

Universidade Federal de Minas Gerais  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Química

CÁSSIUS KLAY NASCIMENTO

**LINHA DE RESSONÂNCIA DA RADIAÇÃO GAMA E ESTRUTURA  
HIPERFINA DO  $^{57}\text{Fe}$  EM MINERAIS DE UMA JAZIDA DE  
MANGANÊS E EM ÓXIDOS DE FERRO DE UM SISTEMA NATURAL  
MAGNETITA-HEMATITA**

Belo Horizonte

2013

UFMG – ICEx/DQ.-961<sup>a</sup>  
T. 433<sup>a</sup>

CÁSSIUS KLAY NASCIMENTO

**LINHA DE RESSONÂNCIA DA RADIAÇÃO GAMA E ESTRUTURA  
HIPERFINA DO <sup>57</sup>Fe EM MINERAIS DE UMA JAZIDA DE  
MANGANÊS E EM ÓXIDOS DE FERRO DE UM SISTEMA NATURAL  
MAGNETITA-HEMATITA**

Tese apresentada ao Departamento de  
Química do Instituto de Ciências  
Exatas da Universidade Federal de  
Minas Gerais, como requisito parcial  
para obtenção do grau de Doutor em  
Ciências – Química.

Belo Horizonte  
2013

N2441  
2013  
T

Nascimento, Cássius Klay  
Linha de ressonância da radiação gama e estrutura hiperfina do  $^{57}\text{Fe}$  em minerais de uma jazida de manganês e em óxidos de ferro de um sistema natural magnetita-hematita./ Cássius Klay Nascimento. 2013.  
xxi, 135 f. : il.

...Orientador: José Domingos Fabris.

...Coorientador: João Pedro Braga.

....

...Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

Inclui Bibliografia

1. Físico-química - Teses 2. Mössbauer, Espectroscopia de - Teses 3. Compostos de ferro - Teses 4. Hematita - Teses 5. Magnetita - Teses 6. Minérios de manganês - Teses I. 7. Ressonância - Teses I. Fabris, José Domingos, Orientador II. Braga, João Pedro, Coorientador III. Título.

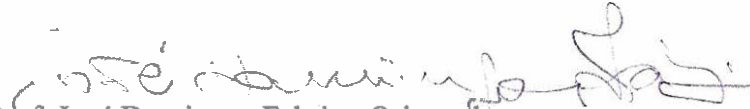
CDU 043



**"Linha de Ressonância da Radiação Gama e Estrutura Hiperfina do  $^{57}\text{Fe}$  em  
Minerais de uma Jazida de Manganês e em Óxidos de Ferro de um Sistema  
Natural Magnetita-Hematita"**

**Cassius Klay Nascimento**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

  
Prof. José Domingos Fabris - Orientador  
UFMG

  
Profa. Carmen Gloria Pizarro Arriagada  
USACH-Chile

  
Prof. Antonio Carlos Doriguetto  
UNIFAL-MG

  
Profa. Maria Helena de Araujo  
UFMG

  
Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira  
UFMG

Belo Horizonte, 26 de abril de 2013.

A presente tese foi realizada sobre a orientação do Professor José Domingos Fabris (DQ/UFMG) e coorientação do Professor João Pedro Braga (DQ/UFMG).

*À minha família e a Deus, Ele trouxe o mais humilde servo da vinha até aqui.*

## AGRADECIMENTOS

Ao professor José Domingos Fabris pela orientação, atenção, apoio, carinho e dedicação.

Ao professor João Pedro Braga por ter aceitado com muito carinho a coorientação deste trabalho.

Ao professor Márcio César Pereira da UFVJM que sempre me ajudou com sua capacidade e humildade desde o início até o final do doutorado.

Ao professor Carlos Alberto Rosière pela grande ajuda na obtenção das amostras de óxido de ferro e no encaminhamento ao doutorado sanduíche na França.

Ao doutor Jean-Marc Grenèche do Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé (LPEC) do Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) da l'Université du Maine, França, pela supervisão científica.

Ao Doutor José Domingos Ardisson do Centro de desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) pelo apoio nas medidas de histerese magnética e Mössbauer dos cristais de óxido de ferro.

A professora Alina Tudryn da Université Paris XI (Orsay) pelas medidas termomagnéticas.

Ao professor do departamento de geologia Guy Mary, l'Université du Maine ,pela hospitalidade e discussões sobre alguns aspectos geológicos em Le Mans, França.

Aos professores Nader Yaacoub e Rodaina Sayed do LPEC, pelo carinho e atenção.

Aos meus pais José Nunes do Nascimento e Luzia Madalena do Nascimento pela valorização de todas as etapas de minha vida.

Aos meus irmãos Maria, Dirney e Claudionei pelo incentivo.

Ao meu amigo Lazaro pelo apoio na Escola Preparatória de Cadetes do Ar (EPCAR) e pelo companheirismo.

Aos professores do laboratório de química da EPCAR, Xisto, Lilian e Anderson, por terem assumido as minhas atividades didáticas.

Aos companheiros do laboratório Mössbauer, Ana Rosa, Diana, Luiz Piauí, Zé Galinha, Jakelyne, Poliane, Camila, Natália, Fernanda, Gabrille e todos que por aqui passaram.

Aos companheiros do Laboratório de Problemas Inversos e Dinâmica molecular, Jessé, Márcio, Bárbara, Kaio, Ana Paula e todos que por aqui passaram.

Aos colegas da EPCAR.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química da UFMG.

À EPCAR pelo apoio institucional.

Ao Departamento de Ensino da Aeronáutica (DEPENS) pela concessão do PLAMENS.

Ao projeto CAPES/CUFECUB 624/09, pela bolsa de doutorado do exterior.

À FAPEMIG, ao CNPq e a CAPES pelo suporte financeiro.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o êxito deste trabalho.

A Deus, a Ele o Poder a Honra e a Glória.



*Vou perseguir tudo aquilo que Deus já escolheu pra mim*

*Vou persistir, e mesmo nas marcas daquela dor*

*Do que ficou, vou me lembrar*

*E realizar o sonho mais lindo que Deus sonhou*

*Em meu lugar estar na espera de um novo que vai chegar*

*Vou persistir continuar a esperar e crer*

*E mesmo quando a visão se turva e o coração só chora*

*Mas na alma, há certeza da vitória.*

*(Celina Borges)*

# 1 Resumo

Este trabalho é dividido em duas partes maiores: a primeira, teórica, sobre a forma algébrica da linha de ressonância gama nuclear, do efeito Mössbauer; a segunda, de caráter experimental, trata da medida dos parâmetros hiperfinos em minerais ferruginosos de uma mina sob exploração comercial de manganês e de um estudo detalhado sobre um sistema natural de óxido de ferro magnético e de seus produtos da transformação cristalográfico- e magnético-estrutural, no geoambiente original, em litologia de filito hematítico.

Da primeira parte do trabalho, linhas de emissão e de absorção gama têm forma lorentziana, com largura natural  $\Gamma_n$ . Demonstra-se que a linha de ressonância Mössbauer é, também, uma lorentziana, com largura igual a  $2\Gamma_n$ . Os fundamentos teóricos são postos de modo a oferecer um caminho dedutivo mais diretamente alcançável, em alternativa aos argumentos bem mais complexos, encontrados na literatura científica.

A segunda parte, de caráter experimental, do trabalho teve dois focos principais. Inicialmente, amostras selecionadas de minério de manganês, contendo minerais ferruginosos e descritos como oriundo de uma rocha sílico-carbonatada, denominada queluzito, da Mineração Morro da Mina, em Conselheiro Lafaiete, Minas Gerais, foram caracterizadas, dos pontos de vista das estruturas química, cristalográfica e hiperfina Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$ . Depois, um segundo problema envolvendo um complexo sistema mineralógico, formado de cristais típicos de magnetita de um filito hematítico da região de Diamantina, Minas Gerais. Amostras desses cristais foram pormenorizadamente analisadas, também dos pontos de vista químico, cristalográfico, hiperfino e magnético, na busca de evidências experimentais que sustentassem um modelo plausível de transformação da magnetita precursora em hematita, no geoambiente original.

O acervo de dados experimentais obtidos revelam que a mina de manganês tem, pelo menos, duas formas de siderita, uma mais pura ( $\text{FeCO}_3$ ) e outra com substituição isomórfica de ferro por cálcio  $\text{Fe}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Mg})_x\text{CO}_3$ , espessartita  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ , rodocrosita  $\text{MnCO}_3$  e rodonita  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca})\text{SiO}_3$  e goethita  $\alpha\text{-FeOOH}$ .

O sistema mineralógico magnetita – hematita tem algumas características muito especiais: são cristais octaédricos milimétricos, característicos de magnetita, e são magnéticos, embora o valor da magnetização de saturação  $\sigma \approx 1,2 \text{ J T kg}^{-1}$  seja bem menor do que o característico da magnetita pura ( $\sigma > 90 \text{ J T kg}^{-1}$ ). No entanto, os padrões difratométricos do pó dos cristais revelam a existência de hematita, unicamente. Os espectros

Mössbauer também correspondem a parâmetros hiperfinos característicos de hematita. A origem da magnetização do material, tanto dos cristais preservados na forma quanto pulverizados, ainda não é claramente elucidável, mas os presentes resultados, de difração de raios X, de espectroscopia Mössbauer e de medidas magnéticas, oferecem dados novos aos até então reportados na literatura científica, para que se possa construir um modelo físico capaz de explicar as transformações (i) cristalográfico-estrutural, de uma célula cúbica, da magnetita, para a trigonal hexagonal, da hematita, e (ii) magnético-estrutural, do precursor ferrimagnético para uma fracamente ferromagnética, da hematita, ou alguma outra estrutura magnética intermediária, que acompanharia a mudança de fase cristalográfica.

Dos dois casos tratados experimentalmente, os dados hiperfinos Mössbauer valorizam extraordinariamente a interpretação física e a modelagem estrutural dos sistemas estudados, na medida em que permitem acessar e obter informações locais da estrutura hiperfina, pela sonda nuclear do  $^{57}\text{Fe}$ .

## 2 Abstract

This work is divided into two major parts: the first, theoretical, is about the algebraic form of nuclear gamma resonance line, of Mössbauer effect, the second, is one of experimental character, which is related to the measure of the hyperfine parameters, of minerals ferruginos, of a mine under exploration commercial of manganese and a detailed study of a natural system of magnetic iron oxide and its products of the magnetic-crystallographic-structural transformation, in the original geological environment in lithology of hematitic phyllite.

In the first part of the work, the emission lines and absorption gamma have Lorentzian shape, with a natural line width,  $\Gamma_n$ . It is shown that the Mössbauer resonance line is also a Lorentzian with a width equal to  $2\Gamma_n$ . The theoretical foundations are laid in a way they offer a deductive configuration, reached more directly, as well as an alternative to more complex arguments, found in the scientific literature.

In the second part of the study, of experimental character, there were two main focuses. Initially, selected samples of manganese ore containing ferruginous minerals and described as being originated from a silica-carbonate rock, called queluzito, Mining Morro da Mina in Conselheiro Lafaiete, Minas Gerais, the samples were characterized, from the point of chemical structures, crystallographic and Mössbauer hyperfine of  $^{57}\text{Fe}$ . Then a second problem involving a complex mineralogical system, consisting of magnetite crystals typical of a hematitic phyllite from the region of Diamantina, Minas Gerais. Samples of these crystals were analyzed in detail, as well as from the point of view of chemical, crystallographic, and magnetic hyperfine in the search of experimental evidence to sustain a plausible model for the transformation of the precursor, magnetite in hematite, in its original geological environment.

The obtained collection of experimental data show that manganese mine has at least two forms of siderite, a purer ( $\text{FeCO}_3$ ) and another with isomorphous substitution of iron by calcium ( $\text{Fe}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Mg})_x\text{CO}_3$ ), spessartine ( $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})_3\text{Al}_2\text{SiO}_3$ ), rhodochrosite ( $\text{MnCO}_3$ ) and rhodonite ( $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca})\text{SiO}_3$ ).

The system mineralogical magnetite - hematite has some very special characteristics: they are millimetric octahedral crystals, characteristic of magnetite, and are magnetic, although the value of saturation magnetization  $\sigma \approx 1,2 \text{ J T kg}^{-1}$  is much smaller than the characteristic of magnetite pure ( $\sigma > 90 \text{ J T kg}^{-1}$ ). However, the X-ray diffraction patterns of

the crystals powder, revealed the existence of hematite only. The Mössbauer spectra also correspond to hyperfine parameters characteristic of hematite. The origin of the magnetization of the material, even in of the preserved crystals as in the powdered, isn't still clearly understandable, but the present results of the X-ray diffraction, the Mössbauer spectroscopy and the magnetic measurements, provide new data to previously reported in the scientific literature, so that one can build a physical model capable of explaining the transformations (i) crystallographic structure of a cell cubic magnetite to the trigonal hexagonal structure of the hematite, and (ii) structural-magnetic, of the ferrimagnetic precursor to a weakly ferromagnetic, of the hematite or some other intermediate magnetic structure, which would follow the crystallographic phase change.

Of the two cases treated experimentally the data hyperfine Mössbauer value extraordinarily the physical interpretation and the structural modeling of the studied systems, in a way it allows the access and the achievement of local information of the hyperfine structure, by the probe nuclear  $^{57}\text{Fe}$ .

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa do estado de Minas Gerais indicando a localização de Belo Horizonte e das cidades onde foram coletadas as amostras para o trabalho experimental. ....	3
Figura 2. Cordilheira do Espinhaço ocupando parte dos estados de Minas Gerais e Bahia (Adaptado de <a href="http://www.serradoespinhaco.com.br/mapa">http://www.serradoespinhaco.com.br/mapa</a> ).....	3
Figura 3. Esquema simplificado dos componentes básicos necessários para a análise por espectroscopia Mössbauer. ....	5
Figura 4 Arranjo experimental de Robert Williams Wood, representando a absorção de luz, correspondente à transição D, em átomos de sódio (adaptado de Fabris et. al., 2009). ..	13
Figura 5 Capa do livro publicado por R. W. Wood, em 1911, que trata da ressonância óptica. ....	14
Figura 6 Emissão e absorção do fóton $\gamma$ , de energia $E_0$ , em uma transição nuclear. $E_f$ (estado fundamental); $E_e$ (estado excitado).....	15
Figura 7 Níveis de energia do núcleo $^{57}\text{Fe}$ , que segue do decaimento do $^{57}\text{Co}$ . ....	15
Figura 8 Decaimento de $^{57}\text{Co}$ para $^{57}\text{Fe}$ por captura eletrônica pelo núcleo de cobalto. Processos de emissão no absorvedor após a absorção de um fóton- $\gamma$ (radiação ressonante) e outros processos de emissão não ressonantes. ....	17
Figura 9 Emissão de um fóton pelo núcleo. Uma fração da energia do fóton é transferida para o núcleo. ....	18
Figura 10. Figura de um espectro Mössbauer, onde está presente somente a interação monopolar elétrica. ....	20
Figura 11. Figura típica de um espectro onde está presente da interação elétrica monopolar e quadrupolar. ....	21
Figura 12. Sexteto com a presença de interações elétricas e magnéticas. ....	22
Figura 13. Esquema das interações hiperfinas em espectroscopia Mössbauer. Deslocamento isomérico ( $\delta$ ), desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ), campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ). ....	23
Figura 14. Principais países importadores de ferro do Brasil no ano de 2010.....	24
Figura 15. Representação cristalográfico-estrutural da hematita (O: esfera vermelha, Fe: esfera marrom). ....	24
Figura 16. Representação cristalográfico-estrutural da siderita (O: vermelho, Fe: marrom, C: branco). ....	25
Figura 17. Representação cristalográfico-estrutural da goethita.....	26

Figura 18. Representação cristalográfico-estrutural da magnetita, com $\text{Fe}^{3+}$ ocupando os sítios tetraédricos e o $\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Fe}^{3+}$ ocupando os sítios octaédricos (O: vermelho, FeA: azul, FeB: marrom).....	27
Figura 19. Representação cristalográfico-estrutural da maghemita, com $\text{Fe}^{3+}$ ocupando os sítios tetraédricos e octaédricos (O: oxigênio, Fe: azul).....	28
Figura 20. Representação cristalográfico-estrutural da rodocrosita .....	30
Figura 21. Representação cristalográfico-estrutural da espessartita.....	31
Figura 22. Imagem de uma espessartita típica (banco de dados do museu Heinz Ebert).....	31
Figura 23. Representação cristalográfico-estrutural da rodonita (O: vermelho, Mn: rosa, Si: azul).....	32
Figura 24 Curva lorentziana do fator de ampliação ( $\rho^2$ ), em relação à frequência $\omega$ , de oscilação do sistema.....	37
Figura 25. Ilustração por representação da ressonância em um sistema mecânico. (A) Transferência de trabalho nas mesmas frequência e fase entre o elemento impulsionador ( $\omega_0 ; \phi_0$ ) e o oscilador (balanço; $\omega_0 ; \phi_0$ ), que atinge sua amplitude máxima ( $\rho^2$ ; conforme Equação 5 e Figura 24), com o sistema em ressonância máxima; (B) oscilação na mesma frequência (balanço; $\omega_0 ; \phi$ ), mas fora de fase com o impulsionador ( $\omega_0 ; \phi_0$ ); sistema fora da condição de ressonância máxima) e (C) oscilação na mesma fase, mas fora da frequência do impulsionador ( $\omega ; \phi_0$ ; sistema fora da condição de ressonância máxima).....	38
Figura 26 A lorentziana da linha de ressonância tem largura $\Gamma_r = 2\Gamma_n$ .....	40
Figura 27. Vista parcial da mineração Morro da Mina, com a cidade de conselheiro Lafaiete ao Fundo (foto do acervo da empresa Rio Doce Manganês-RDM).....	50
Figura 28. Vista parcial da cava da mineração, a amostra MIP foi retirada próxima à lâmina d'água que se vê na parte mais profunda da jazida.....	53
Figura 29. Foto do material usado para obter a amostra denominada no local como minério de primeira .....	54
Figura 30. Padrão difratométrico da amostra natural MIP, Gr: grafite, Rc: rodocrosita, Sp: espessartita e Hu: huntita .....	55
Figura 31. Padrão difratométrico da amostra MIP após ataque com solução $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{HCl}$ e $\text{HF}$ .....	56
Figura 32. Espectro Mössbauer da amostra MIP a 298 K e 110 K.....	57

Figura 33. Distribuição de quadrupolos da amostra MIP a 298 K e 110 K.....	58
Figura 34. Espectros de EDS mostrando padrões de composição verificados na amostra MIP .....	60
Figura 35. Micrografia de MEV, mostrando a forma variada das partículas que constituem a amostra MIP, aumento de 500, 2.000, 2.500 e 4.500 vezes respectivamente.....	61
Figura 36. Foto do local de retirada da amostra denominada como óxido de manganês (OMA) .....	63
Figura 37. Foto do material usado para obter a amostra denominada no local como óxido de manganês.....	63
Figura 38. Padrão de difração da amostra OMA [(Sp) espessartita, (Gt) goethita (Gr) grafite (Qz) quartzo. ....	65
Figura 39. Padrão de difração da amostra OMA após ataque com solução de ácido clorídrico, sulfúrico e fluorídrico.....	66
Figura 40. Espectro Mössbauer da amostra OMA a 298 K, 110 K e 77 K.....	67
Figura 41. Distribuição de campo (a) e de desdobramento quadrupolar da amostra OMA a 110 K e 77 K. ....	69
Figura 42 Espectros EDS mostrando uma pequena variação da composição química dentro da amostra.....	70
Figura 43 Micrografia de MEV, mostrando a forma variada das partículas que constituem a amostra OMA. Aumento de 500, 4.000, 6.000, 7.000 e 10.000 vezes respectivamente. ....	71
Figura 44 Foto do local de retirada da amostra denominada rodonita(RDN).....	72
Figura 45 Foto do material usado para obter a amostra denominada no local como rodonita.....	73
Figura 46. Padrão de difração da amostra RDN [(Pm) piroxmanguita, (Rd) rodonita, (Qz) quartzo.....	74
Figura 47 Espectro Mössbauer da amostra RDN a 298 K, 110 K e 77 K. ....	75
Figura 48. Espectro EDS mostrando composição química praticamente constante na amostra. .....	77
Figura 49. Micrografia de MEV, mostrando a forma variada das partículas que constituem a amostra RDN. Aumento de 500, 2.500, 2.500, 4.500, 4.500, 6.000 e 8.000 vezes respectivamente.....	78
Figura 50. Padrão de difração da amostra RDC[(Gr) grafite, (Sp) espessartita, (Qz) quartzo (Cc) carbonato de cálcio, (Rc) rodocrosita, (Sm) sulfeto de manganês.....	80
Figura 51. Padrão de difração da amostra RDC após ataque com solução de ácido clorídrico, sulfúrico e fluorídrico (Gr) grafite e (Sa) sulfato de alumínio. ....	81



Figura 52 Espectros Mössbauer da amostra RDC a 298 K e 110 K. ....	81
Figura 53. Espectro EDS mostrando composição química praticamente constante na amostra RDC. ....	83
Figura 54 Micrografia de MEV, mostrando a forma variada das partículas que constituem a amostra RDC. Aumento de 500, 2.500, 4.500, 6.000 e 10.000 vezes respectivamente. .	84
Figura 55. Foto do material usado para obter a amostra denominada no local como Pirolusita .....	85
Figura 56. Padrão difratométrico da amostra PIR [pirolusita e quartzo(*)]. ....	86
Figura 57. Espectro Mössbauer da amostra PIR a 298 K. ....	87
Figura 58. Espectro EDS mostrando composição química praticamente que constante na amostra (C, O, Al, Si, Mn).....	88
Figura 59. Micrografia de MEV, mostrando a forma variada das partículas que constituem a amostra PIR.....	89
Figura 60. Local onde foi retirada a amostra SM na cidade de Datas, Minas Gerais.....	94
Figura 61. Imagens de um cristal octaédrico da amostra magnética do óxido de ferro.....	95
Figura 62. Local, a beira de estrada rural (a e b), onde foi obtida uma das amostras na cidade de Datas, Minas Gerais, de matações (c e d). ....	96
Figura 63. Local de retirada de amostra BAN na cidade de Diamantina, Minas Gerais. ....	98
Figura 64. Local, a beira da rodovia federal 267, onde foi obtida a amostra BAN na cidade de Diamantina, Minas Gerais. ....	98
Figura 65. Cristais da amostra SM dentro de um frasco tipo Eppendorf® sendo atraídos por um ímã de mão.....	99
Figura 66. Comportamento dos espectros Mössbauer com a variação da temperatura. ....	100
Figura 67. Comportamento do desdobramento quadrupolar com a variação da temperatura da amostra SM. ....	102
Figura 68. O espectro Mössbauer com campo aplicado, de 8 T a 12 K. ....	102
Figura 69. Porta amostra com cristais octaédricos utilizados nas medidas CEMS, CXMS e TMS. ....	103
Figura 70. Amostra SM: (a) Espectros Mössbauer CEMS e CXMS e (b) TMS, com suas respectivas distribuições de campo hiperfino magnético ( $B_{hf}$ ). ....	104
Figura 71. A curva de histerese da amostra cúbica (SM) e de amostra não cúbica (BAN)...	107
Figura 72. Comportamento termomagnético para o cristal e o pó da amostra magnética SM, eixo da esquerda magnetização em unidades arbitrárias (u.a.) para o cristal e no eixo da direita magnetização (u.a) para o pó. ....	108

Figura 73. Padrão de difração de raios X obtido por refinamento estrutural Rietveld para a amostra SM a 298 K, com predominância de hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), rutilo (TiO <sub>2</sub> ) e moscovita KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub> . .....	109
Figura 74. Vistas da estrutura da hematita presente na amostra SM obtidas do arquivo cif do refinamento Rietveld a 298 K. ....	110
Figura 75. Espectros Mössbauer da amostra BAN a 298 K e 77 K.....	112
Figura 76. Padrão de difração de raios X obtido por refinamento estrutural Rietveld, da amostra BAN com predominância de hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) e de moscovita KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub> e pequena presença de rutilo (TiO <sub>2</sub> ). ....	113
Figura 77. Estrutura cristalográfica da hematita na amostra BAN. ....	114
Figura 78. Detalhe do padrão de difração de raios X apresentando a reflexão entre 32° e 37° com auxílio do ajuste Rietveld.....	114
Figura 79. Detalhe do padrão de difração de raios X apresentando a reflexão entre 32° e 37° com sobreposição das amostras SM e BAN. ....	115

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Tipos de magnetismo classificados conforme a orientação dos momentos magnéticos dos materiais. ....	7
Tabela 2 Energias típicas associadas com os níveis atômicos de energia e as transições Mössbauer.....	12
Tabela 3 Composição química total do minério .....	54
Tabela 4 Parâmetros Mössbauer dos espectros da amostra MIP obtidos a 298 K e 110 K.....	58
Tabela 5. Teor em massa dos principais elementos encontrados na amostra OMA.....	64
Tabela 6 Parâmetros Mössbauer do espectro obtido a 110 K e 77K .....	68
Tabela 7 Composição química total do minério .....	73
Tabela 8 Parâmetros Mössbauer do espectro obtido a 298 K, 110 K e 77 K .....	76
Tabela 9 Composição química total do minério RDC .....	79
Tabela 10 Parâmetros Mössbauer do espectro obtido a 298 K e 110 K. ....	82
Tabela 11 Composição química total do minério PIR.....	85
Tabela 12 Parâmetros Mössbauer do espectro obtido a 298 K.....	87
Tabela 13 Comportamento dos parâmetros Mössbauer com a variação da temperatura da amostra SM (298 K, 260 K, 230 K, 200 K, 170 K e 77 K). ....	101
Tabela 14 Tabela com os parâmetros Mössbauer da amostra SM a 298 K, CEMS, CXMS e TMS. ....	105
Tabela 15 tabela com os valores de coercividade, polarização de troca e magnetização de saturação para as fases da amostra composta de cristais octaédrico (SM) visíveis a olho nu e da amostra de origem geológica semelhante, mas sem a presença de cristais octaédricos. ....	107
Tabela 16 Comportamento dos parâmetros Mössbauer da amostra BAN a 298 K e 77 K....	112

## LISTA DE ABREVIATURAS

*af* – Antiferromagnético.

**AR**- Área espectral relativa

**BAN** – Bandeirinhas (Diamantina)

*Bhf* – Campo hiperfino magnético

**CDTN** – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

**CEMS** – Espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão

**CXMS** – Espectroscopia de raios X de conversão

**DCB** – Ditionito-Citrato-Bicarbonato de Sódio

**DRX** – Difração de Raios X

**EM** – Espectroscopia Mössbauer

**eV** – elétron-Volts

*ff* – Fracamente ferromagnético.

**FRX** - Fluorescência de Raios X

**MIP** – Minério de primeira

**OMA** – Óxido de manganês

**PIR** – Pirolusita

**QF** – Quadrilátero Ferrífero

**RDC** – Rodocrosita

**RDN** – Rodonita

**SM** – Serra da Matriculada

**TM** – Transição de Morin

**T<sub>N</sub>** – Temperatura de Néel

**$\Gamma$**  – Largura de linha à meia altura do (sub)espectro Mössbauer

**$\Delta$**  – Desdobramento quadrupolar

**$\delta$**  – Deslocamento isomérico

**$\epsilon$**  – Deslocamento quadrupolar

**$\sigma$**  = Magnetização de saturação

**$\chi$**  = Suscetibilidade magnética

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>RESUMO .....</b>	<b>IX</b>
<b>2</b>	<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XI</b>
<b>3</b>	<b>APRESENTAÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>4</b>	<b>INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>4</b>
<b>4.1</b>	<b>A mineralogia e a espectroscopia Mössbauer .....</b>	<b>5</b>
<b>4.1</b>	<b>Fundamentos teóricos principais .....</b>	<b>6</b>
4.1.1	Propriedades magnéticas da matéria.....	6
4.1.2	O efeito Mössbauer.....	10
4.1.3	Parâmetros hiperfinos Mössbauer.....	19
<b>4.2</b>	<b>Minerais de ferro.....</b>	<b>23</b>
<b>4.3</b>	<b>Minerais de manganês .....</b>	<b>28</b>
<b>5</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>33</b>
<b>5.1</b>	<b>Objetivo geral.....</b>	<b>34</b>
<b>5.2</b>	<b>Objetivos específicos .....</b>	<b>34</b>
<b>6</b>	<b>MÁXIMA ABSORÇÃO RESSONANTE EM ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER 35</b>	
<b>6.1</b>	<b>O fenômeno físico da ressonância .....</b>	<b>36</b>
<b>6.2</b>	<b>A linha de ressonância .....</b>	<b>39</b>
<b>6.3</b>	<b>Convolução de lorentzianas.....</b>	<b>42</b>
6.3.1	Demonstração I.....	42
6.3.2	Demonstração II .....	44
6.3.3	Demonstração III .....	45
<b>6.4</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>46</b>
<b>7</b>	<b>ESTRUTURA HIPERFINA DO <sup>57</sup>FE EM MINERAIS FERRUGINOS .....</b>	<b>48</b>
<b>7.1</b>	<b>Mina sob exploração industrial de manganês.....</b>	<b>49</b>
7.1.1	Metodologia.....	50
7.1.2	Minério de primeira (MIP) .....	52
7.1.3	Óxido de Manganês (OMA) .....	63
7.1.4	Rodonita(RDN) .....	72
7.1.5	Rodocrosita(RDC).....	79
7.1.6	Pirolusita(PIR).....	85

7.1.7	Conclusão geral.....	90
<b>7.2</b>	<b>Martitas da Serra do Espinhaço.....</b>	<b>91</b>
7.2.1	Filitos Hematíticos.....	91
7.2.2	Martitas.....	92
7.2.3	Experimental.....	93
7.2.4	Resultado e discussões.....	99
7.2.5	Conclusão.....	116
<b>8</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>118</b>
<b>9</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>120</b>
<b>10</b>	<b>ANEXO.....</b>	<b>129</b>
10.1	Glossário.....	130
10.2	Artigos publicados.....	133
10.3	Artigos submetidos.....	134

### **3 Apresentação**

Este trabalho é dividido em duas partes: uma teórica (item 6, Máxima absorção ressonante em espectroscopia Mössbauer, à página 35) e, outra, de caráter experimental (item 7, Estrutura hiperfina do  $^{57}\text{Fe}$  em minerais ferruginosos, à página 48). A parte teórica refere-se à forma algébrica da linha de ressonância gama nuclear, do efeito Mössbauer; a experimental, é dedicada às medidas dos parâmetros hiperfinos de minerais ferruginosos de uma mina sob exploração comercial de manganês e ao estudo detalhado sobre um sistema natural magnetita-hematita, de um filito hematítico.

Fez-se uma análise teórica sobre a largura natural da linha de ressonância, na espectroscopia Mössbauer. É proposta uma descrição teórica sobre a máxima absorção da radiação gama no fenômeno da ressonância Mössbauer e, de forma objetivamente direta, buscou-se demonstrar que, se as linhas de emissão e de absorção, de forma lorentziana, têm largura natural  $\Gamma_n$ , a largura de linha de ressonância será  $2\Gamma_n$ .

Na parte experimental, o texto refere-se a minerais ferruginosos de uma mina de manganês em exploração comercial na cidade de Conselheiro Lafaiete e a material magnético obtido de filito hematítico de uma região onde houve exploração de diamantes, nas cidades e Datas e Diamantina, todos os locais de coleta das amostras do presente trabalho estão localizados no estado de Minas Gerais (Figura 1), estado chave para o Brasil na produção de minério de ferro e manganês. A cidade de Conselheiro Lafaiete encontra-se no Quadrilátero Ferrífero, mais ao sul da Cordilheira do Espinhaço (Figura 2) enquanto que as cidades de Diamantina e Datas encontram-se mais próximas da porção central na cordilheira no Vale do Jequitinhonha.

O átomo de ferro tem papel fundamental na compreensão das origens e dos processos geoquímicos que ocorreram nos locais. Lança-se mão, com enfoque especial, das interações hiperfinas do  $^{57}\text{Fe}$  para caracterizar as transformações físico-químicas que ocorreram no geoambiente local. O isótopo do átomo de ferro foi escolhido como núcleo sonda por ter características geoquímicas, como baixa mobilidade elevada abundância na crosta terrestre e por ser um excelente indicador de vários processos que ocorreram em um geoambiente. Para obter as informações que o ferro pode fornecer, utilizou-se principalmente os parâmetros hiperfinos obtidos da espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  suportados por outras técnicas como difração de raios X.





Figura 1. Mapa do estado de Minas Gerais indicando a localização de Belo Horizonte e das cidades onde foram coletadas as amostras para o trabalho experimental.



Figura 2. Cordilheira do Espinhaço ocupando parte dos estados de Minas Gerais e Bahia (Adaptado de <http://www.serradoespinhaco.com.br/mapa>).

## **4 Introdução geral**

#### 4.1 A mineralogia e a espectroscopia Mössbauer

A técnica de espectroscopia Mössbauer é amplamente utilizada na mineralogia para examinar o estado de valência do ferro, que é encontrado na natureza como  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (Vandenberghe, 1990). Há interesse em geociências no tipo de coordenação ocupada por átomos de ferro sendo bastante comum a coordenação tetraédrica e a octaédrica (Fabris & Coey, 2002). A espectroscopia Mössbauer é utilizada também para facilitar a identificação das fases de óxido de Fe em função das suas propriedades magnéticas (Abraham, 1964).

Os fundamentos físicos da espectroscopia Mössbauer envolvem princípios clássicos da conservação da energia e da quantidade de movimento (efeito Mössbauer) na escala atômica, modelos atômicos vibracionais em sólidos (fônons) e análises conceituais e formalismos mais complexos, para descrever as interações hiperfinas.

A espectroscopia Mössbauer tem demonstrado ser uma técnica muito poderosa em vários campos da ciência. Além de ser uma técnica não destrutiva, é 100 % seletiva em relação ao elemento foco do estudo não ocorrendo interferências de outros elementos (Janot, 1972).

Um espectrômetro Mössbauer de transmissão, usado no estudo, é conceitualmente simples: tipicamente, consiste de uma fonte de raios- $\gamma$ , um absorvedor (amostra), um detector e mais eletrônica de análise dos dados. A fonte é movida em relação ao absorvedor (Figura 3), variando-se o espectro de energia devido ao efeito Doppler (McCammon, 1995). Os espectros de ressonância são plotados comumente, como porcentagem de transmissão por velocidade Doppler da fonte (energia). Apesar de uma montagem Mössbauer ser relativamente simples, complicações na interpretação do espectro, podem surgir, entre outras causas, devido à cristalinidade imperfeita, tamanho de partículas, não estequiometria, efeitos entre partículas e substituições isomórficas (Murad, 2010).

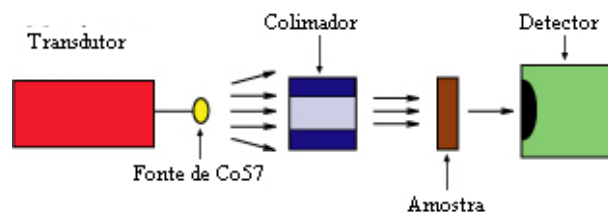


Figura 3. Esquema simplificado dos componentes básicos necessários para a análise por espectroscopia Mössbauer.

A formulação de modelos físicos e a parametrização numérica das interações dos campos magnéticos e elétricos com os correspondentes momentos do núcleo-sonda, em função do ambiente químico, com algoritmos e ferramentas computacionais são essenciais, para a compreensão adequada da estrutura químico-cristalográfica de minerais, e podem explicar os padrões espectrais Mössbauer, mais necessários à descrição estrutural de compostos inorgânicos. O estudo da composição química e da estrutura atômica de minerais tem sido considerado sob a perspectiva da espectroscopia Mössbauer, é atualmente uma técnica imprescindível para a interpretação mais precisa de minerais que tenha em uma estrutura o átomo de ferro (Vandenberghe, 1990, Fabris & Coey, 2002).

## **4.1 Fundamentos teóricos principais**

### **4.1.1 Propriedades magnéticas da matéria**

O entendimento das propriedades magnéticas em um material pode ser resumido na combinação de três fatores (Nussbaum, 1973):





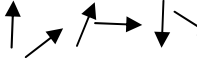
- a origem do magnetismo, ou seja, a existência dos momentos magnéticos no material;
- a existência de interações entre os momentos magnéticos e o entendimento dessas interações;
- a mecânica estatística, necessária para o entendimento das propriedades macroscópicas mensuráveis em laboratório.

Quando um campo magnético externo é aplicado em um material com propriedades magnéticas, algumas de suas regiões alinham os seus momentos magnéticos atômicos paralelamente em uma única direção, constituindo, assim, os domínios magnéticos do material (Janot, 1972). Esses domínios crescem por influência de outros vizinhos, podendo sofrer uma rotação no sentido mais fácil para se alinharem com o campo magnético aplicado. Dessa forma, as propriedades magnéticas em referência são resultantes do ordenamento dos momentos de dipolo magnéticos das espécies que constituem o material. Então, o momento magnético dos átomos deve-se ao momento orbital dos elétrons em torno do núcleo e ao momento de rotação (spin) do elétron em torno de seu próprio eixo. A ordenação dos momentos magnéticos fornece os tipos de magnetismo apresentados na Tabela 1 (Nussbaum, 1973).

A título de exemplo, as propriedades magnéticas dos espinélios, fórmula  $AB_2O_4$ , [ $A^{2+}$ ] sítio tetraédrico e [ $B^{3+}$ ] sítio octaédrico, estão diretamente relacionadas com os elétrons da camada incompleta dos cátions do metal. A magnetita é uma ferrita muito conhecida, com

estrutura do tipo espinélio invertido (o cátion trivalente ocupa no sítio tetraédrico e no sítio octaédrico temos tanto o cátion divalente quanto o trivalente. Nessas camadas, os números quânticos, orbital e de spin dos elétrons desemparelhados combinam com os momentos magnéticos dos demais elétrons (Buchanan, 1991). A soma desses momentos dá o momento magnético do átomo. Nas ferritas ferrimagnéticas o alinhamento dos momentos magnéticos antiparalelos, com números desiguais de spins nas duas direções, é que fornece o momento magnético resultante diferente de zero. Nos materiais ferromagnéticos, os momentos magnéticos dos elétrons constituintes estão espontaneamente alinhados em paralelo e o momento magnético resultante se torna diferente de zero (Sattar, 1996). Em alguns casos, os momentos magnéticos estão dispostos antiparalelamente, levando a um momento magnético integral nulo. Esses materiais são chamados antiferromagnéticos, como por exemplo, o  $MnO_2$ .

Tabela 1 Tipos de magnetismo classificados conforme a orientação dos momentos magnéticos dos materiais.

Ordenamento	Orientação dos momentos de dipolos magnéticos
Ferromagnético	
Antiferromagnético	
Antiferromagnético declinado	
Ferrimagnético	
Paramagnético	

#### 4.1.1.1 Susceptibilidade e permeabilidade magnética

Os fenômenos magnéticos podem ser expressos por duas grandezas físicas: o vetor indução magnética  $\vec{B}$  e o vetor intensidade de campo magnético  $\vec{H}$ . Sendo  $\vec{H}$  relacionado com a corrente que cria o campo e  $\vec{B}$  dependendo tanto da corrente de condução quanto da magnetização.

$\vec{B}$  é a resposta a um campo externo aplicado,  $\vec{H}$ , aplicado em um material magnético. A resposta do material a um campo magnético aplicado  $\vec{H}$ , caracterizado pelo

comportamento do vetor magnetização,  $\vec{M}$ , é representado pela susceptibilidade magnética,  $\chi_m$ , do meio.

Para resolver problemas de teoria magnética, é essencial haver uma relação entre  $\vec{B}$  e  $\vec{H}$  ou de forma equivalente uma relação entre  $\vec{M}$  e um dos vetores do campo magnético. Essas relações dependem da natureza do material magnético e são usualmente obtidas por meio experimental. Existe em uma extensa classe de materiais, uma relação aproximadamente linear entre  $\vec{M}$  e  $\vec{H}$ . Se o material for isotrópico, bem como linear,

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H}.$$

Para materiais diamagnéticos e paramagnéticos  $|\chi_m| \ll 1$ , uma relação linear entre  $M$  e  $\vec{H}$  implica também em uma relação linear entre  $\vec{B}$  e  $\vec{H}$

$$\vec{B} = \mu \vec{H}$$

Onde  $\mu$  é a permeabilidade magnética sendo a relação entre  $\mu$  e  $\chi_m$  dada por

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi_m)$$

$\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo

#### 4.1.1.2 Descrição dos tipos de magnetismo

##### *Diamagnetismo*

O diamagnetismo é o tipo mais fraco de resposta magnética de um sistema, apresentando para a suscetibilidade um valor da ordem de  $-10^{-5}$  (SI). Esse valor negativo está associado com a lei de Lenz, a qual revela que um circuito sujeito a um campo magnético externo variável, cria um campo contrário opondo-se à variação desse campo externo; desse modo, notamos que o módulo do campo magnético tende a diminuir no interior do material. É importante revelar que todo material é diamagnético, mas seus efeitos só são notados quando não existem outros tipos de comportamentos magnéticos. Os materiais que apresentam essa característica possuem momento angular total igual a zero ( $\vec{J}=0$ ), ou seja, não possuem momento de dipolo magnético intrínseco.

##### *Paramagnetismo*

Caracteriza-se por uma pequena suscetibilidade positiva, entre  $10^{-5}$  e  $10^{-3}$  (SI), que dependendo de sua origem apresenta uma forte dependência com a temperatura. Sendo independente da temperatura, podemos ter o paramagnetismo de Pauli (Salinas, 1997), que ocorre sempre nos metais (resposta magnética do gás de elétrons) ou o paramagnetismo de Van Vleck (Nussbaum, 1973), que ocorre em isolantes devido à mistura do estado

fundamental com níveis excitados do campo cristalino próximo ao fundamental. Em geral este comportamento é desprezado, por ser independente da temperatura e apresentar um valor pequeno. Esses materiais têm a característica de possuir momentos magnéticos intrínsecos não interagentes entre si. Na ausência de campo magnético nestes materiais a magnetização é nula. Quando submetido a um campo magnético externo  $H_r$ , o material tenderá a alinhar os dipolos magnéticos na direção do campo magnético. A tendência ao alinhamento encontra oposição na agitação térmica, assim a suscetibilidade paramagnética deve depender da temperatura ( $T$ ), diminuindo quando esta aumenta (vandenbergh, 2012). O paramagnetismo pode apresentar diferentes origens; dois aspectos são frequentemente usados para determinar a origem do paramagnetismo: a magnitude de  $\chi$  e a dependência da suscetibilidade com a temperatura,  $\chi(T)$ . Para o paramagnetismo de Curie, existe uma interação que tenta alinhar os momentos magnéticos nos átomos com o campo magnético. A dependência com a temperatura é resultado da competição entre a tendência a alinhar os momentos paralelos ao campo e a tendência da agitação térmica em romper este alinhamento. Quando uma certa interação entre os momentos magnéticos de diferentes átomos é adicionada à interação com o campo magnético aplicado, temos o paramagnetismo de Curie-Weiss (Nussbaum, 1973).

#### *Ferromagnetismo*

Alguns elementos apresentam alta magnetização espontânea abaixo da temperatura de Curie ( $T_c$ ). Isso é possível, pois existe algum tipo de interação entre os momentos magnéticos atômicos que os ordena direcionalmente, resultando em um momento magnético não nulo. Exemplos de elementos ferromagnéticos: o ferro (número atômico 26), Cobalto (27), Níquel (28), Gadolínio (64), Térbio (65), Disprósio (66), Hólmio (67), Érbio (68), Túlio (69). A magnetização desses materiais é muito superior quando comparada à dos materiais paramagnéticos e diamagnéticos e não possui relação linear com o campo  $H$ . A curva de magnetização não é função somente do tipo do material, mas do tratamento promovido que o material sofreu.

#### *Antiferromagnetismo*

Esta é outra classe de materiais, que não apresenta uma magnetização espontânea macroscópica a baixas temperaturas. Abaixo de uma temperatura crítica  $T_N$ , a magnetização e a suscetibilidade diminuem com a temperatura, tendendo a zero quando  $T \rightarrow 0$ . Acima de  $T_N$  o comportamento é de um paramagneto com uma temperatura de Curie Weiss negativa. Este comportamento que foi previsto por Neel, é devido a um acoplamento antiparalelo de momentos magnéticos iguais e vizinhos, e que foi confirmado por experiências de difração de

nêutrons. O exemplo típico é o do MnO, que possui uma temperatura de Neel,  $T_N=120$  K (Nussbaum, 1973).

### *Ferrimagnetismo*

Os materiais ferrimagnéticos estão permanentemente com as suas propriedades magnéticas, qualquer que seja o campo magnético que lhes é aplicado. Um exemplo de um ímã desta natureza é a magnetita.

Os materiais do tipo ferrimagnético têm na sua constituição íons com momentos de dipolo magnético de sentido oposto, mas de diferentes valores, o que faz com que não se anulem. Isto faz com que exista sempre um magnetismo espontâneo (Fabris & Coey, 2002).

O alinhamento espontâneo que produz o ferrimagnetismo é completamente rompido acima de uma temperatura chamada ponto de Curie, característico de cada material ferromagnético. Quando a temperatura do material está abaixo do ponto de Curie, o ferrimagnetismo aparece novamente (Nussbaum, 1973).

Partículas ferromagnéticas ou ferrimagnéticas muito pequenas podem apresentar superparamagnetismo, que é um caso particular de relaxação e ocorre quando partículas magnéticas são tão pequenas que elas consistem de um monodomínio magnético do qual o momento magnético total exhibe flutuações térmicas (Vandenberghe, 2012). Quando os diâmetros das partículas são da ordem de algumas dezenas de nanômetros, há flutuações térmicas espontâneas do momento magnético, que se comportam como íons paramagnéticos com spin gigante. Com o uso do efeito Mössbauer, por exemplo, pode-se verificar que o espectro muda do padrão magnético de seis linhas para o de um duplete, quadrupolar, paramagnético (Vandenberghe, 1990).

#### **4.1.2 O efeito Mössbauer**

A absorção ressonante de raios gama por emissões livres de recuo nuclear (efeito Mössbauer) foi descoberta pelo físico alemão Rudolf Ludwig Mössbauer (1929-2011), em seu trabalho tese de doutorado (1957; Universidade Técnica de Munique), de seu trabalho experimental no Instituto Max Planck de Pesquisa Médica, em Heidelberg, Alemanha (Mössbauer, 1958; 1959; 2000). Até então, não havia evidência experimental direta do fenômeno da ressonância nuclear, nos moldes experimentais e em proporções de efeito que se conhecia para ressonância óptica (transições eletrônicas). A dificuldade em se observar a ressonância em sistemas atômico-nucleares emissores de radiação gama, de relativamente mais alta energia (digamos, de  $10^3$  eV a  $10^5$  eV), em relação à radiação óptica (da ordem de 1 eV a 10 eV), é primariamente explicada pelo recuo atômico durante a emissão e a absorção



nucleares (Metzger & Todd, 1954; Metzger, 1956). A contribuição decisiva de Rudolf Mössbauer foi observar e explicar teoricamente os resultados da ressonância nuclear de átomos em um sólido. O argumento físico principal é que parte dos núcleos emissores em um sólido não recua (população nuclear no estado fônion zero), durante a transição gama (Janot, 1972). Há analogias, amplamente usadas na literatura, sobre o efeito do recuo nuclear como analogia para ilustrar efeito Mössbauer (May, 1971). Uma é o disparo de um projétil por um canhão livre, que não esteja fixado em uma base e, por isso, sofre recuo durante o disparo, para conservação da energia e da quantidade de movimento. Quando o canhão está fixado em uma base, a energia de recuo é distribuída em toda a estrutura de suporte e o projétil sai com toda energia transferida pela detonação, no disparo. Outra é a de uma pessoa que se encontra dentro de um barco, em repouso, num lago. Quando a pessoa salta em direção ao cais, o barco sofre um deslocamento no sentido contrário do salto; quando o lago está congelado, como o barco está preso ao gelo, não ocorrerá recuo (Gonser, 1975). A fixação do sistema a uma grande base, em qualquer das analogias citadas, equivale a um núcleo atômico, em emissão radiativa, no estado de fônion zero, rigidamente preso, na matriz do sólido.

O efeito Mössbauer, ou a absorção gama ressonante sem recuo nuclear, fundamenta a espectroscopia Mössbauer, para acessar-se transições nucleares de átomos fixados na matriz de um sólido.

As razões da tão ampla utilização da espectroscopia Mössbauer em áreas da pesquisa, como em química, física, mineralogia, geologia, arqueologia, biologia e medicina, incluem o fato de a técnica ser definitivamente muito seletiva, em relação ao elemento químico-sonda, e de permitir detectarem-se transições nucleares de energias (Tabela 2) relativamente muito baixas (Alonso & Finn, 1968; De Benedetti, 1960). Obtêm-se, pois, informações locais sobre ligações químicas, estruturas moleculares, distribuição de carga eletrônica em torno dos átomos e de parâmetros nucleares (Oliveira & Guimarães, 2000; Herber, 1961; 1965).

Tabela 2 Energias típicas associadas com os níveis atômicos de energia e as transições Mössbauer

Fenômeno físico	Variação de energia/eV
Emissão/absorção do raio $\gamma$ Mössbauer	$10^3-10^5$
Energias de ligação	1-10
Energia de recuo para o átomo livre	$10^{-4}-10^{-1}$
Largura natural de linha	$10^{-9}-10^{-6}$
Deslocamento isomérico*	$0-10^{-6}$
Desdobramento quadrupolar*	$0-10^{-6}$
Campo magnético hiperfino*	$0-10^{-6}$

\*Parâmetros Mössbauer

#### 4.1.2.1 A absorção e emissão de radiação gama

Uma cascata de desexcitação (ou excitação) dos níveis atômicos, eletrônicos ou nucleares, pode envolver múltiplos estados de energia (Kittel et al., 1973; Abragam, 1964). A possibilidade de se excitar ressonantemente um átomo que se encontra no estado eletrônico fundamental  $E_f$  para um estado excitado  $E_e$ , por radiação de frequência  $\nu_0$ , correspondente à transição óptica entre esses dois estados, é conhecida desde a experiência Robert Williams Wood (Figura 4), em 1904 (Wood, 1902a; 1902b; 1903; 1911).

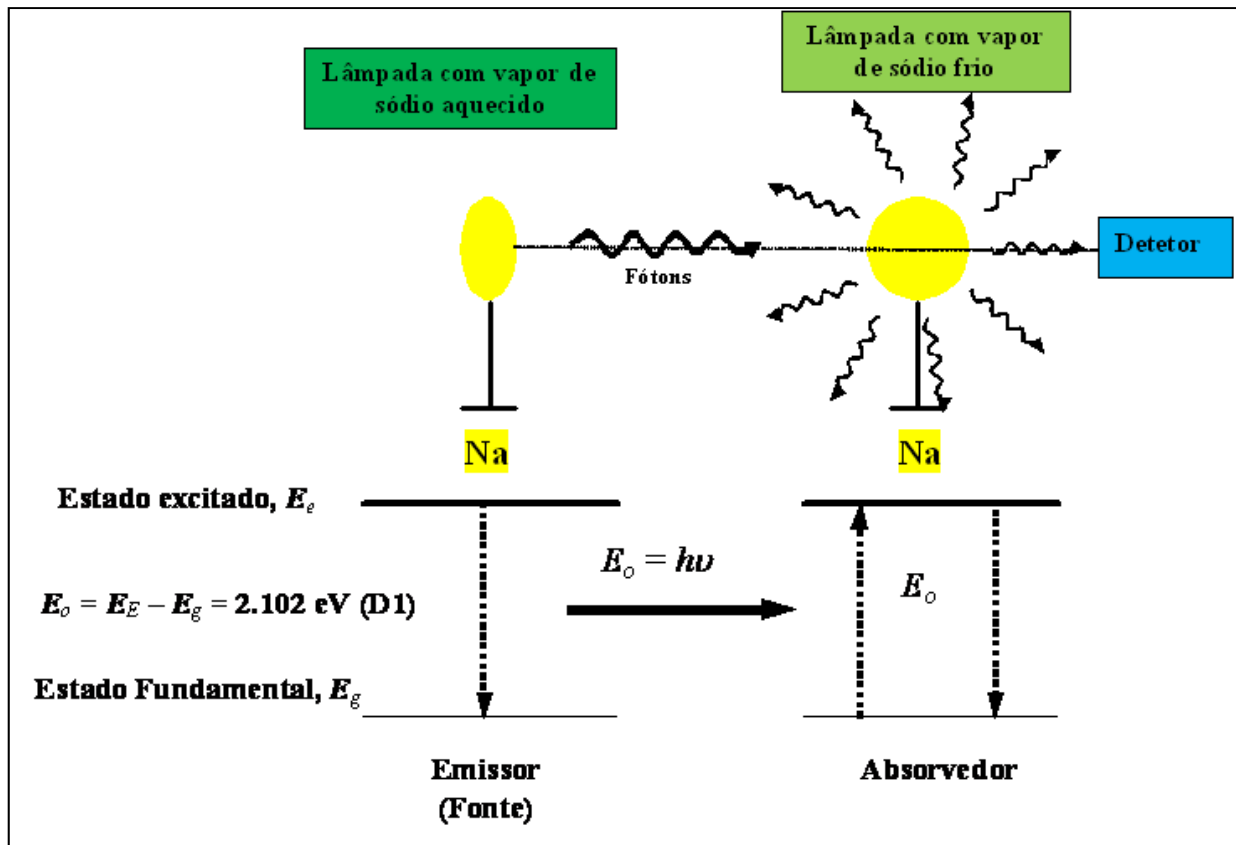


Figura 4 Arranjo experimental de Robert Williams Wood, representando a absorção de luz, correspondente à transição D, em átomos de sódio (adaptado de Fabris et. al., 2009).

Na espectroscopia Mössbauer, segue-se a mesma lógica do esquema experimental de Robert Wood (Figura 5), mas, em vez de transições eletrônicas, lida-se com transições envolvendo radiações nucleares gama, de valores entre níveis de energia substantivamente maiores, em pelo menos três a quatro ordens de grandeza, em relação às transições ópticas.

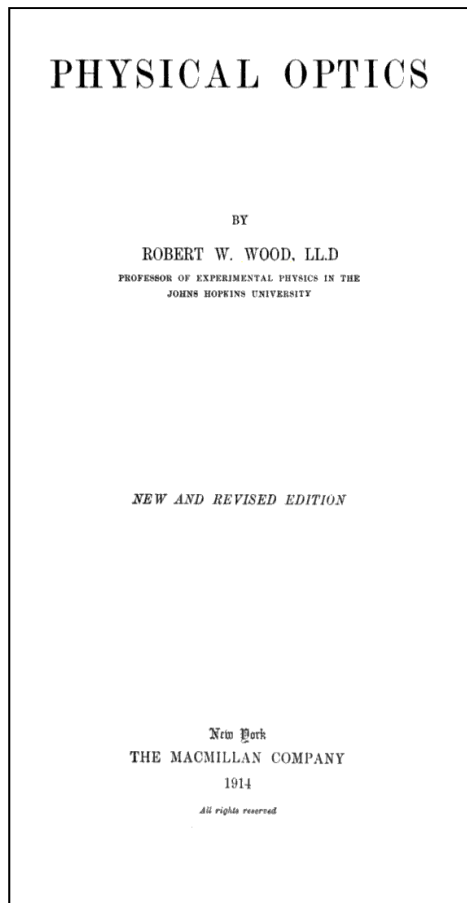


Figura 5 Capa do livro publicado por R. W. Wood, em 1911, que trata da ressonância óptica.

No estado fundamental, um núcleo pode absorver radiação gama se a energia do fóton gama que incide for exatamente igual à diferença de energia entre os estados excitado e fundamental do núcleo. O quantum de energia emitido é igual à diferença entre os dois estados ( $E_0 = E_e - E_f$ ). O estado excitado volta retorna ao fundamental, com emissão de radiação fluorescente (Figura 6).

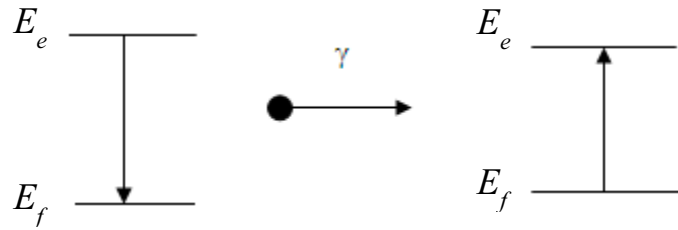


Figura 6 Emissão e absorção do fóton  $\gamma$ , de energia  $E_0$ , em uma transição nuclear.  $E_f$  (estado fundamental);  $E_e$  (estado excitado).

Um núcleo, no estado intermediário de uma desintegração radioativa (Figura 7), pode apresentar vários estados excitados (Kittel et al., 1973). Tais estados são, porém, instáveis, pois o núcleo decai ao estado fundamental, emitindo por emissões de partículas ou por radiação eletromagnética, um fóton (Abragam, 1964).

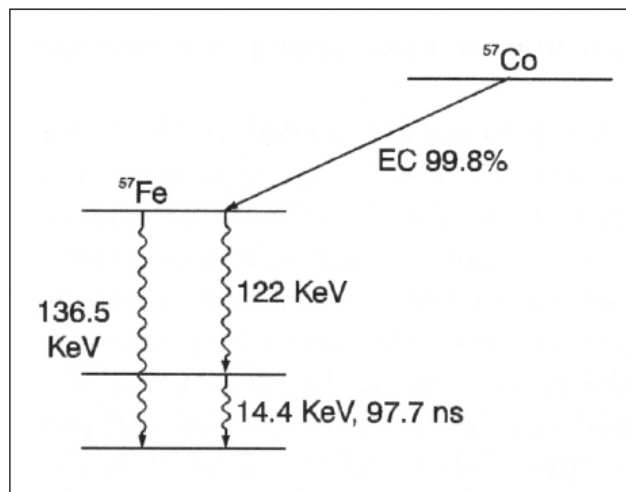


Figura 7 Níveis de energia do núcleo  $^{57}\text{Fe}$ , que segue do decaimento do  $^{57}\text{Co}$ .

#### 4.1.2.2 Condições para ocorrência do efeito Mössbauer

O raio gama emitido do núcleo da fonte radioativa pode ser ressonantemente absorvido por um núcleo da mesma espécie, que, na experiência mais convencional, é a amostra do material que está sendo analisado. Quando o emissor decai por emissão de um fóton, com a energia necessária e suficiente (fração do conjunto de estados nucleares em fônons zero) para excitar o absorvedor, ocorre o que é denominado de absorção ressonante nuclear ou efeito Mössbauer.

A amostra sobre a qual incide a radiação deve conter átomos do mesmo elemento, no estado fundamental, para que o fenômeno possa ser observado.

Para facilitar a detecção, no lugar de fontes de emissão gama (espectro de energia contínua), busca-se incidir os fótons gama, para a absorção, utilizando-se núcleos idênticos aos que absorvem a radiação gama (Vandergrift & Fultz, 1998), pois assim a absorção e a emissão serão mais intensas (Schiff, 1946).

Outra exigência para a amostra absorvedora da radiação gama é que ela tenha pequena espessura para que a quantidade de radiação transmitida seja significativa. Há necessidade para uma escolha acertada da espessura, fazer algumas análises relativas à concentração na amostra dos núcleos absorvedores e emissores, a seção de choque e a fração de emissões livres de recuo.

A radiação para que o efeito Mössbauer ocorra, necessariamente, terá frequência  $\nu_0$  e a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado do processo será expressa pela equação de Planck,  $E_e - E_f = E_0 = \frac{h c_0}{\lambda} = h \nu$ , em que  $h = 6,626\ 075 \times 10^{-34}$  J s (constante de Planck),  $c_0 = 299\ 792\ 458$  m s<sup>-1</sup> (velocidade da luz no vácuo),  $\lambda$  o comprimento de onda e  $\nu$  a frequência de radiação.

#### 4.1.2.3 Desexcitação nuclear

Quando o núcleo absorvedor retorna ao estado fundamental, a energia adquirida quando passa para o estado excitado pode ser perdida através da emissão de um fóton- $\gamma$ , ou através da emissão de um elétron de conversão. A emissão dos elétrons de conversão depende de um coeficiente de conversão  $\alpha$ , que é a razão entre a probabilidade de ocorrer uma transição não radioativa e a probabilidade de uma transição radioativa. O valor de  $\alpha$  aumenta com o aumento do número atômico do átomo emissor, e diminui com o aumento da energia da transição.

Durante a desexcitação do  $^{57}\text{Fe}$  ocorrem também processos subsequentes, tais como a emissão de elétrons de conversão, a emissão gamma, a emissão de raios X, etc (Figura 8). No absorvedor ocorrem ainda eventos não ressonantes, tais como a emissão de fotoelétrons, elétrons Compton e fótons (Gancedo, et. al., 1997). Quando elétrons de conversão são medidos a técnica é denominada CEMS (Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão).

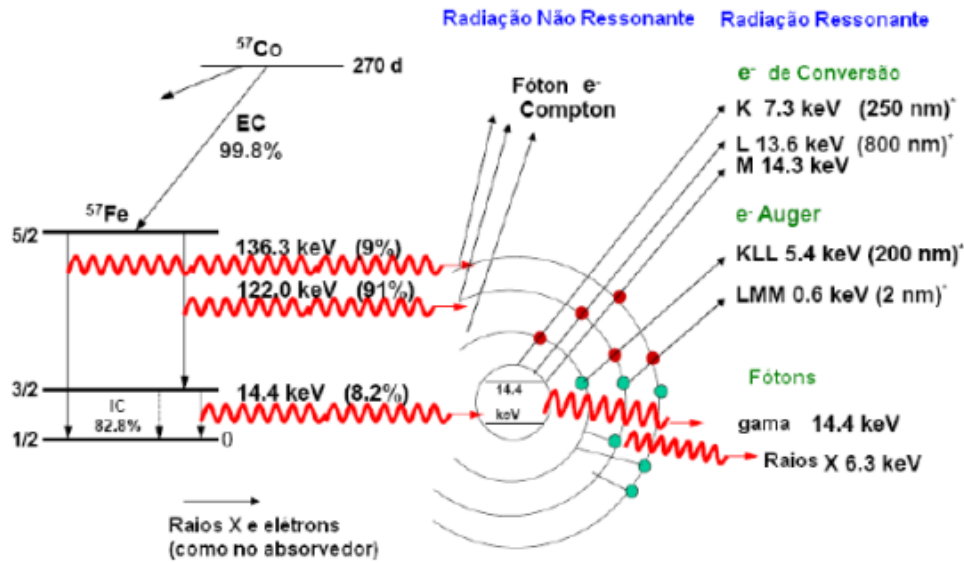


Figura 8 Decaimento de  $^{57}\text{Co}$  para  $^{57}\text{Fe}$  por captura eletrônica pelo núcleo de cobalto. Processos de emissão no absorvedor após a absorção de um fóton- $\gamma$  (radiação ressonante) e outros processos de emissão não ressonantes.

O detector usado no espectrômetro CEMS permite tanto a detecção (integral) de todos os elétrons de conversão interna, quantos os raios X gerados no processo de conversão interna, possibilitando a análise de camadas mais profundas. Como os elétrons de conversão se atenuam rapidamente na própria amostra, somente os elétrons produzidos nas regiões próximas a superfície do sólido conseguem escapar. Por isso a técnica CEMS pode ser utilizada em amostra onde se deseja analisar apenas uma fina camada (Tricker, et. al., 1979) da superfície (até 100 nm) enquanto a técnica de espectroscopia de raios X de conversão (CXMS) fornece informação de regiões um pouco mais internas (até 10  $\mu\text{m}$ ) (Gancedo, et. al., 1997).

#### 4.1.2.4 Energia de recuo

A energia do fóton gama emitido numa transição do estado de maior energia para o de menor,  $E_\gamma$ , difere de  $E_0$ , pois o núcleo sofrerá recuo ao emitir esse fóton (Figura 9). Uma quantidade de movimento igual e de sentido oposto, que acompanha a emissão, é transferida ao núcleo; a conservação requer que o *momentum* do fóton gama tenha a mesma magnitude, mas com sinal oposto, ao *momentum* do núcleo,  $-\vec{p}_N = \vec{p}_\gamma$ . A energia de recuo nuclear, em razão da conservação do *momentum*, resulta em que o fóton não tem mais energia suficiente para excitar o núcleo absorvedor: sai da condição de ressonância.

A quantidade de movimento do fóton é expressa pela Equação 1

$$\vec{p} = m \vec{v} = \frac{E_\gamma}{c_0} \quad \text{Equação 1}$$

Pelas leis da conservação da energia para emissão pode-se representar por agora de forma geral a energia  $E_0$  como sendo (omite-se, por simplificação, a notação vetorial)

$$E_0 = E_\gamma + E_R \quad \text{Equação 2}$$

$$E_R = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{E_\gamma^2}{2 m c_0^2} \quad \text{Equação 3}$$

$$E_\gamma = E_0 - \frac{E_\gamma^2}{2 m c_0^2} \quad \text{Equação 4}$$

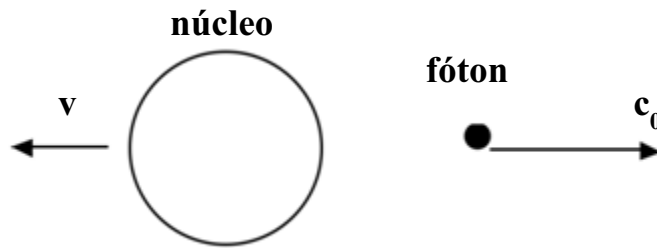


Figura 9 Emissão de um fóton pelo núcleo. Uma fração da energia do fóton é transferida para o núcleo.

Considerando a energia de recuo pequena em relação à  $E_0$ ; sendo,  $E_\gamma < E_0$ ,  $E_R \ll E_\gamma$  e, por causa da grande massa do núcleo, pode-se escrever, em aproximação não relativística,

$$E_R \approx \frac{E_0^2}{2 m c_0^2}.$$

Mais simplificadaamente,

$$E_R/\text{eV} = 5,368 \times 10^{-10} \times \frac{(E_0/\text{eV})^2}{M/\text{g mol}^{-1}}.$$



A seguir, são fornecidos alguns valores de energia envolvida no recuo durante emissão de radiação.

(i) Raia amarela do sódio; transição eletrônica D1 ( $3^2S_{\frac{1}{2}} \rightarrow 3^2P_{\frac{1}{2}}$ ;  $\lambda = 589,757 \text{ nm}$ )

$$E_0 = 2,102 \text{ eV} \quad M = 22,9898 \text{ g mol}^{-1} \quad E_R = 1,03 \times 10^{-10} \text{ eV}.$$

(i)  $^{57}\text{Fe}$  (transição nuclear,  $-3/2 \rightarrow -1/2$ )

$$E_0 = 14,4129 \times 10^3 \text{ eV} \quad M = 56,935 \text{ g mol}^{-1} \quad E_R = 1,96 \times 10^{-3} \text{ eV}.$$

(ii)  $^{119}\text{Sn}$  (transição nuclear,  $+3/2 \rightarrow +1/2$ )

$$E_0 = 23,8 \times 10^3 \text{ eV} \quad M = 118,903 \text{ g mol}^{-1} \quad E_R = 2,56 \times 10^{-3} \text{ eV}.$$

### 4.1.3 Parâmetros hiperfinos Mössbauer

Como visto anteriormente a energia do raio- $\gamma$  tem largura de linha extremamente estreita, sendo possível observar e resolver pequenas influências sobre esta energia. Os campos elétricos ou magnéticos em torno do núcleo, gerados pelos elétrons do próprio átomo ou de outros átomos influem no núcleo e provocam pequenas alterações nos níveis energéticos do núcleo. Estas alterações são chamadas de interações hiperfinas, envolvem multipolos magnéticos e elétricos nucleares. Momentos de multipolo interagem com campos elétricos e magnéticos, quer gerado dentro da matéria condensada, quer por fontes externas, dando origem ao espectro hiperfino. Em ordem de importância, as interações do tipo dipolar magnética e monopolar e quadrupolar elétrica são dominantes, sendo assim as únicas normalmente usadas na interpretação do espectro hiperfino (Oliveira & Guimarães, 2000). As interações hiperfinas podem promover deslocamento ou desdobramento dos níveis de energia do núcleo atômico.

As três principais interações hiperfinas são:

### 4.1.3.1 Interação Elétrica Monopolar

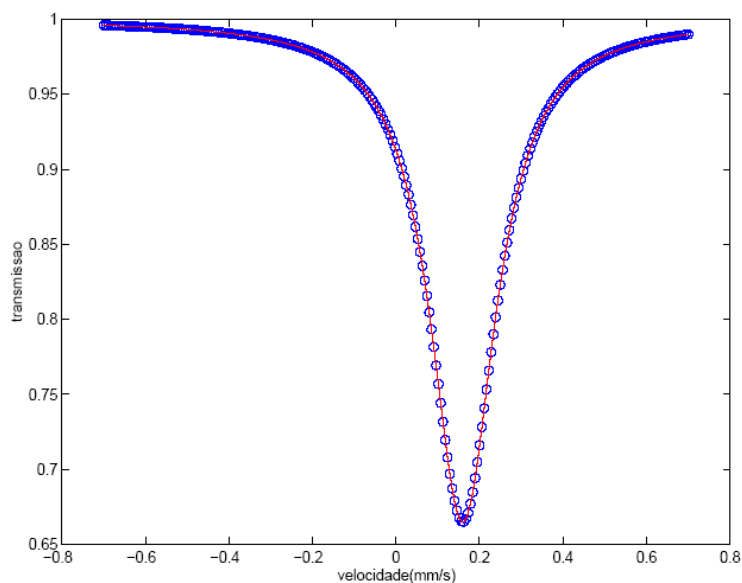


Figura 10. Figura de um espectro Mössbauer, onde está presente somente a interação monopolar elétrica.

Esta interação é responsável pelo aparecimento do deslocamento isomérico ( $\delta$ ). São as interações entre os elétrons s com o núcleo. Ocorre o deslocamento do espectro de acordo com a concentração de energia eletrônica no núcleo (Figura 10 e Figura 13). Como a densidade de elétrons s no núcleo depende do estado de oxidação e da covalência das ligações, pode-se obter estas propriedades a partir do deslocamento isomérico ( $\delta$ ) (May, 1971).

### 4.1.3.2 Interação Elétrica Quadrupolar

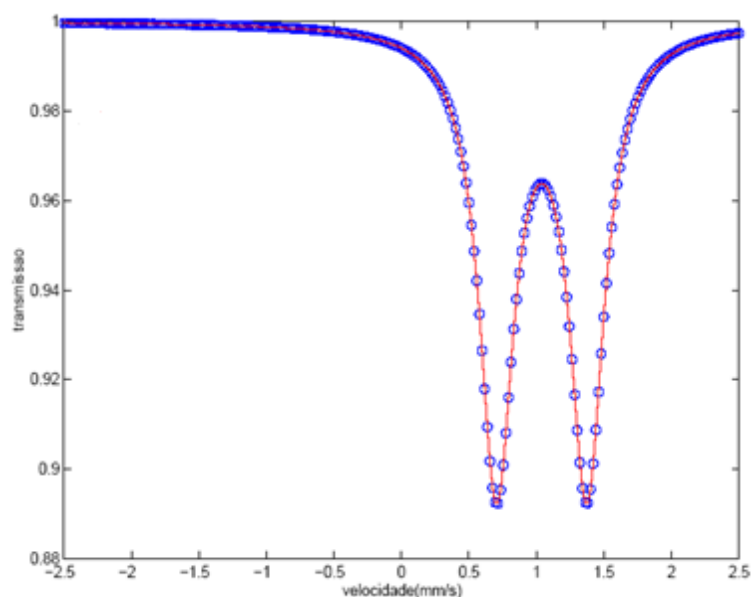


Figura 11. Figura típica de um espectro onde está presente da interação elétrica monopolar e quadrupolar.

É responsável pelo desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) ou deslocamento quadrupolar ( $\varepsilon$ ) quando ocorre simultaneamente com interações magnéticas. São as interações das cargas nucleares com o gradiente de campo externo, criada pela distribuição das cargas em torno do núcleo. O gradiente de campo elétrico pode ser devido às contribuições dos elétrons de valência do átomo considerado ( $^{57}\text{Fe}$ , por exemplo), das cargas elétricas dos ligantes na rede ou ainda dos elétrons de condução. Essas interações provocam então o desdobramento da linha de ressonância do  $^{57}\text{Fe}$  gerando um espectro de duas linhas (Figura 11 e Figura 13). A distância entre as duas linhas corresponde ao desdobramento quadrupolar que fornece informações sobre a simetria do sítio ocupado pelo átomo absorvedor, populações de elétrons nos orbitais p e d, semicondução e defeitos em sólidos de modo em geral (Janot, 1972).

### 4.1.3.3 Interação Magnética

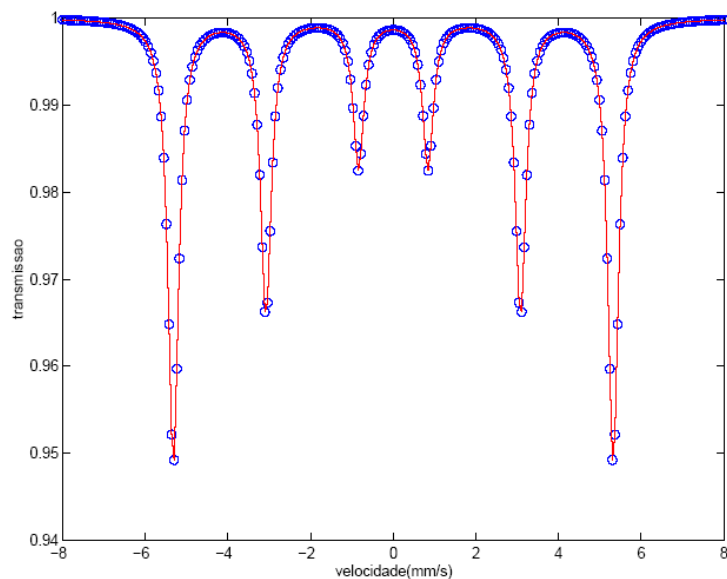


Figura 12. Sexteto com a presença de interações elétricas e magnéticas.

São as interações do núcleo do átomo absorvedor com o campo magnético externo. No caso do  $^{57}\text{Fe}$ , o estado excitado nuclear  $L=3/2$  desdobra em quatro níveis  $mL = \pm 3/2$  e  $\pm 1/2$  e o estado fundamental em dois níveis  $mL = \pm 1/2$ . Como são seis as transições permitidas existentes entre os estados excitado e fundamental, o espectro de uma amostra magnética possui seis linhas. Essa interação é responsável pelo aparecimento do desdobramento magnético cuja magnitude é proporcional ao campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ) experimentado pelo núcleo (Figura 12 e Figura 13). Esse campo pode ter origem na própria esfera eletrônica atômica ou ser externamente aplicado na amostra (Malmfors et. al., 1952).

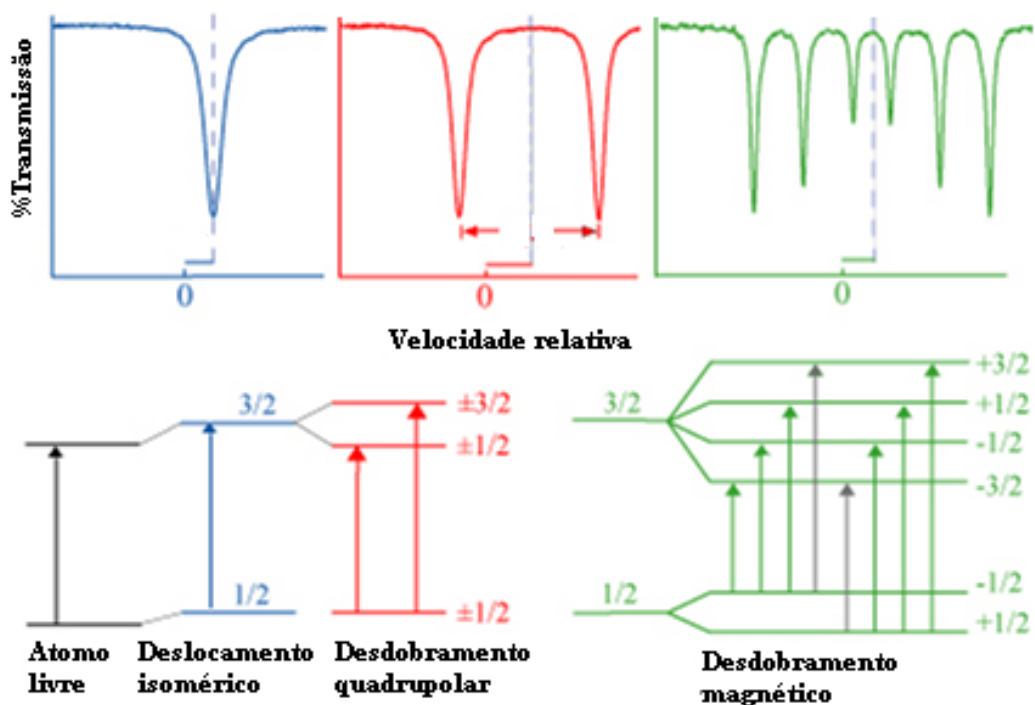


Figura 13. Esquema das interações hiperfinas em espectroscopia Mössbauer. Deslocamento isomérico ( $\delta$ ), desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ), campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ).

## 4.2 Minerais de ferro

As exportações brasileiras de bens primários de ferro em 2010 atingiram 311 milhões de toneladas (Figura 14), com um valor de US\$ 29 bilhões. Isso representa um aumento de 17% em quantidade e de 119 % no valor das exportações, em comparação com 2009. No período 1960 - 2000 houve mudança no cenário da geografia mundial do comércio de minério de Ferro. Até 1970, os países europeus eram os grandes produtores e se transformaram em importadores. Os centros de produção passaram a ser Brasil, Austrália e Índia. A França, por exemplo, era o principal exportador em 1960; em 2000 passou à condição de importador de quase 20 Mt/ano<sup>1</sup> (IBRAM, 2011).

<sup>1</sup> Mt: Megatonelada ( $1 \times 10^7$  toneladas)

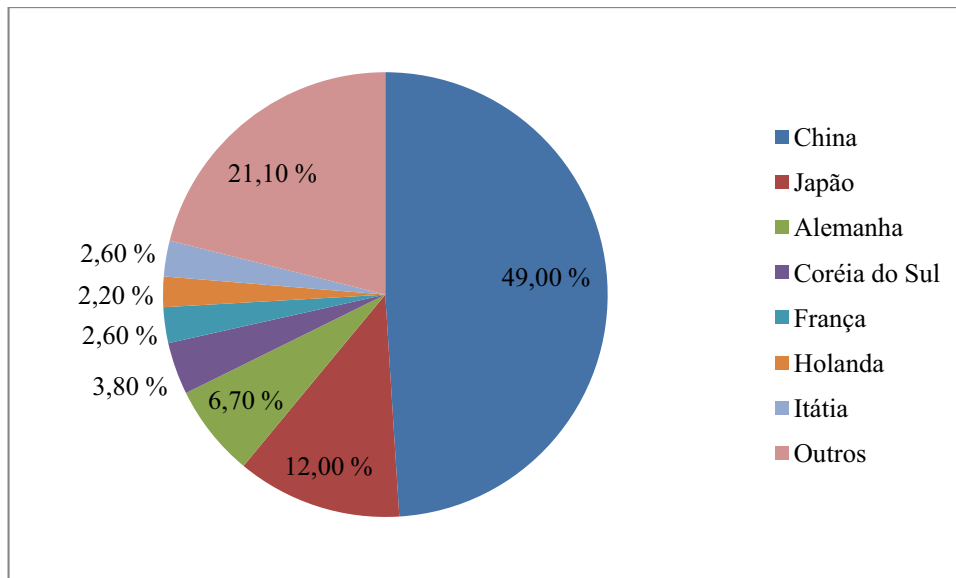


Figura 14. Principais países importadores de ferro do Brasil no ano de 2010.

Na natureza, o ferro ocorre principalmente em compostos como: hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (Figura 15), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), limonita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e pirita ( $\text{FeS}_2$ ), sendo a hematita o seu principal mineral.

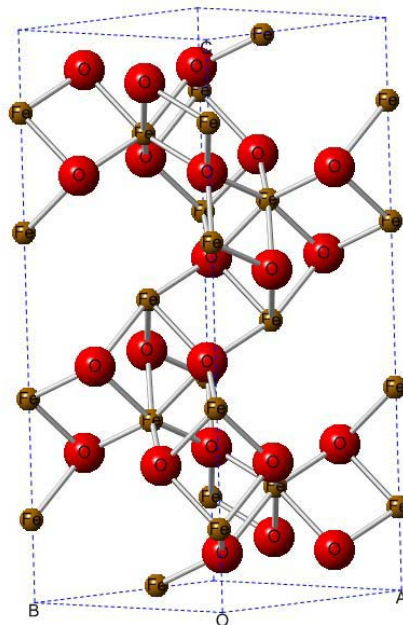


Figura 15. Representação cristalográfico-estrutural da hematita (O: esfera vermelha, Fe: esfera marrom).

#### 4.2.1.1 Siderita

Siderita ( $\text{FeCO}_3$ , densidade de  $3,960 \text{ g/cm}^3$ ) é um mineral acastanhado translúcido cristalizando em uma rede (romboédrica) hexagonal como a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). Mn e Mg podem substituir o Fe, formando a siderita uma série isomórfica com a rodocrosita ( $\text{MnCO}_3$ ) e magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ) (Frederichs et al, 2003). O cálcio também pode estar presentes em pequenas quantidades. A Siderita é antiferromagnética com uma temperatura de Néel ( $T_N$ ) em torno de 38 K (Jacobs, 1963). A siderita antiferromagnética transforma-se gradualmente em ferromagnética quando exposta a um forte campo magnético de 12-14 T.

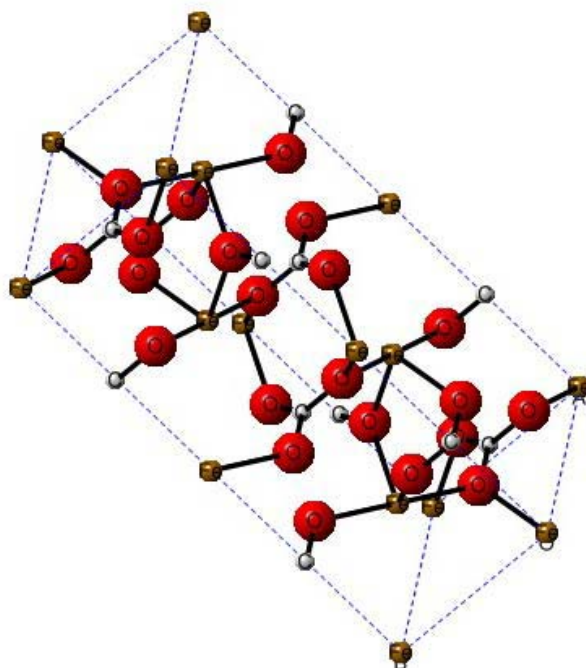


Figura 16. Representação cristalográfico-estrutural da siderita (O: vermelho, Fe: marrom, C: branco).

#### 4.2.1.2 Goethita

A goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) é um mineral do sistema ortorrômbico, classe bipiramidal. Seus cristais apresentam hábito acicular e também agregados maciços, estalactítico e agregados fibrosos radiais. Possui um íon  $\text{Fe}^{3+}$  com coordenação octaédrica de configuração eletrônica spin alto, que é estruturalmente constituída por octaedros ligados pelas arestas, formando longas fitas com larguras de dois octaedros, separados por duplas vacâncias, que se estendem ao longo do plano (001) (Cornell & Schwertmann, 2003). A goethita comumente ocorre, sob condições de oxidação, como um produto de intemperismo de minerais portadores de ferro, tais como siderita, magnetita, pirita e outros (Cornell & Schwetmann, 2003). Forma-se, também, como um precipitado direto, inorgânico ou biogênico, existente na

água, sendo amplamente disseminado como depósito em pântanos e fontes. Encontram-se grandes quantidades de goethita como mantos lateríticos residuais, resultantes da intemperização de serpentinas (asbesto) (Coey et. al., 1995) Os depósitos de goethita são também encontrados com calcários portadores de ferro. O conteúdo de ferro do calcário pode ser gradualmente dissolvido por águas circulantes e, sob condições favoráveis, vir a substituir o carbonato de cálcio da rocha, como goethita (Cornell & Schwertmann, 2003).

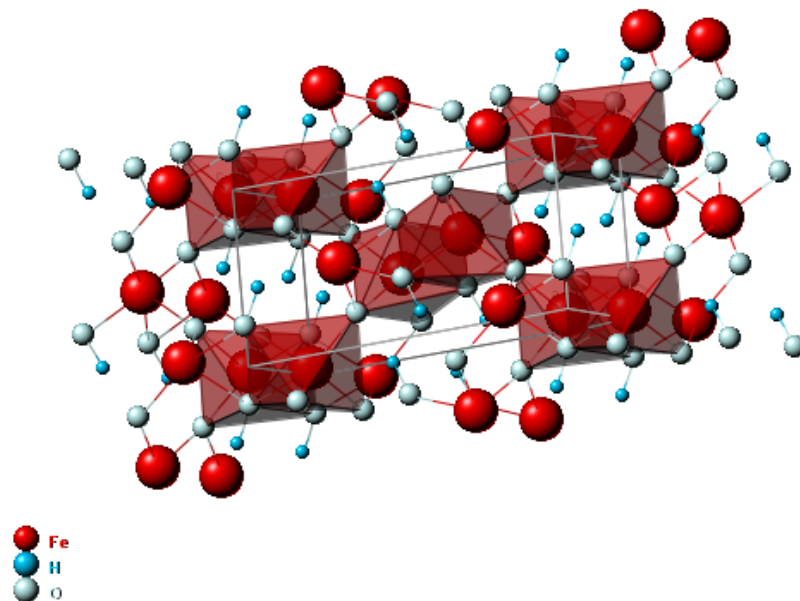


Figura 17. Representação cristalográfico-estrutural da goethita.

#### 4.2.1.3 Magnetita

A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é um mineral primário de forte caráter magnético, com magnetização de saturação  $92\text{-}100 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ . O mineral participa como acessório em misturas mineralógicas de rochas ígneas e metamórficas, sendo mais comum nas rochas máficas basálticas, onde tem origem litogênica, sendo um material bastante resistente ao intemperismo.

O mineral tem ferro nos estados de oxidação  $2+$  e  $3+$  e sistema de cristalização cúbico, com parâmetros de rede mais encontrados na literatura,  $a = b = c = 8,396 \text{ \AA}$  (Cornell & Schwertmann, 2003).

A magnetita possui a estrutura de espinélio invertido (Figura 18) onde os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e metade dos  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam os sítios octaédricos (sítio B), enquanto os  $\text{Fe}^{3+}$  restantes ocupam os sítios tetraédricos (sítios A).



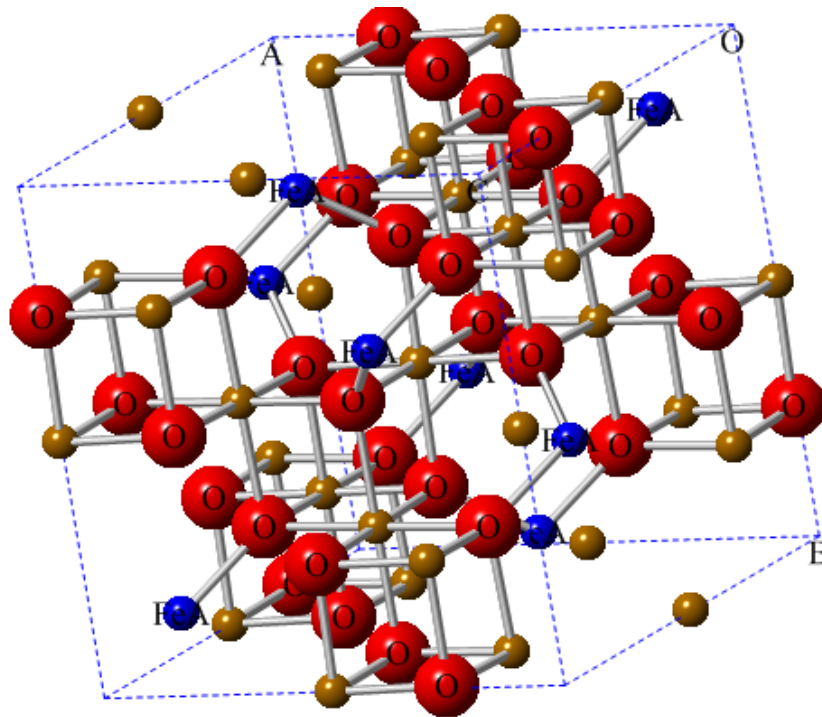


Figura 18. Representação cristalográfico-estrutural da magnetita, com  $\text{Fe}^{3+}$  ocupando os sítios tetraédricos e o  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  ocupando os sítios octaédricos (O: vermelho, FeA: azul, FeB: marrom).

A distribuição de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  no sítio B permite a ocorrência de saltos eletrônicos à temperatura do ambiente, pois o fenômeno envolve baixa energia de ativação algo em torno de  $10^{-2}$  eV. Devido aos saltos eletrônicos entre os cátions  $2+$  e  $3+$  a magnetita tem uma boa condutividade elétrica à temperatura do ambiente mas se torna um isolante térmico em torno de 120 K durante a denominada transição de Verwey (Verwey et. al., 1947).

O salto eletrônico entre os dois íons de ferro do sítio B, do cátion divalente para o cátion trivalente com configurações eletrônicas  $3d^6$  e  $3d^5$  respectivamente e o pequeno tempo envolvido, que é menor que  $10^{-8}$  s, levando também em consideração a paridade entre o número de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , leva o ferro do sítio B a ser tratado como um cátion com número de oxidação médio  $2,5+$ .

#### 4.2.1.4 Maghemita

A maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) pode ser obtida da oxidação direta da magnetita, ou ainda da desidratação da lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) ou da goethita (Cornell & Schwertmann, 2003). Tem também elevada magnetização de saturação em torno de  $78 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ . Sua composição química é idêntica a da hematita, mas sua estrutura é igual a da magnetita. Enquanto na magnetita que tem estrutura de espinélio invertido, ocorrem 24 átomos de ferro (16 como

Fe<sup>3+</sup> e 8 como Fe<sup>2+</sup>) por 32 átomos de oxigênio, por unidade de célula, na maghemita ocorrem 21,33 átomos de ferro, todos como Fe<sup>3+</sup>, por 32 átomos de oxigênio, por unidade de célula.

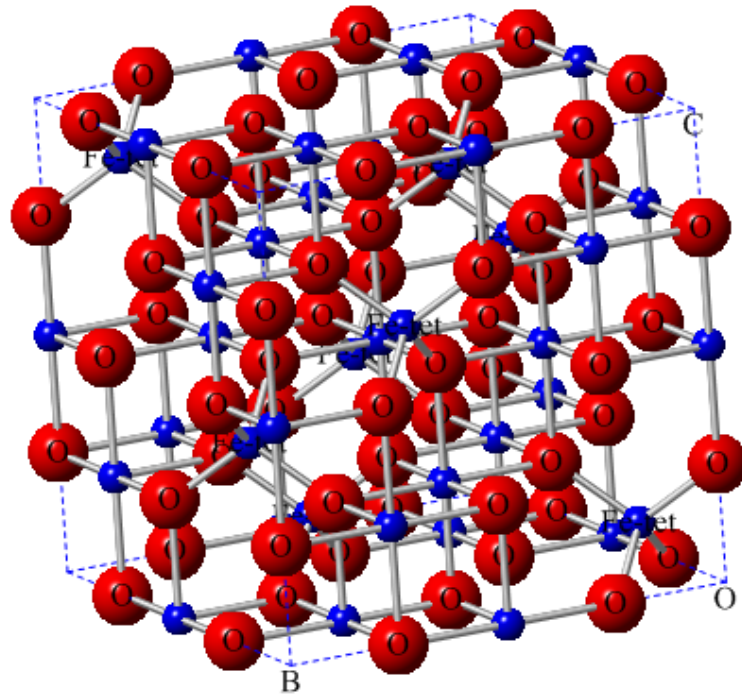


Figura 19. Representação cristalográfico-estrutural da maghemita, com Fe<sup>3+</sup> ocupando os sítios tetraédricos e octaédricos (O: oxigênio, Fe: azul).

Os momentos de cada um dos sítios (Fe<sup>3+</sup> no octaédrico e tetraédrico) são paralelamente ordenados e entre eles esses momentos são antiparalelos. Assim o acoplamento entre os momentos dos íons Fe<sup>3+</sup> do sítio octaédrico, com os íons Fe<sup>3+</sup> do sítio tetraédrico, leva a um momento magnético líquido (3,33  $\mu_B$ )

### 4.3 Minerais de manganês

O Brasil é o segundo maior produtor de minério de manganês do mundo, com 2,6 milhões de toneladas de concentrado em 2010. Esse número representa 20% da produção mundial que era de 13 milhões de toneladas. A China é a maior produtora desse minério com 22% do total produzido (IBRAM, 2011).

As reservas de Manganês do Brasil são de 235 milhões de toneladas de minério. O Estado de Minas Gerais é onde se localizam as maiores reservas, com 87% do total, seguido pelo Mato Grosso do Sul, com 6,5%, Pará, com 4,3% e outros estados com, 2,2%.

A exportação de Manganês em 2010 atingiu 2,3 milhões de toneladas, o que representa um aumento de 43% em relação ao ano anterior, quando foram exportadas 1,6

milhão de toneladas. A quantidade importada em 2010 foi de apenas 8 mil toneladas. O país é superavitário na balança comercial de manganês. Em 2010, o valor do saldo (exportações - importações) foi de US\$ 352 milhões (IBRAM, 2011).

O manganês tem desempenhado papel fundamental no desenvolvimento dos diversos processos de produção do aço, pois é o quarto metal mais utilizado do mundo, depois do ferro, alumínio e cobre e está presente em nosso dia a dia, como no aço utilizado em carros e na construção civil. Por isso, cerca de 90% de todo manganês consumido anualmente vai para siderúrgicas como elemento de liga. Na escala de utilização do minério de manganês, o mercado de pilhas aparece em segundo lugar como o mais importante em termos de consumo. Existe também outro mercado pouco conhecido deste minério que é o de algumas vitaminas, pois o manganês é essencial para várias formas de vida, inclusive para o ser humano, que precisa consumir de 1 a 5 mg por dia deste mineral (IBRAM, 2011).

Sua principal aplicação é na fabricação de ligas metálicas no qual é um agente removedor de enxofre e oxigênio e outros usos de seus principais compostos incluem o dióxido de manganês na confecção de pilhas secas e o permanganato de potássio em laboratório como agente oxidante em várias reações químicas.

O estado de oxidação do manganês pode variar de 3- a 7+, mas seu estado de oxidação mais estável é 2+. É o 12º elemento mais abundante da crosta terrestre e seus principais minérios são a pirolusita ( $MnO_2$ ) e rodocrosita.

#### 4.3.1.1 Rodocrosita

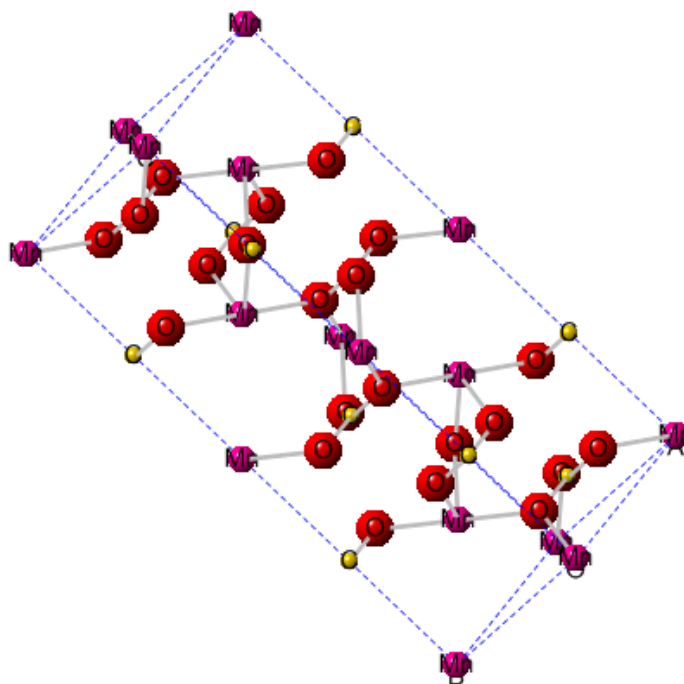


Figura 20. Representação cristalográfico-estrutural da rodocrosita

Rodocrosita ( $\text{MnCO}_3$ , densidade de  $3,690 \text{ g/cm}^3$ ); é um mineral rosa variando de transparente a translúcido com simetria hexagonal (Figura 20) como a siderita. O cálcio pode substituir o Mn gerando uma solução sólida com a calcita. O Mg e o Zn também podem substituir o Mn (Frederichs et al, 2003). A rodocrosita é antiferromagnética declinada com  $T_N = 32 \text{ K}$  (Borovik-Romanov, 1959). Rodocrosita é comumente formada como resultado da diagênese em rápida acumulação, sedimentos orgânicos com pequenos tamanhos de grãos, onde o  $\text{CO}_2$  é fornecido por oxidação da matéria orgânica. Como consequência a presença de rodocrosita em um geossistema é um forte indicador da ocorrência de diagênese (Kosterov et al., 2006).

#### 4.3.1.2 Espessartita

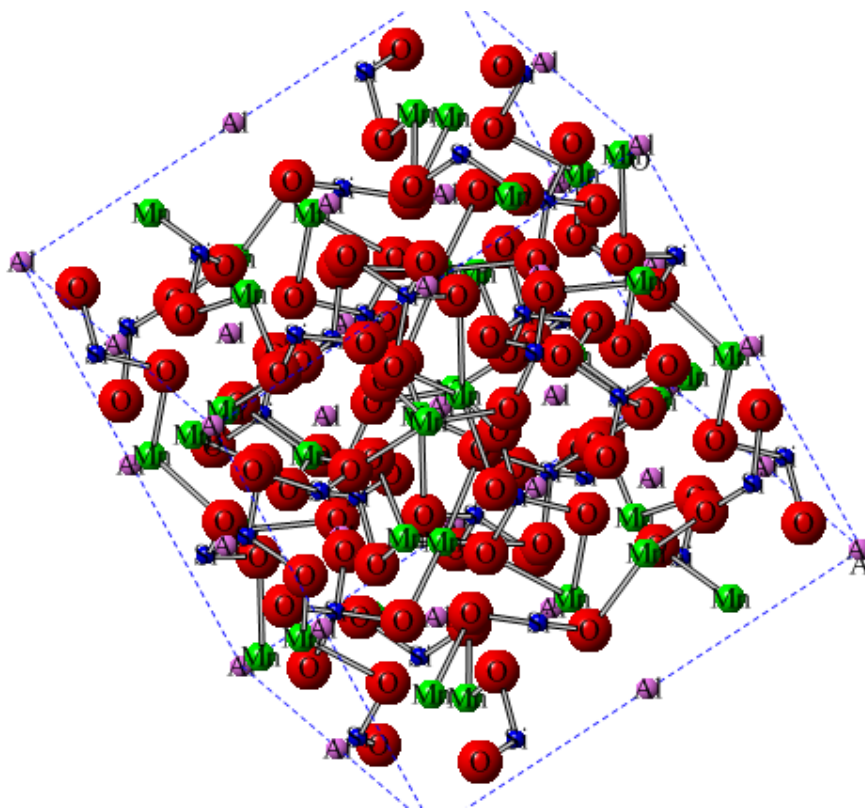


Figura 21. Representação cristalográfico-estrutural da espessartita.



Figura 22. Imagem de uma espessartita típica (banco de dados do museu Heinz Ebert).

A espessartita tem fórmula química  $Mn_3Al_2(Si_3O_{12})$  (Figura 21). É um mineral do grupo das granadas. É um silicato de alumínio e manganês. Ocorre em rochas metamórficas onde há a presença de manganês, como as derivadas de rochas básicas e ultrabásicas. Ocorre também em pegmatitos<sup>2</sup> e rochas ígneas. Seu nome deriva da localidade de Spessart, na Alemanha. Tem brilho vítreo, graxo com clivagem imperfeita ou mesmo ausente. Sua

---

<sup>2</sup> Rocha ígnea de grão grosseiro em o que o tamanho dos grãos é igual ou maior que 20 mm.

coloração mais comum é marrom avermelhada ou marrom amarelada (Figura 22). Tem clivagem imperfeita com fratura subconchoidal, densidade 4,19 g/cm<sup>3</sup> e quando em rochas possui hábito dodecaédrico bem formado. É utilizada principalmente como gema e abrasivos (Vandenberghe, 1990).

#### 4.3.1.3 Rodonita

A rodonita é um silicato de manganês com ferro, magnésio e cálcio triclinico, cristalino e cor-de-rosa com fórmula ideal (Mn<sup>2+</sup>,Fe<sup>2+</sup>,Mg,Ca)SiO<sub>3</sub> (Dickson, 1975). Na rodonita pode ser encontrado o íon Mn<sup>2+</sup> ocupando cinco sítios, sendo três hexacoordenados, um tetracoordenado e um terceiro octacoordenado (Griffen, 2007).

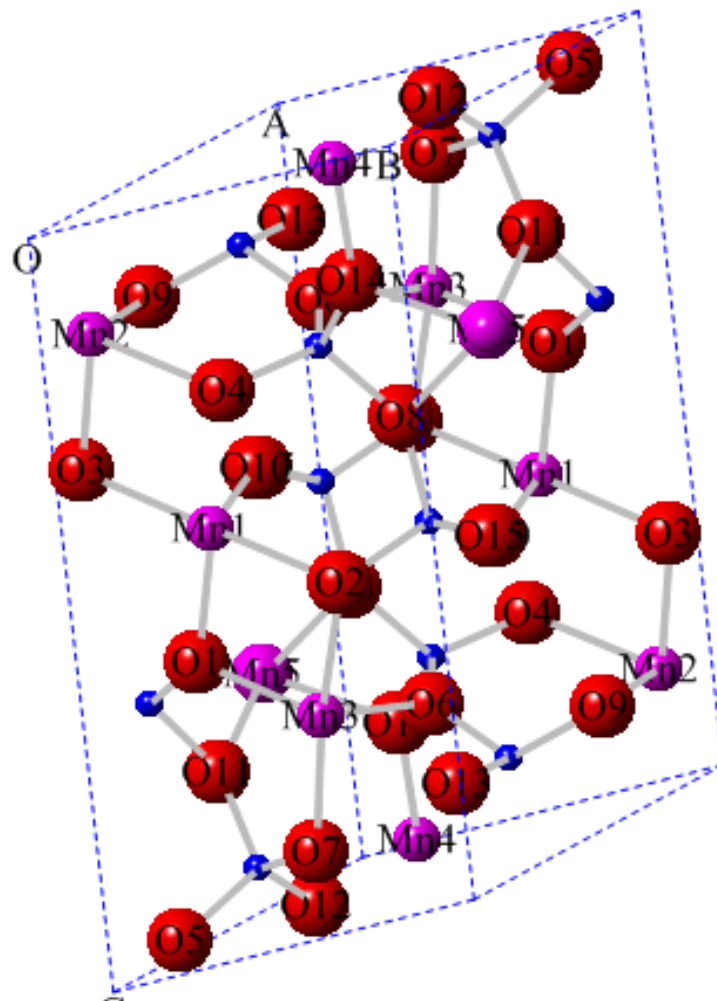


Figura 23. Representação cristalográfico-estrutural da rodonita (O: vermelho, Mn: rosa, Si: azul).

## **5 Objetivos**

## 5.1 Objetivo geral

Buscou-se a análise da estrutura espectral observada por espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$ , especificamente aplicáveis a minerais ferruginosos naturais, associados a minérios de manganês da mineração Morro da Mina, em Conselheiro Lafaiete e a óxidos ferro naturais presentes em filitos hematíticos coletados nas cidades de Datas e Diamantina. Todas as Três cidades estão localizadas no estado de Minas Gerais. Foi dado também um enfoque teórico sobre as interações hiperfinas, principalmente em relação ao processo de emissão e absorção da radiação gama na espectroscopia Mössbauer.

## 5.2 Objetivos específicos

Buscou-se a:

- (i) Descrição teórica sobre perfil da linha de ressonância da radiação gama no fenômeno Mössbauer.
- (ii) Caracterização químico-estrutural dos minerais ferruginosos presentes em minério de manganês, por espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$ , difração de raios X, espectroscopia de energia dispersiva, fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura, magnetização de saturação e tratamento químico seletivo; ainda não descrito na literatura com o suporte de todas as técnicas citadas.
- (iii) Descrição das transformações químicas dos minérios de manganês da Mineração Morro da Mina, sustentado nos dados acumulados e na literatura sobre o assunto.
- (iv) Caracterização químico-estrutural de óxidos de ferro, por espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$ , difração de raios X (com refinamento estrutural rietveld), espectroscopia de energia dispersiva, fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura, magnetização (histerese magnética e susceptibilidade magnética) e tratamento químico seletivo; ainda não descrito na literatura com o suporte de todas as técnicas citadas.



## **6 Máxima absorção ressonante em espectroscopia Mössbauer**

## 6.1 O fenômeno físico da ressonância

Conceitualmente abordado sob diversas formas no ensino de Física elementar, o fenômeno de ressonância tem analogias clássicas mais frequentes em eletricidade, em acústica ou em mecânica (Chiquito & Ramos, 2005). Mas a ressonância está ainda relacionada a muitos outros fenômenos cotidianos, como a variação de cores na natureza, o funcionamento de controles remotos e a altura das ondas do mar.

Em eletricidade, constam as conhecidas experiências de Nikola Tesla (1856 - 1943), no desenvolvimento do transformador de ressonância (bobina Tesla), que consiste de um circuito oscilador primário, com um capacitor de alta tensão e um indutor de alta tensão (Chiquito & Lanciotti, 2000). Na medida em que a corrente em alta tensão e alta frequência oscila no indutor primário das bobinas Tesla, o campo eletromagnético resultante envolve a bobina de alta tensão secundária e gera uma corrente elétrica em alta frequência e alta tensão, na bobina secundária. Uma série de vídeos educacionais de livre acesso público, disponíveis na internet, oferecem demonstrações prático-didáticas de experiências com construção e testes de funcionamento da bobina de Tesla.

A ressonância sonora é mais frequentemente demonstrada com um diapasão, um dispositivo muito usado na afinação de instrumentos musicais. Há por exemplo descrição geral da física do violino onde se analisa os conceitos que lhes dão sustentação física, sendo a ressonância acústica da caixa do violino discutida fazendo-se um paralelo entre osciladores, mecânico, elétrico e acústico (Donoso & Tannús, 2008). Também de forma simples já se utilizou também corda de contrabaixo com propósito semelhante (Gomes & Lüdke, 2011).

O fenômeno de ressonância mecânica pode ser analisado como a experiência com um pêndulo (Brito, 1979) de massa  $m$ , em que o impulso oscilatório tem de estar em fase e na mesma frequência dos movimentos harmônicos lineares, de impulsão à oscilação do sistema ( $\omega$ ), para que a energia seja transferida. A *quantidade* de oscilação seria dada pela força  $F$  multiplicada por um fator  $\rho$ ;  $\gamma$  é um fator de amortecimento, que é expressa pela largura de linha de ressonância (Figura 24) (Feynman et al., 1963).

$$\rho^2 = \frac{1}{m^2 \left[ (\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2 \omega^2 \right]} \quad \text{Equação 5}$$

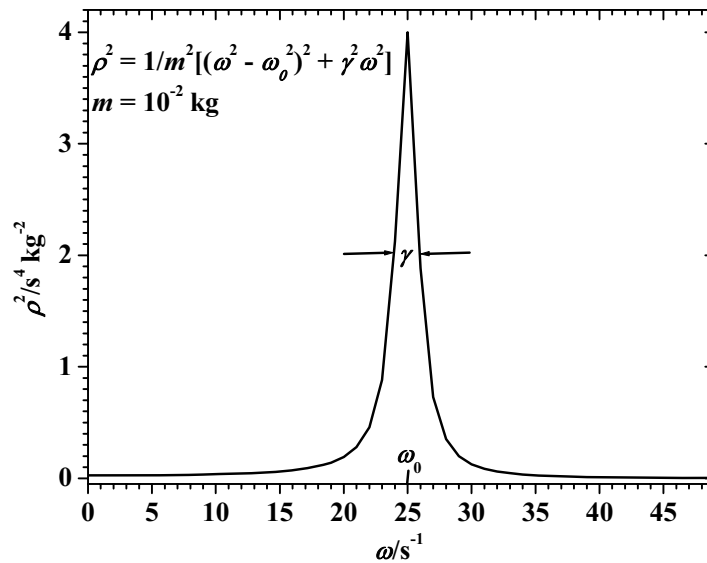


Figura 24 Curva lorentziana do fator de ampliação ( $\rho^2$ ), em relação à frequência  $\omega$ , de oscilação do sistema.

Um dos exemplos clássicos análogos, dos comumente usados na ilustração do princípio físico do fenômeno da ressonância mecânica, é o sistema pendular simples, cotidiano, de criança em um balanço de parque de diversão. O arranjo consiste de uma corda fixada em um suporte alto e um assento. Para balançar em amplitude maior e alcançar mais altura, em relação ao solo, uma criança deve auto-impulsionar o movimento em determinado ritmo, em sincronia com o movimento de oscilação do balanço. Dependendo do comprimento da corda de sustentação, a frequência harmônica do movimento de impulsão condiciona a transferência de trabalho produzido pelo peso do corpo (massa do corpo sob o campo gravitacional) da criança, ao balanço. De um agente externo, uma pessoa pode também transferir harmonicamente trabalho muscular (Figura 25), na frequência e na fase de oscilação do balanço, para alcançar a amplitude máxima. É a condição de ressonância. Se houver diferença de frequência ou de fase ou as das duas condições, simultaneamente, na impulsão (pelo agente externo), em relação ao sistema (balanço), o trabalho transferido é menor e a energia alcançada pelo sistema diminui; no limite, a amplitude é menor e o movimento pendular pode mesmo parar, por cessar completamente a transferência ressonante de trabalho mecânico.

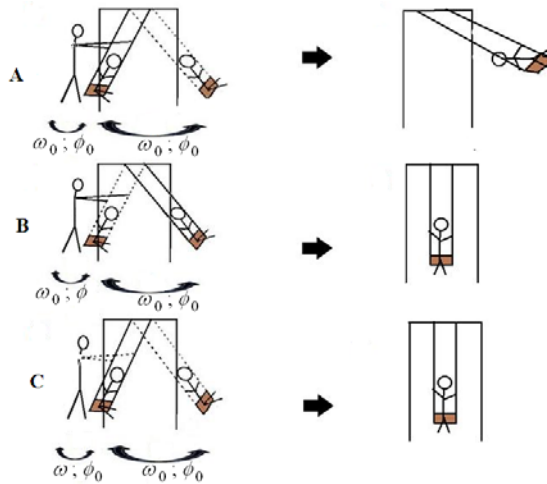


Figura 25. Ilustração por representação da ressonância em um sistema mecânico. (A) Transferência de trabalho nas mesmas frequência e fase entre o elemento impulsionador ( $\omega_0 ; \phi_0$ ) e o oscilador (balanço;  $\omega_0 ; \phi_0$ ), que atinge sua amplitude máxima ( $\rho^2$ ; conforme Equação 5 e Figura 24), com o sistema em ressonância máxima; (B) oscilação na mesma frequência (balanço;  $\omega_0 ; \phi$ ), mas fora de fase com o impulsionador ( $\omega_0 ; \phi_0$ ); sistema fora da condição de ressonância máxima) e (C) oscilação na mesma fase, mas fora da frequência do impulsionador ( $\omega ; \phi_0$ ; sistema fora da condição de ressonância máxima).

Na escala atômica, prevalecem os argumentos quânticos, para descrever-se a transferência ressonante de energia de um sistema no estado energeticamente excitado, que decai e emite um fóton, para um sistema de mesma natureza física, no estado fundamental (Maddock, 1997).

A energia de um nível excitado tem largura ( $\Gamma$ ) dada pelo Princípio da Incerteza de Heisenberg:

$$\Gamma \times \tau \geq \hbar, \quad \text{Equação 6}$$

em que  $\Gamma$  tem o sentido da incerteza do valor determinado da energia;  $\tau$ , o tempo de existência do estado excitado, que decai ao nível fundamental, correspondente à incerteza do valor determinado do tempo e  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ;  $h$  = constante de Planck.

O propósito deste trabalho é apresentar desenvolvimentos algébricos didaticamente alcançáveis por não especialistas em espectroscopia e por estudantes, para mostrar que a

largura de linha de ressonância é o dobro da largura natural da linha de energia do nível excitado, em um sistema atômico. A espectroscopia nuclear Mössbauer será o caso em foco deste estudo.

## 6.2 A linha de ressonância

A máxima absorção ressonante ocorre na condição em que as linhas espectrais para os processos de emissão e absorção estão centradas na mesma posição de energia, isto é,  $E_0$ . A diferença de energia  $E_0$  deve ser exatamente a mesma para os dois sistemas, emissor e absorvedor, a fim de que ocorra a transferência ressonante do fóton para excitação ressonante. As linhas de emissão e absorção apresentam a forma de uma lorentziana, com largura máxima natural  $\Gamma_n$ . Quando há coincidência dos centróides das funções lorentzianas, a absorção será máxima. Se uma das linhas é deslocada, a sobreposição será menor, a absorção será menor e a velocidade de contagem no detector será aumentada. Verifica-se, experimentalmente, que a linha de ressonância também é uma lorentziana, mas com largura  $\Gamma_r = 2\Gamma_n$  (Figura 26).

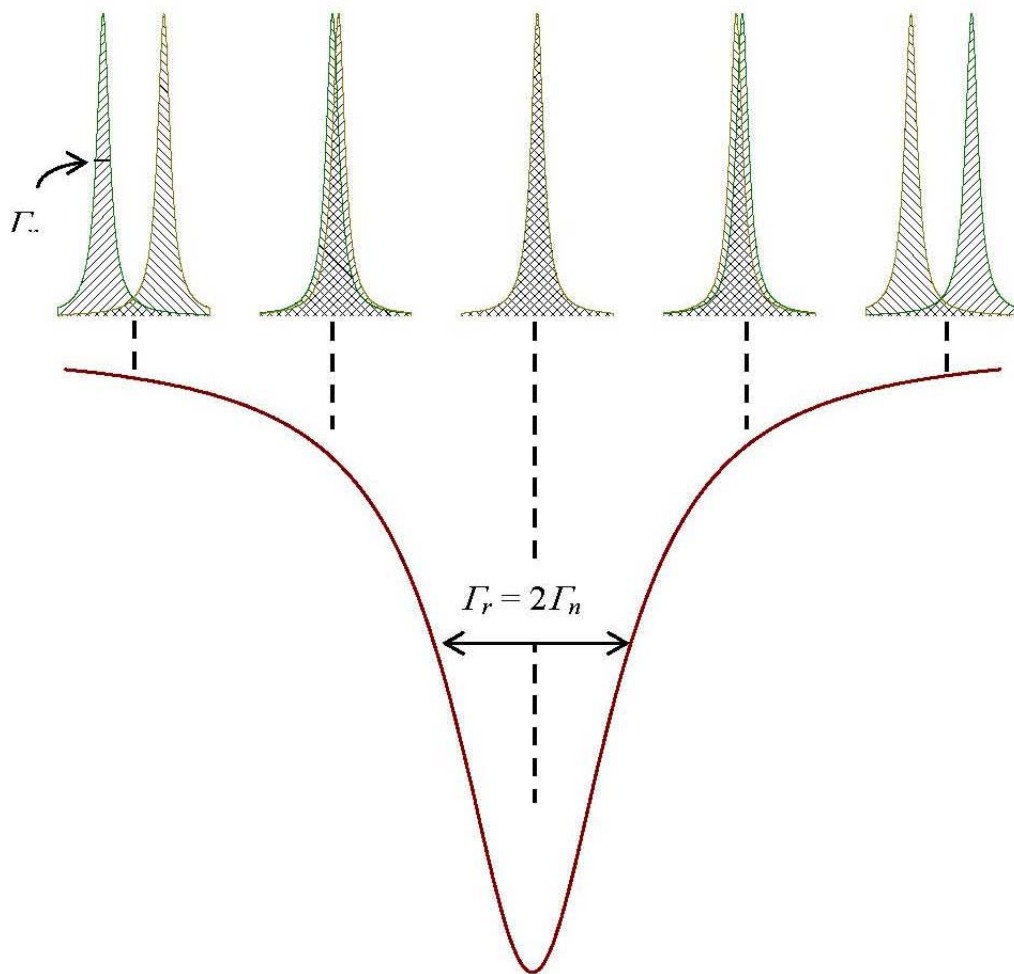


Figura 26 A lorentziana da linha de ressonância tem largura  $\Gamma_r = 2\Gamma_n$ .

Dos argumentos da teoria quântica o formato da linha de energia, de emissão ou absorção, de um estado excitado tem o perfil uma lorentziana ou uma curva de Breit-Wigner (Breit & Wigner, 1936). Sem se levar em consideração os fatores de normalização, a função de Lorentz tem a forma expressa pela Equação 7:

$$W(E) = \frac{\left(\frac{\Gamma_n}{2}\right)^2}{\left(\frac{\Gamma_n}{2}\right)^2 + (E - E_0)^2} \quad \text{Equação 7}$$

$W(E)$  é o valor da função da energia  $E$ , e  $\Gamma_n$  é a largura da função na metade da altura máxima e representa a largura de linha do nível de energia natural e  $E_0$  é o valor

médio central no ponto máximo de  $W(E)$ . Realmente, a largura natural da linha e o tempo de vida média ( $t$ ) de um estado excitado decaindo por emissão de um fóton são fisicamente relacionados, de acordo com princípio da incerteza de Heisenberg (Equação 6), na condição do limite mínimo:

$$\Delta E \times \Delta t = \hbar, \quad \text{Equação 8}$$

em que  $\Delta E$  é a largura natural de linha para a energia ( $\Gamma_n$ ) e  $\Delta t$  a incerteza na determinação do tempo associado ao evento quântico, ou o tempo de vida média do estado excitado do sistema.

Se a magnitude de  $\Delta t$  é tomada como tempo médio de vida ( $\tau$ ) de um nível de energia, no limite inferior da desigualdade, a incerteza da energia correspondente, que significa a largura natural da linha de energia,  $\Gamma_n$ , a Equação 6 e a Equação 8 podem ser reescritas:

$$\Gamma_n \times \tau = \hbar. \quad \text{Equação 9}$$

Também das considerações da eletrodinâmica quântica, a seção de choque ressonante ( $\sigma$ ), ou a intensidade que corresponde ao desaparecimento do estado inicial, para um sistema emissor(s)-absorvedor(a), ambos com a mesma energia de transição,  $E_\gamma$ , de comprimento de onda  $\lambda$ , entre um estado excitado com spin  $I_e$  e energia  $E_e$  e um estado fundamental com  $I_g$  e  $E_g$ , é dada pela convolução do perfil da seção de choque efetiva (Siegbahn, 1968)

$$\sigma_0 = \frac{\lambda}{8\pi} \frac{(2I_e + 1)}{(2I_g + 1)} \quad \text{Equação 10}$$

com a lorentziana tem-se a função de Breit-Wigner (Breit & Wigner, 1936).

$$\sigma_0 = \frac{\lambda}{8\pi} \frac{(2I_e + 1)}{(2I_g + 1)} \left[ \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (E - E_0)^2} \right] \quad \text{Equação 11}$$

Margulies e Ehrman (Margulies & Ehrman, 1961) trabalharam a convolução para muitas condições experimentais envolvendo a ressonância gama e mostraram que em arranjo de fonte para absorvedores suficientemente finos e na condição em que a largura natural da linha ( $\Gamma_n$ ) é a mesma da largura de linha da fonte ( $\Gamma_f$ ) e do absorvedor ( $\Gamma_a$ ), ou ( $\Gamma_n = \Gamma_f = \Gamma_a$ ), o perfil de ressonância ( $\Gamma_r$ ) é uma curva Breit-Wigner com largura  $\Gamma_r = 2\Gamma_n$ . No entanto o caminho dedutivo não é diretamente alcançável e possui argumentos complexos.

### 6.3 Convolução de lorentzianas

O seguinte problema é proposto: a soma de duas lorentzianas, no ponto de interseção, é ainda uma Lorentziana, mas com largura igual a  $2\Gamma_n$ , quando a variável independente é  $E_0$ .

A seguir, são apresentados três caminhos de demonstração da premissa inicial, formalmente,  $\Gamma_r = 2\Gamma_n$ .

#### 6.3.1 Demonstração I

Para ilustrar a prova, a Equação 11 será simplificada por

$$f(x) = \frac{1}{1 + (x - a)^2}. \quad \text{Equação 12}$$

Fazendo-se, arbitrariamente,  $\left(\frac{\Gamma_n}{2}\right)^2 = 1$ , a largura a meia altura vale  $\Gamma_n = 2$  e a

função está centrada em  $a$ .

Para se encontrar a interseção entre as lorentzianas, podem-se considerar as duas funções na forma,

$$g(x) = \frac{1}{1 + x^2} \quad \text{Equação 13}$$



$$f(x) = \frac{1}{1+(x-a)^2}.$$

Equação 14

No ponto em que

$$g(x) = f(x),$$

$$\frac{1}{1+x^2} = \frac{1}{1+(x-a)^2}$$

$$(x-a)^2 = x^2$$

$$x^2 - 2ax + a^2 = x^2$$

$$2ax = a^2$$

$$x_c = \frac{a}{2}.$$

Portanto,

$$f(x_c) = \frac{1}{1+(x_c-a)^2}$$

$$= \frac{1}{1+\left(\frac{a}{2}-a\right)^2}$$

$$= \frac{1}{1+\left(\frac{a}{2}\right)^2}$$

Equação 15

$$= \frac{4}{4+a^2}$$

O resultado é independente de um valor específico de  $a$ . Portanto, a análise para outras interações pode ser feita simplesmente variando-se  $a$  na Equação 12, para resultar em

$$f(a) = 2 \times \frac{4}{4+a^2} \quad \text{Equação 16}$$

Isso conclui a prova, pois o resultado da soma das interseções entre as duas lorentzianas, para diferentes centros, é ainda uma Lorentziana, com largura à meia altura igual a  $\left(\frac{\Gamma_f}{2}\right)^2 = 4$ , isto é,  $\Gamma_f = 4$ , como  $\left(\frac{\Gamma_n}{2}\right)^2 = 1$  e ou seja  $\Gamma_r = 2\Gamma_n$ .

### 6.3.2 Demonstração II

Lorentziana da esquerda (conforme Figura 26)

$$f_e(x) = \frac{A}{1+h(x-m)^2}$$

Lorentziana da direita

$$f_d(x) = \frac{A}{1+h(x-p)^2}.$$

Igualando-se as duas, tem-se o ponto de interseção:

$$x = \frac{m+p}{2}$$

Substituindo na Lorentziana temos

$$y = \frac{4}{4 + (p - m)^2},$$

Que conduz a

$$\Gamma_r = 2 \Gamma_n.$$

### 6.3.3 Demonstração III

Por um caminho formalisticamente mais completo, pode-se obter uma terceira confirmação, a partir da integral de convolução da lorentziana pela mesma função lorentziana Breit-wigner:

$$I(E_\nu, E_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_0 \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{[(E - E_\nu)^2 + (\Gamma/2)^2]} e^{-\sigma \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{[(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2]} \frac{\rho t N_0}{W}} dE \approx$$

$$\frac{\Gamma^2}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dE}{[(E - E_\nu)^2 + (\Gamma/2)^2][(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2]} = \frac{\Gamma}{[(E_\nu - E_0)^2 + (\Gamma)^2]}.$$

A integral pode ser resolvida reescrevendo-a da seguinte forma:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{[(x - a)^2 + (c)^2][(x - b)^2 + (c)^2]}.$$

Usando-se o método das frações parciais, obtém-se:

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{Ax + B}{[(x - a)^2 + (c)^2]} dx + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{Ex + F}{[(x - b)^2 + (c)^2]} dx.$$

Os coeficientes podem ser obtidos pela regra de Cramer, cujo resultado será:

$$A = -\frac{2}{(a - b)[(a - b)^2 + 4c^2]}$$

$$B = \frac{(2a-b)^2 - a^2}{(a-b)^2[(a-b)^2 + 4c^2]}$$

$$E = \frac{2}{(a-b)[(a-b)^2 + 4c^2]}$$

$$F = \frac{(2a-b)^2 - b^2}{(a-b)^2[(a-b)^2 + 4c^2]}$$

O resultado da integral, obtido através de substituição trigonométrica, será:

$$\frac{Aa+B}{c} a \tan\left(\frac{x-a}{c}\right) + A \ln \left| \frac{\sqrt{(x-a)^2 + c^2}}{c} \right| + \frac{Eb+F}{c} a \tan\left(\frac{x-b}{c}\right) + E \ln \left| \frac{\sqrt{(x-b)^2 + c^2}}{c} \right| \Big|_{-\infty}^{+\infty}.$$

Substituindo-se os limites inferior e superior da integral e, simplificando, obtém-se:

$$\frac{\pi}{c} [A(a-b) + B + F] = \frac{2\pi}{c[(a-b)^2 + (2c)^2]}.$$

Assim,

$$\frac{\Gamma^2}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dE}{[(E - E_\nu)^2 + (\Gamma/2)^2][(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2]} = \frac{\Gamma}{\pi[(E_\nu - E_0)^2 + (\Gamma)^2]}.$$

Este resultado equivale à lorentziana Breit-Wigner, com o dobro da largura ( $\Gamma$ ), para o argumento equivalente ( $\Gamma/2$ ) da Equação 7.

#### 6.4 Conclusões

Em um sólido, a fonte, emissora, e a amostra, absorvedora da radiação gama, a energia de recuo pode ser desprezada para uma fração considerável das emissões, na condição em que o núcleo não tem liberdade suficiente para recuar. O *momentum* é transferido à rede como um todo, não mais ao sistema do núcleo atômico individual.

Mostrou-se, por argumentos algébricos, que a convolução de duas lorentzianas, na absorção ressonante da radiação gama (efeito Mössbauer), leva a uma lorentziana com largura equivalente à soma das larguras naturais das linhas dos níveis de energia, de mesma natureza, do emissor e do absorvedor. São apresentados, aqui, três caminhos formalisticamente independentes, para a demonstração da premissa inicial,  $\Gamma_r = 2\Gamma_n$ .

## **7 Estrutura hiperfina do $^{57}\text{Fe}$ em minerais ferruginosos**

## 7.1 Mina sob exploração industrial de manganês

Este trabalho experimental é voltado especificamente para o estudo de minerais ferruginosos. As amostras foram coletadas de uma área de mineração de manganês, Mineração Morro da Mina (Figura 27), em Conselheiro Lafaiete, Minas Gerais, que é explorada comercialmente há mais de cem anos. No presente trabalho com ampla extensão de número, tipos de amostras e recursos experimentais de campo e de laboratório busca-se conhecer melhor as características físico-químicas do depósito mineral, e propor alguns mecanismos de transformação sofridos por alguns minerais ferruginosos.

No depósito mineral, antes da exploração comercial, foram encontradas galerias que, provavelmente, eram usadas para a pesquisa de ouro, algo que é justificado devido a proximidade do local com as minas de ouro de Ouro Preto, Minas Gerais. A lavra do Ouro, não tendo trazidos resultados comerciais positivos foi abandonada, pois eram apenas encontradas rochas escuras sem valor comercial para a época. Com a consolidação da indústria nacional de mineração, a partir do início do século XX, foram feitos vários estudos visando à exploração comercial do minério de manganês (Damasceno, 2008). A exploração do minério tem grande crescimento comercial associado à Primeira Guerra Mundial (1914-1918), mas sofre grande queda com crise do capitalismo, em 1929. Novamente outro confronto bélico entre vários países do mundo levou a um grande crescimento da exploração mineral: a Segunda Guerra Mundial (1939-1945). Houve ainda outro surto na produção devido à guerra das Coreias na década de 1950, e nos últimos anos, pela grande demanda por metais pela China.

A primeira fase da mineração do manganês, do início do século XX até o início dos anos sessenta foi à fase exportadora. A produção brasileira oficial de minério de manganês de 1900 até 1957 foi de 14 milhões de toneladas. Do total obtido com a exploração, foram exportados algo em torno de 13 milhões de toneladas especialmente para os Estados Unidos da América (Fernandes, 1982).

A região de mineração do Morro da Mina em particular, tem sido objeto de vários estudos geoquímicos devido a sua importância econômica assim como foi durante certo período (até 1997) a mineração no município de Serra do Navio no Amapá (Candia & Girardi, 1979). A mineração Morro da Mina ocupa atualmente uma área de 425 ha.

Amostras que serão analisadas experimentalmente são do Alto Paraopeba, região geologicamente inserida no Quadrilátero Ferrífero, é rica em minerais ferruginosos em toda sua extensão, possui diversos depósitos de minério de ferro, manganês, alumínio, etc, e por isso, é de importância estratégica para o Brasil principalmente sob o ponto de vista econômico, e político, despertando interesse da comunidade científica nacional e internacional. Há expectativa de que o minério seja explorado ainda por mais 40 anos na mineração (Quaresma, 2009).



Figura 27. Vista parcial da mineração Morro da Mina, com a cidade de conselheiro Lafaiete ao Fundo (foto do acervo da empresa Rio Doce Manganês-RDM).

## 7.1.1 Metodologia

### 7.1.1.1 Coleta das amostras

O presente trabalho é dedicado à caracterização de minério de importância comercial, industrial e geoquímica de um depósito de manganês que teve sua formação no período pré-cambriano intermediário, denominado jazida de Morro da Mina. Foram coletados minérios na porção central da cava e na região mais próxima a superfície, e é descrito como oriundo de uma rocha sílico-carbonatada, denominada Queluzito (Damasceno, 2008). O depósito localiza-se na região do Alto Paraopeba, Conselheiro Lafaiete, Minas Gerais, Brasil (coordenadas geográficas do local de amostragem, 20°38'00''S 46°43'13''O). A mineração Morro da Mina localiza-se em Conselheiro Lafaiete, a 96 km de Belo Horizonte, Minas



Gerais, pela BR-040, no sentido Rio de Janeiro. Na região atua empresas de extração mineral como a VALE e a CSN, e de siderurgia, como a Gerdau Açominas. Faz parte do chamado Quadrilátero Ferrífero, zona de alta concentração de minério de ferro (Quaresma, 2009). Foram coletados 5 amostras representativas da mineração do ponto de vista químico, geológico e comercial.

### 7.1.1.1 Análises químicas e mineralógicas

As amostras de minério de manganês foram pulverizadas em almofariz de aço inoxidável não magnético, o pó obtido foi passado por peneira 270 mesh e a composição foi estudada.

As medidas de magnetização de saturação ( $\sigma$ ) foram realizadas em um magnetômetro portátil, a campo magnético fixo de 0,3 Tesla (Coe et al., 1992), produzido por um ímã permanente em configuração de “cilindro de Halbach”, construído de uma liga polimerizada de Nd-Fe-B. A amostra, em tubo plástico semitranslúcido, é deixada passar na cavidade do cilindro e o sinal de tensão elétrica, induzida nas bobinas coletoras, é analisado por um circuito eletrônico digital. O valor do momento de dipolo magnético correspondente, da amostra, é apresentado em visor de cristal líquido, diretamente em unidades consistentes com o Sistema Internacional,  $\mu\text{J T}^{-1}$ . Conhecendo-se a massa da amostra, a magnetização é deduzida. Para a determinação da magnetização de saturação das amostras, pesou-se aproximadamente 0,0250 g de níquel metálico, utilizado como padrão ( $\sigma = 55 \text{ J T}^{-1}\text{kg}^{-1}$ ), e aproximadamente, 0,1000 g das amostras. Foram feitas 30 leituras do padrão e das amostras para assegurar-se da reprodutibilidade dos resultados. Utilizando-se o valor médio das 30 leituras, calculou-se a magnetização de saturação das amostras, de acordo com a Equação 17:

$$\sigma/\text{J T}^{-1} \text{ kg}^{-1} = \frac{\text{leitura}/\mu\text{J T}^{-1}}{\text{m/mg}} \quad \text{Equação 17}$$

Para obtenção dos teores dos principais elementos, fez-se análise por fluorescência de raios X (foi feita em um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia, Shimadzu FRX-720).

Para verificação da composição média do minério fez-se espectrometria dispersiva de raios X, EDS (equipamento JEOL, modelo JXA-8900RL, com energia de 15,0 keV, potencial de aceleração de 15,0 kV e corrente de feixe de 12 nA. Previamente, as amostras foram fixadas em fita adesiva de carbono dupla-face).

Para a obtenção das micrografias com o objetivo de observar a microestrutura dos minério, fez-se microscopia eletrônica de varredura (MEV), as amostras, além de fixadas na fita adesiva de carbono dupla-face, também foram levadas para um evaporador a vácuo

Edwards Pirani S01 Scancoat Six, com potencial de 15 kV, corrente de 35 A e pressão de  $\pm 5 \times 10^{-2}$  Torr, onde foi feita a deposição de ouro, geralmente durante um tempo de 20 a 30 s. As imagens foram obtidas em um equipamento JEOL, modelo JSM-840A, operando com tensão de 15 kV e corrente de 60 pA).

Fez-se a identificação das fases cristalinas presentes por difração de raios X (as análises foram realizadas com o auxílio de um difratômetro Rigaku, modelo Geigerflex, com tubos de cobalto (Co K $\alpha$ ) e cobre (Cu K $\alpha$ ), tensão de 32,5 kV e corrente de 25,0 mA). Para a análise mineral qualitativa dos difratogramas, foi utilizada a biblioteca do banco de dados PCPDFWIN® versão 1.30 (JCPDS, 1980).

Na amostra natural, o principal objetivo era a busca geral dos principais minerais presentes e na amostra após ataque ácido sulfúrico/fluorídrico, verificar a presença ou não de grafite no minério, pois a presença de xistos grafitosos indica a presença de ambiente redutor.

Para observar a estrutura hiperfina de minerais ferruginosos usou-se espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$ . Os espectros Mössbauer foram coletados a 298 K (temperatura do ambiente) e a 110 K e quando necessário a 77 K (criostato de nitrogênio líquido), em montagem convencional de transmissão, com uma fonte de  $^{57}\text{Co/Rh}$ , de  $\sim 30$  mCi. A massa da amostra para a medida foi estimada para conter  $\sim 10$  mg Fe  $\text{cm}^{-2}$ . Os deslocamentos isoméricos foram corrigidos em relação ao  $\alpha\text{Fe}$ , padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados foram ajustados numericamente com funções lorentzianas, pelo método dos mínimos quadrados, utilizando-se o programa de computador NORMOS<sup>TM</sup>-90, programa computacional escrito por R. A. Brand, Laboratorium für Argewandte Physik, Universität Duisburg, D-47048, Duisburg-Alemanha.

## **7.1.2 Minério de primeira (MIP)**

### **7.1.2.1 Introdução**

O minério explorado encontra-se na porção central da cava (Figura 28) e é descrito como uma rocha sílico-carbonatada, denominada queluzito (Figura 29). Trata-se de uma rocha sedimentar, que sofreu metamorfismo devido a alteração hidrotermal. O cenário onde ocorreu a deposição é interpretado como uma bacia de fundo de oceânico com suposta contribuição vulcanogênica (Damasceno, 2008).

A amostra MIP foi retirada da parte mais profunda da cava, e é atualmente o principal produto de comercialização da mineração sendo considerado um material rico em carbonatos.

O carbonato de manganês II ( $\text{MnCO}_3$ ) ocorre naturalmente no mineral rodocrosita, podendo apresentar carbonato de ferro II ( $\text{FeCO}_3$ ) que ocorre na natureza como o mineral

siderita. Tanto a rodocrosita como a siderita são minerais importantes do ponto de vista comercial e industrial, pois são minerais amplamente usados em indústrias siderúrgicas e metalúrgicas. Também sob o ponto de vista da formação de minerais na Terra, os processos químicos que ocorreram em eras distantes trazem informações importantes das condições do ambiente de formação dos minerais (Harold & Taylor, 1994). Ambas, siderita e rodocrosita têm densidade igual a  $3960 \text{ kg/m}^3$ . A rodocrosita quando pura possui cristais de cor rosa sendo usada como pedra ornamental, mas na natureza é encontrada normalmente misturada a outros minerais podendo apresentar até mesmo cor marrom. A siderita é mais freqüentemente encontrados em depósitos sedimentares com um componente biológico apresentando camadas de carvão, sugerindo que a siderita é biogenicamente criada sob baixa concentração de oxigênio.

A formação de carbonatos de ferro e manganês em um mesmo local, normalmente implica em ambiente originalmente não oxidante e pobre em (sulfeto)  $\text{S}^{2-}$ , pois a rodocrosita pode ser formada na presença de  $\text{S}^{2-}$ , mas a siderita forma-se principalmente em ambientes não oxidantes pobres em  $\text{S}^{2-}$  e ricos em metano (Frederichs et al, 2003). Em regiões ricas em sedimentos orgânicos, normalmente há condições favoráveis para a produção de grandes quantidades de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), a partir da oxidação da matéria orgânica, o que permite a formação de carbonatos. Por exemplo, a redução de íons férricos dissolvidos em água permite a formação da siderita.



Figura 28. Vista parcial da cava da mineração, a amostra MIP foi retirada próxima à lâmina d'água que se vê na parte mais profunda da jazida.



Figura 29. Foto do material usado para obter a amostra denominada no local como minério de primeira

#### 7.1.2.2 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

Os teores de ferro dos elementos na base de óxidos para a composição química média do minério são apresentados na Tabela 3. Os valores descritos estão de acordo com dados geológicos que indicam um material rico em carbonato de manganês. Verifica-se que a quantidade de ferro disponível no ambiente de formação do minério era bem menor que a de manganês.

Tabela 3 Composição química total do minério

óxido	Teor / % em massa
MnO <sub>2</sub>	77,4
CaO	5,5
SiO <sub>2</sub>	5,4
MgO	4,9
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>2,7</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,1
SO <sub>3</sub>	1,3

### 7.1.2.3 Análise elementar (CHN)

A análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio revelou os seguintes teores em porcentagem em massa: C (11,28), H (0,00) e N(0,37). O teor de carbono encontrado é considerável e por isso o conhecimento de sua origem foi considerado uma peça muito importante para explicação da formação do minério rico em carbonato.

### 7.1.2.4 Difração de raios X (DRX)

#### *Amostra natural*

No padrão difratométrico da amostra (Figura 30) em questão é possível distinguir a presença de espessartita [ $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$ ], rodocrosita ( $MnCO_3$ ), grafite (C), quartzo ( $SiO_2$ ) e Huntita [ $CaMg_3(CO_3)_4$ ] como apresentado na Figura 30. Confirmando a expectativa, observa-se que o material é rico em carbonatos principalmente de manganês, provavelmente devido ao baixo teor ferro em relação ao manganês não tenha sido possível verificar as fases cristalográficas contendo ferro.

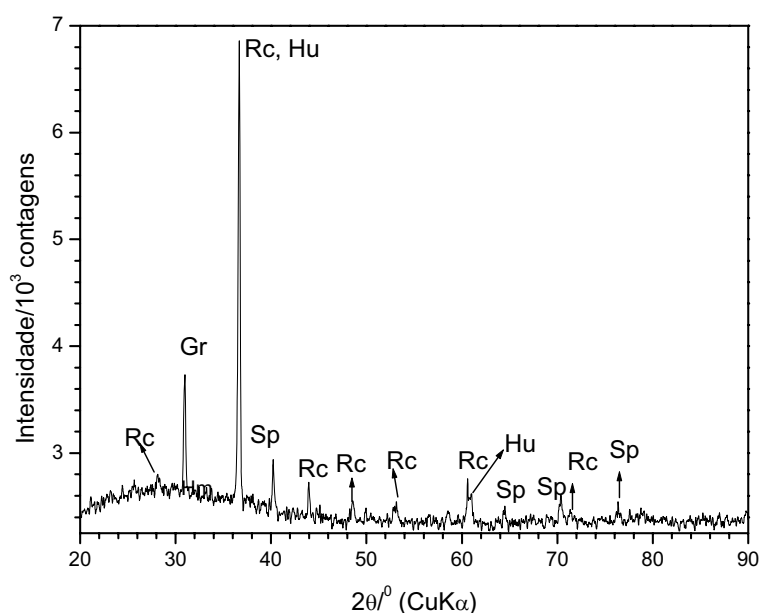


Figura 30. Padrão difratométrico da amostra natural MIP, Gr: grafite, Rc: rodocrosita, Sp: espessartita e Hu: huntita

Com a intenção de se verificar a existência e materiais que seriam resistentes a presença de ácidos, fez-se ataque ácido com ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ) ácido nítrico ( $HNO_3$ ), ácido clorídrico (HCl) e ácido fluorídrico concentrado (HF), todos concentrados. Pesou-se em triplicata 0,5 g da amostra, que foi submetida a uma solução de 5 mL de  $HNO_3$ , 10 mL de  $H_2SO_4$ , 10 mL de HCl e 25 mL de água destilada, em um béquer de teflon. Para aumentar a velocidade e eficiência da reação, o béquer foi levado a aquecimento em chapa elétrica, a cerca de 150 °C. A mistura foi aquecida até que todo o líquido fosse

vaporizado. Após resfriamento do béquer, adicionou-se 10 mL de solução 1:2 de HF, retornando-o à chapa até a vaporização dos líquidos. O sólido restante foi lavado em água destilada. O processo foi realizado com a mistura de vários ácidos devido à dificuldade de abertura da amostra. O sólido obtido tinha cor escura, identificado por DRX como grafite (Figura 31). O grafite indica que o minério surgiu após o intenso processo de redução sofrido por material orgânico que havia no local.

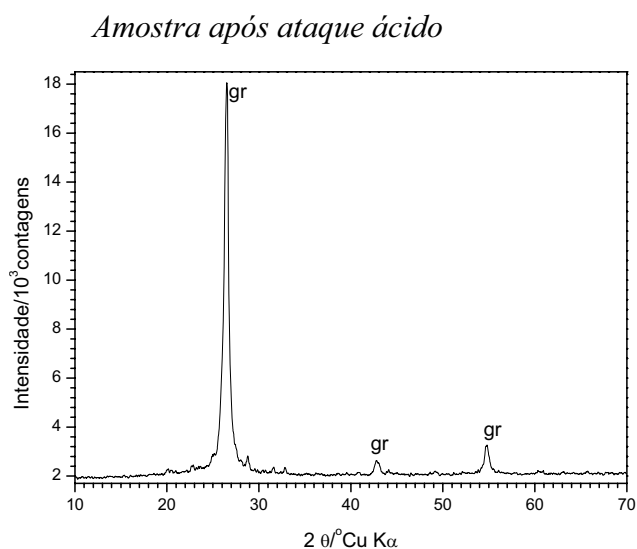


Figura 31. Padrão difratométrico da amostra MIP após ataque com solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl e HF.

#### 7.1.2.5 Espectroscopia Mössbauer

Para definir como os átomos de ferro poderiam encontrar-se na estrutura dos minerais ferruginosos foi realizada a análise Mössbauer nas temperaturas de 298 K e 110 K. A temperatura de 110 K foi escolhida para verificar se ocorreria ordenamento magnético com a mudança do espectro da forma de duplete para sexteto. Como se verificou (Figura 32), mesmo a baixa temperatura não há ordenamento magnético, excluindo assim a possibilidade da presença de óxido ou óxi-hidróxidos de ferro. Para obter maior confiabilidade e segurança no ajuste, fez-se distribuição de quadropolos a 298 K e 110 K (Figura 33).

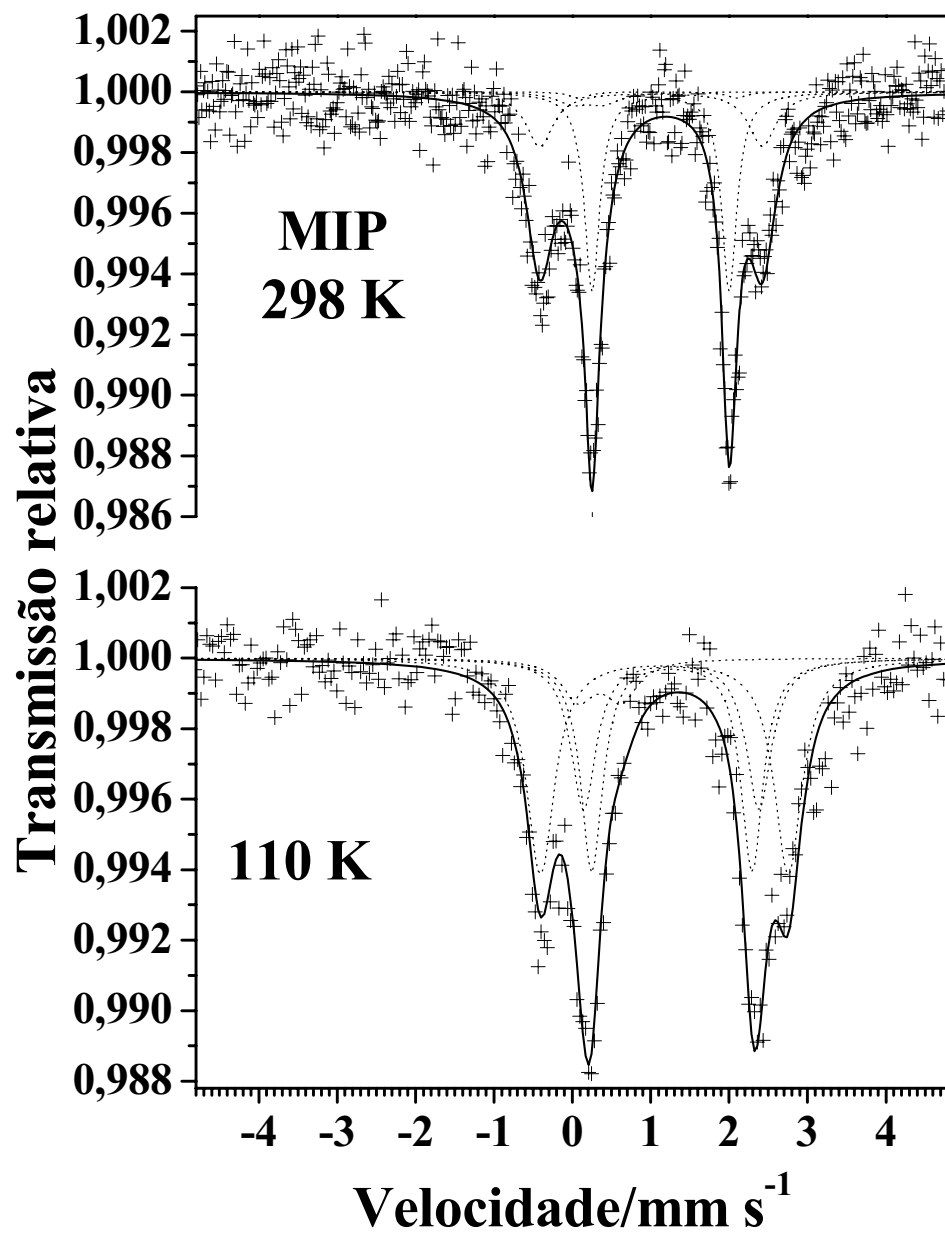


Figura 32. Espectro Mössbauer da amostra MIP a 298 K e 110 K.

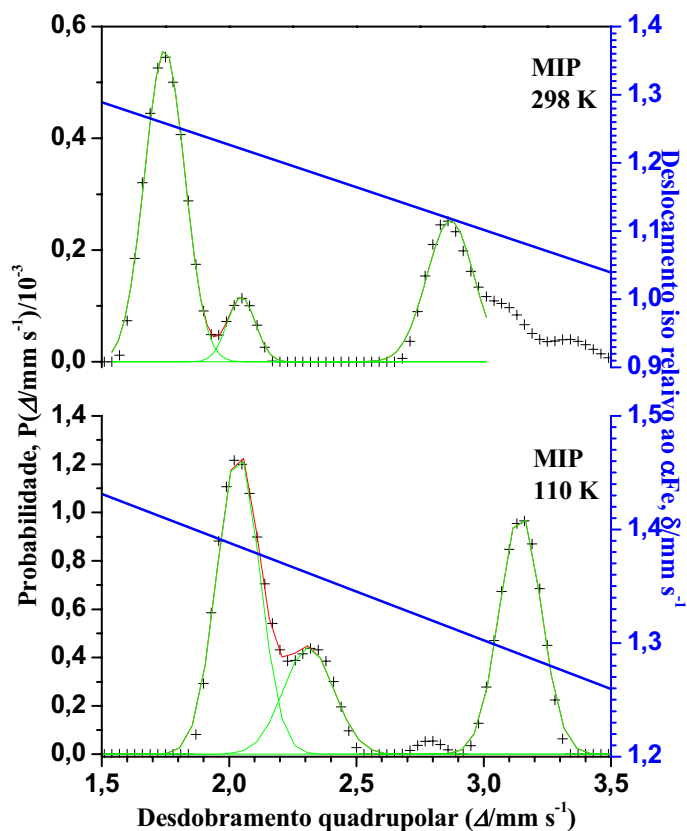


Figura 33. Distribuição de quadrupolos da amostra MIP a 298 K e 110 K

Tabela 4 Parâmetros Mössbauer dos espectros da amostra MIP obtidos a 298 K e 110 K

T/K	Sítio	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm s}^{-1}$	AR/%	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	
298	1	$\text{Fe}^{2+}$	1,23(1)	1,67(1)	30	0,22(1)
	2	$\text{Fe}^{2+}$	1,23(1)	1,94(2)	17	0,22(1)
	3	$\text{Fe}^{2+}$	1,11(1)	2,91(1)	41	0,42(3)
	4	$\text{Fe}^{3+}$	0,35*	0,45*	11	0,50*
110	1	$\text{Fe}^{2+}$	1,37(1)	2,04(2)	30	0,33(4)
	2	$\text{Fe}^{2+}$	1,37(2)	2,24(2)	24	0,38(7)
	3	$\text{Fe}^{2+}$	1,28(1)	3,16(2)	38	0,43(5)
	4	$\text{Fe}^{3+}$	0,45*	0,55*	8	0,50*

\* Parâmetros fixados

( $\delta$ ) Deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha$ -Fe, ( $\Delta$ ) desdobramento quadrupolar, ( $B_{hf}$ ) campo hiperfino magnético, (AR) área espectral relativa e ( $\Gamma$ ) largura de linha.



Os parâmetros Mössbauer (Tabela 4) estão consistentes com os dados de textos que se referem à presença de ferro em ambientes ricos em carbonatos (Melchior et. al., 1982). O parâmetros Mössbauer obtidos para o sítio 1 em mm/s ( $\delta_{298\text{ K}} = 1,23\text{ mm s}^{-1}$  e  $\delta_{110\text{ K}} = 1,37\text{ mm s}^{-1}$ ;  $\Delta_{298\text{ K}} = 1,67\text{ mm s}^{-1}$  e  $\Delta_{110\text{ K}} = 2,04\text{ mm s}^{-1}$ ) correspondem de forma inequívoca aos parâmetros esperados para uma siderita, sem nenhuma substituição dos cátions ferro. Os parâmetros do sítio 2 em mm/s ( $\delta_{298\text{ K}} = 1,23\text{ mm s}^{-1}$  e  $\delta_{110\text{ K}} = 1,37\text{ mm s}^{-1}$ ;  $\Delta_{298\text{ K}} = 1,94\text{ mm s}^{-1}$  e  $\Delta_{110\text{ K}} = 2,24\text{ mm s}^{-1}$ ) indicam a presença de siderita mas com cátion cálcio substituindo em parte o ferro na estrutura ( $\text{Fe}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Mg})_x\text{CO}_3$ ). Isso pode ser visto pela presença de um segundo duplete assimétrico em relação ao duplete do sítio 1. Tal assimetria é causada pelo aumento do quadrupolo de  $2,04\text{ mm s}^{-1}$  para  $2,24\text{ mm s}^{-1}$  (espectro a 110 K), gerado pela distorção na estrutura da siderita. A distorção na estrutura da siderita é devido à presença do cálcio. Verifica-se que quando há somente magnésio substituindo o ferro na estrutura da siderita, (presença confirmada por FRX) não é verificado o aumento do  $\Delta$ . No sítio 3, os parâmetros Mössbauer ( $\delta_{298\text{ K}} = 1,11\text{ mm s}^{-1}$  e  $\delta_{110\text{ K}} = 1,28\text{ mm s}^{-1}$ ;  $\Delta_{298\text{ K}} = 3,16\text{ mm s}^{-1}$  e  $\Delta_{110\text{ K}} = 2,24\text{ mm s}^{-1}$ ) indicam a presença de ferro II em coordenação dodecaédrica e, no sítio 4, ferro III em coordenação octaédrica ambos em estrutura de silicatos atribuídos como espessartita (Vandenberghe, 1990).

#### 7.1.2.6 Magnetização de saturação

A magnetização de saturação da fração magnética foi  $\sigma = 0,10\text{ J T}^{-1}\text{ kg}^{-1}$ . Apesar de não esperada, a pequena magnetização é provavelmente devido a presença de hausmanita,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , (Souza et al., 1997), lembrando que apesar de o ferro ser o principal elemento magnético (40 vezes mais que a soma dos outros elementos magnético) da Terra, em um ambiente rico em manganês, a hausmanita pode ter uma importante contribuição pois esta análise Mössbauer não indica a presença de fase magnética contendo ferro.

### 7.1.2.7 EDS

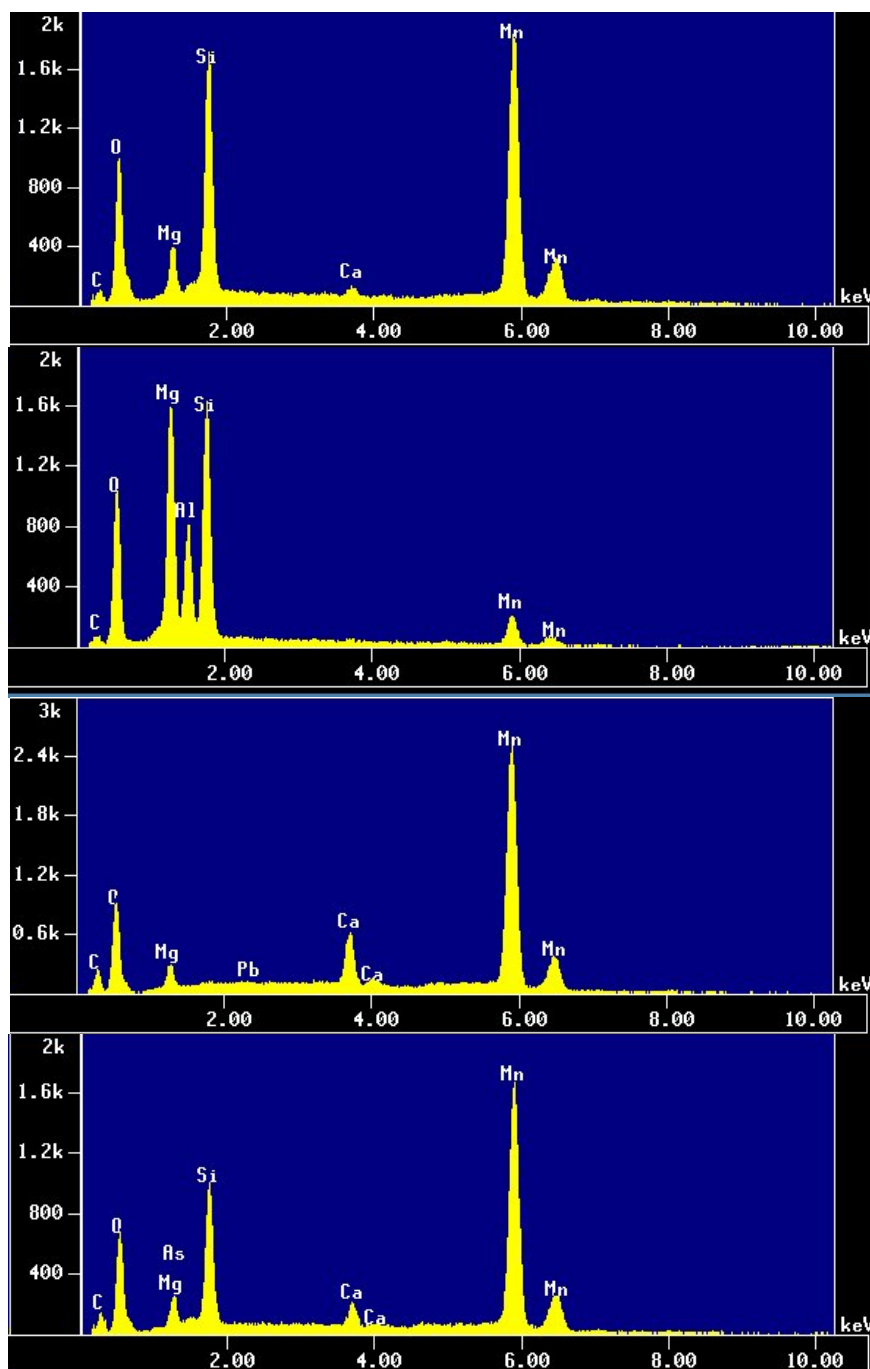


Figura 34. Espectros de EDS mostrando padrões de composição verificados na amostra MIP

Os espectros EDS com algumas variações estão dentro do esperado (Figura 34) visto que a amostra é natural não sendo esperado material com composição constante. Mas o sinal de manganês é normalmente alto o que é verificado também com o uso de DRX e FRX. Temos novamente a confirmação da presença de cálcio e magnésio que como visto

anteriormente com parâmetros Mössbauer, apenas o cálcio encontra-se na estrutura dos minerais ferruginosos.

#### 7.1.2.8 MEV

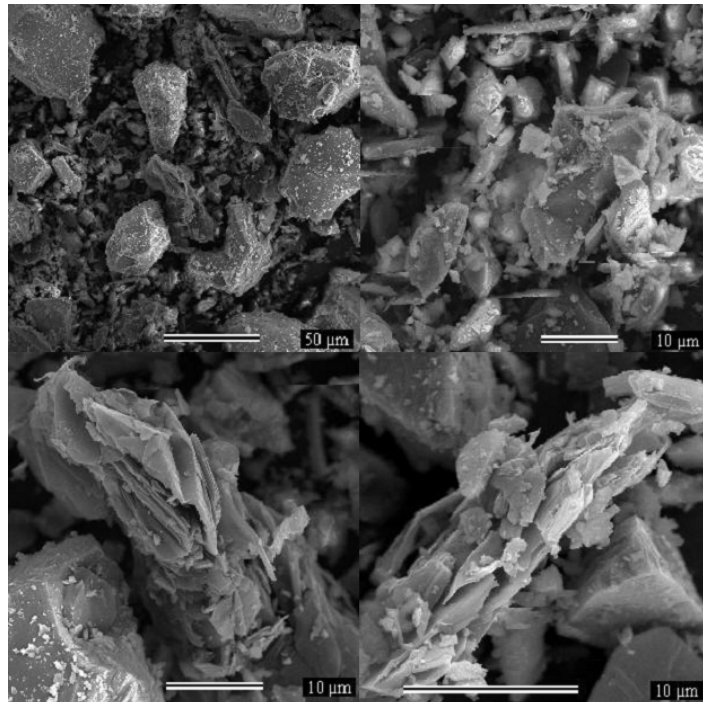
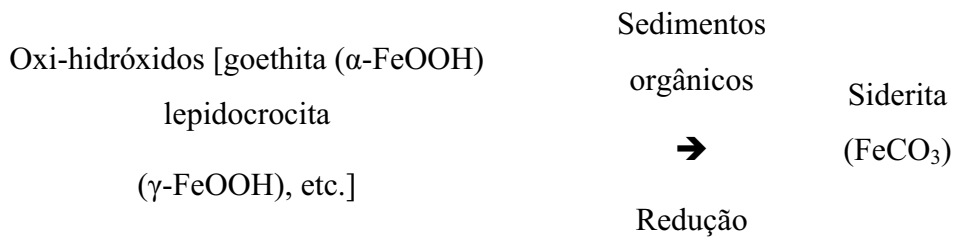


Figura 35. Micrografia de MEV, mostrando a forma variada das partículas que constituem a amostra MIP, aumento de 500, 2.000, 2.500 e 4.500 vezes respectivamente.

Na micrografia da amostra aparecem formas típicas de rodocrosita romboédrica bem desenvolvida (Figura 35), com teor de Mn muito maior que Fe e também baixos teores de Ca e Mg (Rad e Boltz, 1987). Mas não é possível fazer observações em relação a presença de minerais ferruginosos devido a grande diferença entre a quantidade de Manganês e ferro presente na amostra.

#### 7.1.2.9 Mecanismo de formação da siderita no ambiente local

Foi proposto o mecanismo indicando a origem de formação da siderita. O mecanismo é também um indicativo de como ocorreu à formação da rodocrosita que é o produto químico de principal interesse na mineração. A redução dos oxi-hidróxidos de ferro pela matéria orgânica presente em grande quantidade no ambiente levou a formação de ferro II no meio saturado de CO<sub>2</sub>, o mesmo princípio pode-se aplicar na origem da formação da rodocrosita que também surge a partir da redução de oxi- hidróxidos.



#### 7.1.2.10 Conclusão

Os parâmetros hiperfinos sugerem em conjunto com as outras técnicas:

- 1- A ocorrência de siderita, FeCO<sub>3</sub>, em uma estrutura romboédrica contendo cátions de ferro divalentes em estado de alto spin.
- 2- A ocorrência de siderita distorcida devido à substituição isomórfica de Fe<sup>2+</sup> por cátion Ca<sup>2+</sup>, o que causa assimetria no formato da linha, indicado pela existência de um segundo duplete com um desdobramento quadrupolar um pouco maior que o esperado pela siderita.
- 3- Fe<sup>2+</sup> em estrutura de silicatos, provavelmente na estrutura da espessartita.
- 4- Fe<sup>3+</sup> em estrutura de silicatos, provavelmente também na estrutura da espessartita.

Os resultados de DRX, FRX e EDS com o suporte dos parâmetros hiperfinos Mössbauer indicam que ocorreu alteração de minerais pela reação de água combinada, com outros componentes químicos, sendo o CO<sub>2</sub> (oriundo da oxidação da matéria orgânica) o mais importante, e que produziu mais efeitos em termos de formação de novos minerais, devido às condições termodinâmicas e geoquímicas das rochas e do fluido envolvido. O processo levou a concentração de pelo menos um material de grande interesse econômico, a rodocrosita.

### 7.1.3 Óxido de Manganês (OMA)

#### 7.1.3.1 Introdução

A amostra foi retirada na parte mais próxima da superfície da cava da mineração (Figura 36), onde a camada que está sobre a rocha é caracterizada principalmente por material degradado havendo transformação do material em solo onde ocorre uma maior exposição à ação da água e a processos oxidativos (Figura 37).



Figura 36. Foto do local de retirada da amostra denominada como óxido de manganês (OMA)



Figura 37. Foto do material usado para obter a amostra denominada no local como óxido de manganês

A presença de material alaranjado na amostra indicou a possibilidade da presença de óxidos-hidróxido de ferro visto que em termos visuais é uma das características que se pode

verificar. A existência de óxido-hidróxido pode ser confirmada por técnicas específicas como a espectroscopia Mössbauer, mesmo que os teores de ferro na amostra sejam baixos. Uma das características da presença de óxidos-hidróxido é a indicação de que havia água no ambiente onde ocorreu a formação do minério.

### 7.1.3.2 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

A amostra foi estudada por FRX com aparelho EDX-720 em vácuo com colimador d 10 mm obtendo-se os resultados expressos na Tabela 5. Verifica-se que a quantidade de ferro disponível no ambiente de formação do minério era bem menor que a de manganês, mas tem quantidade maior de ferro que o material rico em carbonatos.

Tabela 5. Teor em massa dos principais elementos encontrados na amostra OMA

Óxido	teor/ massa%
MnO <sub>2</sub>	44,83
SiO <sub>2</sub>	30,81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,58
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>8,74</b>
CaO	1,31
SO <sub>3</sub>	0,98
TiO <sub>2</sub>	0,59
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,55
K <sub>2</sub> O	0,36
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10
NiO	0,08
SrO	0,03
CuO	0,02
ZrO <sub>2</sub>	0,02

### 7.1.3.3 Análise elementar (CHN)

A análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio revelou os seguintes teores em porcentagem em massa: C (6,14), H (0,07) e N(0,30). O teor de carbono (6,14 % em massa) também considerável como na amostra MIP está associado à presença de xistos grafitosos.

Quando na forma de grafite o carbono tem aplicações econômicas como na produção de refratários, lubrificantes, lona de freio, revestimento de moldes e células a combustíveis.

#### 7.1.3.4 Difração de raios X (DRX)

##### *Amostra natural*

No padrão de difração da amostra em questão é possível distinguir a presença de espessartita [ $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$ ], goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), grafite (C), quartzo ( $SiO_2$ ) como aparece na Figura 38. Em relação aos resultados da amostra MIP destaca-se a presença significativa de quartzo. A origem do quartzo é devido à degradação sofrida pela espessartita.

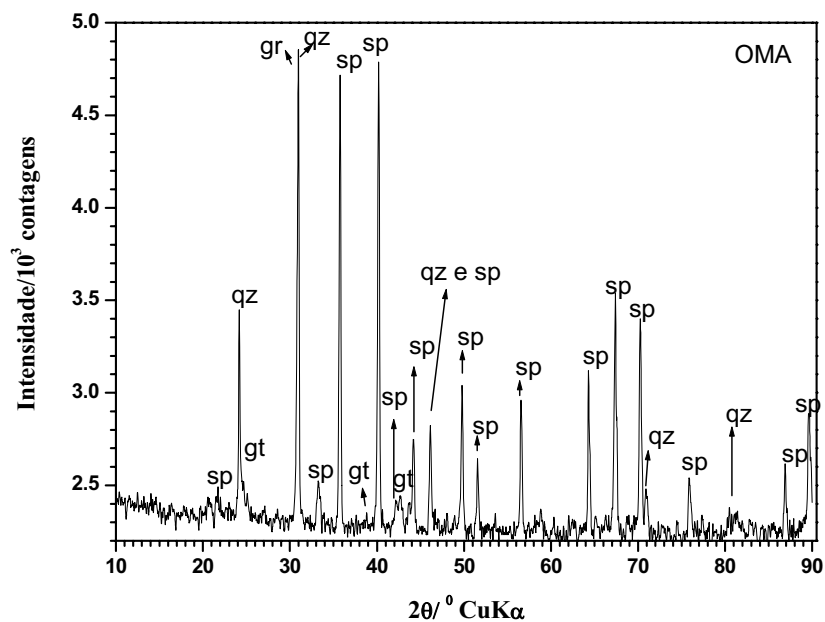


Figura 38. Padrão de difração da amostra OMA [(Sp) espessartita, (Gt) goethita (Gr) grafite (Qz) quartzo.

No padrão de difração de raios X da amostra OMA após ataque ácido (Figura 39) é possível confirmar a presença de grafite, indicando que parte do material grafitoso, não sofreu modificações mesmo após o contato com agentes intempéricos.

*Amostra após ataque ácido*

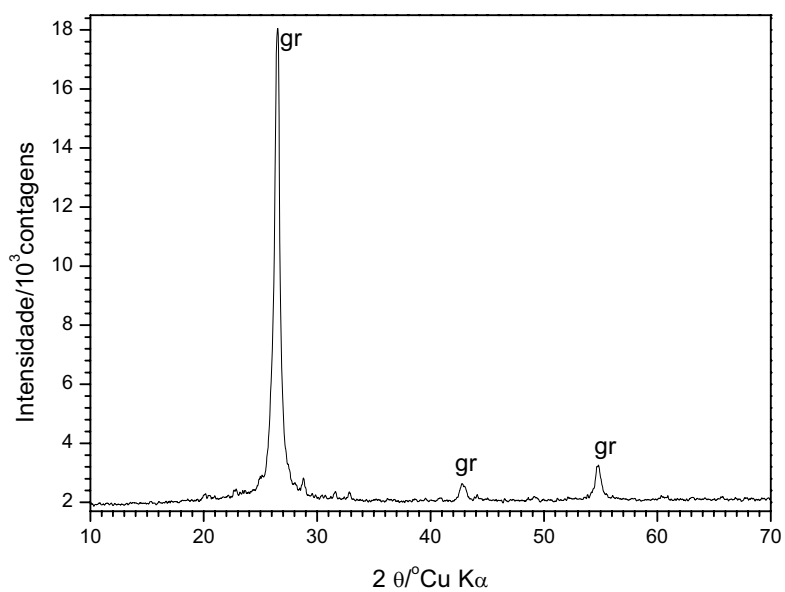


Figura 39. Padrão de difração da amostra OMA após ataque com solução de ácido clorídrico, sulfúrico e flúídrico.

#### 7.1.3.5 Espectroscopia Mössbauer

Para definir como os átomos de ferro poderiam encontrar-se na estrutura dos minerais ferruginosos, foi realizada a análise Mössbauer a temperatura de 298 K e 110 K e 77 K. Foi possível verificar a presença de goethita e espessartita.



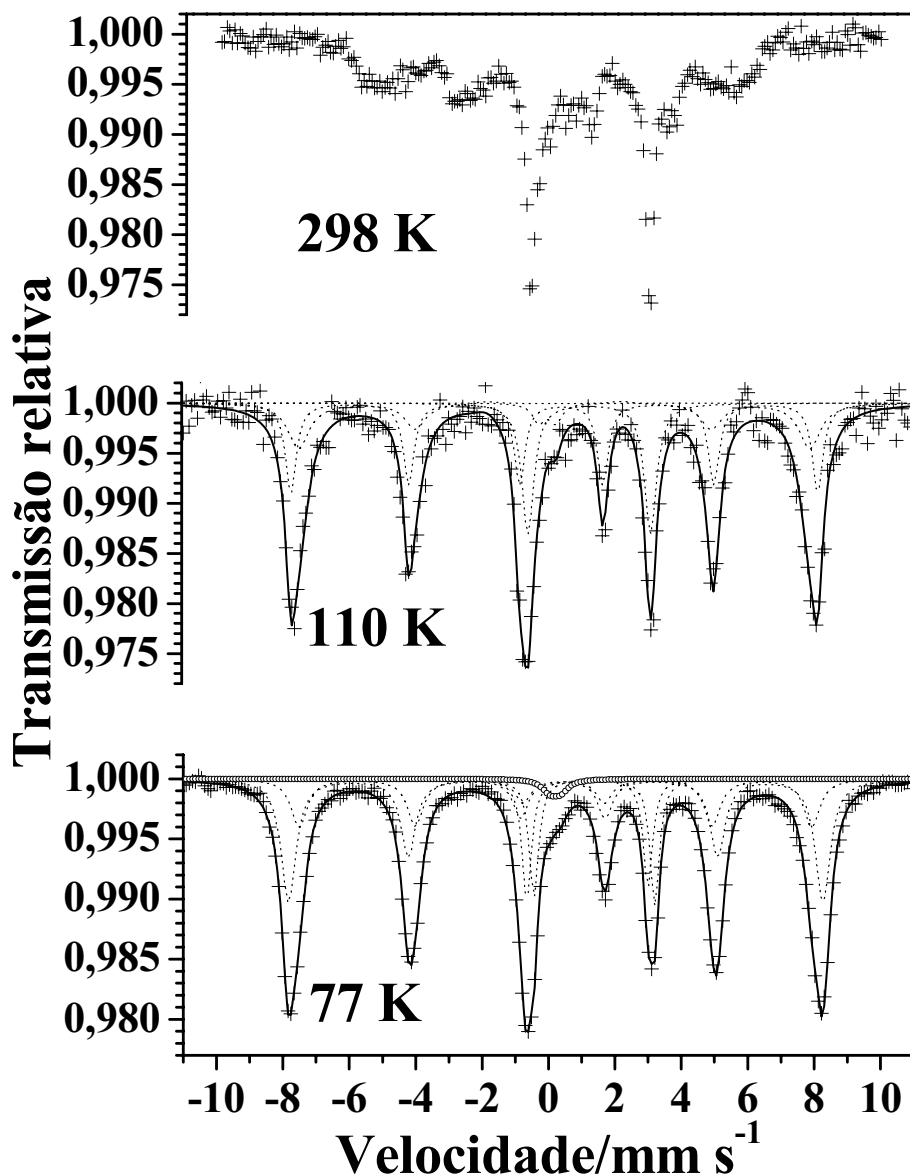


Figura 40. Espectro Mössbauer da amostra OMA a 298 K, 110 K e 77 K.

Os espectros Mössbauer indicam a presença de material com baixa cristalinidade (Figura 40), de comportamento superparamagnético, com transição de dupletto para sexteto a baixas temperaturas. Há um ordenamento magnético a baixas temperaturas o que permite, pelos parâmetros hiperfinos, fazer uma análise qualitativa e identificar as espécies presentes. O superparamagnetismo é um caso particular de relaxação e ocorre quando partículas magnéticas são tão pequenas que consistem em domínios magnéticos simples do qual o momento magnético total apresenta flutuações térmicas. O material apresenta comportamento paramagnético quando se esperava comportamento magnético. Se o material fosse constituído somente de partículas muito pequenas (em torno de 20 nm), observar-se-ia no espectro a 298 K dois dupletos. Haveria a transição para sexteto em apenas um deles pois é evidente que

o duplete intenso de ferro II ao centro da figura não ordena magneticamente mesmo à 110 K e 77 K, um caso clássico de paramagnetismo.

O tempo de relaxação é dado por:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT}\right)$$

Onde KV é a abarreira de energia que tem que ser superada alterar a direção da magnetização, sendo K a densidade de energia de anisotropia eficaz, V o volume da partícula e kT é a energia térmica (k é a constante de Boltzmann). O fator  $\tau_0$  é da ordem de  $10^{-9}$  s e é pouco dependente da magnetização e da anisotropia.

Tabela 6 Parâmetros Mössbauer do espectro obtido a 110 K e 77K

T/K	sítio	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta, \varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	$B_{hf}/\text{T}$	AR/%	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	
110	1	Fe <sup>3+</sup>	0,49(3)	-0,27(5)	47,7(4)	37	0,57(1)
	2	Fe <sup>3+</sup>	0,47(1)	-0,21(2)	49,2(1)	36	0,39(5)
	3	Fe <sup>2+</sup>	1,41(2)	3,70(1)	0,0	24	0,44(2)
	4	Fe <sup>3+</sup>	0,15(5)	0,50(1)	0,0	3	0,44(2)
77	1	Fe <sup>3+</sup>	0,48(5)	-0,25(1)	47,9(1)	28	0,57(2)
	2	Fe <sup>3+</sup>	0,49(2)	-0,22(5)	49,9(5)	50	0,54(1)
	3	Fe <sup>2+</sup>	1,32(1)	3,65(1)	0,0	9	0,34(2)
	4	Fe <sup>2+</sup>	1,53(1)	3,64*	0,0	10	0,34(3)
	5	Fe <sup>3+</sup>	0,25*	0,55*	0,0	3	0,56(1)

( $\delta$ ) Deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha$ -Fe, ( $\Delta$ ) desdobramento quadrupolar, ( $\varepsilon$ ) deslocamento quadrupolar, ( $B_{hf}$ ) campo hiperfino magnético, (AR) área espectral relativa e ( $\Gamma$ ) largura de linha.

\* Parâmetro fixado.

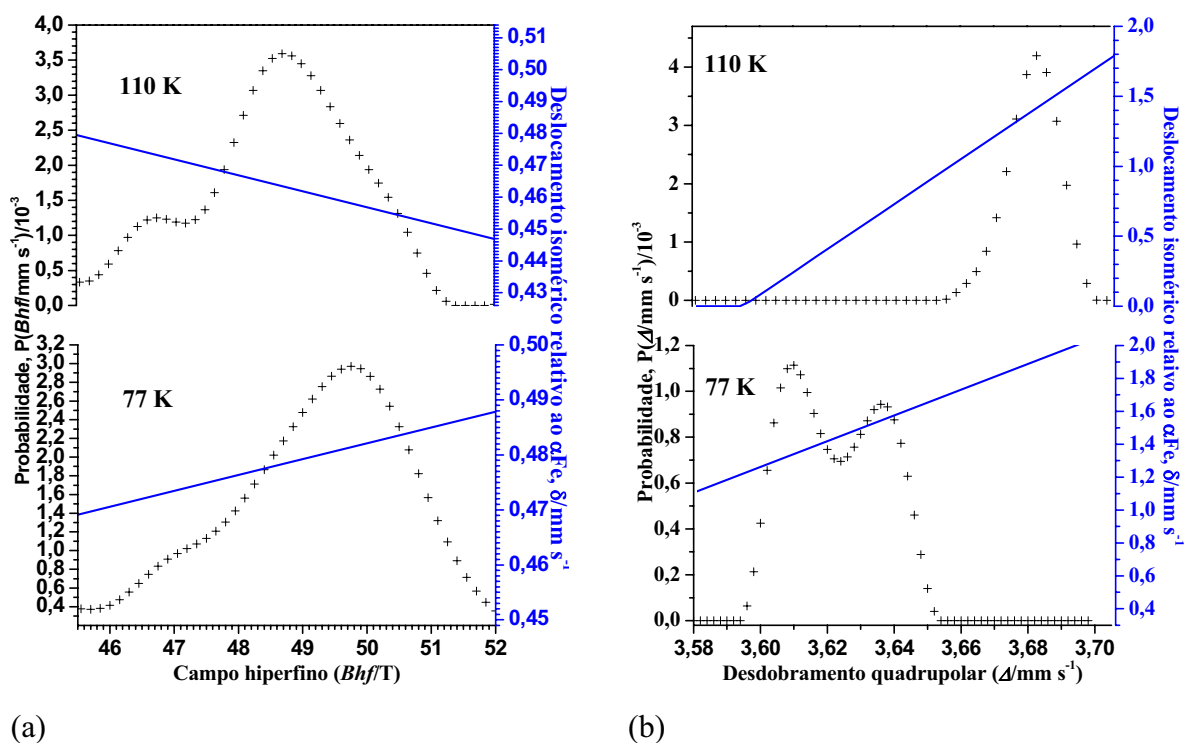


Figura 41. Distribuição de campo (a) e de desdobramento quadrupolar da amostra OMA a 110 K e 77 K.

Os parâmetros Mössbauer indicam a presença de goethita ( $\delta_{110\ K} = 0,49; 0,47$  e  $\delta_{77\ K} = 0,48; 0,49$ ;  $\Delta_{110\ K} = -0,27; -0,21$  e  $\Delta_{77\ K} = -0,25; -0,22$ ;  $B_{hf\ 110\ K} = 47,7; 49,2$  e  $B_{hf\ 77\ K} = 47,9; 49,9$ ) não sendo encontradas quantidades significativas, mesmo por espectroscopia Mössbauer, de magnetita e hematita. Em contraste com a hematita e magnetita, a goethita é normalmente formada a temperaturas mais baixas e na presença de água, isto é em condições que vão desde hidrotermais e até mesmo à temperatura do ambiente (Nayak, P K et al , 2004). A goethita origina-se numa diversidade de condições ambientais e por isso não é muito específica como indicador genético da formação da rocha. No ambiente em questão predominou a formação da goethita em relação à hematita devido a baixa taxa de oferta de ferro, alta atividade da água, baixa temperatura e pela variação do PH e disponibilidade de oxigênio devido às condições superficiais do ambiente natural em questão.

Em relação a presença da fase paramagnética algo surpreendente é verificado quando se reduz a temperatura de 110 K para 77 K, o que normalmente resulta no aumento do valor do quadrupolo (Figura 41). Contudo verificou-se não haver mudanças significativas tanto nos valores de  $\delta$  quanto do  $\Delta$  ( $\delta_{110\ K} = 1,41$  e  $\delta_{77\ K} = 1,32; 1,53$ ;  $\Delta_{110\ K} = 3,70$  e  $\Delta_{77\ K} = 3,65; 3,64$ ) nas espécies silicatadas. O resultado indica a presença de espécie ferruginosa, com estrutura hiperfina semelhante à espessartita como almandina glossular  $(Ca, Fe^{2+})_3(Al, Fe^{3+})(SiO_4)_3$  com  $Fe^{2+}$  dodecaédrico.

### 7.1.3.6 Magnetização de saturação

A magnetização de saturação da fração magnética foi  $\sigma = 0,05 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ . Não foi possível fazer a identificação da espécie magnética, mas devido à ao alto teor de manganês no minério a pequena magnetização, possivelmente, é devido à presença de hausmanita.

### 7.1.3.7 EDS

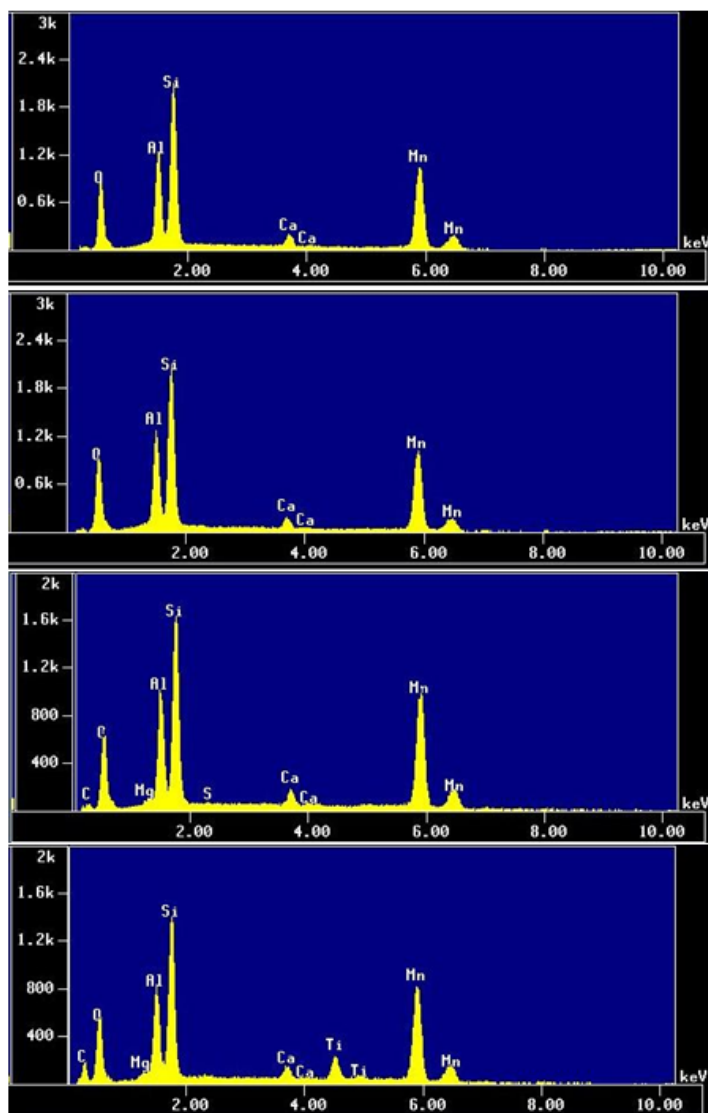


Figura 42 Espectros EDS mostrando uma pequena variação da composição química dentro da amostra.

Os espectros obtidos por EDS indicam um padrão semelhante ao obtido por FRX, confirmando a presença principalmente de manganês, alumínio, silício e cálcio (Figura 42). Como a quantidade de ferro, em relação à de manganês, é muito pequena, não foi verificada a presença de ferro por EDS.

### 7.1.3.8 MEV

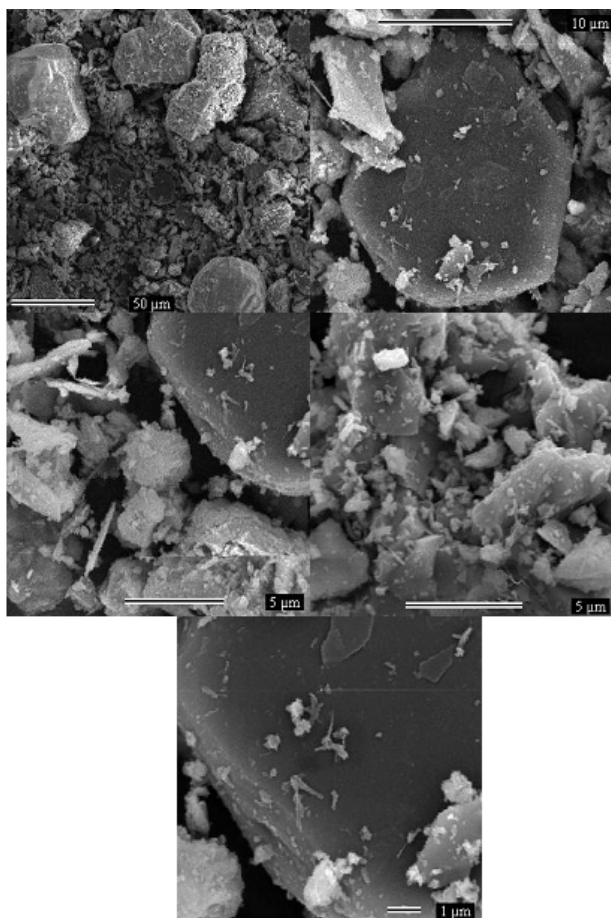


Figura 43 Micrografia de MEV, mostrando a forma variada das partículas que constituem a amostra OMA. Aumento de 500, 4.000, 6.000, 7.000 e 10.000 vezes respectivamente.

As micrografias mostram estruturas variadas com pequena presença de material em forma de agulha provavelmente silicatos (Figura 43).

### 7.1.3.9 Conclusão

Os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer, suportados principalmente por DRX, sugerem substituição de átomos de manganês II na espessartita  $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$  por ferro II e de alumínio por  $Fe^{3+}$ . Como a amostra se encontrava na parte mais próxima da superfície com presença de oxigênio e umidade foi possível a formação de goethita, devido liberação de ferro que estava dentro da estrutura da espessartita verificado também por DRX devido a uma presença considerável de quartzo proveniente da degradação de estruturas semelhantes à espessartita.

## 7.1.4 Rodonita(RDN)

### 7.1.4.1 Introdução

A amostra RDN foi coletada na parte mais profunda da cava da mina (Figura 44). O material varia entre a coloração rosa e vermelha (Figura 45) aflorando no meio do principal minério em quantidade relativamente apreciável, mas o seu entorno é dominado maciçamente pelo material que foi utilizado para obter a amostra MIP que é rico em carbonato de manganês. O material é semelhante a rodonita que é usada normalmente com pedra de ornamentação.



Figura 44 Foto do local de retirada da amostra denominada rodonita(RDN).



Figura 45 Foto do material usado para obter a amostra denominada no local como rodonita.

#### 7.1.4.2 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

Os teores de ferro expressos na base de óxidos para a composição química média do minério é apresentada na Tabela 7. Os valores descritos estão de acordo com dados geológicos que indicam um material rico em silicato de manganês.

Tabela 7 Composição química total do minério

Óxido	Teor / % em massa
MnO <sub>2</sub>	53,48
SiO <sub>2</sub>	38,64
CaO	4,02
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>2,95</b>
SO <sub>3</sub>	0,79
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10

#### 7.1.4.3 Análise elementar (CHN)

A análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio revelando teor em porcentagem em massa: C (0,48), H (0,00) e N(0,25). Não há presença de xistos grafitosos no meio do minério.

#### 7.1.4.4 Difração de raios X (DRX)

##### *Amostra natural*

No padrão de difração da amostra em questão é possível distinguir a presença de piroxmanguita ( $\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ ) $\text{SiO}_3$ , ( $\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Ca}$ ) $\text{SiO}_3$  rodonita e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), (Figura 46) análise química não confirma presença de Mg

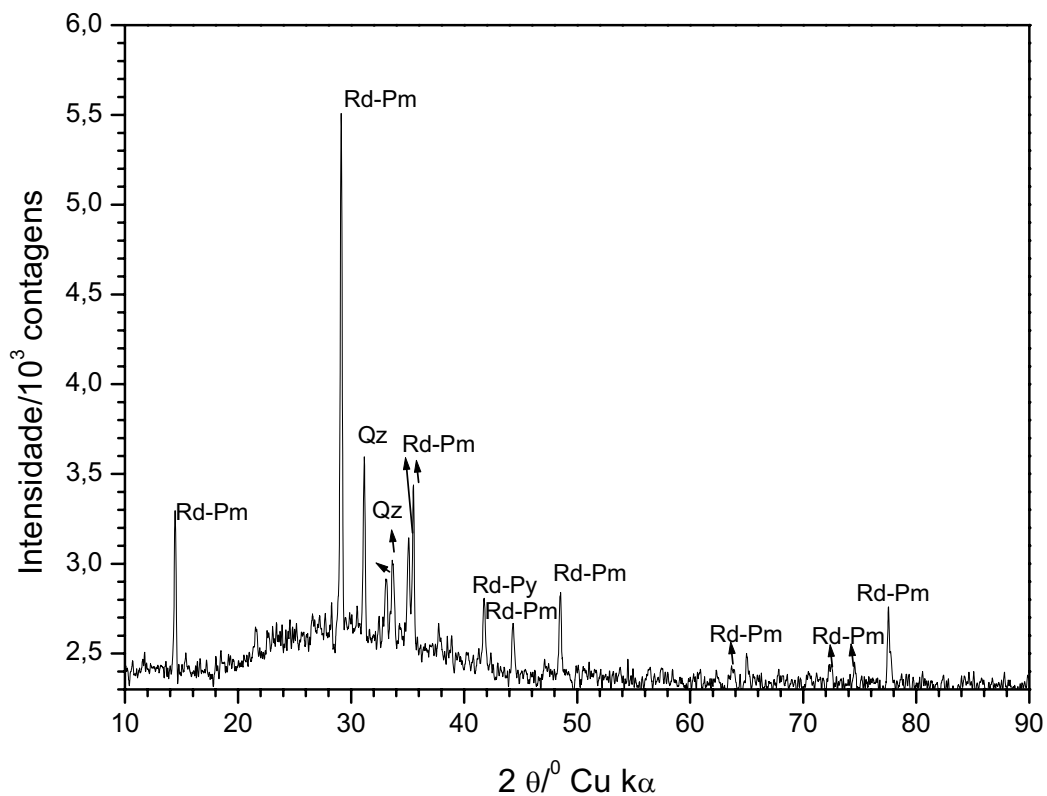


Figura 46. Padrão de difração da amostra RDN [(Pm) piroxmanguita, (Rd) rodonita, (Qz) quartzo.



### 7.1.4.5 Espectroscopia Mössbauer

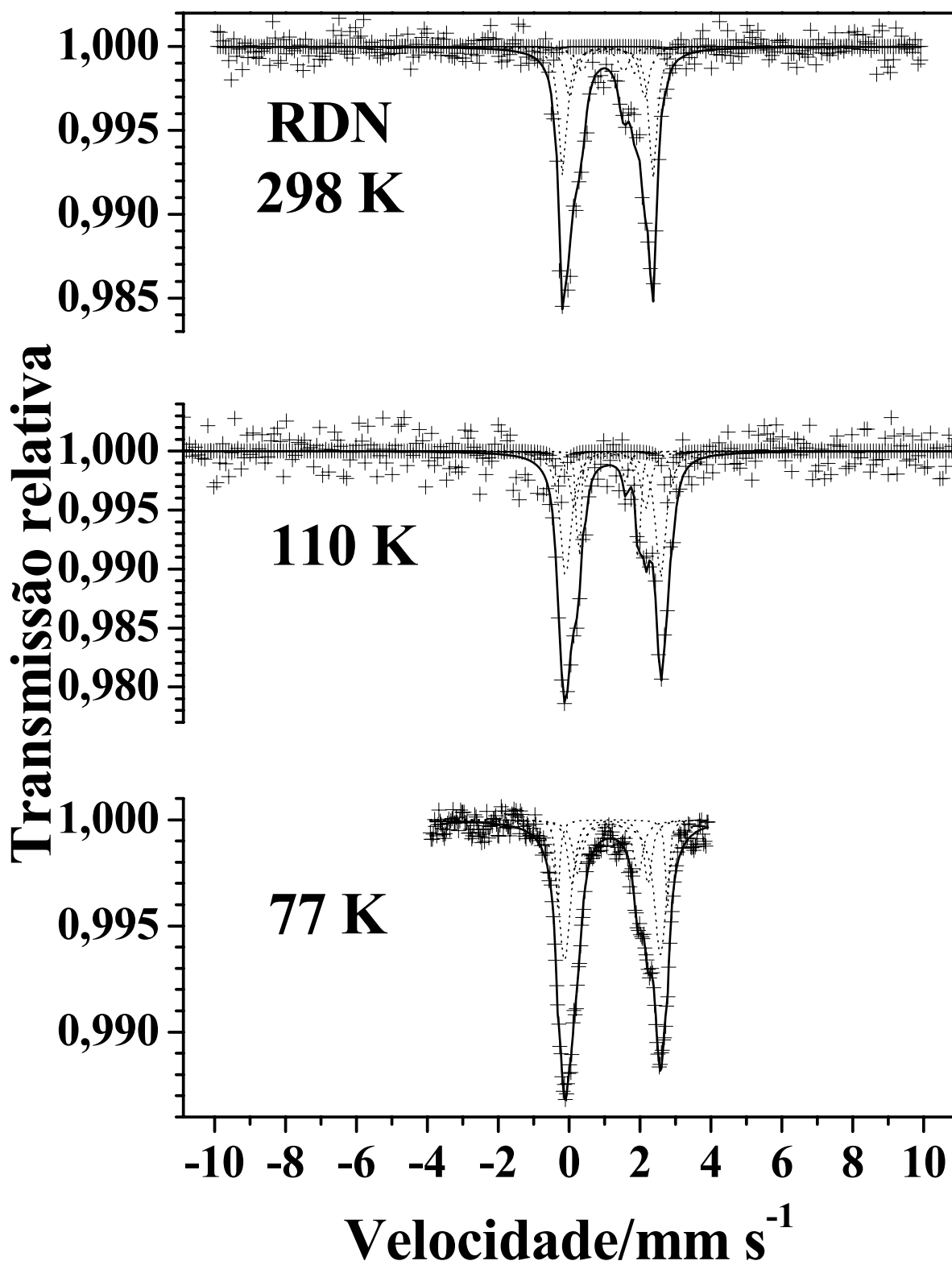


Figura 47 Espectro Mössbauer da amostra RDN a 298 K, 110 K e 77 K.

Tabela 8 Parâmetros Mössbauer do espectro obtido a 298 K, 110 K e 77 K

T/K	Sítio	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta, \epsilon/\text{mm s}^{-1}$	$B_{hf}/\text{T}$	AR/%	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	
298	1	Fe <sup>2+</sup>	1,03(1)	1,21(2)	0,0	22	0,40(5)
	2	Fe <sup>2+</sup>	1,15(1)	1,91(3)	0,0	23	0,33(5)
	3	Fe <sup>2+</sup>	1,20(1)	2,28(2)	0,0	28	0,24(8)
	4	Fe <sup>2+</sup>	1,21(1)	2,58(2)	0,0	25	0,24(4)
	5	Fe <sup>2+</sup>	1,39(7)	3,06(1)	0,0	2	0,2*
110	1	Fe <sup>2+</sup>	1,12(4)	1,16(9)	0,0	4	0,22(2)
	2	Fe <sup>2+</sup>	1,22(1)	1,69(3)	0,0	6	0,21(1)
	3	Fe <sup>2+</sup>	1,25(2)	2,01(7)	0,0	20	0,30(1)
	4	Fe <sup>2+</sup>	1,34(1)	2,60(5)	0,0	57	0,50(3)
	5	Fe <sup>2+</sup>	1,37(3)	3,00(1)	0,0	7	0,2*
77	1	Fe <sup>2+</sup>	1,15(3)	1,22(2)	0,0	4	0,28(1)
	2	Fe <sup>2+</sup>	1,22(1)	1,71(3)	0,0	13	0,26(4)
	3	Fe <sup>2+</sup>	1,27(1)	2,14(2)	0,0	18	0,27(4)
	4	Fe <sup>2+</sup>	1,33(3)	2,63(2)	0,0	42	0,31(4)
	5	Fe <sup>2+</sup>	1,33(1)	3,00(2)	0,0	18	0,23(4)
	6	Fe <sup>2+</sup>	1,34(1)	3,35*	0,0	5	0,27(5)

( $\delta$ ) Deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha$ -Fe, ( $\Delta$ ) desdobramento quadrupolar, ( $B_{hf}$ ) campo hiperfino magnético, (AR) área espectral relativa e ( $\Gamma$ ) largura de linha.

Os parâmetros Mössbauer (Tabela 8) com cinco dupletos (Figura 47) são característicos de quando os átomos de ferro estão presentes, mas distribuídos de forma desigual, em todos os 5 sítios da rodonita (Dickson, 1975). Na rodonita os sítios 3,4 e 5 são octaédricos mas os sítios 1 e 5 não. O sítio 1 apresenta deslocamento isomérico à 298 K acima de  $1 \text{ mm s}^{-1}$ , não está tetracoordenado e abaixo de  $1,11 \text{ mm s}^{-1}$ , não está pentacoordenado. Os sítios 2, 3 e 4 podem ser atribuídos a Fe<sup>2+</sup> hexacoordenado em silicatos e o sítio 5 a Fe<sup>2+</sup> octacoordenado (Griffen, 2007).

A necessidade de um sexto sítio de ferro II, no ajuste a 77 K, pode ser devido a uma transição de fase cristalográfica em função da temperatura, ou uma possível substituição isomórfica de Fe<sup>2+</sup>, por exemplo, por Ca<sup>2+</sup> que ocorre em quantidade considerável na

amostra, o que causa torções estruturais devido a diferença no valor dos raios do  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  (0,77 Å e 0,99 Å respectivamente).

#### 7.1.4.6 Magnetização de saturação

A magnetização de saturação da fração magnética foi  $\sigma = 0,06 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ . Não foi possível atribuir o magnetismo a uma espécie de ferro, sendo o valor muito baixo.

#### 7.1.4.7 EDS

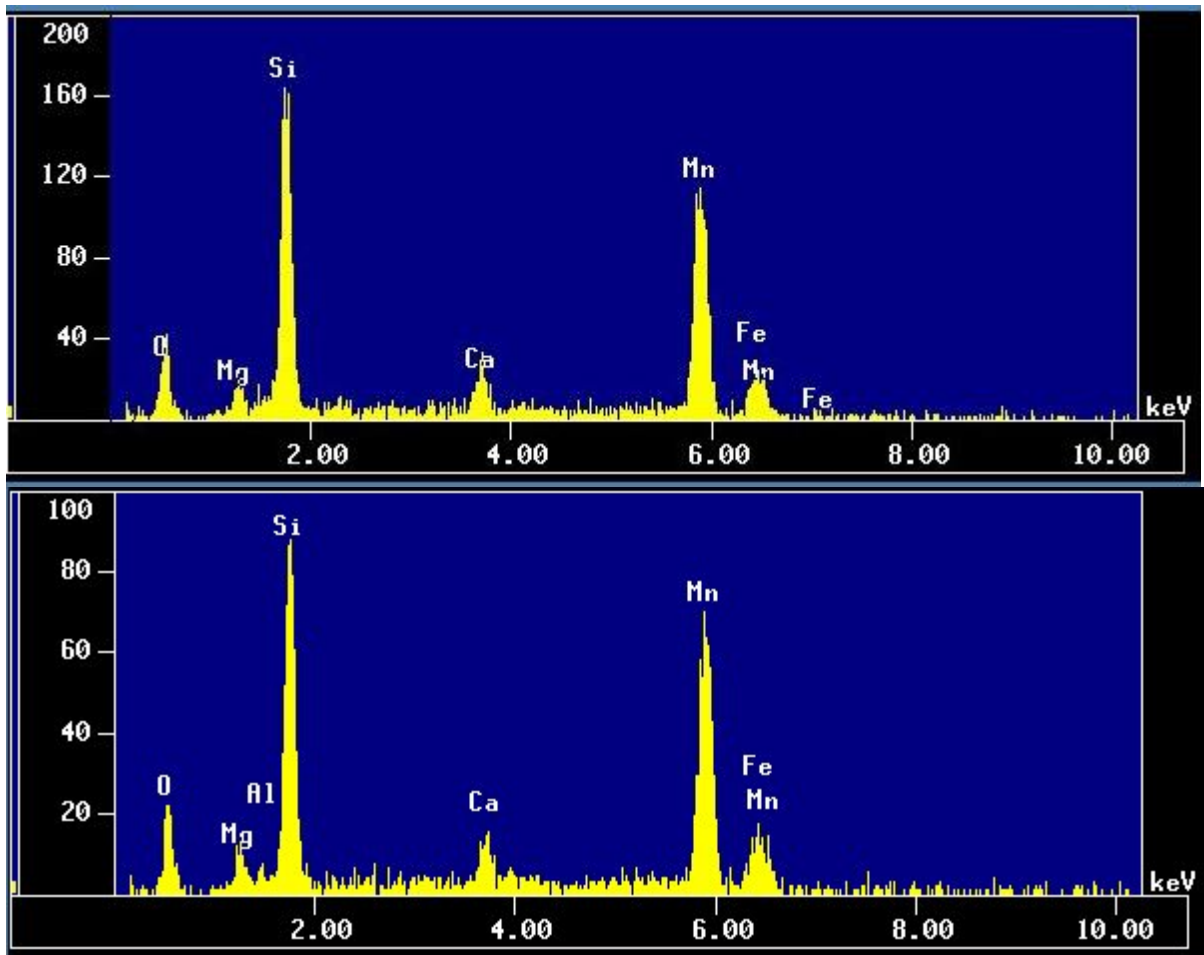


Figura 48. Espectro EDS mostrando composição química praticamente constante na amostra.

Os resultados de EDS suportam os resultados obtidos pelas outras técnicas, indicando material rico em silício e manganês (Figura 48), coerente com presença elevada de rodonita.

#### 7.1.4.8 MEV

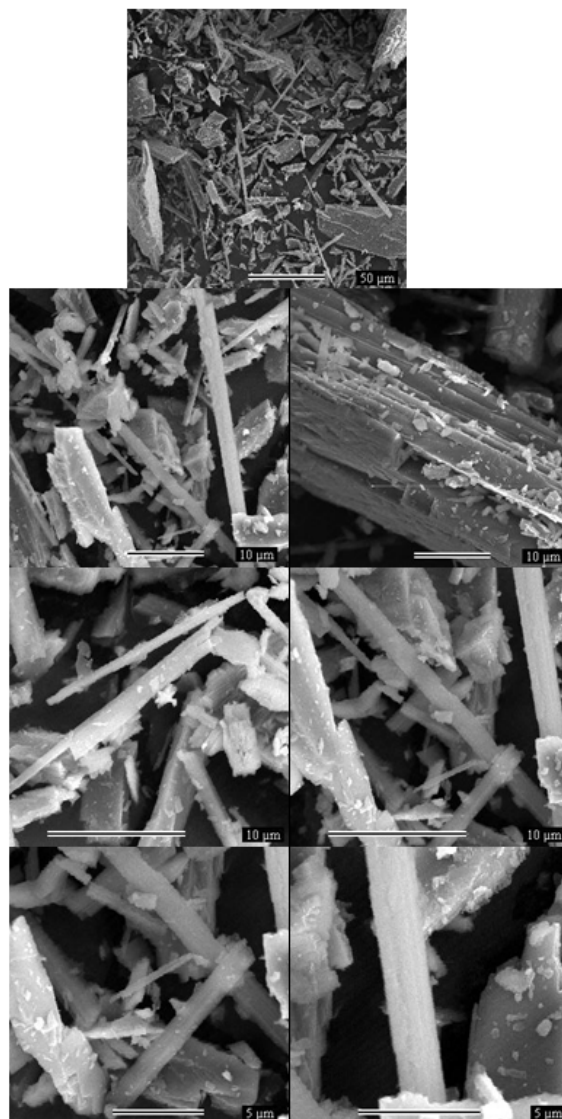
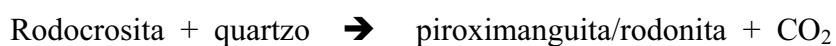


Figura 49. Micrografia de MEV, mostrando a forma variada das partículas que constituem a amostra RDN. Aumento de 500, 2.500, 2.500, 4.500, 4.500, 6.000 e 8.000 vezes respectivamente.

As micrografias mostram estruturas variadas com presença marcante de material em forma de agulha comum a silicatos (Figura 49).

#### 7.1.4.9 O mecanismo de formação da piroxanguita/rodonita no ambiente local

A formação da piroximanguita/rodonita ocorre por meio do processo de descarbonatação (Mohapatra, B.K. & B. Nayak, 2005) da siderita na presença de quartzo, de acordo com a equação:



#### 7.1.4.10 Conclusão

Os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer suportados principalmente por DRX sugerem substituição isomórfica de átomos de manganês II por ferro II formando o silicato piroxanguita  $(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+})\text{SiO}_3$  e estruturas semelhantes a rodonita  $(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{SiO}_3$ , mas tendo presente como cátion alcalino terroso apenas o cálcio, pois a análise química não indica a presença de magnésio que é comum na estrutura da rodonita, sendo melhor representada por  $(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ca})\text{SiO}_3$ . Por ter pouca variação na sua composição, percebem-se vários cristais com formas de agulhas.

#### 7.1.5 Rodocrosita(RDC)

##### 7.1.5.1 Introdução

A amostra RDC é constituída de material salino levemente rosado misturado ao material cinza. Sofre efervescência com relativa facilidade quando na presença de ácidos, indicando que o material é rico em carbonatos. É encontrado em pequena quantidade em alguns pontos da mina junto ao minério de primeira (MIP). O termo rodocrosita é a denominação dada na mineração a este material, não tendo obrigatoriamente em sua composição alto teor do carbonato de manganês. Como observado nas amostras anteriores, a RDC tem baixo teor de ferro quando comparado ao de manganês (Tabela 9).

##### 7.1.5.2 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

Tabela 9 Composição química total do minério RDC

Óxido	Teor / % em massa
MnO <sub>2</sub>	≈52,00
SiO <sub>2</sub>	32,692
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>≈4,00</b>
CaO	8,64
SO <sub>3</sub>	2,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,68
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,57
NiO	0,49
TiO <sub>2</sub>	0,20

### 7.1.5.3 Análise elementar (CHN)

A análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio revelando teor em porcentagem em massa: C (8,14), H (1,41) e N(0,38). O teor de Carbono obtido, de origem orgânica, confirma novamente a processo de oxidação de matéria orgânica pelo qual passou o depósito mineral.

### 7.1.5.4 Difração de raios X (DRX)

#### *Amostra natural*

O Padrão difratométrico da amostra natural RDC (Figura 50) indica quantidade apreciável de grafite, espessartita, quartzo, carbonato de cálcio, rodocrosita, sulfeto de manganês.

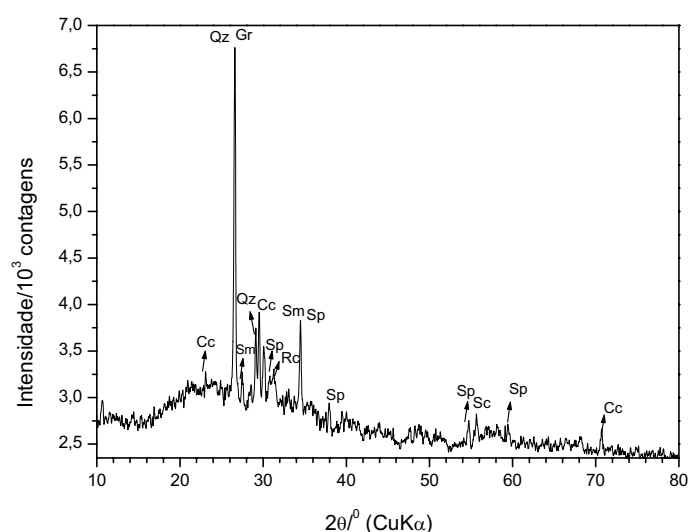


Figura 50. Padrão de difração da amostra RDC[(Gr) grafite, (Sp) espessartita, (Qz) quartzo (Cc) carbonato de cálcio, (Rc) rodocrosita, (Sm) sulfeto de manganês.

#### *Amostra após ataque ácido*

O Padrão difratométrico da amostra RDC (Figura 51) indica quantidade apreciável de Grafite, confirmando novamente a formação do depósito mineral, em toda sua extensão, da oxidação de material orgânico.

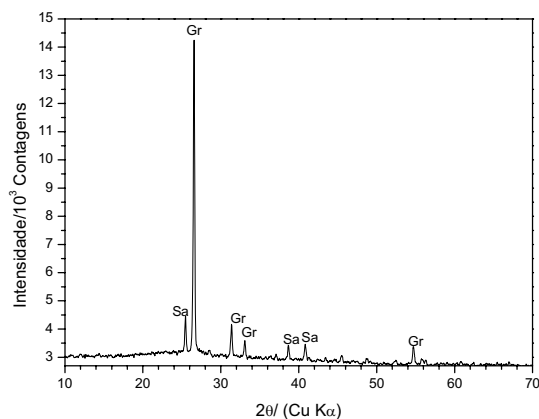


Figura 51. Padrão de difração da amostra RDC após ataque com solução de ácido clorídrico, sulfúrico e fluorídrico (Gr) grafite e (Sa) sulfato de alumínio.

### 7.1.5.5 Espectroscopia Mössbauer

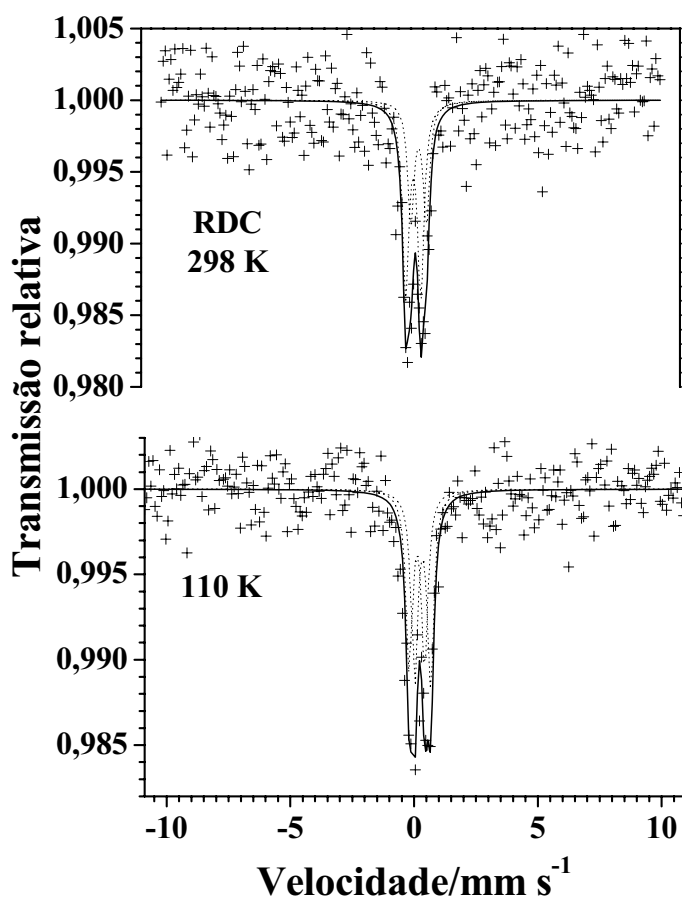


Figura 52 Espectros Mössbauer da amostra RDC a 298 K e 110 K.

Em relação a medidas Mössbauer, apesar da dificuldade de fazer as medidas (devido ao bloqueio parcial da radiação gama pelo manganês) o que demandou um longo tempo e a

grande dispersão nos pontos (Figura 52), foi possível verificar com os parâmetros Mössbauer (Tabela 10) a existência de pelo menos dois sítios de  $\text{Fe}^{3+}$  que com a redução da temperatura não ordenaram magneticamente, podem ser atribuídos a  $\text{Fe}^{3+}$  em estrutura de silicatos.

Tabela 10 Parâmetros Mössbauer do espectro obtido a 298 K e 110 K.

T/k	Sítio	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm s}^{-1}$	$B_{hf}/\text{T}$	AR/%	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	
298	1	$\text{Fe}^{3+}$	0,21(2)	0,61(2)	0,0	61	0,31*
	2	$\text{Fe}^{3+}$	0,42(3)	0,63(4)	0,0	39	0,31*
110	1	$\text{Fe}^{3+}$	0,22(1)	0,63(3)	0,0	47	0,31*
	2	$\text{Fe}^{3+}$	0,45(2)	0,65(1)	0,0	52	0,31*

\*Parâmetros fixados.

( $\delta$ ) Deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha\text{-Fe}$ , ( $\Delta$ ) desdobramento quadrupolar, ( $B_{hf}$ ) campo hiperfino magnético, (AR) área espectral relativa e ( $\Gamma$ ) largura de linha.

#### 7.1.5.6 Magnetização de saturação

A magnetização de saturação da fração magnética foi  $\sigma = 0,1 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ . Não foi possível atribuir o magnetismo a uma espécie de ferro, sendo o valor muito baixo.



### 7.1.5.7 EDS

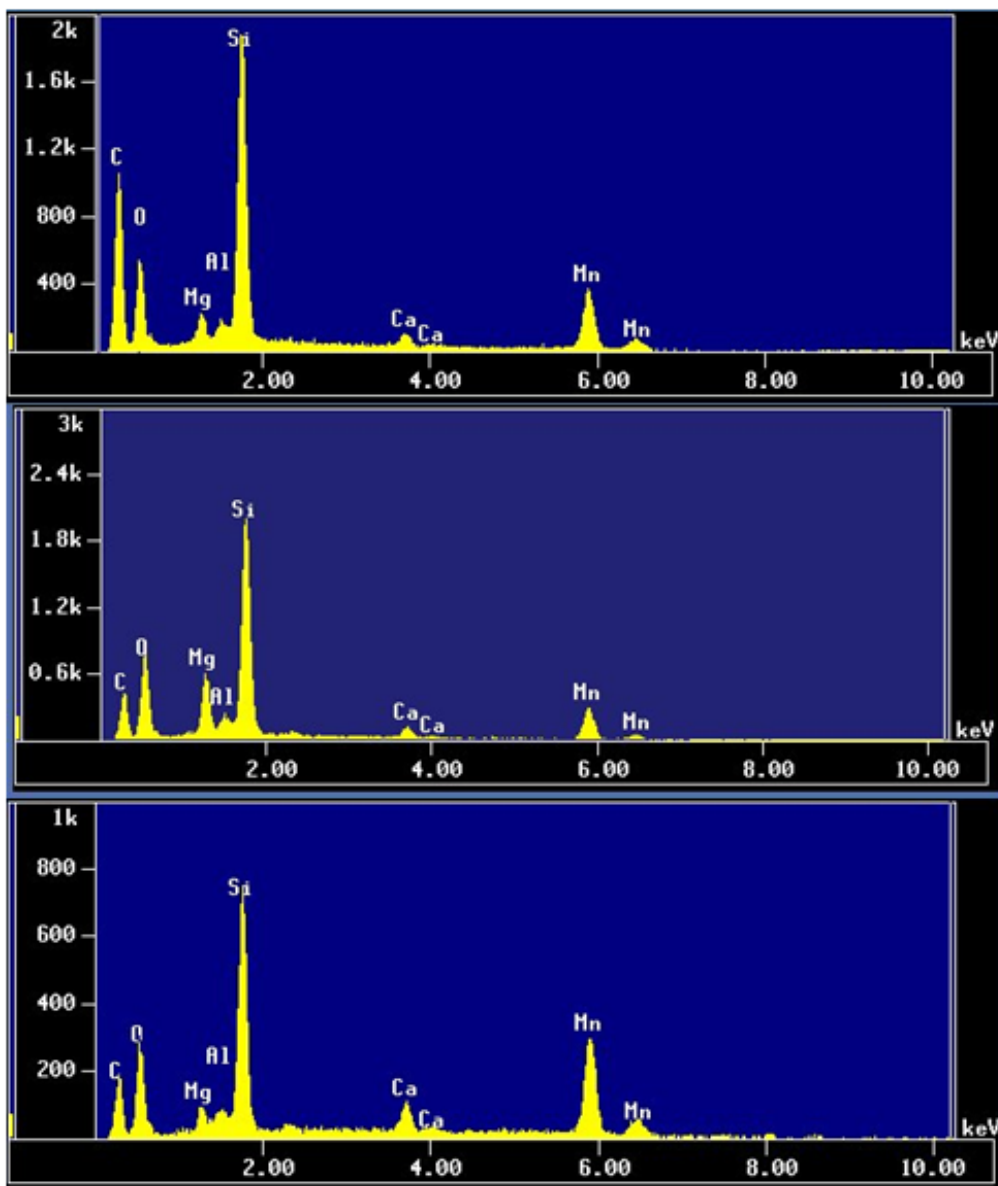


Figura 53. Espectro EDS mostrando composição química praticamente constante na amostra RDC.

Os resultados de EDS suportam os resultados obtidos pelas outras técnicas, indicando material com composição variada (Figura 53), coerente com material de origem natural.

### 7.1.5.8 MEV

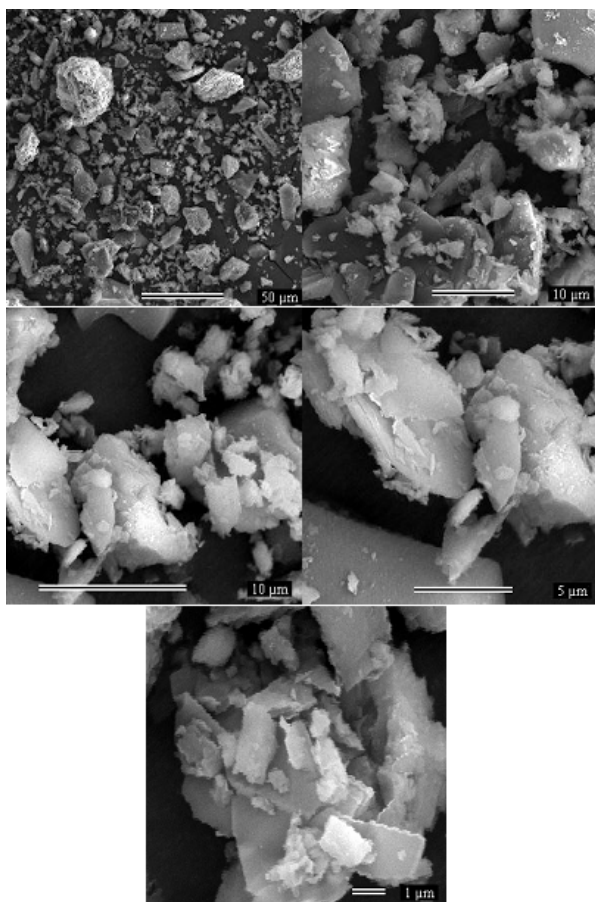


Figura 54 Micrografia de MEV, mostrando a forma variada das partículas que constituem a amostra RDC. Aumento de 500, 2.500, 4.500, 6.000 e 10.000 vezes respectivamente.

As micrografias mostram estruturas variadas. Não se pode atribuir as formas como características de alguma espécie ferro ou manganês (Figura 54).

### 7.1.5.9 Conclusão

Os dados indicam a presença apenas de  $\text{Fe}^{3+}$ , apesar do material ter sido encontrado na parte mais profunda da cava em local de mais exposição à ação do oxigênio no momento atual, devido a atividade mineradora. Isto sugere que o material da amostra RDC que surge junto à amostra MIP pode ter sido formado após a exposição da rocha pela atividade mineradora, pela ação de água em conjunto com ar.

## 7.1.6 Pirolusita(PIR)

### 7.1.6.1 Introdução

A amostra pirolusita foi retirada da região mais superficial da cava, próximo do local de retirada da amostra OMA. Da forma como a utilizada neste trabalho é encontrada somente em alguns poucos locais. Aparece como um material de cor preta (Figura 55) com alguns pontos que refletem a luz.



Figura 55. Foto do material usado para obter a amostra denominada no local como Pirolusita

### 7.1.6.2 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

Tabela 11 Composição química total do minério PIR

óxido	Teor / % em massa
MnO <sub>2</sub>	92,57
SiO <sub>2</sub>	3,16
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>2,54</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,70
BaO	0,45
CaO	0,22
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,25
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10

A amostra é composta de material com alto teor de manganês (Tabela 11). É encontrado em apenas alguns pontos da mineração, não sendo o principal produto de comercialização.

#### 7.1.6.3 Análise elementar (CHN)

A análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio revelando teor em porcentagem em massa: C (0,77), H (0,00) e N(0,37). Não há presença de xistos grafitosos no meio do minério.

#### 7.1.6.4 Difração de raios X (DRX)

*Amostra natural*

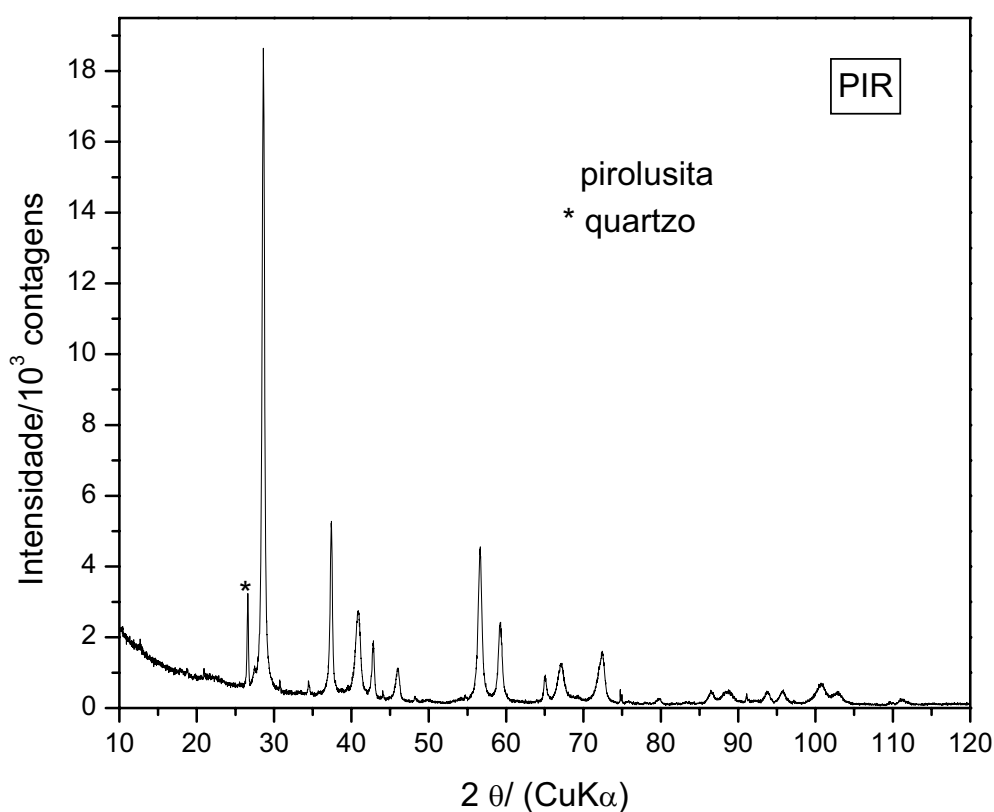


Figura 56. Padrão difratométrico da amostra PIR [pirolusita e quartzo(\*)].

O padrão difratométrico da amostra indica que há basicamente pirolusita ( $MnO_2$ ) e uma pequena quantidade de quartzo (Figura 56) estando de acordo com os dados de FRX.

### 7.1.6.5 Espectroscopia Mössbauer

Análise a 298 K

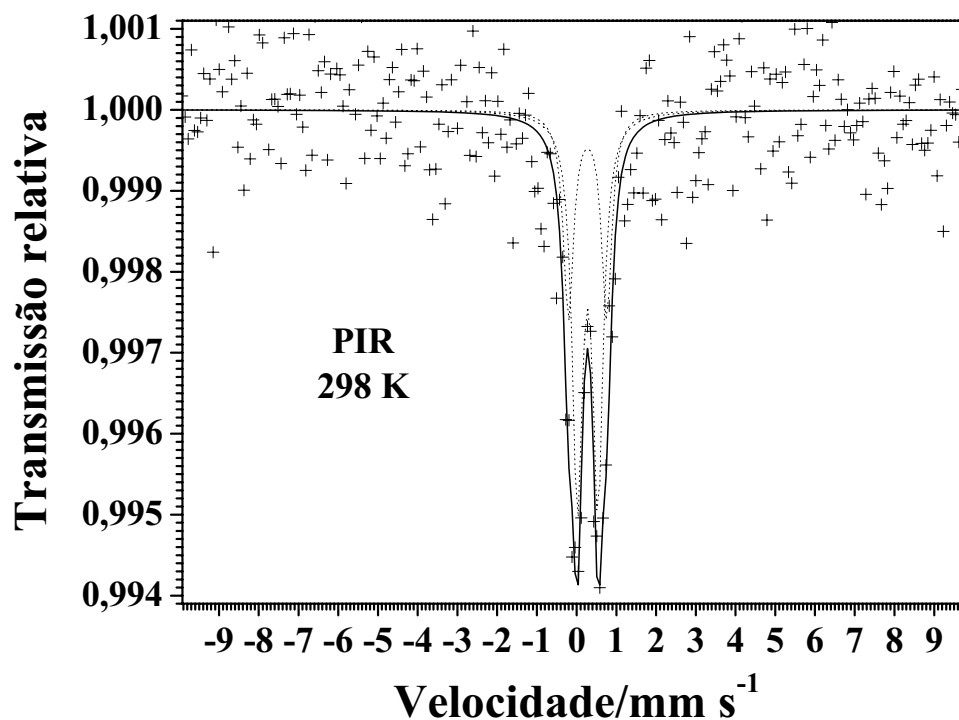


Figura 57. Espectro Mössbauer da amostra PIR a 298 K.

Tabela 12 Parâmetros Mössbauer do espectro obtido a 298 K.

Sítio	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm s}^{-1}$	$B_{hf}/\text{T}$	$AR/\%$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	
1	$\text{Fe}^{3+}$	0,38(2)	0,96(8)	0,0	35	0,31*
2	$\text{Fe}^{3+}$	0,38(2)	0,52(4)	0,0	65	0,31*

( $\delta$ ) Deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha\text{-Fe}$ , ( $\Delta$ ) desdobramento quadrupolar, ( $B_{hf}$ ) campo hiperfino magnético, (AR) área espectral relativa e ( $\Gamma$ ) largura de linha.

Os parâmetros Mössbauer indicam apenas a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  (Tabela 12 e Figura 57). A amostra por estar em uma parte mais próxima da superfície, foi mais exposta a processo oxidativos (intemperismo) como a amostra OMA, fato que justifica a ausência de  $\text{Fe}^{2+}$ . Como não foi possível fazer a medida a baixa temperatura, não se fez atribuição das espécies ferruginosas presentes.

#### 7.1.6.6 Magnetização de saturação

A magnetização de saturação da fração magnética foi  $\sigma = 0,00 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ , não há nenhum mineral com características magnéticas na amostra PIR.

### 7.1.6.7 EDS

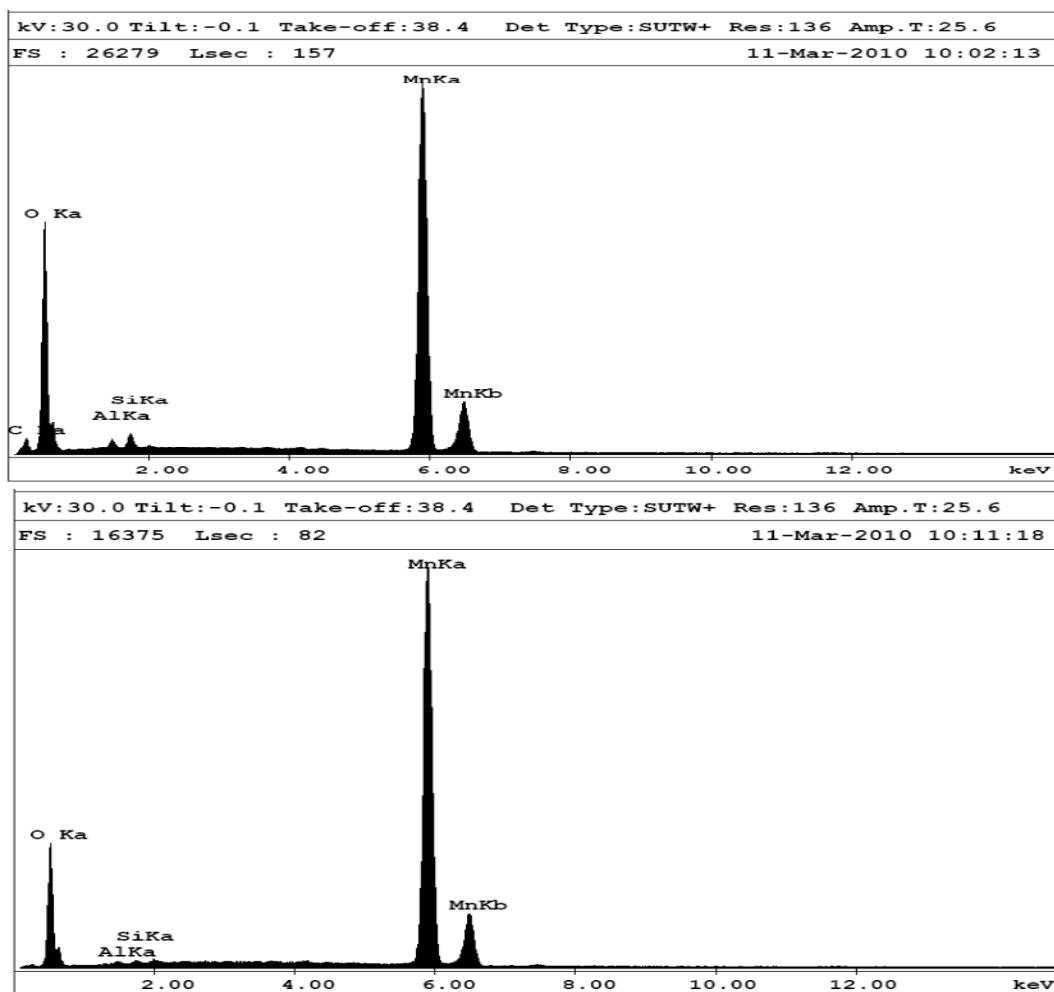


Figura 58. Espectro EDS mostrando composição química praticamente que constante na amostra (C, O, Al, Si, Mn)

A análise por EDS confirma a presença de grande quantidade de manganês em relação a silício e oxigênio (Figura 58), confirmando os dados de DRX e FRX, que são compatíveis com a presença basicamente de pirolusita e quartzo na amostra.

### 7.1.6.8 MEV

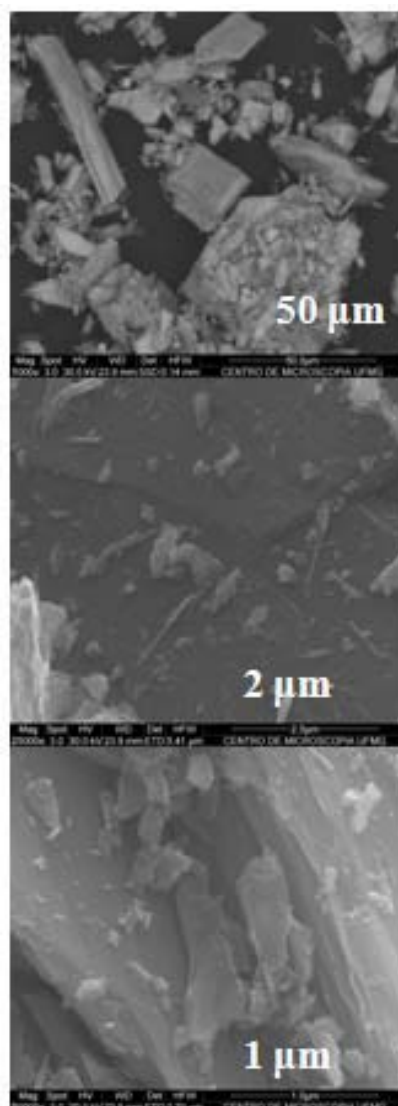


Figura 59. Micrografia de MEV, mostrando a forma variada das partículas que constituem a amostra PIR.

As Micrografias de MEV não indicaram presença de partículas com formas constantes (Figura 59) na amostra, mesmo tendo em sua constituição pouca variação.

### 7.1.6.9 Conclusão

O material tem alto teor de manganês e baixo teor de ferro. Apenas por espectroscopia Mössbauer foi possível detectar compostos formados por ferro, os parâmetros Mössbauer indicam a presença ferro III dentro da estrutura se silicato ou óxido de ferro de pequeno tamanho de partícula (kamali-M, 2006), devido a dificuldades experimentais, devido o alto teor de manganês e baixo teor de ferro não foi possível fazer medidas a baixa temperatura.

### 7.1.7 Conclusão Geral

Os dados obtidos até o presente momento permitem verificar uma considerável variabilidade na composição das amostras coletadas na Mineração Morro da Mina, com exceção das amostras RDN que é composta basicamente por silicatos e da PIR composta por óxidos manganês.

Na sua grande maioria o ambiente que levou a formação do depósito, era rico em matéria orgânica e o processo de oxidação deste material orgânico permitiu a formação de grande concentração de carbonatos especialmente o de manganês.

Na parte mais profunda da cava da mina, encontram-se como principais minerais ferruginosos a siderita e a siderita com substituição isomórfica de ferro por cálcio na sua estrutura, ferro II e III em estrutura de silicatos em sua maioria espessartita e piroxmanguita com ferro na estrutura. Na parte mais superficial da mina, próxima ao solo, foi possível identificar óxidos e óxi-hidróxidos de ferro especialmente a goethita. Neste local, o carbonato de ferro, exposto ao intemperismo e a ação da água, foi oxidado. O mesmo processo, de certa maneira, aconteceu também com os silicatos.

As peculiaridades texturais, juntamente com características de composição de diferentes minerais coexistentes refletem caminhos de reações diversas nas rochas carbonáticas de manganês no depósito mineral. A formação de fases minerais diferentes parece ser atribuída a três factores importantes: composição em massa do material de origem, a variação na concentração de CO<sub>2</sub> e a disponibilidade de oxigênio. A composição química global da rocha indica que o material de origem foi enriquecido em manganês, juntamente com abundância variável de Ca, Si, Fe, Al, Na, Mg, Ba etc.



## 7.2 Martitas da serra do espinhaço

### 7.2.1 Filitos hematíticos

Na segunda etapa do trabalho experimental focou-se no estudo de óxidos de ferro oriundos da Formação Sopa, Serra do Espinhaço, cidades de Datas e Diamantina. A Serra do Espinhaço é uma cordilheira com mais de 1200 km de extensão na direção aproximadamente norte-sul, abrangendo áreas dos estados de Minas Gerais e Bahia (Cordeiro et al., 2008). Sua porção meridional estende-se por cerca de 300 km, estando localizada integralmente no estado de Minas Gerais e constituindo um de seus principais acidentes geográficos. As amostras foram obtidas de filitos hematíticos que são rochas constituídas prioritariamente por moscovita ( $KAl_2(OH)_2(AlSi_3O_{10})$ ) e óxidos de ferro (hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e magnetita,  $Fe_3O_4$ ). Os filitos são da unidade do subgrupo Espinhaço entre a formação Sopa e formação São João da Chapada (Knauer, 2007). Este tipo de veio aparece em várias unidades. O ferro dessa unidade vem da própria rocha encaixante e não são formações ferríferas. Outras unidades do Espinhaço não têm tanto ferro presente nos filitos. O fluido tira o ferro das rochas e o precipita por exemplo como magnetita. Os filitos são considerados, normalmente, como produtos do metamorfismo sobre rochas originalmente ígneas (Chaves et al., 1999). Já foram encontrados diamantes em filitos hematíticos e podem ser considerados como fontes de diamantes desta região (Knauer & Schrank, 1994).

A caracterização química dos filitos mostra uma surpreendente homogeneidade e valores claramente incompatíveis com uma origem ígnea. Para Knauer & Schrank (1994), todos os indícios observados levam a admitir uma origem a partir do metamorfismo de rochas ígneas submetidas a processos de alteração que modificaram sua composição inicial. Critérios tais como o caráter estratiforme, contatos superiores bruscos, relativa pequena espessura, destruição das texturas primárias, formação de revestimentos argilosos sobre grãos e crostas de ferro e foliação paralela ao contato indicam processos de alteração superficial anteriores ao metamorfismo (Knauer, 2007). Os filitos hematíticos vêm sendo considerados como rochas de origem ígnea apesar do entendimento do seu verdadeiro significado tenha sido feito apenas recentemente, ou seja, que representam rochas ígneas, principalmente básicas e ultrabásicas que passaram por processos intempéricos no proterozóico após o vulcanismo e posteriormente metamorfizadas junto com as demais unidades do Sistema Espinhaço (Chaves et al., 1999).

### 7.2.2 Martitas

Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) é a forma mais estável termodinamicamente, de óxido de ferro sob condições ambientes e, como tal, é também a forma mais comum de óxido de ferro cristalino (Vandenberghe, 1990). O átomo de ferro e os átomos de oxigênio na hematita organizam-se na estrutura coridom, que é trigonal-hexagonal escalenoedra (classe  $3\ 2/m$ ) com grupo espacial  $R\text{-}\bar{3}c$ , parâmetros de rede  $a = 5,0356 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,7489 \text{ \AA}$  e número de coordenação 6 (Cornell & Schwertmann, 2003).

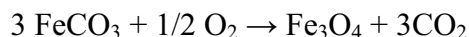
Estudos sobre a transformação natural de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) em hematita principalmente sobre o ponto de vista de medidas de raios X e de microscopia têm sido realizados durante muitos anos (Davis et al., 1968). A indicação dos mecanismos de algumas reações explicando o processo de transformação magnetita-hematita tem sido propostas desde a década de 1950 (Lepp, 1957). O processo de oxidação da magnetita depende das condições de temperatura, pressão e de oxigênio disponíveis na formação da rocha. Em condições específicas, forma-se a martita (hematita pseudomórfica da magnetita), um tipo de hematita na qual o  $\text{Fe}^{2+}$  da magnetita foi oxidado, mas mantendo, a fase resultante, certa magnetização (Nayak et al., 2004).

Tem-se proposto que a hematita pseudomorfizada é formada através de oxidação progressiva da magnetita para maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e subsequente, inversão para hematita podendo manter magnetização remanescente. A hematita resultante apresenta-se, algumas vezes, sob a forma de cristais octaédricos semelhante ao da magnetita precursora, mas com composição exclusivamente de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Swanson-Hysell et al., 2011).

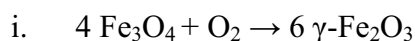
A magnetização remanescente natural de uma rocha é a soma vetorial de todos os vetores de magnetização das sub-redes magnéticas das estruturas dos minerais durante a sua história térmica e os processos de formação dos seus constituintes minerais magnéticos. A magnetização surge durante resfriamento da rocha ígnea, quando a consolidação do magma ocorre na crosta terrestre, de modo que o resfriamento seja lento, dando condições para que os cristais se desenvolvam sucessivamente, as rochas originadas do processo são denominadas rochas plutônicas.

O estudo de hematitas pseudomórficas da magnetita, com hábito octaédrico, tem demonstrado interesse não somente das ciências da terra, mas também em fotocatalise e fotoquímica, devido à interação de superfície do óxido com a água (Guo & Barnard, 2012).

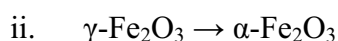
As principais fontes de ferro, na natureza, para a formação da magnetita, são normalmente carbonatos, como a siderita. Em processo lento de resfriamento e pressão intensa, tem-se a formação de cristais magnéticos:



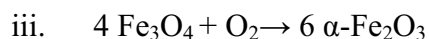
Após, a magnetita pode sofrer oxidação normalmente pelos seguintes caminhos (Lepp, 1957):



A reação de formação da maghemita pode iniciar 200 °C



A transformação de maghemita a hematita tem seu início em torno de 375 °C.



A transformação de forma direta de magnetita para hematita ocorre entre 550-575 °C.

Uma técnica que se tem utilizado para melhor compreensão da formação da martita é a espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$ , visto que é uma técnica não destrutiva e pode-se identificar os estado de oxidação do ferro, quantificar as fases de ferro presentes nos minerais ferruginosos e número de coordenação (Janot, 1972). É possível sondar as influências de átomos vizinhos sobre o núcleo de ferro, mas, trabalhos com espectroscopia Mössbauer têm demonstrado grau de dificuldade acentuado devido à semelhança do padrão espectral Mössbauer da hematita e da martita à temperatura do ambiente (Toríbio et al., 2001; da Costa et al., 2009).

A característica magnética das martitas suscita dúvidas sobre se haveria em sua composição, estrutura semelhante ao material presente em discos rígidos, presença de magnetização, mas menos intensa que em ímãs em estruturas semelhantes a filmes finos (Baibich, 1988). Curvas de histerese têm contribuído para elucidar a presença de estrutura magnética em diversos tipos de materiais sintetizados em laboratório (Goodman, 1999), mas que não são encontrados em materiais naturais, por isso é importante sob o ponto de vista mineralógico e tecnológico continuar os estudos sobre martitas.

### 7.2.3 Experimental

O trabalho envolveu a caracterização dos óxidos de ferro de duas amostras, identificadas como martitas obtidas do Sítio Geológico Sopa, que é situado numa região que teve intensa

atividade mineradora para exploração de diamantes durante os séculos XVIII e XIX (Chaves & Filho, 2002). As amostras foram coletadas nos seguintes locais:

- I. SM, (Serra da Matriculada, município de Datas, estado de Minas Gerais, Brasil, ( $18^{\circ}22'51.91''S$   $43^{\circ}36'53.60''W$ ) (Figura 60). A amostra foi obtida de filito hematítico e é formada de vários cristais octaédricos (Figura 61). Tanto o cristal quanto o pó são prontamente atraídos por um ímã de mão.

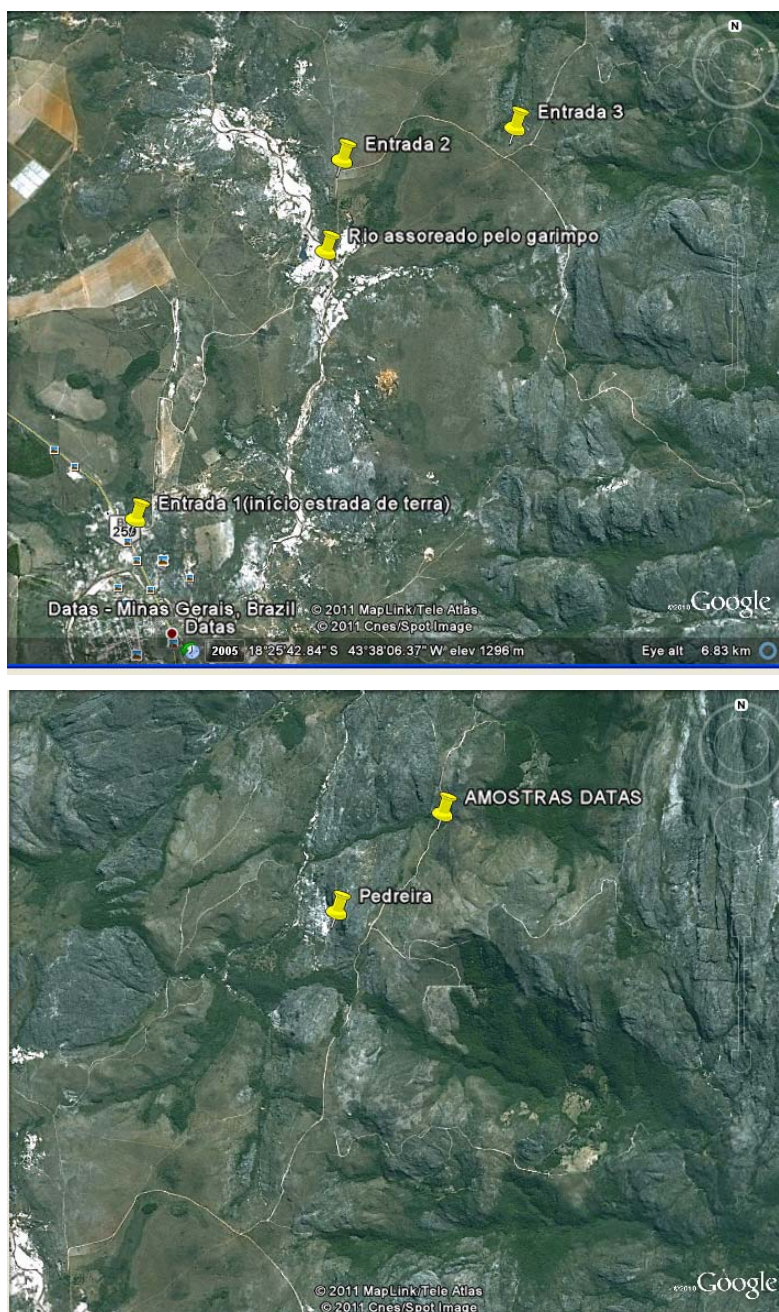


Figura 60. Local onde foi retirada a amostra SM na cidade de Datas, Minas Gerais.

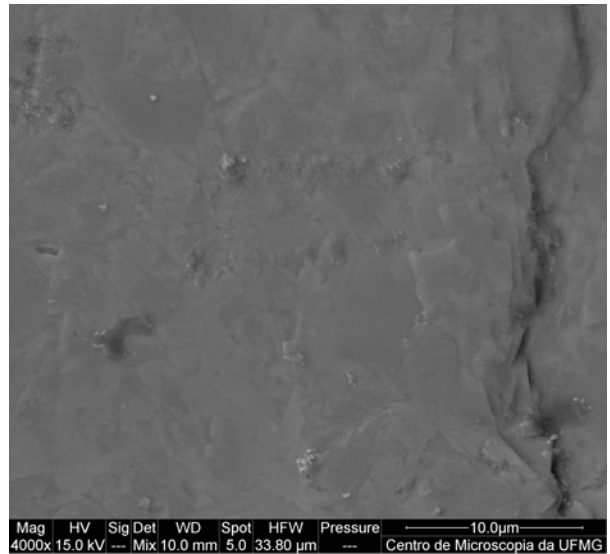
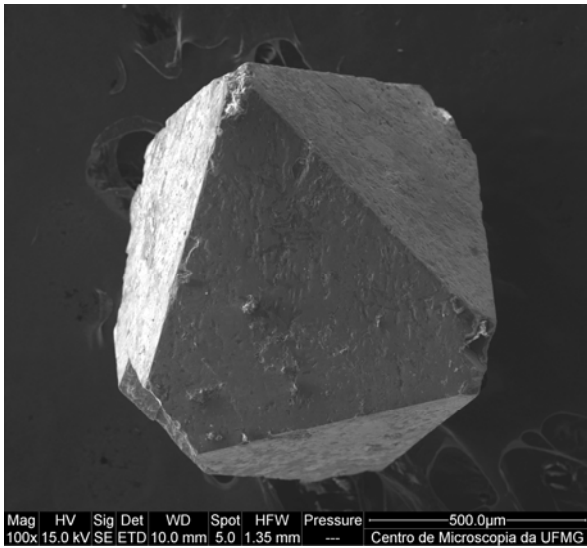
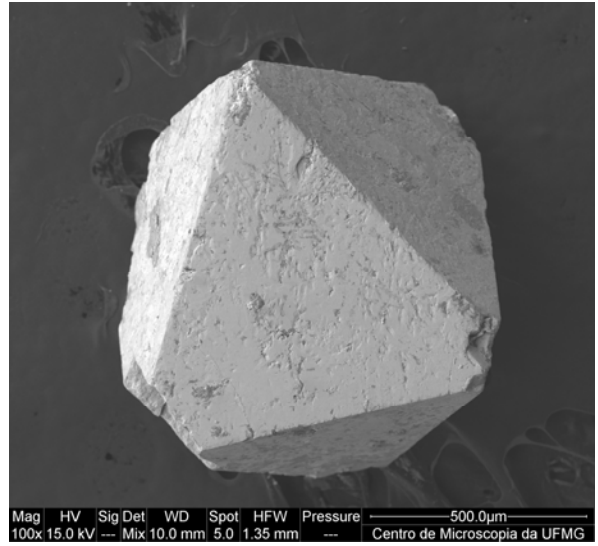
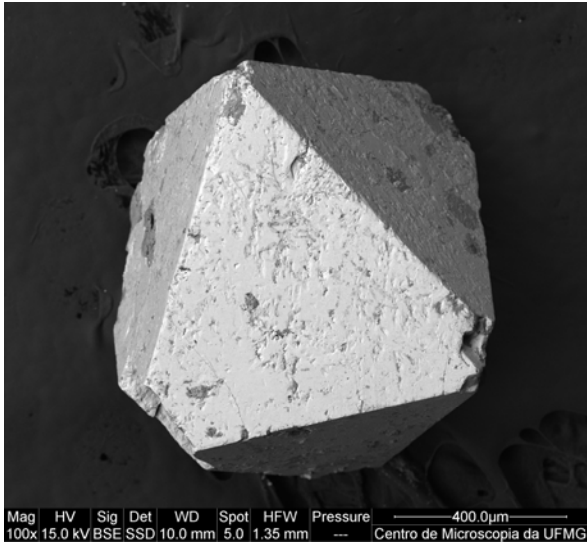


Figura 61. Imagens de um cristal octaédrico da amostra magnética do óxido de ferro.





Figura 62. Local, a beira de estrada rural (a e b), onde foi obtida uma das amostras na cidade de Datas, Minas Gerais, de matacões (c e d).

Para fazer o percurso rodoviário para coletar as amostras, saiu-se de Belo Horizonte em direção a Diamantina. Em torno de 29 km antes de Diamantina seguiu-se na BR259 em direção à cidade do Serro. Após 3 km, chegou-se a 1ª entrada da cidade de Datas, mas seguiu-se a esquerda por uma estrada de terra. Na 1ª entrada a direita continuou-se por uma nova estrada de terra. Viajou-se por mais uns cinco quilômetros e entrou-se por outra estrada a esquerda. Passou-se por uma pedreira desativada e andou-se por, aproximadamente, mais 1,5 km. A amostra foi retirada de um local que parecia um riacho seco. Na margem esquerda da estrada, no leito do riacho seco, havia partes de rochas (matacões) de filito hematítico (Figura 62). Quando os matacões foram quebrados com martelo de aço, verificou-se que no seu interior havia vários pequenos cristais octaédricos de óxido de ferro.

- II. BAN, (Bandeirinhas, município de Diamantina, estado de Minas Gerais, Brasil, 18°20'29.57"S 43°41'2.21"W) (Figura 63). Amostra obtida de filito hematítico com cristais de minério de ferro, aparentemente não eram octaédricos (Figura 64). No laboratório, verificou-se que realmente a amostra não era composta de octaedros, como a amostra SM. O ímã de mão atrai o material da amostra BAN, mas bem mais fracamente do que o que se observou para a amostra SM.

Para observar a estrutura hiperfina de minerais ferruginosos (das amostras pulverizadas) usou-se espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$ . Os espectros Mössbauer foram coletados a 298, 260, 230, 200, 170 e 77 K para a amostra SM (por ser magnética e bem cristalizada) e 298 e 77 K para a amostra BAN, em montagem convencional de transmissão, com uma fonte de  $\text{Co}^{57}/\text{Rh}$ . Para os cristais da amostra SM foram também utilizadas as técnicas CEMS e CXMS mais voltadas para análise das superfícies do material (100 nm e 10  $\mu\text{m}$  respectivamente). Os deslocamentos isoméricos foram corrigidos em relação ao  $\alpha\text{-Fe}$ , padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados foram ajustados numericamente com funções lorentzianas, pelo método dos mínimos quadrados, utilizando-se o programa de computador NORMOS<sup>®</sup>90, programa computacional escrito por R. A. Brand, Laboratorium für Argewandte Physik, Universität Duisburg, D-47048, Duisburg-Alemanha.

A identificação de fases mineralógicas foi investigada por difração de raios X (DRX) em um difratômetro Siemens D501, dotado de tubo de radiação de cobre ( $\lambda_{\text{Cu}} = 0,15406 \text{ nm}$ ), a uma taxa de incremento de  $0,02^\circ 2\theta$  e intervalo de  $10^\circ$  a  $120^\circ$ .

Para obtenção dos teores dos principais elementos, fez-se análise por fluorescência de raios X (espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia, Shimadzu EDX-720).

Para a análise das características magnéticas do óxido de ferro fez-se análises específicas dos materiais. As curvas de histerese magnética foram medidas à temperatura do ambiente utilizando-se magnetômetro de amostra vibrante (VSM) Lake Shore 7404, com base de ruído de  $1 \times 10^{-6} \text{ emu}$  e constante de tempo de 100 ms, com uma média de tempo de 1 s por ponto, o tempo de medição de 300 s e uma velocidade de varredura de 200 Oe/s. Valores da magnetização de saturação foram obtidos para o campo máximo aplicado de 16 kOe. O comportamento termomagnético foi determinado com uma balança de Curie IDES 8147 UPS. As análises foram feitas em atmosfera de ar, em um campo magnético de 0,375 T e aumento linear de temperatura de  $10^\circ \text{ C min}^{-1}$ .



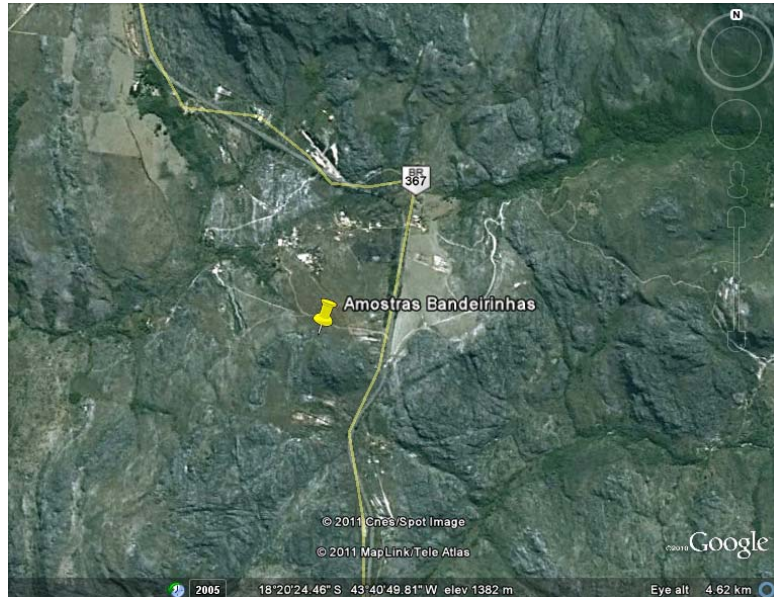


Figura 63. Local de retirada de amostra BAN na cidade de Diamantina, Minas Gerais.



Figura 64. Local, a beira da rodovia federal 267, onde foi obtida a amostra BAN na cidade de Diamantina, Minas Gerais.



## 7.2.4 Resultados e discussões

### 7.2.4.1 Amostra SM

Composição química da amostra % em massa, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (85,50), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5,99), SiO<sub>2</sub> (3,38), TiO<sub>2</sub> (2,53), SO<sub>3</sub> (0,34), K<sub>2</sub>O (0,40), CaO(0,16), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,25), MnO (0,14), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,34), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,51), NiO (0,03), SrO (0,01), ZrO<sub>2</sub> (0,03) e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,07), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,04). Os resultados obtidos por FRX indicam um material rico em ferro com contribuição considerável de alumínio, silício e titânio em sua composição.



Figura 65. Cristais da amostra SM dentro de um frasco tipo Eppendorf® sendo atraídos por um ímã de mão.

Os cristais octaédricos da amostra foram manualmente separados, por discriminação visual. Verificou-se que tinham considerável magnetização, pela resposta observada, da atração por um pequeno ímã de mão (Figura 65). Pelo fato de serem magnéticos, presumiu-se que poderiam conter magnetita ou maghemita.

#### *Espectroscopia Mössbauer*

Pulverizaram-se alguns cristais, com bastante cuidado para evitar formação de novas espécies ferruginosas. Preparou-se uma pastilha com açúcar para diluição da amostra, para medida Mössbauer e obteve-se rápido resultado de absorção ressonante, de um espectro com padrão espectral mais evidente somente de hematita (Figura 66) o que está em acordo com os parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos de 298 K até 77 K (Tabela 13), apesar das características magnéticas da amostra (Swanson-Hysell et al., 2011). Fez-se a relação do desdobramento quadrupolar e da largura de linha com a variação de temperatura (Figura 67) e obteve-se padrão de variação semelhante à de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro (Bengoa, 2010), mas descartou-

se a presença de maghemita ou magnetita em quantidades significativas. Pode-se ainda verificar a mudança do estado fracamente ferromagnético (*ff*) da hematita (magnetização de saturação à temperatura do ambiente,  $\sigma_s = 0,4 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ ), a  $T > 260 \text{ K}$ , em que os spins encontram-se ligeiramente declinados, em relação ao plano basal (111), da célula unitária trigonal, para antiferromagnético (*af*) puro, a  $T < 260 \text{ K}$ , com os spins paralelos à direção [111]. A mudança de estado é conhecida como transição de Morin (TM) (Morin, 1950). Essa transição de primeira-ordem foi observada no espectro Mössbauer pela mudança do sinal da interação quadrupolar. No estado *af*, o ângulo ( $\theta$ ) entre o campo hiperfino e o eixo principal do gradiente de campo elétrico corresponde a  $\theta = 0$ , e  $\varepsilon \approx +0,4 \text{ mm s}^{-1}$ ; no estado *ff*,  $\theta = 90^\circ$ , e  $\varepsilon \approx -0,2 \text{ mm s}^{-1}$ . Defeitos estruturais e a variação dos tamanhos de partículas produziram uma faixa de temperatura de Morin (TM).

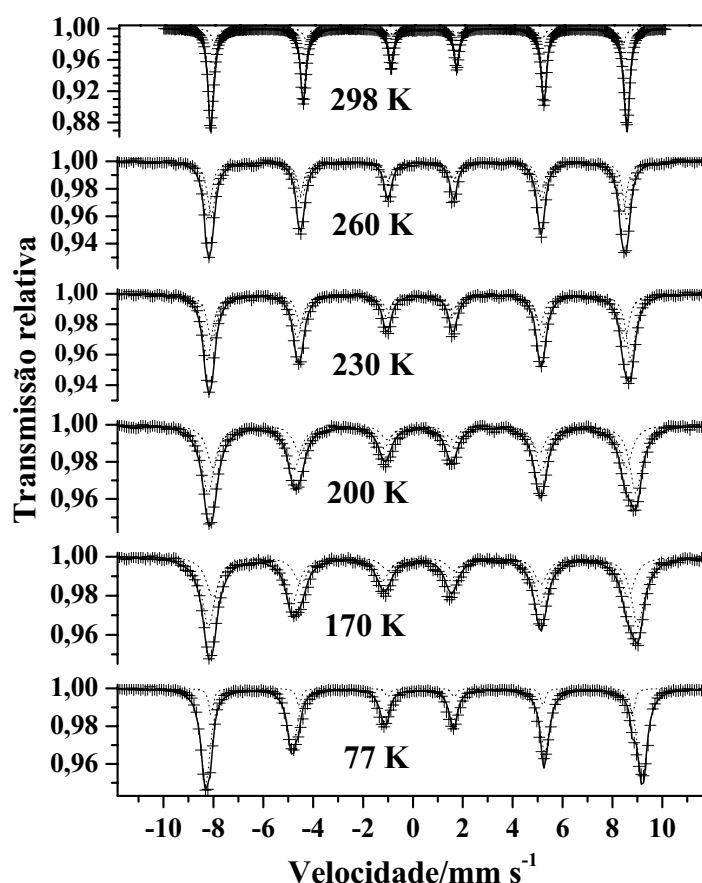


Figura 66. Comportamento dos espectros Mössbauer com a variação da temperatura.

Tabela 13 Comportamento dos parâmetros Mössbauer com a variação da temperatura da amostra SM (298 K, 260 K, 230 K, 200 K, 170 K e 77 K).

$T/K$	Site	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	$B_{hf}/\text{T}$	$AR/\%$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$
298	1	0,3727(1)	-0,1899(3)	51,784(2)	86,2	0,2515(6)
	2	0,3721(7)	-0,207(1)	50,76(1)	13,8	0,243(4)
260	1	0,389(3)	-0,139(5)	52,13(6)	49,5	0,34(2)
	2	0,389(3)	-0,163(7)	51,07(7)	50,5	0,39(2)
230	1	0,413(3)	-0,024(6)	52,61(5)	58,3	0,43(1)
	2	0,403(3)	-0,087(9)	51,26(7)	41,7	0,43(2)
200	1	0,429(4)	0,175(9)	53,17(5)	60,9	0,59(2)
	2	0,418(6)	0,00(1)	51,29(8)	39,1	0,59(3)
170	1	0,428(4)	0,27(1)	53,36(6)	62,5	0,62(2)
	2	0,458(7)	-0,02(2)	51,6(1)	37,5	0,64(4)
77	1	0,479(1)	0,261(3)	54,44(1)	64,9	0,451(5)
	2	0,494(2)	0,049(5)	52,93(3)	35,1	0,465(9)

( $\delta$ ) Deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha\text{-Fe}$ , ( $\varepsilon$ ) deslocamento quadrupolar, ( $B_{hf}$ ) campo hiperfino magnético, (AR) área espectral relativa e ( $\Gamma$ ) largura de linha.

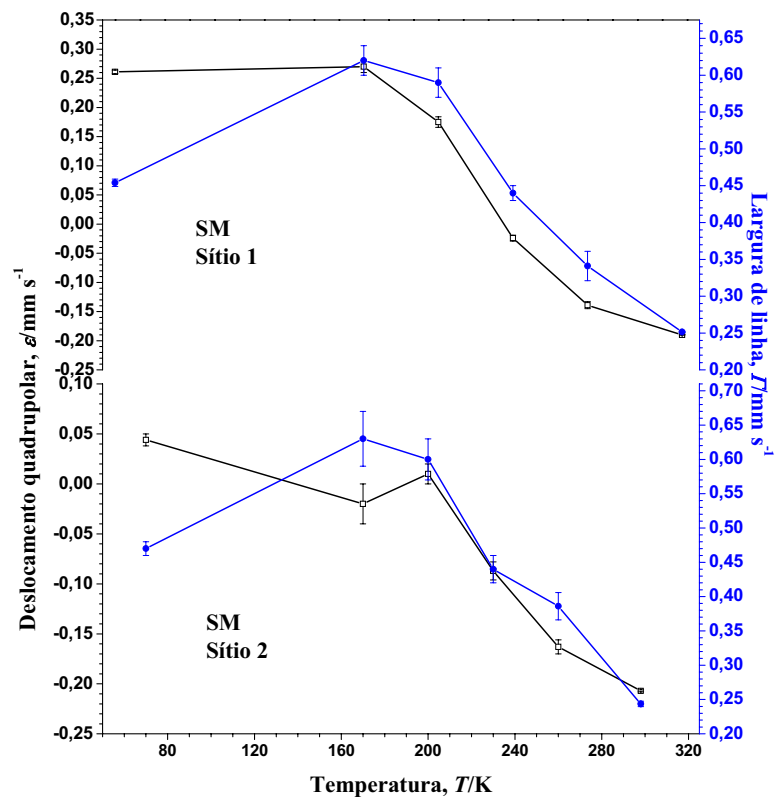


Figura 67. Comportamento do desdobramento quadrupolar com a variação da temperatura da amostra SM.

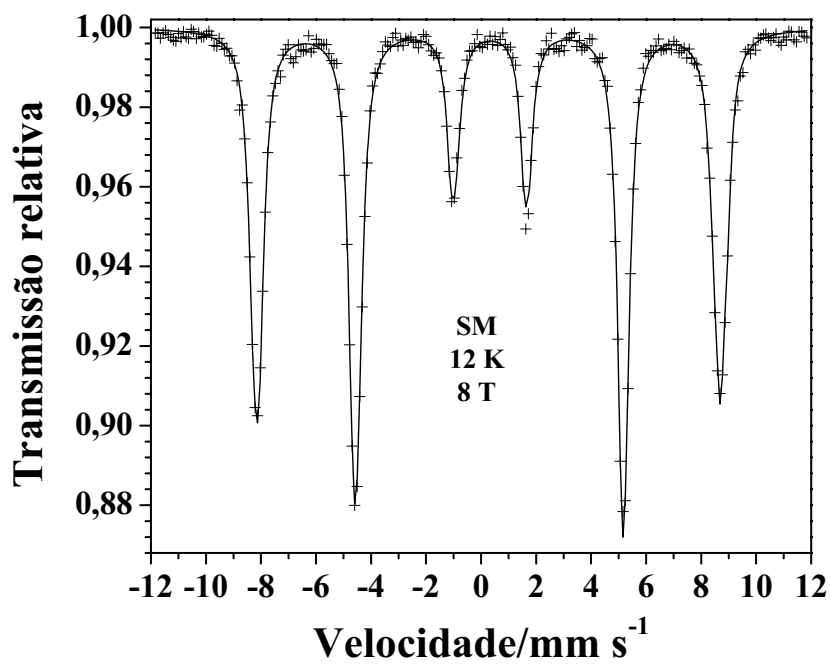


Figura 68. O espectro Mössbauer com campo aplicado, de 8 T a 12 K.

Com o espectro Mössbauer com campo aplicado é possível verificar apenas a presença de hematita no pó magnético. Quando a fase magnética de  $\text{Fe}^{3+}$  é composta por hematita e maghemita ocorre separação das duas espécies de ferro no espectro com a aplicação do campo, o que não foi verificado (Figura 68).



Figura 69. Porta amostra com cristais octaédricos utilizados nas medidas CEMS, CXMS e TMS.

Para-se verificar a composição na superfície dos octaedros (até 100 nm) de martita foi feito medida de espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS) e para verificar a composição das espécies ferruginosas na camada um pouco mais profunda (entre 20 nm e 10  $\mu\text{m}$ ) do cristal utilizou-se espectroscopia Mössbauer de raios X de conversão (CXMS) e espectroscopia Mössbauer de transmissão (TMS) para verificar as espécies presentes do interior dos cristais. Para as medidas, os cristais foram colocados, no porta-amostra de forma aleatória (Figura 69), ou seja, não existe orientação dos eixos de um cristal em relação ao outros.

Pela manutenção do hábito da magnetita nas amostras esperava-se que os cristais de martitas estivessem orientados internamente. Surpreendentemente os espectros Mössbauer indicam que internamente os cristais de martita não se encontram orientados, apesar do hábito octaédrico. Quando os cristais estão orientados internamente, a proporção entre as linhas do sexteto sofre alteração. Em todos os espectros CEMS, CXMS e TMS guardam-se proporção

das linhas 3:2:1:1:2:3 praticamente constante descartando a orientação dos micro cristais. Quando há orientação dos cristais muda-se a proporção normal das linhas do espectro.

A diferença mais marcante que se pode verificar entre os dois espectros é o aparecimento de um duplete central no espectro CEMS (Figura 70 a).

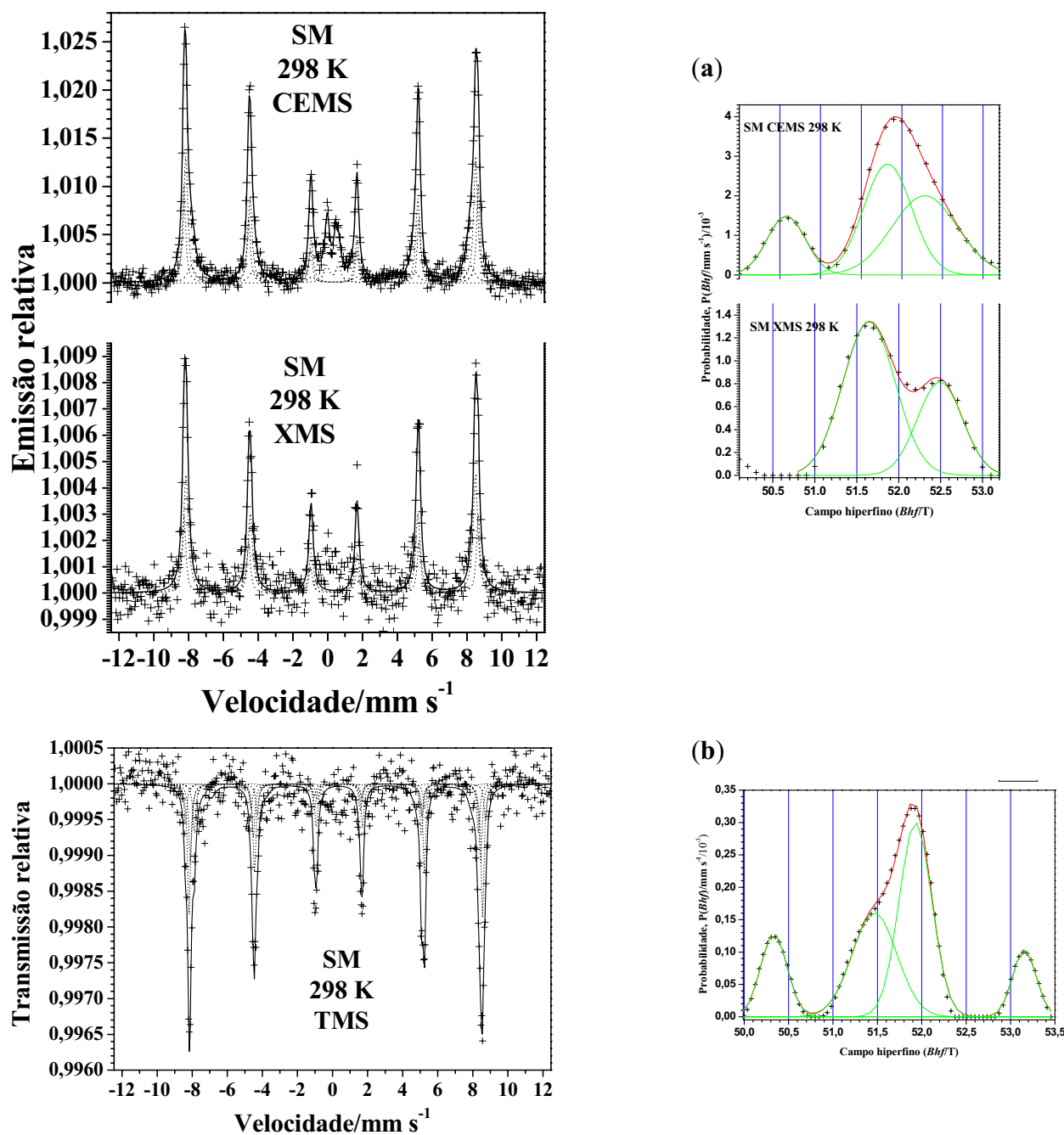


Figura 70. Amostra SM: (a) Espectros Mössbauer CEMS e CXMS e (b) TMS, com suas respectivas distribuições de campo hiperfino magnético ( $B_{hf}$ ).

Com os parâmetros Mössbauer que foram obtidos dos espectros CEMS e CXMS (Tabela 14), é possível definir que o surgimento de um duplete central ( $\delta = 0,38 \text{ mm s}^{-1}$  e  $\Delta = 0,58 \text{ mm s}^{-1}$ ), no espectro CEMS (100 nm) é devido à presença de  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura de moscovita dado o contato direto do óxido de ferro com o filito. O mesmo duplete de  $\text{Fe}^{3+}$  não é verificado de forma significativa no espectro CXMS que abrange camadas mais profundas (10  $\mu\text{m}$ ) em que o contato com a rocha é mais difícil, sendo também muito maior a quantidade de hematita em relação a moscovita. Apesar de não ter sido possível ajustar o espectro com o duplete central devido à dispersão dos pontos, é possível verificar, visualmente, no centro da figura do espectro CXMS, uma pequena deformação que é devida à presença de  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura de moscovita.

Tabela 14 Tabela com os parâmetros Mössbauer da amostra SM a 298 K, CEMS, CXMS e TMS.

Técnica	Sítio	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	$B_{hf}/\text{T}$	AR/%	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	
CEMS	1	$\text{Fe}^{3+}$	0,38(1)	-0,16(1)	52,5(1)	23	0,23(2)
	2	$\text{Fe}^{3+}$	0,37(1)	-0,19(1)	51,7(1)	44	0,27(2)
	3	$\text{Fe}^{3+}$	0,38(1)	-0,16(2)	49,8(2)	23	0,54(3)
	4	$\text{Fe}^{3+}$	0,38(5)	0,67(1)	0,0	5	0,37(5)
	5	$\text{Fe}^{3+}$	0,33(4)	0,46(1)	0,0	5	0,30(1)
XMS	1	$\text{Fe}^{3+}$	0,38(1)	-0,16(2)	52,4(1)	26	0,23(1)
	2	$\text{Fe}^{3+}$	0,38(1)	-0,20(1)	51,6(1)	74	0,32(1)
TMS	1	$\text{Fe}^{3+}$	0,39(1)	-0,12(1)	52,8(1)	9	0,16(1)
	2	$\text{Fe}^{3+}$	0,38(1)	-0,17(1)	51,7(1)	70	0,27(1)
	3	$\text{Fe}^{3+}$	0,51(2)	-0,05(3)	48,6(1)	15	0,38(1)
	4	$\text{Fe}^{3+}$	0,39(1)	-0,13(2)	50,3(1)	6	0,25(1)

Os valores entre parênteses são incertezas relativas ao último algarismo significativo, dadas pelo desvio padrão dos valores dos parâmetros correspondentes, estatisticamente ajustados pelo método dos mínimos quadrados não-lineares.

( $\delta$ ) Deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha\text{-Fe}$ , ( $\varepsilon$ ) deslocamento quadrupolar, ( $B_{hf}$ ) campo hiperfino magnético, (AR) área espectral relativa e ( $\Gamma$ ) largura de linha.

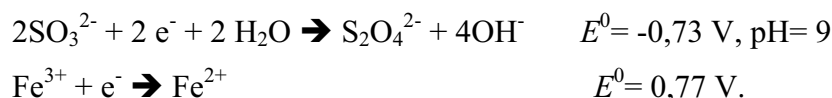
O alto valor, inesperado, de  $B_{hf}$  para hematita a temperatura do ambiente encontrado tanto por CEMS, CXMS quanto por TMS (52,5 T, 52,4 T e 52,8 T respectivamente), comumente não são encontrados na literatura, principalmente devido à utilização de hematitas sintéticas ou oriundas de solos, em que o campo hiperfino é um pouco menor a

temperatura do ambiente, mas campos com valores semelhantes para hematita já foram encontrados em trabalhos com óxidos de ferro do quadrilátero ferrífero (Pereira, et al., 2010, Spier et. al., 2008).

Os parâmetros Mössbauer do sítio 3 dos cristais octaédricos obtidos por TMS ( $\delta = 0,51 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\varepsilon = -0,05 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $B_{hf} = 48,6 \text{ T}$ ), estão fora do esperado para hematita, maghemita ou magnetita nas condições do ambiente. O fato sugere a existência de um espinélio provavelmente magnetita, mas de difícil definição, devido à baixa proporção dessa espécie, em relação a hematita e à grande dispersão no espectro.

#### *Tratamento com DCB*

Como se inferiu a presença apenas a hematita nas amostras, mesmo para o material tendo propriedades magnéticas, decidiu-se fazer tratamento das amostras com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB), para dissolução da hematita, com concentração seletiva dos minerais magnéticos. O procedimento DCB utilizado para a remoção de óxidos de ferro baseia-se no poder redutor do ânion ditionito ( $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ) que leva o ferro ao estado ferroso, no qual é então complexado pelo citrato. Como o processo de redução é mais efetivo em meio fortemente básico, o sistema é tamponado com solução de bicarbonato, em  $\text{pH} = 9$ . As reações envolvidas no processo:



As amostras foram quimicamente resistentes ao tratamento, mesmo repetido por diversas vezes durante 15 dias, apresentando comportamento semelhante à magnetita. As hematitas que se mostram resistente ao ataque com DCB são denominadas diagênicas (hematitas originadas da oxidação direta da magnetita).

#### *Medidas de magnetização*

A curva de histerese (Figura 71) obtida e os valores de coercividade ( $H_c$ ), campo de polarização de troca ( $H_{ex}$ ) e magnetização de saturação ( $M_s$ ),  $1,14 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ , que é aproximadamente 4 vezes o valor da hematita, indicam a presença de material com duas fase magnéticas distintas, uma dura e outra mole (Tabela 15), com características muito próximas a do material produzido somente em laboratório. A título de comparação, fez-se a curva de histerese de amostra BAN da mesma região, mas que não apresenta na forma de octaedros e foram obtidos resultados para a amostra semelhantes a uma hematita comum,  $M_s = 0,29 \text{ JT}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ .



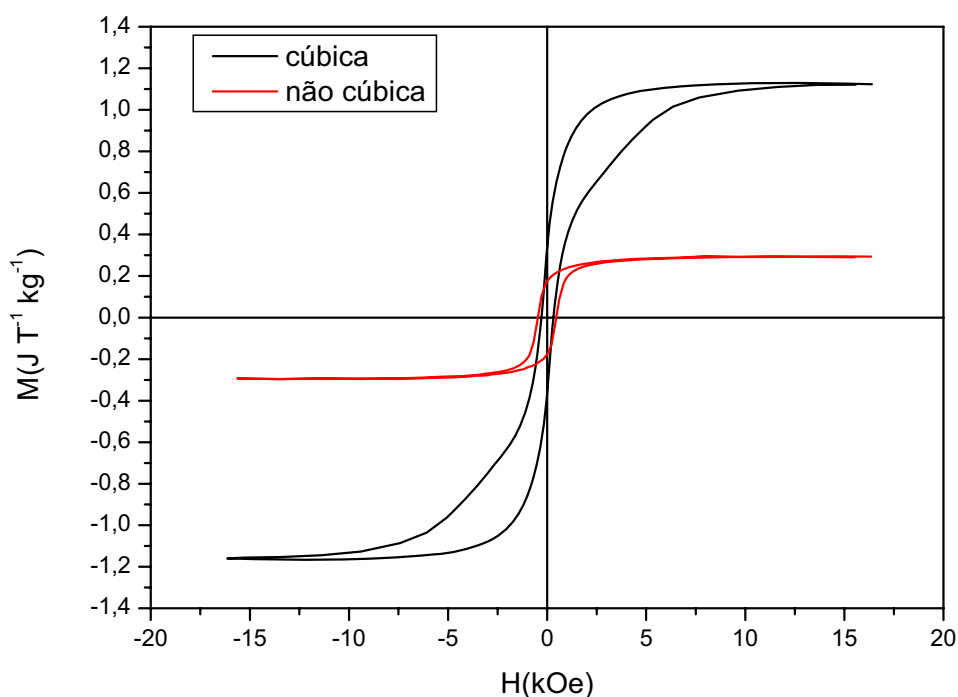


Figura 71. A curva de histerese da amostra cúbica (SM) e de amostra não cúbica (BAN).

Tabela 15 tabela com os valores de coercividade, polarização de troca e magnetização de saturação para as fases da amostra composta de cristais octaédrico (SM) visíveis a olho nu e da amostra de origem geológica semelhante, mas sem a presença de cristais octaédricos.

Amostra	Fase	Hc/Oe	Hex/Oe	M/J T <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup>
Octaédrica (SM)	1	304,5	19,5	1,14
	2	4140	13	
Não octaédrica (BAN)	1	462,5	2,5	0,29

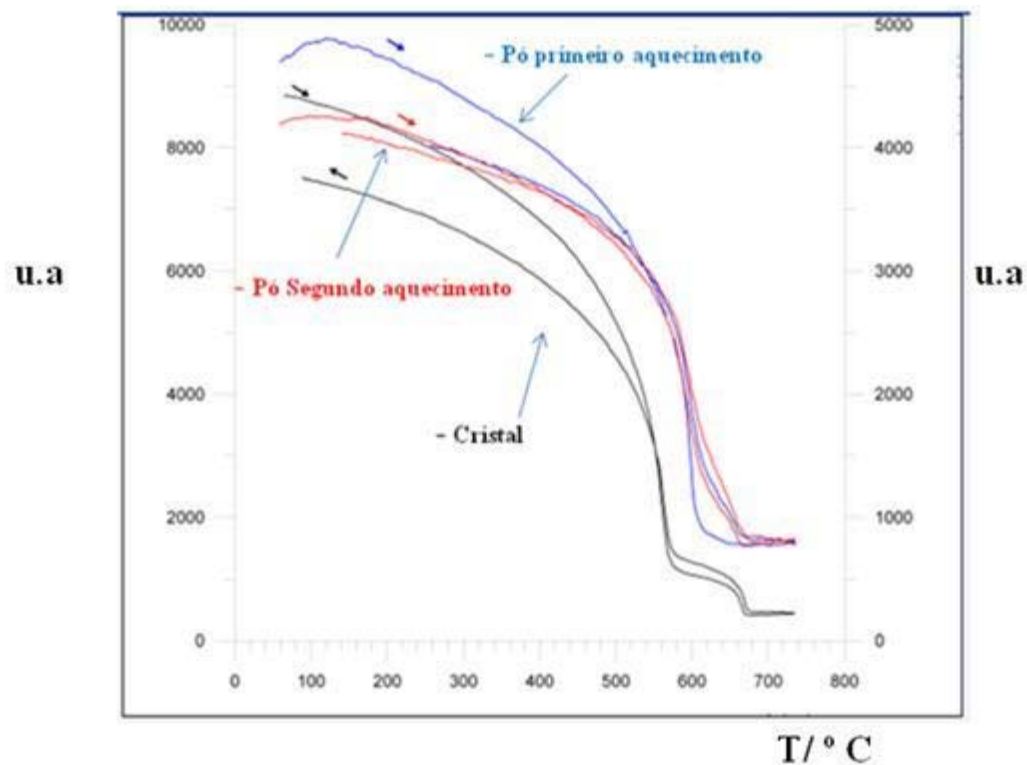


Figura 72. Comportamento termomagnético para o cristal e o pó da amostra magnética SM, eixo da esquerda magnetização em unidades arbitrárias (u.a.) para o cristal e no eixo da direita magnetização (u.a.) para o pó.

Na curva de termomagnética do cristal, é possível detectar-se a presença de espinélio dentro dos cristais de martita, provavelmente na forma de microcristais e em pequena quantidade quando comparado com a hematita. O espinélio e a hematita têm temperatura de Curie em torno de 570 °C e 683 °C respectivamente, Entretanto na amostra pulverizada verifica-se somente a temperatura de Curie da hematita ( Figura 72). A perda de imantação não ocorre de forma total, o pó é magnético mesmo sem a presença de pequena quantidade de magnetita presente no cristal. Quando os cristais são pulverizados, a pressão e temperatura local levam a alteração da estrutura magnética do espinélio. A magnetização tem origem única e exclusiva devido à hematita. Novamente, é descartada a presença de maghemita na amostra, pois a temperatura de Curie da maghemita é 645 °C o que não é verificado no comportamento termomagnético da amostra o que está de acordo com os resultados obtidos dos parâmetros Mössbauer.

DRX

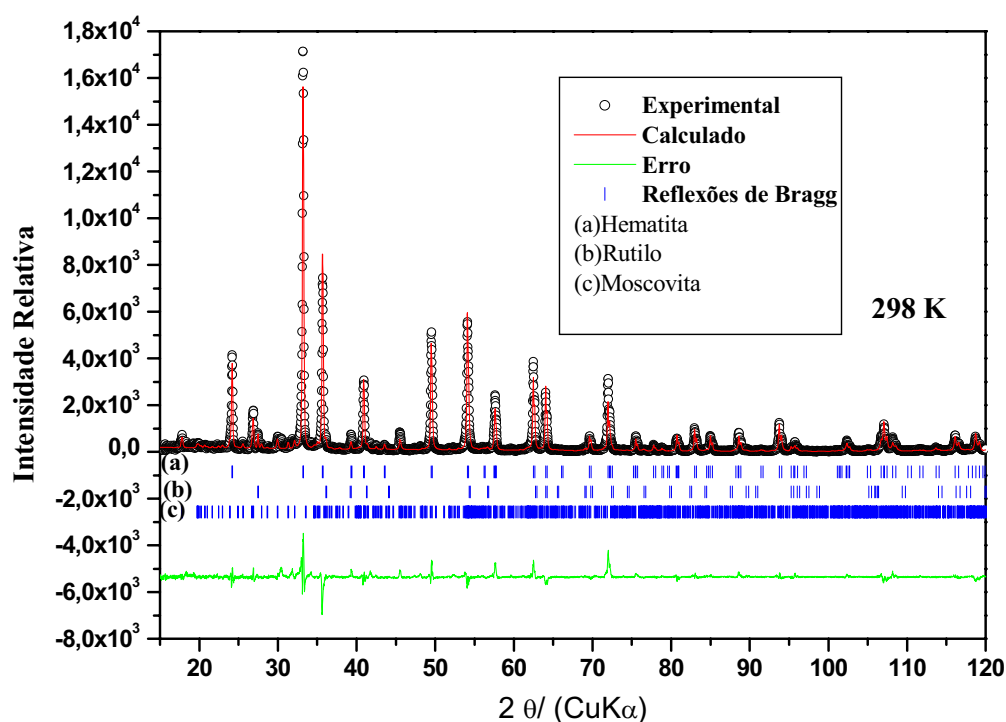


Figura 73. Padrão de difração de raios X obtido por refinamento estrutural Rietveld para a amostra SM a 298 K, com predominância de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) e moscovita  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ .

O refinamento estrutural Rietveld indica a hematita como a fase magnética de ferro (Figura 73), tendo também quantidade significativa de rutilo e moscovita. Em termos quantitativos obteve-se os seguintes valores (teor/ % em massa): hematita 71,9(0,5), rutilo 1,6(0,1) e moscovita 26,6(0,5)<sup>3</sup>. Os pontos experimentais que não foram cobertos pelo ajuste devem-se principalmente as inúmeras possibilidades de alterações nas posições atômicas da moscovita em ambientes naturais. Para a hematita foi encontrado para as ligações ferro-oxigênio os seguintes valores de ângulo,  $\text{OFeO}=86,285^\circ$  e  $162,715^\circ$ ;  $\text{FeOO}=50,329^\circ$ ;  $\text{OFeFe}=47,215^\circ$ ;  $\text{FeOFe}=85,570^\circ$ ;  $\text{FeFeFe}=129,516^\circ$ . A densidade encontrada foi 4,917 g/cm<sup>3</sup> e os parâmetros de rede/Å são  $a=b=5,0296(7)$ ,  $13,739(2)$ . Os dados indicam a existência e uma estrutura comumente encontrada para hematitas (Figura 74) sem alterações significativas que justifiquem a magnetização elevada que a amostra tem.

<sup>3</sup> Os valores entre parênteses são incertezas relativas ao último algarismo significativo, dadas pelo desvio padrão dos valores dos parâmetros correspondentes.

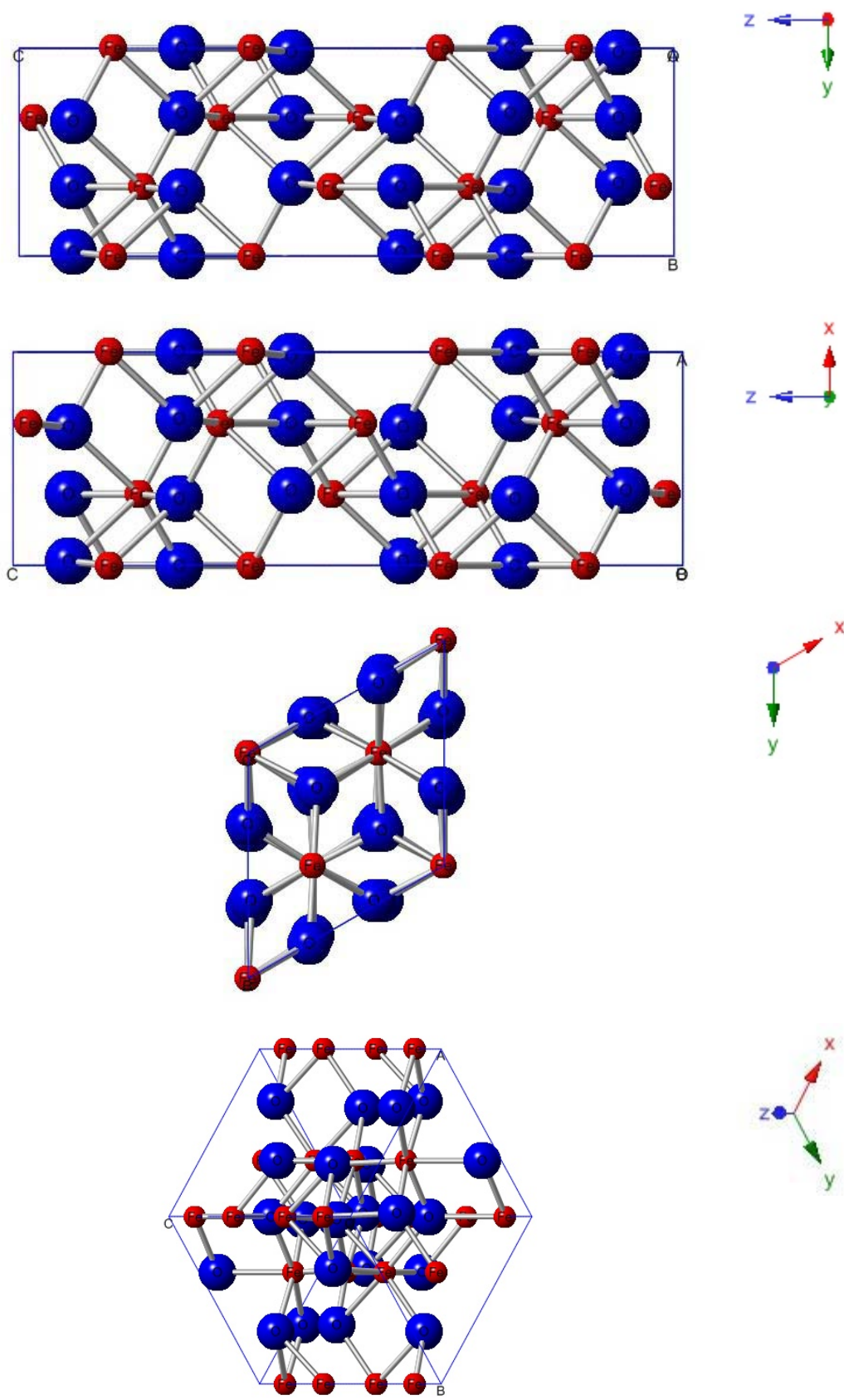


Figura 74. Vistas da estrutura da hematita presente na amostra SM obtidas do arquivo cif do refinamento Rietveld a 298 K.

### *Modelo de formação da hematita magnética*

Precursor, magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) com hábito cristalino octaédrico. → “Hematita” ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) com hábito cristalino octaédrico e magnética \*

\*São verificadas três mudanças de fase que são apresentadas de acordo com suas velocidades:

- i. Química onde ocorre a oxidação do ferro ferroso a férrico ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ) de forma rápida.
- ii. Cristalográfica, a mudança da estrutura ocorre quase que simultaneamente com a modificação química.
- iii. Magnética, a alteração desta estrutura de forma muito mais lenta que a química e a cristalográfica.

### *Conclusões*

O material é composto em sua maior parte por óxido de ferro sendo a hematita a única fase, presente em quantidade significativa, que contém ferro presente no pó e consequentemente o único composto responsável pelas características magnéticas apresentadas, comprovado por espectroscopia Mössbauer, difração de raios X, e medidas de magnetização. Sua característica magnética é devido a sua formação em condições drásticas de temperatura e pressão, local onde devido as condições propícias foram também formados diamantes. No sistema encontrado na presente amostra de martita verificou-se semelhança a meio magnético para armazenar informações (disco rígido, por exemplo), pois tem um campo coercitivo alto, mas que permite reverter a histerese no outro sentido, e não é tão duro quanto os ímãs permanentes, sendo importante investigar para se conhecer melhor seu potencial tecnológico.

A análise Mössbauer dos cristais pelas técnicas CEMS e CXMS e TMS permite a verificação somente de hematita dando a sugerir pelo desenho do espectro a presença de uma espécie ferrimagnética, possivelmente magnetita.

#### **7.2.4.2 Amostra BAN**

Composição química da amostra % em massa,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (55,60),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (17,80),  $\text{SiO}_2$  (17,50),  $\text{TiO}_2$  (4,73),  $\text{SO}_3$  (0,46),  $\text{K}_2\text{O}$  (3,07),  $\text{CaO}$ (0,10),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0,17),  $\text{MnO}$  (0,09),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0,30),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (0,04),  $\text{NiO}$  (0,01),  $\text{SrO}$  (0,01),  $\text{ZrO}_2$  (0,02) e  $\text{V}_2\text{O}_5$  (0,01),  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (0,01).

Pulverizou-se nódulos escuros da amostra que continham óxidos de ferro. Preparou-se uma pastilha com açúcar, para medida Mössbauer e obteve-se rápido resultado de absorção

ressonante, de um espectro com padrão espectral mais evidente, para óxido de ferro, somente de hematita (Figura 75) e um pequeno duplete central, o que está em acordo com os parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos a partir de 298 K e 77 K (Tabela 16).

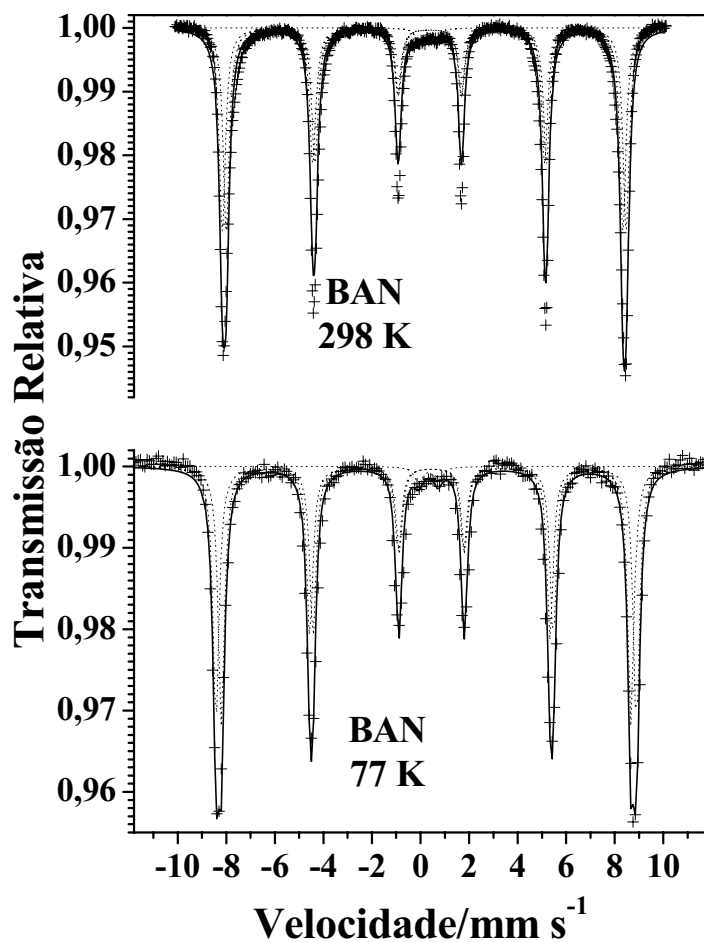


Figura 75. Espectros Mössbauer da amostra BAN a 298 K e 77 K

Tabela 16 Comportamento dos parâmetros Mössbauer da amostra BAN a 298 K e 77 K.

T/K	Sítio	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta, \varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	$B_{hf}/\text{T}$	AR/%	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	
298	1	$\text{Fe}^{3+}$	0,37(1)	-0,22(1)	51,5(1)	58	0,26(1)
	2	$\text{Fe}^{3+}$	0,38(1)	-0,22(1)	50,2(1)	40	0,35(1)
	3	$\text{Fe}^{3+}$	0,37*	0,7*	0,0	2	0,35(1)
77	1	$\text{Fe}^{3+}$	0,46(1)	-0,22(3)	53,65(4)	48	0,38(1)
	2	$\text{Fe}^{3+}$	0,46(2)	-0,22(4)	52,3(4)	50	0,42(1)
	3	$\text{Fe}^{3+}$	0,45*	0,8*	0,0	2	0,5

Não foi observada a mudança do estado fracamente ferromagnético (*ff*) da hematita para antiferromagnético (*af*), a  $T < 260$  K (transição de Morin). Indicando que a hematita da amostra BAN está mais intemperizada que a da amostra SM e apresenta em média menor tamanho de partícula também.

O pequeno duplete central pertence a uma fase mineralógica paramagnética, pois não ocorreu ordenamento mesmo a baixa temperatura, sendo atribuído a  $Fe^{3+}$  na estrutura de Moscovita.

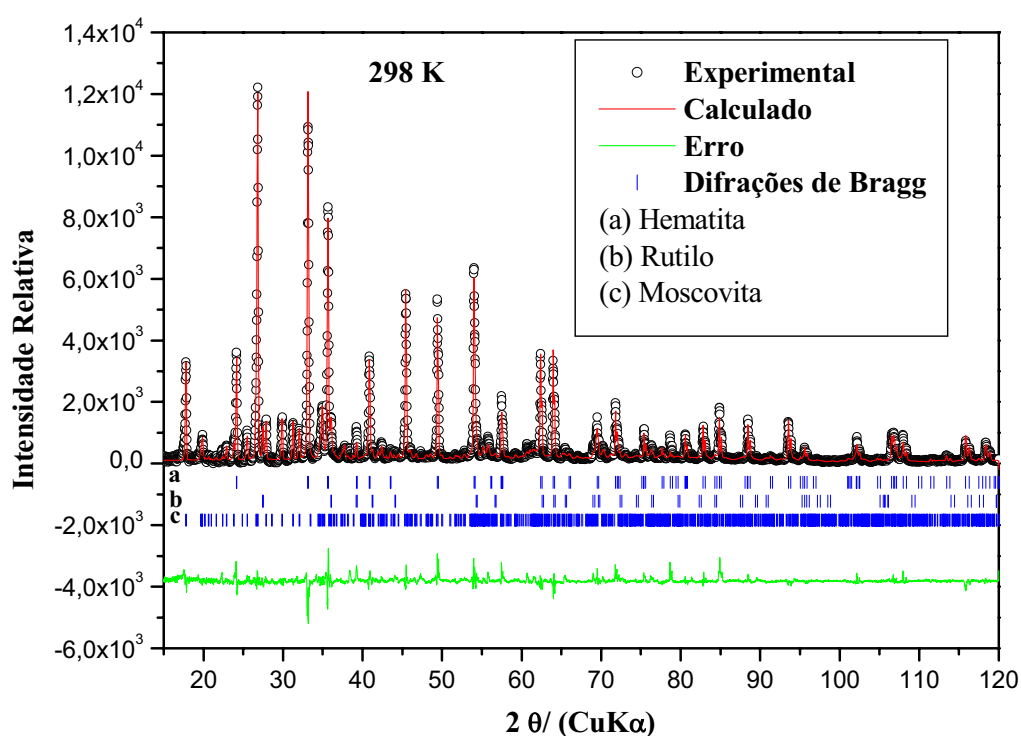


Figura 76. Padrão de difração de raios X obtido por refinamento estrutural Rietveld, da amostra BAN com predominância de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e de moscovita  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$  e pequena presença de rutilo ( $\text{TiO}_2$ ).

O refinamento estrutural Rietveld indica a hematita como a fase magnética de ferro (Figura 76), tendo também quantidade significativa de rutilo e moscovita. Em termos quantitativos obtiveram-se os seguintes valores (teor/ % em massa): hematita 17,2(0,1), rutilo 1,6(0,1) e moscovita 81,2(0,7). Os pontos experimentais que não foram cobertos pelo ajuste devem-se principalmente as inúmeras possibilidades de alterações nas posições atômicas da moscovita em ambientes naturais. Para a hematita foi encontrado para as ligações ferro-oxigênio os seguintes valores de ângulo,  $\text{OFeO}=89,178^\circ$  e  $164,091^\circ$ ;  $\text{FeOO}=50,308^\circ$ ;  $\text{OFeFe}=47,933^\circ$ ;  $\text{FeOFe}=84,134^\circ$ ;  $\text{FeFeFe}=128,278^\circ$ . A densidade encontrada foi  $4,917 \text{ g/cm}^3$  comumente e os parâmetros de rede/Å são  $a=b=5,0296(7)$ ,  $13,739(2)$ . Os dados indicam a

existência e uma estrutura encontrada para hematitas sem alterações significativas que justifiquem a magnetização elevada que a amostra tem.

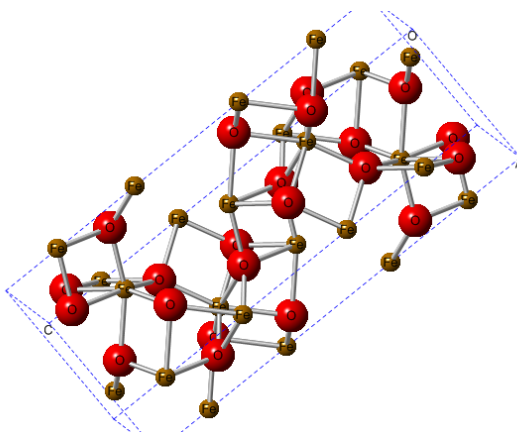


Figura 77. Estrutura cristalográfica da hematita na amostra BAN.

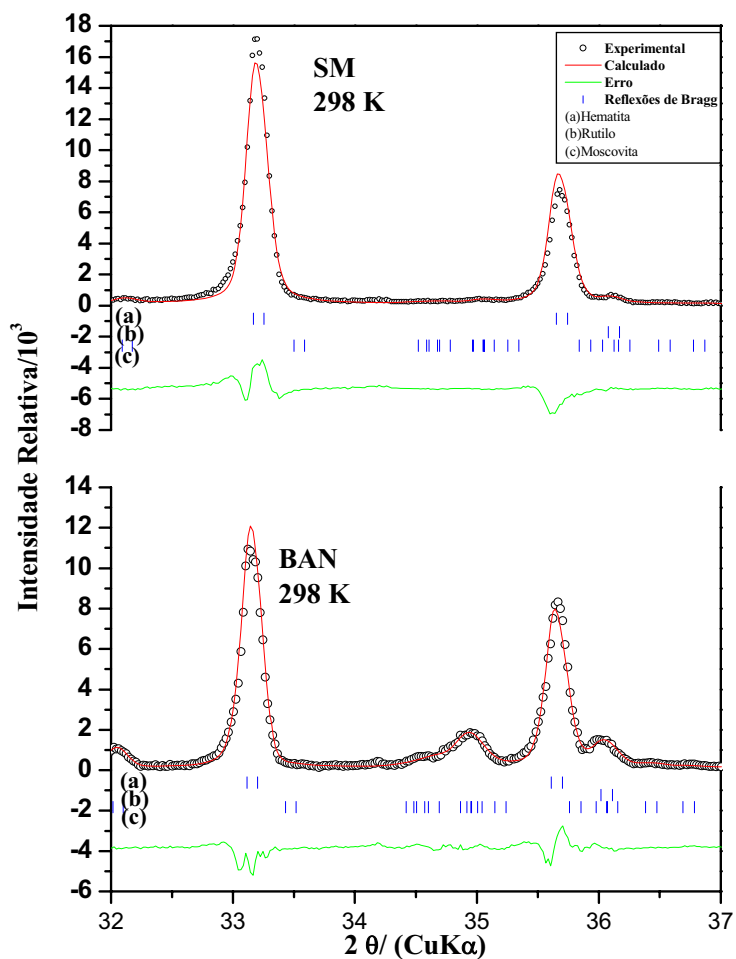


Figura 78. Detalhe do padrão de difração de raios X apresentando a reflexão entre 32° e 37° com auxílio do ajuste Rietveld.



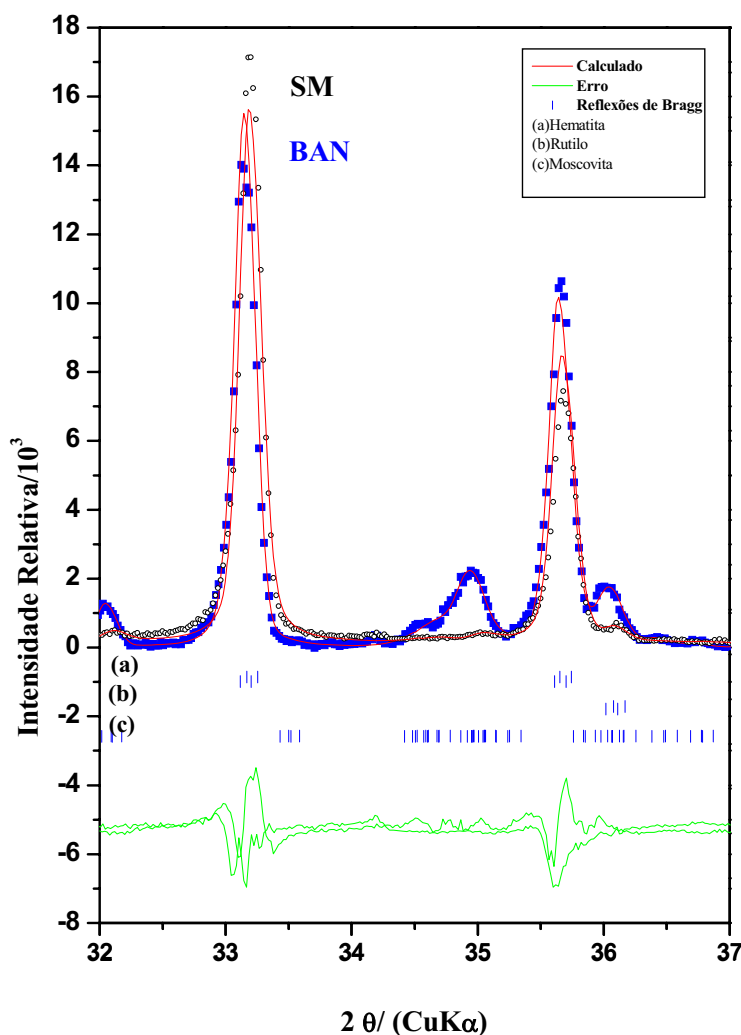


Figura 79. Detalhe do padrão de difração de raios X apresentando a reflexão entre 32° e 37° com sobreposição das amostras SM e BAN.

Nas figuras (Figura 78, Figura 79) estão expostas uma visão das difrações das amostras SM e BAN entre 32° e 37° onde se pode verificar que a diferença marcante entre as amostras é a presença de maior quantidade de moscovita na amostra BAN em relação a amostra SM.

### Conclusões

Para a amostra BAN também não se verificou a presença de magnetita ou maghemita; há apenas hematita. O valor de deslocamento quadrupolar,  $\varepsilon = -0,22 \text{ mm s}^{-1}$  é encontrado mesmo a 77 K, com um espectro característico de hematita. A transição de Morin foi suprimida, provavelmente, devido ao pequeno tamanho de partícula e substituição isomórficas, por exemplo, alumínio. Ao centro, encontra-se um pequeno duplete que é

associado, provavelmente, à ocorrência de ferro na estrutura da muscovita, mesmo a 77 K não há ordenamento magnético.

### 7.2.5 Conclusão

Com dados de espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  a 298, 260, 230, 200, 170 e 77 K foi possível constatar que a características magnética das amostras, como a facilidade de atração dos octaedros por um ímã de mão, é devida ao mecanismo químico-mineralógico com o qual a hematita foi formada. Têm-se dentro da mesma estrutura, cristais de hematita com diferentes tamanhos e cristalinidade (alta, média e baixa) e também espaços como que octaedros constituídos por vacâncias (Fabian et. al., 2011), pois se tem uma faixa de transição de Morim. O tipo de transformação que ocorreu para a formação de martita na amostra SM, oxidação da magnetita produzindo de forma direta a hematita é denominada topotática. Nas transformações topotáticas há uma relação definida e reproduzível entre as estruturas cristalográficas da fase cristalina original, na amostra a magnetita, e da fase transformada aqui a hematita. Não há presença de maghemita tendo ocorrido o processo de conversão magnetita-hematita a temperatura acima 500 °C e elevada pressão.

Não se devem esperar exatamente os mesmos parâmetros Mössbauer em todas as amostras de martita oriundas da mesma região, visto que sobre pressão adequada teremos a formação da hematita com forte componente magnético independente do tamanho de partícula. Por exemplo, só é verificado a Transição de Morin quando a martita (hematita) for estequiométrica, estruturalmente bem ordenada e com tamanhos de partículas suficientemente grandes, caracterizado pela mudança de um estado fracamente magnético (*ff*) acima de 260 K com os momentos magnéticos ligeiramente inclinados, em relação ao plano basal (111) da célula unitária trigonal, para o estado antiferromagnético (*af*) a temperatura abaixo de 260 K, com os spins paralelos à direção [111] (Coelho, 2005). Mas a característica magnética da martita poderá ser verificada mesmo variando o tamanho de partícula ou o tipo de fase magnética da hematita (Zhu et. al., 2010). Tem-se claramente uma hematita com hábito cristalino de magnetita que sofreu oxidação preservando em parte as características magnéticas do precursor. Os resultados para estes cristais octaédricos estão de acordo também com trabalho de Fabian 2012; as propriedades magnéticas estão diretamente ligadas a estrutura do cristal da hematita. A magnetização verificada na amostra implica que o processo de oxidação da magnetita pode ter ocorrido sobre campo magnético intenso o que levou a orientação dos spins, sendo uma característica associada a hematita e não a impurezas

presentes nos cristais octaédricos. O mesmo fenômeno foi verificado em goethitas com hábito fibroso (Coey et. al., 1995). Também de alguma forma o rápido processo de oxidação da magnetita contribuiu para que a mudança da estrutura cristalográfica não necessariamente fosse acompanhada da mudança da estrutura magnética, pelo menos não com a mesma taxa cinética na escala geológica de tempo.

Apesar de a amostra BAN ter origem em filitos hemáticos de região próxima ao local onde foi coletada a amostra SM, pode-se verificar que as condições de temperatura e pressão, ou outra condição local, a que foram submetidas diferem, e também um maior grau de intemperização. Enquanto SM mantém magnetização e hábito cristalino octaédrico assemelhando-se a magnetita e apresentando variações magnéticas e de cristalização, a amostras BAN não apresenta magnetização além do esperado para a hematita e nem variação de fase magnética como SM mantendo certa constância em sua na sua cristalização pobre.

## **8 Considerações finais**

O trabalho teórico expôs uma forma objetiva para explicar a o fato de a largura de linha de linha ressonante ser o dobro da largura natural de linha de emissão e absorção. O fato não está descrito de forma entendível em texto científico e está é uma contribuição que se deixa tanto sob o ponto de vista educacional e teórico.

O trabalho com enfoque principal nas interações hiperfinas do  $^{57}\text{Fe}$  trouxe contribuição inédita, ao ser possível somente com a espectroscopia Mössbauer, identificar presença de siderita na mineração de manganês em Conselheiro Lafaiete. Foi possível também conhecer de forma detalhada a composição de minerais de ferro da mina apesar dos baixos teores de ferro e fenômenos complicadores como a blindagem do gama ressonante Mössbauer pelo alto teor de manganês. Confirmou-se mecanismos de formação dos minerais de ferro que dão suporte ao entendimento do processo de formação como um todo do depósito mineral.

Quanto as interações hiperfinas do  $^{57}\text{Fe}$  nas martitas da microrregião de Diamantina, houve contribuição à ciência no sentido de ter-se avançado na explicação do fato de se encontrar hematita na natureza com magnetização superior a três vezes e meia a magnetização típica de uma hematita sintética, demonstrando de forma inequívoca que ocorreu um atraso na mudança da estrutura magnética do óxido de ferro em relação à mudança na estrutura cristalográfica. A estrutura cristalográfica é exatamente a de uma hematita (refinamento estrutural Rietveld), mas a estrutura magnética ainda não atingiu o mesmo patamar. Desfez-se também ideia corrente de que a causa da magnetização destes cristais octaédricos de óxido de ferro, ser devido à presença de maghemita e/ou magnetita. Mesmo como pó e com o material totalmente oxidado (espectroscopia Mössbauer), o óxido de ferro (hematita) mantém suas característica magnéticas. Todos os resultados experimentais pertinentes descartam a possibilidade da presença de maghemita, mas por análise termomagnética foi possível verificar a ocorrência de magnetita (provavelmente como microcristais) no cristal octaédrico, podendo-se concluir que a transformação magnetita/hematita se dá de forma direta.

## **9 Referências Bibliográficas**

ABRAGAM, A. **L'Effect Mössbauer et ses applications a l'étude des champs internes**. New York: Gordon and Breach, 1964.

ALONSO, M. & FINN, E. J. **Fundamental university physics: Quantum and statistical physics**, v.3. Menlon Park: Addison-Wsley, 1968.

ALONSO, M. & FINN, E. J. ; **Física um curso universitário: Campos e ondas**, v.2. São Paulo: Edgard Blücher, 1972.

ANGERER, T., GREILING, R. O., AVIGAD, D. Fabric development in a weathering profile at a basement–cover interface, the sub-Cambrian peneplain, Israel: Implications for decollement tectonics. **Journal of Structural Geology**, n. 33, v. 5, p. 819-832, 2011.

BOROVIK-ROMANOV, A.S. Investigations of weak ferromagnetism in the MnCO<sub>3</sub> single crystal. **Sov. Phys. JETP**, v.36, p. 539–549, 1959.

BRAGA, J. P.; **Fundamentos de química quântica**. Viçosa: Editora UFV, 2007.

BREIT, G.;WIGNER, E. Capture of slow neutrons. **Physical Review**, v. 49, p. 519-531, 1936.

BRITO, A. S. S. Um pêndulo simples e barato. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, n. 1, v. 1, p. 14, 1979.

CANDIA, M. A. F.; GIRARDI, V. A. V. Aspectos metamórficos da formação lafaiete em Morro da Mina, Distrito de Lafaiete, MG. **Boletim IG, USP**, v. 10, p. 19-30, 1979.

CHAVES, C., KARFUNKEL, J., SVISERO, D. P. Discussão (Minas Gerais): um enfoque mineralógico - de Mário Luiz de Sá. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 29, n. 4, p. 669-674, 1999.

CHAVES, M.L.S.C., FILHO, I.M. Conglomerado Diamantífero Sopa, Região de Diamantina , MG Marco histórico da mineração do diamante no Brasil. In SCHOBENHAUS, C., CAMPOS, D. DE A. QUEIROZ, E. T., WINGE, M., BERBERT-BORN, M.L.C. (Eds.), **sítios geológicos e paleontológicos do Brasil**, p. 517-527, 2002. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM).

CHIQUITO, A. J.; LANCIOTTI, E. F. Bobina de Tesla: dos circuitos ressonantes LC aos princípios das telecomunicações. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 1, p.69-77, 2000.

CHIQUITO, A. J.; RAMOS, A. C. A. Batimentos e ressonância de diapasões analisados usando um osciloscópio. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 27, n. 2, p. 219-223, 2005.

COELHO, F. S.; COUCEIRO, P.R.C.; LOPES, A.L., FABRIS, J.D. Óxidos de ferro e monazita de areias de praias do Espírito Santo. **Química Nova**, n. 28, v. 2, p. 233-237, 2005.

COEY, J.M.D.; CUGAT, O.; MCCAULEY, J.; FABRIS, J.D. A portable soil magnetometer. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 7, n. 1, p. 25-30, 1992.

COEY, M. D., BARRY, A., BROTTTO, J., RAKOTO, H., BRENNAN, S., MUSSEL, W.N., COLLOMB, A., FRUCHART, D. Spin flop in goethite. **Journal of Physics: Condensed Matter**, n. 7, p. 759-768, 1995.

COLOMBO, U.; GAZZARRINI, F.; LANZAVECCHIA, G.; SIRONI, G. Magnetite Oxidation: A Proposed Mechanism. **Science**, v.147, n.3661, p.1033, 1965.

CORDEIRO, S. J.; KNAUER, L. G.; COSTA, R. D., PIUZANA, D.:MAGALHÃES, J. T. R. A análise da deformação finita em rochas metassedimentares da região da serra da matriculada , município de datas ( mg ), serra do espinhaço meridional. **Geonomos** v. 16, n.1, p. 01-10, 2008.

CORNELL, R. M.; SCHWETMANN, U. **The iron oxides**. 2 ed. Weinheim, VHC, 2003.

DA COSTA, G. M., BARRÓN, V., MENDONÇA FERREIRA, C., TORRENT, J. The use of diffuse reflectance spectroscopy for the characterization of iron ores. **Minerals Engineering**, v. 22, n. 14, p. 1245-1250, 2009.

DAMASCENO, C. S. R. (dissertação) **Modelagem Geológica e Geomecânica 3D e Análises de Estabilidade 2D dos Taludes da Mina de Morro da Mina, Conselheiro Lafaiete, MG, Brasil**.PUC-RIO. Rio de Janeiro, 2008.



DAVIS, B. L., RAPP, G., WALAWENDER, M. J. Fabric and structural characteristics of the martitization process. **American Journal of Science**, n.266, v. 6, p. 482-496, 1968.

DE BENEDETTI, S. The Mössbauer Effect. **Scientific American**, p. 72-80, abril, 1960.

DE SOUZA, J.; FABRIS, J. D.; MUSSEL, W. N.; GARG, V. K. Mineralogical analyses of a manganese ore. **Hiperfine Interactions**, v.2 p. 47-52, 1997.

DICKSON, B. L. The Lron Distribution in Rhodonite. **American Mineralogist**, n. 60, p. 98–104, 1975.

DONOSO, J. P.; TANNÚS, A.; GUIMARÃES, F.; FREITAS, E. T. C. A física do violino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 2, p. 2305, 2008.

FABIAN, K., ROBINSON, P., MCENROE, S. A., HEIDELBACH, F., HIRT, A. M. Experimental Study of theMagnetic Signature of Basal-Plane Anisotropy in Hematite. PETROVSKÝ, E., IVERS, D., HARINARAYANA, T., HERRERO-BERVERA, E. (Eds.) **The Earth's Magnetic Interior**, p. 311-320, 2011.

FABRIS, J.D.; COEY, J.M.D. Espectroscopia Mössbauer do <sup>57</sup>Fe e medidas magnéticas na análise de geomateriais. **Tópicos em Ciências do Solo**, p. 47-102, 2002.

FABRIS, J.D.; VIANA, J.H.M.; SHAEFER, C.E.G.R.; WYPYCH, F. & STUCKI, J.W. Métodos Físicos de Análises em Mineralogia do solo. In: Melo, V. de F. & Alleoni, LRF (Eds). **Química e Mineralogia do Solo. Parte I – Conceitos Básicos**, Viçosa, SBCS, 2009.

FEINBERG, G; GOLDHABER, M. The Conservation Laws of Physics. **Scientific American**, p. 36-45, outubro, 1963

FERNANDES, FRANCISCO R.C. **Os Maiores Mineradores do Brasil: Perfil Empresarial do Setor Mineral Brasileiro**. Conselho Nacional de Pesquisa.CNPq. Brasília, 1982.

FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M. **The Feynman Lectures on Physics**. Califórnia: Institute of Technology,1963.

FREDERICHS, T.; VON DOBERNECK, T.; BLEIL, U.; DEKKERS, M. J.; Towards the identification of siderite, rhodochrosite, and vivianite in sediments by their low-

temperature magnetic properties. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 28, p. 669-679, 2003.

GANCEDO, J. R., GRACIA, M., MARCO, J. F. “The Use of Mössbauer spectroscopy in surface studies. A Methodological Survey”. **Hyperfine Interactions**, n. 110, p. 41–50, 1997.

GOMES, C. A.; LÜDKE, E. Uso da ressonância em cordas para ensino de física. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 33, n. 3, p. 3501, 2011.

GONSER, U., ed., **Mossbauer spectroscopy** (Topics in Applied Physics; 5), Springer-Verlag, 1975.

GOODMAN, B. Classical absorption in small metal particles and thin films. **Modern Physics Letters B**, n.13, p. 649, 1999.

GRIFFEN, D. T., NELSON, W. R. Mossbauer Spectroscopy of Zn-poor and Zn-rich Rhodonite. **American Mineralogist**, v. 92, n. 8-9, p. 1486–1491, 2007.

GUO, H., BARNARD, A. S.. Surface phase diagram of hematite pseudocubes in hydrous environments. **Journal of Materials Chemistry**, 2012, doi:10.1039/c1jm13362d

HAROLD A.; TAYLOR JR. **Manganese minerals. In: Industrial Minerals and Rocks**, 6th Edition, CARR, D.D (Ed.), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, 1196p., p.655-660, 1994.

HERBER, R. H. Introduction to Mössbauer Spectroscopy. **Jornal of Chemical Education**, v. 42, n. 4, p. 180-187, 1965.

HERBER, R. H. Mössbauer Spectroscopy. **Scientific American**, p. 86-95, 1971.

JACOBS, I. S. Metamagnetism of Siderite ( $\text{FeCO}_3$ ). **Journal of Applied Physics**, v. 34, n.4, p. 1106-1107, 1963.

JANOT, C. **L’Effect Mössbauer et sés Applications: A la physique du solide et a la métallurgie physique**. Paris: ON & Cie, 1972.

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards –. **Mineral Powder Diffraction Files Data Book**, Swarthmore, Pennsylvania, 1980.

- KAMALI-M, S.; ERICSON, T.; WÄPPLING, R.; Characterization of iron oxide nanoparticles by Mössbauer spectroscopy. Elsevier Science, v. 515, n.2, p. 721-723, 2006.
- KAWAKAMI, T., NASU, S., TSUTSUI, T., SASAKI, T., YAMADA, T., ENDO, S., TAKANO, M. Mössbauer Spectroscopy of Pressure-Induced Phase Transformation from Maghemite to Hematite. **Journal of the Physics Society Japan**, n. 72, v. 10, p. 2640-2645, 2003.
- KITTEL, C.; KNIGHT, W. D.; MALVIN, A. R. **Mecânica: curso de física de Berkeley** v.1, São Paulo: Edgard Blücher; Brasília: INL, 1973.
- KNAUER, L. G. O supergrupo espinhaço em minas gerais: considerações sobre sua estratigrafia e seu arranjo estrutural. **Geonomos**, n. 15, v. 1, p. 81-90, 2007.
- KNAUER, L. G; Schrank, A. Origem filitos hematíticos da serra do espenhaço. **Geonomos**, n. 1, v. 1, p. 33-38, 1994.
- KOSTEROV, A., FREDERICH, T., VON DOBENECK, T. Low-temperature Magnetic Properties of Rhodochrosite (MnCO<sub>3</sub>). **Physics of the Earth and Planetary Interiors**, n. 154, v. 3-4. P. 234–242, 2006.
- LEPP, H., Stages in the oxidation of magnetite. **The American Mineralogist**, n. 42, v. 4, p. 679-681, 1957.
- MADDOCK, A. G. **Mössbauer spectroscopy: Principles and applications of the Techniques**. Cambridge: Horwood Publishing, 1997.
- MALMFORS, K.G. **Resonance scattering of  $\gamma$ -rays**. Part (A) of MALMFORS, K.G & MÖSSBAUER, R. Nuclear resonance fluorescence of  $\gamma$ -radiation. In: SIEGBAHN, K (ed.). Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy. v. 2, p. 1281-1292, Amsterdam, North-Holland, 1968.
- MARGULIES, S. & EHRMAN, J. R. Transmission and line broadening of resonance radiation incident on a resonance absorber. **Nuclear Instr. Methods**, v. 12, p. 131-137, 1961.
- MAY, L. (ed.) **An introduction to Mössbauer spectroscopy**. New York: Plenum Press, 1971.
- MCCAMMON, C. Mossbauer spectroscopy of Minerals. **AGU**, 1995.

- MEHRA, O. P. & JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clay Minerals**, v. 7, p. 317-327, 1958.
- MELCHIOR, D.C.; WILDEMAN, T.R.; WILLIAMSON, D.L. Mössbauer investigation of the transformations of the iron minerals in oil shale during retorting **Fuel**, v 61, n. 6, p. 516-22, 1982.
- METZGER, F.R. & TODD, W.B. Nuclear resonance fluorescence in Hg198 and the lifetime of the 411-keV excited state of Hg198. **Physical Review**, v. 95, n.3, p. 853-854, 1954.
- METZGER, F.R. Nuclear resonance fluorescence in Ge72 and Ge74. **Physical Review**, v. 101, n. 1, p. 286-294, 1956.
- MOHAPATRA, B.K.; B. NAYAK. *Petrology of Mn Carbonate-silicate Rocks from the Gangpur Group, India*. *Journal of Asian Earth Sciences*, v. 25, n.5, p. 773–780, 2005.
- MORIN, F. J. Magnetic Susceptibility of  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  with added titanium. **Physical Review**, V. 78 n. 6, 819-820, 1950.
- MÖSSBAUER, R.L. Kernresonanzabsorption von Gammastrahlung in Ir-191. **Zeitschrift für Naturforschung**. Part A-Astrophysik Physik Und Physikalische Chemie, v. 14, n.3, p. 211-216, 1959.
- MÖSSBAUER, R.L. Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir-191. **Zeitschrift für Physik**, v. 151, n. 2, p. 124-143, 1958.
- MÖSSBAUER, R.L. The discovery of the Mössbauer effect. **Hyperfine Interactions**, v. 126, p. 1-12, 2000.
- MURAD, E. Mössbauer spectroscopy of clays, soils and their mineral constituents. **Clay Minerals**, n. 45, p. 413–430, 2010.
- NAYAK, P. K., DAS, D., SINGH, P., & CHAKRAVORTTY, V.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy of banded iron formations from eastern India. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, n. 260, v. 1, p. 19-26, 2004.
- NUSSBAUM, A. **Comportamento eletrônico e magnético dos materiais**. São Paulo: Edgard Blücher; Brasília: INL, 1973.

OLIVEIRA, I. S. & GUIMARÃES, A. P. Interações hiperfinas. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v.22, n. 3 p. 353-359, setembro, 2000.

PEREIRA, A.R. P., FABRIS, J.D, RIOS, F.J., ROSIÈRE, C.A., COUCEIRO, P.R.C., FERREIRA, F.F., MENEZES, L.M. Hematite from a Mining Area in the East Border of Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. **Hyperfine Interactions**, v. 195, n. 1-3, p. 69–76, 2010.

QUARESMA, L. F. **Mangânês: Perfil da mineração de manganês**. Ministério da Ciência e tecnologia. Brasília, 2009.

RAD, U. V. & BOTZ, R., Authigenic Fe-Mn-carbonates in Cretaceous and Tertiary sediments of the continental rise off Eastern North America, **Deep Sea Drilling Project**, v. 93, p. 1061-1077, 1987.

SALINAS, S. R. A. **Introdução a física estatística**. São Paulo: EdUSP, 1997.

SCHIFF, L. I. Resonance fluorescence of Nuclei. **Physical Review**, v. 70, n. 9-10, p. 761-762, 1946.

SPIER, C. A; OLIVEIRA, S. M. B.; ROSIÈRE, C. A.; ARDISSON, J.D. Mineralogy and trace-element geochemistry of the high-grade iron ores of the Águas Claras Mine and comparison with the Capão Xavier and Tamanduá iron ore deposits, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. **Mineralium Deposita**, v. 43, p. 229-254, 2008.

SWANSON-HYSELL, N. L.; FEINBERG, J. M.; BERQUÓ, T. S.; MALOOF, A. C. Self-reversed magnetization held by martite in basalt flows from the 1.1-billion-year-old Keweenawan rift, Canada. **Earth and Planetary Science Letters**. v. 305, n. 1-2, p. 171-184, 2011.

TORÍBIO, N. M.; COSTA, G. M. D. A.; SÁ, K. G. D. E.; VIEIRA, C. B. A Comparative Study of Iron Concentrates by Mössbauer Spectroscopy and Optical Microscopy. **Hyperfine Interactions**, n. 134, p. 187-191, 2001.

TRICKER, M J; ASH, L.; JONES, W. Depth profiled  $^{57}\text{Fe}$  conversion electron Mossbauer spectra a new method for distinguishing overlayer and substrate signals. **Surface Science Letters**, n. 79: p. 333–336, 1979.

VANDENBERGHE, R. E. **Mössbauer spectroscopy and applications in geology**. 2<sup>a</sup> ed. Ghent: ITC, 1990.

VANDENBERGHE, R. E.; GRAVE, E. D. Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth Sciences. **Physics**, p. 1-94, 2012.

VANDERGRIFT, G.; FULTZ, B. The Mössbauer Effect explained. **American Journal of Physics**, p. 593-596, V. 66, n. 7, 1998.

VERWEY, E.J.; HAAYMAN, P.W.; ROMEIJN, F.C. Physical properties and cation arrangements of oxides with spinel structure. **Journal of Chemical Physics**, 15:181-187.

WOOD, R.W. **Physical optics**. New York: The Macmillan Company, 1911.

WOOD, R.W. The electrical resonance of metal particles for light-waves: a new type of absorption). **Philosophical Magazine**, s. 6, v. 3, n. 16, p.396-410, 1902a.

WOOD, R.W. The electrical resonance of metal particles for light-waves: second communication. **Philosophical Magazine**, s. 6, v. 4, n. 22, p. 425-431, 1902b.

WOOD, R.W. The electrical resonance of metal particles for light-waves: third communication. **Philosophical Magazine**, s. 6, v. 6, n. 32, p. 259-266, 1903.

ZHU, H., MA, Y., YANG, H., JI, C., HOU, D., GUO, L. Pressure induced phase transition of nanocrystalline and bulk maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) to hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, n. 71, v. 8, p. 1183-1186, 2010.

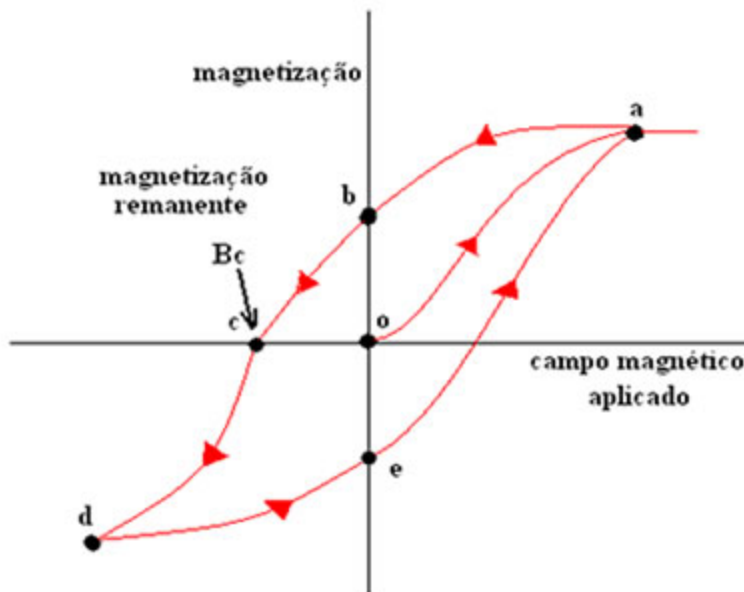
## **10 Anexo**

**Rochas básicas:** rochas com teor de silício abaixo de 52 %.

**Granadas:** nome geral dos membros de um grupo de minerais com hábito cristalino constituído por dodecaedros e trapezoedros. São nesosilicatos de fórmula geral,  $A_3B_2(SiO_4)_3$ .

**Diagênese:** conjunto de fenómenos físicos e químicos que transformam os sedimentos móveis em rochas sedimentares compactas.

**Histerese magnética:** Certos tipos de materiais quando expostos a um campo magnético podem ser magnetizados permanentemente. Após serem magnetizados, não perdem facilmente sua magnetização, a não ser quando forem aquecidos até determinada temperatura (temperatura de Curie) ou se a eles for aplicado um campo magnético com sentido contrário ao sentido da magnetização. A temperatura de Curie depende de cada material ferromagnético. Pode-se citar o ferro, por exemplo, que possui uma temperatura de desmagnetização quando aquecido a uma temperatura de  $770^\circ\text{C}$ . Pode-se ver na ilustração abaixo o comportamento da magnetização do ferro exposto a um campo magnético que pode ser controlado. Na prática, isso é feito quando se coloca o ferro no interior de um solenoide, no qual é possível variar a corrente elétrica.



Magnetização de um material ferromagnético exposto a um campo magnético externo



Supondo que certa amostra de ferro esteja inicialmente desmagnetizada (ponto o), analisa-se o que acontece com a magnetização quando se aumenta a intensidade do campo. Ao aumentar a corrente, vê-se que a magnetização também aumenta até chegar ao ponto a. Neste ponto, se diz que o ferro está completamente magnetizado. Quando o campo magnético até zero, pode-se ver que a magnetização da amostra de ferro não vai para zero, mas para no ponto b da curva. Desta forma, o material fica com uma magnetização permanente. Essa magnetização recebe o nome de magnetização remanente, assim pode-se considerar a amostra imantada. Se sentido do campo externo é invertido, a partir desse ponto, e o campo for aumentado, ver-se-á que a magnetização vai desaparecer (ponto c) quando o campo atingir o valor  $B_c$ , conhecido como coercividade do material. Este é o campo magnético necessário para desmagnetizar por completo a amostra antes imantada. Se por o campo magnético for invertido em relação à magnetização inicial, a amostra de ferro será magnetizada no sentido inverso (ponto d). E se novamente retirarmos o campo magnético, ela permanecerá magnetizada com uma magnetização invertida em relação a inicial (ponto e). A curva fechada produzida é chamada é chamada histerese. O fato de a magnetização não retornar ao zero quando se retira o campo é conhecido como histerese do material.

**Intemperismo:** Processos físicos, químicos e biológicos que alteram de alguma forma a estrutura original das rochas.

**Litologia:** É o estudo da origem e natureza das rochas.

**Matacões:** Fragmento de rocha de diâmetro maior do que 25 cm apresentando varias vezes formas esferoidais.

**Metamorfismo:** todas as modificações que ocorrem nos minerais de uma rocha, no estado sólido. Ocorre no interior da crosta da Terra, como resultado das mudanças na temperatura e pressão, ou ação de fluidos hidrotermais.

**Proterozóico:** éon (maior subdivisão de tempo na escala de tempo geológico) da escala de tempo geológico que sucede o éon Arqueano e antecede o eon Fanerozóico, compreendendo o intervalo de tempo entre 2.500 e 540 milhões de anos atrás.

**Mezozóico:** é a era do éon Fanerozoico que está compreendida entre 251 milhões e 65,5 milhões de anos atrás, aproximadamente. Foi uma era dominada pelos grandes répteis.

**Transformação topotática:** é uma reação na qual existe uma relação definida e reproduzível entre as estruturas cristalográficas da fase cristalina original e da fase transformada.

## 10.2

### Artigos publicados

NASCIMENTO, C. K., PEREIRA, M.C., CAVALCANTE, L.C.D., LANA, A.M., MURAD, E., BRAGA, J.P., FABRIS, J.D. Hyperfine Structure of  $^{57}\text{Fe}$  in Minerals from a Manganese Ore Deposit. **Hyperfine Interactions**, n. 203, v. 1-3, p. 25–31, 2011.

NASCIMENTO, C. K.; BRAGA, J. P.. Aspectos históricos da visita de Marie Sklodowska Curie a Belo Horizonte. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1888-1891, 2011.

### 10.3

#### Artigos submetidos

NASCIMENTO, C.K., PEREIRA M.C., ARDISSON, J.D., FERNANDEZ-OUTON, L.E., TUDRYN, A., ROSIÈRE, C.A., GRENÈCHE, J.M., FABRIS, J.D. Remaining magnetization in octahedral crystals of hematite pseudomorphs after natural magnetite, **Clays and Clay Minerals**,

NASCIMENTO, C.K., OLIVEIRA, J.M., BRAGA, J.P., FABRIS, J.D. Máxima absorção ressonante em espectroscopia Mössbauer. **Journal of Chemical Education**,

OLIVEIRA, J. M., NASCIMENTO, C.K. Equações de terceiro grau em titulações ácido-base. **Eclética Química**,

## Artigos

## Hyperfine structure of $^{57}\text{Fe}$ in minerals from a manganese ore deposit

C. K. Nascimento · M. C. Pereira · L. C. D. Cavalcante ·  
A. M. Lana · E. Murad · J. P. Braga · J. D. Fabris

Published online: 25 August 2011  
© Springer Science+Business Media B.V. 2011

**Abstract** Investigations based on  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy and powder X-ray diffraction report the existence of siderite in a manganese ore deposit in the city of Conselheiro Lafaiete, Minas Gerais, Brazil. Mössbauer parameters at 110 K indicated the isomorphous substitution of  $\text{Fe}^{2+}$  in siderite structure by other cations such as  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ , resulting in the distortion of siderite structure. The proposed mechanism suggests the formation of siderite and it is consistent with the process of carbonate formation in reducing environments.

**Keywords** Siderite · Mössbauer · Rhodochrosite

---

C. K. Nascimento (✉) · L. C. D. Cavalcante · A. M. Lana · E. Murad · J. P. Braga  
Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais,  
31270-901 Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil  
e-mail: cassiuskn@yahoo.com.br

M. C. Pereira  
Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri,  
39803-371 Teófilo Otoni, Minas Gerais, Brazil

J. D. Fabris  
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, UFMJM,  
39100-000 Diamantina, Minas Gerais, Brazil

C. K. Nascimento  
Escola Preparatória de Cadetes do Ar, Divisão de Ensino-Laboratório de Química,  
36205-058 Barbacena, Minas Gerais, Brazil

L. C. D. Cavalcante  
Universidade Federal do Piauí, 64049-550 Teresina, Piauí, Brazil

## 1 Introduction

Intrinsic chemical elemental factors such as low geo-mobility and original abundance in the earth's crust make iron an interesting indicator of mineral genesis. Some of its chemical, crystallographic and hyperfine properties are indicative of the way minerals form and are transformed in the geo-domain. This work focuses on the characterization of structural iron in manganese minerals, particularly in rhodochrosite,  $\text{MnCO}_3$ , from a manganese ore, mainly using  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy. Powder X-ray diffraction allowed the unequivocal identification of rhodochrosite, the occurrence of which suggests an association with siderite,  $\text{FeCO}_3$ . The studied sample corresponds to a source material of significant commercial, industrial and geochemical interest from the Precambrian "Morro da Mina" mineral deposit in Paraopeba Valley, city of Conselheiro Lafaiete, Minas Gerais, Brazil. The sample was collected from the central portion of a sampling pit; the lithology is dominated by queluzite, a siliceous-carbonate rock. First conclusive results of this mineralogical characterization will be presented and discussed in detail.

Manganese (II) carbonate ( $\text{MnCO}_3$ ) occurs naturally in the mineral rhodochrosite that may have siderite, iron (II) carbonate ( $\text{FeCO}_3$ ), as ancillary component. Both rhodochrosite and siderite are important minerals from commercial and industrial viewpoints, because they are widely used in metallurgical and steel industries [1]. Thus understanding the chemical processes occurring in distant ages can provide important information on the environmental conditions during formation of these minerals, thereby allowing the fundamental mechanisms of mineral genesis to be traced to the present day [2]. Intrinsic chemical elemental factors such as low geomobility and original abundance in the earth's crust make iron an interesting indicator of mineral genesis [3]. Some of its chemical, crystallographic and hyperfine properties are indicative of how the minerals were formed and transformed in the geodomain.

Iron and manganese carbonates usually form in environments that are anoxic and poor in sulfides. Although rhodochrosite can form in the presence of sulfides, siderite forms mainly in anoxic, sulfide-poor and methane-rich environments [4]. Regions rich in organic sediments are usually favorable for the production of large amounts of carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) due to oxidation of organic matter, which occurs partially by reduction of manganese and Fe oxyhydroxides and consequently, leads to formation of the respective carbonates.

Siderite has been generally observed in sediments and crusts formed under anaerobic conditions, typical of lake environments. These conditions are generated from the accumulation of humic substances. The process of interaction between these substances and Fe (III) minerals such as goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) has been documented [4] whereas the mechanisms of siderite formation are not completely understood.

Here we present the first report on the existence of siderite in the Morro da Mina (Brazil) manganese ore deposit. We evaluate the different Fe sites in the mineral structures from this deposit using Mössbauer spectroscopy to provide a mechanism of siderite formation with seafloor characteristic and volcanogenic contribution.

## 2 Experimental

The manganese ore sample was collected from the deepest part of the pit mining the “Morro da Mina” (20° 38' 00" S 46° 43' 13" W) mineral deposit in Paraopeba, Conselheiro Lafaiete city, Minas Gerais, Brazil, which is currently the main commercial product of the mining. It is a sedimentary rock which underwent dynamic metamorphism and it is constituted mainly by siliceous-carbonate rock, dominated by queluzite (a complex metamorphic rock containing manganese in one or more of the mineral components).

The ore sample was ground to 53  $\mu\text{m}$ , dried in air and subsequently characterized using different analytical techniques.

To dissolve iron oxides, carbonates, silicates and silica verify the presence of graphite, 0.5 g of the sample were treated with a mixture of 20 ml water and 5 mL each of concentrated hydrochloric acid and concentrated sulfuric acid and heated to total evaporation. Twenty milliliters of water and 10 ml of hydrofluoric acid mixture were then added to the residue and the mixture again heated to total evaporation. The black residue was washed three times with distilled water at 100°C, dried at 60°C and analyzed by XRD.

Total nitrogen, carbon (carbonate and organic carbon) and hydrogen were determined using a Perkin Elmer PE 2400 CHN elemental analyzer.

Powder X-ray diffraction (XRD) analysis was performed using  $\text{CoK}\alpha$  radiation with a Rigaku Geigerflex diffractometer equipped with a graphite diffracted-beam monochromator. Data were collected from 20 to 90  $^{\circ}2\theta$  for 5 s per 0.02  $^{\circ}2\theta$  step.

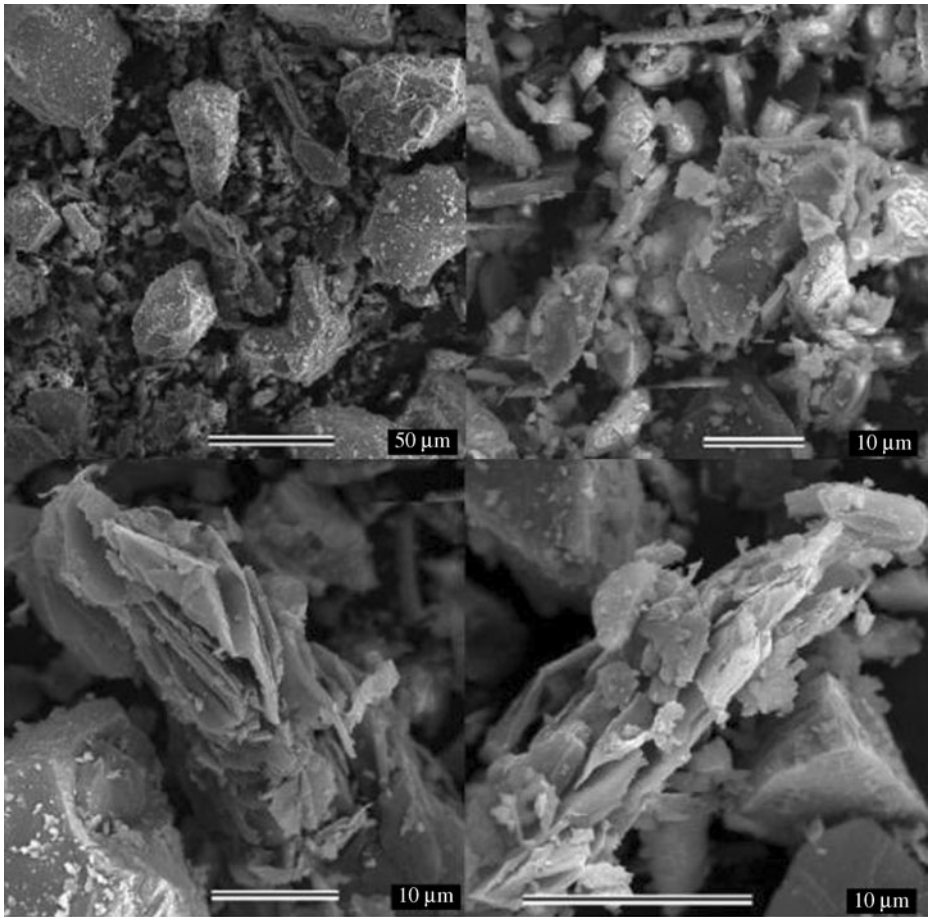
Mössbauer spectra were collected in constant acceleration transmission mode with a 50 mCi  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  source. The spectrum was obtained at 110 K using a liquid- $\text{N}_2$  bath cryostat. Data were stored in a 512-channel MCS memory unit, with Doppler velocity of 4.6  $\text{mm s}^{-1}$ . The experimental data were fitted using the NORMOS program and isomer shifts are quoted relative to  $\alpha\text{-Fe}$ .

Saturation magnetization measurements were performed using a portable magnetometer with a fixed field of 0.3 T. XRF was performed in a energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer, Shimadzu EDX-720, in vacuum of 40 Pa and collimators of 1, 3, 5 and 10 mm. Mineral microstructures were studied by scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL JSM-840A instrument operated at 15 kV and 60 pA.

## 3 Results and discussion

Electron microprobe analysis indicates the manganese ore sample to consist essentially of Mn, Si, O, Ca, Mg, Al and Fe. XRF analysis showed the sample to be composed of 77.4 wt. %  $\text{MnO}_2$ , 5.5 wt.%  $\text{CaO}$ , 5.4 wt.%  $\text{SiO}_2$ , 4.9 wt.%  $\text{MgO}$ , 2.8 wt.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2.2 wt.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1.4 wt.%  $\text{SO}_3$ , wt.% 0.2  $\text{TiO}_2$ , 0.1 wt.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.1 wt.%  $\text{NiO}$ . Elemental analysis showed carbon, hydrogen and nitrogen contents to amount to 11.3, 0 and 0.4 wt.%. The low content of sulfur and the high content of carbon make this system favorable to formation of siderite.





**Fig. 1** SEM image of the manganese ore sample

SEM images (Fig. 1) show rhombohedral shapes that are characteristics for rhodochrosite which has a much higher Mn than Fe content, and is also low in Ca and Mg [5] (see XRF result given above).

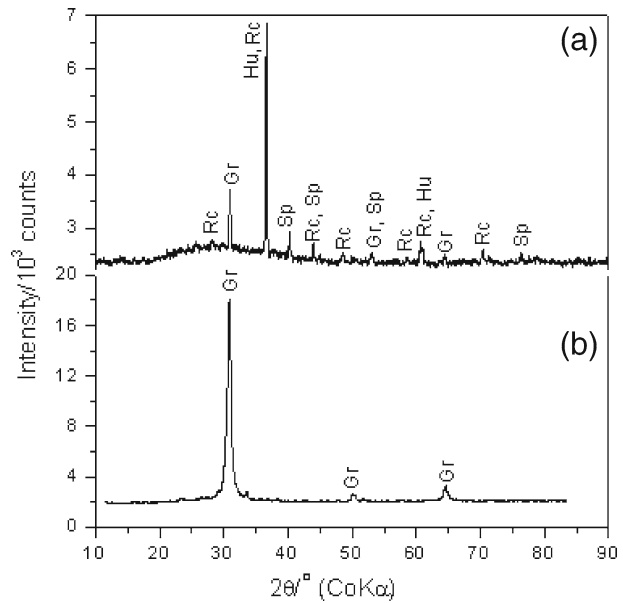
The saturation magnetization of the magnetic fraction was  $0.10 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ . The low magnetization is probably due to the presence of hausmannite  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , in the manganese ore deposit [6]

XRD of the manganese ore sample (Fig. 2) showed the presence of rhodochrosite, graphite, spessartine ( $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ), huntite ( $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ ) and quartz ( $\text{SiO}_2$ ).

Figure 2b shows that the residue of the manganese ore sample after treatment with the acid mixture consists mainly of graphite, indicating that rhodochrosite, spessartine, huntite and quartz have been decomposed. The high content of carbon observed by CNH analysis should be due to the graphite.

The study of the iron form in the individual minerals is very important because Fe is a pedogenetic indicator. Because the low content of Fe in the manganese

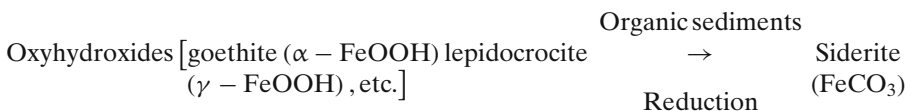
**Fig. 2** XRD patterns of the manganese ore sample. **a** original sample, **b** after acid treatment. *Gr* graphite, *Rc* rhodochrosite, *Sp* spessartine and *Hu* huntite



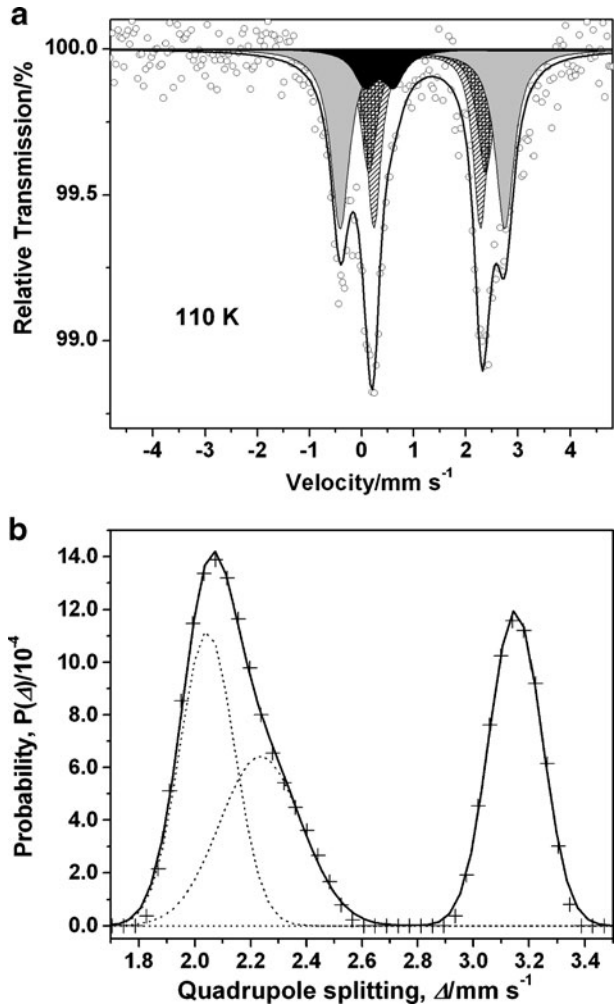
ore sample, however, renders an evaluation of the iron forms in the individual constituents by conventional techniques very difficult [7], we used  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy to determine the distribution of iron in the individual minerals. The Mössbauer spectrum of the manganese ore sample recorded at 110 K (Fig. 3a) was fit with a quadrupole splitting distribution for  $\text{Fe}^{2+}$ , whereas the  $\text{Fe}^{3+}$  component was fit with a Lorentzian doublet (Fig. 3b). The hyperfine parameters (Table 1) [8] show a high spin  $\text{Fe}^{2+}$  doublet with  $\Delta = 2.04 \text{ mm s}^{-1}$ , corresponding to siderite. Isomorphous substitution of  $\text{Fe}^{2+}$  in the siderite structure by others cations such as  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  results in a distortion of the siderite structure. This produces a second  $\text{Fe}^{2+}$  doublet with a higher larger quadrupole splitting ( $\Delta = 2.24 \text{ mm s}^{-1}$ ) than that of pure siderite, thereby leading to an asymmetric line shape. A third  $\text{Fe}^{2+}$  doublet with  $\Delta = 3.16 \text{ mm s}^{-1}$  can be assigned to Fe in the spessartine structure. The  $\text{Fe}^{3+}$  doublet could result either from a superparamagnetic iron oxide or  $\text{Fe}^{3+}$  in the spessartine structure.

Mössbauer spectroscopy shows most of the iron to be present as  $\text{Fe}^{2+}$ , which confirms the anoxic environment favorable for siderite formation.

#### 4 Mechanism of siderite formation



**Fig. 3** **a** Mössbauer spectrum of the sample at 110 K and **b** quadrupole splitting distribution profile for the manganese ore sample



**Table 1** Mössbauer parameters of the sample at 110 K

	$^{57}\text{Fe}$ site	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mms}^{-1}$	RA/%
1	$\text{Fe}^{2+}$	1.37(1)	2.04(1)	0.33(1)	30(1)
2	$\text{Fe}^{2+}$	1.37(1)	2.24(1)	0.38(2)	24(1)
3	$\text{Fe}^{2+}$	1.28(2)	3.16(1)	0.43(2)	38(1)
4	$\text{Fe}^{3+}$	0.45(1)	0.55(2)	0.50(3)	8(1)

## 5 Conclusions

The low total content of iron is distributed over siderite, distorted siderite and spessartine. The anoxic environment and low content of sulfur and the relatively high carbon content make this system favorable for siderite formation. The identification of siderite is of importance because its presence has not been reported for this

of manganese ore deposit. Formation of the iron and manganese carbonate was observed to have been simultaneous.

The proposed mechanism is consistent with the process of carbonate formation in reducing environments. The presence of significant amounts of graphite can be attributed to organic sediments that are characteristic for lake or ocean bottoms.

**Acknowledgements** Work financially supported by CNPq, FAPEMIG (Brazil) and Brazilian National Laboratory of Synchrotron Light (ref LNSL proposal # D10B - XPD-9920). CNPq also supported the undergraduate scholarship to AML. CAPES (Brazil) grants the Visiting Professor PVNS fellowship to JDF at UFVJM. FAPEMIG also supported the travel of JDF to Lima, Peru, to attend LACAME 2010 (grant # PPM-00217/08) and the academic visit of EM to UFMG, Brazil (grant # BPV-00068/10).

## References

1. Cornell, R.M., Schwertmann, U.: *The Iron Oxides*. VCH, Germany (2003)
2. Harold, A., Taylor, J.: *Manganese Minerals*. Society of Mining, Metallurgy, and Exploration (1994)
3. Fabris, J.D., Coey, J.M.D.: *Tópicos em Ciências do Solo*, 47–102 (2002)
4. Berner, R.A.: *J. Sediment. Petrol.* **51**, 359 (1981)
5. Rad, U., von Botz, R.: *Deep sea drilling project* **93**, 1061 (1987)
6. Souza, J., Fabris, J.D., Mussel, W.N., Garg, V.K.: *Hyp. Interact.* **2**, 47 (1997)
7. Melchior, D.C., Wildeman, T.R., Williamson, D.L.: *Fuel* **61**, 516 (1982)
8. Vandenberghe, R.E.: *Mössbauer Spectroscopy and Applications in Geology*. ITC, Belgium (1991)

## ASPECTOS HISTÓRICOS DA VISITA DE MARIE SKLODOWSKA CURIE A BELO HORIZONTE

Cássius Klay Nascimento e João Pedro Braga\*

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, CP 702, 31270-901 Belo Horizonte – MG, Brasil

Recebido em 18/8/11; aceito em 28/9/11; publicado na web em 7/10/11

HISTORICAL ASPECTS OF MARIE SKLODOWSKA CURIE VISIT TO BELO HORIZONTE. In the year 2011 it is celebrated the Marie Sklodowska Curie Nobel Prize centenary and the International Year of Chemistry. However, it is not generally known that Marie Sklodowska Curie, one of the greatest scientists of all time, visited Belo Horizonte, state of Minas Gerais, Brazil. She arrived by train at Belo Horizonte city on 16 August 1926, coming from Rio de Janeiro and accompanied by her daughter Irène Joliot-Curie. The scientists visited the Institute of Radium of Belo Horizonte. The approach in this work emphasizes the presence of Marie Sklodowska Curie in Belo Horizonte, exploring the admiration and respect that people had for her.

Keywords: Madame Curie; Radium Institute; radioactivity.

### INTRODUÇÃO

A comunidade científica na área de Química tem consciência do motivo da escolha do ano de 2011 como o Ano Internacional da Química. Entretanto, poucos têm conhecimento da passagem da Profa. Dra. Marie Sklodowska Curie (1867-1934) por Belo Horizonte, conhecida de forma respeitosa por Madame Curie. Este artigo tenta resgatar a visita de Marie Sklodowska Curie à capital mineira, em 1926. O assunto já foi explorado por outros autores, que tratam dessa visita ao Brasil, em especial ao Rio de Janeiro e São Paulo.<sup>1</sup> O presente trabalho foi motivado pela leitura de um artigo sobre a história da radiologia no Brasil,<sup>2</sup> que também trata de alguns aspectos da visita a Belo Horizonte. A abordagem no presente trabalho enfatiza a presença da Profa. Dra. Marie Sklodowska Curie em Belo Horizonte, explorando as impressões das pessoas que a receberam.

### O TRABALHO DE MADAME CURIE

Marie Sklodowska Curie nasceu no dia 7 de novembro de 1867 na Polônia e era a caçula de uma família de cinco filhos. Sua infância foi profundamente marcada pela morte de sua mãe, quando Marie tinha apenas 11 anos. Seu pai era físico e matemático, influenciando Marie Sklodowska Curie política e cientificamente.<sup>3</sup>

A Profa. Dra. Marie Sklodowska Curie foi uma das mais notáveis cientistas do mundo em uma época na qual a ciência era dominada pelo sexo masculino.<sup>4</sup> Cabem a ela e a seu marido, Prof. Dr. Pierre Curie (1859-1906), os termos radioativos e radioatividade. Com seu trabalho na área de radioatividade recebeu dois prêmios Nobel. Foi a primeira mulher a receber um Prêmio Nobel, de física, em 1903, junto com Pierre Curie e o Prof. Dr. Antoine Henri Becquerel (1852-1908), pela descoberta da radioatividade. Também foi a primeira mulher a receber o Nobel de Química, 1911, pela descoberta dos elementos químicos, polônio e rádio. Suas pesquisas sobre radioatividade trouxeram grandes avanços em três áreas: Química, Física e Medicina.

Suas descobertas científicas lhe deram grande reconhecimento ainda em vida, não somente na comunidade científica. Por sua con-

tribuição ao estudo e à aplicação da radioatividade em Medicina, especialmente o tratamento do câncer e na identificação de fraturas, ficou mundialmente conhecida.

### MARIE SKLODOWSKA CURIE EM BELO HORIZONTE

No início da década de 1920 foi observado que o número de casos de câncer aumentava no Brasil.<sup>5</sup> Cientistas como Eduardo Borges da Costa ajudaram a criar centros de tratamento com uso da radioatividade. Marie Sklodowska Curie também trabalhava na ciência radioatividade e suas aplicações, sendo por isso convidada para visitar o Instituto do Radium de Belo Horizonte.

Marie Sklodowska Curie chega de navio à cidade do Rio de Janeiro em 15 de julho de 1926 e permanece quatro semanas na cidade. A cientista franco-polonesa veio ao Brasil convidada pelo Instituto Franco-Brasileiro de Alta Cultura.<sup>6</sup> Esse fato, que foi registrado pela imprensa da época, é descrito por sua filha a escritora Ève Denise Curie Labouisse (1904-2007).<sup>3</sup> No Rio de Janeiro, usa seu tempo para fazer conferências, nadar na Baía de Guanabara, caminhar, passear de carro e de hidroavião.<sup>3</sup>

Após outra longa viagem de trem chegou a Belo Horizonte em 16 de agosto de 1926, acompanhada de sua filha a Profa. Dra. Irène Joliot-Curie (1897-1956), Nobel de Química em 1935, para visitar o emergente Instituto do Radium. Esse Instituto foi o primeiro centro destinado ao combate do câncer no Brasil pelo uso da radioatividade. O Instituto foi criado em 1922, com o apoio do presidente da República na época, Arthur da Silva Bernardes (1875-1955), mineiro natural de Viçosa. O prédio do Instituto do Radium pertence atualmente à Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Durante sua estada em Minas Gerais, Marie Sklodowska Curie hospedou-se no Grande Hotel Internacional, então na Av. Paraopeba (hoje Av. Augusto de Lima) esquina com a Rua Bahia, onde atualmente se encontra o Edifício Maleta.

A visita de Marie Sklodowska Curie a Minas foi divulgada na época pela imprensa local, como no jornal Diário de Minas de 18 e 19 de agosto de 1926.<sup>7,8</sup> A ilustre visitante foi descrita como uma cientista notável e sua presença era de conhecimento do público em geral. O jornal afirma que foi recebida com muito carinho, pois o mundo

\*e-mail: jpbraga@ufmg.br

científico tinha uma grande admiração por ela. De acordo com os jornais, havia até mesmo uma veneração e gratidão pela ilustre cientista que estava em Belo Horizonte. As pessoas se encantavam com sua simpatia e chegavam mesmo a se comover com sua simplicidade.<sup>7,8</sup> Esses fatos serão confirmadas pela análise de documentos existentes.

### Diário de Minas de 18 de agosto de 1926

O Diário de Minas de 18 de agosto de 1926 noticiava (os itálicos referem-se ao texto original):

*Realizar-se-á hoje, às 4 horas da tarde, na Faculdade de Medicina, a anunciada conferência de madame Curie sobre o rádio.*<sup>7</sup>

e

*MADAME CURIE: Realiza-se hoje a conferência da notável cientista.*<sup>7</sup>

Está descrito no Diário de Minas, de maneira inequívoca, a forma respeitosa e carinhosa com a qual a cientista foi recebida:

*Conforme é já do conhecimento público, encontra-se desde ante-ontem nesta capital, madame Curie.*<sup>7</sup>

*Carinhosamente recebida, como testemunho da alta admiração que lhe vota o mundo científico, a illustre hóspede occupou-se, hontem, em conhecer a capital, onde se ergue o primeiro instituto do Brasil destinado à therapeutica radiológica. Este facto terá, talvez, a mais eloquente, a mais tangível, afirmação de quanto nos penetramos de grata veneração pela eminente visitante, pois que nos apressamos, pela iniciativa de um henemérito governo, em valorizar, numa obra concreta de irradiação de seus benefícios, a descoberta que a ella se deve.*<sup>7</sup>

Havia uma grande satisfação em receber a Marie Sklodowska Curie com inúmeras homenagens oficiais. Também se percebe que muitas pessoas rendiam homenagens de forma espontânea.

A simplicidade e a simpatia de Madame Curie chamavam a atenção de todos:

*Todas as homenagens lhe são com effeito, merecidas e tanto mais expontâneas quanto a envolve uma aura suave de sympathia pela commovedora simplicidade pessoal que a caracteriza.*<sup>7</sup>

Os políticos mineiros, como outras pessoas do estado, estavam atentos à presença da cientista no estado e à importância que ela representava. Madame Curie visitou os principais membros do governo do estado de Minas.

*Madame Curie esteve hontem nas secretarias de Estado, em visita aos srs. auxiliares do governo.*<sup>7</sup>

### Diário de Minas de 19 de agosto de 1926

As homenagens prosseguiram em todos os lugares que a ilustre visitante passava. Verifica-se que não só a comunidade científica buscava homenageá-la, mas também pessoas da sociedade em geral.

*Continuaram, hontem as homenagens do mundo científico e da sociedade da capital a madame Curie e sua illustre comitiva.*<sup>8</sup>

O Diário de Minas, de 19 de agosto de 1926, noticia que Marie Sklodowska Curie, em Belo Horizonte, se dedicou a falar sobre a radioatividade, suas aplicações e sobre a organização do Institut du Radium em Paris. O nome exato da conferência proferida por Marie Sklodowska Curie não foi registrado pela imprensa da época, tampouco nos arquivos históricos do Instituto do Radium de Belo Horizonte. Descreve o jornal:

*À tarde conforme se annunciara, madame Curie realizou, na Faculdade de Medicina, perante um vultoso auditório constituídos de cientistas e acadêmicos, uma conferência sobre radio actividade, e suas applicações e a organização do Instituto do rádio em Paris.*<sup>8</sup>

A forma como ela se expressava e os recursos técnicos, modernos para a época, usados para expor seu conhecimento chamavam a atenção dos que participavam de suas palestras:

*A impressionante exposição foi acompanhada de projecções luminosas que ilustraram as particularidades da aplicação do poderoso agente therapeutico, de tão prodigiosos efeitos.*<sup>8</sup>

A gratidão que o mundo devia a Madame Curie e o reconhecimento do mérito que ela tinha, principalmente a descoberta da radioatividade e da aplicação desta no combate ao câncer, foram apresentadas. Ela é considerada uma benfeitora da humanidade no trecho:

*Foi, assim, uma comprovação inestimável do alto grau de desenvolvimento a que chegou a ciência médica, graças ao impulso dado pela descoberta de madame Curie, que a gratidão universal a sagrou a benemérita da humanidade.*<sup>8</sup>

Durante sua curta permanência em Minas Gerais, Marie Sklodowska Curie conheceu um pouco mais da região e visitou também outras cidades além de Belo Horizonte. Foi à cidade de Sabará no dia 17 de agosto e à Lagoa Santa no dia 18 de agosto de 1926.

A cientista franco-polonesa saiu da capital mineira, em um vagão especial de luxo, no trem noturno que ia para o Rio de Janeiro. Estavam presentes na sua despedida, várias pessoas entre pesquisadores, membros do governo de Minas Gerais e da sociedade, como se observa no trecho:

*Madame Curie e sua comitiva regressaram, pelo nocturno de luxo, em carro especial, para o Rio, comparecendo ao embarque representantes do governo do Estado, homens de sciencia e elementos de nossa alta sociedade.*<sup>8</sup>

### Os alunos presentes na palestra de Madame Curie

Na aula que a ilustre cientista franco-polonesa proferiu em Belo Horizonte, além do escritor Pedro da Silva Nava (1903-1984), estavam presentes também, Juscelino Kubitschek de Oliveira (1902-1976), mineiro de Diamantina, que era estudante de Medicina, acompanhado do colega de curso João Guimarães Rosa (1908-1967). Pedro Nava e Juscelino Kubitschek se formaram em medicina no ano seguinte, 1927. Guimarães Rosa se formou em 1930.

Informações relevantes sobre a visita de Marie Sklodowska Curie a Belo Horizonte encontram-se também no livro de Pedro Nava, *Beira-Mar*:<sup>9</sup>

*Foi na avenida Mantiqueira (atualmente Alfredo Balena) e depois, no grande anfiteatro da Faculdade de Medicina, que meus olhos e ouvidos embasbacados viram Marie Sklodowska*



*Curie e ouviram a lição com que ela nos honrou. Essa mulher fabulosa, ia nos vinte, pelos seus cinquenta para sessenta e já era detentora duas vezes do Prêmio Nobel. (p. 307)<sup>9</sup>*

Pelas palavras de Pedro Nava também é possível ver que apesar de sua extraordinária importância para a ciência, essa renomada cientista era uma pessoa humilde e desprovida de preocupações com sua aparência física. Sobre isto continua Pedro Nava,

*Era pequena de estatura, andava de vestido negro, saía arrastando, costume sebento. Apresentou-se sempre com a mesma roupa na capital de Minas, mal penteada, mãos vermelhas maltratadas e vi suas botinas de salto baixo tendo abotoadas só o botão de cima.<sup>9</sup>*

Mas quando falava da ciência que tanto conhecia, a radioatividade, suas implicações e aplicações, era esplêndida. Uma pesquisadora e desbravadora brilhante de uma nova era da ciência que com suas palestras encantava a muitos.<sup>9</sup> Essa experiência única que Pedro Nava teve está descrita também no livro *Beira-Mar*, na mesma página 307.

*Mas, ensinando, transfigurava-se e as suas palavras nosso anfiteatro iluminou-se mais – como se passassem por suas paredes raios urânicos, centelhas radioativas de tório e faíscas ferromagnéticas.<sup>9</sup>*

#### Madame Curie esteve aqui: uma foto e uma assinatura

A presença de Marie Sklodowska Curie em Belo Horizonte foi documentada numa foto, como na Figura 1, tirada em frente ao Instituto do Radium de Belo Horizonte, atualmente pertencente ao Hospital das Clínicas da UFMG.



**Figura 1.** Visita de Madame Curie ao Instituto do Radium em 1926 (imagem cedida pelo Centro de Memória da Medicina de Minas Gerais, Universidade Federal de Minas Gerais)

Do lado esquerdo de Madame Curie encontra-se sua filha, Irène Joliot-Curie, que trabalhou no Institut du Radium de Paris. Irene ganharia em 1935, junto com seu marido Jean Frédéric Joliot (1900-1958), o Prêmio Nobel de Química, pela radioatividade artificial. Madame Curie viu o casamento de sua filha Irène Joliot-Curie com Jean Frédéric Joliot no mesmo ano da sua visita a Belo Horizonte.

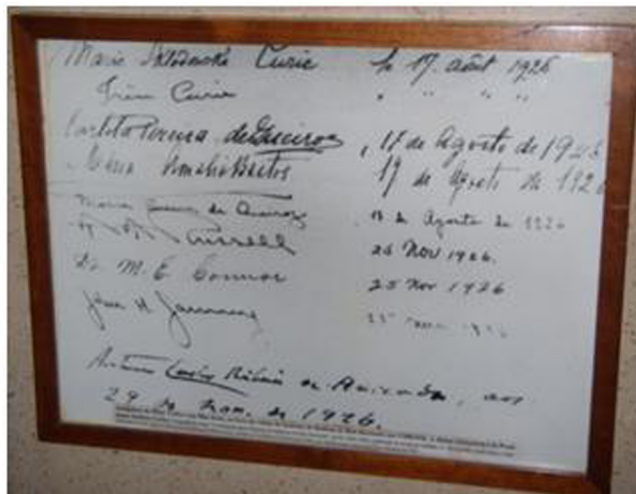
Atrás de Irène encostado na árvore encontra-se Carlos Pinheiro Chagas (1887-1932) médico, pesquisador e professor de patologia da Faculdade Medicina de Belo Horizonte. Era primo do descobridor da doença de Chagas.

À esquerda de Irène, de gravata, encontra-se Eduardo Borges da Costa (1880-1950) que foi o fundador, com apoio do Presidente Arthur Bernardes, do Instituto do Radium de Belo Horizonte e o seu primeiro diretor. É um dos pioneiros em Minas Gerais a usar a cirurgia como terapêutica usual e não uma aventura. Tinha o desejo de que existisse um instituto que se dedicasse à pesquisa do combate ao câncer. Eduardo Borges da Costa convidou Madame Curie para visitar Belo Horizonte. Conheceu o trabalho de combate ao câncer feito por Marie Sklodowska Curie e Irène Joliot-Curie em 1918, quando se inicia o funcionamento do Instituto do Radium de Paris. Nesse ano fez parte de uma missão médica de apoio à França, ao final da Primeira Grande Guerra Mundial.<sup>10</sup>

De terno escuro e óculos, José Baeta Vianna (1894-1953), professor de Química fisiológica e criador da Escola Brasileira de Bioquímica. Era tido como uma pessoa que gostava muito de Química e também, como Carlos Pinheiro Chagas, foi bolsista da Fundação Rockefeller. Nos Estados Unidos estagiou com bioquímicos das Universidades de Harvard e Yale. É considerado o primeiro bioquímico brasileiro e o criador da maior Escola de Bioquímica do Brasil, o que constitui o seu maior legado à Ciência no Brasil. Foi presidente da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência em 1948 (SBPC).

Como se pode verificar, as personagens que estavam envolvidas com a presença de Madame Curie em Belo Horizonte eram pessoas de respeito, ligadas à vida acadêmica, científica, política e cultural do Brasil. A foto em questão tem autor desconhecido e pertence ao acervo do Centro de Memória da Medicina da Universidade Federal de Minas Gerais.

A visita ilustre a Belo Horizonte está também registrada no livro de visitas do Instituto do Radium de Belo Horizonte, como na Figura 2.



**Figura 2.** Quadro com assinaturas de Madame Curie e Irène Curie no livro de visitas do antigo Instituto do Radium de Belo Horizonte (imagem cedida pelo Centro de Memória da Medicina de Minas Gerais, Universidade Federal de Minas Gerais)

Logo abaixo se pode ver outra assinatura de uma mulher marcante para história do Brasil, a médica e primeira deputada federal da história do Brasil eleita pelo estado de São Paulo em 1933, Carlota Pereira de Queiroz (1892-1982).

#### CONCLUSÃO

A grande revolução que veio junto com as descobertas da Profa. Dra. Marie Sklodowska Curie, numa sociedade em que o preconceito em relação às mulheres estava profundamente enraizado, serve hoje de

exemplo de dedicação, luta e perseverança. Assim, o Ano Internacional da Química na pessoa de Marie Sklodowska Curie é também uma exaltação e reconhecimento à valorosa contribuição das mulheres ao desenvolvimento da ciência. Madame Curie foi um símbolo marcante na luta pela igualdade de direito das mulheres.

O povo mineiro, em especial o de Belo Horizonte, recebeu Madame Curie como uma celebridade da ciência. Renderam à cientista homenagens, com respeito e admiração. As honrarias prestadas foram devidas ao seu importante trabalho para a Química e para o mundo. A partir de fontes da imprensa escrita da época verifica-se que sua vinda à capital mineira foi muito bem aceita pela comunidade científica, pelos políticos e pela sociedade. Com palavras e explicações, cativou e encantou as pessoas que participaram de suas palestras. Nos textos do jornal *Diário de Minas* e no livro do escritor Pedro Nava evidenciou-se que a cientista era uma pessoa simples e muito simpática. Apesar da simplicidade, enquanto pessoa, ela era muito envolvente quando falava sobre a radioatividade. A sociedade mineira se curvou diante da notável cientista, e sua estada em Belo Horizonte é um marco na presença das mulheres na ciência em Minas Gerais e no Brasil.

A Profa. Dra. Marie Sklodowska Curie contribuiu para o desenvolvimento do estudo da radioatividade no Brasil. Orientou cientistas brasileiros nos princípios e aplicações da radioatividade, pois a cientista dominava as duas áreas da nova ciência. E devido a sua fama mundial também contribuiu para a popularização da radioterapia no Brasil e no mundo.<sup>3</sup>

## AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq e à CAPES pela ajuda financeira, à hemeroteca da Biblioteca Estadual de Minas Gerais e ao Centro de Memória da Medicina da UFMG (CEMEMOR) pela permissão de reproduzir a foto apresentada. C. K. Nascimento agradece à Escola Preparatória de Cadetes do Ar (EPCAR) pelo apoio institucional. Agradecemos ao Prof. Dr. C. A. L. Filgueiras e à Dra. E. M. Cuperschmid pelas discussões durante o desenvolvimento desse trabalho.

## REFERÊNCIAS

1. Esteves, B.; Massarani, L.; Moreira, I. C.; *Rev. SBHC* **2007**, *5*, 134.
2. Fenelon, S.; Almeida, S. S.; *Radiol. Bras.* **2001**, *34*, 4.
3. Curie, E.; *Madame Curie: a biography*, A Da Capo Paperback: New York, 1937.
4. Pugliese, G.; *Rev. Antropol.* **2007**, *50*, 347.
5. Teixeira, L. A.; Fonseca, C. O.; *De doença desconhecida a problema de saúde pública: o INCA e o controle do câncer no Brasil*, Ministério da Saúde: Rio de Janeiro, 2007.
6. Massarani, L.; Moreira, I. C. Em *Ciência e público: Caminhos da divulgação científica no Brasil*; Massarani, L.; Moreira, I. C.; Brito, F., eds.; Casa da Ciência e Editora da UFRJ: Rio de Janeiro, 2002.
7. Araújo, O.; Bolivar, A.; *Diário de Minas* **1926**, 5.148, p. 1.
8. Araújo, O.; Bolivar, A.; *Diário de Minas*, **1926**, 5.149, p. 1.
9. Nava, P.; *Beira-Mar*, Ateliê Editorial: Cotia, 2003.
10. Cuperschmid, E. M.; Campos, T. P. R.; *Rev. Bras. Cancerol.* **2008**, *54*, 373.