

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER AO ESTUDO

DE CERÂMICAS INDÍGENAS.

TESE DE MESTRADO

por

MIGUEL ANTONIO BORGES DE ARAUJO

FORTALEZA - CEARÁ

- 1979 -

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a)
autor(a)

A69a Araújo, Miguel Antônio Borges de.
 Aplicação da espectroscopia Mossbauer ao estudo de cerâmicas indígenas / Miguel
 Antônio Borges de Araújo. – 1979.
 60 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa
de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1979.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Flávio Tôrres de Araújo.

1. Mossbauer, Espectroscopia de. 2. Índios - Cerâmica - Brejo Santo (CE). 3. Minerais de
argila - Brejo Santo (CE). I. Título.

CDD 530

C349615

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

FC-00003767-8

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER AO ESTUDO
DE CERÂMICAS INDÍGENAS

MIGUEL ANTONIO BORGES DE ARAÚJO

Orientador: Prof. FRANCISCO FLÁVIO TÔRRES DE ARAÚJO

Banca Examinadora:

FRANCISCO FLÁVIO TÔRRES DE ARAÚJO

JACQUES A. DANON

JOSÉ EVANGELISTA C. MOREIRA

Tese de Mestrado apresentada
ao Departamento de Física da
Universidade Federal do Ceará

Fortaleza, 1979

Oferecemos este trabalho aos povos indí
genas.

Aos Yanomanis, Araras, Xavantes, Asuri
nis, Paracaná, alguns poucos milhares de Índios
que ainda habitam a região Amazônica, já que a
nossa cara pálida os expulsou para tão longe.

Antes, aqui, eles se chamavam por um no
me e se reconheciam como os Cariris, Pacajus, Tre
mendês, Tocarijus, Jucás, Crateus, a nação brasi
leira de séculos passados.

Hoje, só nos resta uns pequenos pedaços
de urnas funerárias, através das quais estamos ten
tando saber um pouco mais acerca dos que aqui mo
ravam.

Que grande pena!

Que grande pequeno povo nós seremos!

ÍNDICE

	Pagina
Agradecimentos	i
Abstract	ii
Resumo	iii
Introdução	1
CAPÍTULO I - REVISÃO DA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	3
I-1) Absorção Ressonante Nuclear e o Efeito Mössbauer.	3
I-2) Observação do Efeito Mössbauer	7
I-3) Interações Hiperfinas	10
I.3.1) Deslocamento Isomérico	10
I.3.2) Desdobramento Quadrupolar	14
I.3.3) Desdobramento Magnético	18
I.3.4) Efeitos de Relaxação	23
I.3.5) Superparamagnetismo	24
CAPÍTULO II - INSTRUMENTAÇÃO MÖSSBAUER E PARTE EXPERIMENTAL.	26
II-1) Espectrômetro Mössbauer	26
II-2) Ajuste dos Espectros	28
II-3) Amostras	30
CAPÍTULO III - PROPRIEDADES DOS MINERAIS ARGILOSOS	32
III-1) Introdução	32
III-2) Estrutura dos Minerais de Argila	32
III-3) Absorção de Água pelos Minerais de Argila	36
III-4) Queima dos Minerais de Argila	37

	Página
CAPÍTULO IV - CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS	39
IV-1) Introdução	39
IV-2) Resultados Obtidos	40
IV-3) Discussão	51
IV-4) Conclusão	56
REFERÊNCIAS	58

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao Prof. Flávio pela segura orientação

Ao Prof. Joaquim Haroldo Ponte, Chefe do Departamento

Prof. José Evangelista de C. Moreira

Prof. Lindberg Lima Gonçalves

Prof. Julio Auto Neto

Prof. Horst Frischkorn

Heliomar, Valmick e Celita

Barreto, Julio e Antonio pelos trabalhos junto ao lique
fator de nitrogênio e oficina mecânica.

Ao Diretor do Centro de Processamento de Dados da Tele
ceará que nos deu livre acesso ao computador.

Ao Prof. Jacques Danon a sugestão do trabalho

Ao Dr. Joaquim de Castro Feitosa pelo fornecimento do ma
terial estudado

Ao Rocha pelo trabalho de datilografia

Esta tese foi financiada, em parte, pelo Conselho Na
cional de Pesquisas e Financiadora de Estudos e Projeto - FINEP.

ABSTRACT

Mössbauer studies of some indian ceramics from the region of Brejo Santo (CE) have been made.

In order to find the burning temperature of the ceramic crafts, a scale of the variation of the Mössbauer parameters has been built, as a function of the burning temperatures, of clay samples collected in the actual place where the indian ceramics have been found.

Clays were cooked during 10 hours in 100°C steps from room temperature up to 1100°C . The variations of the Mössbauer parameters have been interpreted in terms of the change induced by the cooking process. By this method the burning temperature in which the indian ceramics have been prepared were found as being 300°C .

RESUMO

Cerâmicas indígenas da região de Brejo Santo (CE) foram estudadas através da espectroscopia Mössbauer.

Com o objetivo de se determinar a temperatura de queima destas cerâmicas foi construída uma escala de variação dos parâmetros Mössbauer, em função da temperatura de queima, em uma argila colhida no mesmo local onde foram encontradas as cerâmicas.

Para tanto, as amostras de argila foram queimadas durante 10 horas em intervalos de 100°C , desde a temperatura ambiente até 1100°C .

As variações dos parâmetros Mössbauer das argilas foram interpretadas em termos das modificações ocorridas durante o processo de queima.

Por este método a temperatura de queima na qual as cerâmicas indígenas foram preparadas foi encontrada como sendo de 300°C .

INTRODUÇÃO

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica bastante útil para o estudo de materiais que exibam ressonância nuclear, sem re-
cuo, de radiação gama. Um desses materiais é o ^{57}Fe . Embora a per-
centagem deste isótopo seja somente de 2,17% do Fe natural, este úl-
timo é um dos elementos mais abundantes na crosta Terrestre, fazen-
do com que a espectroscopia Mössbauer tenha grande faixa de aplica-
ção.

O Efeito Mössbauer (E.M.) tem sido aplicado com bastan-
te sucesso no estudo de minerais de Fe contidos em amostras de solo
(Hertzenberg, 1970. Maddock, 1972. Kodama et al., 1977.) Em particu-
lar uma série destes trabalhos tem utilizado o E.M. como uma técni-
ca capaz de caracterizar o Fe em argilas visando uma aplicação no
estudo de cerâmicas de interesse arqueológico (Danon, 1976. Gangas,
1973. Kostikas, 1976. Janot e Delcroix, 1974. Ahmed e Mejdahl, 1976.)

Neste trabalho tratamos da aplicação do E.M. no estudo
de cerâmicas indígenas da região de Brejo Santo-Ceará. Procura-se
determinar uma relação entre o espectro e a temperatura de queima,
côr e origem das cerâmicas indígenas. Tal determinação é de muita
importância em arqueologia, pois através da temperatura de queima,
côr e origem, podemos conhecer algo da arte, tecnologia e cultura
dos índios que habitavam aquela região.

As peças de cerâmica utilizadas neste trabalho, faziam
parte do acervo do museu particular do Dr. Joaquim de Castro Feito-
sa e eram fragmentos de urnas funerárias de enterramento secundário.

Nestas urnas eram depositadas as ossadas humanas, após

a decomposição, juntamente com alguns pertences pessoais, tais como pontas de flexas, colares, pequenos utensílios de cerâmica, etc.

Posteriormente, em um grande ritual festivo estas urnas eram lacradas e em seguida enterradas no cemitério da tribo.

A possibilidade do uso de tal técnica, deve-se ao fato de que o material estudado (argilas e cerâmicas) contém uma razoável concentração de Fe. A caracterização de tais cerâmicas, é feita estudando a natureza química, os estados de oxidação, a estrutura cristalina e ainda os fenômenos de superparamagnetismo, nos compostos de Fe presentes nas argilas e cerâmicas.

CAPÍTULO I

Revisão da Espectroscopia Mössbauer

I-1) Absorção Ressonante Nuclear e o Efeito Mössbauer

Um processo no qual um sistema emite um gama enquanto decai de um estado excitado para um estado de energia mais baixa, e este mesmo gama é absorvido por um outro núcleo, ocasionando uma transição para um estado de energia mais alta, chama-se de absorção ressonante. Este sistema que agora se encontra num estado excitado, poderá decair por conversão interna ou por emissão de raios gama, acontecendo neste último caso o que se chama de fluorescência de ressonância nuclear, cuja seção de choque de ressonância é dada por (Wertheim, 1964):

$$\sigma(E) = \frac{1}{1 + \alpha} \frac{2 I_e + 1}{2 I_f + 1} 2\pi \lambda_0^2 W(E) \quad (\text{eq. 1})$$

onde α é o coeficiente de conversão interna, I_e o spin do estado excitado, I_f o spin do estado fundamental e $\lambda_0 = \hbar c/E_t$. $W(E)$ é a probabilidade de emissão como também de absorção da radiação, cuja curva é uma Lorentziana com largura de linha Γ dada por (Wertheim, 1964.):

$$W(E) = \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_t)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (\text{eq. 2})$$

Enquanto um núcleo, no estado fundamental possui uma energia bem definida, um núcleo no estado excitado possui uma vida média τ , que implicará numa incerteza na energia Γ , dada por:

$$\Gamma\tau = \hbar$$

O fenômeno de absorção ressonante é conhecido desde o começo do século, quando foi observado por Wood (1904), usando a luz amarela de sódio. Em 1929 Kuhn sugeriu que o fenômeno poderia acontecer em transições nucleares, no entanto suas experiências não observaram tal efeito. O fato da não observação da absorção ressonante naquelas experiências, era devido a inexistência de su perposição das linhas de emissão e absorção. A figura I.1.1 mostra um esquema que representa um fenômeno de absorção ressonante.

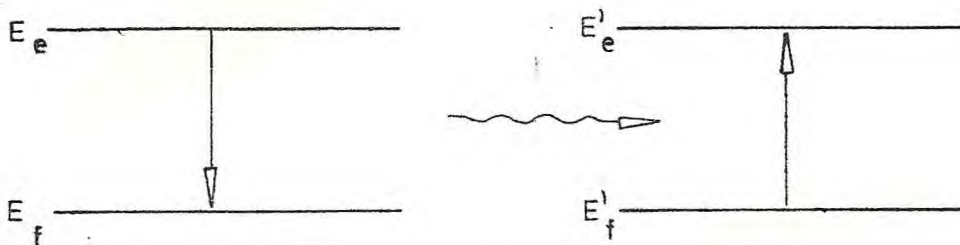


Fig. I.1.1

Neste esquema temos que E_e , E_f , E'_e e E'_f , são respectivamente as energias nos estados excitados e fundamentais do emis sor e absorvedor, enquanto que $h\nu$ é a energia do raio gama.

Para que haja uma absorção ressonante é necessário que $E_e - E_f = E'_e - E'_f = h\nu$. Se considerarmos um núcleo de massa M

em repouso, livre no espaço, veremos que a energia do raio gama difere da energia de transição E_t , pois o núcleo deve recuar para conservar o momento total do sistema. Levando em consideração que deve haver conservação do momentum e da energia do sistema, temos $E_t = E_\gamma + E_R$ e $P_\gamma = P_R$, conseqüentemente

$$E_R = E_\gamma^2 / 2Mc^2 \quad (\text{eq. 3})$$

onde E_R e P_R são respectivamente a energia de recuo e momentum do núcleo, e c a velocidade da luz. Portanto a energia do gama emitido é $E_\gamma = E_t - E_R$, e do mesmo modo no processo de absorção o gama deve ter uma energia $E_\gamma = E_t + E_R$. Vemos desta maneira que as linhas de emissão e absorção estão separadas de $2E_R$.

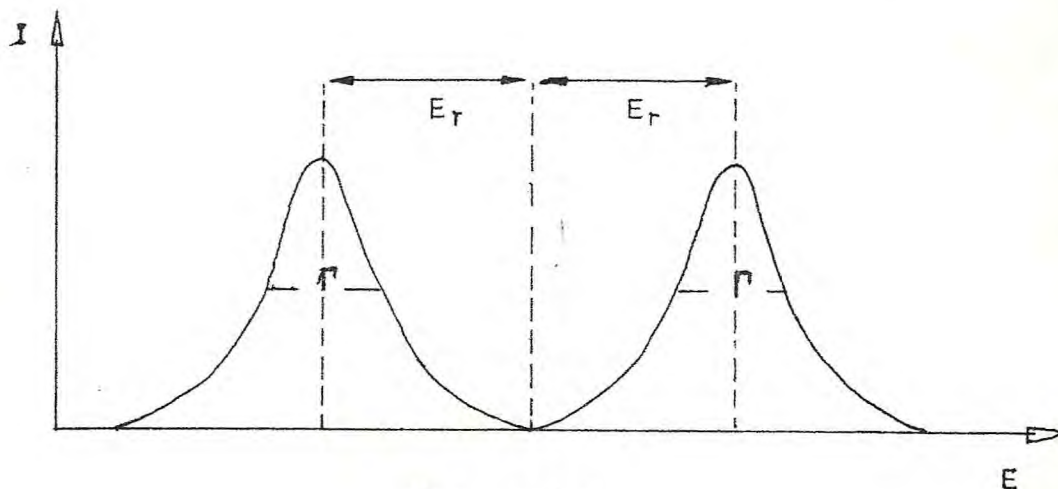


Fig. I.1.2

A condição para que a superposição das linhas de emissão e absorção exista é $E_t - \Gamma/2 \leq E_\gamma \leq E_t + \Gamma/2$, ou seja $2E_R \leq \Gamma$. No entanto em transições nucleares temos que a energia de recuo (10^{-4} a 10^{-1} ev) é grande comparada com a largura de linha (10^{-9} a

10^{-6} eV), não havendo desta maneira uma superposição das linhas de emissão e absorção, conseqüentemente não haverá absorção ressonante. Uma maneira de se conseguir uma absorção com ressonância nuclear, é usar o efeito Doppler, considerando-se que os núcleos possuem uma velocidade V ao longo da direção de emissão do raio gama, o que provoca um alargamento das linhas de emissão e absorção.

Rudolf Mössbauer nos anos de 1956-1957, estudando absorção ressonante dos raios gama de 129 KeV no ^{191}Ir , usando agitação térmica como uma maneira de conseguir ressonância, observou que a absorção ressonante aumentava quando a temperatura diminuía. Para entender tal fenômeno, devemos levar em consideração que os núcleos estão inseridos em uma rede cristalina, com energias de ligação da ordem de 1 a 10 eV, e energias de vibração (fonons) da ordem de 10^{-3} a 10^{-1} eV. Como se sabe, a energia vibracional da rede é quantizada, existindo uma probabilidade de que nenhuma energia seja cedida a rede, ocasionando transições sem recuo. Tais transições foram as observadas por Rudolf Mössbauer, pois neste caso o gama leva toda a energia da transição, criando assim as condições necessárias para a observação de uma absorção ressonante. Usemos como modelo um sólido de Einstein, cujos osciladores harmônicos em um dado estado de energia tem frequência ω . Devido à quantização desta energia, as mudanças no estado de vibração corresponderão à absorção ou emissão de quantas de energia $\hbar\omega$. A probabilidade para que a emissão ou absorção da radiação gama se efetue sem mudança na energia dos osciladores, pode ser escrita como (Wertheim, 1964)

$$f = 1 - E_R / \hbar \omega \quad (\text{eq. 4})$$

sendo f chamado de coeficiente Mössbauer, fator de Debye-Waller ou simplesmente fator f .

No modelo de Debye, onde o sólido é descrito como um conjunto de osciladores cujas frequências variam continuamente desde zero até uma frequência máxima ω_D , a expressão f é dada por:

$$f = \exp \left[- \frac{E_R}{K\theta_D} \left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right) \right] \quad (\text{eq. 5})$$

onde θ_D é a temperatura de Debye do cristal, e T a temperatura.

Através desta expressão nota-se que o E.M. é restrito à radiação gama de baixa energia, explicando porque o fenômeno só é observado com radiação gama abaixo de 150KeV. A expressão mostra também, que f aumenta com a temperatura de Debye, ou seja, f será maior quanto mais rígido for o sólido. Vê-se também que a fração de emissão e absorção sem recuo varia com o inverso da temperatura.

I-2) Observação do Efeito Mössbauer

Para uma experiência de Efeito Mössbauer são necessários quatro elementos básicos (figura I.2.1). Uma fonte radioativa, um absorvedor, um sistema móvel onde se tem domínio sobre sua velocidade e um detetor. A observação do E.M., é realizada situando-se o absorvedor entre a fonte e o detetor, e medindo-se a mudança na taxa de contagem no detetor, como função da velocidade com a qual a fonte se move em relação ao absorvedor.

Considerando-se que a fonte move-se com velocidade variando de $-V$ até $+V$, a energia dos fotons emitidos será acrescida

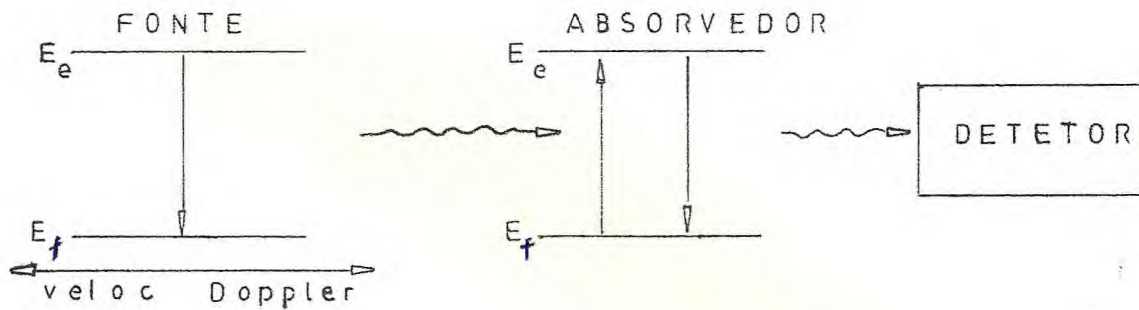


Fig. I.2.1

de uma quantidade $\pm E_t V/C$, fazendo com que a linha de emissão seja deslocada. Quando as linhas de emissão e absorção tem seus centros coincidindo, a absorção é máxima, conseqüentemente a taxa no detector é mínima. O número de raios gama que chega ao detector por unidade de tempo, em função da velocidade da fonte, nos fornece o espectro de transmissão, que continua tendo a forma de uma Lorentziana, mas com largura 2Γ , mostrando que a experiência consiste do deslocamento de uma linha de emissão Γ , sobre uma linha de absorção de largura Γ . A espessura efetiva é definida por (Virsher, 1960.)

$$t_a = \sigma_o f_a d_a N A \quad (\text{eq. 6})$$

onde σ_o é a seção de choque exatamente na ressonância, f_a é a fração de transições sem recuo no absorvedor, N o número de átomos por cm^3 , A a abundância do isótopo ressonante, e d_a a espessura física

do absorvedor.

Se $t_a \gg 1$ existirão efeitos de saturação devido a auto-absorção de raios gama no absorvedor.

Se $t_a \ll 1$ as intensidades são pequenas, mas as linhas continuam tendo a forma de Lorentzianas de largura 2Γ .

I-3) Interações Hiperfinas

Os espectros Mössbauer são diferentes para cada tipo de composto devido às interações da vizinhança com o núcleo ressonante. Tais interações que envolvem energias bastante pequenas, hiperfinas, dão origem ao deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e desdobramento magnético.

I-3.1) Deslocamento Isomérico

Através do espectro Mössbauer, é possível comparar a energia de uma transição nuclear entre dois materiais ^{suavizados} com bastante precisão. No entanto, é preciso lembrar que o núcleo atômico é envolvido e penetrado por elétrons, com os quais interage eletrostaticamente. A energia de interação pode ser calculada classicamente, considerando-se o núcleo uma esfera uniformemente carregada de raio R. Para calcular este deslocamento, façamos a diferença da energia de interação entre o núcleo de raio R e um núcleo pontual. Para o núcleo pontual o potencial eletrostático é:

$$V(r) = Ze/r$$

Para o núcleo esférico o potencial é dado por:

$$V(r) = \frac{Ze}{R} \left(3/2 - r^2/2R^2 \right) \quad \text{se } r \leq R \quad \text{e}$$

$$V(r) = \frac{Ze}{r} \quad \text{para } r \geq R$$

A diferença de energia é dada pela integral _{0,2}

$$\delta E = \int_0^{\infty} \left[V(r)_{\text{esférico}} - V(r)_{\text{pontual}} \right] \rho dV \quad \text{onde}$$

$\rho = -e |\psi(0)|^2$ é a densidade de carga eletrônica no núcleo. Portanto esta energia pode ser expressa como

$$\delta E = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi(0)|^2 R^2 \quad (\text{eq. 7})$$

A expressão anterior relaciona a energia eletrostática do núcleo com o seu raio, o qual será diferente para cada nível de energia. A mudança na energia do gama é portanto:

$$\delta E = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi(0)|^2 \left[R_{\text{excitado}}^2 - R_{\text{fundamental}}^2 \right]_{\text{fonte}}$$

$$\delta E = \delta E_{\text{excitado}} - \delta E_{\text{fundamental}} \quad \text{OK}$$

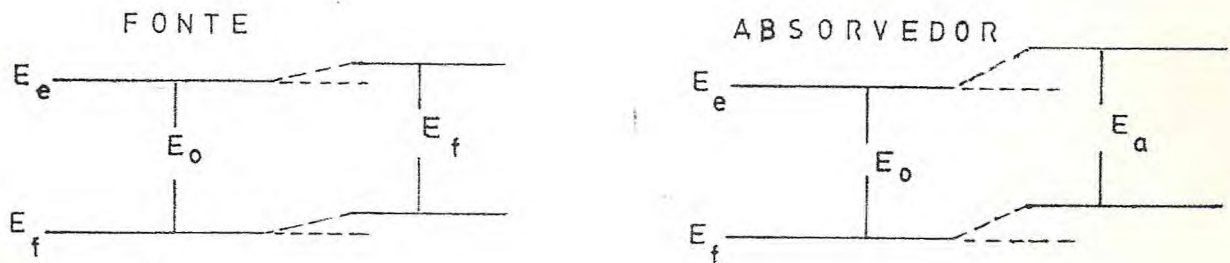


Fig. I.3.1.1

Considerando o esquema acima podemos escrever a mudança na energia da transição na fonte e no absorvedor como:

$$\delta E = E_f - E_0 \quad \text{e} \quad \delta E' = E_a - E_0 \quad \text{logo}$$

$$E_f = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi(0)|^2_{\text{fonte}} \left[R_{\text{excitado}}^2 - R_{\text{fundamental}}^2 \right] + E_0 \quad \text{e}$$

$$E_a = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi(0)|^2_{\text{absorvedor}} \left[R_{\text{excitado}}^2 - R_{\text{fundamental}}^2 \right] + E_0$$

Comparando-se a energia de transição na fonte e no absorvedor, podemos medir pequenas diferenças na energia do gama, desde que escolhamos uma substância como padrão, portanto o deslocamento isomérico é dado por (Goldanskii, 1968):

$$I.S. = E_a - E_f = \frac{2\pi}{5} Ze^2 (R_{\text{excit.}}^2 - R_{\text{fund.}}^2) \left[|\psi(0)|^2_{\text{absorv.}} - |\psi(0)|^2_{\text{fonte}} \right] \quad (\text{eq. 8})$$

Examinando a densidade eletrônica no núcleo, notamos que os orbitais s são aqueles que tem maior probabilidade de penetrar no mesmo. Uma mudança na densidade dos eletrons s implicará numa mudança na energia de interação, a qual se manifesta através do deslocamento dos níveis de energia do núcleo. Quando tal efeito acontece, observa-se que o máximo de absorção sofre um deslocamento com relação ao canal de velocidade zero.

Para o ^{57}Fe o raio do núcleo no estado fundamental é maior que o raio do núcleo no estado excitado. Desta maneira devemos observar que o deslocamento isomérico no ^{57}Fe diminui com o aumento da densidade eletrônica s em torno do núcleo.

Valores do deslocamento isomérico foram achados para sais iônicos de Fe^{2+} e Fe^{3+} , constatando-se que o deslocamento isomérico no Fe^{2+} , é maior que o deslocamento isomérico no íon Fe^{3+} , os quais diferem somente de um eletron d. Para entender tal resultado devemos verificar que a presença de mais um eletron 3d no Fe^{2+} , por efeito de blindagem, causa uma expansão nos eletrons 3s, diminuindo

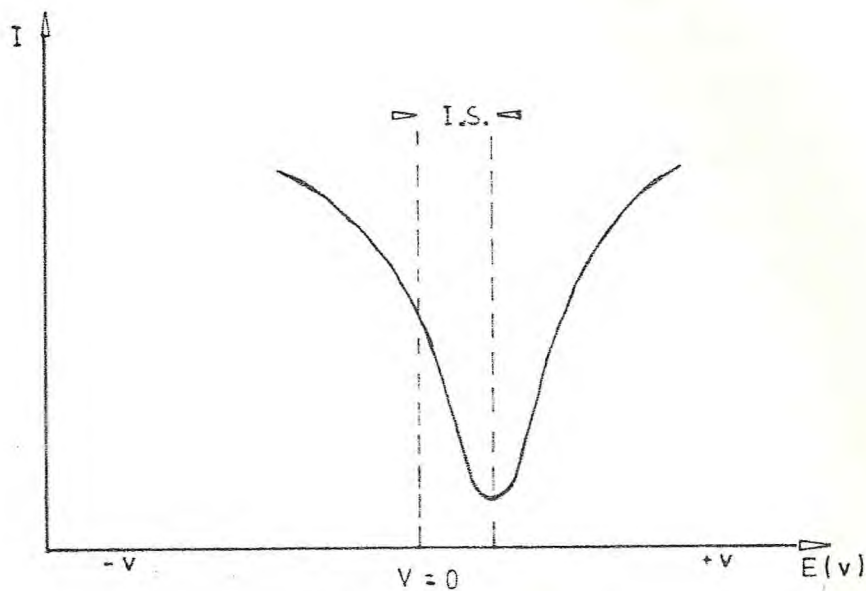


Fig. I.3.1.2

a densidade eletrônica no núcleo e provocando assim um aumento no deslocamento isomérico.

A interação eletrons-núcleo, e conseqüentemente o deslocamento isomérico, é fortemente modificada através das ligações que envolvem os orbitais 4s e 3d.

Efeitos de covalência entre os eletrons d e orbitais cheios do ligante, tendem a aumentar o número de eletrons d no metal. O aumento na densidade eletrônica d provoca uma diminuição na densidade eletrônica s , no núcleo, aumentando o deslocamento isomérico. Uma certa taxa de ocupação do orbital 4s também contribui diretamente no deslocamento isomérico. Esta ocupação é de fundamental importância nos compostos de Fe^{3+} e é característi

camente pequena nos compostos de Fe^{2+} (Danon, 1968.)

I-3.2) Desdobramento Quadrupolar

Anteriormente tratamos da interação entre o núcleo e a carga eletrônica, considerando que o núcleo tinha simetria esférica.

No entanto qualquer núcleo com spin nuclear $I > 1/2$ tem uma distribuição de carga não esférica, o que implica na existência de um momento quadrupolar.

O momento quadrupolar reflete o desvio da carga do núcleo de sua simetria esférica, e o sinal depende da forma tomada pelo núcleo. Um momento quadrupolar negativo indica que o núcleo é achatado, enquanto que para um positivo o núcleo é alongado. Se a energia de interação eletrostática do núcleo com os eletrons, for expandida em harmônicos esféricos, teremos um termo referente ao quadrupolo.

A interação do momento quadrupolar nuclear com o gradiente de campo elétrico, fará com que os níveis nucleares sejam desdobrados. O gradiente de campo elétrico é devido a cargas externas ao átomo e aos eletrons do próprio átomo. Para o caso de eletrons do próprio átomo, o gradiente de campo pode ser produzido por eletrons de camadas não completamente cheias, ou por camadas cheias polarizadas.

O gradiente de campo elétrico no núcleo é um tensor de segunda ordem e simétrico.

Se considerarmos que os eletrons p e s tem uma simetria esférica, a equação de Laplace é satisfeita e o tensor gradien

te de campo tem traço nulo, ou seja

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$$

Pode-se escolher um sistema de eixos ortogonais, X Y e Z de tal maneira que $V_{ij} = 0$ se $j \neq i$, logo o gradiente de campo é completamente especificado pelas componentes V_{xx} , V_{yy} e V_{zz} . Orientando-se os eixos de tal modo que $V_{zz} \geq V_{yy} \geq V_{xx}$, somente dois parâmetros são necessários para especificar completamente o gradiente de campo, são eles

$$\eta = \frac{(V_{yy} - V_{xx})}{V_{zz}} \quad \text{e} \quad V_{zz} = eq$$

onde η é um parâmetro de assimetria.

A orientação do eixo nuclear com relação ao eixo Z é quantizada, resultando diferentes energias de interação entre Q e eq para cada tipo de orientação nuclear.

A interação é descrita pela Hamiltoneana (Greenwood, 1971.):

$$H = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2) \right]$$

onde $\hat{I} = (\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z)$ é o operador de spin nuclear e I é o número quântico de spin.

O auto valor será:

$$E_m = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \left[3m^2 - I(I-1) \right] (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (\text{eq. 9})$$

Desta maneira em vez de um simples nível teremos um dubleto, pois os níveis nucleares com o mesmo valor de m permanecerao degenerados.

Para o ^{57}Fe , no estado fundamental, ($I = 1/2$), $Q = 0$ não havendo desdobramento quadrupolar. No entanto o estado excitado ($I = 3/2$) é desdobrado em dois níveis, com $m = \pm 3/2$ e $m = \pm 1/2$.

Consideremos um caso em que o gradiente de campo elétrico tem uma simetria axial, isto é, $V_{xx} = V_{yy}$, conseqüentemente $\eta = 0$. Neste caso os níveis de energia são dados diretamente por:

$$E_m = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3m^2 - I(I-1) \right] \quad (\text{eq. 10})$$

Para $I = 1/2$ sô existe um nível, como já foi mencionado, mas para $I = 3/2$ existe dois autovalores distintos de energia, $+\left(\frac{e^2 q Q}{4}\right)$ correspondendo a $m = \pm 3/2$ e $-\left(\frac{e^2 q Q}{4}\right)$ correspondendo a $m = \pm 1/2$.

De acordo com as leis de conservação do momento angular e da paridade, a mudança no número quântico m sô poderá ser zero ou ± 1 . Portanto numa transição gama com $I = 3/2$ e $I = 1/2$ resulta em duas transições possíveis. O espectro resultante (fig.I.3.2.1) compreenderá duas linhas, as quais são de intensidades iguais se a amostra for um pó isotrópico. A separação entre as linhas é dada por

$$E_q = \frac{e^2 q Q}{2} \quad (\text{eq. 11})$$

e o centro do dubleto corresponderá a energia da transição gama sem

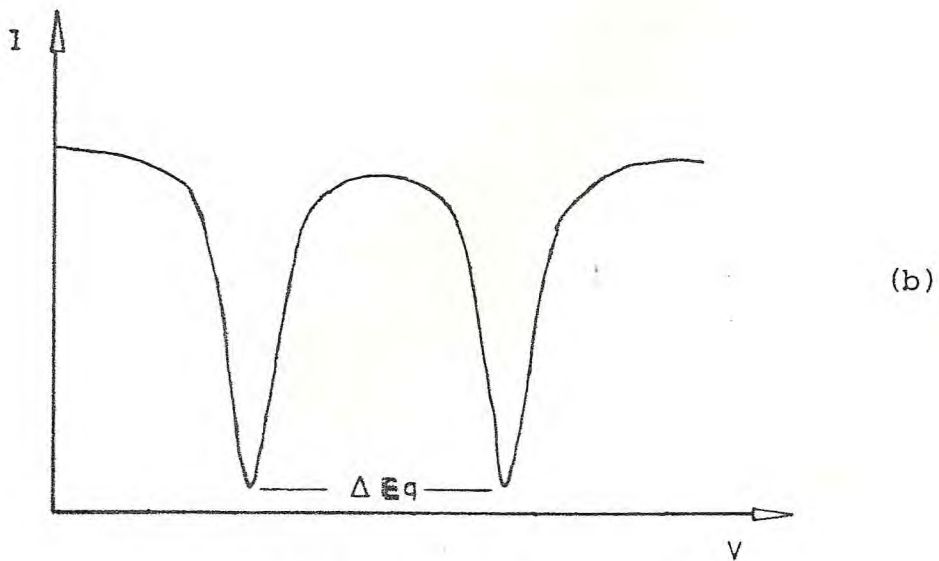
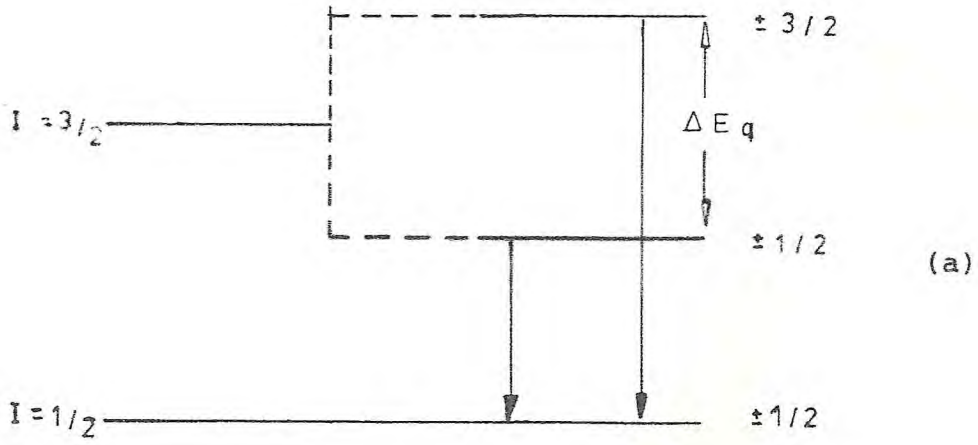


Fig. I.3.2.1

Desdobramento Quadrupolar

(a) Níveis Nucleares

(b) Espectro Resultante

a interação do momento quadrupolar, de tal maneira que podemos medir o deslocamento isomérico pela posição do centro geométrico do espectro.

Quando não temos simetria axial, caso onde $\eta \neq 0$, a separação entre as linhas será também função deste parâmetro, ou seja

$$\Delta E_q = \frac{e^2 q Q}{2} (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (\text{eq. 12})$$

Vemos assim que dependendo da simetria do cristal, podemos deduzir propriedades do gradiente de campo elétrico, pois a interação quadrupolar mede o desvio da simetria cúbica apresentada pelos eletrons de camadas polarizadas ou não completamente cheias, e ou pelas cargas iônicas na rede cristalina.

I-3.3) Desdobramento Magnético

O efeito Zeeman nuclear é devido a interação do momento magnético nuclear com o campo magnético efetivo no núcleo. Tal interação faz com que os níveis, tanto no estado fundamental como no estado excitado, sejam desdobrados.

O Hamiltoniano que descreve a interação magnética é dado por (Danon, 1968.)

$$\mathcal{H} = \vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g\mu_0 \vec{I} \cdot \vec{H}$$

onde $\mu_0 = (e\hbar/2Mc)$ é o magneton nuclear de Bohr, $\vec{\mu}$ é o momento magnético nuclear, g é o raio giromagnético, \vec{I} o spin nuclear e \vec{H} o cam

po magnético no núcleo.

Considerando que a direção do campo magnético \vec{H} de fine o eixo principal Z temos:

$$\mathcal{H} = -g\mu_o \hat{I}_Z H \quad (\text{eq. 13})$$

cujo os autovalores são:

$$E_m = - g\mu_o H m \quad (\text{eq. 14})$$

onde m é o número quântico representando a componente Z do spin nuclear I . Desta maneira temos que em um campo magnético a degenerescência do estado nuclear de spin I será quebrada em $(2I + 1)$ estados de energia igualmente espaçados. Como já foi visto no desdobramento quadrupolar as leis de conservação do momento angular e da paridade só permitem mudanças no número quântico m de zero ou ± 1 , fazendo com que sejam permitidas as seguintes transições para o ^{57}Fe , mostradas na figura I.3.3.1.

As intensidades das linhas dependem do ângulo entre a direção do raio gama e o eixo de simetria, e dos coeficientes de Clebsh-Gordon ou seja, dependem da probabilidade correspondente a cada transição. Tal probabilidade é dada por (Freeman, 1967.):

$$P_{m,m_0} = (C_{m,m_0})^2 F_{1(\theta)}^{\Delta m}$$

onde

$$F_1^0 = \sin^2 \theta, \quad F_{1(\theta)}^1 = 1/2 (1 + \cos^2 \theta) \quad \text{e} \quad C_{m,m_0}$$

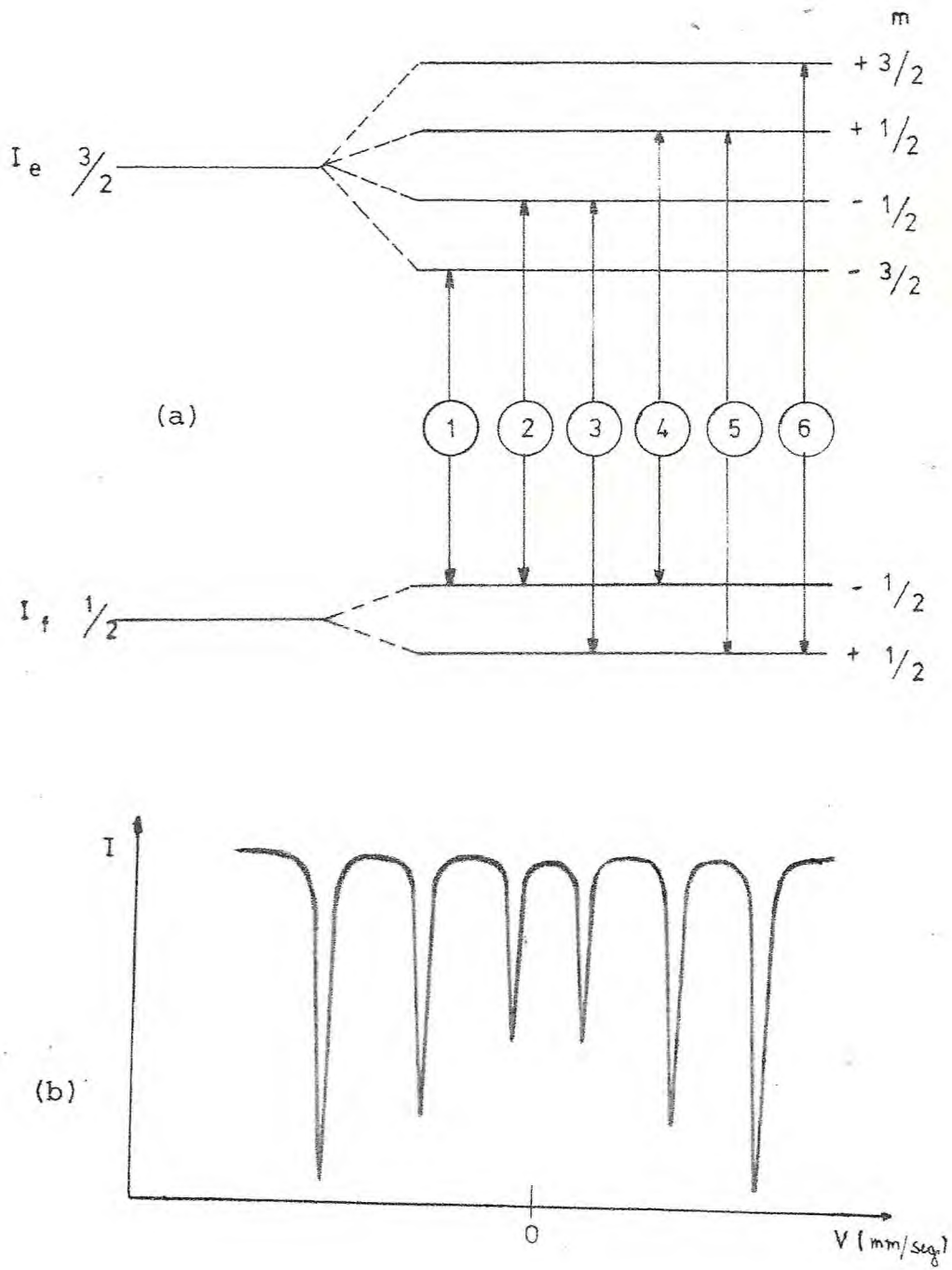


Fig. I.3.3.1

Desdobramento Magnético

(a) Níveis Nucleares e Transições Permitidas

(b) Espectro Resultante

são os coeficientes de Clebsh-Gordon que são dados na tabela abaixo.

m m_0	$-3/2$	$-1/2$	$1/2$	$3/2$
$-1/2$	3	2	1	0
$1/2$	0	1	2	3

Vemos então que $I_1 = I_6$, $I_2 = I_5$ e $I_3 = I_4$ e

$$I_1 : I_2 : I_3 = \frac{3}{2}(1 + \cos^2\theta) : 2\text{sen}^2\theta : \frac{1}{2}(1 + \cos^2\theta)$$

No caso de termos um absorvedor isotrópico policristalino teremos:

$$I_1 : I_2 : I_3 = 3 : 2 : 1$$

O campo magnético no núcleo pode originar-se a partir de contribuições bem distintas. Uma expressão geral para o campo magnético H no núcleo, contendo as contribuições mais fundamentais, pode ser a seguinte (Greenwood, 1971.):

$$H = H_0 + H_S + H_L + H_D$$

onde certas contribuições foram consideradas desprezíveis.

O termo H_0 é um campo externo aplicado, enquanto H_S origina-se na interação magnética entre o núcleo e os elétrons s que o penetram, podendo ser escrito como:

$$H_S = -\left(\frac{16\pi}{3}\right)\mu_0 \langle \Sigma(s\uparrow - s\downarrow) \rangle$$

onde μ_0 é o magneton de Bohr e $s\uparrow$ e $s\downarrow$ são respectivamente as densidades dos eletrons s no núcleo com spin alto e spin baixo. Esta densidade de carga no núcleo é modificada por uma camada magnética parcialmente cheia, como a 3d.

A interação entre os eletrons da camada 3d e os eletrons s se manifesta de duas maneiras diferentes. Para os eletrons s com spin alto, a interação é atrativa provocando uma diminuição na densidade eletrônica no núcleo, enquanto que para os de spin baixo a interação é repulsiva, conseqüentemente aumentando a densidade eletrônica no núcleo.

Esta interação entre o núcleo e os eletrons s é chamada de interação de contato de Fermi.

O termo H_L é devido ao momento magnético orbital e é dado por

$$H_L = -2\mu_0 \langle 1/r^3 \rangle \langle L \rangle$$

O termo H_D tem origem na interação dipolar do núcleo com o spin do átomo

$$H_D = 2\mu_0 \langle 3\vec{r} (\vec{S} \cdot \vec{r})/r^5 - \vec{S}/r^3 \rangle$$

O campo resultante das interações H_S , H_L e H_D pode chegar a ordem de 10^4 ou 10^5 gauss.

Deve-se notar que a observação do desdobramento Zeeman dependerá da seguinte condição:

$$\Delta E_m = \left| \frac{\mu H}{I} \right| \geq 2\Gamma$$

I-3.4) Efeitos de Relaxação

A estrutura hiperfina de um espectro Mössbauer depende do estado magnético da amostra, que poderá ser ferromagnético, antiferromagnético ou paramagnético.

Nos materiais paramagnéticos, é importante o estudo da variação do campo magnético na região do núcleo.

As variações no campo são devidas às flutuações no spin dos elétrons, sendo portanto, o campo no núcleo uma média temporal dos campos instantâneos produzidos pelos elétrons, sendo esta média tomada em intervalos de tempo da ordem do período de precessão nuclear. Se o tempo de relaxação eletrônica é grande comparado com o período de precessão de Larmor para o núcleo, teremos um espectro Mössbauer com componentes magnéticas.

No entanto se o tempo de relaxação eletrônica é pequeno comparado com o período de precessão, veremos um espectro com somente componentes paramagnéticas, visto que, no núcleo, o campo médio é nulo.

A relaxação eletrônica acontece de duas maneiras diferentes. A interação spin-rêde que é devido a excitação térmica dos modos normais de vibração da rêde, fazendo com que o spin eletrônico mude de sentido, passando de um estado quântico para outro, e a interação spin-spin que acontece somente acima da temperatura de Curie entre íons paramagnéticos vizinhos.

I-3.5) Superparamagnetismo

Fenômenos de superparamagnetismo são processos onde acontecem flutuações no momento de domínios ferromagnéticos, (Jacobs and Bean, 1963.), antiferromagnéticos (Schuele and Dutschek, 1962.) e ferrimagnéticos (Ishikawa, 1964.). Isto é comumente encontrado em minerais que contenham partículas magneticamente ordenadas, de tamanho suficientemente pequeno.

Consideremos um material constituído de pequenos domínios magnéticos, difundidos em um meio paramagnético. Para tal material, onde os domínios magnéticos são de pequenas dimensões, a razão superfície volume torna-se importante.

Considerando a interação entre átomos adjacentes, conclui-se que os átomos da superfície do domínio sofrem uma grande influência do meio paramagnético, havendo relaxação no spin de tais átomos, e conseqüentemente flutuações no momento do domínio. A flutuação no momento magnético do domínio, dependerá então do seu volume e do tempo de relaxação do spin atômico, que por sua vez depende da energia térmica KT . Deste modo o tempo de relaxação do vetor magnetização de uma partícula com volume V é proporcional a (Neel, 1949.)

$$\exp \left(\frac{CV}{KT} \right) \quad (\text{eq. 15})$$

onde C é a constante de anisotropia do material, ou seja, é a energia necessária para mudar a orientação do momento magnético de cada domínio.

Vemos deste modo que o tempo de relaxação é diretamente proporcional ao volume da partícula, e inversamente à temperatura

ra. Isto explica o fato de que em materiais constituídos de pequenas partículas a temperatura de Curie é mais baixa que aquela para materiais constituídos de partículas volumosas.

Através do espectro Mössbauer de partículas superparamagnéticas pode-se obter importantes conclusões.

A observação do fenômeno de relaxação abaixo da temperatura onde deveríamos ter uma ordem magnética, pode evidenciar a existência de partículas pequenas. A partir da dependência do tempo de relaxação com a temperatura pode-se estimar o volume médio das partículas envolvidas.

CAPÍTULO II

INSTRUMENTAÇÃO MÖSSBAUER E PARTE EXPERIMENTAL

II-1) Espectrômetro Mössbauer

Para colher os dados experimentais usamos a geometria de transmissão, e um sistema constando dos seguintes elementos:

- a) Um dispositivo eletromecânico "driver" MWE modelo MR 250 que suporta a fonte radioativa de ^{57}Co , executando um movimento periódico.
- b) Um gerador de função, MWE modelo FG 2 operando no modo senoidal que sincroniza o movimento da fonte com a varredura dos canais (fig. II.1.1).
- c) Um contador proporcional com uma mistura gasosa de Kriptônio e dióxido de carbono fabricado pela Reuter-Stokes.
- d) Uma fonte de alta tensão, variando de zero a $\pm 3,0$ kilovolts DC da Elscint.
- e) Um pré-amplificador e um amplificador da Hamner.
- f) Um discriminador, Hamner, com janela e linha de base ajustadas para o gama de 14,4 Kev.
- g) Um multicanal da Tracor Northern com 512 canais, operando no modo "multichannel scaling", que acumula os pulsos eletrônicos provenientes do discriminador.
- h) Uma fonte radioativa de ^{57}Co em matriz de paládio, com ativi

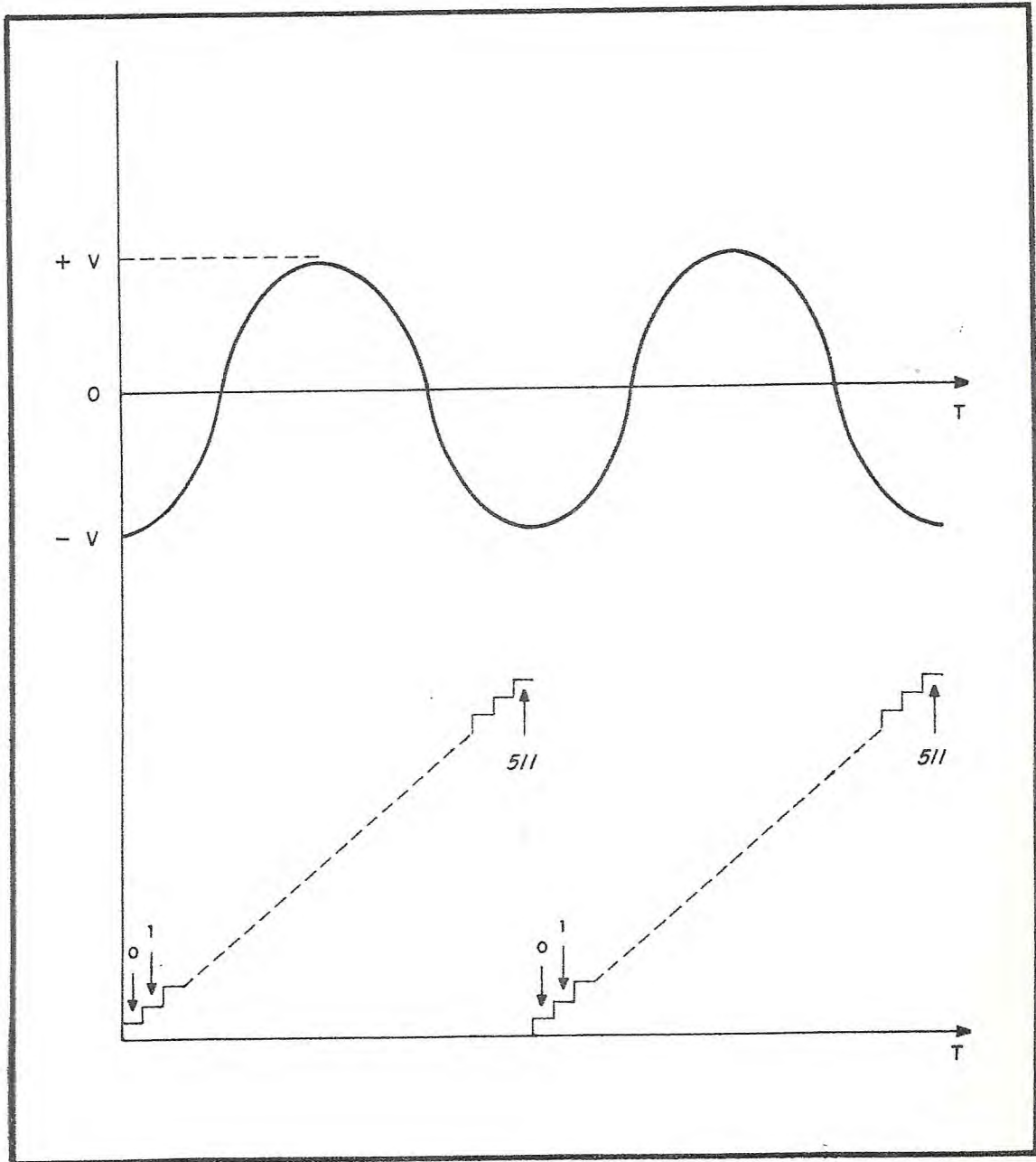


Fig. II.1.1

Sincronização entre o Movimento da Fonte e
o Avanço de Endereço no Multicanal

dade inicial de 10 m Cu.

Um diagrama em bloco de montagem do equipamento é da do na figura (II.1.2).

A calibração do espectrômetro foi feita usando-se como padrão ferro metálico, e nitroprussiato de sódio, cujas interações hiperfinas são conhecidas.

Para medidas à temperatura do nitrogênio líquido, foi usada uma fonte de ^{57}Co , em matriz de paládio, com atividade de 25 m Cu.

O criostato usado foi da Andonian Cryogenics, normalmente empregado em medidas óticas.

II-2) Ajuste dos Espectros

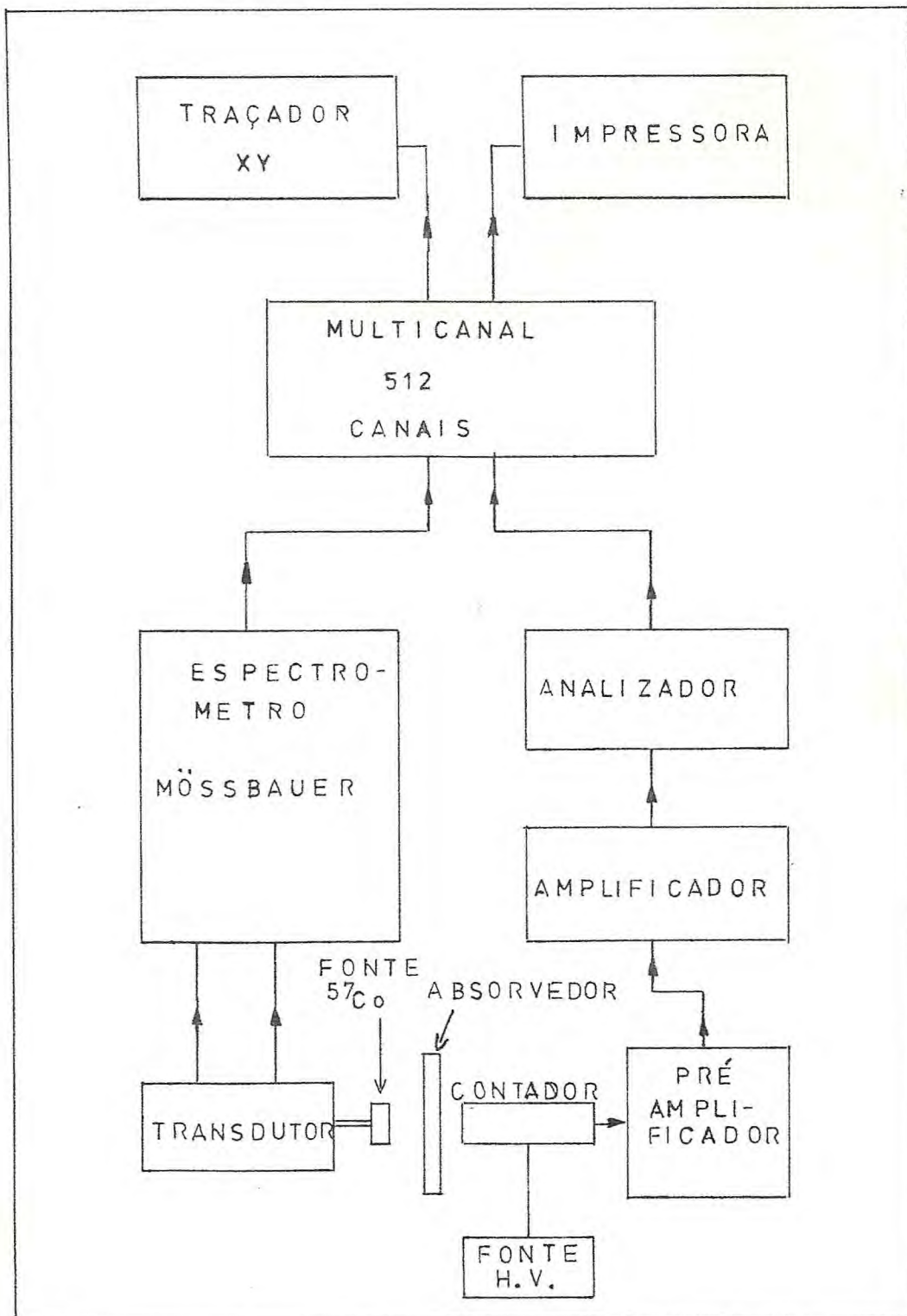
Os espectros Mössbauer foram ajustados usando-se um computador IBM 370/135. Para tais ajustes empregamos uma versão do programa feito por G. K. Shenoy, que foi modificado em outubro de 1973 por F. Wagner da Technische Universitat, Munique para ser usado no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

Para processar os dados experimentais é necessário definir determinados parâmetros, que são dados em um "namelist". Os dados experimentais são processados linearizando a velocidade senoidal e fazendo o "folding", isto é, a superposição das duas imagens do espectro. A determinação do espectro teórico é feita através da soma de Lorentzianas, a partir dos valores iniciais dos parâmetros, tais como, intensidades, larguras e posições das linhas.

O ajuste por mínimos quadrados é feito através de um

Diagrama em Bloco do Equipamento

Fig. II.1.2



processo interativo, entre o espectro experimental e teórico, usando-se como critério de ajuste a função χ^2 definida por:

$$\chi^2 = \frac{1}{NP - NPAR} \sum_{I=1}^{NP} \left(Y_{C(I)} - \frac{Y_{C(I)}}{\sqrt{Y_{D(I)}}} \right)^2$$

onde NP é o número de pontos, isto é, o número de canais, NPAR é o número de parâmetros de entrada e $Y_{C(I)}$ e $Y_{D(I)}$ são respectivamente os pontos teóricos e experimentais. Finalmente os parâmetros de entrada devidamente ajustados e seus erros, como também os gráficos dos espectros experimentais e teóricos são impressos.

Para os espectros que continham somente um dublete relativo ao Fe^{3+} , foi conseguido um bom ajuste com valores do χ^2 menores que a unidade.

Infelizmente espectros mais complexos, que apresentavam uma superposição ao dublete de Fe^{3+} de um desdobramento quadrupolar característico de Fe^{2+} , não foram ajustados devido a problemas de convergência nas interações.

II-3) Amostras

As amostras de argila e cerâmica tinham em média de 3% a 4% de ferro, 0,5% de cálcio e 2,0% de magnésio. Estas amostras foram pulverizadas com a ajuda de um almofariz e em seguida passadas em peneiras com abertura de 100 mesh (0,149mm).

Para cada amostra, foi tomada uma massa de 250mg, que era colocada em uma caixa plástica circular com área de $2,0\text{cm}^2$. Considerando a percentagem de ferro podemos afirmar que cada amostra

continha em torno de 4 a 5mg de ferro por cm^2 .

Para medidas a baixas temperaturas as amostras foram prensadas, formando uma pastilha, compactada, com a finalidade de se obter uma temperatura uniforme na amostra.

As amostras de argila foram queimadas até 1100°C com intervalos de 100°C em um forno de resistência elétrica, numa atmosfera oxidante. Para medir as temperaturas de queima foi usado um termopar de níquel cromo-níquel (NiCr-Ni).

CAPÍTULO III

PROPRIEDADES DOS MINERAIS DE ARGILA

III-1) Introdução

O termo argila é empregado quando se faz referência a um material terroso, de granulação fina, que se torna plástico ao ser misturado com pequena quantidade de água.

Através das técnicas de raios X, constatou-se que as argilas são constituídas por diferentes minerais em proporções variadas. Os minerais de argila são silicatos hidratados de alumínio que podem conter também outros componentes como Ca, Mg e Fe, em substituição ao silício e alumínio, ou sobre a forma de óxidos livres. (Grim, 1968.)

A grande quantidade de Fe normalmente encontrada nas argilas, ou substitucional ou na forma de óxidos, é que nos permite estudar estas argilas através do E.M.

III-2) Estrutura dos Minerais de Argila

A estrutura básica dos minerais de argila, consiste em camadas tetraédricas e octaédricas. Nas camadas tetraédricas o silício está ligado a quatro átomos de oxigênio ou a quatro hidroxilas, e nas camadas de estrutura octaédrica, o alumínio está coordenado por seis átomos de oxigênio, ou, quando é o caso, por seis moléculas de hidroxilas.

Podemos classificar os minerais de argila de acordo com a estrutura cristalina apresentada.

As folhas de silicato são formadas por duas ou três camadas isoladas, que estão empilhadas uma no topo da outra. Nos minerais de argila com folhas constituídas de duas camadas, uma tetraédrica e outra octaédrica, a estrutura é formada pelo empilhamento das folhas na seguinte ordem:

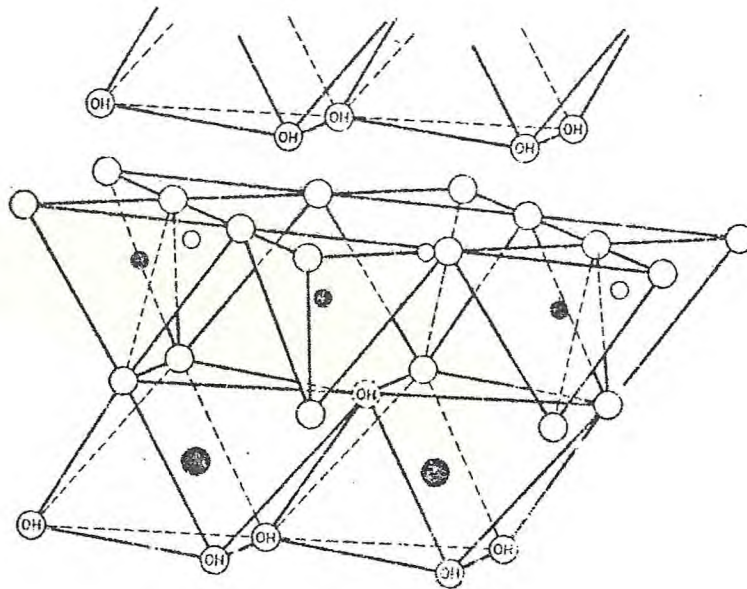


As ligações entre as folhas é garantida pelas forças atrativas entre os íons O da base dos tetraedros de uma folha, e os íons OH da camada octaédrica da folha seguinte. Os minerais de argila com tal estrutura pertencem ao grupo da caolinita, $(OH)_8 Si_4 Al_4 O_{10}$.

Minerais com folhas compostas de três camadas, cuja estrutura básica se forma através do empilhamento na ordem, tetraédrica-octaédrica-tetraédrica (T + O + T), pertencem ao grupo da montmorilonita $(OH)_4 Si_8 Al_4 O_{20} \cdot nH_2O$.

Existem ainda outros grupos com o grupo da illita, grupo da clorita e a vermiculita, os quais têm basicamente a mesma estrutura dos minerais do grupo da montmorilonita.

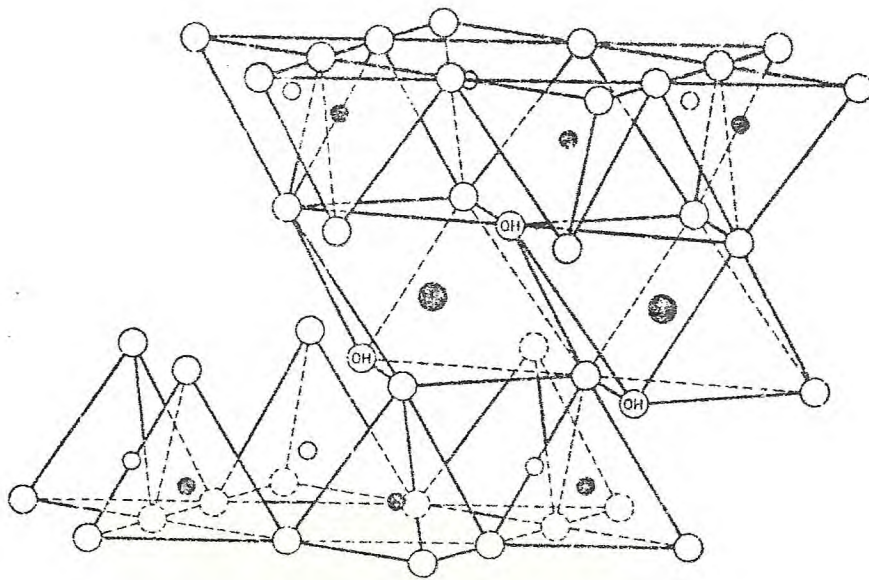
No grupo da illita, os minerais são estruturalmente constituídos de folhas (T + O + T), sendo que na camada tetraédrica algum silício é substituído por um alumínio. No grupo da clorita, os minerais são constituídos de folhas compostas (T + O + T) com interposições de camadas de brucita $(Al)_6 (OH)_{12}$, enquanto que



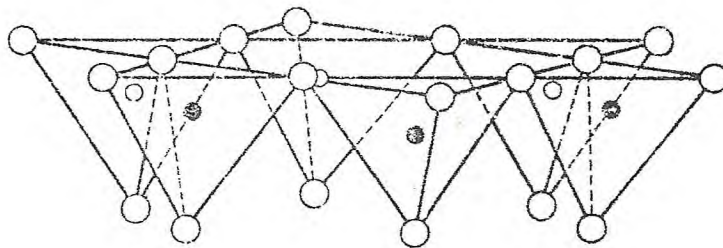
- Oxigênio ○H Hidroxila ● Alumínio
- e ● Silício

Fig. III.2.1

Estrutura da Caolinita



nH₂O



○ Oxigênio ⊙ OH Hidroxila ● Alumínio, Ferro, Magnésio

○ e ● Silício, ocasionalmente Alumínio

Fig. III.2.2

Estrutura da Montmorilonita

a vermiculita é composta de folhas (T + O + T) entre as quais se interpõem camadas de íons de magnésio (Mg^{2+}) hidratados.

Uma grande parte dos minerais de argila 70% numa amostragem de 6.000, não possuem uma estrutura homogênea (Weaver, 1956.), sendo formados pela superposição de diferentes minerais, tais como caolinita, montmorilonita, illita e outros.

III-3) Absorção da Água pelos Minerais de Argila

Os minerais de argila absorvem água, que é expulsa pelo aquecimento a baixas temperaturas.

Neste aspecto a água absorvida difere da água de cristalização (OH) que é expulsa da rede a partir de $300^{\circ}C$.

Podemos classificar a água absorvida da seguinte maneira:

- 1) Água absorvida - É a água absorvida nos espaços vazios entre os agregados de cristais, isto é, nos poros, ligando-se por adsorção às superfícies dos minerais. Estas moléculas de água depositadas nas superfícies dos minerais, ligam-se ao mineral de tal maneira que se forma uma espécie de crescimento orientado das moléculas sobre o mineral. Este estado ordenado que existe apenas na vizinhança imediata da superfície do mineral, não é mais fluido mas exhibe tendências cristalinas. Tal tipo de água é expulsa à temperaturas bastante baixas.
- 2) Água interlamelar - É a água que penetra entre as lamelas

do cristal produzindo um afastamento recíproco destas lamelas. Grande parte da água interlamelar é expulsa a baixas temperaturas, no entanto para uma completa remoção da água interlamelar, torna-se necessário um aquecimento em torno de 400°C (Brindley and Goodyear, 1948.)

III-4) Queima dos Minerais de Argila

A queima dos minerais de argila, provoca uma desidratação que frequentemente envolve mudanças na estrutura dos minerais. Grim (1968) faz uma descrição detalhada da desidratação e das mudanças sofridas pelos minerais de argila, quando submetidos à queima. A descrição é feita independentemente para vários minerais, tais como, caolinita, halloysita, montmorilonita, illita, vermiculita e outros. Levando em consideração que a maioria das argilas são constituídas da mistura dos minerais já citados, podemos estabelecer de uma maneira geral, as seguintes mudanças sofridas pelas argilas quando queimadas.

As argilas quando aquecidas até temperaturas de 150°C , perdem a água adsorvida e a água dos poros. Considerando que a água dos poros é expulsa em temperaturas bastante baixas, a perda gradual de água entre 100°C e 400°C é sem dúvida devido a expulsão do restante da água interlamelar ainda existente.

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.

Para temperaturas em torno de 800°C , a estrutura cristalina é totalmente destruída, com a conseqüente produção de componentes amorfos.

Entre as temperaturas de 800°C e 1200°C dá-se, a partir dos componentes amorfos, a formação de fases cristalinas, tais como a anortita, cristobalita e mulita. No intervalo de temperatura entre 1000°C e 1700°C , acontece finalmente a fusão, que é precedida por uma fase vítrea.

CAPÍTULO IV

CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS

IV-1) Introdução

Para caracterizar as cerâmicas devemos lembrar que estas são manufaturadas a partir de argilas, que em seguida são submetidas a um tratamento térmico. Como é sabido a queima dos minerais de argila provoca mudanças tais como, perda de água, oxidação dos compostos orgânicos e destruição da estrutura cristalina, ocasionando alterações na vizinhança do átomo ferro e uma consequente variação dos parâmetros Mössbauer.

Usando a variação de tais parâmetros, notadamente do desdobramento quadrupolar, constroi-se uma escala obtendo uma calibração de onde a temperatura na qual foi queimada a cerâmica, poderá ser extraída.

A evolução do deslocamento isomérico com a temperatura de queima não será utilizada, visto ser este menos sensível às modificações ocorridas em consequência do processo de queima, como será visto na seção IV-2.

As cerâmicas estudadas foram classificadas em dois tipos, a partir de critérios macroscópicos tais como, espessura e cor das faces. Todos os fragmentos estudados eram de urnas funerárias e apresentavam faces com cores diferentes. Observando a curvatura dos fragmentos, foi possível identificar a face interna e exter

na da urna.

A diferença de cor entre a face interna de tonalidade cinza e a face externa de tonalidade vermelha, sugere que estas faces foram submetidas a condições distintas. Em princípio, esta diferença na cor pode ser atribuída a uma temperatura não uniforme na cerâmica durante a queima, ou mesmo a existência de atmosferas diferentes (oxidante ou redutora).

A cerâmica Brejo Santo I apresenta uma mudança contínua de cor entre a face interna e externa, e tem uma espessura de 0,75cm. A cerâmica Brejo Santo II com uma espessura de 1,70cm, é semelhante a do tipo I, mas com a face interna apresentando uma tonalidade cinza escura e uma mudança de cor bem definida, tendo a parte de cor cinza uma espessura de aproximadamente 0,8cm.

Para a construção de uma escala que venha a estabelecer um padrão de variação dos parâmetros Mössbauer em função da temperatura de queima, precisamos de uma argila que tenha a mesma procedência das cerâmicas a serem estudadas. Para tanto a argila utilizada foi coletada no mesmo local em que as urnas funerárias foram encontradas.

Vale salientar que ainda hoje a população local utiliza esta argila para confecção de utensílios de cerâmica.

IV-2) Resultados Obtidos

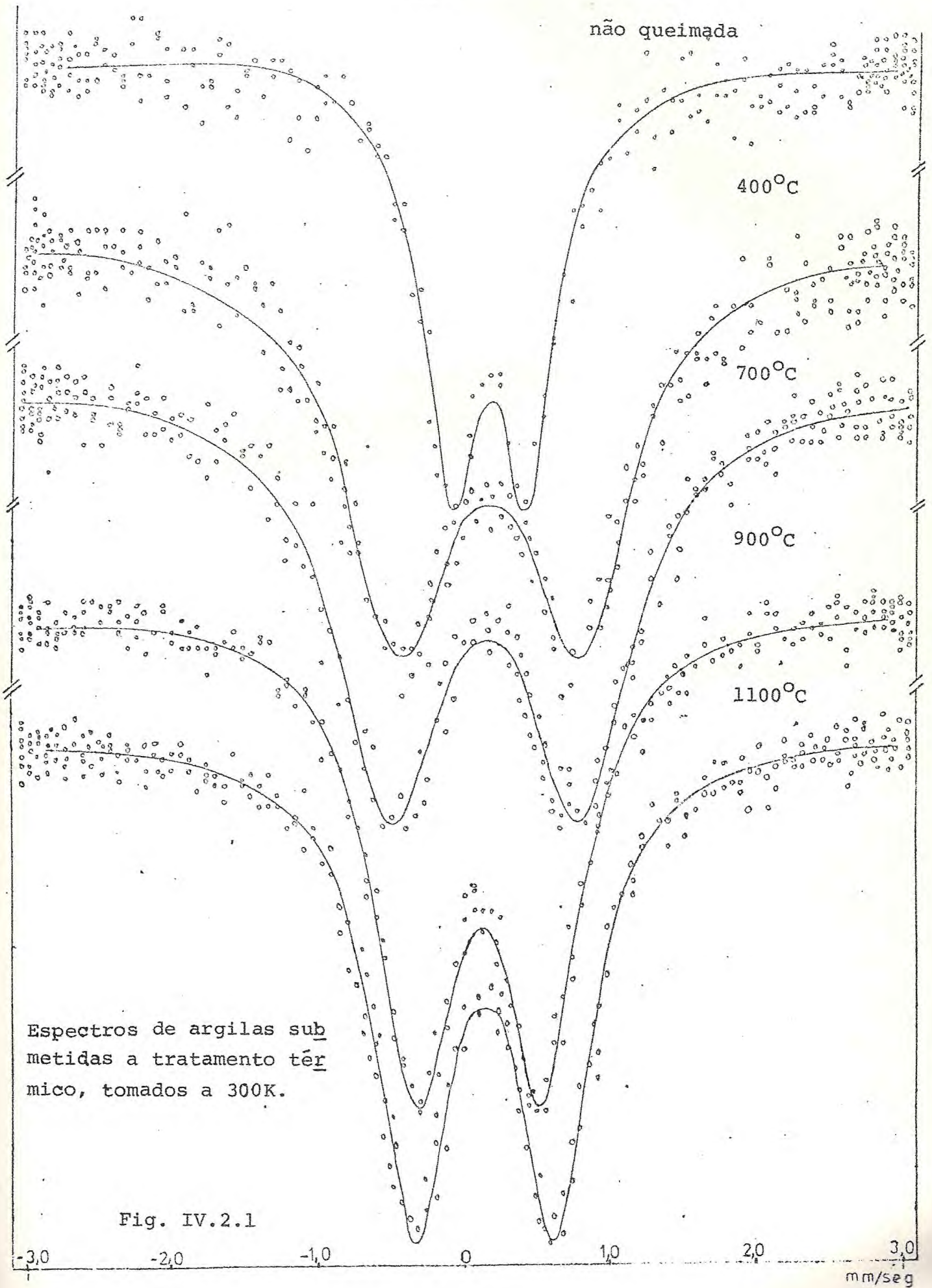
A figura IV.2.1 mostra os espectros Mössbauer tomados a temperatura ambiente, aproximadamente 300K, de uma argila sem ser submetida a queima, e de argilas queimadas a 400°C, 700°C, 900°C e 1100°C. Estes espectros são representativos de uma série de medidas

efetuadas em argilas queimadas durante 10 horas em intervalos de 100°C, desde a temperatura ambiente até 1100°C.

Tais espectros que apresentam somente um dubleto, indicando que o íon de ferro está em um meio paramagnético com uma ordem de simetria menor que a cúbica, foram ajustados com linhas Lorentzianas cujos parâmetros são característicos do ferro trivalente. Estes parâmetros estão dados na tabela que se segue com relação ao ferro metálico.

AMOSTRA	2ϵ (mm/seg)	δ (mm/seg)	W (mm/seg)
Argila não queimada	0,582 0,015	0,367 0,009	0,509 0,020
" queimada a 100°C	0,591±0,011	0,350±0,009	0,582±0,034
" " a 200°C	0,672±0,003	0,356±0,002	0,597±0,006
" " a 300°C	0,866±0,010	0,363±0,005	0,709±0,018
" " a 450°C	1,337±0,018	0,355±0,010	0,983±0,033
" " a 600°C	1,393±0,021	0,337±0,011	0,978±0,036
" " a 700°C	1,424±0,016	0,345±0,007	0,976±0,022
" " a 800°C	1,049±0,010	0,304±0,007	0,781±0,017
" " a 900°C	0,962±0,007	0,283±0,004	0,715±0,014
" " a 1000°C	1,053±0,008	0,297±0,005	0,723±0,015
" " a 1100°C	1,076±0,002	0,322±0,001	0,694±0,003

PARÂMETROS DOS ESPECTROS TIRADOS À TEMPERATURA AMBIENTE DE ARGILAS SUBMETIDAS A UM TRATAMENTO TÉRMICO



A figura IV.2.2. apresenta a curva de variação do desdobramento quadrupolar em função da temperatura de queima. Nota-se claramente que este parâmetro permanece praticamente constante até a temperatura de 100°C .

A partir desta temperatura até aproximadamente 450°C , há um aumento bastante sensível do desdobramento quadrupolar. Entre as temperaturas de 450°C e aproximadamente 750°C , a curva comporta-se quase que linearmente com uma pequena inclinação.

Nas temperaturas entre 800°C e 900°C ocorre uma grande queda no valor do desdobramento quadrupolar, e a partir de 900°C há um novo aumento deste parâmetro.

A figura IV.2.3. representa a variação da largura de linha em função da temperatura de queima, mostrando que o comportamento deste parâmetro assemelha-se bastante ao do desdobramento quadrupolar. Observa-se que até a temperatura de 450°C ocorre, como no desdobramento quadrupolar, um aumento da largura de linha. Para temperaturas acima de 450°C , a largura de linha praticamente não varia, até atingir a temperatura de 750°C onde há um decrêscimo, para em seguida este parâmetro assumir um valor intermediário.

Na figura IV.2.4. é mostrada a curva que representa a evolução do deslocamento isomérico em função da temperatura de queima.

Nesta curva observa-se que as mudanças sofridas pelo deslocamento isomérico até a temperatura em torno de 750°C , não são significativas. No entanto acima de 750°C , o deslocamento isomérico co diminui seu valor atingindo um mínimo na temperatura de 900°C .

Os espectros tomados na temperatura do nitrogênio l₁

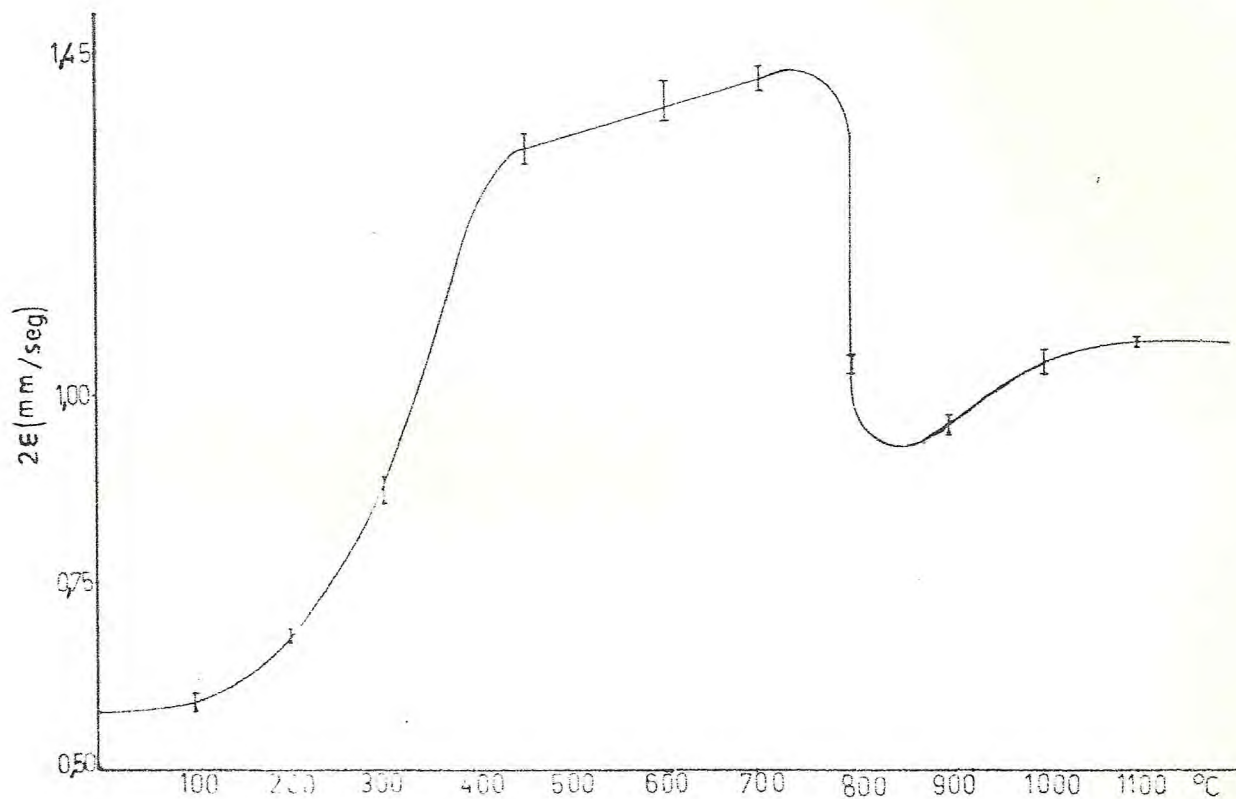


Fig. IV.2.2

Varição do Desdobramento Quadrupolar
com a Temperatura de Queima

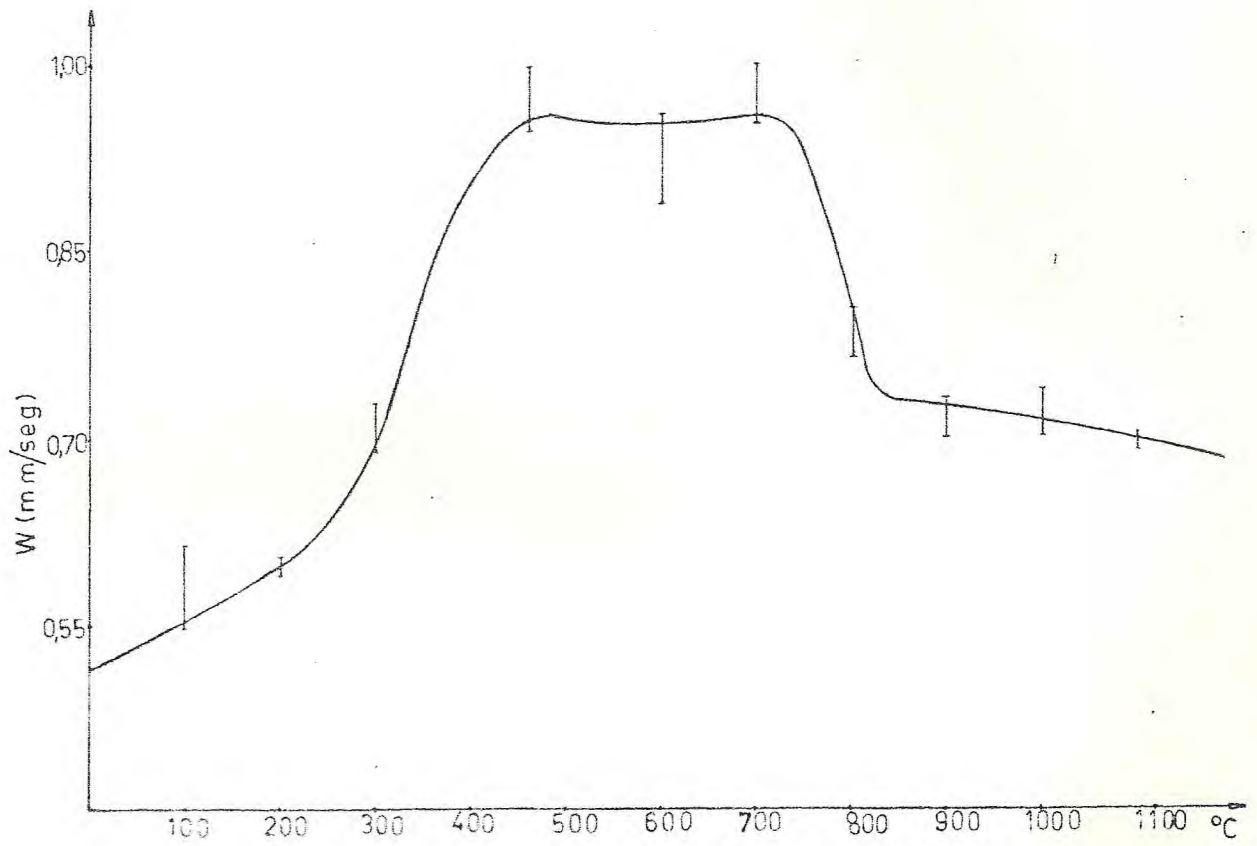


Fig. IV.2.3

Variação da Largura de Linha com a
Temperatura de Queima

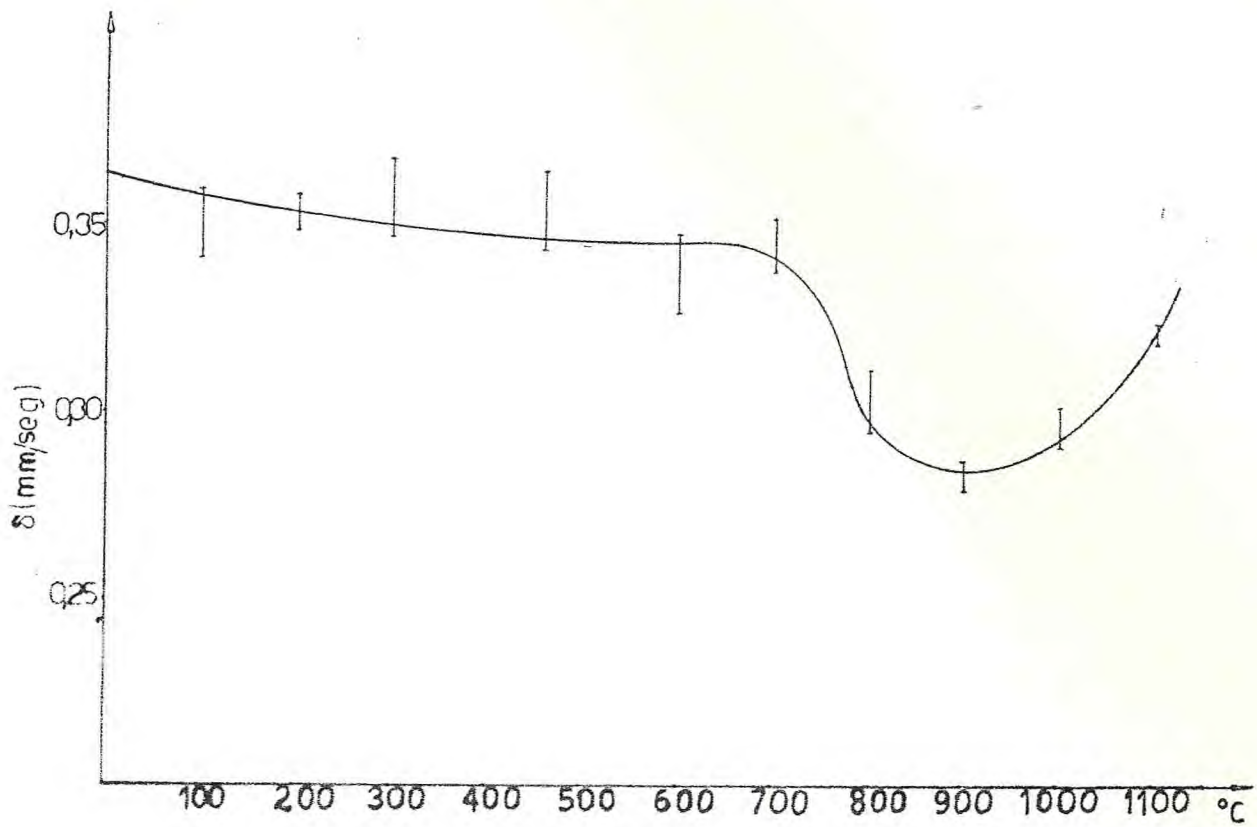


Fig. IV.2.4

Variação do Deslocamento Isomérico
com a Temperatura de Queima

quido para as cerâmicas e para as argilas mesmo queimadas a 1000°C não apresentam nenhuma componente magnética como mostra a figura IV.2.5.

Os resultados das medidas efetuadas na temperatura ambiente para as amostras de cerâmicas são mostrados nas figuras IV.2.6. e IV.2.7.

Na figura IV.2.6. (a) é mostrado o espectro da face externa da cerâmica tipo I, apresentando somente um dublete característico de Fe^{3+} . A figura IV.2.6. (b) mostra o espectro da face interna da mesma cerâmica apresentando 3 picos, que são interpretados como a superposição de dois dubletes característicos de Fe^{3+} e Fe^{2+} .

Na figura IV.2.7. (a) e (b) estão respectivamente os espectros da face externa e interna da cerâmica tipo II, que mostram ser qualitativamente iguais aos espectros da cerâmica tipo I. Os parâmetros relativos a estes espectros são dados na tabela a seguir, com relação ao ferro metálico.

AMOSTRA		2ϵ (mm/seg)	δ (mm/seg)	W (mm/seg)
Cerâmica Brejo Santo I face externa	Fe^{+3}	$1,153 \pm 0,006$	$0,371 \pm 0,003$	$0,730 \pm 0,01$
	Fe^{+2}	$\sim 2,86$	$\sim 0,82$	$\sim 0,79$
Cerâmica Brejo Santo I face interna	Fe^{+3}	$\sim 0,93$	$\sim 0,42$	$\sim 0,79$
	Fe^{+3}	$0,958 \pm 0,005$	$0,349 \pm 0,003$	$0,732 \pm 0,01$
Cerâmica Brejo Santo II face externa	Fe^{+2}	$\sim 2,59$	$\sim 0,88$	$\sim 0,79$
	Fe^{+3}	$\sim 0,73$	$\sim 0,42$	$\sim 0,63$

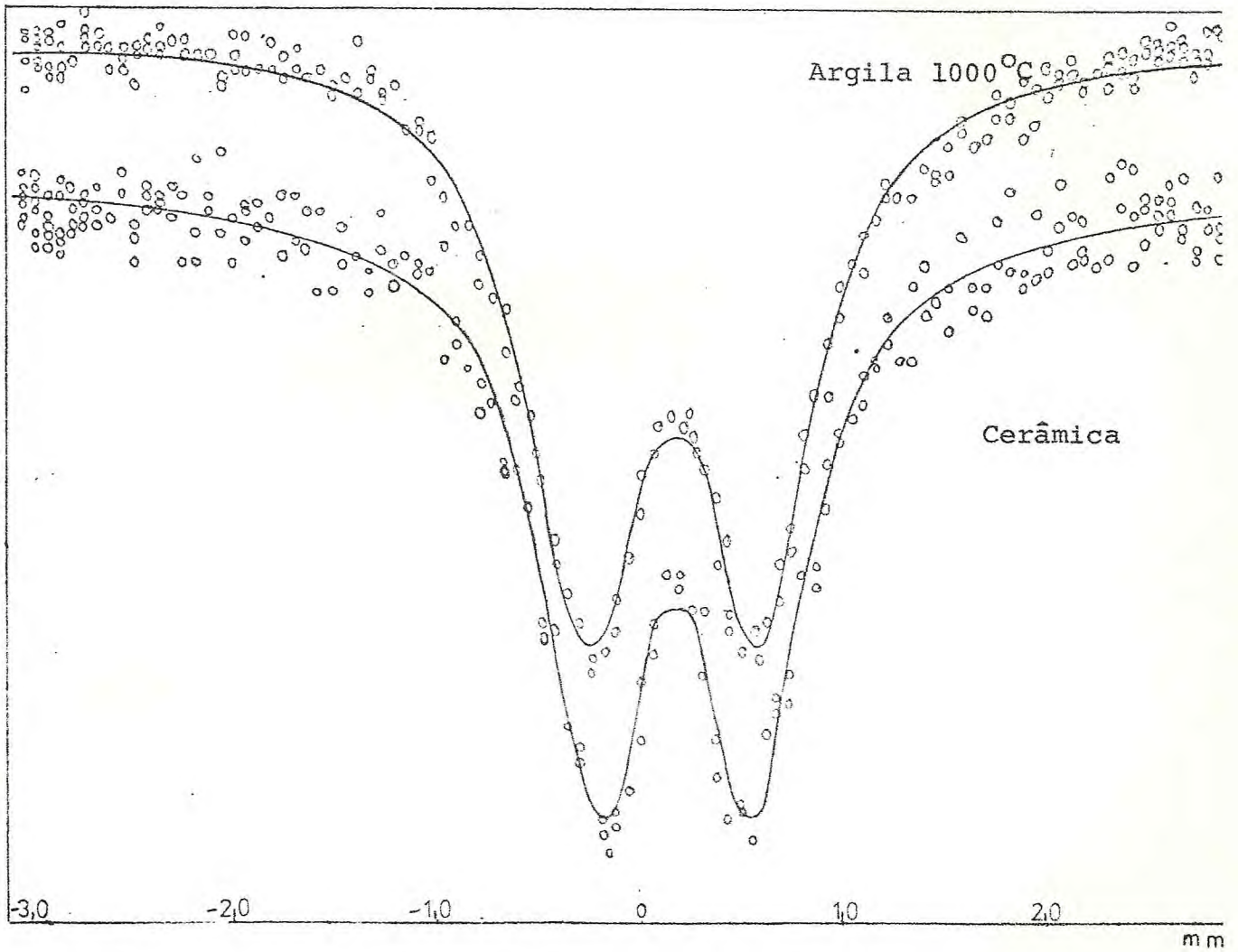


Fig. IV.2.5

Espectros de uma argila queimada a 1100°C e de uma cerâmica, tomados a 77 K

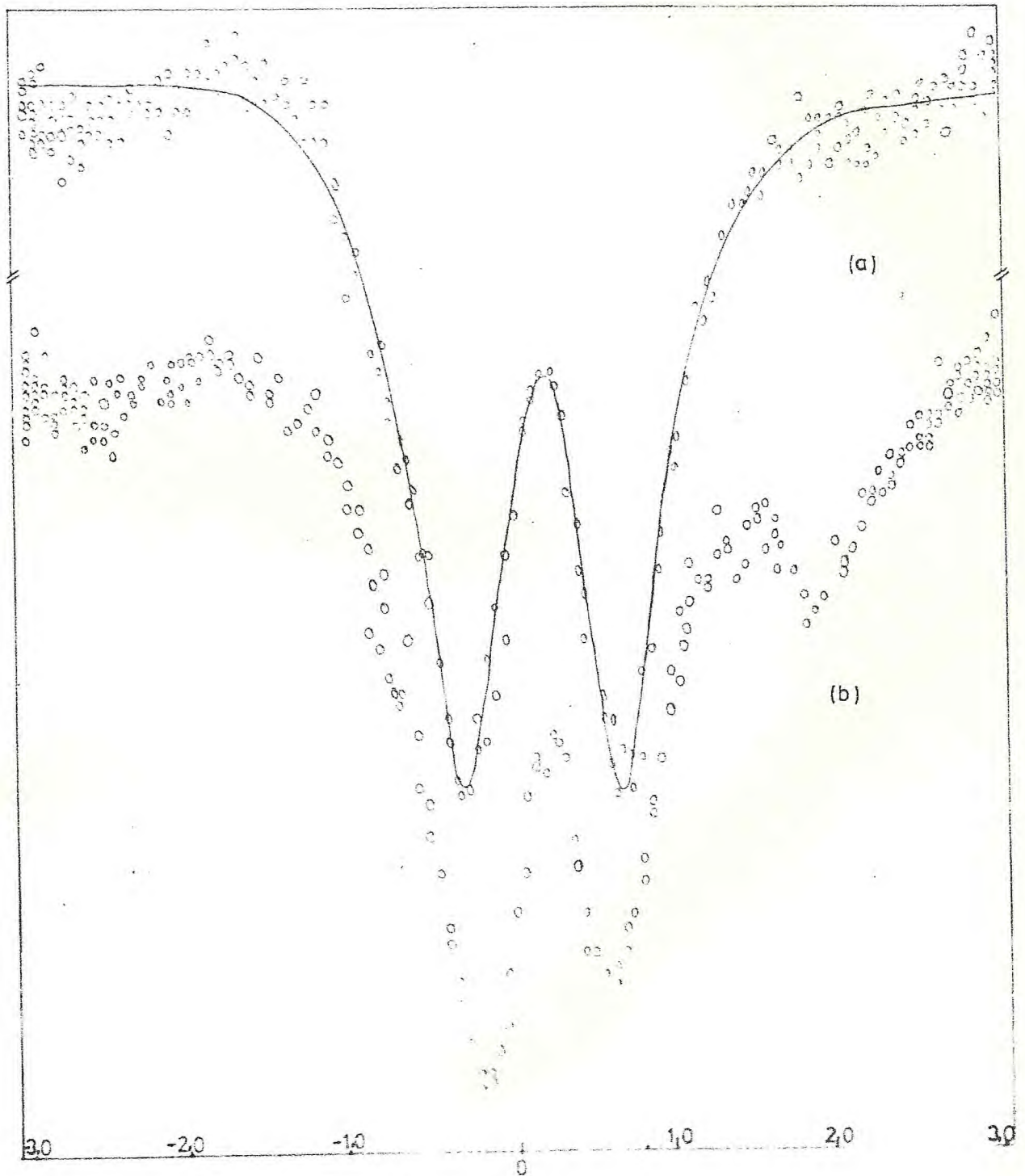


Fig. IV.2.6

Espectros da face externa (a) e interna (b) da cerâmica tipo I, tomados a 300 K

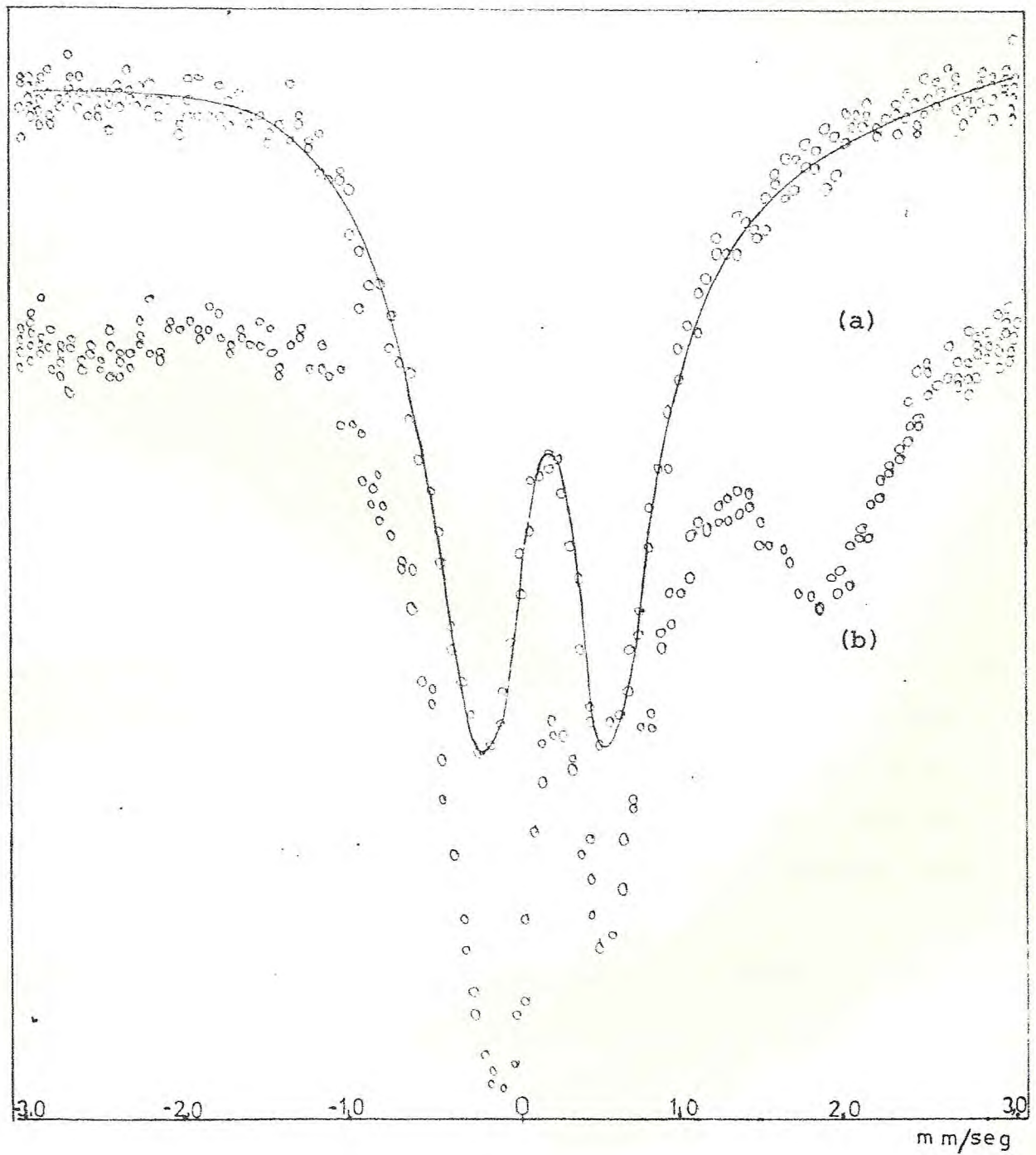


Fig. IV.2.7

Epectros da face externa (a) e interna (b) da cerâmica tipo II, tomados a 300 K

IV-3) Discussão

Primeiramente vamos discutir os efeitos da queima das argilas no espectro Mössbauer.

Como foi visto na seção anterior, existem claramente variações do desdobramento quadrupolar e da largura de linha com a temperatura de queima. Tal mudança no desdobramento quadrupolar, é uma consequência da variação do gradiente de campo elétrico, no núcleo dos átomos de ferro. O pequeno valor do desdobramento quadrupolar característico do Fe^{3+} em uma configuração de spin alto, se deve à influência de cargas na vizinhança dos átomos de ferro. Desta forma as modificações ocorridas em consequência da queima das argilas, tais como a retirada de água em suas várias formas (adsorvida, interlamelar e de cristalização) deve ter um reflexo direto sobre o desdobramento quadrupolar.

Quando as argilas são aquecidas de 100°C ocorre a expulsão da água adsorvida, que está diretamente depositada na vizinhança imediata da superfície do mineral. Esta água de superfície exibe uma tendência cristalina e sua expulsão pouco altera a distribuição de cargas em torno do átomo de ferro, fazendo com que o desdobramento quadrupolar permaneça praticamente constante, como é observado na figura IV.2.2.

Também é observado que a partir de 100°C acontece um progressivo aumento na taxa de variação do desdobramento quadrupolar com a temperatura de queima. Visto que a água adsorvida é totalmente expulsa a 150°C , o aumento na taxa de variação do desdobramento quadrupolar, é atribuído à remoção da água interlamelar. Esta, pe

lo fato de ser estruturalmente organizada, requer uma energia bem definida para ser totalmente removida, correspondendo a uma temperatura de 400°C . Desta maneira a remoção da água interlamelar se estende no intervalo de 100°C até 400°C .

Ainda neste intervalo surge uma outra contribuição para o aumento do desdobramento quadrupolar, sendo atribuída à remoção da água ligada estruturalmente na forma de hidroxilas. Como já foi discutido nas seções III-3 e III-4, a remoção da água de cristalização é iniciada a partir de 300°C .

A perda das hidroxilas provoca uma desorganização na estrutura do mineral, e um conseqüente aumento da assimetria na ordenação do ferro, fazendo com que haja um notável crescimento no desdobramento quadrupolar.

É importante observar que de modo semelhante à variação do desdobramento quadrupolar, varia a largura de linha, principalmente a partir de 300°C . Isto é explicado pelo surgimento de diferentes sítios de ferro, devido a desorganização na estrutura do mineral, havendo uma conseqüente superposição de vários desdobramentos quadrupolares.

A visível diminuição na taxa de variação do desdobramento quadrupolar e a estabilização da largura de linha no intervalo de 450°C até aproximadamente 750°C , é atribuído à quase total remoção das hidroxilas.

Para temperaturas um pouco acima de 750°C , o desdobramento quadrupolar e a largura de linha sofrem uma transição diminuindo bruscamente seus valores. Nesta faixa de temperatura há uma recristalização dos minerais de argila (Grim, 1968.). Há também di

versos trabalhos de E.M. em argilas que indicam que acima de 800°C o ferro substitucional migra da rede dos minerais de argila, agregando-se em pequenas partículas de óxido, na forma de hematita (Gangas, 1976., Simopoulos, 1975.).

A nova fase paramagnética com desdobramento quadrupolar e largura de linha menores, que observamos acima de 800°C , poderá então ser de um ferro substitucional em uma rede mais organizada, ou poderá advir de pequenas partículas de hematita na condição de superparamagnéticas.

O valor do deslocamento isomérico e do desdobramento quadrupolar são concordantes com a ideia de que a hematita se agrupa em partículas suficientemente pequenos, para se comportarem do ponto de vista do E.M. como partículas paramagnéticas (Kuding, 1966.)

Uma experiência conclusiva consiste em se baixar a temperatura de medida, onde as partículas superparamagnéticas tendem a mostrar um comportamento magnético dependendo de seu tamanho. Por exemplo, partículas de hematita de 80Å à temperatura ambiente se comportam como paramagnéticas, apresentando um espectro magnético na temperatura do nitrogênio líquido. Já uma partícula de 30Å na temperatura do nitrogênio líquido ainda se apresenta paramagnética, chegando a apresentar-se como magnética somente na temperatura do hélio líquido (Janot, 1974.). Os espectros de argilas queimadas à 1000°C e tomados na temperatura de 77K , não apresentam nenhuma componente magnética, sugerindo que se trata de partículas muito pequenas ($\leq 30\text{Å}$).

Como já foi visto anteriormente na figura IV.2.4, o deslocamento isomérico é pouco sensível às mudanças induzidas pela

queima até a temperatura de 700°C.

Isto mostra que a desidratação e a conseqüente destruição da estrutura cristalina, provoca alterações pouco significativas na densidade eletrônica no núcleo dos átomos de ferro. No entanto, em torno da temperatura onde ocorre a recristalização e também a migração do ferro estrutural, há uma sensível diminuição no deslocamento isomérico, evidenciando um aumento na densidade eletrônica no núcleo de ferro.

É interessante observar que esta transição sofrida pelo deslocamento isomérico, coincide com a mudança no desdobramento quadrupolar e na largura de linha. Isto corrobora com a ideia de que acima de 800°C ocorre a formação de uma nova fase, que provavelmente se trata de partículas de hematita superparamagnéticas.

Das medidas efetuadas nas amostras de cerâmicas constatamos a presença de Fe^{3+} nas faces externas, indicando que a queima destas faces foi processada em atmosfera oxidante. Na face interna constatou-se a presença de Fe^{3+} e Fe^{2+} . A presença de um composto de Fe^{2+} nas faces internas poderia ser explicada como conseqüência de uma queima a temperaturas pouco elevadas, resultando na manutenção de um composto de Fe^{2+} , já presente na matéria prima. No entanto o fato de que não foi observado em argilas do sítio onde foi encontrada a cerâmica, a presença de nenhum composto de Fe^{2+} , impõe que outras possibilidades têm que ser consideradas.

Por exemplo, se a queima foi efetuada com a urna devidamente fechada, a presença abundante em seu interior de carbono originário dos fragmentos orgânicos existentes na matéria prima,

poderia resultar em uma atmosfera parcialmente redutora. Caso a urna tenha sido queimada aberta, a existência de fumaça no seu interior poderia gerar uma atmosfera parcialmente redutora, o que justifica a existência de Fe^{2+} na face interna da urna.

A possibilidade de que a presença de Fe^{2+} deva-se a uma piritização devido a decomposição de material orgânico, foi afastada, pois as urnas eram usadas para depositar ossadas humanas depois de decorrida toda a decomposição.

Através de uma comparação direta do desdobramento quadrupolar relativo ao Fe^{3+} dos espectros das argilas queimadas, com o desdobramento quadrupolar relativo ao Fe^{3+} das cerâmicas, inferimos sobre a temperatura de queima a que foi submetida esta última. Deste modo, as prováveis temperaturas de queima das cerâmicas foram:

	face interna	320°C
cerâmica Brejo Santo I		
	face externa	370°C
	face interna	240°C
cerâmica Brejo Santo II		
	face externa	330°C

A diferença de temperatura entre as faces é maior na cerâmica Brejo Santo II, que na cerâmica Brejo Santo I.

Esta diferença de temperatura deve está ligada a diferença de espessura das cerâmicas, pois a cerâmica Brejo Santo II

tem duas vezes a espessura da cerâmica Brejo Santo I. Sendo a fonte de calor provavelmente na face externa, com a urna simplesmente colocada sobre uma fogueira, a própria condutividade térmica da cerâmica limita a temperatura a ser atingida na face interna.

As medidas tomadas a baixas temperaturas (77K) fundamentais no estudo de materiais superparamagnéticos, nas amostras de cerâmicas não apresentaram nenhuma componente magnética. Isto significa que o ferro se apresenta como substitucional, e ou na forma de pequeníssimas partículas, que poderão ser de goethita ou de hematita, visto que a transformação dos hidróxidos em óxidos só ocorre completamente acima de 400°C (Simopoulos, 1975).

IV-4) Conclusão

Os resultados encontrados no estudo das argilas e cerâmicas através da espectroscopia Mössbauer podem ser resumidos no seguinte:

Argilas

1. A presença de ferro na forma de óxidos livres na argila não queimada é bastante pequena, se apresentando este principalmente na forma estrutural como Fe^{3+} .
2. As variações do desdobramento quadrupolar entre 100°C e 400°C foram interpretadas como consequência da expulsão da água interlamelar.

3. Entre 300°C e 750°C , a mudança dos parâmetros Mössbauer reflete a retirada da água ligada estruturalmente, na forma de hidroxilas.
4. Acima de 800°C surge uma nova fase que provavelmente se trata de partículas de hematita superparamagnéticas. Medidas tomadas a 77K, onde nenhuma componente magnética é observada, evidenciam que tais partículas têm dimensões $\leq 30\text{Å}$.

Cerâmicas

1. Como nas argilas o ferro se apresenta em sua maior parte na forma substitucional.

Na face externa (vermelha) o ferro é encontrado no estado trivalente, enquanto que na face interna (cinza), o ferro se apresenta também como divalente.

2. A presença de ferro divalente nas faces internas das cerâmicas, indica que no interior da urna foi gerada uma atmosfera parcialmente redutora durante a queima.
3. A temperatura de cozimento das cerâmicas foi baixa (300°C), concordando com o grau de desenvolvimento cultural dos nossos índios que não dominavam as técnicas de altas temperaturas.

REFERÊNCIAS

- Ahmed, I. and Mejdahl, V. (1976) Int. Symposium on Archaeometry and Archaeological Prospection-Edinburgh, Scotland.
- Brindley, G. W. and Goodyear, J. (1948) X-ray studies of Halloysite and Metahalloysite in relation to relative humidity
Mineral. Mag., 28, 203
- Chevalier, R., Coey, J.M.D. and Bouchez, R. (1976) J. Physique colloque, 37, 861
- Danon, J. (1968) Lectures on the Mössbauer Effect-Gordon and Breach, Science Publishers, Inc.
- Danon, J. et al (1976) Proc. Int. Conf. Mössbauer Effect, Corfu, Greece
- Freeman, A.J. and Frankel, R.B. (1967) Recoiless Absorption of Gamma-Rays
Hyperfine Interactions - Academic Press
- Gangas, N.H., Sigalas, I. and Moukarika, A. (1976) Proc. Int. Conf. Mössbauer Effect, Corfu, Greece.
- Gangas, N.H., Simopoulos, A., Kostikas, A., Yassoglou, N. J., and Filippakis, S. (1973), Clays and Clays Minerals, 21, 151.

- Goldanskii, V.I., and Herber, R.H., (1968) Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy-Academic Press
- Greenwood, N.N. and Gibb, T.C. (1971) Mössbauer Spectroscopy - Chapman and Hall Ltd. London
- Grim (1968) Clay Mineralogy
- Hertenberg, G.L. (1970) Mössbauer Effect Methodology, 5, 209
- Ishikawa, Y. (1964) J. Applied Physics 35, 1054
- Jacobs, I.S. and Bean, C.P. (1963) Magnetism, Ed. by G.T. Rodo and H. Suhl - Academic Press
- Janot, C., Delcroix, P. (1974) Centre National de la Recherche Scientifique, Notes et Monographies Techniques, 4
- Kodama, H., Mckeague, J.A., Tremblay, R.J., Gosselin, J.R. and Townsend, M.G. (1977) Can. J. Earth Sci., 14, 1
- Kostikas, A., Simopoulos, A. and Gangas, N. H. (1976) Applications of Mössbauer Spectroscopy Vol 1 Ed. by R.L. Cohen
- Academic Press -
- Kuding, W. and Bommel, H. (1966) Physical Review 142 (2), 237
- Maddock, A. G. (1972) Panel on the Applications of the Mössbauer Effect IAEA Vienna
- Neel, L. (1949) Ann Geophysics 5, 99
- Schuele, W.J. and Deetscreek, V.D. (1962) J. Appl. Phys. 33, 1136

- Simopoulos, A., Kostikas, A., Sigalas, I., Gangas, N.H. and
Moukarika, A. (1975) Clays and Clays Minerals, 23, 393
- Vissher, W.M. (1960) Ann Phys 9, 194
- Weaver, C.E. (1956) Am. Mineralogist 41, 202
- Werthein, G.K. (1964) Mössbauer Effect
Principles and Applications
- Academic Press -