



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE  
MATERIAIS

DETERMINAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA  
MÖSSBAUER DOS SÍTIOS DE FERRO EM  
MATERIAS PRIMAS GEOPOLIMÉRICAS

*Luis Carlos Praxedes Alves*

Orientador: Igor Frota de Vasconcelos

Fortaleza - CE

28 de junho de 2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE  
MATERIAIS

# DETERMINAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DOS SÍTIOS DE FERRO EM MATÉRIAS PRIMAS GEOPOLIMÉRICAS

*Luis Carlos Praxedes Alves*

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós Graduação em Engenharia e Ciência  
de Materiais como parte dos requisitos  
para obtenção do título de Mestre em En-  
genharia e Ciência de Materiais

Orientador: Igor Frota de Vasconcelos

Fortaleza - CE

28 de junho de 2011

*A minha Mãe*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e todos aqueles que até este momento contribuíram de alguma maneira para execução deste trabalho, seja no meio acadêmico, profissional ou pessoal, pois sem a colaboração de tais pessoas não seria possível o andamento e conclusão desta atividade tão importante em minha vida.

Aos meus amigos de laboratório Thiago, Iran e Junior pelas discussões e aprendizagem recíproca.

Aos colegas do laboratório de biomateriais Erisandra, Sílvio e Paulo Demetrios pelas ajudas em laboratório.

Ao funcionário do departamento Lucivaldo pela atenção que sempre foi dada em atendimentos na coordenação.

Aos Professores Lindberg Lima Gonçalves, José Marcos Sasaki, Elineudo Pinheiro de Moura, Walmick Vieira, Tereza Verônica Costa da Universidade Federal do Ceará pelo conhecimento que nos foi passado durante suas aulas.

Ao Professor orientador Igor Frota de Vasconcelos pela paciência, orientação, ensino e disponibilidade durante o curso de mestrado.

Gostaria de deixar também meus agradecimentos aos membros da banca, Profa. Kelly Christiane Gomes da Silva e Prof. Lindomar Roberto Damasceno da Silva, que aceitaram participar de minha avaliação e com isto contribuir para a finalização deste trabalho.

À CAPES pelo financiamento da pesquisa desenvolvida em forma de bolsa de mestrado.

## RESUMO

Neste trabalho, foram estudadas por espectroscopia Mössbauer matérias primas de geopolímeros. Para motivar o trabalho são apresentados resultados de espectroscopia Mössbauer de um solo e uma concreção laterítica e os respectivos geopolímeros produzidos a partir deles. Para estudar a estrutura do ferro nas caulinitas e metacaulinitas, principais matérias primas geopoliméricas, foram estudadas caulins vermelhos naturais com ocorrência natural de ferro em sua estrutura e caulinitas brancas dopadas com ferro através de reações de incorporação em ambientes alcalinos. Os espectros Mössbauer das amostras de caulim vermelho apresentaram um dubbleto paramagnético de  $Fe^{3+}$  octaédrico estrutural e uma fase amorfa. No processo de calcinação houve o surgimento da hematita nos materiais devido aos ferros não ligados à estrutura juntamente com os da fase amorfa. Além disso observa-se o surgimento de um segundo dubbleto paramagnético consistente com  $Fe^{3+}$  estrutural em octaedros severamente deformados característicos da metacaulinita. A caulinita branca dopada com ferro apresentaram somente um dubbleto com desdobramento quadrupolar ligeiramente acima daqueles obtidos nos caulins vermelhos antes da queima. A queima resultou na transformação de uma fração da caulinita em metacaulinita com a consequente distorção dos sítios octaédricos além do aparecimento de hematita em razão do ferro não incorporado à estrutura da argila. Nos espectros das amostras moídas em jarras de aço inoxidável observou-se uma redução do desdobramento quadrupolar sugerindo uma acomodação dos íons de  $Fe^{3+}$  nos octaedros da caulinita, além do aparecimento de um segundo dubbleto com desdobramento quadrupolar maior associado à deformação dos octaedros de ferro causada pela moagem. O espectro da amostra moída em jarra de aço carbono apresentou contaminação por ferro metálico, o que não houve na moagem em aço inoxidável. Além da contaminação, a moagem também induziu à formação de uma fração

de  $\text{Fe}^{2+}$  octaédrico. A calcinação desta amostra transformou o ferro metálico em hematita e oxidou o  $\text{Fe}^{2+}$  de volta para  $\text{Fe}^{3+}$ . Calcinação de todas as amostras moídas induziu o aparecimento de hematita e o aumento do desdobramento quadrupolar dos dubletos como resultado da distorção da caulinita. Esses resultados mostraram que é possível obter dopar caulinita com ferro e obter metacaulinita com ferro estrutural através de moagem mecânica e calcinação. Com suas vantagens e desvantagens, as duas argilas são apropriadas para utilização como matérias primas de geopolímeros.

## ABSTRACT

In this work, geopolymeric precursor materials were studied by Mössbauer spectroscopy. To motivate the work, results of Mössbauer spectroscopy on lateritic soil and concretion and geopolymers produced from them are presented. To study the structure of iron in kaolinites and metakaolinites, geopolymeric most important precursor materials, natural red kaolins with naturally occurring structural iron and white kaolinite doped through iron incorporation reactions in alkaline environments. The Mössbauer spectra of samples of red kaolin showed a doublet of paramagnetic octahedral  $\text{Fe}^{3+}$  and an amorphous phase. In the calcination process the emergence of hematite due to burning of non-structural iron along with the amorphous phase is observed. In addition, it is also observed the appearance of a second doublet consistent with paramagnetic octahedral  $\text{Fe}^{3+}$  characteristic of severely deformed metakaolinite. White kaolinite doped with iron showed only a doublet with quadrupole splitting slightly above those obtained in the red kaolin before burning. Burning resulted in the transformation of a fraction of kaolinite in metakaolinite with consequent distortion of the octahedral sites. It is also observed the appearance of hematite due to the existence of iron not incorporated into the clay structure. The spectra of samples milled in stainless steel jars showed a reduction in quadrupole splitting suggesting an accommodation of ions  $\text{Fe}^{3+}$  octahedra in the kaolinite structure, and the appearance of a second doublet with quadrupole splitting associated with a milling induced larger deformation of the octahedral iron. The spectrum of the sample ground in carbon steel jar showed contamination by metallic iron, which was not seen in the sample ground in the stainless steel jar. In addition to contamination, milling also induced the formation of a fraction of octahedral  $\text{Fe}^{2+}$ . Calcination of this sample transformed metallic iron into hematite and oxidized the  $\text{Fe}^{2+}$  back to  $\text{Fe}^{3+}$ . Calcina-

tion of all ground samples induced the appearance of hematite and the increase of the quadrupole splitting of doublets as a result of kaolinite distortions. These results showed that it is possible to dope kaolinite with iron and to obtain metakaolinite with structural iron through mechanical milling and calcination. With its advantages and disadvantages, both clays are suitable for use as geopolymers precursor materials.

## LISTA DE FIGURAS

1.1	Geometria octaédrica . . . . .	5
1.2	Geometria tetraédrica . . . . .	5
1.3	Ferro em substituição do alumínio na estrutura da caulinita . . . . .	15
1.4	Policondensação do caulim em um meio alcalino . . . . .	18
1.5	Intensidade de emissão de raios $\gamma$ . . . . .	23
1.6	Intensidades de emissão e absorção sem sobreposição das curvas. . . . .	24
1.7	Superposição das intensidades de emissão e absorção. . . . .	24
1.8	Representação do equipamento Mössbauer. . . . .	28
1.9	Decaimento radioativo do $^{57}\text{Co}$ . . . . .	30
1.10	Espectros Mössbauer mostrando as interações hiperfinas. . . . .	39
3.1	Espectros Mössbauer de amostras de concreção laterítica . . . . .	43
3.2	Espectros Mössbauer de amostras de solo laterítico . . . . .	45
3.3	Espectros Mössbauer de amostras de concreção laterítica calcinada . . . . .	46
3.4	Espectros Mössbauer de amostras de solo laterítico calcinado . . . . .	48
3.5	Espectros Mössbauer de caulim vermelho natural . . . . .	49
3.6	Espectros Mössbauer de caulim vermelho calcinado: $v = 12$ mm/s . . . . .	50
3.7	Espectros Mössbauer de caulim vermelho calcinado: comparação . . . . .	52
3.8	Espectros Mössbauer de caulim vermelho calcinado: $v = 4$ mm/s . . . . .	53
3.9	Esp. Mössbauer caulinita branca+Fe (reação 1) como preparada e calcinada	55
3.10	Esp. Mössbauer caulinita branca+Fe (reação 1) moídas por 2 h e 4 h . . .	57
3.11	Esp. Mössbauer caulinita branca dopada com ferro (reação 2) . . . . .	59

## LISTA DE TABELAS

1.1	Classificação Geral dos Argilominerais . . . . .	7
3.1	Parâmetros hiperfinos das amostras de solo . . . . .	44
3.2	Lista de amostras de caulim vermelho . . . . .	48
3.3	Parâmetros hiperfinos dos caulins vermelhos . . . . .	51
3.4	Lista de amostras de caulinita branca dopada com ferro . . . . .	54
3.5	Parâmetros hiperfinos da caulinita branca dopada com ferro (reação 1) . .	56
3.6	Parâmetros hiperfinos da caulinita branca dopada com ferro (reação 2) . .	60

# ÍNDICE

AGRADECIMENTOS . . . . .	iii
RESUMO . . . . .	iv
ABSTRACT . . . . .	vi
LISTA DE FIGURAS . . . . .	viii
LISTA DE TABELAS . . . . .	ix
INTRODUÇÃO . . . . .	1
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA . . . . .	3
1.1 ARGILAS . . . . .	3
1.1.1 TIPOS DE DEPÓSITOS DE ARGILA . . . . .	3
1.1.2 ARGILOMINERAIS . . . . .	4
1.1.3 ESTRUTURAS DOS ARGILOMINERAIS . . . . .	4
1.1.4 CLASSIFICAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS . . . . .	5
1.1.5 TROCA CATIÔNICA . . . . .	6
1.1.6 ÁGUA NAS ARGILAS . . . . .	8
1.1.7 EFEITO DO CALOR EM ARGILAS . . . . .	9
1.2 CAULIM . . . . .	9
1.2.1 CLASSIFICAÇÃO DOS CAULINS . . . . .	10
1.2.2 RESERVAS MUNDIAIS DE CAULIM . . . . .	11
1.2.3 CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES DO CAULIM . . . . .	11
1.2.4 ÁGUA NOS CAULINS . . . . .	12
1.3 CAULINITA . . . . .	12
1.3.1 METACAULINITA . . . . .	13
1.3.2 O FERRO NA CAULINITA . . . . .	14
1.4 GEOPOLÍMERO . . . . .	14
1.4.1 ESTRUTURA . . . . .	16
1.4.2 GEOSSÍNTESE . . . . .	17
1.4.3 GEOPOLÍMERO E O MEIO AMBIENTE . . . . .	18
1.4.4 APLICAÇÃO DOS GEOPOLÍMERO . . . . .	19
1.5 MOAGEM DE ALTAS ENERGIAS . . . . .	20
1.6 EFEITO MÖSSBAUER . . . . .	21
1.6.1 ABSORÇÃO RESSONANTE NUCLEAR . . . . .	21

1.6.2	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	27
1.6.3	INTERAÇÕES HIPERFINAS	29
1.6.3.1	DESLOCAMENTO ISOMÉRICO	32
1.6.3.2	DESDOBRAMENTO QUADRUPOLAR	34
1.6.3.3	DESDOBRAMENTO MAGNÉTICO	37
2.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	40
2.1	MATERIAIS	40
2.2	REAÇÕES DE INCORPORAÇÃO DE Fe NA CAULINITA BRANCA	40
2.3	MOAGEM MECÂNICA	41
2.3.1	TRATAMENTOS TÉRMICOS	41
2.4	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	41
3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
3.1	SOLOS	43
3.2	CAULIM VERMELHO	48
3.3	CAULINITA BRANCA DOPADA COM FERRO	54
	CONCLUSÃO	61
	BIBLIOGRAFIA	64

## INTRODUÇÃO

A procura de novos materiais, bem como o aperfeiçoamento dos já existentes, que não venham a degradar o meio ambiente, ou pelo menos que sejam mais facilmente reciclados, é um desafio tecnológico para a Engenharia e Ciências de Materiais. Dentre os novos materiais, os geopolímeros, descobertos na década de setenta pelo químico francês Joseph Davidovits, vêm ganhando cada vez mais espaço para novas pesquisas e aplicações. Este material possui propriedades termomecânicas interessantes e vem sendo empregado de várias formas desde em materiais compósitos até como elemento de retenção de materiais pesados. Davidovits patenteou em 1985 um material cimentício de origem geopolimérica que foi denominada Pyrament. Os geopolímeros são ligantes que surgem de materiais aluminossilicosos ativados alcalinamente, tendo como um dos materiais precursores desse novo material a metacaulinita, que é um argilomineral encontrado após a calcinação do caulim.

O caulim é uma argila formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio constituída principalmente por caulinita, mineral precursor utilizado para a produção de geopolímeros. Em função de suas propriedades físicas e químicas, o caulim pode ser utilizado em uma grande variedade de produtos, com destaque para o seu uso na fabricação de papéis comuns e revestidos, cerâmicas e refratários. De granulometria fina, de cor branca ou quase branca, normalmente com baixo teor de ferro.

Este trabalho teve como objetivo caracterizar por espectroscopia Mössbauer na temperatura ambiente as espécies químicas ferruginosas cauliníticas com potencial utilização para síntese de geopolímeros. Esse estudo foi motivado pela observação por outros pesquisadores que geopolímeros produzidos a partir de materiais ricos em ferro apresentam propriedades mecânicas especiais. O ferro pode estar presente na estrutura do

geopolímero propriamente dito ou em fases agregadas. O ferro estrutural nesses materiais tem origem na presença de ferro na estrutura da metacaulinita precursora do geopolímero. Para estudar o ferro estrutural na caulinita e metacaulinita foram utilizados caulim naturalmente dopado com ferro e caulinita branca artificialmente dopada com ferro através de reações de incorporação. Moagens mecânicas e calcinações foram utilizadas para processar os materiais com o objetivo de melhorar a incorporação do ferro e metacaulinizar a caulinita.

No primeiro capítulo deste trabalho será feita uma revisão de argilas, caulinitas, geopolímeros e espectroscopia Mössbauer. No segundo capítulo será apresentada uma descrição breve dos métodos de síntese e processamento dos materiais estudados e dos procedimentos experimentais. Os resultados serão discutidos no terceiro e último capítulo. Finalmente as conclusões e perspectivas de trabalhos futuros são apresentados.

# 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1 ARGILAS

O termo argila não tem um significado específico. É usado para os materiais que resultam diretamente da ação da meteorização e/ou da ação hidrotermal ou que se depositaram como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos. Em geral, as argilas são materiais muito heterogêneos, dependendo de sua formação geológica, e da localização da extração, podendo conter em sua composição matéria orgânica [Gomes 1986].

De acordo com [Sudo *et al.* 1981] argila é um material com a capacidade de demonstrar plasticidade variável marcante quando misturado com água, e, em geral, apresenta as propriedades como adsorção, hidratação, troca de íons e endurecimento quando seco e queimado [Sudo *et al.* 1981].

Os componentes característicos das argilas são os minerais argilosos, que lhe conferem as suas propriedades. Tais minerais tem grão fino da ordem de  $2 \mu\text{m}$ , podendo, ainda, apresentar uma estrutura cristalina perfeita. Quimicamente são silicatos hidratados podendo conter cations que estruturalmente se apresentam em camadas e folhas e, raramente, em cadeias ou fitas [Gomes 1986].

### 1.1.1 TIPOS DE DEPÓSITOS DE ARGILA

As argilas podem ocorrer:

- (a) Na superfície das rochas, como resultado da decomposição superficial das mesmas;
- (b) Nos veios e trincas das rochas;
- (c) Nas camadas sedimentares, onde foram depositadas por ventos e chuvas.

As argilas são chamadas residuais quando o depósito é no próprio local onde houve a decomposição da pedra, e sedimentares quando o depósito fica longe do local onde estava a pedra. O depósito natural de argila é chamado de barreira. Para sua exploração é retirada inicialmente a camada superficial, que quase sempre apresenta grande quantidade de matéria orgânica. Abaixo fica a argila mais pura, aproveitável, e que é empregada na indústria.

### 1.1.2 ARGILOMINERAIS

Argilominerais são filossilicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio e que dão plasticidade às argilas quando sujeito a secagem ou aquecimento [Poleto e Mertem 2006, Sudo *et al.* 1981, Zatta 2010]. Os principais grupos de argilominerais são caulinita, ilita e esmectitas ou montmorilonita. O que diferencia estes argilominerais são basicamente o tipo de estrutura e as substituições estruturais [Sudo *et al.* 1981], tais como as de alumínio por magnésio ou ferro e do silício por alumínio ou ferro, sendo que na caulinita praticamente não ocorre substituição; na montmorilonita ocorre substituições e os cátions neutralizantes podem ser sódio, cálcio, potássio e outros.

### 1.1.3 ESTRUTURAS DOS ARGILOMINERAIS

As propriedades físicas e químicas dos argilominerais são dependentes de sua estrutura e composição. Todos esses minerais têm composições químicas relativamente simples com camadas de silicato que são eletricamente neutras. A estrutura dos argilominerais é basicamente composta, em sua essência, por camadas constituídas de folhas de sílica e de hidróxido de alumínio (alumina ou gibsita) ou magnésio intercaladas, compondo-se do agrupamento de duas unidades cristalográficas fundamentais. Uma com a configuração de octaedro (Fig. 1.1), com um átomo de alumínio no centro envolvido por seis átomos de oxigênio, ou grupos de oxídrilas [Murray 2007], e outra com uma configuração de um tetraedro (Fig. 1.2) formado por um átomo de silício equidistante de quatro átomos de oxigênio ou hidroxila (OH). Algumas vezes o centro dos octaedros de oxigênio pode ser ocupado por cátions como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , e mais raramente  $\text{Ni}^{2+}$  [Grim 1953].

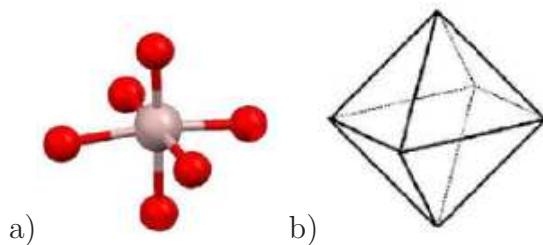


Figura 1.1: Geometria octaédrica com representação para: a) Para cations, com traços e bolas; b) Figura geométrica octaédrica.[Zatta 2010]

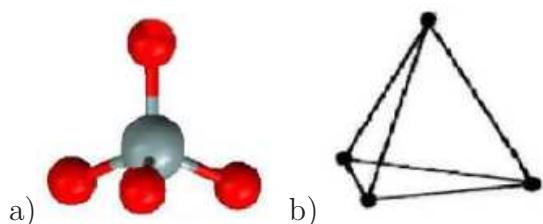


Figura 1.2: Geometria tetraédrica com representação para: a) Para cations, com traços e bolas; b) Figura geométrica tetraédrica.[Zatta 2010]

A folha octaédrica pode se apresentar de duas formas distintas, dependente do estado de oxidação do metal. Na primeira, quando o centro metálico é constituído pelos cátions de  $\text{Al}^{4+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , apenas  $\frac{2}{3}$  dos sítios octaédricos disponíveis são ocupados e este tipo de estruturação da folha octaédrica é denominada dioctaédrica. Quando da presença do cátion  $\text{Mg}^{2+}$ , todos os sítios octaédricos disponíveis são ocupados e este segundo tipo é classificado como trioctaédral [Zatta 2010] .

#### 1.1.4 CLASSIFICAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS

Os argilominerais lamelares são denominados de filossilicatos. Estas lamelas podem ser formadas pela combinação de uma lâmina tetraédrica e uma octaédrica formando camadas estruturais e são chamados sendo minerais do tipo 1:1, ou pela combinação de duas lâminas tetraédricas e uma octaédrica e são chamados minerais do tipo 2:1, existindo, também, os minerais que apresentam camadas do tipo 2:1:1, tal como as Cloritas. Desta forma, silicatos são classificados em grupos ou famílias tais como: grupo da caulinita,

grupo da vermiculita, grupo da ilita, grupo da montmorilonita, grupo da clorita, grupo dos interestificados e grupo da poligorsquita e sepiolita.

Dentre os grupos citados, o que vai nos interessar neste trabalho será o da caulinita, os demais grupos não serão abordados, apenas citados, quando for necessário comparações com o da caulinita.

A estrutura lamelar apresenta-se como unidades sobrepostas com periodicidade definida e estruturadas normalmente por ligações covalentes ou ligações de hidrogênio, e com diversas morfologias características dependendo da sua gênese. As ligações das camadas entre si são mais fracas. Essas ligações fracas são responsáveis pela fácil clivagem paralela aos planos basais, de onde resulta a morfologia da maioria das partículas dos argilominerais [Guimarães 2007]. Atualmente, os argilominerais são agrupados em oito grupos sistemáticos. A Tab. 1.1 mostra a classificação geral dos argilominerais.

As espécies do grupo da caulinita e da esmectita são as mais abundantes. A estrutura lamelar é apresentada pela maioria dos argilominerais e as subdivisões são feitas em função de suas propriedades estruturais tais como: o tipo de empacotamento (1:1 ou 2:1), a carga da célula unitária, o tipo de cátions interlamelares, distância interplanar basal na forma anidra e hidratada, grau de substituição na camada octaédrica, possibilidade das camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares e tipo de arranjo cristalográfico ao longo dos eixos.

Os principais minerais do grupo 1:1 que ocorrem em solos brasileiros são a caulinita e a haloisita. A caulinita apresenta forte ligação entre a lâmina tetraedral e a lâmina octaédral, por isso é inexpansível, ou seja, a distância entre suas camadas não varia. A haloisita pode conter moléculas de água entre as camadas, por isso pode expandir a distância entre elas [Poleto e Mertem 2006].

### 1.1.5 TROCA CATIÔNICA

A capacidade de troca catiônica (CTC) da argila é a quantidade de íons, particularmente cátions, que esta pode adsorver e trocar [Brindley e Brown 1984]. É uma das propriedades mais importantes das argilas e resulta do desequilíbrio das cargas elétricas

Tabela 1.1: Classificação Geral dos Argilominerais [Guimarães 2007].

Classe Geral	Família	Grupo	Camada	Argilomineral
Lamelar	Difórmicos	Caulinita	Dioctaédrica	Nacrita Caulinita Haloisita
		Serpentina	Trioctaédrica	Antigorita Crisotila
	Trifórmico	Esmectita	Dioctaédrica Octaédrica	Beidelita Nontrolita Hectorita
		Vermiculita	Dioctaédrica Octaédrica	Vermiculita Vermiculita
		Mica	Dioctaédrica Trioctaédrica	Muscovita- Ilita Biotita- Lediquila
		Talco-pirofilita	Dioctaédrica Octaédrica	Pirofilita Talco
		Clorita	Dioctaédrica Octaédrica	Dombassita Clinocloro Chamosit
Fibrosa	2:1	Poligorsquita Sepiolita	Trioctaédrica Trioctaédrica	Poligorsquita Poligorsquita

na estrutura cristalina devido às substituições isomórficas e às ligações químicas quebradas nas arestas das partículas. Para neutralizar estas cargas, existem cátions trocáveis, que estão fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas estruturais. A afinidade dos materiais trocadores de íons está relacionada com a carga e o tamanho dos íons em solução. O poder de troca de um cátion será maior quanto maior for a sua valência e menor a sua hidratação. A força com que um íon é atraído é proporcional à sua carga iônica [Grim 1953].

As cargas presentes nos argilominerais são oriundas do arranjo de suas camadas. Dois processos são considerados como geradores de cargas nas superfícies destes minerais. O primeiro é a substituição isomórfica, que confere cargas permanentes ao argilomineral. Neste processo, durante a formação do mineral, ocorre a substituição de um elemento

por outro, de raio iônico semelhante, mas de carga elétrica diferente. Se, por exemplo, o Si for substituído por Al, ao invés das cargas tetravalentes do primeiro, estarão presentes as cargas trivalentes deste último, o que causa um desbalanço do qual resulta uma carga elétrica disponível para realizar ligações com outro elemento. O segundo processo é o que dá origem às cargas variáveis, que podem existir ou não no solo, dependendo do pH do meio. Isto ocorre porque estas cargas são geradas nos grupos superficiais terminais dos argilominerais, que são formados basicamente por grupos OH. Estes grupos são coordenados pelo Al, formando aluminol (Al-OH), ou pelo silício, formando o silanol (Si-OH), e sempre apresentam um desbalanço de cargas. Quando o pH do meio aumenta, o hidrogênio do grupo se dissocia, e o oxigênio permanece ligado ao Si ou Al da estrutura. Assim, o hidrogênio torna-se trocável, e, como a lâmina do argilomineral é formado por milhares de grupos de aluminol e silanol, este processo ocorre ao longo de toda a estrutura de forma que toda a superfície adquire um caráter eletronegativo. Assim, cátions que estejam presentes na solução do solo são atraídos para a superfície do argilomineral. Esse processo é mais importante nos argilominerais do grupo 1:1 que do grupo 2:1, nos quais predomina a formação de carga por substituição isomórfica [Poleto e Mertem 2006]. Além do  $Al^{3+}$  poder substituir o  $Si^{4+}$  na unidade tetraédrica, existe também a substituição do  $Fe^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$  pelo  $Al^{3+}$  na unidade octaédrica, gerando cargas negativas de oxigênios não平衡ados.

#### 1.1.6 ÁGUA NAS ARGILAS

A água nas argilas é o elemento integrante sob três formas:

- (a) Água de constituição, também chamada água absorvida ou de inchamento, que faz parte da estrutura da molécula;
- (b) Água de plasticidade, ou absorvida, que adere à superfície das partículas coloidais;
- (c) Água de capilaridade, também chamada água livre ou de poros, que preenche os poros e vazios.

### 1.1.7 EFEITO DO CALOR EM ARGILAS

O aquecimento das argila provoca uma desidratação que frequentemente envolve mudanças na estrutura dos minerais. Aquecendo-se uma argila entre 20°C e 150°C, ela somente perde a água de capilaridade. Entre 150°C a 600°C ela perde a água adsorvida, e a argila vai se enrijecendo. A água ligada estruturalmente na forma de hidroxilas, ou seja, a água de cristalização, é perdida entre as temperaturas de 300°C e 800°C, provocando um desordenamento na estrutura cristalina [Araújo 1979]. A partir dos 600°C, começam as alterações químicas que se processam em três estágios. Num primeiro estágio há a desidratação química, onde a água de constituição é expulsa, resultando no endurecimento do material, e as matérias orgânicas são queimadas. O segundo estágio é a oxidação onde os carbonetos são calcinados e se transformam em óxidos. A partir do terceiro estágio, que se inicia a 950°C, há a vitrificação. A sílica de constituição forma uma pequena quantidade de vidro, que aglutina os demais elementos, dando dureza, resistência e compactação ao conjunto. Aparece a cerâmica propriamente dita.

## 1.2 CAULIM

O nome caulim é utilizado para denominar a rocha que contém a caulinita bem como o produto resultante de seu beneficiamento. O caulim, conhecido como *china clay*, foi descoberto na China, na região montanhosa de Jauchau Fu. O nome caulim é derivado da palavra chinesa kauling, que significa cume alto [Gomes 1986]. Uma das primeiras referências ao termo caulim encontra-se num documento chinês da dinastia Ming, datado do século XVII [Chen *et al.* 1997], período este considerado de grande importância na manufatura da requintada porcelana chinesa a nível mundial. No entanto o caulim é uma espécie argilomineral não exclusiva de uma localidade específica.

Os caulins são aluminossilicatos hidratados, cuja composição química teórica aproxima-se de  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , o qual corresponde à 46,54% de  $\text{SiO}_2$ , 39,50% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 13,96% de  $\text{H}_2\text{O}$  além de possuir outros elementos em menor quantidade, tais como ferro, titânio, magnésio, potássio e sódio. O caulim é um dos seis minerais mais encontrados na su-

perfície terrestre, sobretudo em profundidades que geralmente não ultrapassa os 10 m. Pertencente ao grupo 1:1 dos argilominerais, sendo seu subgrupo composto pelos minerais dickita, nacrita, haloisita, e com amplo predomínio da caulinita [Sudo *et al.* 1981, Velde 1977].

Grande quantidade de produtos industriais têm o caulim em sua composição, destacando-se seu uso na produção de cerâmica branca, na fabricação de papel, em formulações de borracha, tintas, plásticos, tecidos, pesticidas etc. Devido a problemas principalmente relacionados com a coloração, o caulim deve possuir baixa concentração de ferro para ser aplicado nestes processos industriais. Esta restrição leva a maioria das mineradoras a efetuar o beneficiamento químico do caulim lavrado, visando sua adequação às necessidades industriais [Guimarães 2007, Zatta 2010].

Mais de 99% da produção bruta do caulim é beneficiada e posteriormente utilizada na produção de *coating* (uso do produto na cobertura do papel para melhorar as características de alvura, brilho e maciez) e *filler* (produto adicionado à celulose para melhorar a composição do papel).

### 1.2.1 CLASSIFICAÇÃO DOS CAULINS

De acordo com a ocorrência, os caulins são classificados em caulins residuais e caulins sedimentares. Os caulins residuais são formados a partir de ação do intemperismo ou da hidrotermia sobre rochas [Sousa 2001]. Os caulins sedimentares resultam do transporte, deposição e purificação de caulins residuais ou argilas cauliníticas por meio de correntes de água doce e matéria orgânica [Sousa 2001]. Esta diferença na origem geológica confere aos caulins propriedades distintas. O caulim residual é geralmente constituído por quartzo, mica moscovita e caulinita bem cristalizada. Apresenta como principais características morfologia lamelar, baixa plasticidade e baixa resistência mecânica.

Os caulins sedimentares são geralmente constituídos de caulinita com baixo grau de cristalinidade e baixo teor de mica e de quartzo, além de 1% a 2% de dióxido de titânio. O Brasil possui extensos depósitos de caulins residuais distribuídos em quase todos os estados brasileiros.

### 1.2.2 RESERVAS MUNDIAIS DE CAULIM

As reservas mundiais de caulim são bastante concentradas, destacando-se os Estados Unidos e Brasil que juntos detêm 86% do total mundial. O Brasil é o segundo maior produtor, respondendo por 28,2%. As reservas nacionais desse minério são concentradas na região norte do país, principalmente Amazonas (72%), Pará (10%) e Amapá (9,9%), e o restante é distribuído entre 13 estados. Reservas de caulins também são encontradas nos estados de Minas Gerais (principalmente em Juiz de Fora e Bicas) e nos estados de São Paulo e Rio de Janeiro [Castro 2008]. Na região Nordeste, os depósitos mais importantes encontram-se nos estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte, e são utilizados em geral, na fabricação de azulejos e de papel. O Estado da Paraíba aparece na 15<sup>a</sup> posição em relação às reservas de caulim, sendo o Junco do Seridó e Salgadinho os principais municípios produtores [Castro 2008].

### 1.2.3 CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES DO CAULIM

O caulim é um bem mineral extremamente versátil em função de suas características tecnológicas das quais pode-se destacar:

- (i) é quimicamente inerte em uma grande faixa de pH (3 a 9);
- (ii) é de coloração branca ou quase branca, isto é, possui alvura elevada;
- (iii) é macio e pouco abrasivo;
- (iv) tem capacidade de cobertura quando usado como pigmento e reforçador para as aplicações de carga;
- (v) é de fácil dispersão;
- (vi) possui baixa condutividade térmica e elétrica;
- (vii) possui compatibilidade com praticamente todos os adesivos (proteína, caseína), devido à dispersão e inércia química;

(viii) é um produto de preço competitivo em relação aos materiais alternativos.

As características acima mencionadas são adequadas a um grande número de aplicações industriais importantes que fazem do caulim uma matéria-prima amplamente utilizada, e novos usos estão constantemente sendo pesquisado e desenvolvidos. Essas aplicações podem ser classificadas em sete categorias, de acordo com suas funções primárias [Araújo *et al.* 2006]. Entre elas, ressaltam-se o caulim usado:

- (i) para formação de filmes;
- (ii) como carga ou matéria-prima;
- (iii) na indústria cerâmica e na construção civil;
- (iv) para extensão e reforço de polímeros;
- (v) para suporte de catalisadores e fibra de vidro;
- (vi) como veículo, adsorvente, diluente;
- (vii) como agente polidor [Silva 2007].

#### 1.2.4 ÁGUA NOS CAULINS

A água presente nos caulim está presente na forma de grupos hidroxila. Os caulins, quando colocados em meio aquoso, interagem com as moléculas de água, permitindo que as mesmas entrem nas camadas de sua estrutura cristalina, lhe fornecendo características importantes como a plasticidade e contração na secagem.

### 1.3 CAULINITA

A caulinita é o principal argilomineral constituinte do caulim [Bigno 2008] com a seguinte estequiometria aproximada:  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  [Castro 2008]. A estrutura cristalina da caulinita é formada pelo empilhamento regular de camadas, onde cada camada é formada pelo empilhamento de uma folha tetraédrica de  $\text{SiO}_2$  e de uma folha octaédrica

de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [Bigno 2008]. A união entre estas duas camadas é feita através da atração entre os grupos hidroxila da camada octaédrica com os átomos de oxigênio da camada tetraédrica. Portanto, a caulinita possui duas superfícies distintas, cada uma delas diferentes nas suas composições química e estrutural [Sousa 2001]. A caulinita, devido à sua morfologia hexagonal, possui cargas negativas em sua face quando em contato com água, onde as hidroxilas (OH) fazem ligações secundárias com os átomos de silício da superfície da partícula. Já as arestas mudam sua carga em função do pH do meio, ou seja, em pH básico possuem cargas negativas, facilitando a deflocação e, em meio ácido, passam a ter carga positiva, formando aglomerados conhecidos como "castelo de cartas", aumentando a viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento e comportamento dilatante [Bigno 2008].

As argilas cauliníticas são divididas em relativamente plásticas e não-plásticas. As argilas não-plásticas são usualmente originadas de depósitos residuais, onde os argilominerais tendem a ser maiores e bem cristalizados. As argilas plásticas são geralmente cauliníticas sedimentares, não tão bem cristalizadas e de granulação mais fina. Com um índice de plasticidade mais alto, elas possuem mais água de adsorção, parcialmente porque elas têm mais imperfeições estruturais e parcialmente porque as partículas menores têm área de superfície maior em relação ao seu volume.

### 1.3.1 METACAULINITA

A metacaulinita é produzido por meio do tratamento térmico da caulinita a temperaturas entre 600°C e 850°C. O processo visa remover apenas os grupos estruturais de hidroxila e criar instabilidade química pela mudança do número de coordenação do alumínio, de seis para quatro, ou seja, a caulinita sofre uma desidroxilação na estrutura hexagonal e é convertida em metacaulinita. A metacaulinita formada é semicristalina, com alguma estrutura residual, mantém a forma de placas hexagonais da caulinita original havendo apenas uma diminuição de cristalinidade com pequena distorção dos íons de alumínio na camada octaédrica [Bigno 2008].

Na metacaulinita, a rede Si-O permanece tetraédrica enquanto a rede Al-O se reorga-

niza apresentando uma estrutura composta por tetraedros de alumínio. Estes óxidos estão ligados alternadamente por pontes de oxigênio, em um arranjo amorfo. Entre 1000°C e 1050°C ocorrem transformações de fase, passando a metacaulinita para uma mistura de mulita, cristobalita e sílica-alumina [Bigno 2008, Silva 2008]. Estas transformações de fase são indesejáveis, já que promovem o rearranjo dos átomos sob configurações de mais baixa energia, ou seja, ocorre cristalização do material, o que acarreta baixa reatividade quando utilizado para sintetizar o geopolímero, assunto da secção 1.4.

### 1.3.2 O FERRO NA CAULINITA

A quantidade de ferro estrutural pode variar de uma caulinita para outra, dependendo da origem do depósito e dos processos geológicos [Bigno 2008]. O íon ferro é o principal responsável pela queda do índice de alvura do caulim utilizada na indústria do papel como revestimento [Bigno 2008], e por esse motivo ele é considerado como impureza substitucional na estrutura da caulinita, ou seja, o  $Fe^{3+}$  substitui o  $Al^{3+}$  em sítios octaédricos, como representado na Fig. 1.3. A remoção desse elemento químico do composto, mesmo quando presentes em quantidades reduzidas, é primordial, uma vez que proporciona o branqueamento do caulim e, consequentemente, um aumento da alvura. O procedimento de remoção de ferro tem sido efetuado por processos físicos e químicos, como a separação magnética e a lixiviação do ferro (ditionito de sódio).

## 1.4 GEOPOLÍMEROS

Entre os anos de 1970 e 1973, ocorreram vários incêndios na França envolvendo plástico orgânico comuns, materiais poliméricos [Davidovits 1991]. Em 1972, Joseph Davidovits, ex-encarregado por um laboratório de pesquisa de uma indústria têxtil francesa, com o intuito de criar materiais plásticos não inflamáveis, não baseados na química do Carbono, buscou como solução utilizar elementos geológicos baseados no silício. Davidovits constatou a possibilidade de se obter um material cimentício, quando da observação do difratograma de um material amorfo de aluminossilicato, obtido através de dissoluções

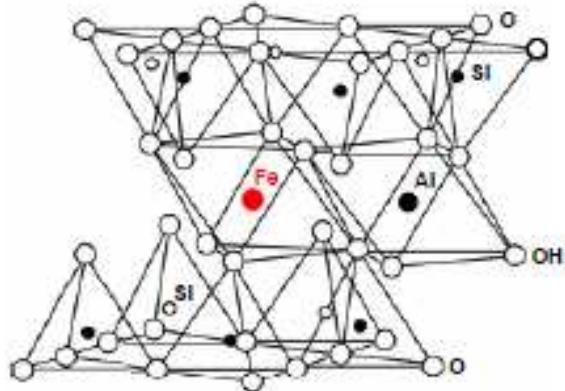


Figura 1.3: Ferro em substituição do alumínio na estrutura da caulinita [Murad 2008].

e misturas em ambientes altamente alcalinos [Bigno 2008, Silva 2008]. Este novo material apresentava-se com composição química análoga às zeolíticas, contudo apresentando uma estrutura amorfa a semicristalina [Bigno 2008]. Este material foi denominado por Davidovits de geopolímero, sendo *geo* referente à natureza do material inorgânico precursor e *polímero* para identificar a estrutura em forma de cadeia, análoga à de polímeros orgânicos.

Os geopolímeros têm sido também denominados de cimento ativado alcalinamente, cerâmica alcalina e geocimento [Souza 2009]. São frequentemente confundidos com os cimentos álcali-ativados, que foram originalmente desenvolvidos por Viktor Glukhovsky, do Instituto de Engenharia Civil de Kiev, Ucrânia, durante os anos 50. Glukhovsky trabalhou predominantemente com escórias álcali-ativadas contendo grandes quantidades de cálcio, enquanto Davidovits foi o pioneiro no uso de sistemas livres de cálcio, baseado em argilas calcinadas. Glukhovsky propôs uma nova geração de ligantes, a que chamou “solo-cimentos”, e cuja formação é semelhante a de muitos dos minerais e rochas que constituem a crosta terrestre, onde intervêm óxidos de metais alcalinos e alcalinoterrosos, como é o caso dos zeólitos, das micas e dos feldspatos [Davidovits 1991]. Embora pesquisas neste campo tenham sido publicadas usando diferentes terminologias incluindo aluminossilicato vítreo de baixa temperatura, cimento álcali-ativado, hidrocerâmica, o termo geopolímero é geralmente o nome aceito para esta tecnologia [Skaf 2008].

Para Davidovits, os geopolímeros não são mais do que uma adaptação moderna dos processos utilizados pelos Romanos e Egípcios. Após estudos sobre as pirâmides do Egito, este pesquisador sugeriu mesmo a hipótese daquelas construções não utilizarem pedra natural mas antes ligantes produzidos pela mão humana. Esta posição é igualmente defendida por outros autores [Davidovits 1991]. A preservação das pirâmides através de milhares de anos é prova da estrema durabilidade dos materiais geopoliméricos [Davidovits 1991, Skaf 2008]. Segundo o seu descobridor, os geopolímeros são então materiais ligantes obtidos a partir da ativação de aluminossilicatos com soluções álcali-silicatadas e com capacidade para evidenciarem um processo de polimerização e endurecerem a baixas temperaturas como polímeros, diferindo dos cimentos alcalinos estudados até essa altura por não conterem óxido de cálcio.

São várias as vantagens dos ligantes geopoliméricos sobre, por exemplo, o cimento Portland, principalmente do ponto de vista ambiental, devido ao fato de apresentarem uma vida útil muito superior, terem capacidade para encapsularem resíduos tóxicos mas principalmente pelo fato de apresentarem um nível de emissões de carbono quase 7 vezes inferior ao do cimento Portland [Davidovits 1991].

No desenvolvimento dos geopolímeros foram inicialmente utilizados materiais naturais como o caulim e logo se estenderam a materiais secundários e subprodutos industriais, tais como, escórias de auto forno, cinzas industriais, cerâmicas ou resíduos de minas e pedreiras. Os ligantes geopoliméricos podem utilizar como matéria prima qualquer material inorgânico constituído por sílica e alumina e que tenha sido sujeito a um tratamento térmico, que torne o material amorfo (mais reativo) [Davidovits 1991].

#### 1.4.1 ESTRUTURA

Os geopolímeros são polímeros inorgânicos constituídos por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados alternadamente pelo compartilhamento de átomos de oxigênio. A carga negativa do alumínio no estado de coordenação IV, da mesma forma como foi visto na estrutura dos argilominerais, deve ser balanceada por íons positivos, tais como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NH}^{4+}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , que tem a função de ordenação das moléculas de água e depois na

solubilização das espécies para iniciar o processo de nucleação que conduzirá à formação da estrutura e do ordenamento dos geopolímeros. Os geopolímeros possuem então uma estrutura análoga a das zeólitas [Davidovits 1991], que são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio). As zeólitas são estruturadas em redes cristalinas tri-dimensionais compostas de tetraedros do tipo  $TO_4$  ( $T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co...$ ) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio [Luz 1995].

#### 1.4.2 GEOSSÍNTESE

A obtenção de geopolímeros é denominada de geossíntese. A geossíntese ou geopolimerização é o conjunto de reações químicas que ocorrem entre o aluminossilicato e as fortes soluções alcalinas, sob pressão atmosférica e a temperaturas inferiores a 100°C [Silva 2008, Sánchez 2008]. Davidovits reporta que a temperatura ambiente próxima de 25°C, a geossíntese é atingida apos 15 horas, a 50°C é atingida apos 4 horas e a 95°C, após 30 minutos. A geossíntese se desenvolve a baixas temperaturas com reação química rápida e a cura inicial requer um período entre 24 e 48 horas. O termo cura é geralmente usado para o concreto e se refere ao conjunto de procedimentos que tem por finalidade evitar a evaporação de água e a perda da forma adquirida do molde durante a fabricação do concreto. As condições de cura para às quais os adesivos alcalinamente ativados podem ser submetidos são bastante variadas [Silva 2008, Sánchez 2008].

Em termos físicos, a geossíntese compreende fundamentalmente duas etapas: uma de dissolução da sílica e da alumina da matéria prima quando misturada com uma solução alcalina (ativador); e outra de policondensação e endurecimento dos produtos de reação numa estrutura polimérica. O processo de polimerização envolve uma reação química que gera ligações Si-O-Al-O, que seguem uma fórmula empírica



onde  $n$  é o grau de polimerização,  $z$  é 1, 2 ou 3, e  $M$  é um íon alcalino, como sódio ou

potássio [Davidovits 1991]. Quando  $z$  é igual a 1, o geopolímero é chamado polissialato (OS); quando  $z = 2$ , polissialato-siloxo (PSS); e para  $z$  igual a 3 é denominado polissialato-disiloxo (PSDS).

O polímero mineral resultante da reação é predominantemente amorfo e manifesta-se em abundância na natureza e baseia-se na capacidade do alumínio induzir, por ativação alcalina, alterações químicas e cristalográficas em uma matriz silicosa. De um ponto de vista estrutural e numa abordagem simples, consiste na transformação, num tempo muito curto, de uma estrutura plana, como é o caso da caulinita, numa estrutura reticulada espacial característica dos tecto-silicatos, em que os tetraedros de Si e Al se ligam alternadamente, compartilhando o oxigênio. A Fig. 1.4 mostra uma representação de uma policondensação.

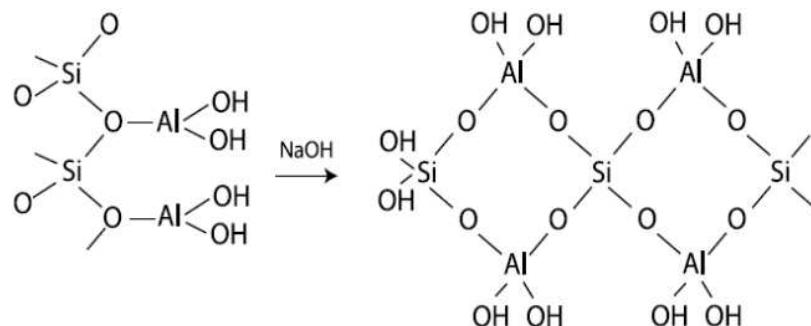
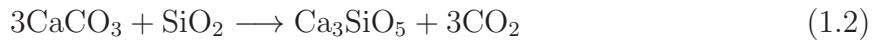


Figura 1.4: Policondensação do caulim em um meio alcalino.

#### 1.4.3 GEOPOLÍMEROS E O MEIO AMBIENTE

A investigação sobre ligantes alternativos ao cimento Portland merece desde há alguns anos uma particular atenção por parte da comunidade científica, principalmente devido ao reduzido desempenho ambiental do cimento Portland em termos de emissões de carbono, já que a produção de cimento não é possível sem a emissão de  $\text{CO}_2$  [Torgga e Jalali

2010] através da descarbonização do calcário  $\text{CaCO}_3$  quando incinerado conjuntamente com argilas a aproximadamente  $1450^\circ\text{C}$  para a produção do clínquer, de acordo com a seguinte reação:



Um dos maiores desafios enfrentados pela indústria do concreto atualmente é o impacto da produção de cimento no meio ambiente dada a necessidade de redução de consumo de energia e de emissão de  $\text{CO}_2$  [Torgga e Jalali 2010]. Com o objetivo de reduzir estes problemas, os cimentos geopoliméricos despontam como uma nova classe de materiais de alto desempenho e não agressivos ao meio ambiente utilizados como aglomerante mineral capaz de substituir total ou parcialmente o cimento Portland.

#### 1.4.4 APLICAÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS

Os geopolímeros podem ser aplicados em praticamente quase todos os domínios da industria [Sánchez 2008, Torgga e Jalali 2010]. Apresentam altas resistências mecânicas, excelente comportamento ao fogo podendo ser considerados materiais refratários. Possuem resistência a sulfatos, boa estabilidade térmica e resistência a ciclos de resfriamento e descongelamento [Davidovits 2002]. A sua estrutura, de natureza similar à das zeólitas, confere-lhes apreciáveis propriedades de troca iônica e, portanto, permite a imobilização de resíduos tóxicos dentro da matriz do geopolímero [Davidovits 2002]. Dentre as aplicações são citadas as seguintes:

- (i) Reforço de fibra em compósitos de concreto e aço para proteção de estrutura;
- (ii) Cimentação de poços de petróleo;
- (iii) Nas industrias automobilística e aeronáutica, na preparação de compósitos com fibra de carbono a serem aplicados no interior de cabines e outros componentes de aeronaves onde se deseja alta resistência;
- (iv) Na construção de sensores piezelétricos para temperaturas até  $1360^\circ\text{C}$  ;

## 1.5 MOAGEM DE ALTAS ENERGIAS

A moagem mecânica é um processo pioneiro na obtenção de uma ampla variedade de ligas e compostos, em forma de pós ultrafinos, em temperatura ambiente [Soni 2001].

A técnica consiste basicamente no processamento de materiais no estado sólido e na forma de pós, reunidos com esferas de aço ou outro material de alta dureza, inseridos dentro de um recipiente (vaso) em enérgico movimento. Por vibração ou rotação do vaso gera-se um número muito elevado de impactos que envolvem as esferas, as paredes do frasco e o pó. A cada impacto, um pouco de material é prensado e, deste modo, levado repetidamente à solda, fratura e ressolda de suas partículas, num intenso processo de transferência de energia que possibilita transformações estruturais de várias classes, como a nanoestruturação [Soni 2001].

A facilidade com que materiais nanoestruturados podem ser sintetizados por moagem de alta energia é intensamente explorada para produzir materiais nanocristalinos. No processo são introduzidas grandes deformações nas partículas como lacunas, deslocamentos e outros defeitos da estrutura cristalina, além do aumento da superfície dos contornos de grãos. A presença de muitos defeitos estruturais aumenta a difusividade dos elementos solutos na matriz. Assim, a microestrutura refinada produzida diminui as distâncias percorridas pelos elementos de difusão. Eventualmente, uma pequena elevação local na temperatura durante a moagem ajuda a difusão, e, consequentemente, um processo de “reação” pode ter lugar entre os elementos constituintes [El-Eskandarany 2001].

Atualmente, encontram-se à disposição no mercado vários tipos e modelos de moinhos que operam em alta, média e baixa energia. Eles podem diferir na capacidade eficiência e nos recursos oferecidos, como controle de atmosfera e temperatura. Geralmente, são utilizadas esferas de aço para a transferência de energia ao pó. Os aparelhos mais utilizados são: (a) vibratório, (b) planetário, (c) atritor, (d) canhão de bolas. Assim, é possível utilizar um tipo de moinho mais adequado para obter o material desejado [El-Eskandarany 2001]. Normalmente existe programação de tempo de moagem, da velocidade de rotação e também das pausas, que são imprescindíveis para o controle do aquecimento, pois o vaso

não costuma dispor de um sistema de refrigeração.

## 1.6 EFEITO MÖSSBAUER

### 1.6.1 ABSORÇÃO RESSONANTE NUCLEAR

Tal como o átomo, o núcleo também é um sistema ligado que pode apresentar diversos estados quânticos dotados de valores de energia bem definidos. Quando um núcleo resulta de uma desintegração radiativa, ele geralmente se apresenta num de seus inúmeros estados excitados. Tais estados são instáveis pois o núcleo retorna a seu estado fundamental após um curtíssimo intervalo de tempo, emitindo um fóton [Chen e Yang 2007]. Essa radiação eletromagnética é chamada fóton  $\gamma$ .

O fenômeno conhecido como absorção ressonante de raios  $\gamma$  ocorre quando um núcleo que se encontra num estado excitado, ao decair espontaneamente para o estado fundamental, emite um fóton que é absorvido por um núcleo idêntico ao primeiro, que do estado fundamental passa a um estado excitado.

A absorção ressonante de raios  $\gamma$  por núcleos é semelhante ao fenômeno de ressonância óptico, que foi primeiramente demonstrado por R. W. Wood em 1904. Wood demonstrou a ressonância em sistemas atômicos utilizando radiação emitida por átomos de sódio para irradiar um tubo que continha também átomos de mesma espécie. Foi observado uma fluorescência no tubo, ou seja, os átomos no interior do tubo absorviam parte da radiação incidente e a reemitiam posteriormente, indicando que havia ressonância entre os átomos emissores e absorvedores. Embora sua previsão tenha sido apontada desde 1929 por Kuhn [Chen e Yang 2007], apenas em 1951 é que ocorreu, pela primeira vez, a sua observação. Nos anos subsequentes foram desenvolvidos vários métodos visando a observação da absorção ressonante por núcleos. O marco ocorreu em 1958, quando Rudolf Ludwig Mössbauer, um estudante de pós-graduação, desvendou o fenômeno da absorção ressonante nuclear sem recuo. Este novo efeito revelou uma possibilidade para eliminar as perdas de energia devido ao recuo que ocorria durante a absorção e emissão de fótons, o que representava o maior obstáculo para a sua observação experimental.

Para se poder entender melhor o fenômeno suponha um núcleo de massa  $M$ , inicialmente com velocidade  $v$  e no estado exitado com energia  $E_e$ . Ao emitir um raio  $\gamma$ , na direção do eixo  $x$ , esse núcleo passar para o estado fundamental. Sendo  $v_x$  a componente da velocidade e  $v_R$  é a velocidade de recuo relativa a  $v_x$ . De acordo com a conservação da quantidade de movimento e energia, pode-se escrever

$$Mv_x = \frac{E_\gamma}{c} + M(v_x - v_R) \quad (1.3)$$

$$E_e + \frac{1}{2}Mv_x^2 = E_g + E_\gamma + \frac{1}{2}M(v_x - v_R)^2 \quad (1.4)$$

onde  $E_g$  é a energia do estado fundamental do núcleo e  $E_\gamma$  é a energia da radiação  $\gamma$  emitida pelo núcleo. Destas equações obtém-se

$$E_\gamma = (E_e - E_g) - \frac{1}{2}Mv_R^2 + Mv_x v_R = E_0 - E_R + E_D \quad (1.5)$$

em que  $E_0$  é a diferença de energia entre os estados exitados e fundamental

$$E_0 = E_e - E_g \quad (1.6)$$

e  $E_R$  é a energia de recuo que pode ser expressada em função da energia do fóton emitido

$$E_R = \frac{1}{2}Mv_R^2 = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (1.7)$$

onde  $E_D$  é dado por

$$E_D = Mv_x v_R = \frac{v_R}{c} E_\gamma \quad (1.8)$$

e depende da velocidade inicial  $v_x$ , e é devido ao efeito Doppler.

Os fótons emitidos pelos núcleos, que efetuam uma transição de um estado exitado para o estado fundamental  $\Delta E$ , não são monoenergéticos, mas apresentam uma distribuição de energia  $I(E)$  devido à largura em energia do estado exitado, como é representado pela Lorentziana da Fig. 1.5, onde  $\Gamma$  é a largura natural de linha.

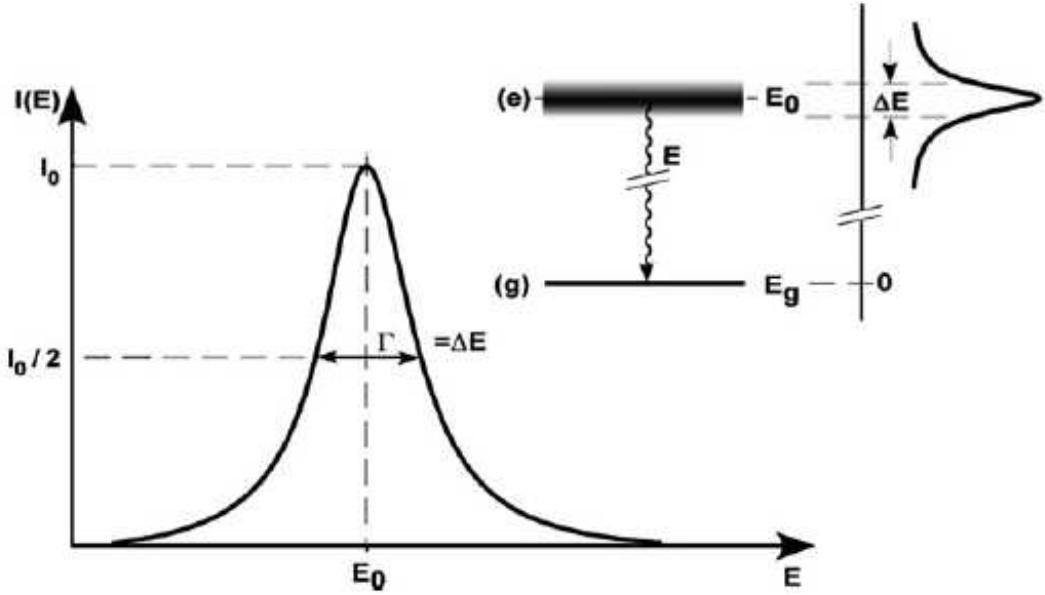


Figura 1.5: Intensidade de emissão de raios  $\gamma$  [Gütlich *et al.* 2010].

Similarmente ao que acontece ao núcleo emissor de raios  $\gamma$ , para um o núcleo absorver um fóton e efetuar uma transição de energia  $E_0$ , o fóton deve ter energia  $E_0 + E_R$  para compensar o recuo do núcleo absorvedor. O centro da distribuição de energia dos fótons emitidos fica deslocado da posição ocupada na distribuição dos fótons absorvidos por uma quantidade

$$2E_R = \frac{E_0^2}{Mc^2} \quad (1.9)$$

Se a largura do estado excitado,  $\Delta E$ , for menor que esta quantidade, fótons não serão emitidos por um núcleo com energia suficientemente grande para ser absorvido por outro da mesma espécie, e a fluorescência ressonante não pode ocorrer (Fig. 1.6). Por outro lado, se a largura do nível  $\Delta E$  for grande, comparada ao valor  $\frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}$ , a energia  $E$  se superpõe ao nível  $\Delta E$  e a excitação pelo processo de fluorescência ressonante se torna possível (Fig. 1.7).

Em um decaimento radioativo, de acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg, tem-se uma imprecisão quanto à energia do estado excitado, como também em relação ao tempo de decaimento da energia desse estado. A relação entre essas quantidades é dada

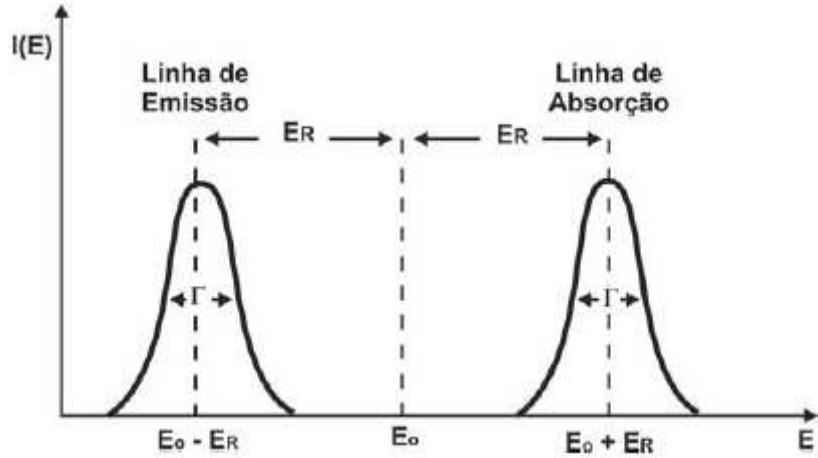


Figura 1.6: Intensidades de emissão e absorção sem sobreposição das curvas [Gütlich *et al.* 2010]. Neste caso não há ressonância.

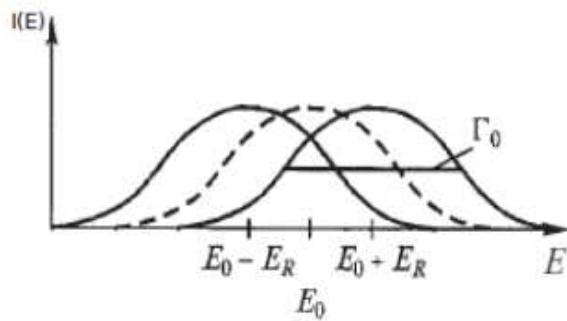


Figura 1.7: Superposição das intensidades de emissão e absorção [Gütlich *et al.* 2010]. Neste caso há ressonância.

por

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.10)$$

em que  $\hbar$  é a constante de Planck. Para a largura natural de linha, tem-se o tempo o tempo de vida médio,  $\tau$ , e a relação entre eles é

$$\Gamma \tau \geq \hbar \quad (1.11)$$

Mössbauer descobriu que se o núcleo emissor de raios  $\gamma$  for mantido por forças muito fortes na rede cristalina de um sólido, a energia de recuo é distribuída por todos os núcleos

na rede. Devido ao fato de existirem da ordem de  $10^{32}$  átomos e uma rede, o recuo será desprezável havendo a possibilidade de ocorrer emissão ou absorção de radiação com a energia igual a da transição nuclear  $E_0$ .

Portanto o efeito Mössbauer é o fenômeno de emissão e absorção ressonante de raios  $\gamma$  sem que haja recuo considerável dos núcleos emissor e absorvedor. Isso ocorre quando o núcleo está incorporado em uma matriz sólida [Goldanskii e Herber 1968]. Essa última condição é essencial pois a emissão e absorção sem recuo não ocorre em líquidos e gases. A explicação se deve ao fato que o momento de recuo é absorvido pelo sólido como um todo, cuja massa pode ser considerada infinita em relação ao núcleo, resultando em uma energia de recuo desprezível.

Mössbauer analisou este fenômeno com base na teoria de Lamb, considerando, como foi exposto acima, que os núcleos atômicos estão fortemente inseridos num sólido cujos modos vibracionais internos (os fônonos) têm de ser equacionados para baixas temperaturas [Gütlich *et al.* 2010]. A energia de vibração ( $E_{vib}$ ) para os átomos nos sólidos se dá por múltiplos inteiros da energia do fônon:

$$E_{vib} = n\hbar\omega \quad (1.12)$$

onde  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  e  $\omega$  é a frequência de Einstein e  $\hbar$  a constante de Planck. Portanto, há uma certa probabilidade de não ocorrer vibração na rede (zero fônon) durante o processo de emissão e/ou absorção dos raios  $\gamma$ . O fator  $f$  é a fração de transições nucleares que ocorrem sem recuo.

Assim, se a energia  $E_R$  for superior a energia dos fônonos, ocorre uma excitação do estado vibracional do sólido e consequentemente a energia  $E_R$  vai ser dissipada por aquecimento da rede cristalina. Se a energia de recuo é inferior à energia do fônon da rede, há uma probabilidade não nula de que um fóton seja emitido/absorvido sem que ocorra excitação de um fônon, isto é, sem que haja transferência de energia para a rede. Esta probabilidade de ocorrência de emissão ou absorção sem recuo é designada de fator Lamb-

Mössbauer e é dada por:

$$\ln f(T) = -\frac{2\pi E_0^2}{\hbar^2 c^2} \langle x^2 \rangle_T \quad (1.13)$$

onde  $\langle x^2 \rangle_T$  é o deslocamento quadrático médio do átomo segundo a direção da emissão do fóton  $\gamma$  incidente.

Para o modelo de Debye de vibrações da rede, o fator Lambe-Mössbauer pode ser escrito como

$$\ln f(T) = -\frac{6E_R}{k_B\theta_D} \left[ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \quad (1.14)$$

onde  $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$  e  $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$  é a temperatura de Debye. A equação acima se reduz, por aproximações, a

$$\ln f(T) = -\frac{E_R}{k_B\theta_D} \left[ \frac{3}{2} + \left( \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right) \right], \quad (1.15)$$

para  $T \ll \theta_D$ , ou a

$$\ln f(T) = -\frac{6E_R T}{k_B\theta_D^2} \quad (1.16)$$

para  $T > \theta_D$ .  $k_B$  é o fator de Boltzmann e  $\theta_D$  é a temperatura de Debye.

Destas expressões pode-se concluir que:

- (i)  $f(T)$  aumenta com o decréscimo da energia de recuo, ou seja, com o decréscimo da energia de transição;
- (ii)  $f(T)$  aumenta com o decréscimo da temperatura;
- (iii)  $f(T)$  aumenta com o aumento da temperatura de Debye, onde  $\theta_D$  pode ser considerada como uma medida para a força das ligações entre o átomo Mössbauer e a rede. O termo  $\theta_D$  é geralmente grande para sistemas metálicos e pequena para metais orgânicos complexos [Goldanskii e Herber 1968].

Quanto maior for o fator  $f$ , maior será a probabilidade de ocorrer emissão e/ou absorção sem recuo, e consequentemente maior probabilidade de absorção ressonante. Na prática, o efeito Mössbauer só pode ser observado para transições nucleares de baixa energia, tipicamente inferiores a 100 keV. Ocaso mais comum utiliza o isótopo  $^{57}\text{Fe}$  que possui

uma energia de transição  $E_0 = 14,4$  keV, podendo o efeito Mössbauer ser observado a temperatura ambiente.

O efeito Mössbauer tem sido detectado em um total de 108 transições de raios  $\gamma$ , em 88 isótopos de 46 elementos diferentes, embora na teoria, o efeito possa ocorrer em todos os elementos, cujo núcleo, inicialmente em um estado excitado, emite radiação  $\gamma$  ao transitar para um estado de menor energia [Gütlich *et al.* 2010]. Tal fato é dependente dos valores de  $E_0$ , da massa do núcleo (que deve ser elevada) e do tempo de vida do estado nuclear excitado (que deve ser elevado para que a largura natural da linha seja reduzida). No caso do  $^{57}\text{Fe}$ , o baixo valor da largura natural de linha ( $10^{-9}$  eV) possibilita a resolução em energia dos níveis nucleares, cuja degenerescência é levantada pelas interações entre o núcleo e os elétrons que o envolvem.

### 1.6.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Para a observação das diferentes transições entre o estado fundamental e os subníveis do primeiro estado excitado é necessário que o feixe de raios  $\gamma$  cubra uma faixa de valores de energia. Para se obter esta variação energética a fonte emissora é deslocada com aceleração constante, num movimento oscilatório relativamente ao absorvedor (amostra a analisar). A energia dos raios  $\gamma$  é assim dada pela energia da transição nuclear ( $E_0$ ) que ocorre na fonte modificada pelo efeito de Doppler:

$$E_\gamma = E_0 \left( 1 + \frac{v}{c} \right) \quad (1.17)$$

onde  $v$  é a velocidade da fonte e  $c$  é a velocidade da luz. A velocidade convencionou-se positiva quando a fonte se aproxima do absorvedor e negativa quando se afasta. Assim, a velocidade da fonte é proporcional ao desvio Doppler da energia e o espectro Mössbauer pode ser apresentado como o número de contagens em função da velocidade da fonte (em mm/s), sendo o número de contagens o registro correspondente ao número de fótons (absorvidos ou emitidos) pelo absorvedor.

Os elementos principais de um espetrômetro Mössbauer são a fonte, o motor eletro-

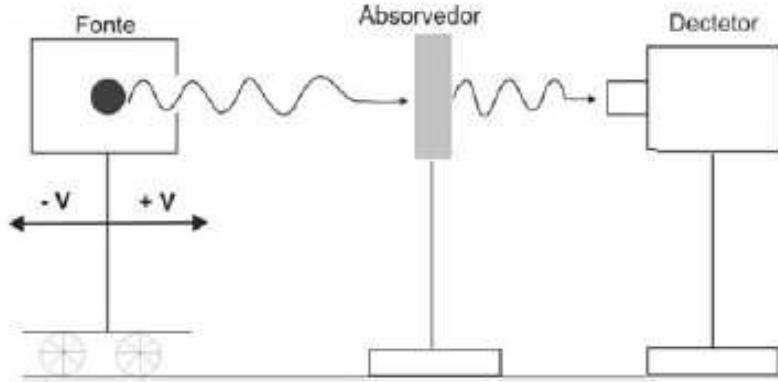


Figura 1.8: Representação do equipamento Mössbauer.

magnético vibratório (em que está montada a fonte), o absorvedor (amostra) e o sistema de aquisição como mostra a Fig 1.8

Sabendo que a radiação  $\gamma$  que atravessa a amostra colocada entre a fonte e o detector é parcialmente absorvida, faz-se variar a velocidade da fonte de forma a determinar a taxa de absorção em função da velocidade, originando uma curva de absorção em função da energia.

Se a fonte e o absorvente forem idênticos e estiverem a uma mesma temperatura, a taxa de contagem medida pelo detector é máxima (ou seja, a absorção por ressonância é máxima) para uma velocidade da fonte nula, no ponto em que esta se encontra mais próxima do absorvedor. A radiação emitida por uma fonte é complexa, sendo que são unicamente os raios  $\gamma$  ressonantes do estado excitado para o fundamental (sem recuo do núcleo) que produzem o efeito Mössbauer.

Quando esse fóton atinge a amostra contendo o elemento com núcleo idêntico ao emissor, ela pode ser absorvida ou não, dependendo das condições da ressonância. Quando o fóton não é absorvido, ele atravessa a amostra e atinge o detector. Quando é absorvido, o fóton é reemittido, não necessariamente na direção do detector. Assim, quando há ressonância, a taxa de contagem de fótons lida pelo detector é sensivelmente menor do que o observado quando a amostra não absorve os fótons.

O absorvedor é a amostra a ser estudada e a espessura é de grande importância pois

tem influência no alargamento e na distorção da linha de absorção, assim como na relação sinal/ruído. Se a espessura for elevada, a radiação emergente será pouco intensa, pelo que a ressonância será mascarada pela pouca estatística e pela contagem de fundo. Por outro lado, origina um alargamento das linhas de absorção o que dificulta a sua interpretação. Se a espessura for reduzida, a absorção ressonante observada também será reduzida. Assim, é necessário utilizar uma espessura intermediária que dê um pico de absorção máximo para um dado número de fótons incidentes.

O tamanho das partículas também é muito importante, pois a existência de grandes grãos na amostra pode originar uma redução significativa na absorção observada.

As amostras podem-se apresentar em diversas formas, como folhas metálicas, pós compactados, misturas com sólidos inertes, misturas com o gel inerte, etc. O material inerte misturado não deve estar contaminado com isótopos ressonantes, encontrando-se os materiais plásticos e o alumínio, entre os mais utilizados.

O isótopo com a absorção ressonante a zero fônon mais fácil é o  $^{57}\text{Fe}$ , também por isso, a maioria dos trabalhos de espectroscopia Mössbauer relatados na literatura, é para o ferro [Chen e Yang 2007]. O "pai radioativo"  $^{57}\text{Co}$  (tempo de meia vida de 270 dias) transmuta para o  $^{57}\text{Fe}$  em um estado excitado de  $I = 5/2$  [Goldanskii e Herber 1968]. Em seguida, o decaimento ocorre de duas maneiras: cerca de 9% decai para o estado fundamental, e 91% decai para um estado excitado com energia de 14,4 keV com  $I = 3/2$  [Dyar *et al.* 2006]. Este por sua vez decai para o estado fundamental emitindo a radiação  $\gamma$ , que é usada na espectroscopia Mössbauer. A Fig. 1.9 mostra a representação do decaimento radioativo do  $^{57}\text{Co}$ , bem como as demais radiações que são emitidas pelo núcleo absorvedor do fóton  $\gamma$ .

### 1.6.3 INTERAÇÕES HIPERFINAS

Na caracterização de um material por espectroscopia de Mössbauer, são utilizados os parâmetros oriundos das interações hiperfinas entre o núcleo do  $^{57}\text{Fe}$  e a sua vizinhança. O sistema núcleo-camada eletrônica-cristal representa um sistema acoplado com várias interações entre os seus subsistemas. Os campos elétricos ou magnéticos em torno do núcleo,

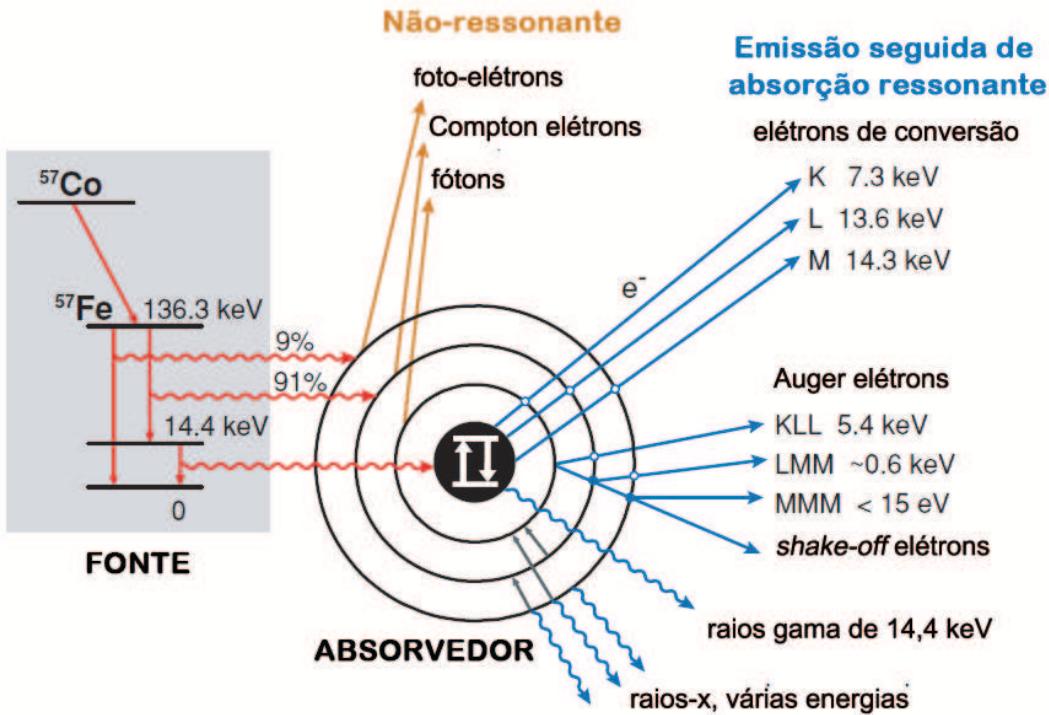


Figura 1.9: Decaimento radioativo do  $^{57}\text{Co}$  [Dyar *et al.* 2006].

provocados pelos elétrons do próprio átomo ou de outros átomos, originam pequenas alterações nos níveis energéticos do núcleo. Estas interações são denominadas interações hiperfinas, podendo promover deslocamentos ou desdobramentos dos níveis de energia do núcleo atômico [Goldanskii e Herber 1968]. Será descrito, em seguida, as interações hiperfinas que podem surgir para um núcleo de  $^{57}\text{Fe}$ . As interações hiperfinas podem ser elétricas e/ou magnéticas, se são causadas por um campo elétrico e/ou magnético.

Considerando um núcleo esférico com carga  $Ze$ . A energia total da interação eletrostática entre ele e cargas que o rodeiam pode ser expressa como:

$$E_{ele} = \int \rho_n(r) V(r) d\tau \quad (1.18)$$

onde  $\rho_n(r)$  é a densidade de carga nuclear em um ponto com coordenadas  $r = (x_1, x_2, x_3)$  e  $V(r)$  é o potencial Coulombiano existente no ponto  $r$ , devido à todas as outras cargas e  $d\tau$  é o elemento de volume [Chen e Yang 2007].

Considerando o centro do sistema de coordenadas coincidente com o centro de simetria da carga nuclear, e expandindo  $V(r)$  em uma série de Taylor em torno do ponto  $r = 0$ , resulta:

$$V(r) = V_0 + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right) x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial_j} \right) x_i x_j + \dots \quad (1.19)$$

Substituindo a eq. 1.19 na eq. 1.18, obtém-se

$$E_{ele} = \int \rho_n(r) \left[ V_0 + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right) x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial_j} \right) x_i x_j + \dots \right] d\tau. \quad (1.20)$$

Multiplicando termo a termo a integral obtém-se

$$E_{ele} = V_0 \int \rho_n(r) d\tau + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right) x_i \int \rho_n(r) d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial_j} \right) x_i x_j \int \rho_n(r) d\tau + \dots \quad (1.21)$$

O termo  $\int \rho_n(r) d(r)$  representa a carga nuclear  $Ze$ , dessa forma a primeira expressão da eq. 1.21,  $V_0 \int \rho_n(r) d(r)$ , representa a energia de interação eletrostática entre o núcleo, que é tomado como pontual, e o potencial  $V_0$  na origem. O segundo termo,

$$\sum_{i,j=1}^3 \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right) x_i \int \rho_n(r) d\tau \quad (1.22)$$

expressa a interação dipolar elétrica nuclear, que não existe, devido à simetria do núcleo. Termos pares de ordens superiores também não existem pelo mesmo motivo. Termos de ordem ímpares maiores que a terceira são desprezíveis por representarem energias de interação bastante pequenas para serem observadas pela espectroscopia Mössbauer. O único termo restante de interesse na eq. 1.21 é o terceiro,

$$E_{qua} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial_j} \right) x_i x_j \int \rho_n(r) d\tau \quad (1.23)$$

que expressa a interação quadrupolar elétrica nuclear [Chen e Yang 2007]. Somando e

subtraindo dentro do somatório da eq. 1.23, o termo

$$\frac{1}{3}\delta_{ij}r^2 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right), \quad (1.24)$$

onde  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker, obtém-se

$$E_{qua} = \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 \int (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) \rho_n(r) \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right) d\tau + \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 \int \rho_n(r) \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right) d\tau. \quad (1.25)$$

Assim, é possível escrever

$$E_{qua} = \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} Q_{ij} + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int r^2 \rho_n(r) d\tau \quad (1.26)$$

onde

$$Q_{ij} = \int (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) \rho_n(r) d\tau \quad (1.27)$$

é o tensor momento de quadrupolo elétrico nuclear, e

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \quad (1.28)$$

é o tensor gradiente de campo elétrico (GCE).

### 1.6.3.1 DESLOCAMENTO ISOMÉRICO

O deslocamento isomérico,  $\delta$ , provém da interação de parte da nuvem eletrônica com a carga nuclear, dentro do volume do núcleo, e refere-se às diferenças de variação de energia entre os níveis do estado fundamental do núcleo do átomo emissor de radiação  $\gamma$ , e do estado exitado do núcleo absorvedor dessa radiação [Chen e Yang 2007, Goldanskii e Herber 1968].

Através da interação monopolar elétrica, pode-se entender a interação eletrostática colombiana entre a carga nuclear, que se estende por um volume finito, e elétrons dentro da região nuclear, ou seja, elétrons  $s$  que possuem facilidade em penetrar nessa região e

gastar uma fração do seu tempo dentro dele. Elétrons com momento angular não nulo, tais como os elétrons  $p$ ,  $d$  e  $f$  não têm esta possibilidade.

O deslocamento isomérico oferece diretamente medidas sobre a densidade eletrônica no núcleo, o que pode fornecer informações sobre o estado de valência do íon em estudo. Este parâmetro pode ser representado por:

$$\delta = \frac{4}{5}\pi Ze^2 \frac{\delta R}{R} (|\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2) R^2 \quad (1.29)$$

onde  $\frac{\delta R}{R}$  é a mudança relativa no raio nuclear entre o estado excitado e o estado fundamental, e o termo entre parênteses representa a diferença de densidade eletrônica dos núcleos absorvente de raios  $\gamma$  e a fonte emissora dessa radiação [Chen e Yang 2007, Goldanskii e Herber 1968].

Existem dois mecanismos básicos para que a valência do íon sob estudo influencie  $|\psi(0)|^2$  e os efeitos de mudanças na energia do deslocamento isomérico. A mudança direta de  $|\psi(0)|^2$  devido à presença ou ausência de elétrons de valência  $s$  é a contribuição primária para mudanças de densidades eletrônica nos isótopos. Em íons de elementos de transição, onde mudanças de valência ocorrem via uma mudança no número de elétrons  $d$  ou  $f$ , mudanças indiretas em  $|\psi(0)|^2$  no núcleo são produzidas, uma vez que as densidades de cargas desses elétrons são desprezíveis na região nuclear. Assim, a mudança em  $|\psi(0)|^2$  origina-se indiretamente através da alteração da camada mais externa dos elétrons  $s$  [Goldanskii e Herber 1968].

No ferro, por exemplo, se um elétron  $3d$  é removido, os elétrons  $4s$  poderão ser puxados para blindar o núcleo, e a densidade de carga devido a eles poderá crescer. Neste caso, um acréscimo na valência corresponde à remoção de um elétron não  $s$ , resultando em um acréscimo na densidade total de elétrons no núcleo e, portanto, um decréscimo no deslocamento isomérico, pois  $\frac{\delta R}{R}$  do ferro é negativo [Dyar *et al.* 2006, Goldanskii e Herber 1968].

O ferro possui dois estados de valência mais comuns: +2 e +3 ( $3d^6$  e  $3d^5$ ). Os elétrons da camada  $3d$  produzem um efeito de blindagem nos elétrons da camada  $3s$ , deste modo,

para o ferro com valência +2 o efeito de blindagem é maior. Como menos elétrons da camada  $3s$  interferem no núcleo, a diferença de energia entre o emissor e o absorvedor aumenta e, consequentemente o deslocamento isomérico é maior. Experimentalmente, o desvio isomérico da grande maioria dos compostos bi e trivalente do ferro se distribui em duas faixas bem definidas: para  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\delta$  é, aproximadamente 0,8 a 1,5 mm/s, e para o  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\delta$  é na faixa de 0,2 a 0,7 mm/s. Normalmente, o zero do deslocamento isomérico é atribuído ao  $^{57}\text{Fe}$  no ferro metálico ( $\alpha$ -Fe) na temperatura ambiente.

#### 1.6.3.2 DESDOBRAMENTO QUADRUPOLAR

A interação eletrostática de quadrupolo somente é observada se o átomo estiver localizado em um sítio de gradiente de campo elétrico não-nulo na região nuclear e ao mesmo tempo possuir um momento quadrupolar nuclear observável. Na realidade, em muitas situações, os núcleos apresentam uma distribuição de carga nuclear sem simetria esférica, que podem ser detectadas através de mudanças no desdobramento quadrupolar. Este deslocamento na simetria esférica da distribuição das cargas de um núcleo pode se alterar de um estado excitado, ou mesmo do fundamental, para outro. Esta interação é observada a partir da quebra de degenerescência dos níveis nucleares com *spin* maior que  $\frac{1}{2}$  [Goldanskii e Herber 1968]. O momento de quadrupolo nuclear está diretamente relacionado com a esfericidade nuclear, quando o núcleo tem simetria esférica (*spin* 0 ou  $\frac{1}{2}$ ) não se observa desdobramento quadrupolar. Assim, o estado fundamental do  $^{57}\text{Fe}$ , com  $I = \frac{1}{2}$ , possui momento de quadrupolo igual a zero. Quando o *spin* é maior que  $\frac{1}{2}$  existe uma distribuição não esférica de carga no núcleo, gerando um momento de quadrupolo diferente de zero e que interage com o gradiente de campo elétrico gerado no sítio. Nesse caso, o momento de quadrupolo elétrico é positivo quando o núcleo tiver forma alongada na direção do eixo de quantização (elipsoide de revolução oblato), ou negativo se o núcleo tiver forma achatada no eixo de quantização (elipsoide de revolução prolato) [Chen e Yang 2007, Goldanskii e Herber 1968].

O gradiente de campo elétrico é obtido através do operador gradiente para as três componentes do campo elétrico. O gradiente é consequentemente um tensor  $3 \times 3$ , o que

pode, contudo, ser reduzido para a forma diagonal no sistema de coordenadas adequado de modo que possa ser completamente especificado por três componentes (geralmente abreviado  $V_{xx}, V_{yy}, V_{zz}$ ). Essas três componentes não são independentes uma vez que devem obedecer à equação de Laplace na região onde a densidade de carga desaparece, ou seja, onde os elétrons- $s$  tenham simetria esférica e a distribuição de carga não contribui para o gradiente de campo [Chen e Yang 2007]. Com isso:

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (1.30)$$

Como resultado, permanecem somente duas componentes independentes. Logo, apenas dois parâmetros independentes são necessários para especificar o GCE completamente, o  $V_{zz}$  e o parâmetro de assimetria,  $\eta$ , em torno do eixo  $z$  definido por

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (1.31)$$

O GCE é gerado basicamente por:

- (a) Contribuições da rede causada pelos íons vizinhos, cuja simetria deve ser inferior a cúbica;
- (b) Contribuições da camada de valência do átomo Mössbauer, devido a sua distribuição anisotrópica;
- (c) Contribuições das camadas eletrônicas internas, que são polarizadas pelos íons vizinhos e/ou elétrons da camada de valência do próprio átomo.

As componentes são usualmente escolhidas de modo que se usarmos a convenção de que  $|V_{zz}| > |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$ , então  $0 \leq \eta \leq 1$ . Muitas das propriedades do tensor gradiente de campo elétrico (GCE) podem ser deduzidas a partir das propriedades da simetria do cristal [Chen e Yang 2007].

O tensor momento de quadrupolo elétrico é um tensor de segunda ordem, cuja repre-

sentação matricial é dada por uma matriz  $3 \times 3$ , com 9 componentes:

$$(Q_{ij})_{3 \times 3} = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{13} \\ Q_{21} & Q_{22} & Q_{23} \\ Q_{31} & Q_{32} & Q_{33} \end{pmatrix} \quad (1.32)$$

onde os índices 1,2,3 denotam  $x$ ,  $y$  e  $z$ , respectivamente.

Entretanto, como esse tensor é um tensor simétrico, ou seja,  $Q_{ij} = Q_{ji}$ , apenas seis componentes são independentes. Usando os eixos principais para representar o tensor, todos os elementos fora da diagonal principal são nulos. Além disso, os três elementos restantes,  $Q_{11}$ ,  $Q_{22}$  e  $Q_{33}$  não são independentes visto que o traço de  $Q_{ij}$  é nulo, ou seja:

$$\sum_{i=1}^3 Q_{ii} = Q_{11} + Q_{22} + Q_{33} = 0 \quad (1.33)$$

O que significa que qualquer um deles pode ser expresso como uma combinação linear dos outros dois. Se a distribuição de carga apresenta um eixo de simetria, como o eixo  $z$ , por exemplo, então  $Q_{11} = Q_{22}$ , e daí:

$$Q_{11} = Q_{22} = -\frac{1}{2}Q_{33} \quad (1.34)$$

Dessa forma, basta um elemento da matriz para especificar o tensor momento de quadrupolo elétrico. Isto permite definir o momento de quadrupolo elétrico de uma distribuição com simetria azimutal como:

$$Q = \frac{1}{e}Q_{33} \quad (1.35)$$

onde  $e$  denota o módulo da carga do elétron. O fator  $\frac{1}{e}$  é introduzido para que o momento de quadrupolo elétrico  $Q$  tenha dimensão de área, em  $cm^2$ .

A interação entre o momento de quadrupolo elétrico nuclear,  $Q$ , e o gradiente de campo elétrico (GCE) é expresso pelo Hamiltoniano

$$H = \vec{Q} \cdot \vec{\nabla}E \quad (1.36)$$

ou ainda

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} Q_{ij} \quad (1.37)$$

que também pode ser expresso como

$$H = \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)} \left[ 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{1}{2}\eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right] \quad (1.38)$$

onde  $I$  é o número quântico de *spin* nuclear,  $\hat{I}_+$  e  $\hat{I}_-$  são operadores de levantamento e abaixamento e  $\hat{I}_x$ ,  $\hat{I}_y$  e  $\hat{I}_z$  são os operadores das projeções do *spin* nuclear sobre os eixos principais [Chen e Yang 2007]. Os autovalores  $E$  para o operador  $H$  são

$$E = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.39)$$

onde  $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ .

A interação quadrupolar elétrica causa um desdobramento dos  $(2I+1)$  níveis de energia degenerados de um estado nuclear com número quântico de *spin*  $I > 1/2$  em subestados  $|I, \pm m_I\rangle$ , sem mudar o baricentro do nível. Os subestados são caracterizados pela magnitude do número quântico magnético de *spin*  $|m_I|$ , mas não se pode distinguir o sinal de  $m_I$  por causa da segunda potência em  $m_I$ . Portanto, os subestados  $|I, \pm m_I\rangle$  provenientes do desdobramento quadrupolar nuclear permanecem duplamente degenerados. A degenerescência de segunda ordem pode ser removida através de uma perturbação magnética [Chen e Yang 2007].

Para o  $^{57}\text{Fe}$ , o nível fundamental (*spin*  $I = \frac{1}{2}$ ) não é afetado, ao passo que o primeiro nível excitado (*spin*  $I = \frac{3}{2}$ ) desdobra-se em dois subníveis,  $I_z = +\frac{3}{2}$  ou  $-\frac{3}{2}$ . O núcleo no estado  $I = \frac{3}{2}$  apresenta uma forma elipsoide prolata, por isso, o momento quadrupolar elétrico é positivo [Chen e Yang 2007, Goldanskii e Herber 1968].

### 1.6.3.3 DESDOBRAMENTO MAGNÉTICO

As interações apresentadas anteriormente ocorrem devido à presença de cargas elétricas no núcleo do átomo. Entretanto, um núcleo pode também interagir com campos magnéticos.

Se o *spin* nuclear for diferente de zero, então este núcleo apresenta um momento de dipolo magnético. Quando este interage com um campo magnético na região nuclear, esta interação levanta totalmente a degenerescência dos níveis de energia dos estados nucleares, dando origem a um desdobramento magnético. Esta interação é conhecida como Efeito Zeeman Nuclear [Dickson e Berry 1986].

O campo magnético na região nuclear ou campo efetivo é dado por:

$$H_{ef} = H_{ext} + H_{hip} \quad (1.40)$$

onde,  $H_{ext}$  é um campo magnético externo, e  $H_{hip}$  é o campo magnético hiperfino gerado pelo próprio átomo que tem como causas:

- (a) O momento angular orbital dos elétrons de valência;
- (b) O momento de *spin* dos elétrons de valência (interação dipolar);
- (c) O momento de *spin* dos elétrons  $s$  na região nuclear (campo de contato de Fermi) que sofre “interferência” com os elétrons da camada iônica (interação de troca), produzindo um desbalanço da densidade eletrônica na região nuclear.

É importante ressaltar que em materiais paramagnéticos, quando a relaxação dos *spins* é maior do que o tempo de medida da técnica Mössbauer (da ordem de  $10^{-8}$ s), o resultado observado é uma média com  $H = 0$ , ou seja, não há desdobramento magnético observado no espectro. Para o  $^{57}\text{Fe}$ , o nível fundamental (*spin*  $I = \frac{1}{2}$ ) desdobra-se em dois subníveis, e o estado excitado (*spin*  $I = \frac{3}{2}$ ) em quatro subníveis, todos correspondendo a níveis de energia diferentes [Dickson e Berry 1986]. Destes níveis energéticos são permitidas apenas seis transições obedecendo às regras de seleção. As regras de seleção aparecem devido à quantização nos níveis de energia, cujas transições podem ocorrer ou não de acordo com esta seleção. As chamadas transições proibidas, não são proibidas estritamente. O que ocorre, é que a taxa ou a probabilidade com que estas transições acontecem são bem menores do que as transições permitidas.

As transições do quadrupolo elétrico, e as de dipolo magnético satisfazem regras de seleção diferentes, ou seja, para as transições de dipolo magnético tem-se que  $\Delta I_z = 0, +1, -1$ , enquanto que para as transições de origem quadrupolar elétrica tem-se que  $\Delta I_z = 0, +2, -2$ . Neste caso, a absorção dos raios  $\gamma$ , cuja energia é modulada pelo transdutor, ocorrerá para seis valores possíveis de transições de energia, e isto resulta em um espectro de transmissão observado com seis linhas (sexteto).

O espectro de um composto puro de Ferro pode apresentar uma única linha de ressonância (singuleto), duas linhas (dubleto) ou seis linhas (sexteto magnético) com ou sem interação quadrupolar. Os vários tipos de espectros Mössbauer podem ser vistos na Fig. 1.10.

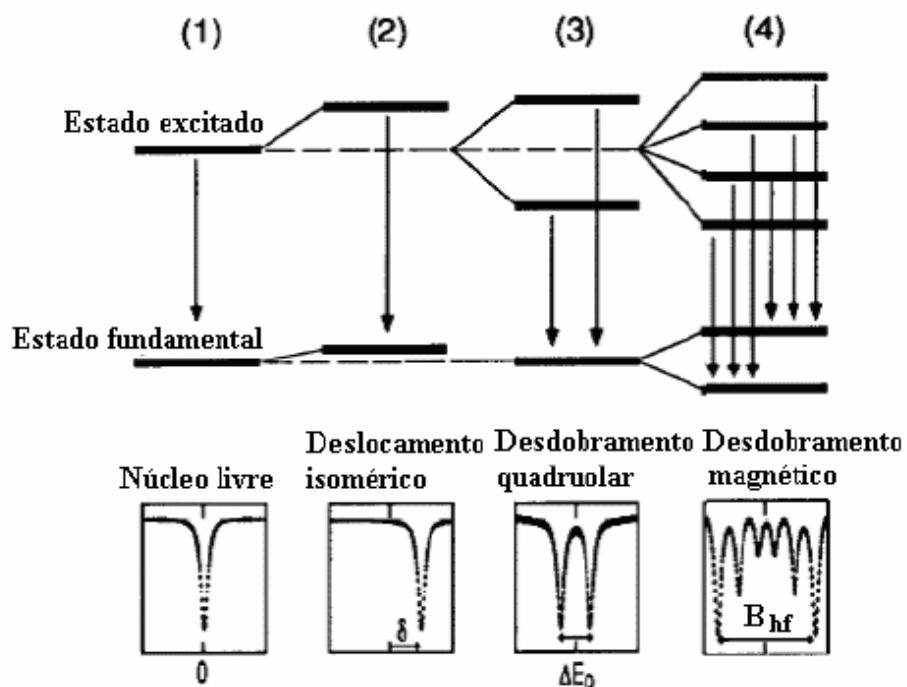


Figura 1.10: Espectros Mössbauer mostrando as interações hiperfinas.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 MATERIAIS

Os solos residuais intemperizados utilizado neste trabalho são oriundos de João Pessoa. Parte da amostra, após processo de moagem, foi submetida à calcinação com o objetivo de avaliar a reatividade dos solos in natura e calcinados na geopolimerização. Os solos são aqui denominados de SL (solos laterítico in natura), SL700 (solo laterítico calcinado), CL (concreção laterítica in natura) e CL700 (concreção laterítica calcinada).

Além destes foram utilizadas duas argilas neste trabalho: argilas cauliníticas de Campos Sales, porção sudoeste do Estado do Ceará do depósito areno-argilosos amarelado a esbranquiçado, formando campo de paleotermitas, em platô laterítico, que está localizado na microrregião da Chapada do Araripe, coletados em dois locais diferentes e identificados nesse trabalho como k3 e k5; e uma caulinita branca de alta pureza, proveniente do estado da Paraíba.

### 2.2 REAÇÕES DE INCORPORAÇÃO DE Fe NA CAULINITA BRANCA 1

A fonte de ferro para o preparo das amostras foi o cloreto de ferro hexahidratado  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . A alcalinização dos caulinins foram obtidas pelas seguintes reações:

Reação 1: Foi feita uma dissolução alcalina com uma mistura de caulin branco (10,00 g) com cloreto de ferro hexahidratado (5,23 g). Ao caulin branco foi acrescentado 90 ml de água destilada e 0,1 mL de hidróxido de amônio para a desflocação da caulinita, o qual elevou o pH da mistura de 7 para 10,28. O produto obtido foi agitado por cinco minutos e, em seguida, acrescentado o cloreto de ferro hexahidratado e agitado por mais 15 minutos e deixado em descanso por uma hora. Foi retirado o sobrenadante

da mistura e aquecido a mistura em um forno a uma temperatura de 100°C por 24 h, com o objetivo de retirar a água ainda presente no material.

Reação 2: Foi feita uma dissolução alcalina com uma mistura de caulim branco com cloreto férrico em 50 mL de uma solução de NaOH a 40%N. A suspensão resultante tinha proporção caulim:  $\text{FeCl}_3$  de 10:1 e pH de aproximadamente 14. Após 1 hora de agitação a suspensão foi secada a 80°C.

## 2.3 MOAGEM MECÂNICA

As amostras produzidas pela reações 1 e 2 foram moída em moinho de bolas planetário de alta energia Fritsch Pulverisette 6 com jarras de aço inoxidável ou aço carbono e esferas de aço inoxidável com 10 mm de diâmetro.

### 2.3.1 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Tratamentos térmicos foram realizados em forno mufla com atmosfera ambiente, em temperaturas de 600°C, 720°C e 750°C em intervalos de tempos variados.

## 2.4 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Todas as amostras foram analisadas pela técnica de espectroscopia Mössbauer na temperatura ambiente. A espectroscopia Mössbauer é a técnica capaz de apresentar os melhores resultados na determinação do elemento químico ferro em caulins, permitindo saber, inclusive, o estado de oxidação em que eles se encontram ( $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ), bem como sua geometria espacial.

As informações primárias mais importantes que podem ser obtidas dos espectros Mössbauer são das interações hiperfinas entre o núcleo Mössbauer e o seu ambiente eletrônico; o deslocamento isomérico ( $\delta$  (mm/s)), o desdobramento quadrupolar ( $\Delta$  (mm/s)) e o deslocamento de campo hiperfino magnético. Tais interações foram resumidamente discutidas na seção 1.5, porém, no que diz respeito as argilas, certos valores de parâmetros serão apresentados como ponto de referência para este trabalho de dissertação.

Os espectros Mössbauer foram obtidos no modo de transmissão em temperatura ambiente. Uma fonte radioativa de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de ródio foi montada em um controlador de velocidades operando no modo sinusoidal com velocidades variando entre -12 mm/s e +12 mm/s ou -4 mm/s e +4 mm/s com o intuito de excitar todas as possíveis transições hiperfinas do núcleo do  $^{57}\text{Fe}$ . As amostras foram montadas em um suporte de acrílico com um orifício circular de 0,5 cm de diâmetro. Uma máscara de chumbo foi colocada na frente do suporte para colimar o feixe de radiação. Os fótons transmitidos foram detectados por uma câmara de ionização (detector) operando no modo proporcional enquanto um analisador de multi-canal foi usado para contar e definir o espectro. Os dados foram avaliados usando conjuntos de Lorentzianas através de um algoritmo de ajuste por mínimos quadrados, utilizando o programa Normos-90. Os deslocamentos isoméricos ( $\delta$ ) reportados são medidos com relação ao ferro metálico ( $\alpha\text{-Fe}$ ).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 SOLOS

Silva [2011] sintetizou geopolímeros a partir de amostras de solo e concreção laterítica. As análises de espectroscopia Mössbauer foram realizadas no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos da UFC. A Fig. 3.1 mostra os espectros Mössbauer do precursor in natura concreção laterítica CL e seu respectivo geopolímero GP-CL. Os espectros apresentam três sítios de ferro diferentes. O subespectro vermelho tem parâmetros hiperfinos (Tab. 3.1) consistentes com os da hematita [Murad e Cashion 2004] e o azul com o da goetita [Murad e Cashion 2004].

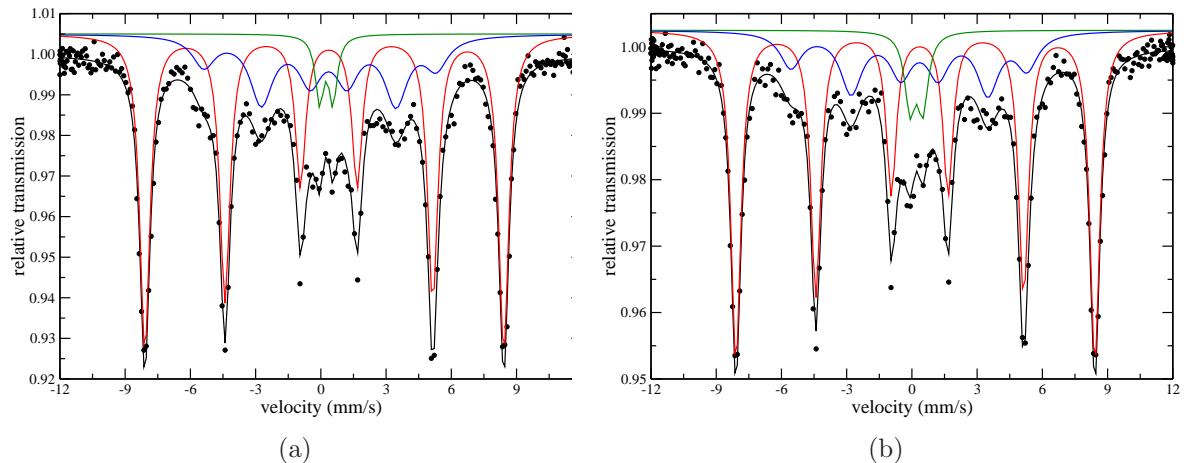


Figura 3.1: Espectros Mössbauer de amostras de concreção laterítica: (a) solo e (b) geopolímero [Silva 2011].

A área do subespectro referente à hematita é aproximadamente duas vezes maior que o da goetita como pode ser visto na Tab. 3.1. Os parâmetros hiperfinos do díbleto verde são consistentes com a fase lepidocrocita, um mineral polimorfo da goetita, [Murad e Cashion 2004] no material in natura, assim como  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrico na estrutura da caulinita. Por essas medidas não é possível diferenciar uma fase da outra. A reação de geopolimerização não muda substancialmente o espectro Mössbauer da amostra como pode-se ver comparando as Figs. 3.1a e 3.1b. Observa-se apenas um ligeiro aumento da área relativa do díbleto, o que pode estar associado à ativação térmica ou à ativação alcalina.

Tabela 3.1: Parâmetros hiperfinos das amostras de solos e concreções lateríticas e seus geopolímeros [Silva 2011]

Amostra	Sítio	$\delta(\text{mm/s})$	$\Delta/\epsilon$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	area (%)
CL	hematita	0,37	-0.21	51.2	66
	goetita	0.33	-0.30	33.9	30
	lepidocrocita	0.38	0.61	-	4
GP-CL	hematita	0,37	-0.20	51.2	66
	goetita	0,22	-0.49	33.7	26
	lepidocrocita	0.32	0.59	-	7
CL700	hematita	0,37	-0.21	51.3	100
GP-CL700	hematita	0,37	-0.21	51.5	100
SL	hematita	0,37	-0.21	50,7	59
	caulinita	0,38	0,55	-	18
	amorfo	-	-	-	23
GP-SL	hematita	0,38	-0,21	50,4	52
	caulinita	0,36	0,59	-	17
	amorfo	-	-	-	31
SL700	hematita	0,37	-0,20	50,7	85
	metacaulinita	0,42	0,78	-	15
GP-SL700	hematita	0,37	-0,21	50,9	92
	metacaulinita	0,36	0,69	-	8

Os minerais de Fe goetita e hematita são compostos comuns nos solos de cor amarealada ou vermelha e em solos cauliniticos. Em geral, são encontrados na forma magnética à temperatura ambiente apresentando um espectro Mössbauer de seis linhas (sexteto).

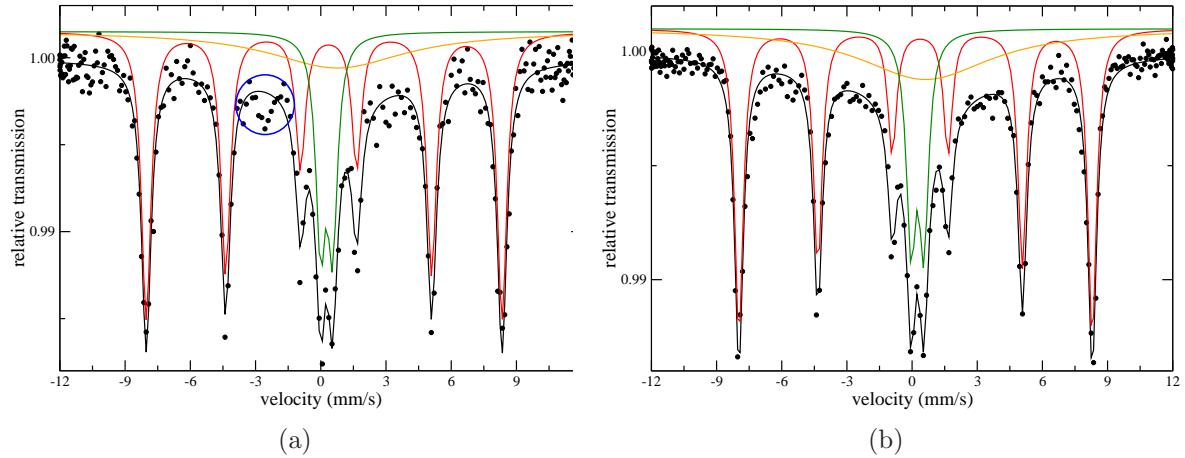


Figura 3.2: Espectros Mössbauer de amostras de solo laterítico: (a) SL e (b) GP-SL [Silva 2011].

Mas, quando o tamanho das partículas destes minerais é menor do que 100 Å obtém-se, à temperatura ambiente, um dbleto resultante do colapso do sexteto [Vandenbergh *et al.* 2000]. Este fenômeno é associado a uma relaxação superparamagnética que ocorre quando a direção de magnetização das partículas flutua entre as varias direções de fácil magnetização e quando o tempo de relaxação é curto comparado com a escala de tempo da medida [Wagner e Wagner 2004]. É o caso das nanopartículas magnéticas, onde podem haver flutuações na direção da magnetização de tal forma que a média vetorial de  $B_{HF}$  se anula. É o caso da relaxação superparamagnética. É ainda importante ressaltar que os *spins* mudam de direção coletivamente, mantendo-se paralelos entre si graças à forte interação de troca. O tempo de relaxação é fortemente dependente da temperatura: ao se aquecer a amostra, o espectro pode passar de um sexteto a um dbleto quadrupolar num intervalo de algumas dezenas de Kelvins.

A ferridrita e a lepidocrocita são paramagnéticas em temperatura ambiente com faixas de deslocamentos isoméricos e desdobramentos quadrupolares que se superpõem. Isto torna difícil distinguir ferridrita e lepidocrocita de ferro estrutural das argilas e da hematita ou goethita superparamagnéticas com base nos espectros de temperatura ambiente Mössbauer. Entre as temperaturas de 120 K e 25 K, a ferridrita e lepidocrocita começam a mostrar suas interações hiperfinas magnéticas. Com a temperatura de 4,2 K

tanto a ferridrita quanto a lepidocrocita exibem um sexteto com linhas ampliadas, quase sem mudança quadrupolo e uma média de campos hiperfinos entre 50 T e 47 T, o que vai depender da qualidade do material [Wagner e Wagner 2004]. Portanto, para uma melhor conclusão desses óxidos é necessário fazer medições em baixas temperaturas. Entre as temperaturas 200°C e 400°C fases de goethita e outros oxihidróxidos de ferro transformam-se em hematita [Murad e Cashion 2004, Wagner e Wagner 2004].

A Fig. 3.3 mostra os espectros Mössbauer da concreção laterítica calcinada a 700°C por 2 h (CL700) e seu respectivo geopolímero (GP-CL700). A presença de somente um sexteto referente à hematita sugere que o dbleto na amostra CL era referente à lepidocrocita ou ferridrita. Como foi dito acima, os oxihidróxidos, ao contrários das argilas como a caulinita, são razoavelmente instáveis e são transformadas em hematita sob o efeito de queima a esta temperatura. O processo de geopolimerização não alterou a estrutura da hematita no material.

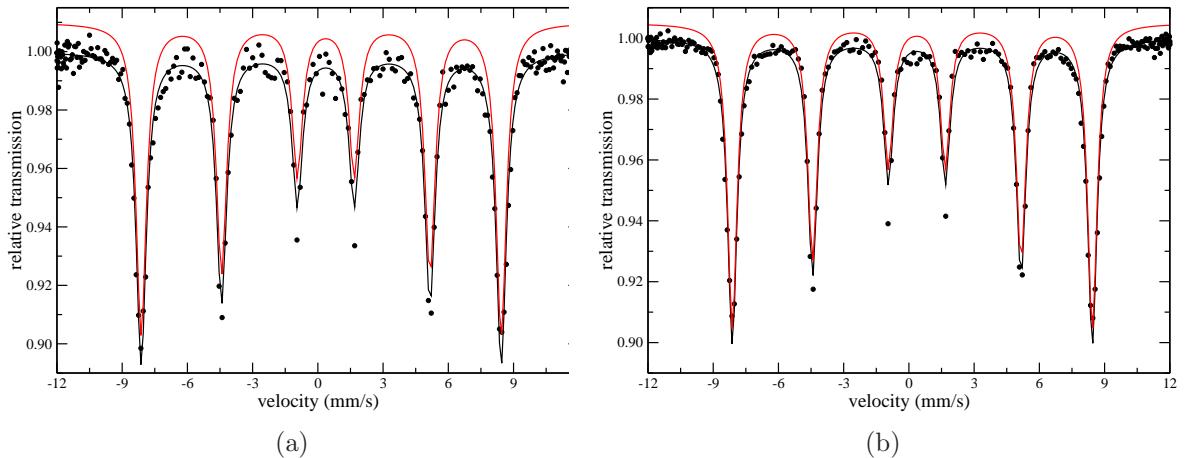


Figura 3.3: Espectros Mössbauer de amostras de concreção laterítica calcinada: (a) CL700 e (b) GP-CL700 [Silva 2011].

A Fig. 3.2 mostra os espectros Mössbauer obtidos do precursor geopolimérico *in natura* solo laterítico SL e do correspondente geopolímero sintetizado GP-SL enquanto a Tab. 3.1

mostra os parâmetros hiperfinos resultados dos ajustes. Os espectros apresentam em sexteto referente à hematita (linha vermelha) e um dubbleto (linha verde) que pode ser associado com  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrico estrutural na caulinita e/ou com lepidocrocita/ferridrita. Pode-se ainda observar a presença de um material amorfo na estrutura da matéria-prima que após a síntese apresentou um leve aumento da área do seu subespectro correspondente, como pode visto na Tab. 3.1. Este processo pode estar associado à ativação térmica da síntese, ou ainda à ativação alcalina.

A Fig. 3.4 mostra os espectros Mössbauer do solo laterítico calcinado a 700°C por 2 h (SL700) e seu respectivo geopolímero (GP-SL700). Destacam-se a presença da hematita (linha vermelha) e ausência de quantidades mensuráveis de goetita. A manutenção do dubbleto após a queima aponta para a presença de caulinita. A diminuição da área do dubbleto indica a presença de uma quantidade menor de oxihidróxidos de ferro na amostra SL que foram transformados, junto com a fração amorfa, em caulinita durante a queima. O dubbleto correspondente à caulinita tem seu valor de desdobramento quadrupolar aumentado de 0,55 mm/s na amostra SL para 0,78 mm/s na amostra SL700 depois da queima. Isso é resultado da distorção dos octaedros de ferro no processo de metacaulinização induzido pela calcinação. Com o processo de ativação alcalina, observa-se uma diminuição do dubbleto decorrente da amorfização da amostra pela síntese geopolimérica.

A caulinita calcinada transformada em metacaulinita é a principal matéria-prima de geopolímeros. O papel do ferro estrutural na caulinita sobre as propriedades dos geopolímeros ainda é incomum. A presença de outras fases agregadas à metacaulinita pode ser determinante para as propriedades mecânicas dos geopolímeros formados. Silva [2011] apresenta alguns resultados neste sentido.

Pelos resultados mostrados nesta seção fica evidenciada a necessidade de se analisar sistematicamente a estrutura do ferro na caulinita e na metacaulinita e sua consequente distribuição na cadeia geopolimérica. Para isso, caulins dopados naturalmente e caulinitas brancas artificialmente dopados com ferro e submetidos a moagem mecânica e calcinações foram analisados e serão discutidos nas próximas seções.

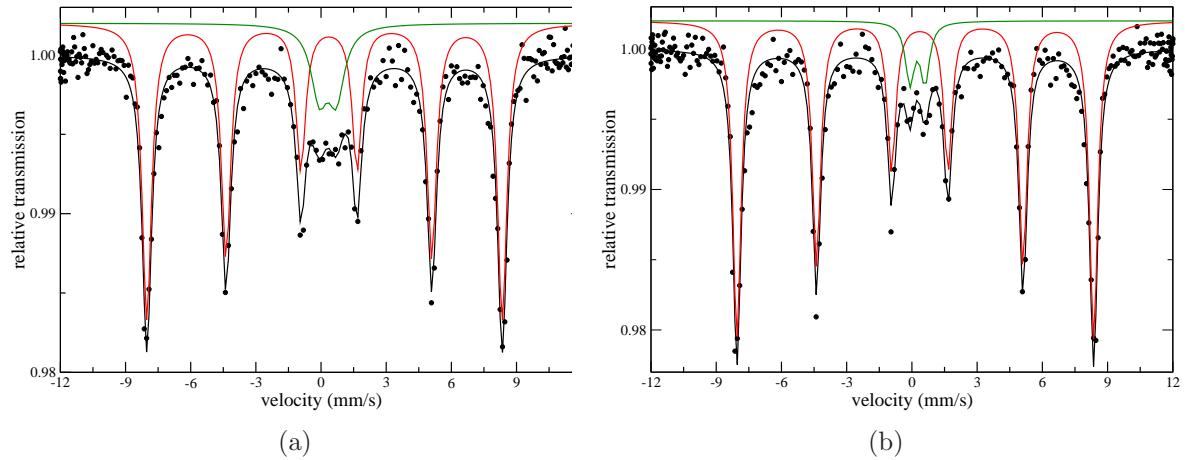


Figura 3.4: Espectros Mössbauer de amostras de solo laterítico calcinado: (a) SL700 e (b) GP-SL700 [Silva 2011].

### 3.2 CAULIM VERMELHO

As amostras analisadas nessa seção foram os caulins vermelhos k3 e k5, in natura e calcinados a 600°C e 750°C e uma lista completa é mostrada na Tab. 3.2.

Tabela 3.2: Lista de amostras de caulim vermelho naturais e calcinados analisadas nessa seção.

k3	caulim vermelho 3	in natura
k3-61		calcinado a 600°C por 1h
k3-62		calcinado a 600°C por 2h
k3-72		calcinado a 750°C por 2h
k3-75		calcinado a 750°C por 5h
k5	caulim vermelho 5	in natura
k5-61		calcinado a 600°C por 1h
k5-72		calcinado a 750°C por 2h

Os espectros Mössbauer das amostras k3 e k5 são mostrados na Fig. 3.5 evidenciando dois ambientes de ferro: o doubleto central (linha vermelha) representa o ferro em fase paramagnética enquanto a linha roxa representa uma segunda fase, amorfa. As espécies paramagnéticas identificadas são geralmente associadas ao íon trivalente  $\text{Fe}^{3+}$  em diferentes

ambientes químicos dentro da estrutura da caulinita e na forma de óxidos e hidróxidos de ferro na superfície dos cristais ou entre as lamelas da caulinita [Ortiz 1993]. Tais valores são reportados na literatura [Ortiz 1993, Wagner e Wagner 2004] como referentes ao íon  $Fe^{3+}$  em coordenação octaédrica na caulinita, e por essa razão esse doubleto é identificado como *cau* na Tab. 3.3 que mostra os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros mostrados nessa seção. O subespectro associado à fração amorfã é identificado como *amorfo* na tabela.

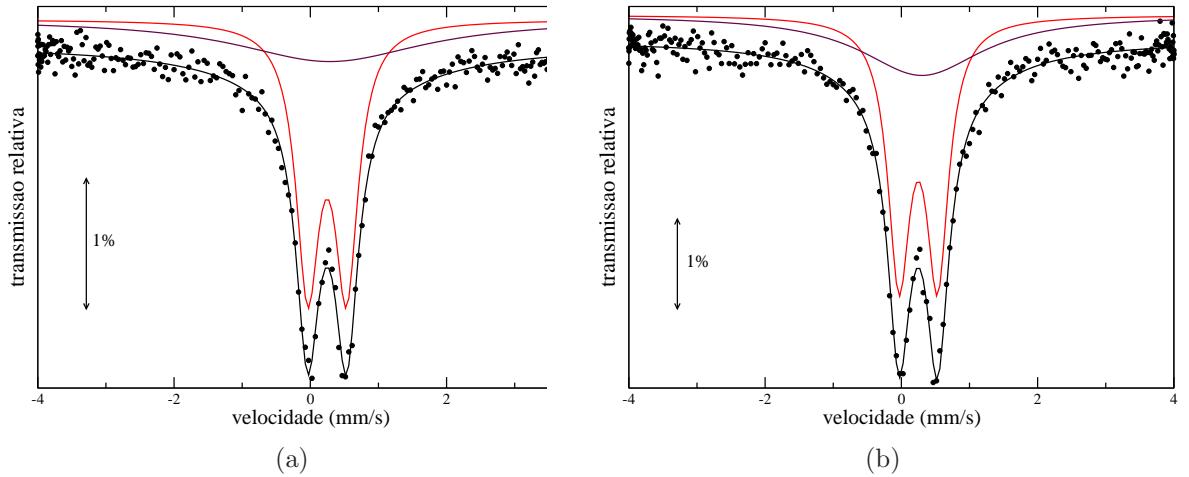


Figura 3.5: Espectros Mössbauer das amostras de caulim vermelho natural: (a) k3 e (b) k5.

Os espectros das amostras k3-75 e k5-61 – k3 e k5 calcinadas a 750°C por 5h, e 600°C por 1h, respectivamente –, são mostrados na Fig. 3.6, e mostram que no processo de calcinação há o surgimento de dois doubletos, referentes a sítios paramagnéticos, e um sexteto referente a hematita (em linha verde). A hematita, na temperatura ambiente, é magneticamente ordenada e apresenta campo hiperfino relativamente alto [Murad 2008, Murad e Cashion 2004, Schwertmann *et al.* 1979, Wagner e Wagner 2004]. Pode-se sugerir que o ferro da fase amorfã juntamente com ferro da fase paramagnética, não ligada à estrutura da caulinita, contribuíram para o surgimento da hematita no material. De

fato, a fração de ferro (área relativa do subespectro correspondente) nas fases amorfas das amostras k3 e k5 é de aproximadamente 40% (ver Tab. 3.3) enquanto que a fração de ferro na hematita em todas as amostras calcinadas varia de aproximadamente 45% a 55% (não mostrado na Tab. 3.3)

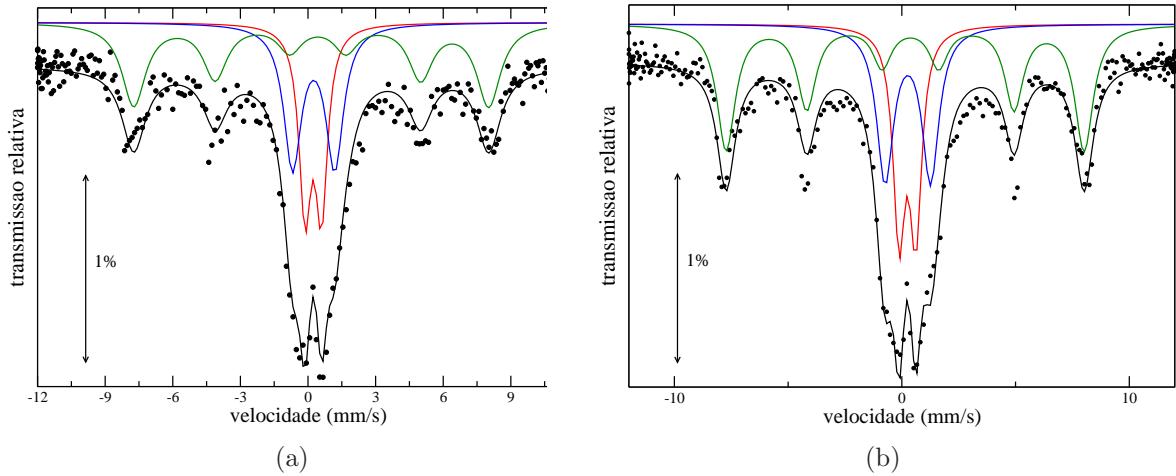


Figura 3.6: Espectros Mössbauer das amostras de caulim vermelho calcinado (a) k3-75: 750°C por 5 horas e (b) k5-61: 600°C por 1 hora.

O íon férrico  $\text{Fe}^{3+}$  em coordenação tetraédrica é mais covalente que o mesmo em coordenação octaédrica o que implica em um deslocamento isomérico ligeiramente menor para o primeiro [Wagner e Wagner 2004]. Os dois doubletos observados nas amostras k3-75 e k5-61 apresentam deslocamentos isoméricos similares porém diferentes valores de desdobramento quadrupolar (ver Tab. 3.3). O doubleto com desdobramento quadrupolar menor é consistente com o  $\text{Fe}^{3+}$  em coordenação octaédrica mas não distorcido a níveis encontrados na metacaulinita, e por essa razão é identificado como *octa* na tabela. Já o valor de quadrupolo maior é consistente com a distorção do sítio octaédrico do ferro em razão do processo de metacaulinização sofrida pelo material devido à queima, e por essa razão é identificado como *meta* na tabela.

Tabela 3.3: Parâmetros hiperfinos dos sítios paramagnéticos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer dos caulins vermelhos. Erro em  $\delta$  e  $\Delta$  de  $\pm 0,01$  mm/s e na área relativa de  $\pm 3\%$

Amostras	Sítios	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	área relativa
k3	<i>cau</i>	0,35	0,57	60%
	<i>amorfo</i>	—	—	40%
k3-61	<i>octa</i>	0,36	0,59	55%
	<i>meta</i>	0,35	1,54	45%
k3-62	<i>octa</i>	0,35	0,72	52%
	<i>meta</i>	0,34	1,82	48%
k3-72	<i>octa</i>	0,35	0,68	49%
	<i>meta</i>	0,34	1,71	51%
k3-75	<i>octa</i>	0,34	0,73	46%
	<i>meta</i>	0,36	1,87	54%
k5	<i>cau</i>	0,36	0,57	60%
	<i>amorfo</i>	—	—	40%
k5-61	<i>octa</i>	0,36	0,73	48%
	<i>meta</i>	0,37	1,99	52%
k5-72	<i>octa</i>	0,34	0,71	51%
	<i>meta</i>	0,36	1,80	49%

O processo de queima da caulinita é conhecido e é sabido que em temperaturas de até 200°C primeiramente é expulsa a água dos poros e da superfície e só então a água que pode estar contida nas vacâncias da camada de silicatos será expulsa. Esses processos geralmente não causam alterações visíveis nos parâmetros Mössbauer das argilas, desde que não haja alteração dos átomos próximos do átomo de ferro. A cerca de 200°C o íon  $\text{Fe}^{2+}$  estrutural na argila, quando existe, começa a ser oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$ , um processo que é concluído em uma temperatura de 450°C, na maioria dos casos. Entre as temperaturas de 300°C a 500°C ocorre a desidroxilação das camadas octaédricas da maioria dos minerais de argila. Como consequência, o número de ligantes do ferro octaédrica é reduzido de seis para cinco, em alguns dos octaedros na estrutura da argila, e que torna os octaedros severamente distorcidos. Esta redução da simetria local provoca um aumento do desdobramento quadrupolar elétrico do  $\text{Fe}^{3+}$  estrutural [Wagner e Wagner 2004], como observado na Tab. 3.3.

Com o objetivo de obter maior resolução e clareza dos dubletos encontrados das amostras calcinadas, foram feitas medidas com o controlador de velocidades do espectrômetro

ajustado para a faixa de -4 mm/s a 4 mm/s. A Fig. 3.7 mostra os espectros da amostra k5-72 – k5 calcinada a 750°C por 2h – tomados nas faixas de -12 mm/s a 12 mm/s e de -4 mm/s a 4 mm/s para efeito de comparação. A contribuição da hematita para o espectro (dubletos verdes) mostrada na Fig. 3.7b é obtida a partir das duas linhas mais internas do sexteto na Fig. 3.7a.

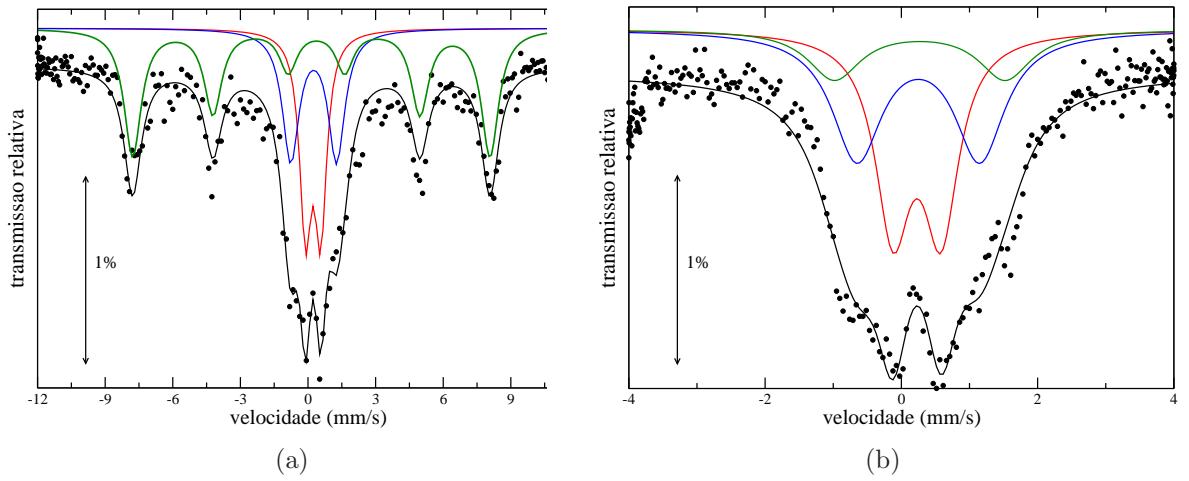


Figura 3.7: Espectros Mössbauer das amostras de caulim vermelho k5 calcinado a 750°C por 2 horas medidos com velocidade do controlador de (a) 12 mm/s e (b) 4 mm/s.

O expediente acima foi usado nas medidas das amostras k3-61, k3-62 e k3-72. Os espectros, medidos no intervalo de -4 mm/s a 4 mm/s, são apresentados na Fig. 3.8 e seus parâmetros hiperfinos são mostrados na Tab. 3.3. Nestas amostras também são identificados os dubletos *octa* e *meta* como descritos acima, além da presença de hematita seguindo o padrão observado nas amostras analisadas anteriormente.

Como observado anteriormente, a fração de ferro (área relativa do subespectro correspondente) nas fases amorfas das amostras k3 e k5 é de aproximadamente 40% enquanto que a fração de ferro na hematita em todas as amostras calcinadas varia de aproximadamente 45% a 55%, indicando que uma fração do ferro octaédrico, a da totalidade da

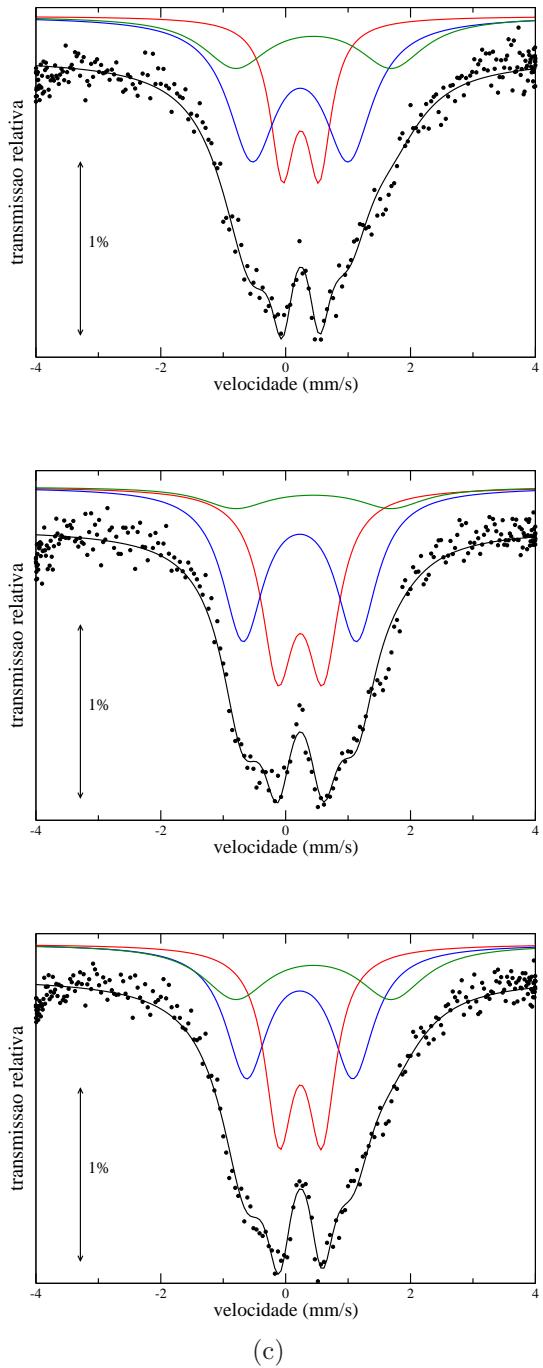


Figura 3.8: Espectros Mössbauer, medidos com velocidade do controlador de 4 mm/s, das amostras de caulim vermelho calcinado a (a) 600°C por 1 hora, (b) 600°C por 2 horas e (c) 750°C por 2 horas.

fase amorfa, foi transformada em hematita. As frações relativas de  $Fe^{3+}$  *octa* e *meta* são apresentadas na Tab. 3.3. Pode-se observar pela amostra k3-75 (calcinada por 5 horas), que tem o maior quadrupolo e a maior área relativa (54%), uma ligeira tendência de aumento da fração de *meta* com o aumento do tempo de calcinação. A transformação em metacaulinita não foi completa em k3-61, como bem mostra os seus parâmetros hiperfinos. Apesar da metacaulinização não ter sido completa, é possível observar que a vizinhança do  $Fe^{3+}$  octaédrico sofreu alguma deformação devido à queima, evidenciada pelo aumento do desdobramento quadrupolar das componentes do  $Fe^{3+}$  das várias amostras, de 0,57 mm/s (sítio sem deformação) para aproximadamente 0,70 mm/s.

### 3.3 CAULINITA BRANCA DOPADA COM FERRO

As amostras analisadas nesta seção foram todas de caulinitas brancas, *in natura*, dopadas com ferro, como preparado pelas reações 1 e 2. As amostras da reação 1 foram moídas em jarras de aço inoxidável enquanto as de reação 2 foram moídas em jarras de aço carbono. Uma lista completa das amostras é mostrada na Tab. 3.4.

Tabela 3.4: Lista de amostras de caulinita branca dopada com ferro analisadas nessa seção.

cb1	caulinita branca dopada 1	reação 1 (hidróxido de amônio) calcinado a 750°C por 2 h
cb1-c		moído por 2 h
cb1-m2		moído por 4 h
cb1-m4		moído por 4 h e calcinado a 750°C por 2 h
cb1-m4c		
cb2	caulinita branca dopada 2	reação 2 (hidróxido de sódio) moído por 2 h
cb2-m		moído por 2 h e calcinado a 750°C por 2 h
cb2-mc		

A Fig. 3.9a mostra o espectro Mössbauer da amostra cb1, medido na temperatura ambiente. O espectro apresenta apenas um dubleto referente ao íon  $Fe^{3+}$  em coordenação

octaédrica com desdobramento quadrupolar de 0,69 mm/s um pouco acima do esperado para ferro estrutural na caulinita natural observado na seção anterior. O espectro Mössbauer desta mesma amostra calcinada a 750°C por 2 h (cb1-c) é mostrado na Fig. 3.9b. A queima resultou na transformação de caulinita em metacaulinita com a consequente distorção dos sítios octaédricos como discutido anteriormente.

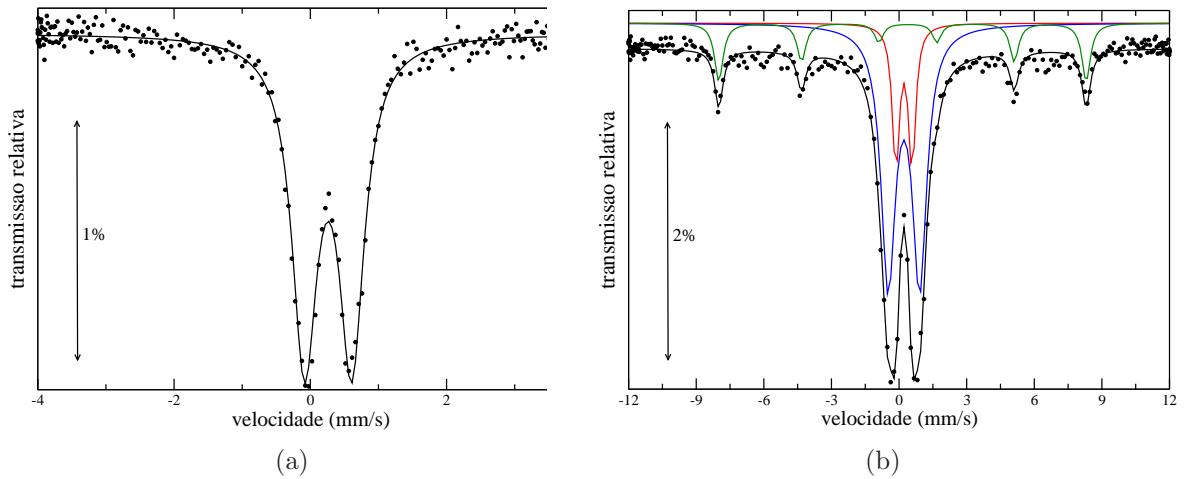


Figura 3.9: Espectros Mössbauer das amostras de caulinita branca dopada com ferro - reação 1: (a) como preparada (cb1) e (b) calcinada a 750°C por 2 h (cb1-c).

Além disso, também é observado o aparecimento de hematita na amostra em razão da presença de ferro não incorporado à estrutura da caulinita. As linhas vermelha e azul na Fig. 3.9b representam os subespectros da caulinita e metacaulinita enquanto a linha verde representa a hematita. A Tab. 3.3 mostra os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes de todas as medidas realizadas nesta seção. Os dubletos identificados como *cau* na tabela são consistentes com o  $\text{Fe}^{3+}$  em coordenação octaédrica da caulinita enquanto o doubleto *cau d* representa o  $\text{Fe}^{3+}$  estrutural na caulinita em sítio octaédrico distorcido pela moagem. Já os valores de quadrupolo maiores são consistentes com a distorção do sítio octaédrico do ferro devido à queima do material até alcançar o limite do processo de

metacaulinização, e por essa razão são identificado como *octa* e *meta* na tabela.

Tabela 3.5: Parâmetros hiperfinos dos sítios paramagnéticos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer da caulinita branca dopada com ferro - reação 1. Erro em  $\delta$  e  $\Delta$  de  $\pm 0,01$  mm/s e na área relativa de  $\pm 3\%$

Amostras	Sítios	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	área relativa
cb1	<i>cau</i>	0,37	0,69	100%
cb1-c	<i>octa</i>	0,33	0,72	22%
	<i>meta</i>	0,33	1,39	78%
cb1-m2	<i>cau</i>	0,37	0,55	48%
	<i>cau d</i>	0,38	0,92	52%
cb1-m4	<i>cau</i>	0,36	0,55	50%
	<i>cau d</i>	0,36	0,99	50%
cb1-m4c	<i>octa</i>	0,32	0,78	31%
	<i>meta</i>	0,33	1,44	69%

A amostra cb1 foi submetida a moagem mecânica em jarra de aço inoxidável por 2 e 4 horas (cb1-m2 e cb1-m4) e os espectros Mössbauer são apresentados na Fig. 3.10 e os parâmetros hiperfinos Tab. 3.3. Observa-se uma redução do desdobramento quadrupolar de 0,69 mm/s (amostra cb1) para 0,55 mm/s (linha vermelha nas medidas das amostras cb1-m2 e cb1-m4) sugerindo uma acomodação dos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  nos octaedros da caulinita. Os espectros revelam ainda o aparecimento de um segundo doubleto (linha azul) com desdobramento quadrupolar da ordem de 0,95 mm/s (linha azul). Essa contribuição está associado à deformação dos octaedros de ferro causada pela moagem e está identificada na Tab. 3.3 como *cau d*. Comparando-se os espectros cb1-m2 e cb1-m4 verifica-se que não há alteração significante da estrutura durante a moagem. Este fato é explicado pela estrutura extremamente rígida e estável da caulinita.

A amostra cb1-m4 foi calcinada a 750°C por 2 h (cb1-m4c) e seu espectro Mössbauer é mostrado na Fig. 3.3 ao lado do espectro da amostra cb-m4 para efeito de comparação. A presença do sexteto (linha verde) evidencia a formação de hematita. Essa hematita é provavelmente resultado da queima de ferro não incorporada à estrutura da caulinita e

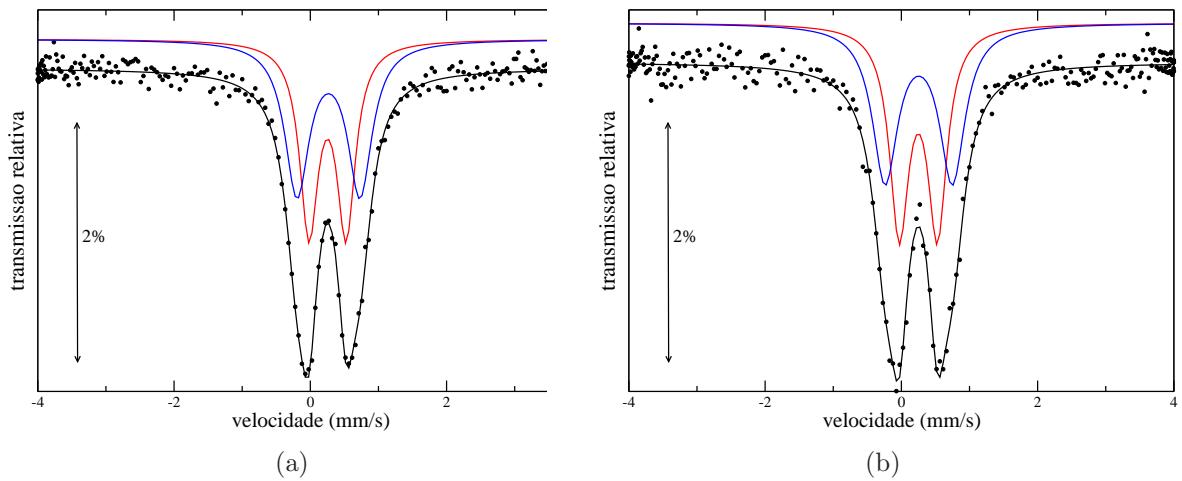
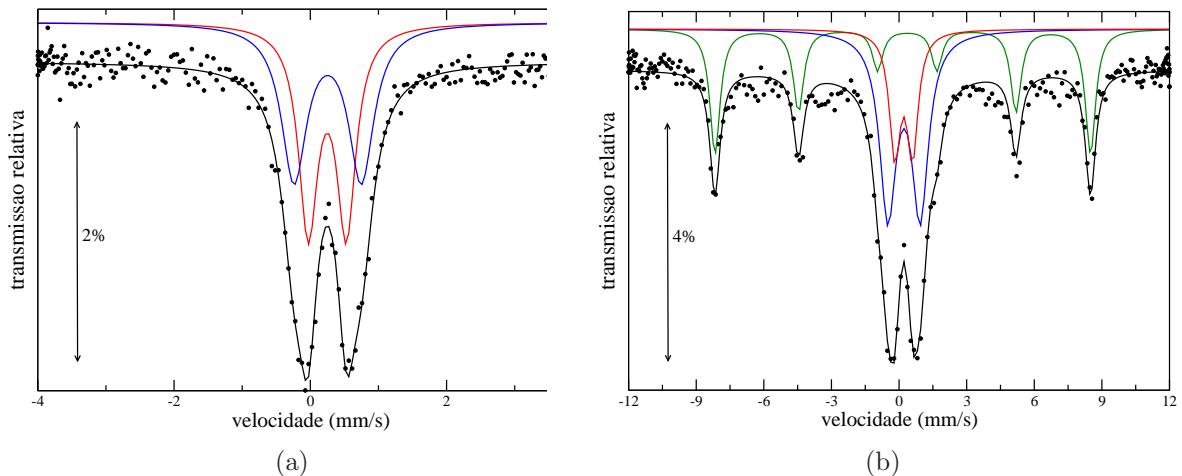


Figura 3.10: Espectros Mössbauer das amostras de caulinita branca dopada com ferro - reação 1 - moídas por: (a) 2 h (cb2-m2) e (b) 4 h (cb2-m4).

de traços de ferro metálico, não detectados pela espectroscopia Mössbauer, introduzidos pela moagem.



Esp. Mössbauer caulinita branca+Fe (reação 1) moída e moída+calcinada] Espectros Mössbauer das amostras de caulinita branca dopada com ferro - reação 1 - (a) moída por 4 h (cb2-m4) e (b) moída por 4 h e calcinada a 750°C por 2 h (cb2-m4).

Os parâmetros hiperfinos das contribuições paramagnéticas são mostrados na Tab. 3.3. O aumento dos valores de desdobramento quadrupolar dos dois doubletos é resultado do

processo de queima e consequente distorção da caulinita. Uma fração considerável (69%) da caulinita apresenta valor de desdobramento quadrupolar próximo àquele achado para a metacaulinita, como discutido na seção anterior. A amostra moída e calcinada apresentou distorções maiores dos octaedros de  $\text{Fe}^{3+}$  do que a amostra somente calcinada. Porém, a fração de metacaulinita é menor para a amostra moída e calcinada.

Os espectros Mössbauer das amostras cb2, cb2-m (moída por 2 h) e cb2-mc (moída por 2 h e calcinada a  $750^{\circ}\text{C}$  por 2 h) são mostrados na Fig. 3.11. O espectro da amostra cb1 (Fig. 3.11a) apresenta apenas um díboleto referente ao íon  $\text{Fe}^{3+}$  em coordenação octaédrica com desdobramento quadrupolar de 0,69 mm/s (ver Tab. 3.6) um pouco acima do esperado para ferro estrutural na caulinita natural observado anteriormente.

A amostra cb2 foi moída em jarra de aço carbono por 2 h e seu espectro Mössbauer é apresentado na Fig. 3.11b. Ao contrário da moagem da amostra cb1 em aço inoxidável, a amostra cb2-m apresenta contaminação por ferro metálico proveniente da jarra de aço carbono (linha verde na Fig. 3.11b). Além da contaminação, a moagem também induz a redução de uma parte do  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrico (linha magenta na figura). A calcinação da amostra cb2-m, a  $750^{\circ}\text{C}$  por 2 h, transforma o ferro metálico em hematita e oxida o  $\text{Fe}^{2+}$  de volta para  $\text{Fe}^{3+}$ . Além disso, metade do  $\text{Fe}^{3+}$  é metacaulinizado, o que é evidenciado pela aparecimento de um díboleto com valor de desdobramento quadrupolar de 1,51 mm/s (linha azul na Fig. 3.11c). Enquanto o valor de desdobramento quadrupolar do díboleto *meta* da amostra cb2-mc é ligeiramente maior do que o equivalente da amostra cb1-m4c (indicando uma distorção um pouco maior do octaedro de ferro), a fração de metacaulinita (50%) nesta amostra é menor do que naquela amostra (69%). Os parâmetros hiperfinos dessas amostras são mostrados na Tab. 3.6.

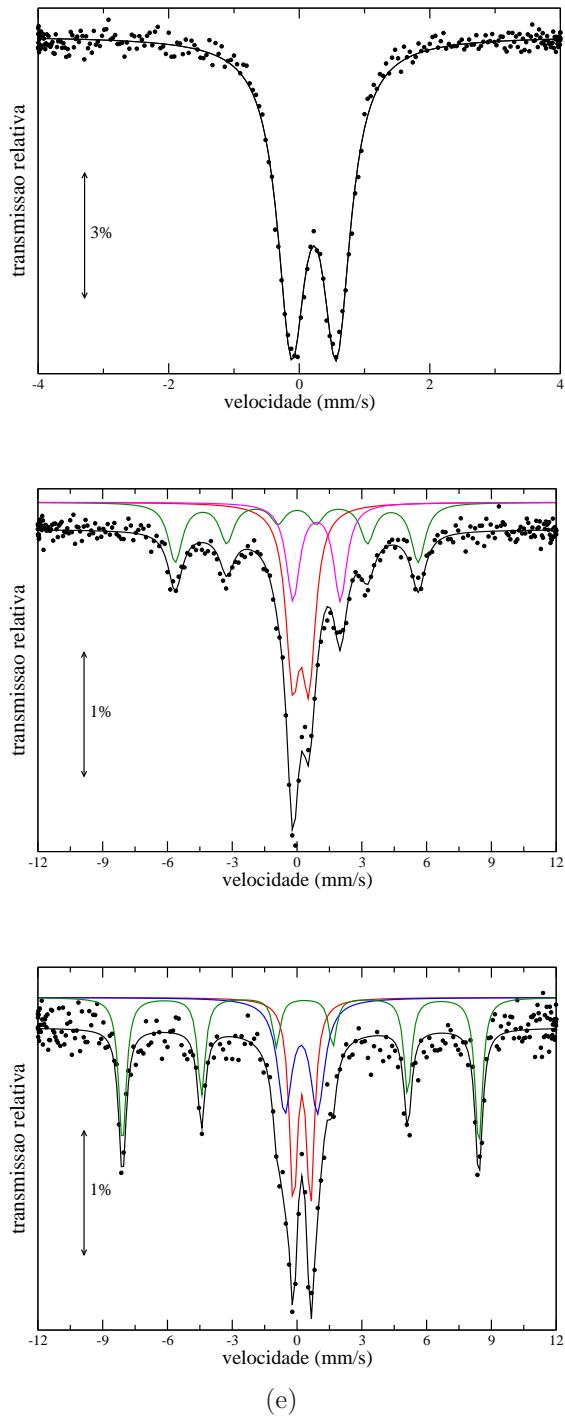


Figura 3.11: Espectros Mössbauer das amostras de caulinita branca dopada com ferro - reação 2: (a) como preparada, (b) moída por 2 horas e (c) moída por 2 horas e calcinada a 750°C por 2 horas.

Tabela 3.6: Parâmetros hiperfinos dos sítios paramagnéticos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer da caulinita branca dopada com ferro - reação 2. Erro em  $\delta$  e  $\Delta$  de  $\pm 0,01$  mm/s e na área relativa de  $\pm 3\%$

Amostras	Sítios	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	área relativa
cb2	<i>cau</i>	0,34	0,69	100%
cb2-m	$\text{Fe}^{3+}$ <i>cau</i>	0,28	0,75	63%
	$\text{Fe}^{2+}$ <i>cau</i>	1,02	2,19	37%
cb2-mc	<i>octa</i>	0,34	0,79	50%
	<i>meta</i>	0,30	1,51	50%

## CONCLUSÃO

Os espectros Mössbauer dos materiais geopolimerizados a partir dos solos lateríticos e concreções lateríticas praticamente não foram afetados pelo processo de geopolimerização, evidenciando que a alcalinização não alterou os sítios de ferro durante a síntese do material. Uma pequena variação da área relativa pode estar associado à ativação térmica ou alcalina no material geopolimerizado. Essas amostras apresentaram dubletos referentes à lepidocrocita ou ferridrita quando calcinados. A ferridrita e a lepidocrocita são paramagnéticas em temperatura ambiente com faixas de deslocamentos isoméricos e desdobramentos quadrupolares que se superpõem, o que torna difícil distingui-las do ferro estrutural das argilas e da hematita ou goethita superparamagnéticas.

Os caulins vermelhos apresentaram um dubbleto paramagnético e uma fase amorfa nos seus espectros. Por outro lado após o processo de calcinação houve o surgimento da fase magnética hematita e de um segundo dubbleto com desdobramento quadrupolar consistente com metacaulinita. A presença da hematita pode ser explicada pela queima do ferro não ligado à estrutura da caulinita e da fase amorfa. Pelos valores de desdobramento quadrupolar do segundo dubbleto pode-se concluir que houve uma distorção considerável do octaedro de ferro no processo de metacaulinização, ainda que somente 50% da caulinita tenha se transformado.

A caulinita branca dopada com ferro pela reação 1 apresentaram somente um dubbleto com desdobramento quadrupolar ligeiramente acima daqueles obtidos nos caulins vermelhos antes da queima. A queima resultou na transformação de uma fração da caulinita em metacaulinita com a consequente distorção dos sítios octaédricos além do aparecimento de hematita em razão do ferro não incorporado à estrutura da argila. Nos espectros das amostras moídas (em jarras de aço inoxidável) observou-se uma redução do desdo-

bramento quadrupolar sugerindo uma acomodação dos íons de  $Fe^{3+}$  nos octaedros da caulinita, além do aparecimento de um segundo dbleto com desdobramento quadrupolar maior associado à deformação dos octaedros de ferro causada pela moagem. Além disso verificou-se que não há alteração significante da estrutura com o tempo de moagem em razão da estrutura extremamente rígida e estável da caulinita. A calcinação da amostra moída levou ao aparecimento de hematita e ao aumento do desdobramento quadrupolar dos dois dbletos como resultado da distorção da caulinita. O valor maior de desdobramento quadrupolar se aproxima daquele esperado para metacaulinita. A amostra moída e calcinada apresentou distorções maiores dos octaedros de  $Fe^{3+}$  do que a amostra somente calcinada. Porém, a fração de metacaulinita é menor para a amostra moída e calcinada.

O espectro da amostra de caulinita branca dopada com ferro através da reação 2 apresentou apenas um dbleto referente ao íon  $Fe^{3+}$  em coordenação octaédrica com desdobramento quadrupolar um pouco acima do esperado para ferro estrutural na caulinita natural observado para os caulins vermelhos. Essa amostra foi moída em jarra de aço carbono e seu espectro Mössbauer apresentou contaminação por ferro metálico, o que não houve na moagem em aço inoxidável. Além da contaminação, a moagem também induziu à formação de uma fração de  $Fe^{2+}$  octaédrico. A calcinação transformou o ferro metálico em hematita e oxidou o  $Fe^{2+}$  de volta para  $Fe^{3+}$ . Além disso, metade do  $Fe^{3+}$  foi metacaulinizado. Enquanto o valor de desdobramento quadrupolar do dbleto da metacaulinita é ligeiramente maior do que o equivalente da amostra moída e calcinada preparada pela reação 1 (indicando uma distorção um pouco maior do octaedro de ferro), a fração de metacaulinita nesta amostra é menor do que naquela.

Esses resultados mostraram que é possível obter dopar caulinita com ferro e obter metacaulinita com ferro estrutural através de moagem mecânica e calcinação. O grau de distorção dos octaedros da metacaulinita foi razoavelmente maior nas amostras naturais do que nas dopadas artificialmente, em condições similares de processamento. Porém, nas amostras artificiais a fração de caulinita transformação em metacaulinita foi sensivelmente maior do que nas naturais também sob condições similares de processamento. Com suas vantagens e desvantagens, as duas argilas são apropriadas para utilização como matérias

primas de geopolímeros.

Testes termomecânicos nos geopolímeros para avaliar a qualidade dos materiais produzidos como função da relação caulinita/metacaulinita e do grau de distorção dos octaedros da metacaulinita ficam como sugestão para trabalhos futuros.

## BIBLIOGRAFIA

- [Araújo *et al.* 2006]. J. C. ARAÚJO, J. T. ASSIS, V. I. MONINE E L. C. BERTOLINO. Caracterização da Microestrutura de Caulinitas pela Difração de Raios X. *Revista Matéria*, **11**, n. 3, pp. 361 – 371 (2006)
- [Araújo 1979]. M. A. B. ARAÚJO. *Aplicação da Espectroscopia Mössbauer ao Estudo de Cerâmicas Indígenas*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará (1979)
- [Bigno 2008]. I. C. BIGNO. *Gepolímero à Base de Resíduos Agrícolas e Agroindustriais*. Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia - IME (2008)
- [Brindley e Brown 1984]. G. W. BRINDLEY E G. BROWN. Crystal Structure of Clay Minerals and their X-ray Identification. *London: Mineralogical Society*, 125 – 195. (1984)
- [Castro 2008]. S. F. CASTRO. *Incorporação de Resíduos de Caulim em Solos-Cimento Para Construções Civis*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais (2008)
- [Chen *et al.* 1997]. P. Y. CHEN, M. L. LIN. E Z. ZHENG. On the Original of the name Kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas, Kiangsi, China. *Applied Clay Science*, v. **12**, 1–25 (1997)
- [Chen e Yang 2007]. Y. L. CHEN E D. P. YANG. *Mossbauer Effect in Lattice Dynamics; Experimental Techniques and Applications*. John Wiley and Sons (2007)
- [Davidovits 1991]. J. DAVIDOVITS. Geopolymers: inorganic polymeric new material. *Journal of Thermal Analysis*, **37**, 1633–1656 (1991)

[Davidovits 2002]. J. DAVIDOVITS (2002). 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. *In: Market Trends and Potential Breakthroughs*

[Dickson e Berry 1986]. D. P. E. DICKSON E F. J. BERRY. *Mossbauer spectroscopy*. Cambridge University Press (1986)

[Dyar *et al.* 2006]. M. D. DYAR, D. G. AGRESTI, M. W. SCHAEFER, C. A. GRANT E E. C. SKLUTE. Mossbauer Spectroscopy of Earth and Planetary Materials. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, **34**, 83–125 (2006)

[El-Eskandarany 2001]. M. S. EL-ESKANDARANY. *Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials*. William Andrew Publishing (2001)

[Goldanskii e Herber 1968]. V. I. GOLDANSKII E R. H. HERBER. *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*. Academic Press Inc. (1968)

[Gomes 1986]. C. F. GOMES. *Argilas: O que são e para que servem*. Fundação Calouste Gulbenkian (1986)

[Grim 1953]. R. E. GRIM. *Clay Minerarogy*. McGraw-Hill (1953)

[Guimarães 2007]. A. M. F. GUIMARÃES. *Materiais Híbridos Nanoestruturados Sintetizados a Partir da Funcionalização de Esmectitas para Imobilização de Espécies Inorgânicas e orgânicas*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais (2007)

[Gütlich *et al.* 2010]. P. GÜTLICH, E. BILL E A. X. TRAUTWEIN. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, Fundamentals and Applications*. Springer (2010)

[Luz 1995]. A. B. LUZ. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. *CETEM, Série Tecnologia Mineral*, **68**, 12–22 (1995)

[Murad 2008]. E. MURAD (2008).  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer Spectroscopy: A Tool for the Remote Characterization of phyllosilicates? *In: Martian Phyllosilicates: Recorders of Aqueous Processes*

[Murad e Cashion 2004]. E. MURAD E J. CASHION. *Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and their Industrial Utilization*. Kluwer Academic Publishers Group (2004)

[Murray 2007]. H. H. MURRAY. *Applied Clay Mineralogy (Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite- Sepiolite, and Common Clays)*. Elsevier Scientific Publishing Company (2007)

[Ortiz 1993]. N. ORTIZ. *Determinação de Ferro Estrutural e na Forma de Compostos Caulins*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (Ipen) (1993)

[Poleto e Mertem 2006]. C. POLETO E G. H. MERTEM. Qualidade dos Sedimentos. *ABRH* (2006)

[Schwertmann *et al.* 1979]. U. SCHWERTMANN, R. W. FITZPATRICK, R. M. TAYLOR E D. GLEWIS. The influence of aluminum on iron oxides. Part II: Preparation and properties of Al-substituted hematites. *Clays Clay Mine*, **27**, 105–112 (1979)

[Silva 2007]. F. A. N. G. SILVA. *Estudos de Caracterização Tecnológica e Beneficiamento do Caulim da Região Borborema-Seridó (RN)*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro (2007)

[Silva 2008]. K. C. G. SILVA. *Potencial de Ativação Alcalina de Materiais Residuais Aluminosilicosos no Desenvolvimento de Matrizes Cimentícios*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba-UFPB (2008)

[Silva 2011]. K. C. G. SILVA. *Distribuição do Fe em Compósitos Geopoliméricos a base de precursores ricos em ferro*. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba-UFPB (2011)

[Skaf 2008]. T. B. SKAF. *Influência de Matérias Primas na Microestrutura e Resistência de Compósitos Geopolímericos*. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia -IME (2008)

[Soni 2001]. P. R. SONI. *Mechanical Alloying*. Cambridge International Science Publishing (2001)

[Sousa 2001]. F. V. SOUSA. *Propriedades Estruturais de Misturas Binárias de Sólidos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, (2001)

[Souza 2009]. J. D. R. B. SOUZA. *Adesivos Alcalinamente Ativados: Ativação com Silicato de Potássio e Silicato de Sódio*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa (2009)

[Sudo *et al.* 1981]. T. SUDO, S. SHIMODA, H. YOTSUMOTO E S. AITA. *Electron Micrographs of Clay Minerals (Developments in Sedimentology, 31)*. Elsevier Scientific Publishing Company (1981)

[Sánchez 2008]. M. G. P. SÁNCHEZ. *Caracterização Mineralógica e Tecnológica dos Lutitos Diatomáceos da Península de Santa Elena, Equador*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto (2008)

[Torgga e Jalali 2010]. F. P. TORGGA E S. JALALI. Eco-eficiência dos materiais de construção. *Associação Portuguesa dos Comerciantes de Materiais de Construção, Universidade do Minho*, **147**, <http://hdl.handle.net/1822/10724>, acesso em 13,09,2010 (2010)

[Vandenberghe *et al.* 2000]. R. E. VANDENBERGHE, C. A. BARRERO, G. M. DA COSTA, E. VAN SAN E E. DE GRAVE. Mössbauer characterization of iron oxides and (oxy)hydroxides: the present state of the art. *Hyperfine Interactions*, **126**, 247–259 (2000)

[Velde 1977]. B. VELDE. *Clays and Clay Minerals in Natural and Synthetic Sysms (Developments in Sedimentology 21)*. Elsevier Scientific Publishing Company (1977)

[Wagner e Wagner 2004]. F. E. WAGNER E U. WAGNER. Mössbauer Spectra of Clays and Ceramics. *Hyperfine Interactions*, **154**, 35–82 (2004)

[Zatta 2010]. L. ZATTA. *Caulinita e Haloisita "In-Natura" e Ativadas com Ácidos Mineiros como Catalisadores Heterogêneos para Esterificação Metílica de Ácidos Graxos.* Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná (2010)