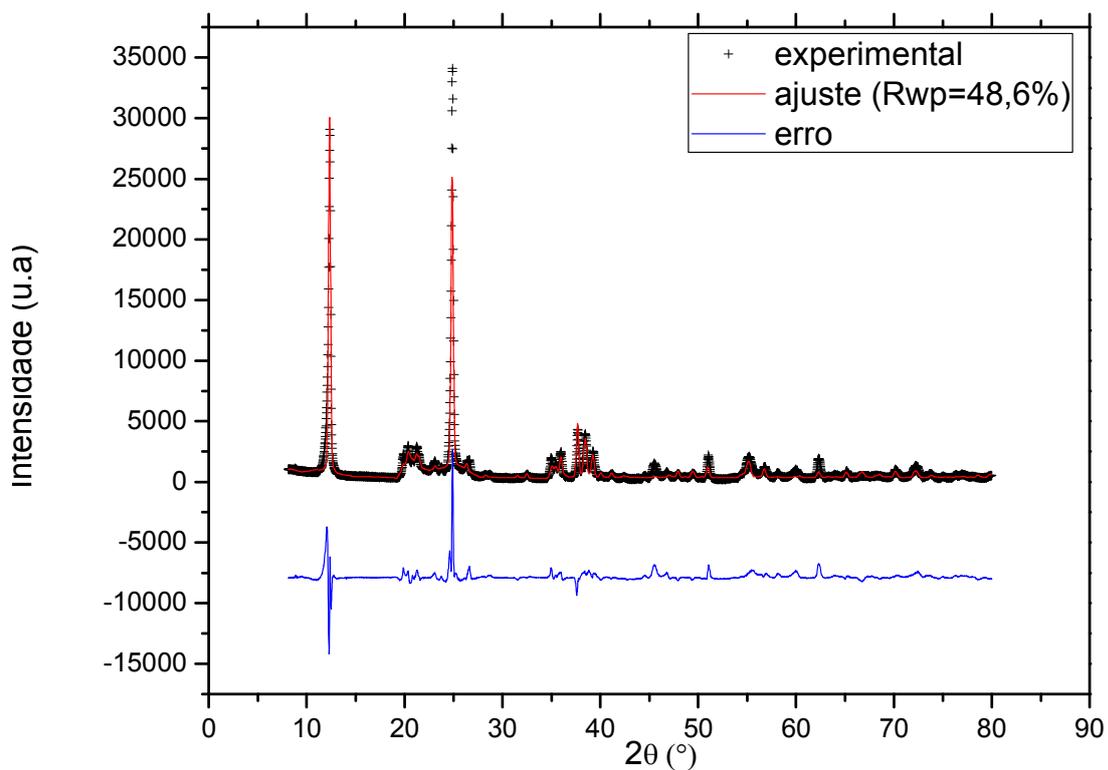
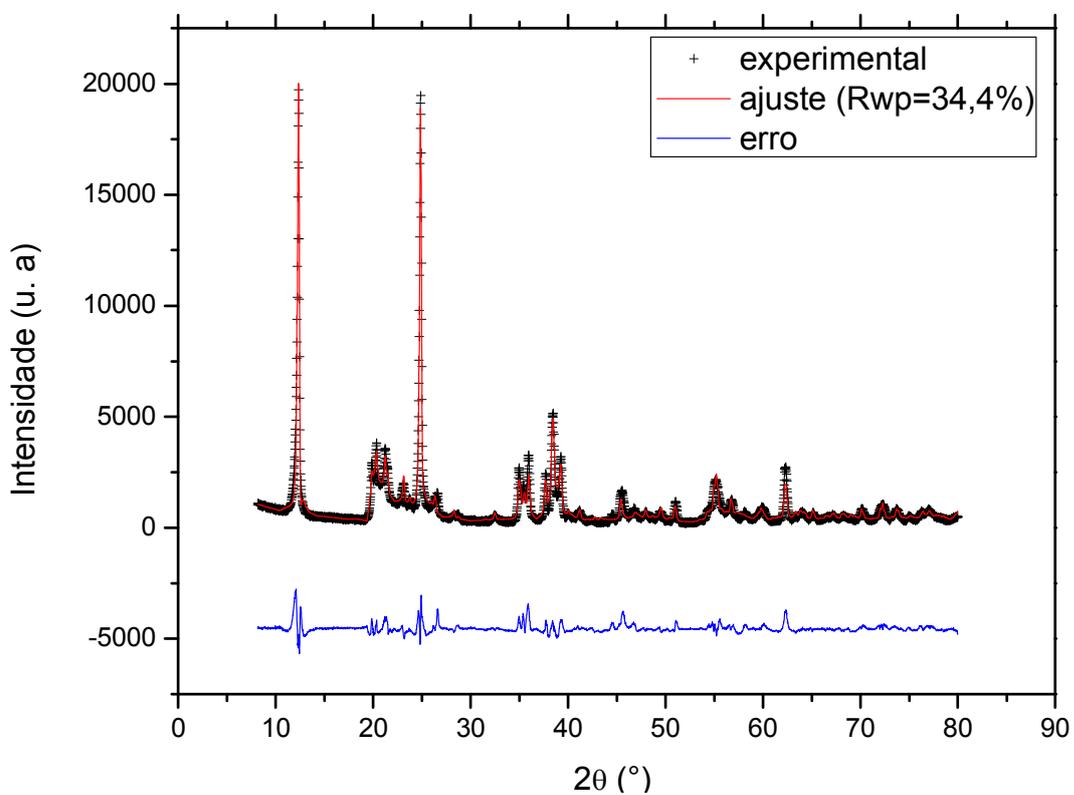


Figura D1.8 - Diagrama ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ das amostras de caulim tratadas com ditionito de sódio após separação magnética

D2. DIFRATOGRAMAS

**Figura D2.1 - Difratoograma da amostra Am01a, varredura 8 – 80° 2 θ .
Cu - K α (40 kV/40 mA)**



**Figura D2.2 - Difratoograma da amostra Am01b, varredura 8 – 80° 2 θ .
Cu - K α (40 kV/40 mA)**

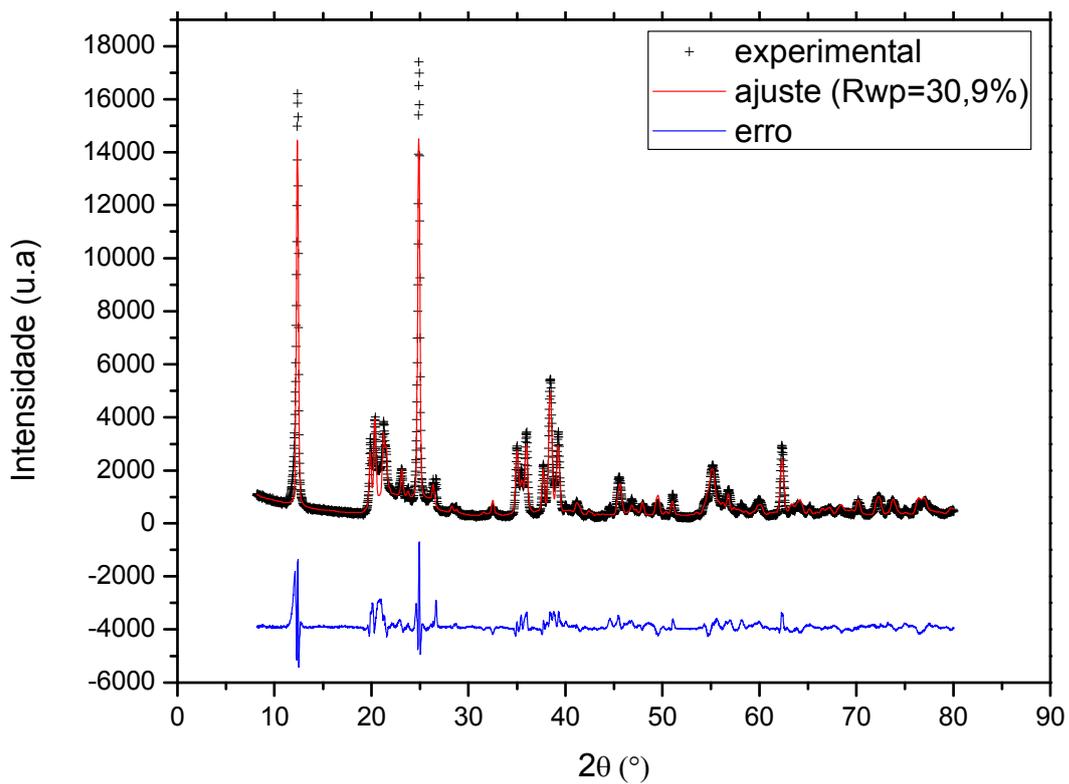


Figura D2.3 - Difratoograma da amostra Am02 não tratada, varredura 8 – $80^\circ 2\theta$. Cu - $K\alpha$ (40 kV/40 mA)

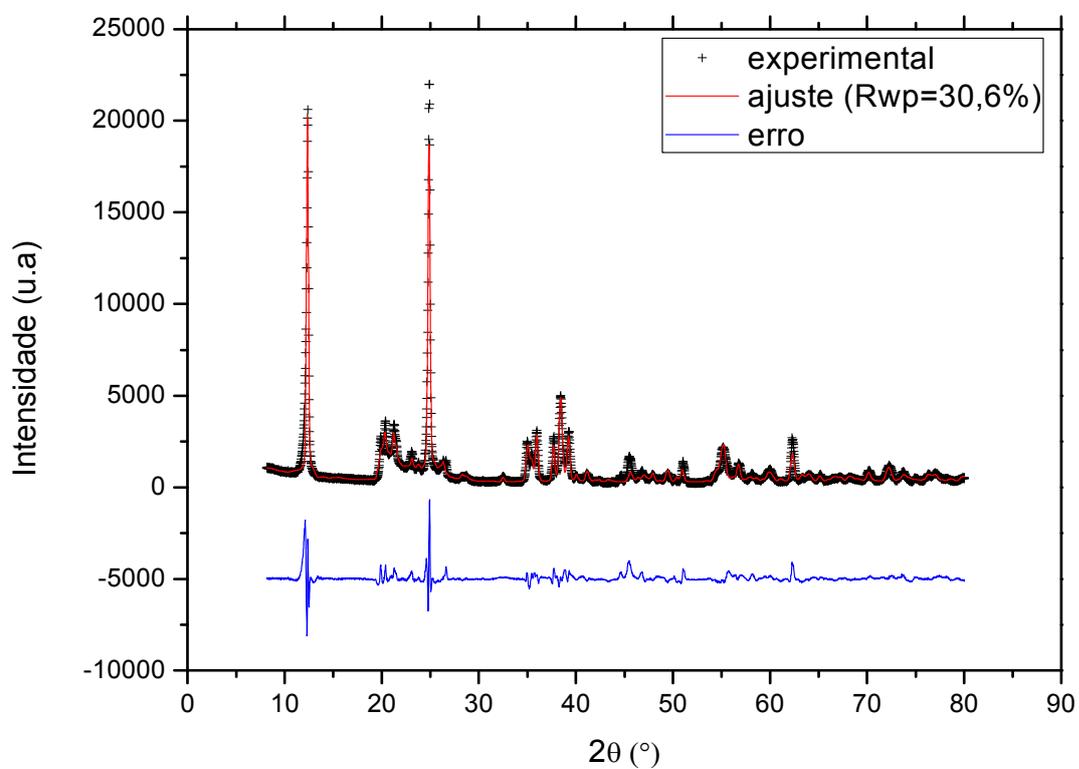
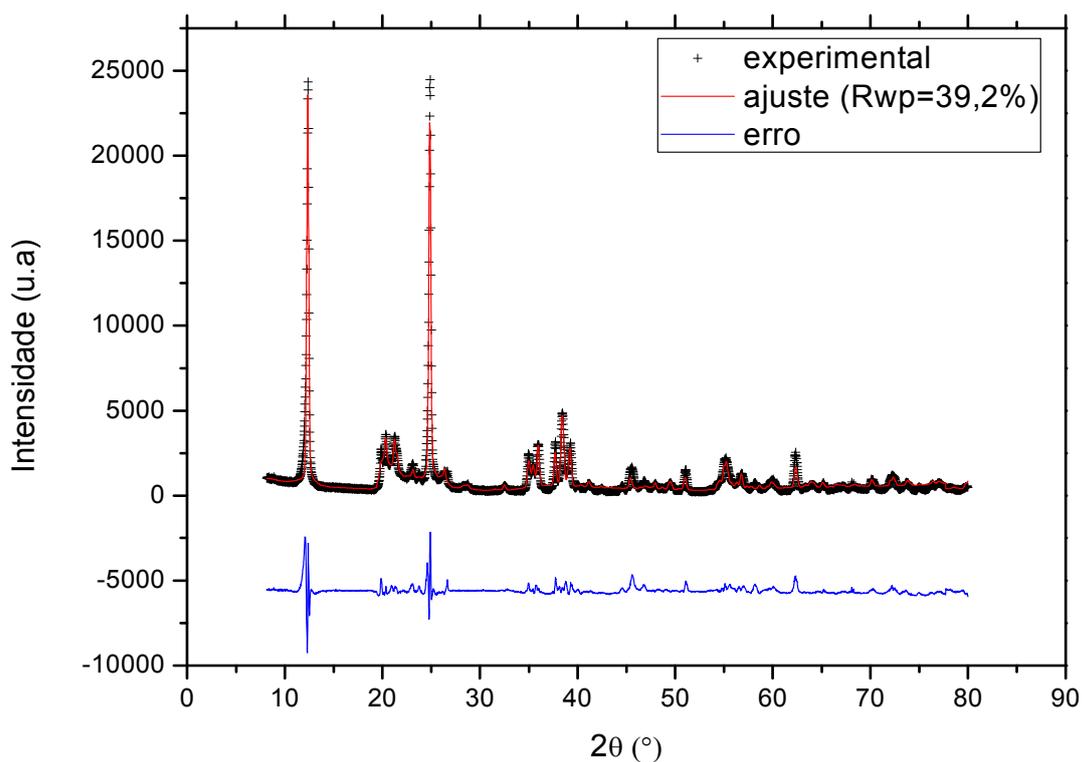


Figura D2.4 - Difratoograma da amostra Am02a, varredura 8 – $80^\circ 2\theta$. Cu - $K\alpha$ (40 kV/40 mA)



**Figura D2.5 - Difratoograma da amostra Am02b, varredura 8 – 80° 2 θ .
Cu - K α (40 kV/40 mA)**

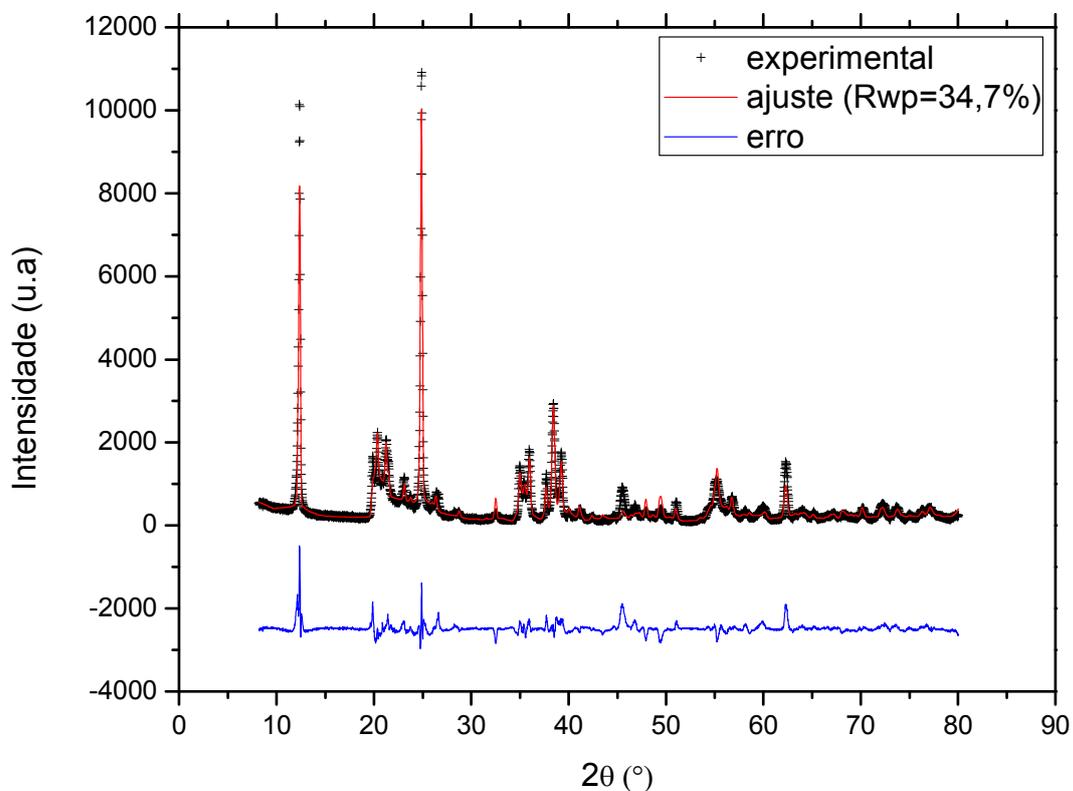
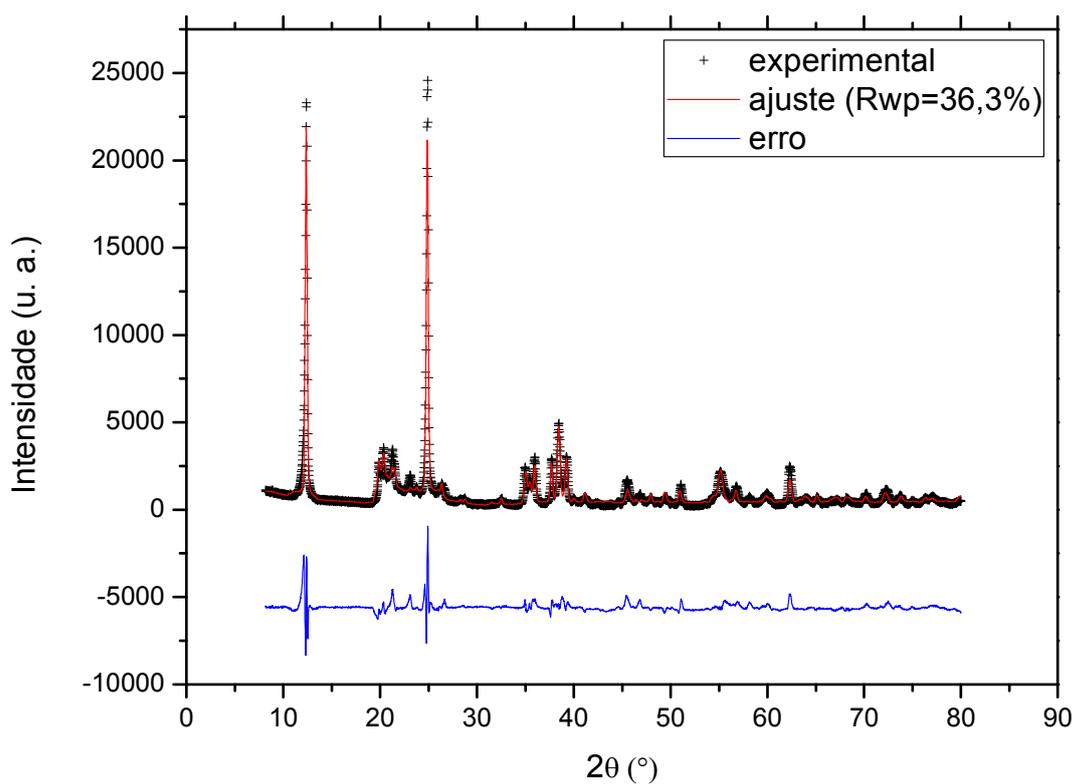
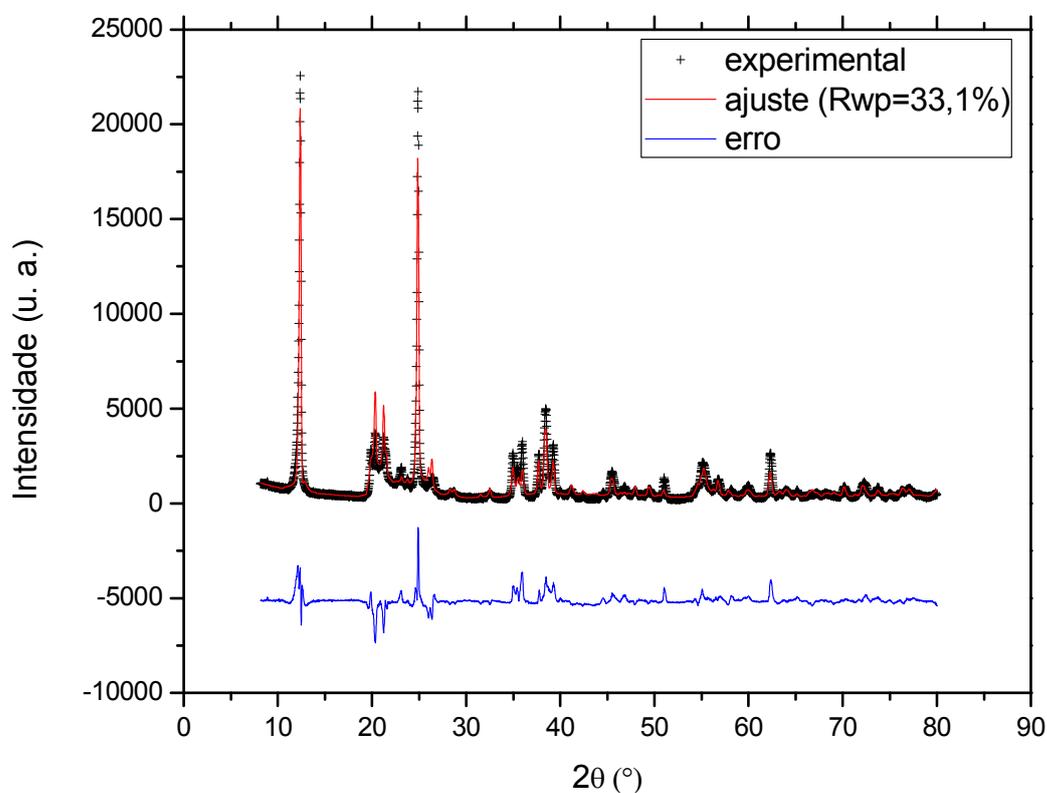


Figura D2.6 - Difratoograma da amostra Am03 não tratada, varredura 8 – 80° 2 θ . Cu - K α (40 kV/40 mA)



**Figura D2.7 - Difratoograma da amostra Am03a, varredura 8 – 80° 2θ .
Cu - $K\alpha$ (40 kV/40 mA)**



**Figura D2.8 - Difratoograma da amostra Am03b, varredura 8 – 80° 2θ .
Cu - $K\alpha$ (40 kV/40 mA)**

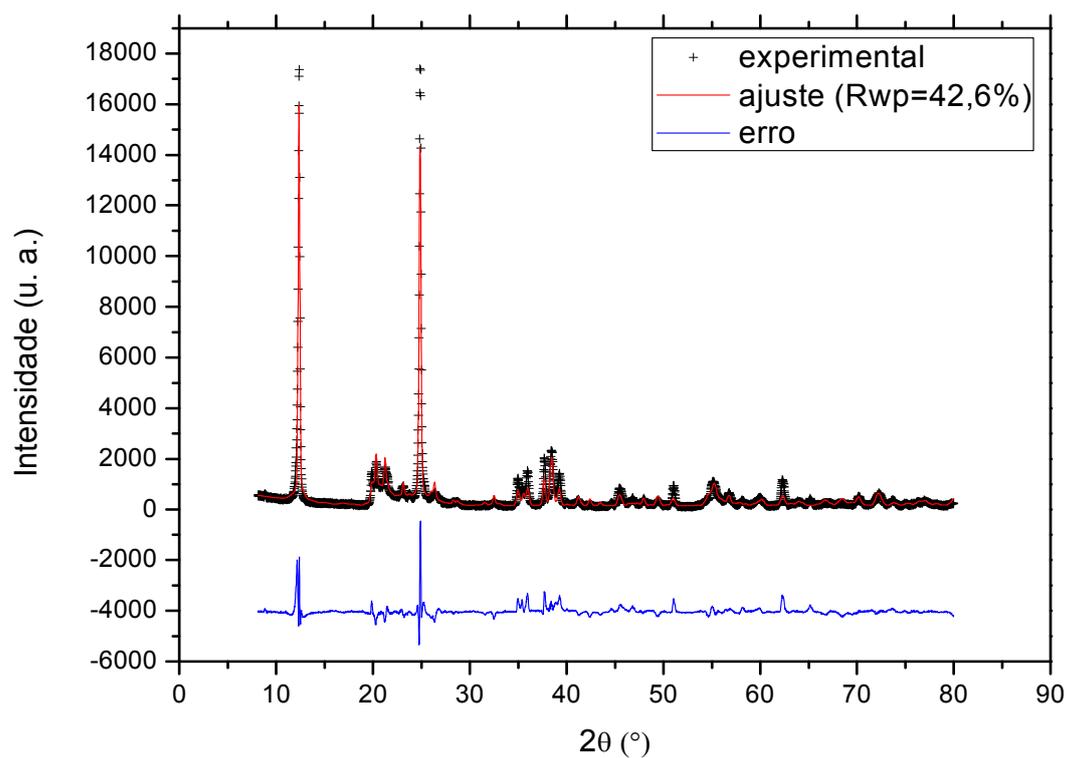


Figura D2.9 - Difratoograma da amostra Am04 não tratada, varredura 8 – $80^\circ 2\theta$. Cu - $K\alpha$ (40 kV/40 mA)

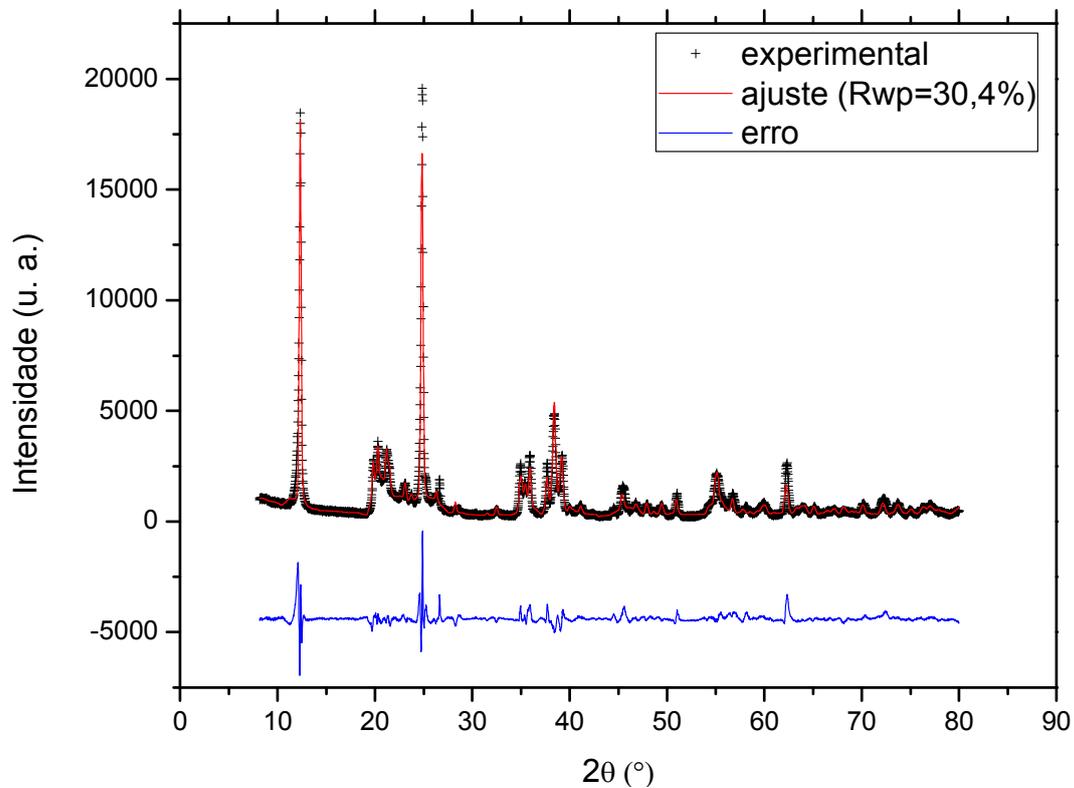


Figura D2.10 - Difratoograma da amostra Am04a, varredura 8 – $80^\circ 2\theta$. Cu - $K\alpha$ (40 kV/40 mA)

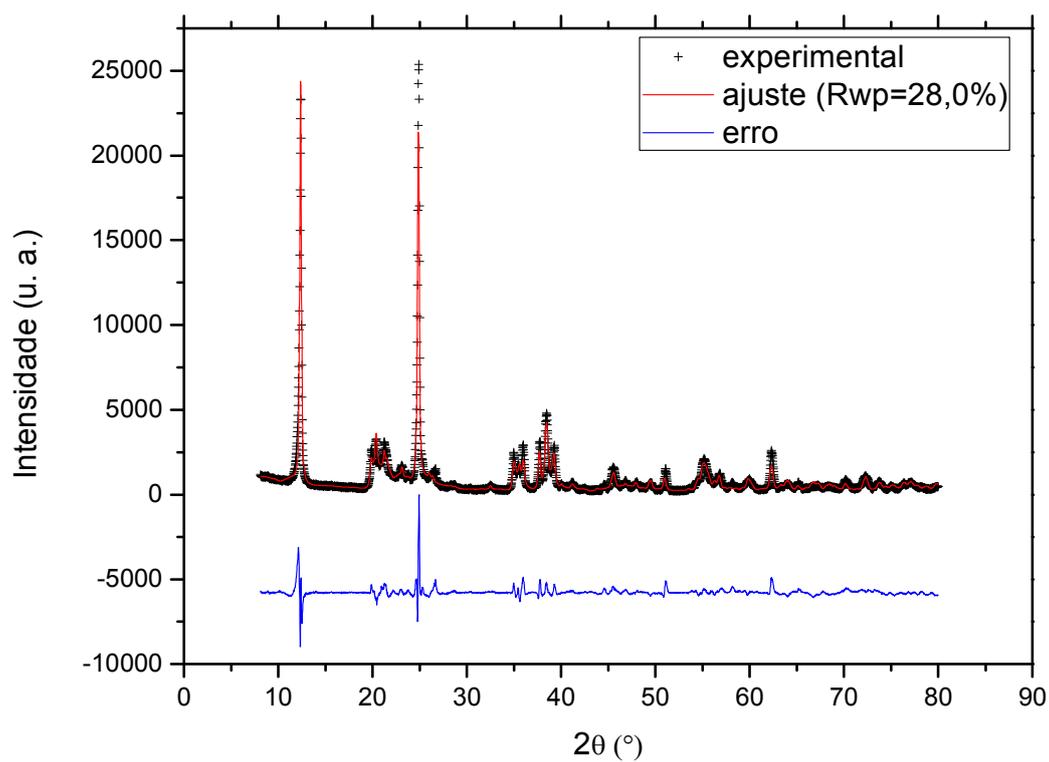


Figura D2.11 - Difratoograma da amostra Am04b, varredura 8 – 80° 2θ .
Cu - $K\alpha$ (40 kV/40 mA)

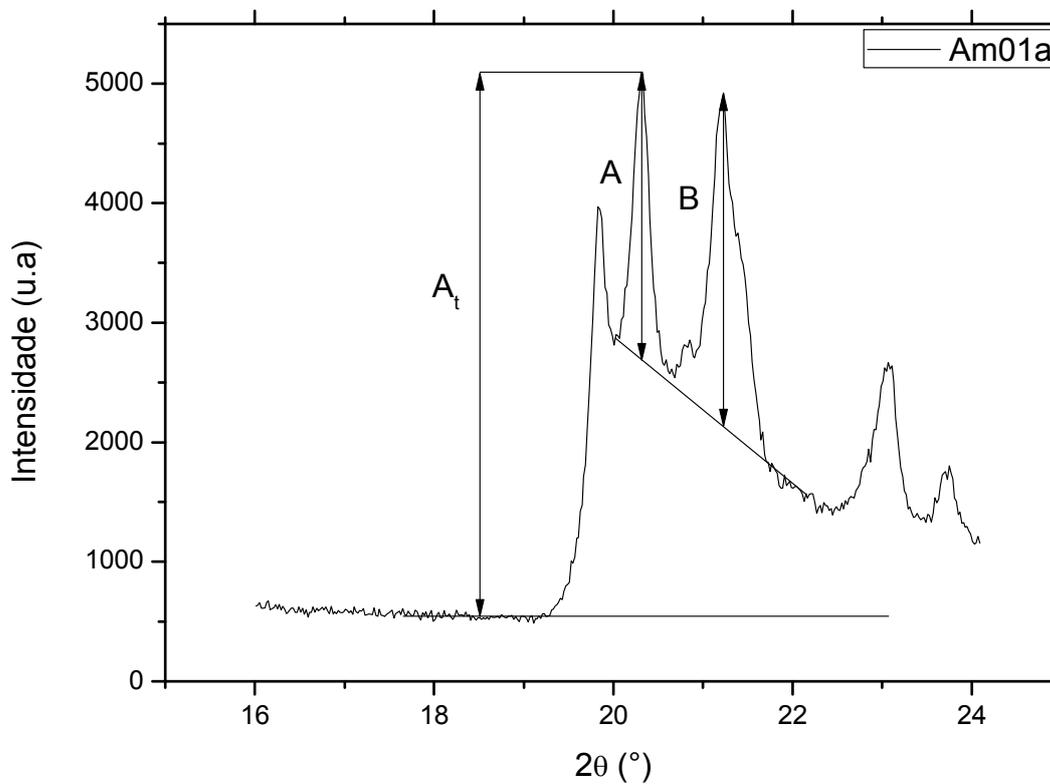


Figura D2.12 - Difratoograma da amostra Am01a, varredura 16 – 24° 2θ .
Cu - $K\alpha$ (40 kV/40 mA)

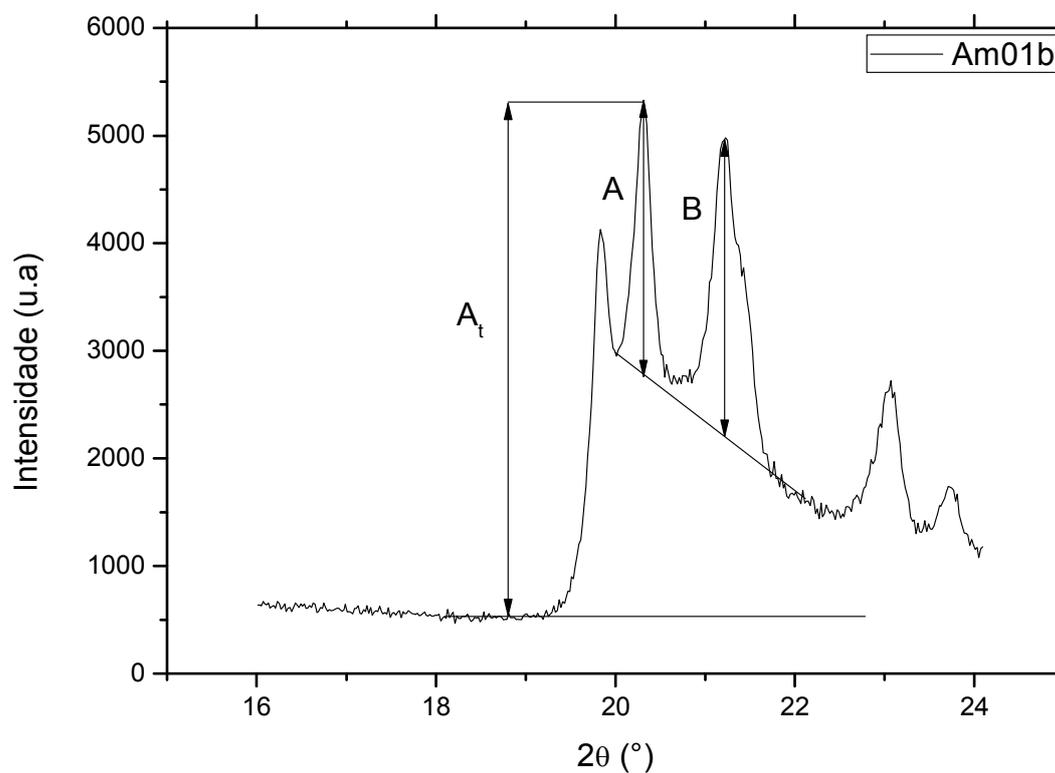


Figura D2.13 - Difratoograma da amostra Am01b, varredura 16 – 24° 2θ. Cu - Kα (40 kV/40 mA)

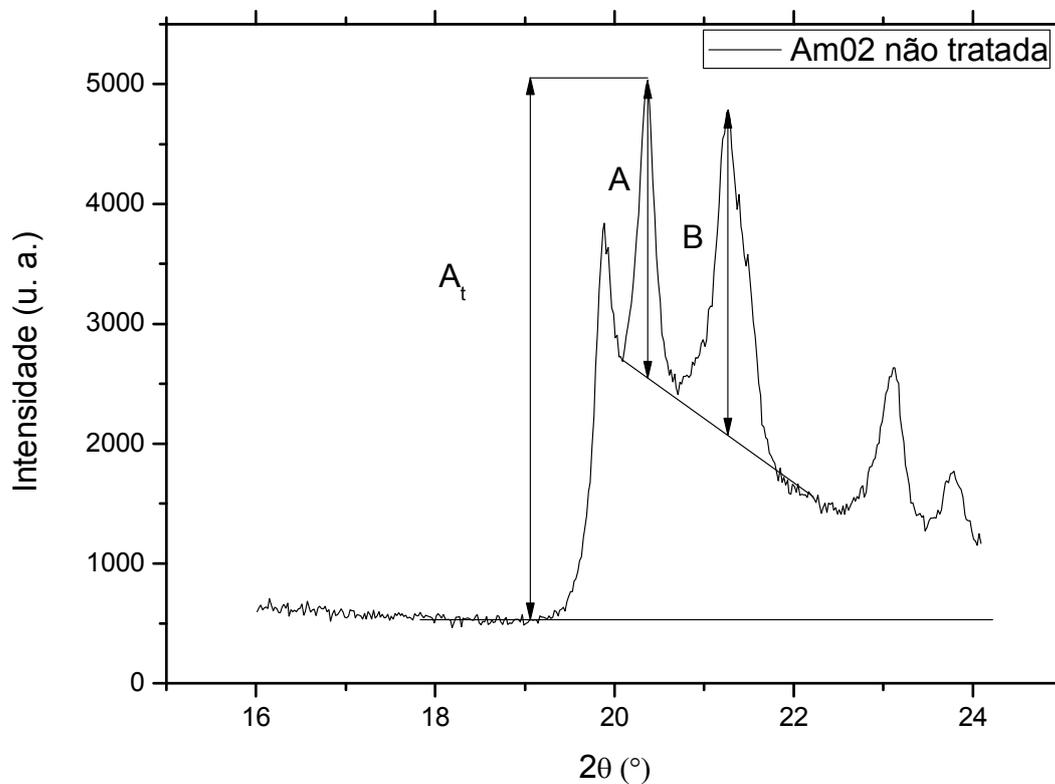


Figura D2.14 - Difratoograma da amostra Am02 não tratada, varredura 16 – 24° 2θ. Cu - Kα (40 kV/40 mA)

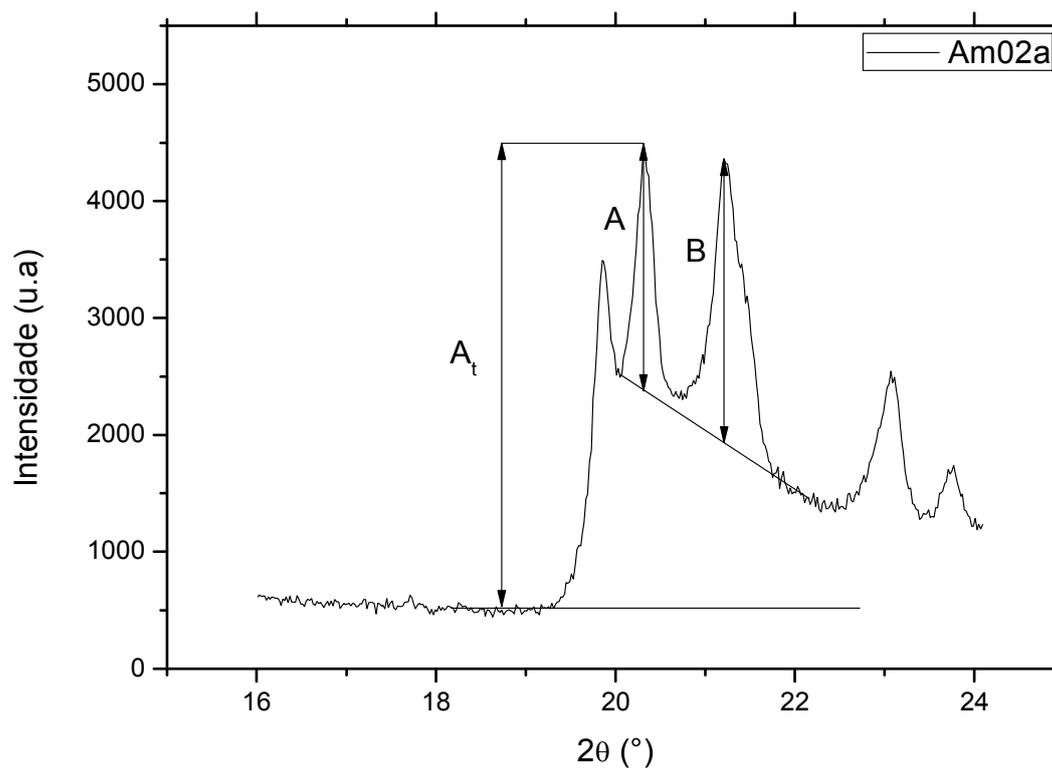


Figura D2.15 - Difratoograma da amostra Am02a, varredura 16 – 24° 2θ.
Cu - Kα (40 kV/40 mA)

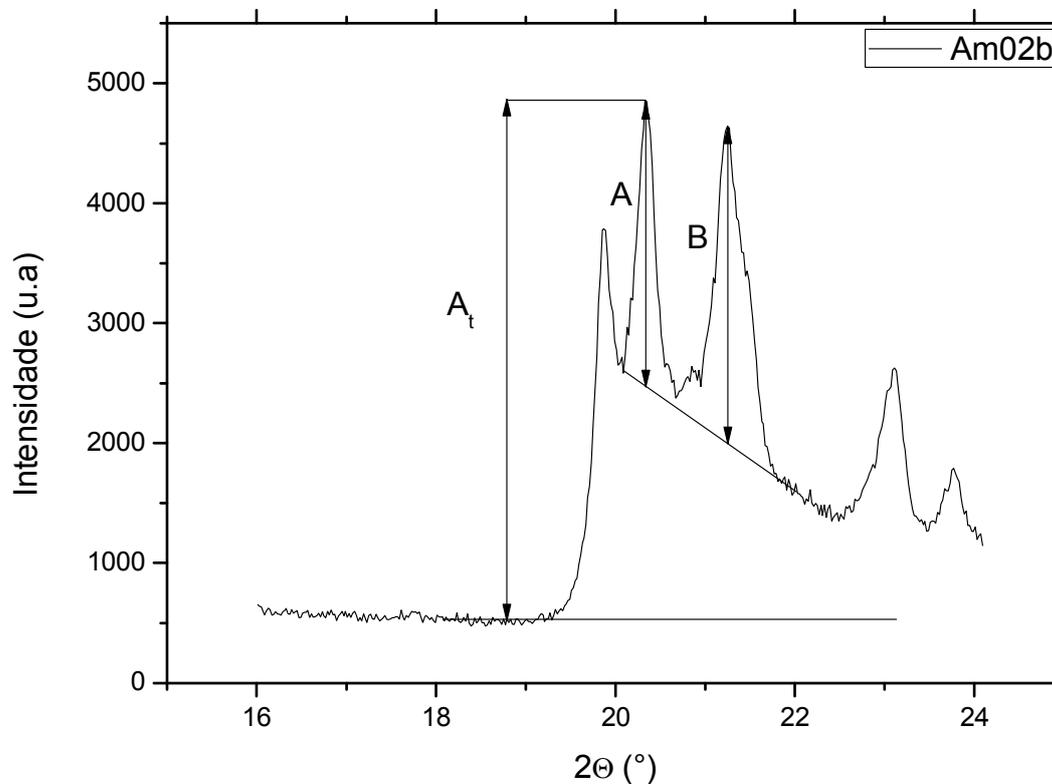


Figura D2.16 - Difratoograma da amostra Am02b, varredura 16 – 24° 2θ.
Cu - Kα (40 kV/40 mA)

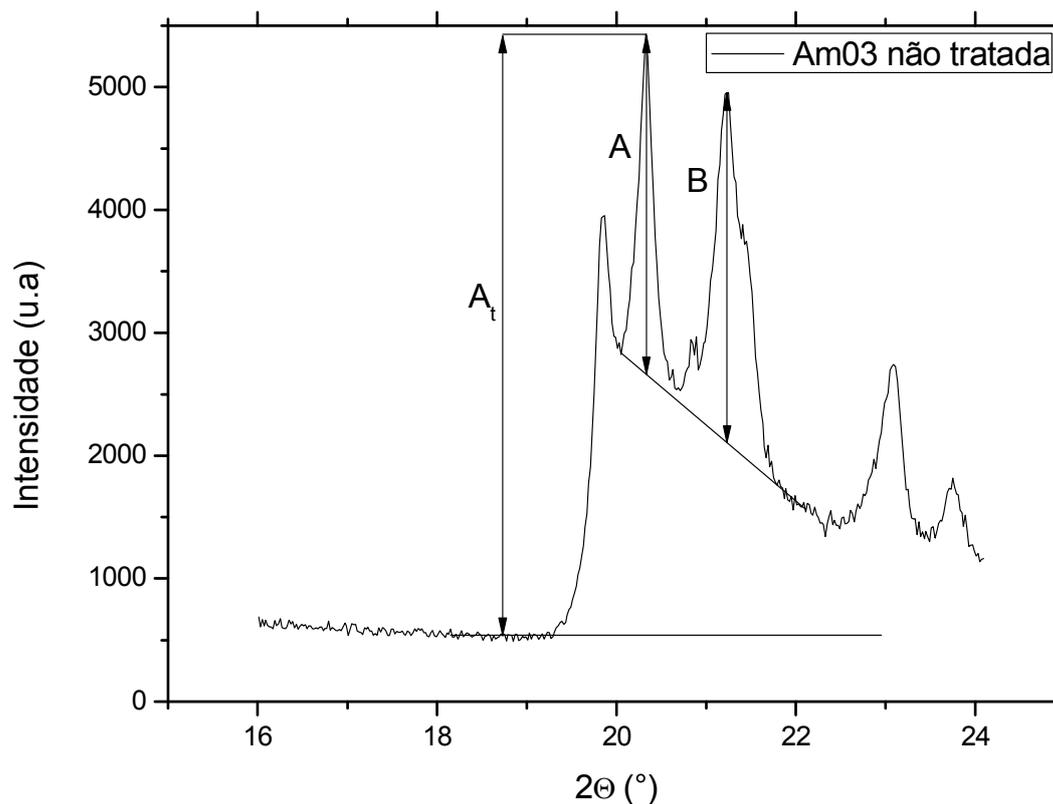


Figura D2.17 - Difratoograma da amostra Am03 não tratada, varredura 16 – 24° 2θ. Cu - Kα (40 kV/40 mA)

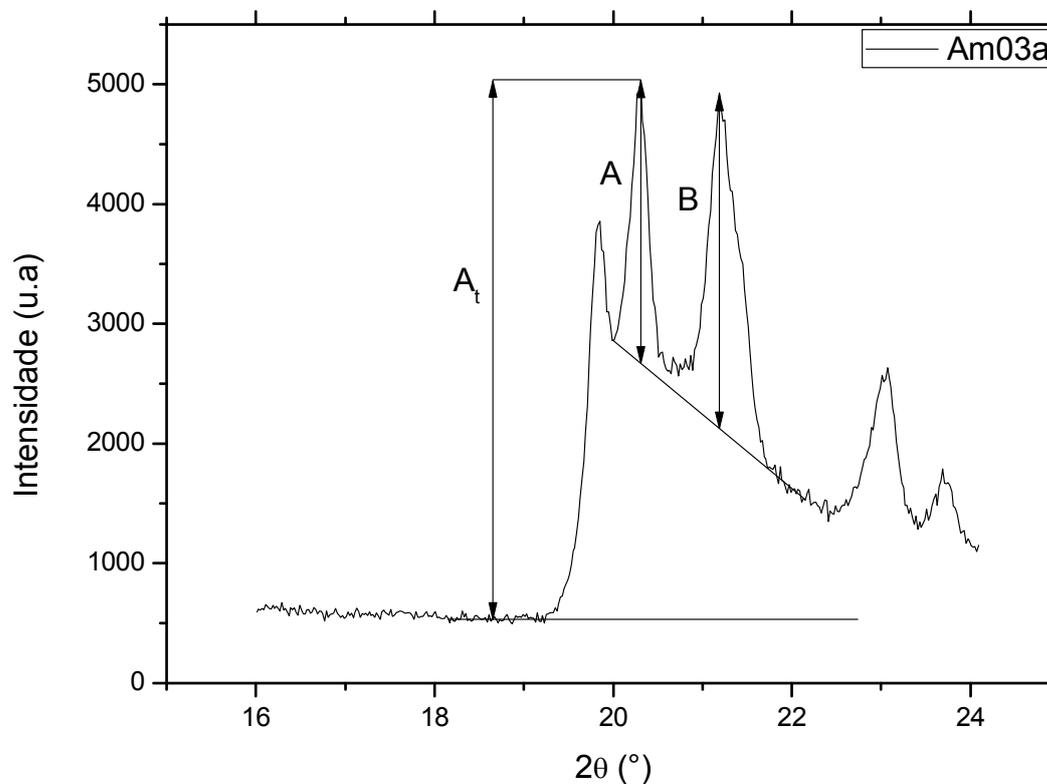


Figura D2.18 - Difratoograma da amostra Am03a, varredura 16 – 24° 2θ. Cu - Kα (40 kV/40 mA)

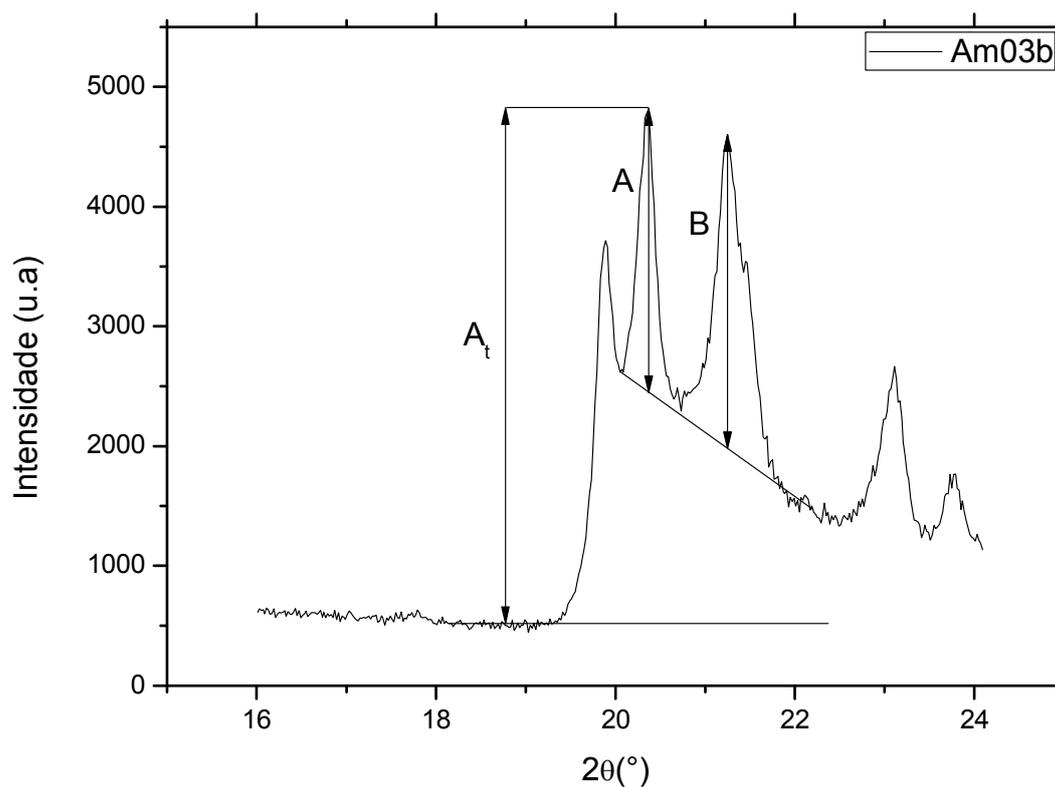


Figura D2.19 - Difratoograma da amostra Am03b, varredura 16 – 24° 2θ. Cu - Kα (40 kV/40 mA)

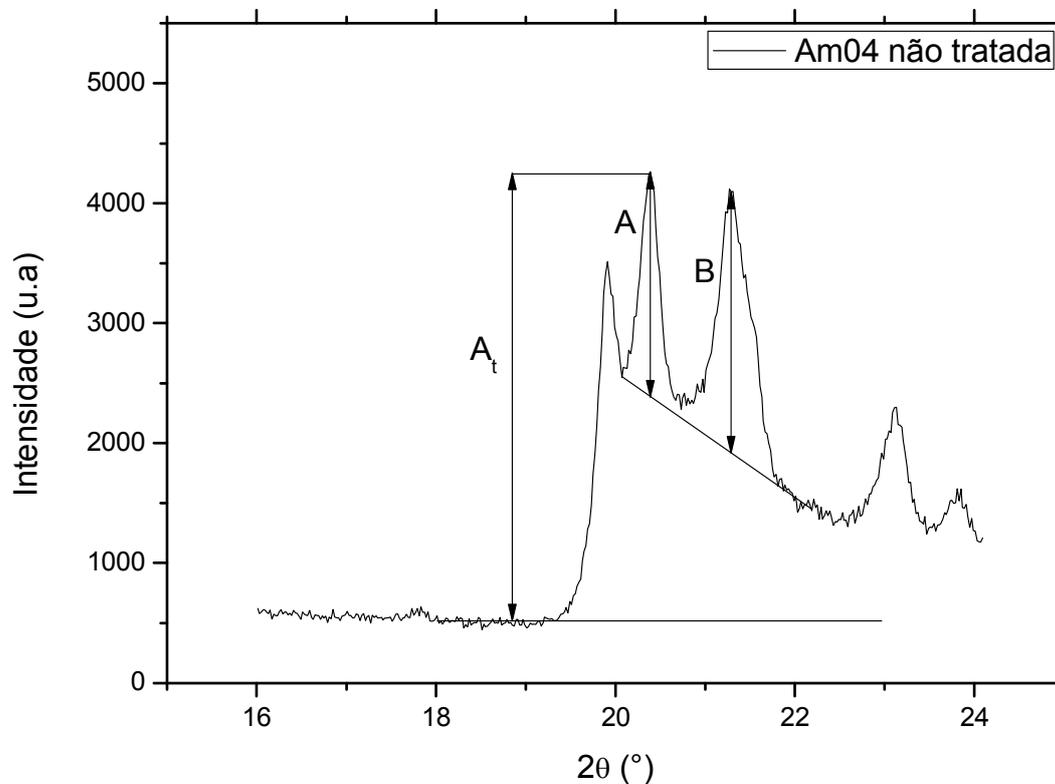


Figura D2.20 - Difratoograma da amostra Am04 não tratada, varredura 16 – 24° 2θ. Cu - Kα (40 kV/40 mA)

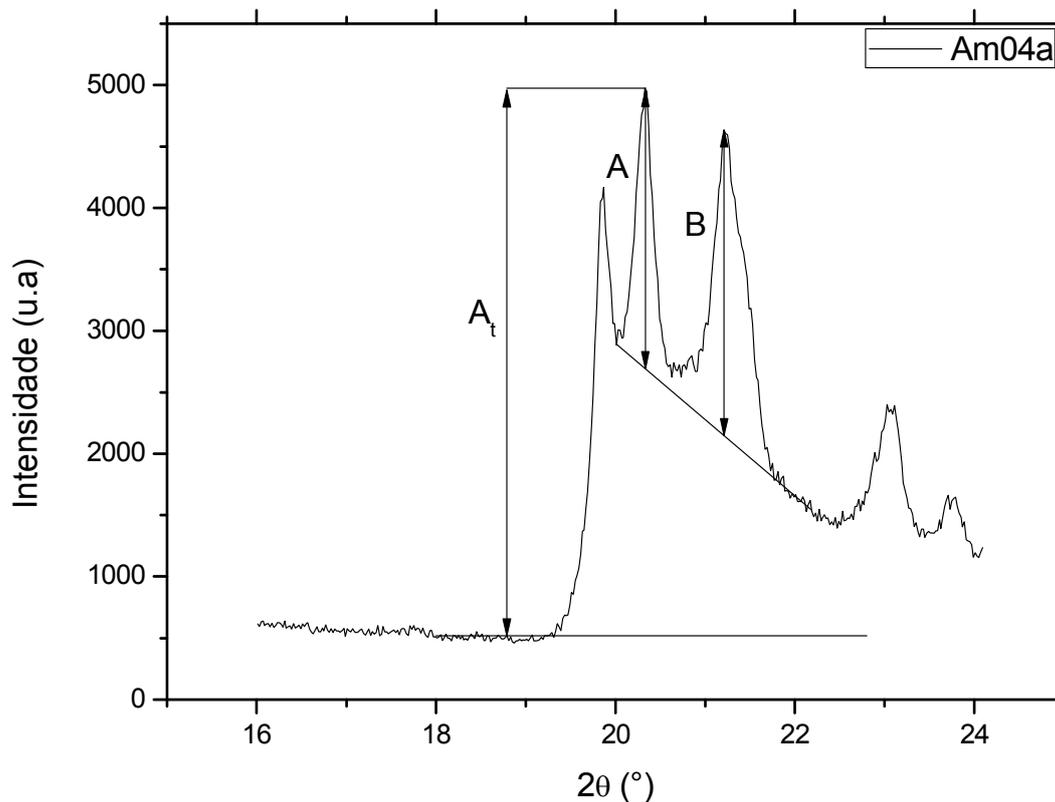


Figura D2.21 - Difratoograma da amostra Am04a, varredura 16 – 24° 2θ.
Cu - Kα (40 kV/40 mA)

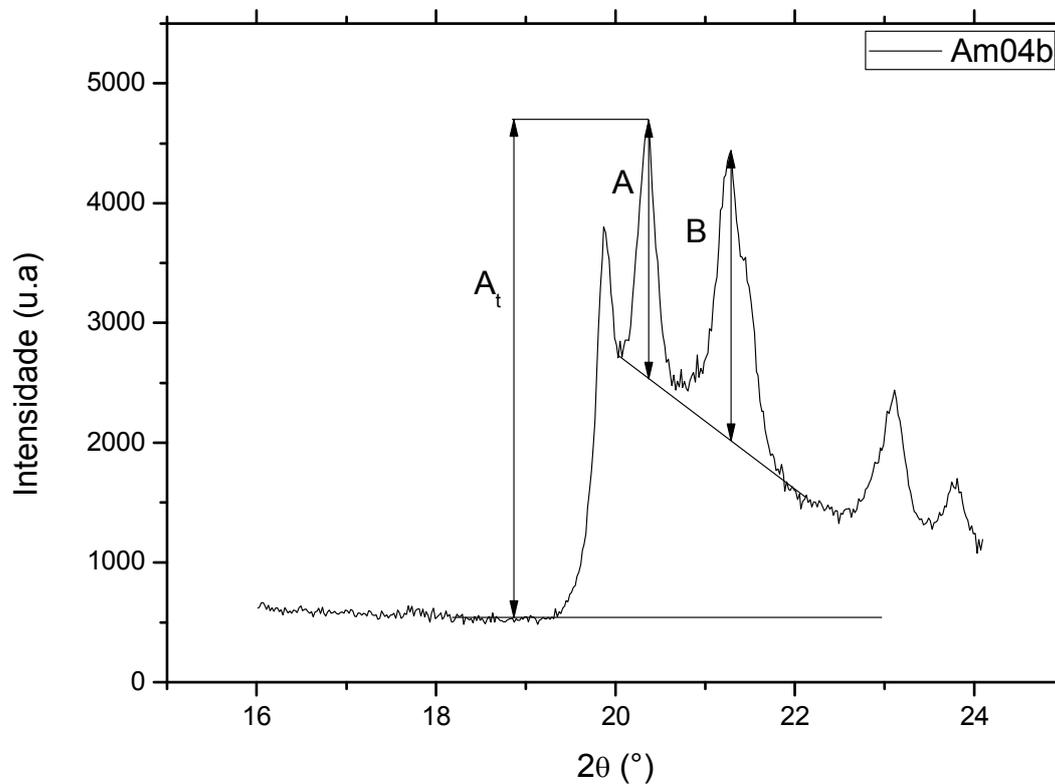
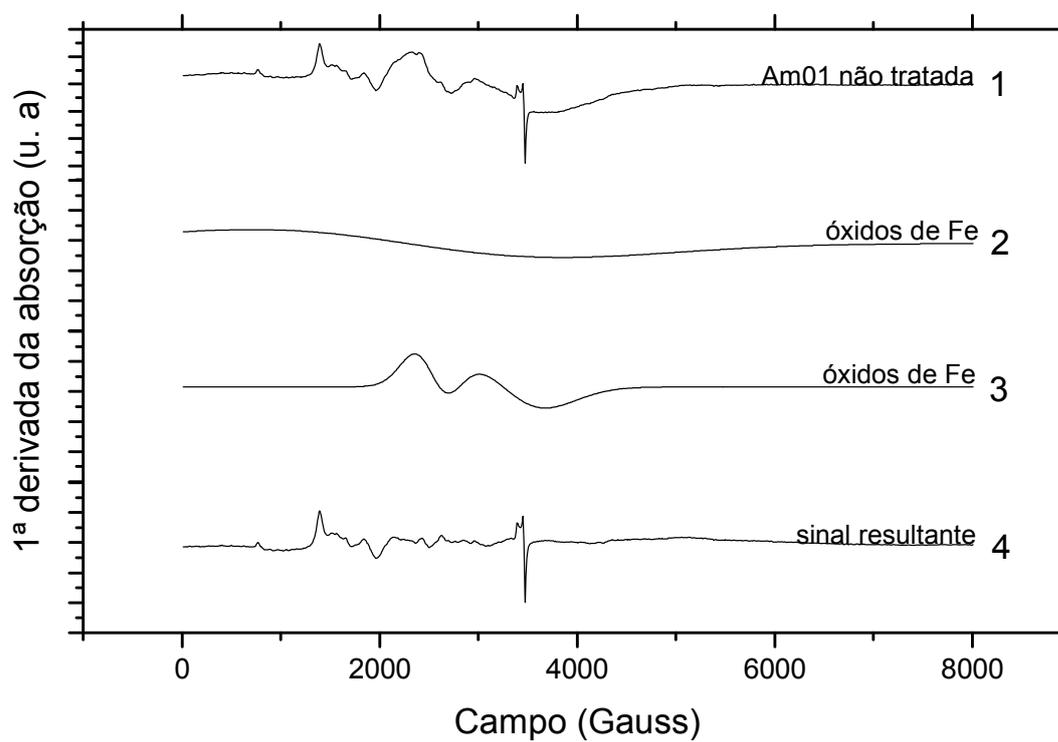
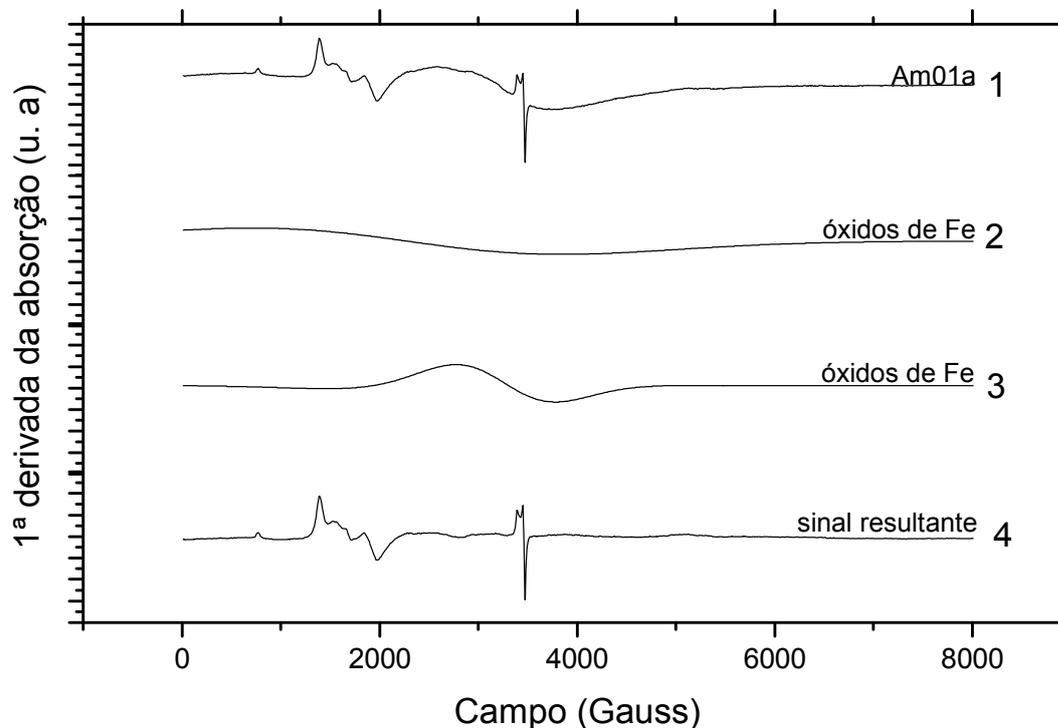


Figura D2.22 - Difratoograma da amostra Am04b, varredura 16 – 24° 2θ.
Cu - Kα (40 kV/40 mA)

D3. ESPECTROS DE RPE: DECOMPOSIÇÃO ESPECTRAL**Figura D3.23 – Decomposição espectral amostra Am01 não tratada.****Figura D3.24 – Decomposição espectral amostra Am01a.**

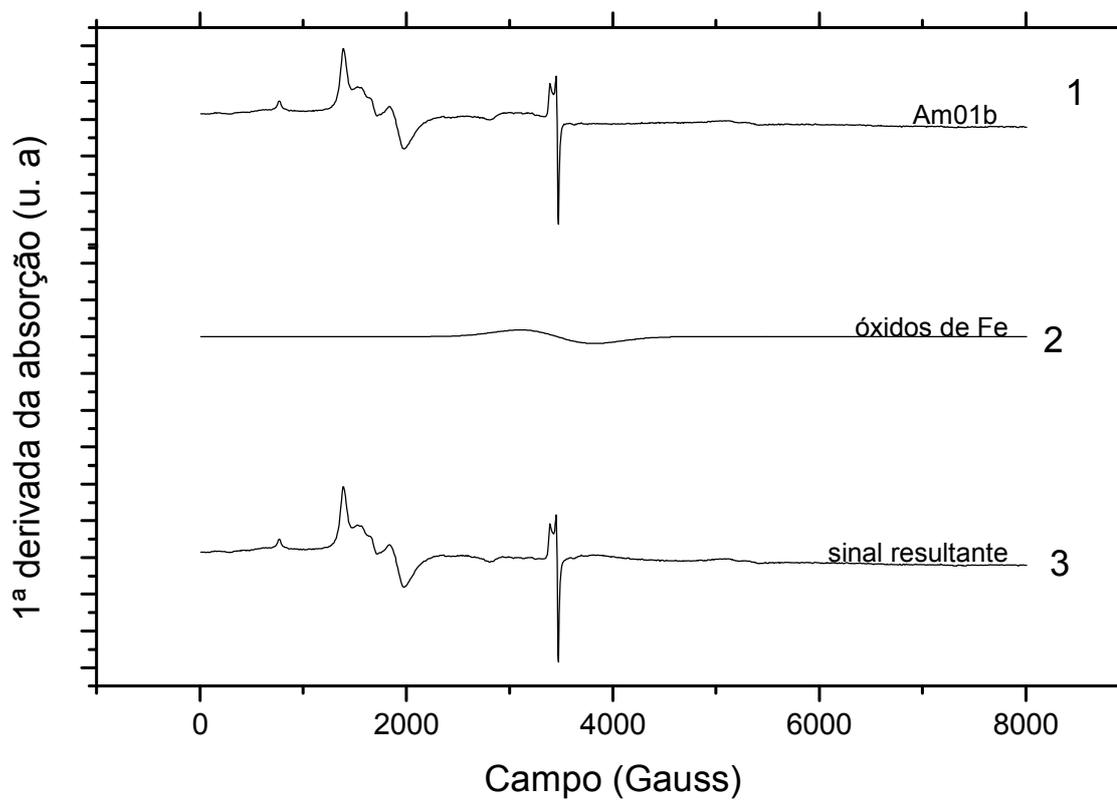


Figura D3.25 – Decomposição espectral amostra Am01b.

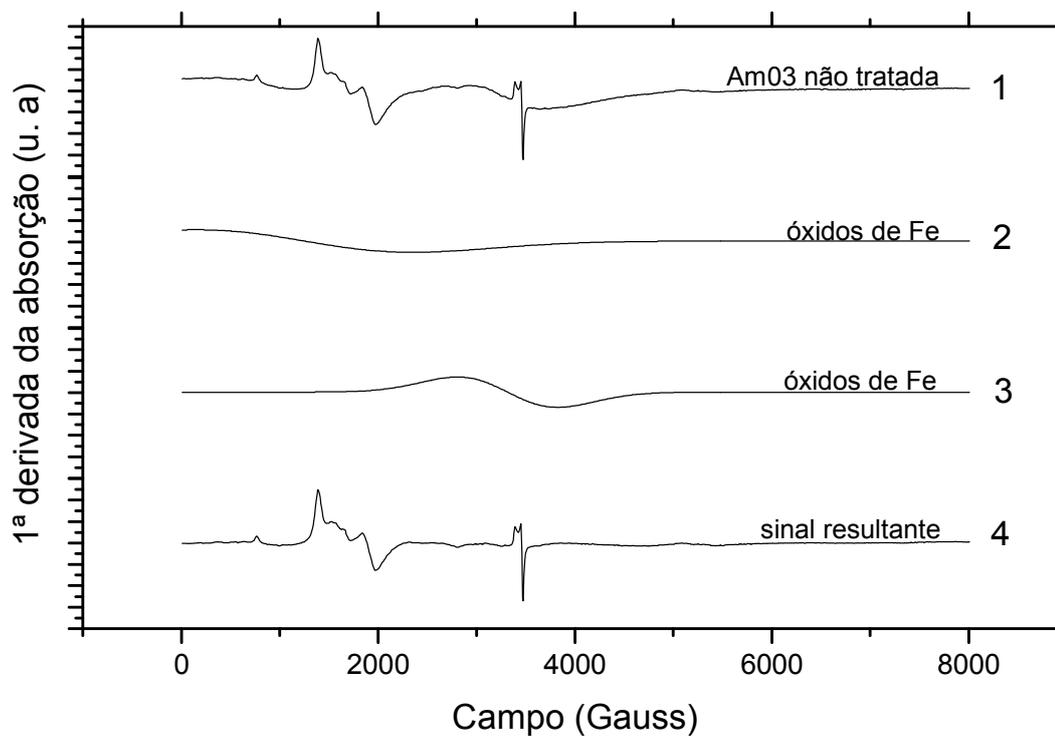


Figura D3.26 – Decomposição espectral amostra Am03 não tratada.

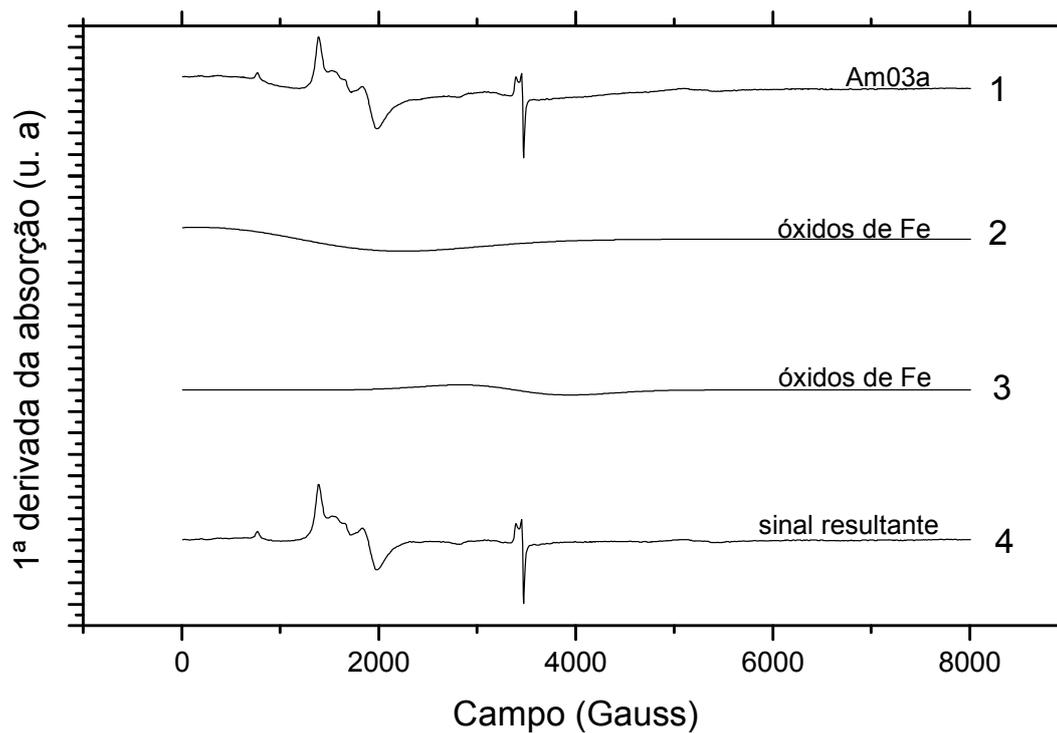


Figura D3.27 – Decomposição espectral amostra Am03a.

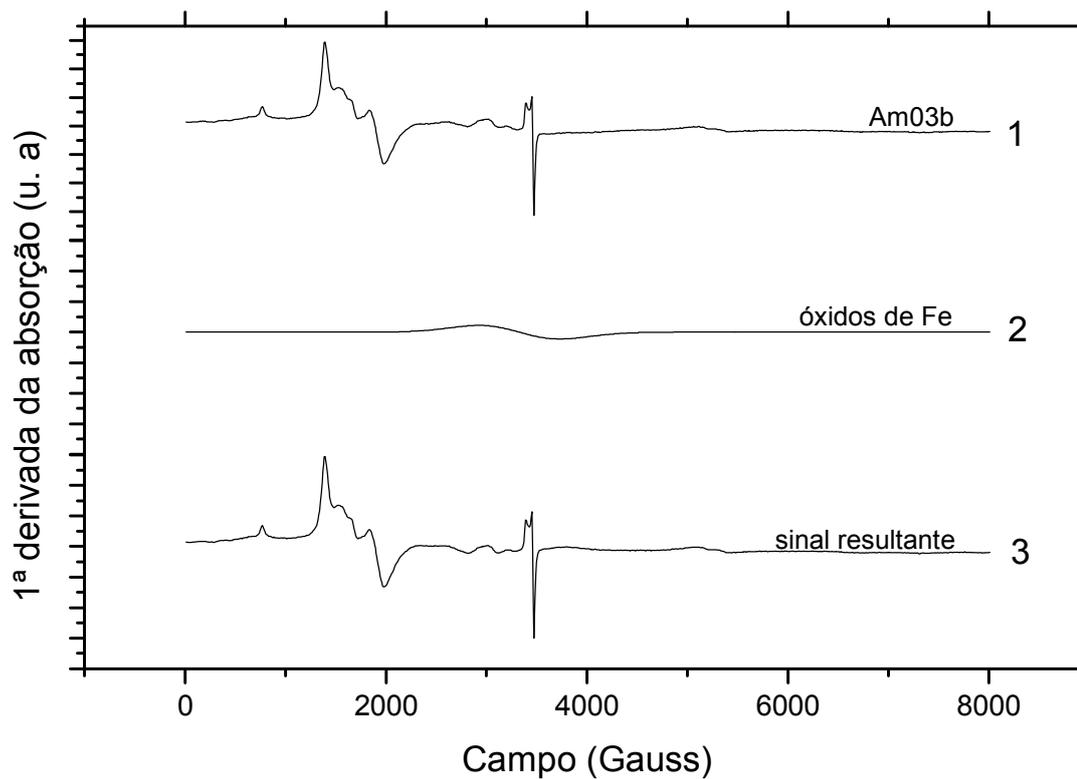


Figura D3.28 – Decomposição espectral amostra Am03b.

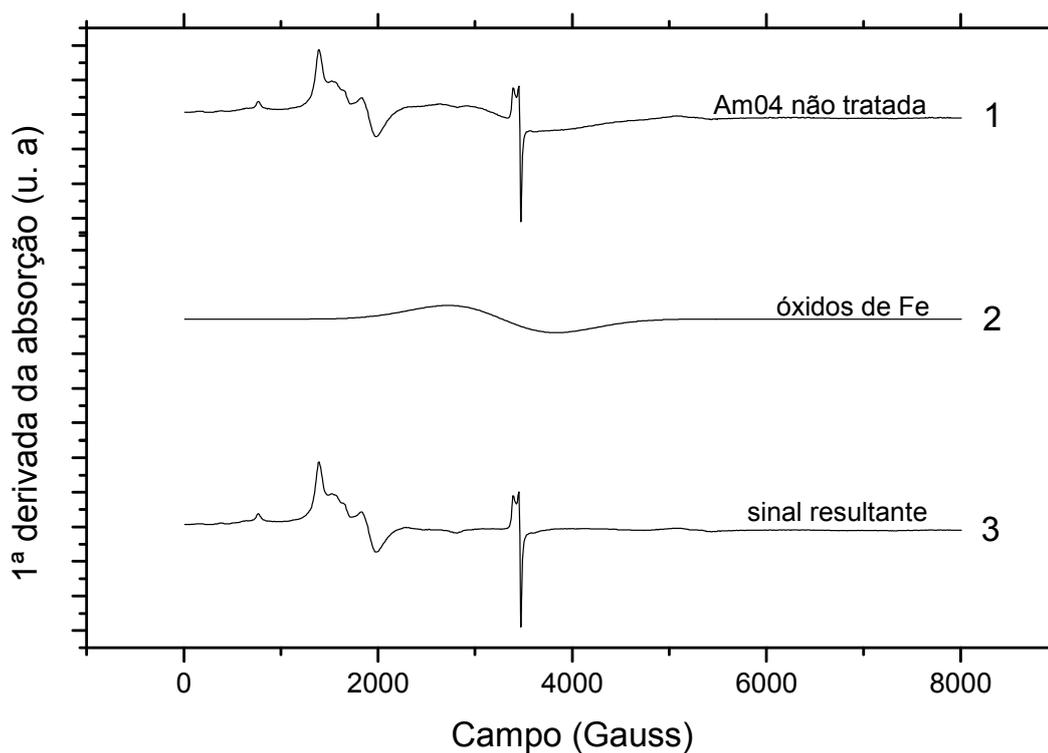


Figura D3.29 – Decomposição espectral amostra Am04 não tratada.

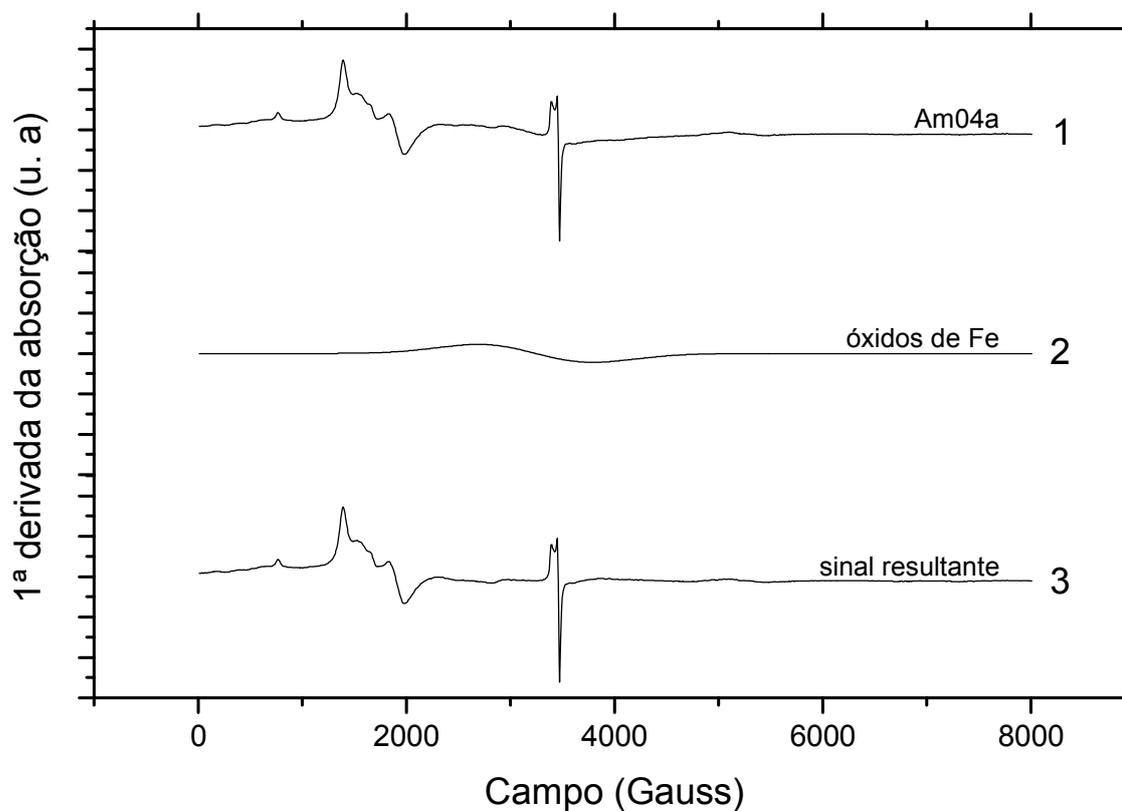


Figura D3.30 – Decomposição espectral amostra Am04a.

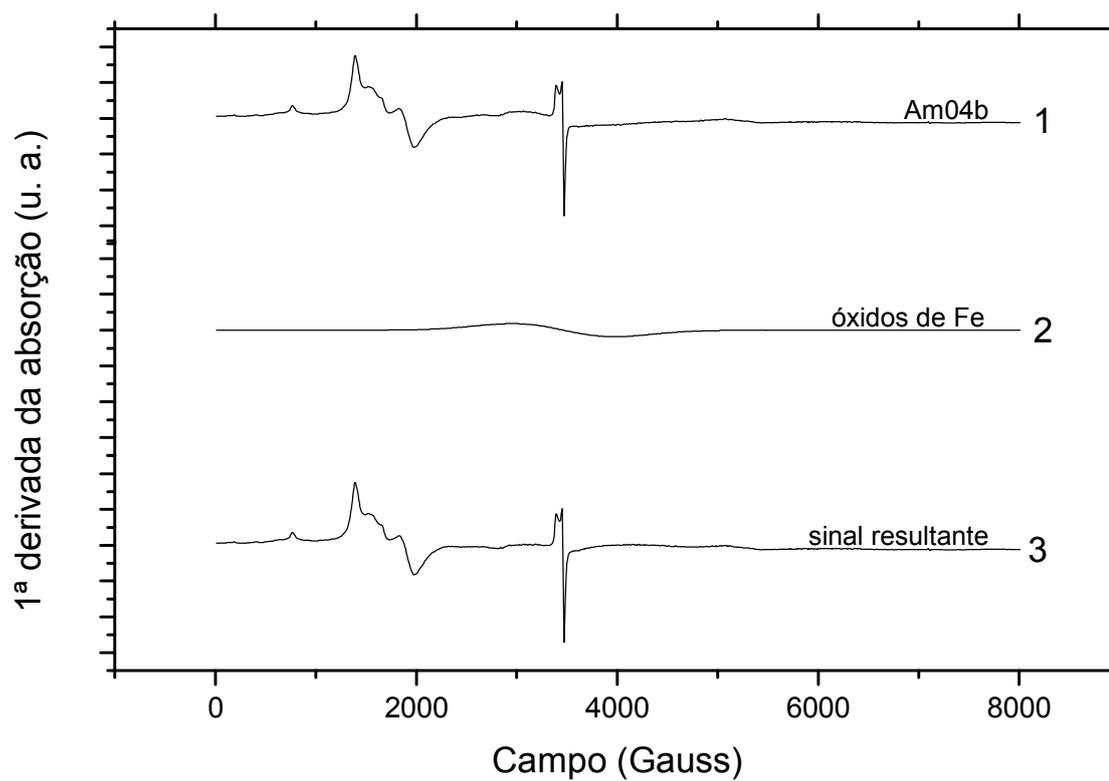


Figura D3.31 – Decomposição espectral amostra Am04b.