



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNSE

Silvania Maria Netto

**CARACTERIZAÇÃO CRISTALOQUÍMICA DA INCORPORAÇÃO DE
ÍONS COBRE(II) EM GOETHITA (α -FeOOH) SINTÉTICA**

Tese apresentada ao Instituto de
Geociências como parte dos requisitos
para obtenção do título de Doutor em
Ciências.

Orientadora: Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

Co-orientadora: Profa. Dra. Maria Luiza Melchert de Carvalho e Silva

CAMPINAS – SÃO PAULO

JUNHO - 2001

**À Paulo Netto (*in memoriam*)
o respeito
e aos meus descendentes
o exemplo.**

AGRADECIMENTOS

Para realização deste trabalho, foram de fundamental importância a participação, direta ou indireta, de várias pessoas e Instituições merecedoras de um registro cronológico de agradecimentos.

A meu pai **Paulo Netto** (*in memoriam*) pelo suporte financeiro durante esse período. Eu, realmente, lhe serei (...) eternamente grata.

Ao Prof. Dr. Raphael Hypolito (IG – USP) pela autorização em recomeçar e, acima de tudo, pela amizade e orientação no decorrer de meu processo de pesquisa e acadêmico.

A Profa. Dra. Maria Luiza Melchert de Carvalho-e-Silva pela idéia inicial do projeto, participação sempre carinhosa e calorosa nos vários momentos de angústia, tristeza, calma e felicidade e, também, por todas as discussões e sugestões no decorrer de sua co-orientação.

A Profa. Dra. Jacinta Enzweiler (IG – UNICAMP) pela sempre **presente e firme orientação, seriedade científica, confiança, honestidade e coragem** na realização deste trabalho. Devo, ainda, parabenizar e agradecer por todas as nossas solitárias discussões científicas, pessoais, emocionais e terapêuticas que, sem a menor sombra de dúvidas, se constituíram em um forte alicerce, não apenas durante a realização deste trabalho, mas, também, como um referencial acadêmico.

Aos Profs. Drs. Roberto Perez Xavier (IG – UNICAMP) e Silvia Fernanda Mendonça Figuerôa (IG – UNICAMP) pela orientação, confiança e inúmeras discussões e sugestões no decorrer do Estágio de Capacitação Docente.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela possibilidade de realizar a primeira tese em Geociências no país utilizando a linha de XAS (*Espectroscopia de Absorção de Raios X*). Aos Drs. Hélio C.N. Tolentino, Maria do Carmo M. Alves e Aline Y. Ramos pelo treinamento, orientação e discussões no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Oliveira Paiva-Santos (IQ – Araraquara – UNESP) por sua paciência no decorrer da preciosa orientação sobre o método de Rietveld, assim como, em todas as discussões e sugestões.

A Profa. Dra. Rosely A. L. Imbernon, primeiramente, pela doação da amostra de goethita natural usada neste trabalho e, posteriormente, por suas pertinentes discussões e sugestões.

A Dailto Silva, Éder Carlos Moreira, Eduardo de Souza Gayoso, Jane Nobre Lopes e Silvia Beatriz Alves Rolim pela possibilidade em compartilharmos o real sabor da amizade, incentivos nos momentos de incertezas e angústias e, também, cumplicidade na dimensão e magnitude destas palavras.

Ao Prof. Dr. Bob Von Dreele (Los Alamos National Laboratory, New Mexico – USA) pela licença do GSAS; Drs. Bruce Ravel (U.S. Naval Research Laboratory - Washington – USA) e Matthew G. Newville (University of Chicago - USA) e pelas licenças do *Atoms*, *FEFF* e *FEFFIT* e aos Drs. Juan Rodríguez-Carvajal e Thierry Roisnel (Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS - France) pelas licenças do *FullProf* e *WinPlotr*. Estes agradecimentos são extremamente pertinentes, pois as licenças para utilização dos softwares nos foram concedidas sem qualquer ônus financeiro.

A Profa. Dra. Elsa Sileo (INQUIMAE, Universidad de Buenos Aires – AR) por todas as discussões e sugestões durante este período.

Ao Prof. Dr. Carlos Roberto de Souza Filho (IG – UNICAMP) por me ensinar a valorizar o silêncio.

Aos Profs. Drs. Asit Choudhuri (IG - UNICAMP), Heloise de Oliveira Pastori (IQ – UNICAMP) e Leandro Russovski Tessler (IFGW – UNICAMP) por suas arguições, discussões e pertinentes sugestões durante o Exame de Qualificação.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO.....	1
-----------------	---

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntese de goethita.....	8
2.2. Caracterização dos produtos obtidos.....	9
2.2.1. Difração de raios X (DRX).....	9
2.2.2. Análise química	
Espectrofotometria de absorção atômica (AAS)	9
Análise térmica diferencial (ATD) e gravimétrica (ATG).....	9
2.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	10
2.3. Caracterização microestrutural	
2.3.1 Método de Rietveld	10
2.3.2 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS).....	10

CAPÍTULO 3

CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SINTETIZADOS	12
--	----

CAPÍTULO 4

REFINAMENTO DOS DADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

4.1. Introdução.....	21
4.2. Método de Rietveld – fundamentação teórica.....	23
4.3 Estratégias para o refinamento da estrutura da goethita pura	30
4.4 Estratégias para o refinamento da estrutura cristalina das amostras sintéticas de goethita contendo cobre	36
4.5 Resultados e discussão	41

CAPÍTULO 5

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X

5.1.	Introdução.....	55
5.2.	Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	58
5.2.1.	Princípio da absorção de raios X	60
5.2.2.	O domínio de baixas energias cinéticas dos fotoelétrons (XANES).....	62
5.2.3.	O domínio de elevadas energias cinéticas dos fotoelétrons (EXAFS)	62
5.2.4.	Formulação matemática de EXAFS	63
5.3.	Tratamento e análise de dados de XAS	65
5.3.1.	XANES	66
5.3.2.	Extração do sinal de EXAFS	67
5.3.3.	Conversão de energia em número de ondas	69
5.3.4.	Determinação da função de distribuição radial – F(r) ou RDF	71
5.3.5.	Determinação dos dados estruturais.....	72
5.4.	Resultados obtidos e discussões.....	73

CAPÍTULO 6

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	86
---------------------------------------	-----------

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES.....	92
------------------------	-----------

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
---	-----------

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Representação esquemática da estrutura da goethita na direção [010]	2
Figura 1.2.	Morfologia do cristal de goethita (Cornel & Schwertmann 1996)	3
Figura 3.1.	(a) Identificação por DRX dos produtos sintéticos análogos ao mineral goethita e (b) ampliação do pico de maior intensidade indicando as alterações nos parâmetros de cela e tamanho dos cristalitos durante a incorporação de íons cobre	12
Figura 3.2.	Curvas da análise térmica diferencial (ATD) para as amostras de goethita sintética pura e com cobre	14
Figura 3.3.	Teor de água em função da taxa de substituição de cobre	15
Figura 3.4.	Fotomicrografias das amostras de goethita pura, obtidas ao microscópio eletrônico de transmissão	18
Figura 3.5.	Fotomicrografias das amostras de goethita contendo cobre (S-I-1 a S-I-4), obtidas ao microscópio eletrônico de transmissão	19
Figura 3.6.	Fotomicrografias das amostras de goethita contendo cobre (S-I-5 a S-I-8), obtidas ao microscópio eletrônico de transmissão	20
Figura 4.1.	Diagrama de Rietveld da amostra de goethita sintética pura (S-F-1) apenas com os dados estruturais e isenta de parâmetros refináveis (verde - as reflexões de Bragg; preto - os picos calculados da fase ortorrômbica da goethita; vermelho - os picos do difratograma obtido experimentalmente e azul - as diferenças existentes entre o perfil calculado e o observado)	31
Figura 4.2.	Diagrama de Rietveld da amostra de goethita sintética pura (S-F-1) (a) refinando-se apenas os dados estruturais de cela unitária e (b) destaque para linha de base (preto - picos calculados da fase ortorrômbica da goethita; vermelho - picos do difratograma obtido experimentalmente)	32
Figura 4.3.	Diagrama de Rietveld da amostra de goethita sintética pura (S-F-1) refinando-se os dados estruturais de cela unitária, background, deslocamento da amostra, W, U e V	33

Figura 4.4.	Diagrama de Rietveld da amostra de goethita sintética pura (S-F-1) após refinamento dos dados estruturais de cela unitária, background, deslocamento da amostra, W, U e V, posições atômicas, vibração isotrópica, assimetria, orientação preferencial e fatores de ocupação de sítio	34
Figura 4.5.	Mapa de densidade eletrônica para posição do Fe ($y/b=0,25$) considerando apenas os átomos de ferro e oxigênio. O pico em azul evidencia uma deficiência em elétrons e sugere a substituição de Fe por Cu	36
Figura 4.6.	Mapa de densidade eletrônica para posição do Fe ($y/b=0,25$), considerando os átomos de ferro, cobre e oxigênio. Os picos de maior intensidade indicam o excesso de elétrons correspondentes aos átomos de hidrogênio desconsiderados nos refinamentos. A ausência picos significativos confirma a hipótese de substituição isomórfica entre Fe e Cu	37
Figura 4.7.	Gráfico de Rietveld da amostra de goethita pura S-F-3	38
Figura 4.8.	Gráfico de Rietveld da amostra de goethita (S-I-1) contendo cobre $0,0072 \text{ mol.mol}^{-1}$	39
Figura 4.9.	Gráfico de Rietveld da amostra de goethita (S-I-8) contendo cobre $0,039 \text{ mol.mol}^{-1}$ mostrando o efeito da orientação preferencial (a) considerando apenas o plano (010) e (b) um melhor ajuste quando os planos (100) e (001) são introduzidos no refinamento	40
Figura 4.10.	Variação dos parâmetros e do volume da cela unitária da goethita em função da taxa de substituição de cobre	44
Figura 4.11.	Parâmetros de cela unitária obtidos neste trabalho comparados aos de Gerth (1990)	45
Figura 4.12.	Interpretação da representação esquemática da estrutura da goethita contendo alumínio (Hazemann et al. 1991)	46
Figura 4.13.	Poliedro de coordenação da tenorita (CuO) mostrando os 4 oxigênios equatoriais e os dois axiais	47
Figura 4.14.	Distâncias Me-Me correspondentes aos eixos cristalográficos a e c projetadas em função da taxa de substituição	49

Figura 4.15.	Diferentes arranjos dos octaedros de Fe(III) e sua dependência nas distâncias Fe-Fe (Szytula et al. 1968)	50
Figura 4.16.	Representação esquemática da estrutura da goethita sintética pura S-F-3	51
Figura 4.17.	Arranjo dos octaedros mostrando as duplas cadeias da goethita sintética pura S-F-3	51
Figura 4.18.	Representação esquemática da estrutura da goethita sintética (S-I-8) contendo o maior teor de cobre incorporado (0,039 mol.mol ⁻¹)	52
Figura 4.19.	Arranjo dos encadeamentos octaédricos da goethita sintética (S-I-8) contendo o maior teor de cobre incorporado (0,039 mol.mol ⁻¹)	52
Figura 4.20.	Relação entre os parâmetros de cela da goethita (g) e hematita (h)	54
Figura 5.1.	Representação esquemática das funções de onda, associadas ao estado final de excitação de nível profundo, para uma molécula diatômica. A curva pontilhada corresponde à função de onda associada ao fotoelétron (Bianconi 1988)	59
Figura 5.2.	Representação esquemática (a) do espectro de EXAFS, à temperatura ambiente, e transições eletrônicas correspondentes às características básicas do espectro; (b) espectro de absorção de um átomo isolado e (c) espectro de absorção de uma molécula diatômica AB	61
Figura 5.3.	Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X, adquirido no modo transmissão	63
Figura 5.4.	Espectro de XANES das amostras de goethita sintética contendo, respectivamente, o menor (S-I-1) e maior (S-I-8) teor cobre incorporado comparadas com os compostos de referência CuO e Cu(OH) ₂	66
Figura 5.5.	Etapas iniciais do tratamento de dados (a) ajuste polinomial para correção do background (linha azul) e (b) sinal de EXAFS corrigido	68

Figura 5.6.	Sinal de EXAFS normalizado após correção do background	69
Figura 5.7.	(a) Determinação da energia da borda de absorção (8,991 keV) a partir de cálculos da primeira e segunda derivada no ponto (linhas verde e azul) e (b) posterior conversão do coeficiente de absorção em vetor de onda	70
Figura 5.8.	Transformação das oscilações de EXAFS $\chi(k)$ em função de k^2	71
Figura 5.9.	Transformada de Fourier da amostra de goethita sintética (S-I-8) contendo cobre onde, Me-O corresponde à ligação metal-oxigênio e Me-Me a metal-metal	72
Figura 5.10.	Simulação do $\chi(k)$ da primeira esfera de coordenação (metal-oxigênio) para amostra de goethita sintética (S-I-8) contendo cobre	73
Figura 5.11.	Espectro de EXAFS na borda K do Cu das amostras de goethita natural e sintética contendo cobre comparadas ao material de referência	74
Figura 5.12.	(a) Módulo da transformada de Fourier das amostras de goethita sintéticas contendo cobre (S-I-1 e S-I-8) e natural (T00PM57) na borda do cobre comparado à amostra sintética de goethita pura (S-F-1) na borda do ferro e (b) detalhe para segunda esfera de coordenação correspondente as contribuições metal-metal	76
Figura 5.13.	Simulação do $\chi(k)$, borda K do Cu, para a amostra de goethita natural T00PM57 para (a) primeira e (b) segunda esferas de coordenação	78
Figura 5.14.	Simulação do $\chi(k)$, borda K do Cu, para a amostra de goethita sintética contendo o menor (S-I-1) teor de cobre incorporado para (a) primeira e (b) segunda esferas de coordenação	79
Figura 5.15.	Simulação do $\chi(k)$, borda K do Fe, para a amostra de goethita sintética contendo o menor (S-I-1) teor de cobre incorporado para (a) primeira e (b) segunda esferas de coordenação	80
Figura 5.16.	Simulação do $\chi(k)$, borda K do Cu, para a amostra de goethita sintética contendo o maior (S-I-8) teor de cobre incorporado para (a) primeira e (b) segunda esferas de coordenação	81

Figura 5.17.	Simulação do $\chi(k)$, borda K do Fe, para a amostra de goethita sintética contendo o maior (S-I-8) teor de cobre incorporado para (a) primeira e (b) segunda esferas de coordenação	82
Figura 6.1.	Tipos de sítios superficiais na goethita: simples (A), duplo (C) e triplo (B) grupo OH ⁻ coordenados com íons Fe(III) e sítio ácido onde o íon ferro está coordenado com uma molécula de água (Sposito, 1984 – modificado)	87
Figura 6. 2.	Representação das geometrias para os possíveis complexos de Cu(II) (clusters) adsorvidos a goethita: (a) vértice duplo representando o sítio A ; (b) vértice simples representando o sítio C [mecanismos possíveis para faces (110) e (100)]; (c) aresta dupla e simples (d) [mecanismos possíveis para (021)] (Randall et al. 1999 – modificado)	87
Figura 6.3.	Representação esquemática das geometrias para a incorporação de Cu(II) na goethita: (a) vértice simples representando o sítio A ; (b) aresta simples e vértice duplo representando o sítio C	88
Figura 6.4.	Visualização esquemática 4x4 da estrutura da amostra de goethita contendo o maior cobre incorporado (S-I-8) mostrando que, devido ao baixo teor de cobre em relação ao ferro, o segundo vizinho do cobre é o ferro e não o próprio cobre	90

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1	Resultados analíticos (AAS e ATG) dos produtos sintetizados (n=número de determinações e os valores em parênteses correspondem aos desvios-padrão obtidos nas análises)	13
Tabela 3.2	Fórmulas estruturais das amostras de goethita sintética	16
Tabela 4.1	Átomos, posições atômicas, sítio e fator ocupação (f.o.) (Szytula et al. 1968)	30
Tabela 4.2	Resultados dos índices finais do refinamento da amostra sintética de goethita pura	34
Tabela 4.3	Resultados estruturais finais do refinamento da amostra sintética de goethita pura comparada aos dados da literatura	35
Tabela 4.4	Indicadores do refinamento das amostras de goethita sintética (R_B - fator de Bragg; R_P - fator de perfil; R_{wp} – fator do perfil ponderado; R_e - valor estatisticamente esperado para o R_{wp} , S – goodness of fit)	41
Tabela 4.5	Parâmetros de cela obtidos no refinamento usando o método de Rietveld (os valores em parênteses indicam aos desvios-padrão obtidos nos refinamentos e correspondem ao último algarismo significativo)	42
Tabela 4.6	Posições atômicas obtidas no refinamento usando o método de Rietveld (os valores em parênteses correspondem aos desvios-padrão obtidos nos refinamentos e correspondem ao último algarismo significativo)	43
Tabela 4.7	Distâncias metal-oxigênio e metal-metal para os diferentes tipos de encadeamentos existentes nos octaedros de goethita pura e contendo cobre	48
Tabela 5.1	Resultados dos ajustes do sinal de EXAFS para as primeiras esferas de coordenação, usando-se o método dos mínimos quadrados	83



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNSE

**CARACTERIZAÇÃO CRISTALOQUÍMICA DA INCORPORAÇÃO DE ÍONS
COBRE(II) EM GOETHITA (α -FeOOH) SINTÉTICA**

RESUMO

TESE DE DOUTORADO

Silvania Maria Netto

A caracterização cristaloquímica da incorporação de íons Cu(II) em goethita (α -FeOOH) sintética foi estudada para definir, estruturalmente, o ambiente local do cobre na goethita. As amostras, preparadas em meio fortemente alcalino, foram caracterizadas química e mineralogicamente com ênfase à difração de raios X (DRX) e aplicação do método de Rietveld e espectroscopia de absorção de raios X (XAS) com fonte de luz síncrotron. A análise térmica diferencial (ATD) mostrou uma desestabilização na estrutura do mineral, através da diminuição da temperatura da segunda endoterma (296,3 – 290,3 °C), no decorrer da substituição. A análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras de goethita contendo cobre, mostrou que os cristalitos aciculares ($0,7 < \text{Cu} < 1,6$ mol%), no decorrer da incorporação, tornavam-se geminados em forma de estrelas ($2 < \text{Cu} < 3,9$ mol%). A aplicação do método de Rietveld mostrou que esta variação morfológica dos cristalitos afeta, diretamente, a orientação preferencial nos planos cristalográficos (100), (010) e (001), produzindo uma instabilidade estrutural ao longo dos eixos a e c . As variações locais no sítio do cobre, observadas com XAS, mostraram distorções nos octaedros de cobre, porém os encadeamentos poliméricos Fe(III) e Cu(II), conservam o mesmo ambiente estrutural do ferro. Os diagramas de densidade eletrônica (Fourier diferença) mostraram a existência de substituição isomórfica entre ferro e cobre. O desequilíbrio eletrônico gerado é compensado estequiometricamente com o aumento do teor de água, via inserção de hidroxilas, confirmando a fórmula estrutural $[\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cu}_x)_{1-y/3}\text{O}_{1-y}(\text{OH})_{1+y}]$ proposta. A análise química e mineralógica mostrou, no entanto, que esta substituição isomórfica é limitada a 3,9 mol%, aproximadamente. Para teores superiores, a hematita (α -Fe₂O₃) foi identificada como segunda fase mineralógica juntamente com goethita. Estes resultados, aplicados à formação de depósitos lateríticos, sugerem que estes seriam enriquecidos em cobre, por limitada substituição isomórfica Fe-Cu na estrutura da goethita, imobilizando o metal no meio superficial.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNSE

**CARACTERIZAÇÃO CRISTALOQUÍMICA DA INCORPORAÇÃO DE ÍONS
COBRE(II) EM GOETHITA (α -FeOOH) SINTÉTICA**

ABSTRACT

DOCTORATE THESIS

Silvania Maria Netto

The crystallochemical characterization of Cu(II) ions incorporated in synthetic goethite (α -FeOOH) was studied to define the structural local environment of copper in this mineral. The samples were prepared under highly alkaline conditions and characterized chemically and mineralogically with emphasis in Rietveld refinement using X-ray diffraction (XRD) data and X-ray absorption spectroscopy (XAS) with synchrotron light source. Results from differential thermal analysis (DTA) showed a decrease of the temperature of the second endotherm (296,3 - 290,3 °C) with substitution, interpreted as a structural instability. Transmission electron microscopy (TEM) of the Cu-goethite samples showed acicular crystallites ($0,7 < \text{Cu} < 1,6$ mol%) and star shaped particles ($2 < \text{Cu} < 3,9$ mol%) in the elapsing of incorporation. The application of the Rietveld method showed that this morphological modification of the crystallites affects, directly, the preferential orientation of the crystallographic plans (100), (010) and (001), producing a structural instability along the axes a and c . The local variation in Cu(II) sites, observed by XAS, showed distortions in the copper octahedra, but the polymeric linkages Fe(III) and Cu(II), preserve the structural environment of iron. The electron density diagrams (Fourier difference) confirmed the copper-iron isomorphous substitution in goethite. The generated electronic unbalance was, stoichiometrically, compensated by an increase in water content, through hydroxyl insertion, confirming the structural proposed formula $[\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cu}_x)_{1-y/3}\text{O}_{1-y}(\text{OH})_{1+y}]$. The chemical and mineralogical analysis showed, however, that this isomorphous substitution is limited to 3,9 mol%, approximately. With higher Cu values, hematite (α -Fe₂O₃) was identified as a second mineralogical phase beside goethite. These results, applied to the formation of lateritic deposits, suggest that these would be enriched in copper, by limited isomorphous substitution Fe-Cu in goethite structure, immobilizing the metal in the superficial environment.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Os processos geológicos e geoquímicos, que controlam a dispersão dos elementos químicos na superfície da Terra e nas regiões próximas da superfície, são de grande interesse e preocupação ao Homem. Dentre esses processos, o intemperismo das rochas e a conseqüente formação de novas fases minerais, são governados por reações químicas que se iniciam nas interfaces entre sólidos, líquidos, e gases. Estas reações, por sua vez, são controladas por princípios termodinâmicos e, em sua maioria, ocorrem na escala de tempo geológico, isto é, de difícil observação. Apesar disto, alguns desses processos, como os formadores dos principais minerais presentes no meio superficial, são razoavelmente bem compreendidos.

Em solos lateríticos, devido à acumulação relativa em ferro e alumínio, assim como, nas formações residuais geradas a partir da alteração superficial sobre rochas mineralizadas em sulfetos de metais base, tais como chapéus de ferro, a goethita (α -FeOOH) apresenta-se como uma das fases minerais mais abundantes (Cornell & Schwertmann 1996). A goethita também é encontrada no meio aquático, sendo um constituinte comum dos sedimentos em suspensão e de fundo, associando-se de forma complexa com outros argilominerais, matéria orgânica e inclusive microorganismos.

Outros elementos presentes no meio superficial, mas em concentrações insuficientes para formar minerais próprios, podem associar-se à goethita por adsorção superficial e/ou incorporação na sua estrutura (Schwertmann & Taylor 1985). Dentre eles, podem ser citados, cobre, chumbo, zinco, cádmio, arsênio e alumínio, por apresentarem importância econômica e ambiental.

A incorporação de elementos, tais como Co, Cu, Ni, Zn, Cd e Pb ocasiona modificações na estrutura cristalina da goethita (Gerth 1990), na morfologia dos cristais e, também, em suas características quanto à dissolução e a capacidade de incorporação de novos elementos.

A goethita possui cela unitária ortorrômbica, com empacotamento hexagonal denso de ânions O^{2-} e OH^- ligados com íons de Fe^{3+} (Fig. 1.1) que, ao longo do *eixo-b*, ocupam meio sítio do octaedro e grupo espacial $Pnma$ (Szytula et al. 1968). Estruturalmente, a goethita é descrita em termos do octaedro de ferro $[FeO_3(OH)_3]$ (Hiemstra & Riemsdijk 1996). Ao longo do *eixo-a*, as duplas camadas de octaedros $[Fe_3O(OH)]$ unidos aos pares por arestas estão separadas por locais vazios. Estas duplas camadas de octaedros, ao longo do *eixo-b*, encontram-se separadas por camadas simples de octaedros $[FeOH(H)]$ unidos por aresta com os octaedros adjacentes e, e ao longo do *eixo-c* o encadeamento da fila de octaedros (Fe_2OH) é pelo vértice, com um deslocamento de $\frac{a}{2}$, relativo à primeira dupla camada de octaedros na direção $[010]$ (Cornell & Schwertmann 1996). Visualmente, a alternância entre as duplas camadas de octaedros e os locais vazios sugere, erroneamente, a existência de canais na estrutura do mineral.

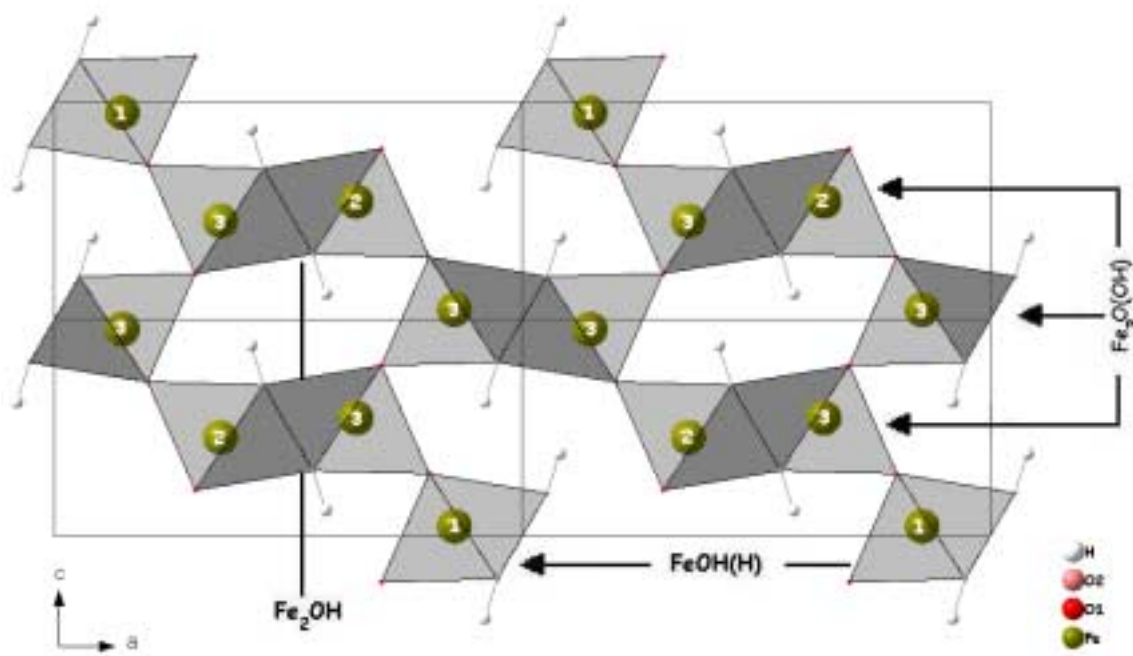


Figura 1.1. Representação esquemática da estrutura da goethita na direção $[010]$: *eixo-a* com três camadas de octaedros unidos por arestas; *eixo-b* com uma simples camada de octaedros unidos com os seus adjacentes e *eixo-c* com camada simples de octaedros unidos por vértice. Os números 1, 2 e 3 indicam a coordenação entre os octaedros de ferro.

Cornell et al. (1974) sugeriram que as direções dos planos (100), (110) e (001), para o grupo espacial *Pnma*, são dominantes. Posteriormente, Cornell & Schwertmann (1996) mostraram que, tanto para amostras sintéticas quanto naturais, os cristais são aciculares e alongados na direção [010] e muitas vezes terminam nas faces {021} (Fig. 1.2).

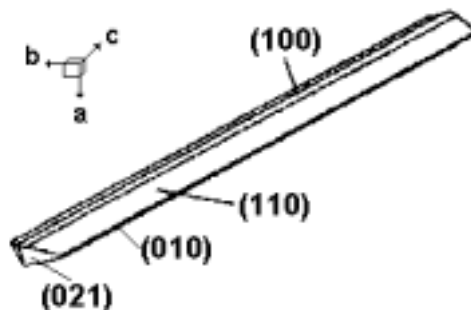


Figura 1.2. Morfologia do cristal de goethita (Cornel & Schwertmann 1996).

O cobre é um elemento de transição que apresenta moderada abundância na crosta terrestre (50 ppm) (Cox 1995). O aumento antropogênico deste metal, por exemplo em latossolos¹, proveniente da utilização de fungicidas e lodos de esgoto (Alloway 1990), fertilizantes fosfáticos (Baker 1990), cal e adubo de gado (Kabata-Pendias & Pendias 1992), pode aumentar o transporte deste metal ao longo do perfil do solo (McCarthy & Zachara 1989). O cobre é classificado como um elemento calcófilo, devido a sua afinidade com o enxofre. Em depósitos minerais, este se encontra comumente associado ao ferro, formando sulfetos puros [calcocita (Cu_2S) e covellita (CuS)] ou mistos [calcopirita (CuFeS_2) bornita (Cu_5FeS_4), entre outros]. Durante o intemperismo dos depósitos minerais, os sulfetos são oxidados, em função do pH e Eh do meio (Faure, 1991). Em pH baixo, decorrente da oxidação de sulfetos, o Cu^{2+} é móvel, podendo ser transportado, porém em $\text{pH} > 6,8$ precipita sob a forma de cobre nativo, óxidos [cuprita (Cu_2O) e tenorita (CuO)] e carbonatos pouco solúveis [malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) e azurita ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{CO}_3$)].

¹ Latossolos (*oxisols na nomenclatura americana*) são solos ácidos com baixo a médio teor de matéria orgânica e variável conteúdo de argilominerais, recobrem aproximadamente 60% de território brasileiro. A mineralogia de fração argila é caracterizada pela predominância de óxidos de Fe e Al e caolinita, todos com baixa capacidade de troca catiônica.

A oxidação de sulfetos, decorrente do intemperismo, pode resultar na formação de um gossan², ou subsequente, uma couraça laterítica. Esta transformação depende da assembléia de minerais presentes, das condições climáticas, relevo e da natureza das rochas encaixantes, dentre outras (Taylor & Thornber, 1995).

Durante a precipitação de oxihidróxidos de ferro, principais constituintes dos gossans, outros metais presentes podem ser coprecipitados (Bowell & Bruce 1995). Desta forma, os depósitos lateríticos formados podem ser enriquecidos, além de ferro, em alumínio, níquel, cobre, e outros metais. Para explicar a formação destes depósitos, em termos mineralógicos, é bem conhecida a substituição do ferro por alumínio na estrutura cristalina da goethita (Lewis & Schwertmann 1979; Schulze 1984, Schulze & Schwertmann 1984 e Hazemann et al. 1992).

O beneficiamento de minérios lateríticos envolve uma cuidadosa caracterização e, neste sentido, os estudos cristaloquímicos ocupam lugar de destaque. Carvalho-e-Silva (1994) pode identificar, por análise química pontual, a presença de níquel na goethita no depósito laterítico de níquel do Vermelho (Serra dos Carajás - PA), sem concluir, contudo, como esta incorporação ocorreu. Da mesma forma, o estudo de goethita no chapéu de ferro de O'Toole (Fortaleza de Minas - MG), a incorporação de Ni e Cu não ficou claramente demonstrada e os dados sugeriram, apenas, que a goethita se comportou como uma armadilha na retenção desses metais (Imbernon 1998).

Muitos trabalhos têm sido efetuados buscando definir a forma de incorporação de metais na goethita. A substituição Fe-Al tem sido a mais estudada, tanto em materiais sintéticos quanto em amostras naturais (Lewis & Schwertmann 1979; Schulze 1984, Schulze & Schwertmann 1984 e Hazemann et al. 1992) seguida pela substituição Fe-Mn (Stiers & Schwertmann 1985; Manceau & Combes 1988; Ebinger & Schulze 1989). A adsorção e desorção são os mecanismos mais importantes para o controle da mobilidade de Cu no ambiente natural (James e Barrow 1981). Por

² Termo inglês originalmente aplicado às coberturas oxidadas, ricas em óxidos de ferro, evoluídas a partir de mineralizações em Cu, Zn e Pb (Blain & Andrew 1977). Esta denominação confunde-se, por vezes, com o termo “chapéu de ferro” que são o produto da alteração de rochas que contêm elevadas proporções de minerais sulfetados (Ryall & Taylor 1981) por recobrirem corpos de sulfeto.

exemplo, na reação que ocorre durante o intemperismo da calcopirita (CuFeS_2), forma-se um gel de hidróxido de ferro que recobre a superfície do mineral. Este gel é capaz de reter de 1-2% de Cu e inibir a reatividade da calcopirita subjacente (Thornber 1995).

A incorporação do Cu pela goethita pode ocorrer através da adsorção superficial ou coprecipitação. Muller et al. (1995), estudando cristaloquimicamente a formação, à baixa temperatura, de caolinita e óxidos de ferro e manganês, propuseram que a incorporação de metais na estrutura da goethita, ocorre através de dois tipos de armadilhas estruturais: nos octaedros em substituição ao Fe ou intercrescimento de duas estruturas distintas. No entanto, até o presente, apenas estudos de adsorção superficial de íons Cu(II) na interface goethita-água vêm sendo realizados (Forbes, 1976; James & Borrow 1991; Kooner 1992 e 1993; Bochatay et al. 1997) e, desta forma, seus resultados podem não ser aplicáveis na elucidação sobre a formação de depósitos lateríticos enriquecidos em cobre.

A síntese de vários óxidos de ferro³ tem contribuído para um melhor entendimento sobre o comportamento destes óxidos em ambientes naturais e nas suas aplicações industriais (Schwertmann & Taylor 1989 e Schwertmann & Cornell 1991). Entretanto, sua caracterização, a partir de técnicas como a difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia Mössbauer, com o objetivo de identificar as mudanças estruturais, decorrentes da incorporação de metais nos óxidos de ferro, têm-se mostrado insuficientes.

A utilização da DRX, no estudo de materiais geológicos, sempre foi de fundamental importância para a descrição e caracterização dos minerais constituintes de rochas, minérios, sedimentos e solos. Atualmente, para a resolução de estruturas cristalinas utiliza-se o método de Rietveld (Rietveld 1969; Willes & Young 1981) que se baseia na simulação teórica do difratograma completo, a partir de um modelo, onde se assume a estrutura cristalina e as espécies atômicas que ocupam os sítios da rede. A grande importância deste método está na possibilidade da determinação estrutural de materiais em que não é possível a obtenção de monocristais, como é o caso de grande número de minerais, tais como, óxidos de ferro e manganês, argilominerais e zeólitas.

³ Termo genérico para indicar óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro.

Nesta última década, as pesquisas utilizando luz síncrotron mostram-se cada vez mais interdisciplinares, pois as investigações de balanços moleculares propiciam, tanto na mineralogia como na geoquímica, um fundamental entendimento sobre as formas de poluição ambiental, envolvendo processos industriais (Henderson 1998). Os problemas ambientais causados por metais pesados e metalóides dependem da concentração, toxicidade e biodisponibilidade, que, em última instância, estão relacionados à especiação do elemento⁴. A Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS – *X-Ray Absorption Spectroscopy*) tem sido uma ferramenta indispensável em geoquímica ambiental, pois vem auxiliando na determinação das estruturas de complexos metálicos absorvedores em oxihidróxidos de ferro e minerais de argila por estes serem armadilhas para metais pesados em ambiente natural. A necessidade sobre a completa especiação do elemento pode ser observada, por exemplo, para o caso do urânio. Morris et al (1996), aplicando uma combinação de técnicas (XAFS, luminescência óptica, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X) mostraram que o procedimento convencional de remediação na contaminação de urânio em solos, através da lixiviação do solo com carbonato para remoção do urânio hexavalente, não era totalmente eficiente. Foi observado que, primeiramente, ocorria a formação de fases minerais secundárias portadoras de U(IV) e U(VI) e, posteriormente, a formação de fosfatos pouco solúveis. Ostergren et al. 1999, aplicando XAS ao estudo da incorporação de Pb em pilha de rejeitos de Leadville, CO (U.S.A.) observaram que, em pH aproximadamente neutro, devido ao tamponamento dos carbonatos existentes no rejeito, o Pb encontrava-se adsorvido nos oxihidróxidos de ferro, enquanto, em pH ácido (soluções ricas em sulfetos) na jarosita. Desta forma, a informação estrutural é essencial ao modelamento de reações químicas, que governam o destino dos contaminantes ao meio natural, permitindo que os procedimentos de remediação sejam eficientes e com baixos custos financeiros.

⁴ O termo especiação se refere à identificação do elemento quanto ao seu estado de oxidação, estado físico (associação de fases; presença em um líquido, fase gasosa, ou sólida - baixa cristalinidade ou cristalino), fórmula empírica e, em especial, detalhada estrutura molecular.

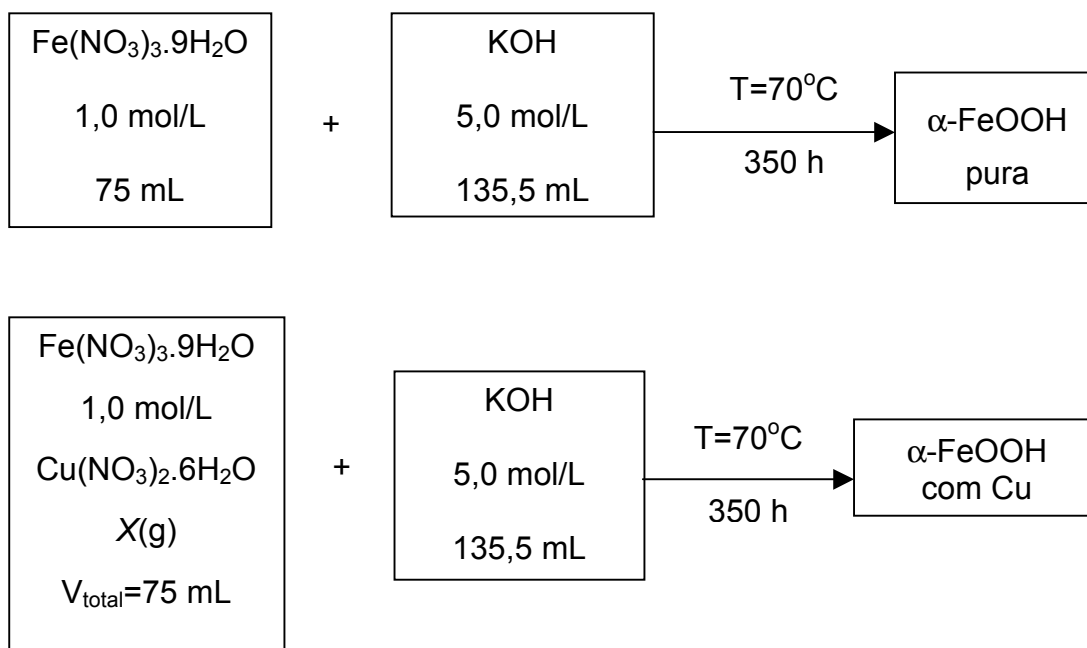
OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo a caracterização cristaloquímica da incorporação de íons Cu(II) em goethita sintética, aplicando o método de Rietveld aos dados de difração de raios X e espectroscopia de absorção de raios X, para definir, claramente, o ambiente local do cobre na estrutura da goethita.

CAPÍTULO 2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntese de goethita

A obtenção de produtos análogos à goethita foi efetuada pelo método proposto por Schwertmann & Cornell (1991), após a precipitação do hidróxido de ferro III com hidróxido de potássio, a 70 °C por 350h. Para a obtenção de produtos análogos à goethita contendo cobre, o método acima foi ligeiramente modificado, acrescentando-se, às soluções iniciais, variados teores em cobre. Os esquemas para os métodos de síntese, utilizados neste trabalho, são apresentados abaixo:



Os sólidos obtidos foram centrifugados, lavados com água deionizada até total ausência de íons nitrato e, as possíveis fases amorfas foram eliminadas, por aquecimento, com H_2SO_4 3 mol/L por 2h (Schwertmann & Pfab 1994). A seguir, o material sólido foi novamente lavado com água deionizada até a total ausência de íons sulfato, seco a 50 °C, catalogado (S-F-1 a S-F-3 para as amostras puras e S-I-1 a S-I-8 para aquelas que contêm cobre).

2.2 Caracterização dos produtos obtidos

2.2.1 Difração de raios X (DRX)

A DRX foi utilizada, inicialmente, para a identificação mineralógica dos produtos sintetizados. As amostras foram compactadas, utilizando-se lâmina de vidro, e transferidas para um porta-amostras horizontal. Os difratogramas foram adquiridos com radiação Cu K α utilizando-se uma varredura $15 < 2\theta < 60$ a $0,02^\circ/2s$ e geometria Bragg-Brentano (Siemens[®] D5000 - Instituto de Geociências – USP). A seguir, os dados foram eletronicamente identificados pelo banco de dados PDF-ICDD[®] (Instituto de Geociências - USP).

2.2.2 Análise química

- *Espectrofotometria de absorção atômica (AAS)*

Os teores dos íons ferro e cobre das amostras de goethita sintética, foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica (Varian[®] Gemini AA12/1475 – Instituto de Geociências - UNICAMP). Aproximadamente, 50 mg de amostra, previamente seca a 50°C por 1h, foram dissolvidas em 5 mL de HCl 6 mol/L. Após total dissolução, as soluções foram transferidas para balões volumétricos e analisadas utilizando-se curvas de calibração de concentração apropriada de ferro ($\lambda = 372,0\text{ nm}$) e cobre ($\lambda = 324,7\text{ nm}$), preparadas a partir de soluções padrão comerciais (Titrisol[®], Merck).

- *Análise térmica diferencial (ATD) e gravimétrica (ATG)*

As análises térmica diferencial e gravimétrica foram realizadas simultaneamente (DP[®] Instruments – Instituto de Geociências – USP) utilizando-se, aproximadamente, 18 mg de amostra em cadinho de platina. As determinações foram efetuadas em atmosfera inerte [N_{2(g)}] e velocidade de aquecimento de $10^\circ/\text{min}$ até 1300°C .

2.2.3 *Microscopia eletrônica de transmissão (MET)*

Aproximadamente, 2 mg de amostra de goethita sintética foram transferidos para bquer contendo 50 mL de água deionizada e colocados no ultra-som por 30 minutos. A seguir, com o auxílio de pipeta, uma gota do material sobrenadante foi transferida para uma tela de cobre, previamente recoberta por parlódio, e observada ao microscópio eletrônico de transmissão (JEOL® mod JEM 1010 - 60kV – Instituto de Biologia – UNICAMP).

2.3 **Caracterização microestrutural**

2.3.1 *Método de Rietveld*

Para a aplicação do método de Rietveld, foram efetuadas novas aquisições de difratometria de raios X. As amostras sintetizadas foram compactadas, utilizando-se lâmina de vidro, e transferidas para um porta-amostras horizontal de vidro sinterizado. Os dados foram eletronicamente obtidos utilizando-se um difratômetro Rigaku® Rotaflex RU-200B (Instituto de Físico-Química – São Carlos - USP), com gerador de anodo rotatório (55 kV e 180 mA) e geometria Bragg-Brentano. Utilizou-se a radiação de cobre monocromatizada com cristal de grafite, fendas de divergência (2 mm) e de recepção (0,6 mm) e um passo de 0,02°/2,5 s para uma varredura angular $15^\circ < 2\theta < 130^\circ$.

2.3.2 *Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)*

Os dados de espectroscopia de absorção de raios X foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS – Campinas), 1,37 GeV, na linha de XAS (*X Ray Absorption Spectroscopy*). As intensidades de feixe incidente e transmitido foram medidas através de duas câmaras de ionização, posicionadas no caminho do feixe direto, antes e depois da amostra, à temperatura ambiente. A energia dos raios X incidentes foi selecionada por um monocromador de cristal duplo de silício, Si (111) por ser o mais adequado para as faixas de energias para Fe (7040-7702 eV) e Cu (8900-9600 eV) para a resolução experimental de 0,02 eV/s.

Uma amostra natural de goethita pura (T00PM57) procedente do chapéu de ferro associado ao depósito de O'Toole (Fortaleza de Minas - MG), com mineralizações em Ni e Cu, foi utilizada neste trabalho por apresentar teor $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Fe})$ corresponde a 2,39 mol % e, também, porque estudos anteriores sugeriram que o Cu e Ni encontram-se incorporados estruturalmente na goethita (Imbernon 1998).

O número de aquisições por amostra, visando a uma boa estatística dos dados experimentais, correspondeu a:

- *Borda K do Fe*: 5 - para todas as amostras;
- *Borda K do Cu*: 24 - para a amostra de menor teor de cobre incorporado e a natural e 39 para a de maior teor de cobre incorporado.

Para as análises na borda K do Fe, transferiu-se para um béquer, 60 mg de amostra e 50 mL de água deionizada. Esta mistura foi colocada em ultra-som por 30 minutos. A dispersão resultante foi filtrada a vácuo, utilizando-se filtro de éster de celulose (Millipore) $\phi=4,7$ cm e tamanho de poro $0,45\ \mu\text{m}$. O filtro foi preso em suporte para diapositivo, recoberto com o filme Kapton[®] e mantido em geladeira, até o momento da medida de absorção, para evitar trincas no material. Para análises na borda K do Cu, a amostra (30 mg) foi prensada na forma de pastilha com diâmetro de 1,2 cm.

CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SINTETIZADOS

As amostras sintetizadas foram identificadas por difração de raios X como sendo goethita pura e bem cristalizada (Fig. 3.1a), quando comparadas ao padrão *goe-padrão* (PDF-ICDD® – 29-713). Nas amostras contendo íons cobre, observou-se uma alteração tanto nas posições relativas como nas larguras dos picos de Bragg (Fig. 3.1b), indicando variações nos parâmetros de cela e na cristalinidade do material, isto é, nos tamanhos dos cristalitos e nas distorções da rede.

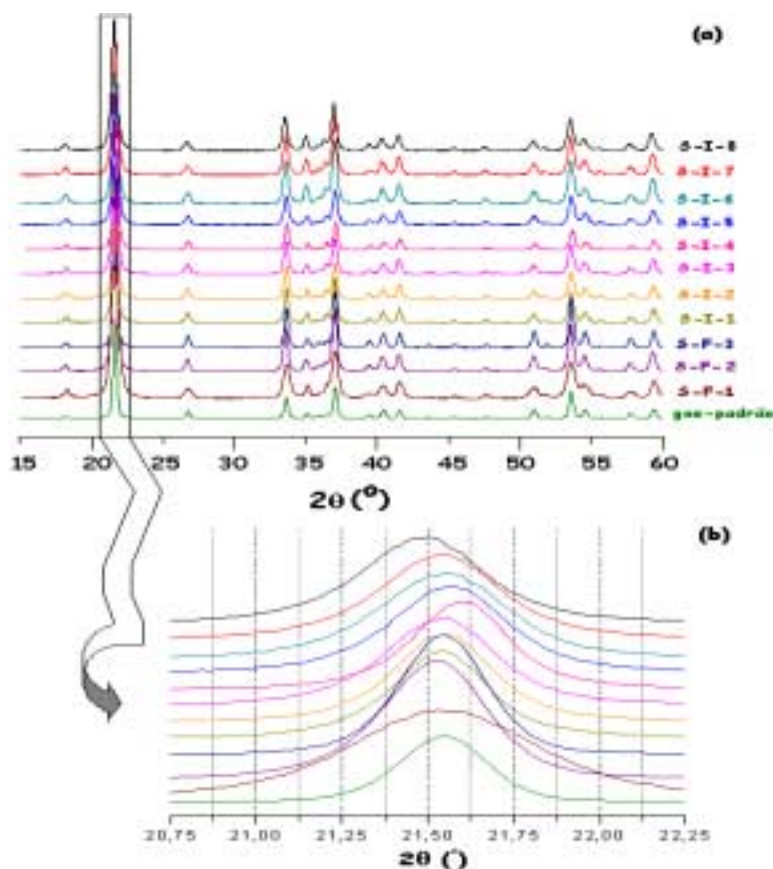


Figura 3.1. (a) Identificação por DRX dos produtos sintéticos análogos ao mineral goethita e (b) ampliação do pico de maior intensidade indicando as alterações nos parâmetros de cela e tamanho dos cristalitos durante a incorporação de íons cobre.

As amostras com maior teor de cobre incorporado (S-I-9 a S-I-11) apresentaram uma mistura goethita e hematita e, por esta razão, não foram caracterizadas nas etapas a seguir.

Os resultados das análises químicas dos teores de ferro e de cobre, obtidos por espectroscopia de absorção atômica (AAS), assim como os teores de água, obtidos por análise termogravimétrica (ATG), são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1

Resultados analíticos (AAS e ATG) dos produtos sintetizados (n=número de determinações e os valores em parênteses correspondem aos desvios-padrão obtidos nas análises).

Amostra	Fe (%) (n=4)	Cu (%) (n=4)	H₂O (%) (n=1)	Cu/(Cu+Fe)⁵ (mol.mol⁻¹)	Cu/(Cu+Fe) (mol %)
S-F-1	62,01(3)	-	11,31	-	-
S-F-2	62,72(3)	-	10,29	-	-
S-F-3	62,68(2)	-	10,36	-	-
S-I-1	61,51(4)	0,52(1)	11,31	0,0072	0,72
S-I-2	61,19(1)	0,82(1)	11,44	0,0114	1,14
S-I-3	60,82(1)	1,17(1)	11,55	0,0155	1,55
S-I-4	60,40(6)	1,56(1)	11,67	0,0207	2,07
S-I-5	60,03(4)	1,91(2)	11,74	0,0260	2,60
S-I-6	59,66(2)	2,26(1)	11,86	0,0302	3,02
S-I-7	59,12(4)	2,65(1)	12,13	0,0356	3,56
S-I-8	58,68(5)	2,95(2)	12,36	0,0390	3,90

⁵ A taxa de substituição é expressa por Cu/(Cu+Fe) (mol mol⁻¹).

A Figura 3.2 mostra as curvas de análise térmica diferencial (ATD) das amostras. As curvas de goethita pura apresentam um pico endotérmico próximo à 240°C enquanto as contendo cobre o pico encontra-se deslocado para temperaturas próximas de 300 °C. Normalmente, a análise térmica diferencial do mineral goethita apresenta dois picos endotérmicos, sendo que, o primeiro (100-200 °C) (Cornell & Schwertmann 1996) se refere a desorção ou eliminação de água. Schwertmann (1984) observou que o aparecimento deste pico, para a goethita pura, depende tanto do tamanho das partículas como do pré-tratamento da amostra. Para as amostras de goethita sintéticas do presente trabalho, no entanto, estes picos não aparecem (Fig. 3.2). O segundo pico endotérmico (240-300 °C), correspondente a desidroxilação, apresenta para as amostras contendo cobre uma descontinuidade (Fig. 3.2 – linha pontilhada). Gasser et al. (1996) observaram que tanto a assimetria deste pico como suas deformações estão relacionadas à cristalinidade do material.

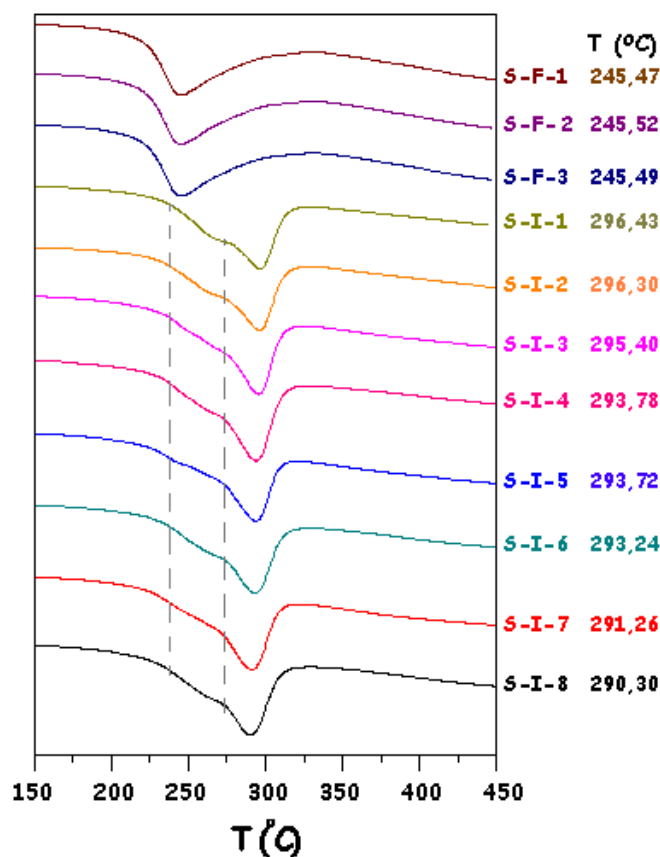


Figura 3.2. Curvas da análise térmica diferencial (ATD) para as amostras de goethita sintética pura e com cobre.

Schwertmann (1984), estudando a desidratação de goethita, observou que o aumento sistemático nos eixos cristalográficos *a* e *c* priorizavam a formação de hematita ($2 \alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$). Schulze & Schwertmann (1984), estudando a substituição de ferro por alumínio em goethita sintética, constataram a existência de uma relação entre a temperatura da segunda endoterma, o tamanho dos cristalitos e o aumento na substituição, isto é, a medida em que aumenta a substituição entre alumínio e ferro, ocorre uma elevação na temperatura correspondente à desidroxilação. Gasser et al. (1996), estudando a substituição Fe-Co, em amostras sintéticas de goethita, constataram que a temperatura da segunda endoterma diminui com o aumento da taxa de substituição. O mesmo foi observado por Carvalho-e-Silva et al. (2001) quando da substituição Fe-Ni em amostras de goethita naturais e sintéticas. Para as amostras de goethita contendo cobre, foi constatado que a incorporação de cobre promove a diminuição da temperatura da segunda endoterma, indicando uma desestabilização na estrutura do mineral.

Os teores de água das amostras sintéticas de goethita quando projetados em função da taxa de substituição (Fig. 3.3) mostram uma correlação positiva, indicando que no decorrer da substituição Fe-Cu, há uma maior incorporação de água para a manutenção de neutralidade elétrica.

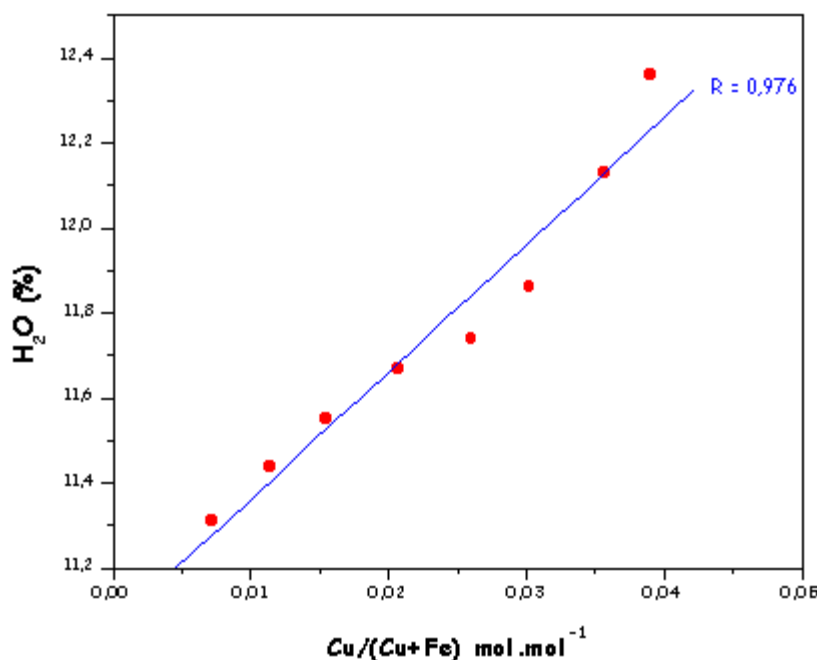


Figura 3.3. Teor de água em função da taxa de substituição de cobre.

Wolska & Schwertmann (1993), estudando amostras sintéticas de goethita utilizando análise térmica diferencial, observaram a presença de água não estequiométrica, pois o teor ponderal de água determinado por calcinação a 1050 °C, após eliminação de água adsorvida a 140 °C, é de 12,75% enquanto o teor estequiométrico é de 10,13%. Aqueles autores propuseram a fórmula estrutural da goethita como sendo $\alpha\text{-Fe}_{1-y/3}\text{O}_{1-y}(\text{OH})_{1+y}$. Para as amostras sintéticas de goethita contendo cobre, a substituição de Fe^{3+} por Cu^{2+} produz um desequilíbrio eletrônico compensado estequiometricamente pela inserção de hidroxilas. Desta forma, a fórmula estrutural para o mineral foi calculada como sendo $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cu}_x)_{1-y/3}\text{O}_{1-y}(\text{OH})_{1+y}$. Na Tabela 3.2, são apresentadas as fórmulas estruturais para as amostras de goethita pura (S-F-1 a S-F-3) e contendo cobre (S-I-1 a S-I-8), calculadas a partir dos resultados analíticos (Tabela 3.1).

Tabela 3.2

Fórmulas estruturais das amostras de goethita sintética

Amostra	Fórmula estrutural
S-F-1	$\text{Fe}_{0,968}\text{O}_{0,904}(\text{OH})_{1,096}$
S-F-2	$\text{Fe}_{0,996}\text{O}_{0,988}(\text{OH})_{1,012}$
S-F-3	$\text{Fe}_{0,994}\text{O}_{0,982}(\text{OH})_{1,018}$
S-I-1	$\text{Fe}_{0,963}\text{Cu}_{0,007}\text{O}_{0,903}(\text{OH})_{1,097}$
S-I-2	$\text{Fe}_{0,956}\text{Cu}_{0,011}\text{O}_{0,889}(\text{OH})_{1,111}$
S-I-3	$\text{Fe}_{0,950}\text{Cu}_{0,015}\text{O}_{0,881}(\text{OH})_{1,119}$
S-I-4	$\text{Fe}_{0,944}\text{Cu}_{0,020}\text{O}_{0,872}(\text{OH})_{1,128}$
S-I-5	$\text{Fe}_{0,938}\text{Cu}_{0,025}\text{O}_{0,864}(\text{OH})_{1,136}$
S-I-6	$\text{Fe}_{0,931}\text{Cu}_{0,029}\text{O}_{0,852}(\text{OH})_{1,148}$
S-I-7	$\text{Fe}_{0,920}\text{Cu}_{0,034}\text{O}_{0,828}(\text{OH})_{1,172}$
S-I-8	$\text{Fe}_{0,912}\text{Cu}_{0,037}\text{O}_{0,811}(\text{OH})_{1,189}$

Os conteúdos atômicos de ferro e oxigênio da fórmula estrutural das amostras de goethita contendo cobre, quando projetados em função da taxa de substituição, apresentam correlação negativa, enquanto que para cobre e hidroxila a correlação é positiva. Estas relações são coerentes com a fórmula proposta, uma vez que, a neutralidade elétrica é mantida com o aumento de hidroxilas durante a substituição de Fe^{3+} por Cu^{2+} .

A morfologia dos cristais de goethita, observada com o auxílio da microscopia eletrônica de transmissão é, preponderantemente, acicular, embora apresente múltiplas formas e tamanhos. Cornell & Schwertmann (1996) observaram que os cristalitos de goethita sintética pura apresentam comprimento médio de 2 μm (Fig. 3.4) na direção $[010]^6$ e muitas vezes terminam nas faces $\{210\}$. Estes autores adotaram esta morfologia em resposta às duplas cadeias de octaedros com arestas compartilhadas paralelas na direção $[010]$ e dominantes na estrutura de goethita. Cornell & Giovanoli (1988), demonstram a influência do cobre na transformação ferrihidrita ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) $\rightarrow$ goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), observando que os diferentes tipos de cristalitos de goethita geminados, dendríticos, ou em forma de estrelas, estariam relacionados com a presença de íons estranhos ao mineral no decorrer da formação dos mesmos. As amostras de goethita sintética contendo cobre (S-I-1 a S-I-3) também apresentam morfologia acicular com um tamanho médio das partículas de 7 μm , enquanto as amostras com maiores teores de cobre incorporados (S-I-4 a S-I-8) apresentam cristais em forma de estrelas (cristais geminados) e tamanho médio das partículas de 7-10 μm (Figs. 3.5 e 3.6). As diferenças observadas no comprimento médio dos cristalitos, em relação aos apontados na literatura, são atribuídas às condições de síntese usadas. Schwertmann & Cornell (1991), por exemplo, preparam os sólidos a 70 °C e 60h de digestão, enquanto as sínteses de todas as amostras neste trabalho, foram realizadas à mesma temperatura, porém, com 350h.

⁶ eixo-b para o grupo espacial *Pnma*

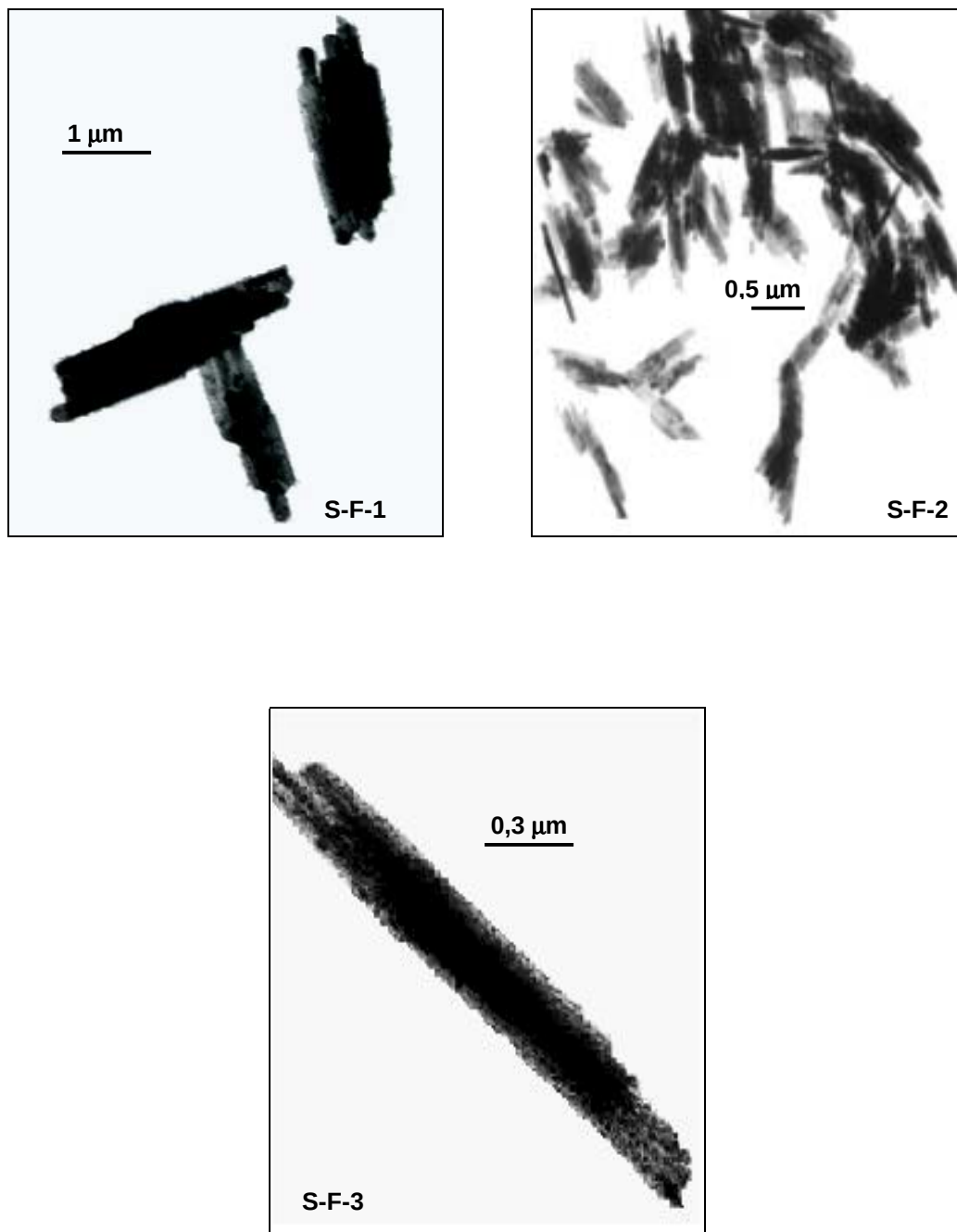


Figura 3.4. Fotomicrografias das amostras de goethita pura, obtidas ao microscópio eletrônico de transmissão.

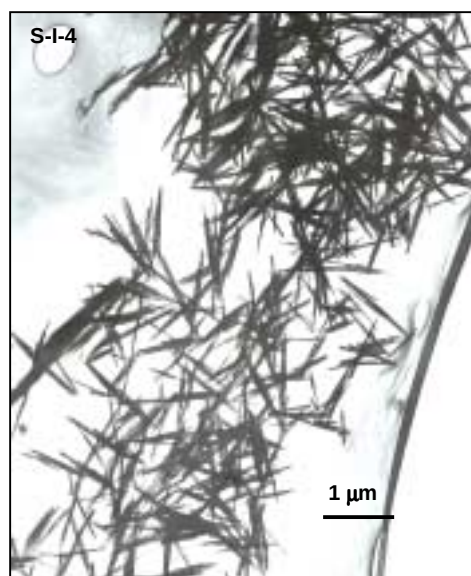
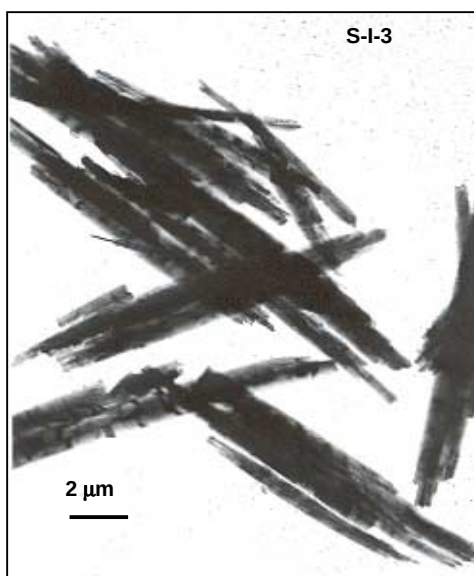
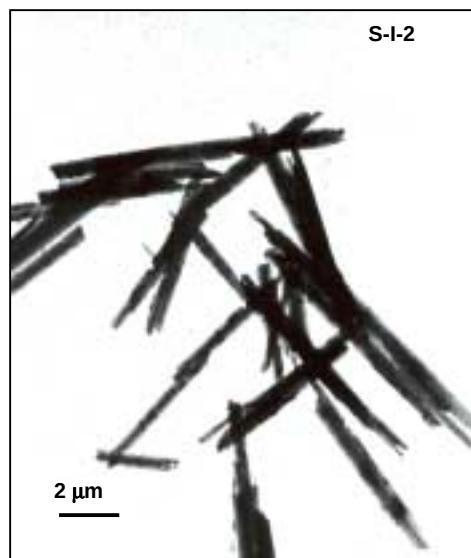
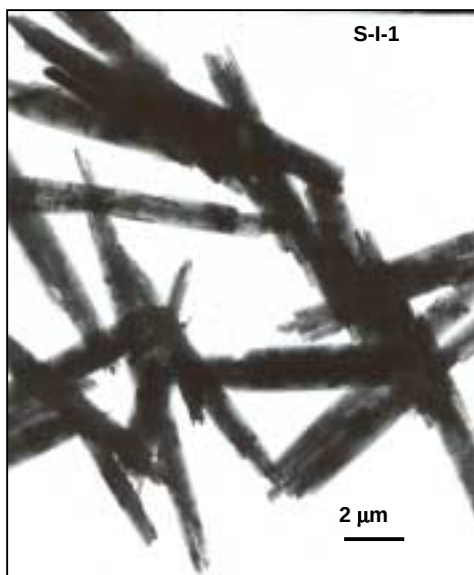


Figura 3.5. Fotomicrografias das amostras de goethita contendo cobre (S-I-1 a S-I-4), obtidas ao microscópio eletrônico de transmissão.

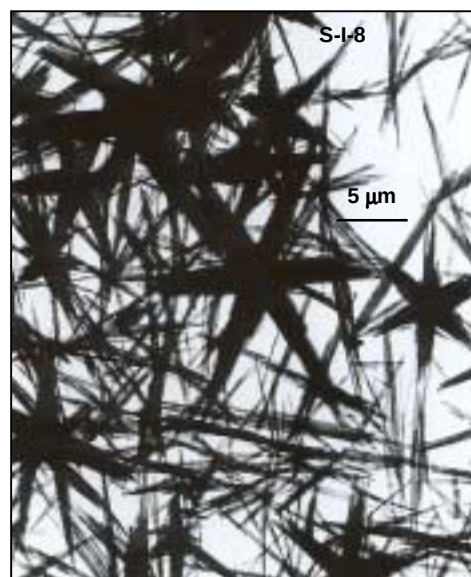
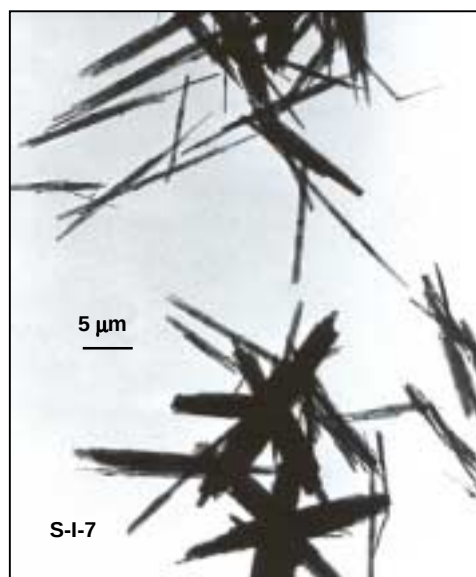
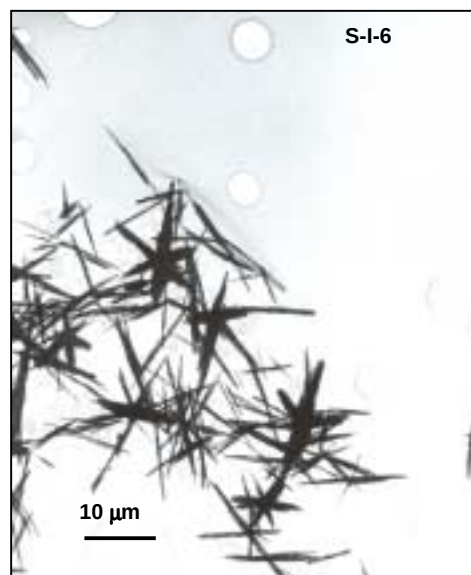
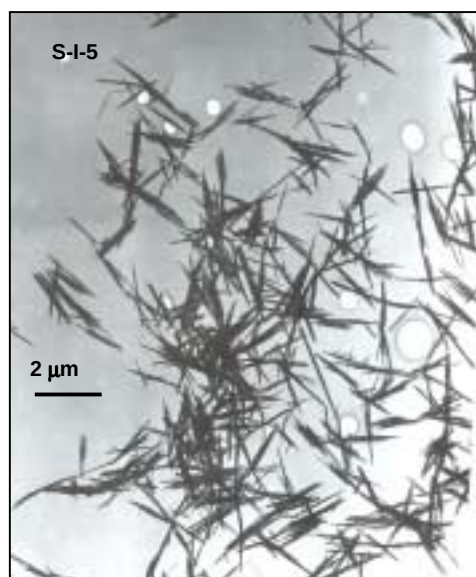


Figura 3.6. Fotomicrografias das amostras de goethita contendo cobre (S-I-5 a S-I-8), obtidas ao microscópio eletrônico de transmissão.

CAPÍTULO 4 – REFINAMENTO DOS DADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

4.1 Introdução

A difração de raios X (DRX), pelo método de pó, é uma das principais ferramentas para a caracterização de materiais policristalinos, através da comparação com padrões armazenados em banco de dados (ICDD - *International Centre for Diffraction Data*) e, sua aplicação, é essencial ao estudo de substâncias sólidas.

No estudo de materiais geológicos, sua utilização tem sido de fundamental importância para a descrição e caracterização dos minerais constituintes de rochas, minérios, sedimentos e solos. A popularização da DRX deve-se à facilidade tanto na preparação das amostras como na interpretação dos resultados e, também, a possibilidade de se detectar múltiplas fases em um mesmo material. Em amostras totais, a DRX é utilizada como complemento da análise petrográfica e, em frações específicas, através de diferentes variantes experimentais, permite a obtenção de dados sobre as estruturas cristalinas, tais como, grupos espaciais, coordenadas atômicas, porcentagem de ocupação e de substituição de sítios, cálculo preciso dos parâmetros de cela unitária, além da quantificação das fases presentes, incluindo as amorfas.

A DRX baseia-se na dispersão de um feixe de raios X pelos átomos que constituem a rede cristalina dos minerais. As posições e intensidades relativas dos picos de Bragg permitem identificar a estrutura, quantificar a(s) fase(s) cristalina(s) presente(s) e a composição, enquanto, a largura dos picos permite a determinação do tamanho dos cristalitos e das distorções na rede cristalina.

O padrão de difração de pó de um material cristalino é construído através de uma coleção de perfis de reflexões individuais, cada qual com uma altura, posição e largura de pico, bordas com decaimento gradual com a distância da posição de pico máximo e uma área integrada proporcional à intensidade de Bragg (I_k), onde k representa os índices de Miller h , k e l . Entretanto, parte destas informações é afetada

não apenas pelas sobreposições dos picos, mas, também, por efeitos físicos (fator de Lorentz e polarização), instrumentais (tubo de raios X, calibração do zero do equipamento e divergência axial, entre outros) e, ainda, os inerentes às características de cada amostra (orientação preferencial, rugosidade, tamanho das partículas e microdeformação). O conjunto destes efeitos, por sua vez, modifica principalmente a intensidade e o perfil dos picos, necessários para a caracterização estrutural.

Rietveld (1969) procurando soluções analíticas no estudo de difração de nêutrons criou o primeiro programa computacional de tratamento dos dados para reduzir os efeitos anteriormente mencionados, possibilitando a obtenção de informações sobre a estrutura cristalina e permitindo uma maior precisão na determinação dos parâmetros da cela unitária, tamanho das partículas, orientação preferencial e na análise quantitativa de amostras polifásicas.

O método de Rietveld (Rietveld 1969; Young 1993) baseia-se na simulação do padrão completo de DRX, a partir de um modelo de parâmetros que envolvem a estrutura cristalina e as espécies atômicas que ocupam os sítios da rede. Uma grande quantidade de cálculos está envolvida no método e, portanto, são necessários programas computacionais especialmente escritos para isso. Os pré-requisitos básicos para o refinamento de Rietveld são utilizar dados digitais de intensidade da DRX de boa qualidade, isto é, os picos de Bragg devem ser graficamente representados por, no mínimo, dez pontos, e o incremento de 2θ deve ser constante. São, ainda, necessárias as informações instrumentais sobre a forma e largura dos picos, os possíveis erros sistemáticos nas suas posições, além de um modelo de parâmetros iniciais da estrutura cristalina do material de interesse. O perfil do padrão é ajustado, ponto a ponto, ao obtido experimentalmente, através do refinamento de todo o modelo de parâmetros, usando-se o método de mínimos quadrados (Rietveld 1969; Whittaker & Robinson 1937).

4.2. Método de Rietveld – fundamentação teórica

No método de Rietveld (Young 1993), os pontos do perfil de difração calculados são subtraídos do observado. A soma do quadrado da diferença de todos os pontos do difratograma (função de minimização S_y) deve ser mínima para o conjunto de parâmetros utilizados na simulação. A função minimização, S_y , é, portanto, dada por:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2 \quad (4.1)$$

onde S_y é a somatória da diferença entre y_i (intensidade medida no i ésimo passo) e y_{ic} (intensidade calculada para o mesmo dado) multiplicada pelo fator de peso $w_i = 1/y_i$.

A intensidade calculada y_{ic} representa a somatória de sobreposição de picos, descrita por uma função de forma e posição do pico. Esta função é governada pelos valores refináveis dos parâmetros de cela unitária, pela função da largura total a meia altura ($FWHM$), e pela intensidade integrada de cada pico que depende do fator de estrutura, e conseqüentemente dos parâmetros atômicos. A intensidade de cada ponto do perfil é descrita pela Equação:

$$y_{(ic)} = S_{Ri} \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_k J_{k\varphi} L_{p_{k\varphi}} \left| F_{k\varphi} \right|^2 G_{ik\varphi} a_{ik\varphi} P_{k\varphi} + y_{bi} \quad (4.2)$$

onde S_{Ri} é o valor da função para correção da rugosidade superficial, S é o fator de escala da fase φ , utilizado na análise quantitativa, J_k é a multiplicidade da k^{a} reflexão de Bragg, L_{p_k} é o fator de Lorentz-polarização, F_k o fator de estrutura onde estão todos os parâmetros estruturais, G_k é uma função para ajustar o perfil do k^{o} pico de Bragg (função de perfil, cuja variação da largura a meia altura pode estar relacionada com as condições experimentais, o tamanho médio de cristalito e as microdeformações na rede), a_k é a função de assimetria, P_k é a função de orientação preferencial e y_{bi} é a intensidade do sinal de fundo, ou linha de base, no i^{o} ponto.

O fator de estrutura, F_k , é a função de onda dos raios X espalhados pelo plano hkl de uma cela unitária do cristal. A sua intensidade fornece a razão entre as amplitudes da radiação espalhada pelo plano hkl de uma cela unitária, e a radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições (Equação 4.3).

$$F_k = \sum_j N_j f_j \sum_r \exp[2\pi i(hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})] \quad (4.3)$$

onde h , k e l são os índices de Miller, x_j , y_j e z_j são as coordenadas fracionárias da posição do j_o átomo na cela unitária, N_j é a multiplicidade do sítio ocupado pelo j_o átomo, e f_j é o fator de espalhamento do átomo, que é dado por:

$$f_j = f_{j_0} \exp[-B_j(s)^2] \quad (4.4)$$

onde B_j é o parâmetro de variação isotrópica do átomo j , $s = \sin\theta/\lambda$ e f_{j_0} é o fator de espalhamento para um átomo em repouso, que pode ser escrito por:

$$f_{j_0} = \sum_s a_{js} \exp(-b_{js}s^2) + c_j + df_j' + idf_j'' \quad (4.5)$$

onde a_{js} , b_{js} e c_j são os coeficientes para a correção do fator de espalhamento do átomo j e df_j' e df_j'' são as partes real e imaginária para correção devida à dispersão anômala.

O fator de escala da fase ϕ é dado por:

$$S_\phi = C \frac{\sigma_\phi N_{c\phi}^2 \nu}{\rho_\phi} \quad (4.6)$$

onde C é uma constante que depende das condições experimentais, σ e ρ são, respectivamente, as densidades real e teórica da amostra, ν é o volume da amostra atingido pelos raios X e $V_{C\phi}$ é o volume da cela unitária da fase ϕ .

Quando feixes refletidos por diversos planos estruturais se superpõem em um único pico de difração, ocorre um aumento de intensidade de tal pico. Esse aumento de intensidade é levado em conta ao ser introduzido o fator de multiplicidade da reflexão na Equação 4.1. Na técnica de difração de pó o valor de J_k depende da simetria do cristal. Pela Equação de Bragg ($\lambda = 2d\sin\theta$) torna-se evidente que, com radiação monocromática, todos os planos equivalentes por simetria, com mesma distância interplanar, refletirão no mesmo ângulo.

A radiação característica de um tubo de raios X, ao ser difratada, torna-se polarizada, sendo que sua magnitude depende do ângulo de Bragg. A correção na intensidade, causada por esse efeito, é dada pelo fator de polarização (p):

$$p = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (4.7)$$

Para o fator de Lorentz (L) tem-se que, mesmo se o feixe de raios X incidente for monocromatizado por um cristal, ele não será estritamente monocromático por ser divergente. Essas características contribuem para uma maior probabilidade de reflexão do plano em virtude de sua orientação, ou do tempo em que ele permanece em posição de reflexão. O fator de Lorentz para o difratômetro de pó (θ - 2θ) é dado por:

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta \cdot \sin \theta} \quad (4.8)$$

A função de perfil (G) é usada para ajustar a forma dos picos em um padrão de difração, durante o refinamento pelo método de mínimos quadrados. Alguns resultados, como os parâmetros térmicos, são sensíveis a essa função, de forma que ela deve ser escolhida adequadamente. Algumas funções mais utilizadas para ajuste do perfil de difração são:

- *Pseudo-Voigt (pV)*

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (4.9)$$

onde o parâmetro η é igual a $N_A + N_B^*(2\theta)$, sendo N_A e N_B parâmetros refináveis. L e G , são as funções de Lorentz e Gauss, respectivamente, e são definidas por:

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{\pi H_k} \cdot 1/[1 + C_1(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2] \quad (4.10)$$

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{\pi H_k} \exp[-C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2] \quad (4.11)$$

onde $C_0 = 4/\ln 2$, $C_1 = 4$ e H_k é a largura total a meia altura (FWHM) da k^a reflexão de Bragg, definida por $H_k^2 = U \operatorname{tg}^2\theta + V \operatorname{tg}\theta + W$, onde U , V e W são parâmetros refináveis.

Os picos de difração obtidos apresentam componentes com forma gaussiana e lorentziana e, por esta razão, existem diferentes modelos para a expressão do pico que se baseiam nestas funções. Para a função Voigt o parâmetro η indica a proporção de lorentziana e gaussiana ($\eta=1$ indica que o pico é lorentziano e $\eta \rightarrow 0$ pico gaussiano).

O padrão de difração calculado é obtido da multiplicação do valor da função de perfil em um ponto pela intensidade integrada da reflexão de Bragg que contribui para a intensidade naquele ponto. O perfil calculado é ajustado ao padrão observado pela variação dos parâmetros estruturais, da largura a meia altura e instrumentais.

A função de assimetria (a_{ik}) está relacionada com a assimetria do pico devido às aberrações instrumentais e características físicas da amostra, e é dada por:

$$a_{ik} = 1 - \frac{A(\sin \Delta 2\theta)(\Delta 2\theta)}{\operatorname{tg}\theta_k} \quad (4.12)$$

onde A é o parâmetro de assimetria que também é ajustado no refinamento pelo método de mínimos quadrados e $\Delta 2\theta = 2\theta_i - 2\theta_k$.

A orientação preferencial, *ou textura* é a tendência dos cristalitos em apresentarem um ou mais planos orientados em uma determinada direção, ao invés de assumirem a distribuição aleatória pressuposta pelo método do pó. Quando uma amostra pulverizada é compactada em porta-amostra horizontal utilizando, por

exemplo, uma lâmina de vidro, a tendência será dos cristais se orientarem para as faces de um plano, produzindo uma perturbação nos resultados estruturais, pois as intensidades difratadas, por este plano, serão mais intensas. A orientação preferencial produz distorções sistemáticas na intensidade de algumas reflexões e, matematicamente, podem ser consideradas. A função mais utilizada para corrigir esse efeito é a de March-Dollase dada por:

$$P_{\alpha} = (r^2 \cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha / r)^{-3/2} \quad (4.13)$$

onde α é o ângulo formado entre os planos hkl e o vetor da orientação preferencial e r o parâmetro a ser refinado.

A linha de base (*background*), representada pela intensidade da radiação de fundo, é corrigida a partir de dados coletados no próprio difratograma de pó e da interpolação entre estes pontos ou a partir de uma função analítica (y_{bi}) dada por:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m [(2\theta_i / BKPOS) - 1]^m \quad (4.14)$$

onde $BKPOS$ é a origem do polinômio, ou seja, para $2\theta_i = BKPOS$, o valor de y_{bi} é igual a B_0 e B_m é o parâmetro calculado.

O processo de refinamento do método de Rietveld ajusta os parâmetros até que o resíduo (Eq. 4.1) seja minimizado e, para tal, faz-se necessária a utilização de alguns índices que auxiliem no julgamento da qualidade dos refinamentos. Seus valores numéricos podem indicar a presença de um mínimo local, a existência de problemas com os dados originais de partida, a qualidade dos dados refinados e, ainda, o momento em que se deve parar o refinamento.

Vários critérios são utilizados para verificar o grau de confiabilidade (R), empregando-se conceitos de cristal único e adaptando-os às necessidades dos usuários do método de Rietveld. Os mais comumente usados são:

R_B - *fator de Bragg* – indica a qualidade dos parâmetros estruturais refinados, sendo expresso por:

$$R_B = \frac{\sum |I_{k(*obs*)} - I_{k(calc)}|}{\sum I_{k(*obs*)}} \quad (4.15)$$

onde I_k é a intensidade atribuída à kaésima reflexão de Bragg ao final do refinamento. $I_{k(*obs*)}$, que não é realmente observado, é a intensidade integrada atribuída a reflexão de Bragg (hkl), obtida da maneira descrita por Rietveld (1969):

$$I_{k(*obs*)} = \sum_j w_j J_k Lp_k |F_k|^2 \frac{y_{i(obs)}}{y_{i(calc)}} \quad (4.16)$$

R_P - *fator de perfil* – indica a qualidade dos parâmetros estruturais refinados, sendo expresso por:

$$R_P = \frac{\sum |y_{i(obs)} - y_{i(calc)}|}{\sum y_{i(obs)}} \quad (4.17)$$

R_{wp} : *R-perfil ponderado*, definido por:

$$R_{wp} = \frac{\sum w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum w_i y_{i(obs)}^2} \quad (4.18)$$

O numerador em R_{wp} é a própria função minimização, sendo, portanto a que melhor indica a qualidade do refinamento. Se durante o refinamento, R_{wp} convergir para valores pequenos, isto sugere um bom procedimento no refinamento; porém, se convergir para valores maiores que os do ciclo anterior, significa que algum(s) parâmetro(s) apresenta(m) problemas. Nesse caso, deve-se parar o refinamento e analisar com cuidado os parâmetros para identificar aqueles com problemas e, então, tomar decisões que dependem do(s) parâmetro(s) envolvidos. Após as correções necessárias, prossegue-se com os refinamentos, sempre buscando diminuir o R_{wp} ao menor valor possível.

R_e : valor estatisticamente esperado para o R_{wp}

$$R_e = \left[\frac{(N - NP)}{\sum w_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad (4.19)$$

onde NP é o número de parâmetros refinados e N é o número de observações.

É considerado o melhor resultado aquele que fornecer um difratograma de raios X calculado mais próximo possível do observado. Ou seja, o que fornecer o mais baixo índice R_{wp} .

S : (*Goodness of fit*⁷) compara o valor de R_{wp} obtido no refinamento com o esperado R_e , ou seja:

$$S = R_{wp}/R_e \quad (4.20)$$

Um índice S igual a 1,0 indica que o refinamento está estatisticamente completo, uma vez que o índice R_{wp} já atingiu o valor esperado (R_e).

R_{wp} e S são os principais parâmetros numéricos que refletem o andamento do refinamento; porém, é recomendada a utilização dos gráficos pela facilidade de visualização geral do refinamento e ajuste final.

Nos gráficos de Rietveld são representados os padrões calculados, os observados, a diferença entre eles ($y_o - y_c$) e as posições dos picos de Bragg ($2\theta_B$). Com eles é possível verificar até mesmo a presença de uma segunda fase que, porventura, não esteja sendo considerada no refinamento.

⁷ Este termo, que indica a qualidade do ajuste, é comumente escrito em inglês.

4.3 Estratégias para o refinamento da estrutura da goethita pura

A estrutura cristalina da goethita tem sido objeto de estudo, por vários pesquisadores, desde sua indexação ao sistema ortorrômbico (Böhm 1928), embora ainda exista na literatura, certa discordância quanto à apresentação do seu grupo espacial. Szytula et al. (1968), através de difração de nêutrons, determinaram as posições atômicas para os átomos de ferro, oxigênio e hidrogênio em posições $4c$, grupo espacial (62) $Pnma$. Forsyth et al. (1968), utilizando difração de nêutrons e espectroscopia Mössbauer, confirmaram em seus resultados o modelo estrutural proposto por Bernal et al. (1958), como sendo $Pbnm$. Considerando-se que estas diferenças estão, apenas na ordem dos eixos e posições atômicas e, ainda, que no banco de dados eletrônico do IUCr (*International Union of Crystallography*) as informações estruturais da goethita (Tab. 4.1) correspondem às propostas por Szytula et al. (1968), optamos por adotar para o presente trabalho, a notação $Pnma$.

Goethita (α -FeOOH)

Sistema cristalino: ortorrômbico - grupo espacial $Pnma$, nº 62.

Parâmetros da cela unitária: $a = 9,9560 \text{ \AA}$; $b = 3,0215 \text{ \AA}$; $c = 4,6080 \text{ \AA}$ e $Z = 4$

Tabela 4.1

Átomos, posições atômicas, sítio e fator ocupação (f.o.) (Szytula et al. 1968).

Átomo	x	y	z	sítio	f.o. ⁸
Fe	0,145	0,250	-0,045	$4c$	1,00
O1	-0,199	0,250	0,288	$4c$	1,00
O2	-0,053	0,250	-0,198	$4c$	1,00
H	-0,080	0,250	-0,380	$4c$	1,00

⁸ Utilizando-se o FullProf este valor corresponde a 0,50 ($4c/8$).

Para detalhar os passos dos refinamentos, usaremos a amostra de goethita pura (S-F-1), os programas computacionais FullProf (Carvajal 1993) e WinPlotR (Roisnel & Carvajal 1999) e a função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil dos picos de Bragg.

Inicialmente, a partir dos dados experimentais, um difratograma calculado é obtido, com a utilização do programa FullProf. No arquivo *inp.pcr* (*Input Control File*) são introduzidos os dados estruturais do mineral (Tabela 4.1) e, supondo a presença apenas de uma fase na amostra, inicia-se a análise sem, no entanto, refinar qualquer parâmetro. Os picos calculados da fase ortorrômbica (Fig 4.1) da goethita (em preto) coincidem com os picos do difratograma obtido experimentalmente (em vermelho). No entanto, observa-se também uma grande diferença na intensidade e largura (FWHM) dos picos. As divergências existentes entre o perfil calculado e o observado ficam mais evidentes quando se verifica a intensidade do difratograma residual (em azul), e o valor dos índices $R_{wp} = 87,80$ e $S = 17,63$.

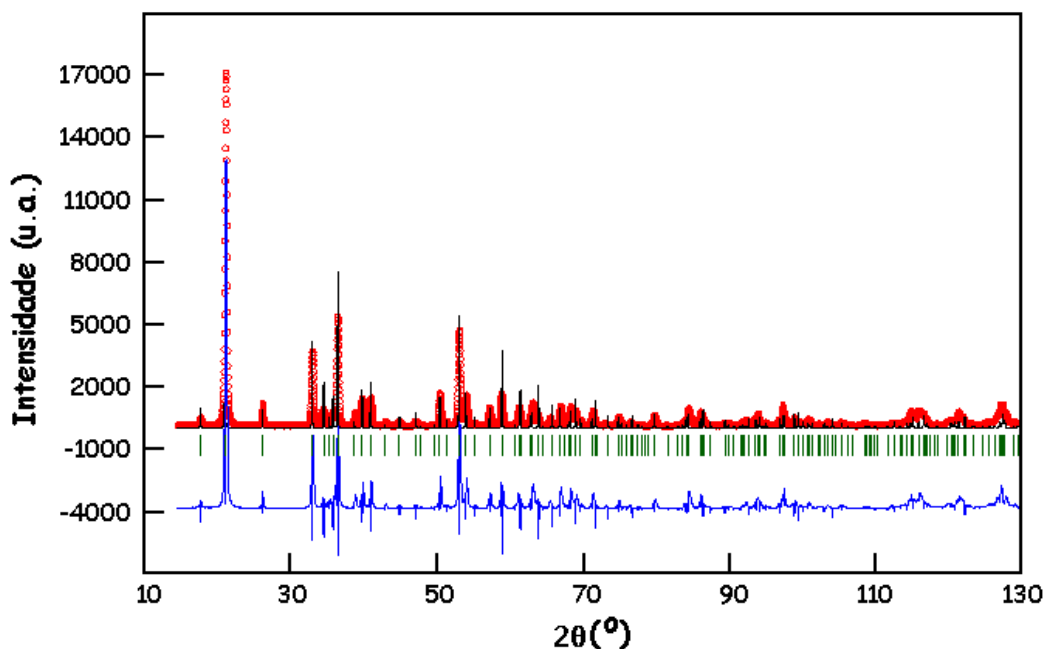


Figura 4.1. Diagrama de Rietveld da amostra de goethita sintética pura (S-F-1) apenas com os dados estruturais e isenta de parâmetros refináveis (verde - as reflexões de Bragg; preto - os picos calculados da fase ortorrômbica da goethita; vermelho - os picos do difratograma obtido experimentalmente e azul - as diferenças existentes entre o perfil calculado e o observado).

Para começar a ajustar o perfil calculado foram refinados, inicialmente, os fatores de escala e os parâmetros de cela unitária (a , b , c) do mineral num total de 30 ciclos. Os novos índices $R_{wp} = 85,60$ e $S = 11,47$ mostram que houve uma ligeira melhoria no ajuste, mas insuficiente para que possa ser observada visualmente (Fig. 4.2).

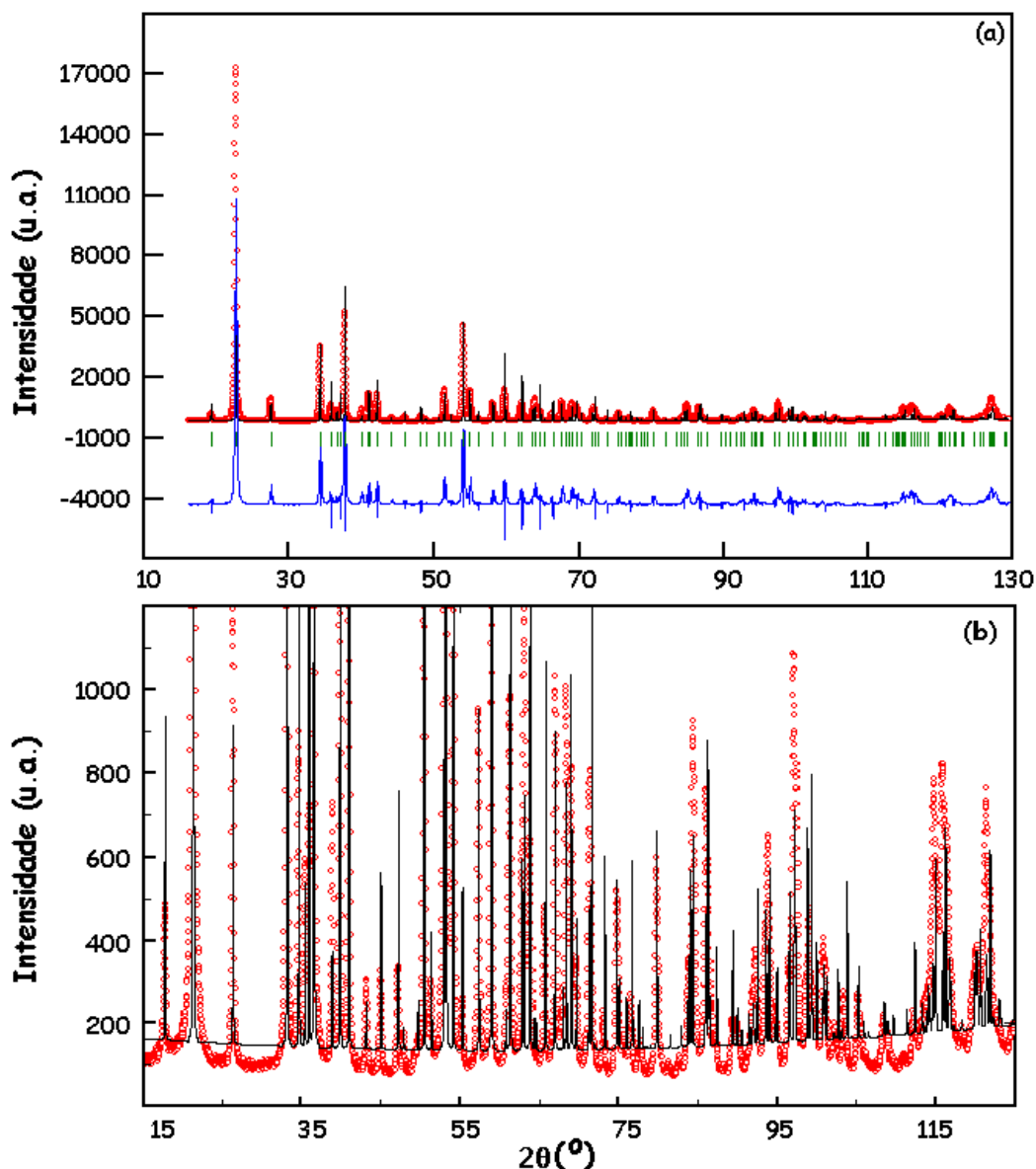


Figura 4.2. Diagrama de Rietveld da amostra de goethita sintética pura (S-F-1) (a) refinando-se apenas os dados estruturais de cela unitária e (b) destaque para linha de base (preto - picos calculados da fase ortorrômbica da goethita; vermelho - picos do difratograma obtido experimentalmente).

A linha de base do difratograma calculado está acima do observado (Fig. 4.2b) e, desta forma, os coeficientes do sinal de fundo (*background*) e do deslocamento da amostra foram refinados nos próximos ciclos. Contudo, devido a uma não significativa alteração dos resultados, optou-se por liberar, seqüencialmente, os parâmetros W , U e V (Fig. 4.3) por estarem relacionados à largura total do pico a meia altura (FWHM). Nessa etapa pode se observar um significativo ajuste no refinamento obtendo-se os índices $R_{wp} = 44,90$ e $S = 6,53$.

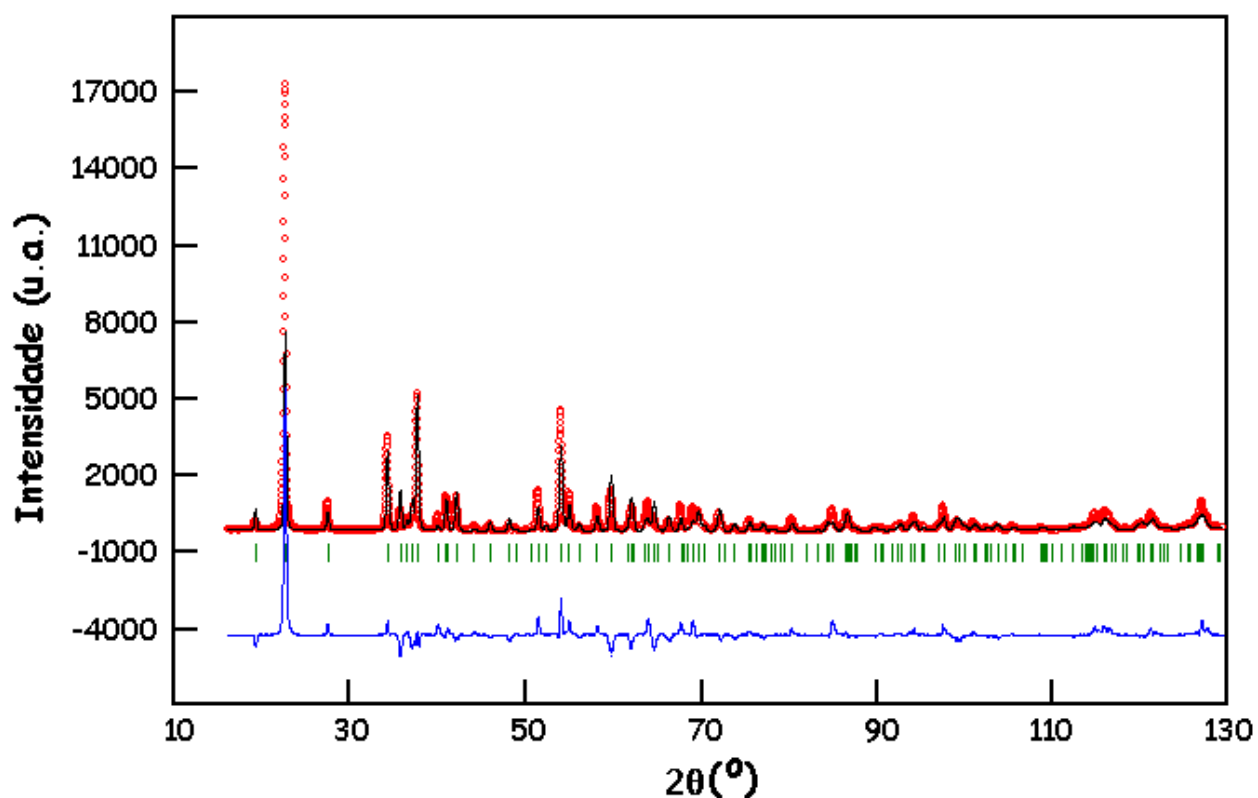


Figura 4.3. Diagrama de Rietveld para amostra de goethita sintética pura (S-F-1) refinando-se os dados estruturais de cela unitária, *background*, deslocamento da amostra, W , U e V .

Passou-se, então, ao refinamento das posições atômicas (x e z) e a forma do pico obtendo-se os índices $R_{wp} = 40,50$ e $S = 6,03$. Para os próximos ciclos, foram incluídos o refinamento da vibração isotrópica, assimetria e orientação preferencial (Função de March-Dollase) (Fig. 4.4).

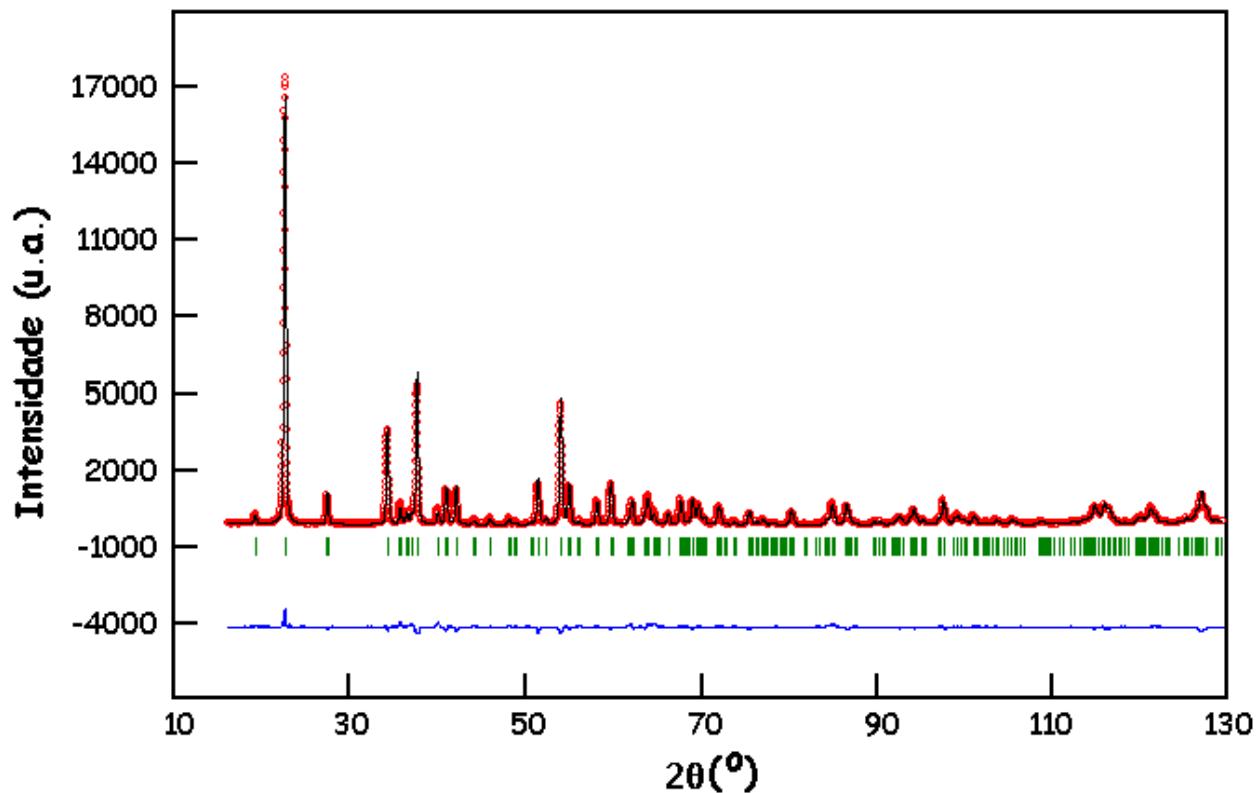


Figura 4.4. Diagrama de Rietveld para amostra de goethita sintética pura (S-F-1) após refinamento dos dados estruturais de cela unitária, background, deslocamento da amostra, W , U e V , posições atômicas, vibração isotrópica, assimetria, orientação preferencial e fatores de ocupação de sítio.

A evolução gráfica (Fig. 4.4) do refinamento mostra-se adequada e apresenta os índices $R_{wp} = 5,10$ e $S = 1,02$ (Tab 4.2).

Tabela 4.2

Resultados dos índices finais do refinamento da amostra sintética de goethita pura.

Amostra	R_{wp}	R_B	R_p	R_e	S
S-F-1	5,10	4,32	3,89	5,01	1,02

Os dados finais, obtidos no refinamento, para os parâmetros de cela e posições atômicas apresentam, comparativamente, boa correlação com os da literatura (Tab. 4.3). As pequenas diferenças encontradas nos parâmetros de cela podem estar relacionadas às condições de síntese do mineral ou a diferentes condições de medidas, tais como, temperatura, calibração e/ou alinhamento do equipamento, dentre outras.

Tabela 4.3

Resultados estruturais finais do refinamento da amostra sintética de goethita pura comparada aos dados da literatura.

Amostra	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Fe		O1		O2	
	(Å)	(Å)	(Å)	x	z	x	z	x	z
S-F-1	9,979	3,028	4,617	0,146	-0,048	-0,203	0,282	-0,053	-0,180
(1)	9,956	3,021	4,608	0,145	-0,046	-0,199	0,288	-0,053	-0,198
(2)⁹	9,937	3,015	4,587	0,146	-0,048	-0,199	0,294	-0,053	-0,197
(3)⁹	9,954	3,023	4,616	0,146	-0,048	-0,199	0,292	-0,053	-0,197
(4)⁹	9,957	3,023	4,605	0,146	-0,047	-0,205	0,288	-0,051	-0,183
(1)	Szytula et al. 1968 – amostra sintética.								
(2)	Forsyth et al. 1968 – amostra sintética.								
(3)	Hazemann et al. 1991 – amostra sintética.								
(4)	Morin (1994) – amostra natural.								

⁹ Os dados originais reportados pelos autores a notação para o grupo espacial da goethita era *Pbmn* e, desta forma, usando-se as relações de simetria, foram convertidos para o grupo espacial *Pnma*.

4.4 Estratégias para o refinamento da estrutura cristalina das amostras sintéticas de goethita contendo cobre

O refinamento dos dados das demais amostras sintéticas apresentou, praticamente, a mesma estratégia, descrita na seção 4.3. No caso específico das amostras de goethita contendo cobre, primeiramente, para identificar a ocupação de sítio do Cu, os dados foram refinados considerando-se que a estrutura cristalina da amostra, contendo o maior teor de cobre incorporado (S-I-8), apresentava apenas os átomos de ferro e oxigênio. Ao final do refinamento, foram gerados os mapas de densidade eletrônica ou Fourier diferença (Fig. 4.5). O pico em azul evidencia uma deficiência em elétrons para o sítio do ferro, indicando a provável ocupação por íons cobre. Na etapa seguinte, considerou-se, para mesma amostra, que os íons ferro e cobre compartilham o mesmo sítio e novos mapas de Fourier diferença foram gerados (Fig. 4.6).

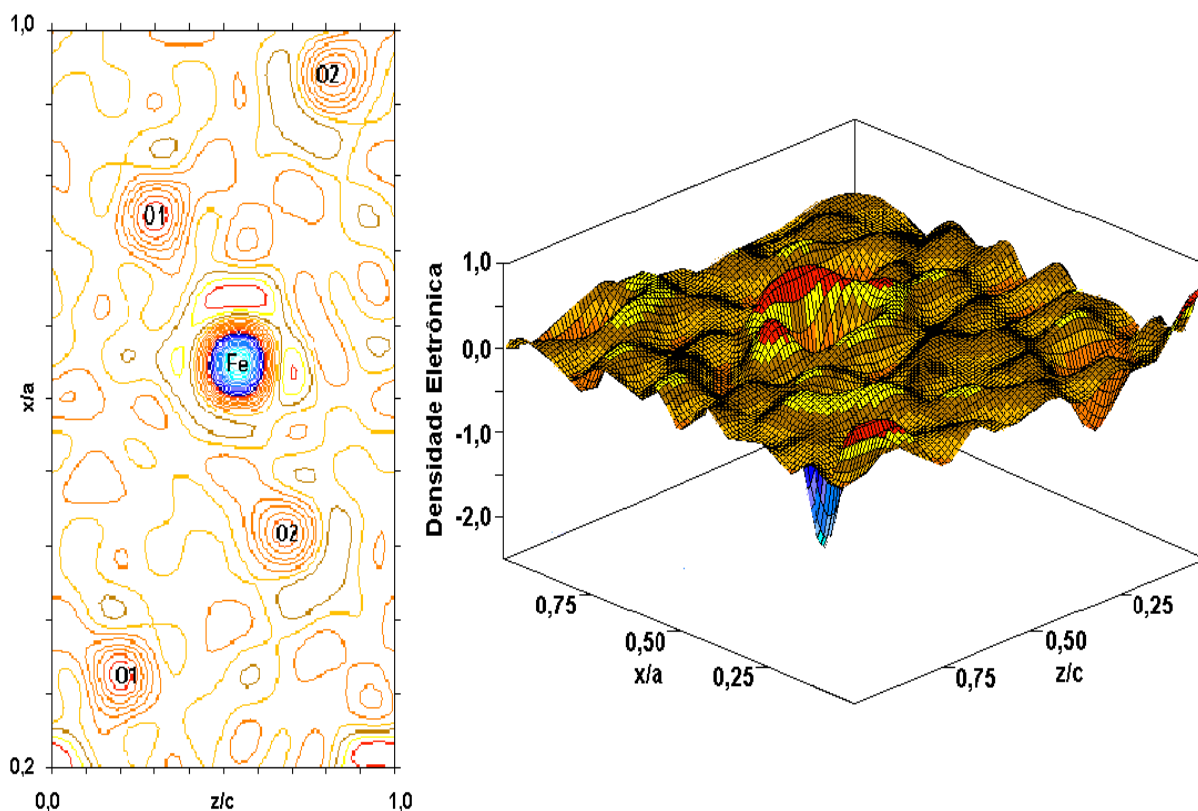


Figura 4.5. Mapa de densidade eletrônica para posição do Fe ($y/b=0,25$) considerando apenas os átomos de ferro e oxigênio. O pico em azul evidencia uma deficiência em elétrons e sugere a substituição de Fe por Cu.

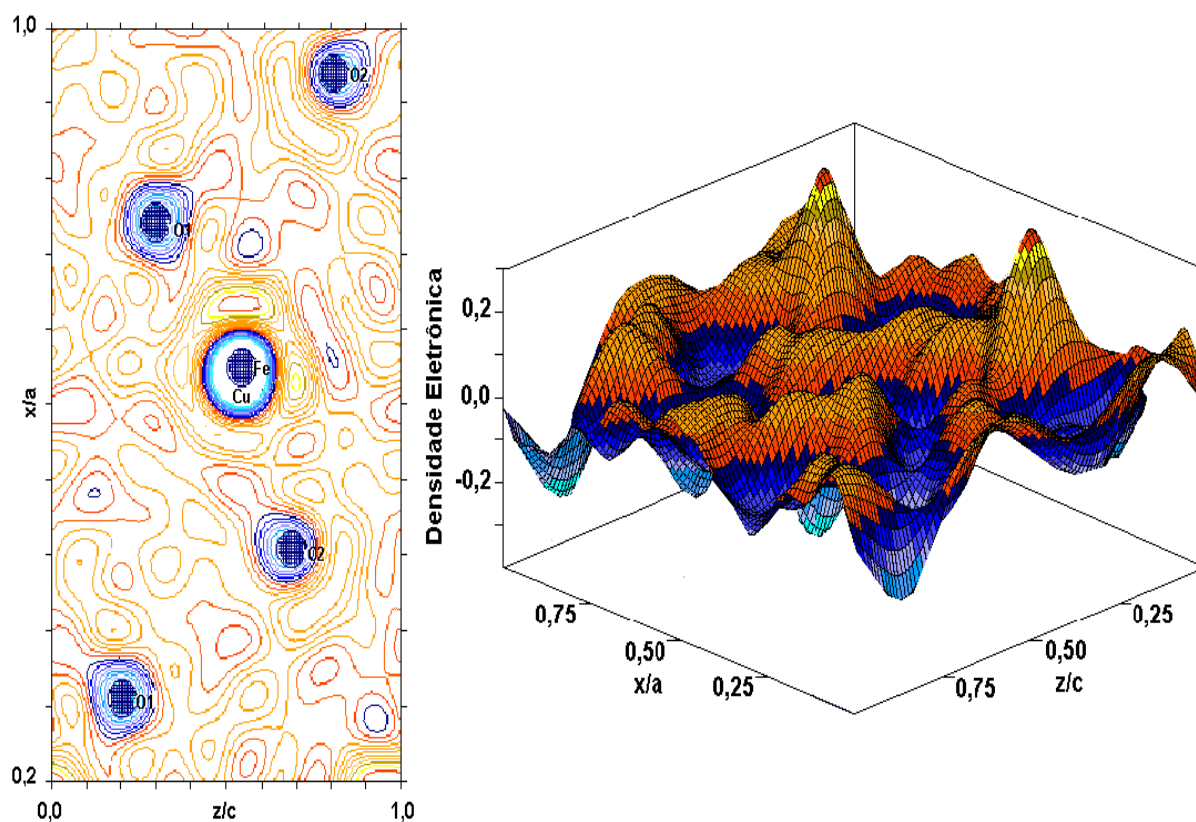


Figura 4.6. Mapa de densidade eletrônica para posição do Fe ($y/b=0,25$), considerando os átomos de ferro, cobre e oxigênio. Os picos de maior intensidade indicam o excesso de elétrons correspondentes aos átomos de hidrogênio desconsiderados nos refinamentos. A ausência picos significativos confirma a hipótese de substituição isomórfica entre Fe e Cu.

Na Figura 4.6, os picos em vermelho, correspondem ao excesso de elétrons relacionados à não consideração dos átomos de hidrogênio nos refinamentos. Portanto, os mapas de densidade eletrônica confirmam a hipótese de substituição isomórfica entre ferro e cobre e, conseqüentemente, no refinamento das amostras de goethita sintética contendo cobre, considerou-se que o Cu^{2+} ocupa o mesmo sítio do Fe^{3+} . Os respectivos valores de ocupação foram fixados a partir dos resultados das análises químicas.

As Figuras de 4.7 a 4.8 mostram, respectivamente, os gráficos de Rietveld dos refinamentos realizados com as amostras de goethita pura (S-F-3) e contendo cobre (S-I-1). Nestes gráficos, as barras verticais (verde) correspondem às reflexões de Bragg da fase presente, os picos experimentais (vermelho), os picos calculados (preto) e as diferenças existentes entre o perfil calculado e o observado (azul).

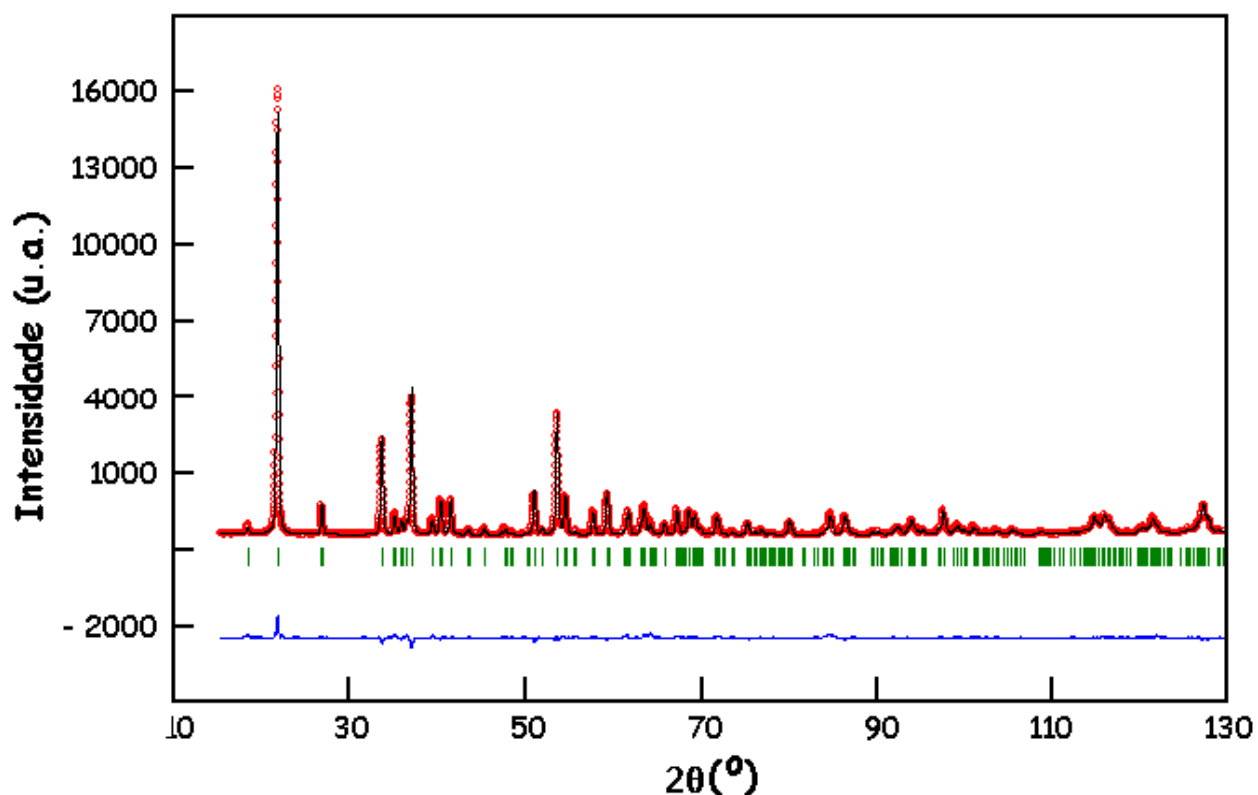


Figura 4.7. Gráfico de Rietveld da amostra de goethita pura S-F-3.

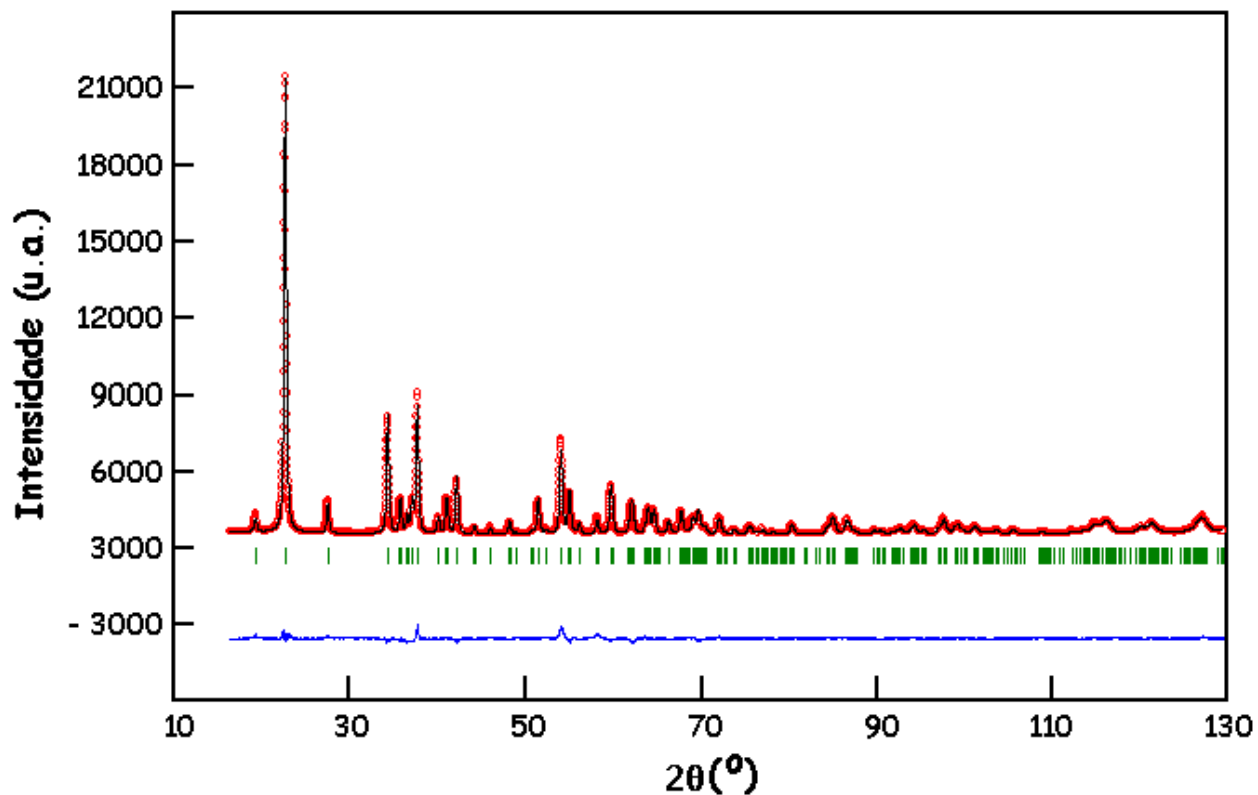


Figura 4.8. Gráfico de Rietveld da amostra de goethita (S-I-1) contendo cobre $0,0072 \text{ mol.mol}^{-1}$.

O refinamento das amostras de goethita sintética com morfologia em forma de estrelas (S-I-4 a S-I-8), foi efetuado com o programa GSAS (Larson & Von Dreele 1998) por permitir a inclusão de diferentes orientações preferenciais. A amostra S-I-8, por exemplo, apresenta um melhor ajuste quando, além do plano (010) (Fig. 4.9a), os planos (100) e (001) são introduzidos no refinamento (Fig 4.9b).

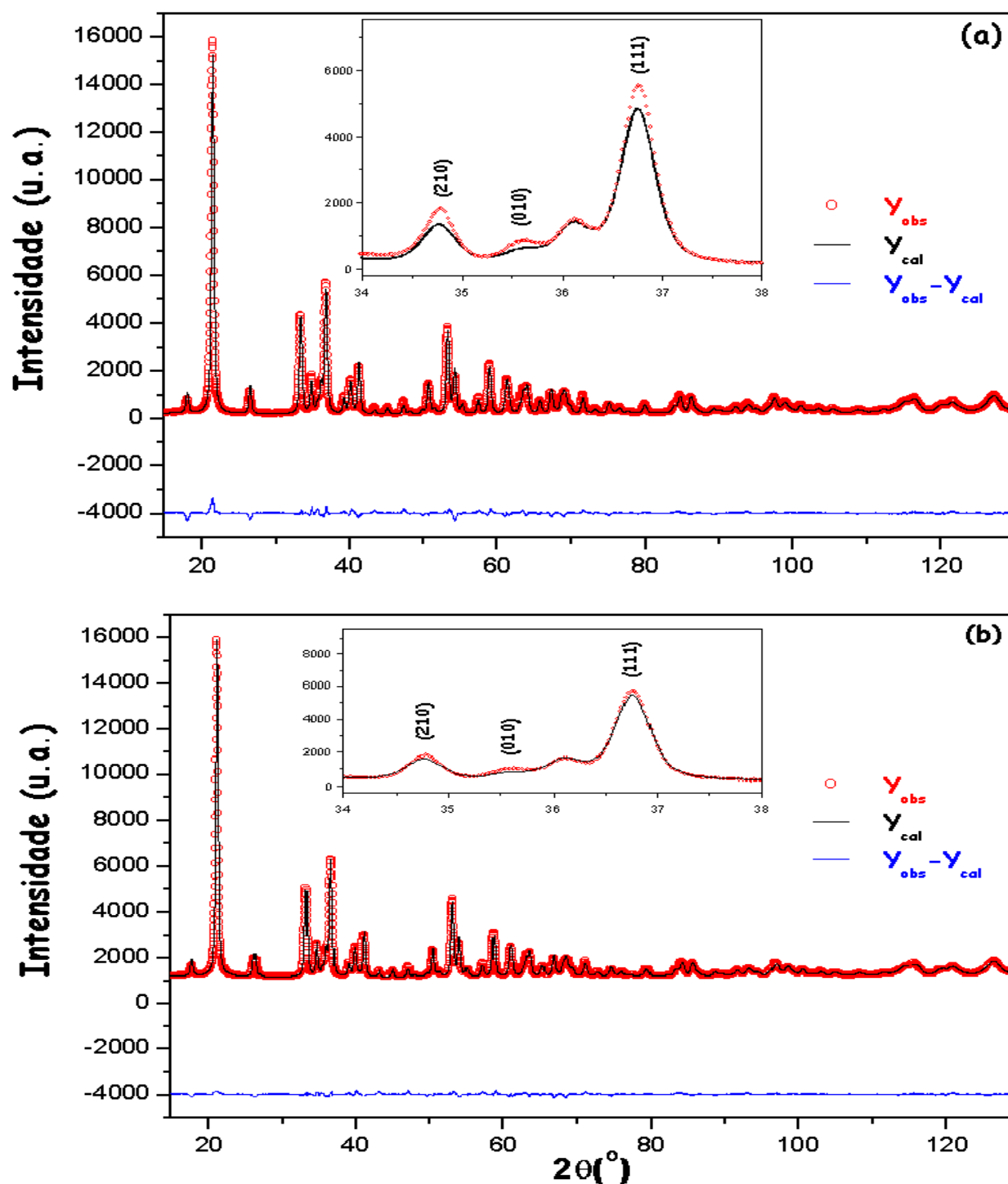


Figura 4.9. Gráfico de Rietveld da amostra de goethita (S-I-8), contendo cobre $0,039 \text{ mol.mol}^{-1}$, mostrando o efeito da orientação preferencial (a) considerando apenas o plano (010) e (b) um melhor ajuste quando os planos (100) e (001) são introduzidos no refinamento.

4.5 Resultados e discussão

Os indicadores dos refinamentos, R_p , R_B , R_{wp} , R_e e S , para as amostras de goethita sintética pura e contendo cobre (Tabela 4.4), mostram-se adequados aos recomendados na literatura (Rietveld 1969; Young & Wiles 1982; Jansen et al. 1994). O índice S , embora com valores elevados para algumas amostras, é aceitável para todas por ser inferior a 2,0.

Tabela 4.4

Indicadores do refinamento das amostras de goethita sintética (R_B - fator de Bragg; R_p - fator de perfil; R_{wp} – fator do perfil ponderado; R_e - valor estatisticamente esperado para o R_{wp} , S – goodness of fit).

Amostra	R_{wp}	R_B	R_p	R_e	S
S-F-1	5,10	4,32	3,89	5,01	1,02
S-F-2	4,88	4,22	3,60	4,55	1,07
S-F-3	8,45	7,35	6,77	5,26	1,61
S-I-1	6,32	4,38	4,82	4,42	1,43
S-I-2	6,25	4,27	4,74	4,22	1,48
S-I-3	5,86	4,35	4,46	4,77	1,23
S-I-4	5,81	3,44	4,55	3,57	1,63
S-I-5	6,22	5,13	4,75	4,73	1,32
S-I-6	4,73	3,03	3,40	4,68	1,01
S-I-7	5,31	3,64	3,88	4,45	1,19
S-I-8	6,52	5,14	4,66	4,04	1,61

As Tabelas 4.5 e 4.6 mostram, respectivamente, os valores dos parâmetros de cela e as posições atômicas obtidos através dos refinamentos.

Tabela 4.5

Parâmetros de cela obtidos no refinamento usando o método de Rietveld (os valores em parênteses indicam aos desvios-padrão obtidos nos refinamentos e correspondem ao último algarismo significativo).

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å³)
S-F-1	9,9794(2)	3,0283(6)	4,6167(7)	139,519(4)
S-F-2	9,9838(2)	3,0287(8)	4,6150(9)	139,549(5)
S-F-3	9,9742(2)	3,0269(7)	4,6182(7)	139,429(5)
S-I-1	9,9726(2)	3,0274(8)	4,6162(1)	139,366(6)
S-I-2	9,9743(2)	3,0281(7)	4,6154(7)	139,396(5)
S-I-3	9,9782(2)	3,0289(6)	4,6150(7)	139,479(4)
S-I-4	9,9807(2)	3,0288(7)	4,6145(7)	139,495(5)
S-I-5	9,9837(2)	3,0295(6)	4,6142(6)	139,561(5)
S-I-6	9,9866(2)	3,0297(6)	4,6135(7)	139,587(4)
S-I-7	9,9895(2)	3,0298(6)	4,6129(7)	139,618(5)
S-I-8	9,9919(3)	3,0304(8)	4,6125(1)	139,665(6)

Tabela 4.6

Posições atômicas obtidas no refinamento usando o método de Rietveld (os valores em parênteses correspondem aos desvios-padrão obtidos nos refinamentos e correspondem ao último algarismo significativo).

Amostra	Fe		Cu		O1		O2	
	x	z	x	Z	x	z	x	z
S-F-1	0,1456(4)	-0,0475(7)	-	-	-0,2031(2)	0,2824(3)	-0,0530(2)	-0,1804(3)
S-F-2	0,1457(5)	-0,0476(7)	-	-	-0,2042(2)	0,2845(3)	-0,0523(2)	-0,1818(3)
S-F-3	0,1459(6)	-0,0478(1)	-	-	-0,2031(2)	0,2888(4)	-0,0522(2)	-0,1882(4)
S-I-1	0,1446(4)	-0,0469(1)	0,1446(4)	-0,0469(1)	-0,2015(2)	0,2929(4)	-0,0472(2)	-0,1896(3)
S-I-2	0,1447(4)	-0,0469(8)	0,1447(4)	-0,0469(8)	-0,2013(2)	0,2898(3)	-0,0480(2)	-0,1894(3)
S-I-3	0,1445(4)	-0,0469(8)	0,1445(4)	-0,0469(8)	-0,2017(2)	0,2897(3)	-0,0478(2)	-0,1894(3)
S-I-4	0,1438(4)	-0,0463(8)	0,1438(4)	-0,0463(8)	-0,2027(1)	0,2881(3)	-0,0467(1)	-0,1843(3)
S-I-5	0,1440(5)	-0,0463(1)	0,1440(5)	-0,0463(1)	-0,2026(2)	0,2893(4)	-0,0468(2)	-0,1857(3)
S-I-6	0,1448(4)	-0,0461(8)	0,1448(4)	-0,0461(8)	-0,2009(1)	0,2903(3)	-0,0495(1)	-0,1930(3)
S-I-7	0,1444(5)	-0,0459(9)	0,1444(5)	-0,0459(9)	-0,2016(2)	0,2913(4)	-0,0488(1)	-0,1916(3)
S-I-8	0,1439(6)	-0,0453(1)	0,1439(6)	-0,0453(1)	-0,2037(2)	0,2984(4)	-0,0473(2)	-0,1879(4)

Os resultados para os parâmetros estruturais obtidos com a aplicação do método de Rietveld indicaram que, para um aumento da adição de cobre, há uma variação nos parâmetros cristalográficos e proporcional incremento no volume da cela unitária (Fig. 4.10).

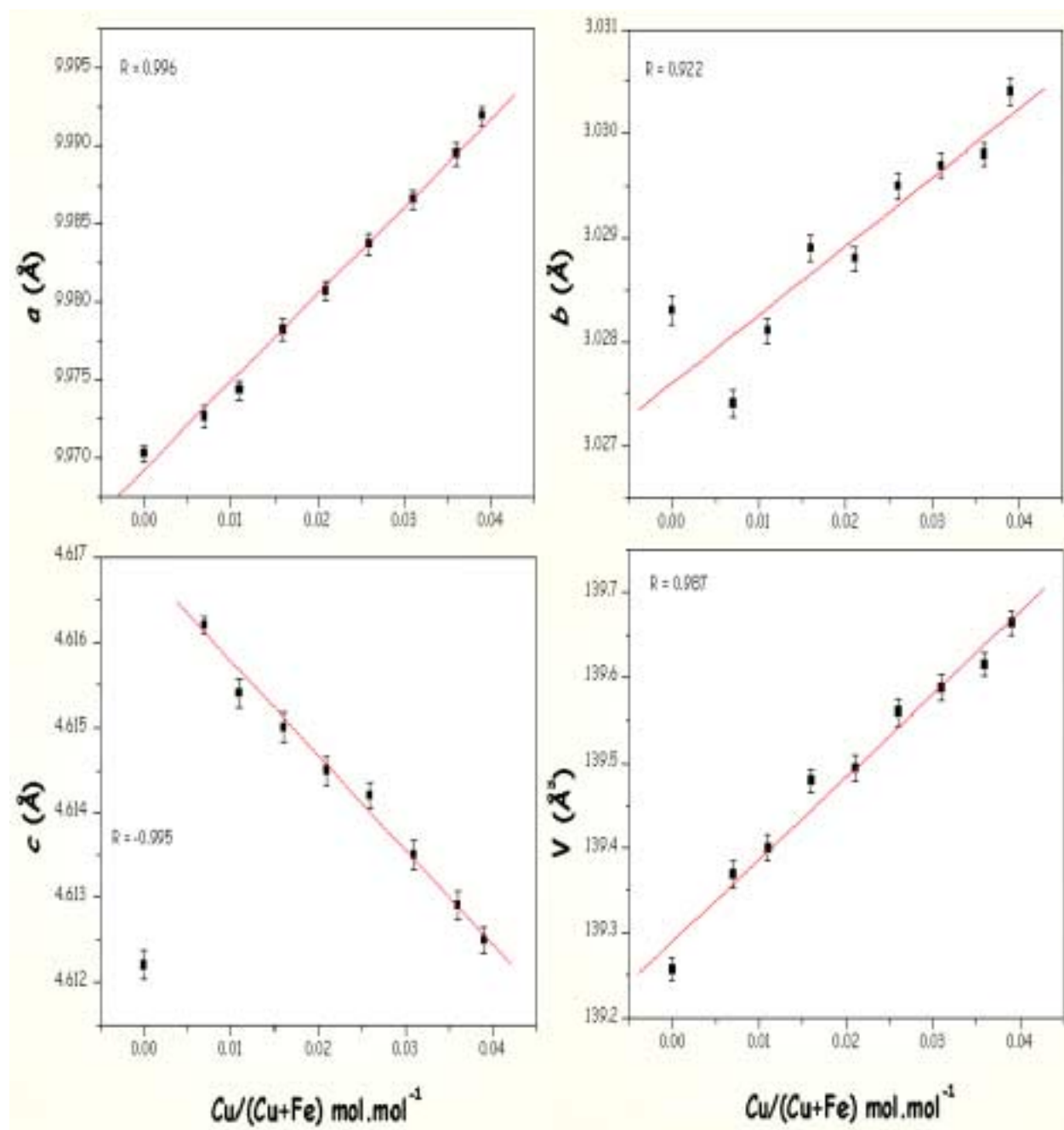


Figura 4.10. Variação dos parâmetros e do volume da cela unitária da goethita em função da taxa de substituição de cobre.

Gerth (1990) estudando a incorporação de Cu^{2+} em goethita sintética¹⁰, além de outros metais (Co, Ni, Zn, Cd, Pb, Th e U), observou que a correlação positiva para o eixo-a e negativa para o eixo-c, durante a incorporação de cobre, indicava uma substituição isomórfica entre os metais e, ainda, refletia uma relativa instabilidade da estrutura cristalina ao longo do eixo-c, como sendo a principal direção das pontes de hidrogênio. As variações para as correlações dos parâmetros de cela, em função da taxa de substituição, observadas por Gerth (1990) quando comparadas às obtidas neste trabalho, apresentam tendências semelhantes (Fig. 4.11). No entanto, observa-se que a utilização do método de Rietveld permite obter parâmetros estruturais mais precisos.

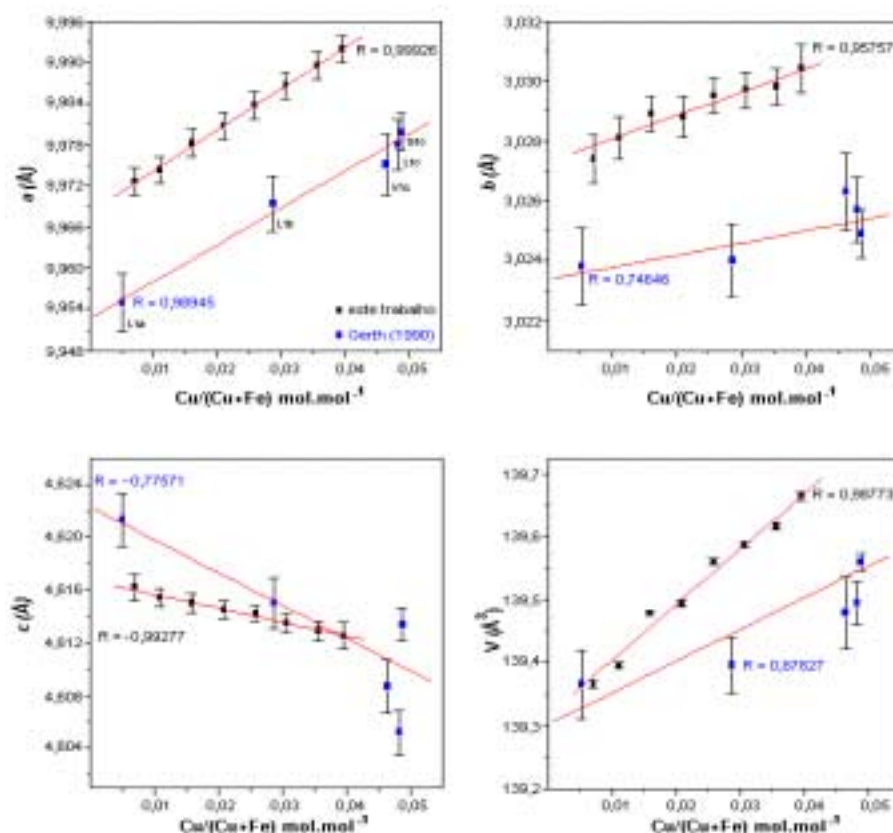


Figura 4.11. Parâmetros de cela unitária obtidos neste trabalho comparados aos de Gerth (1990).

¹⁰ As amostras sintéticas de goethita foram misturadas com 15% de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (padrão interno) e, as dimensões da cela unitária, foram calculadas a partir da correção das posições de 11 linhas da difração de raios X, usando o método dos mínimos quadrados.

Hazemann et al (1991), aplicando o método de Rietveld ao estudo da incorporação de Al^{3+} em goethita sintética, observaram uma variação nos parâmetros de cela em função da taxa de substituição. Os eixos cristalográficos $\underline{a}$ e $\underline{c}$ apresentavam uma correlação positiva enquanto o eixo- b permanecia praticamente constante, indicando que a substituição dos átomos de Fe por Al não era aleatória, mas, sim, que os íons alumínio tenderiam a se agrupar ao longo das cadeias simples de octaedros. No entanto, a não existência de simples camadas de octaedros na estrutura da goethita, faz considerar que, talvez, os autores tenham atribuído a expressão *simples camadas de octaedros* ao se referirem aos octaedros de ferro com coordenação 1. Desta forma, a ligação Fe-Al ocorreria nos octaedros de extremidade (Fig. 4.12).

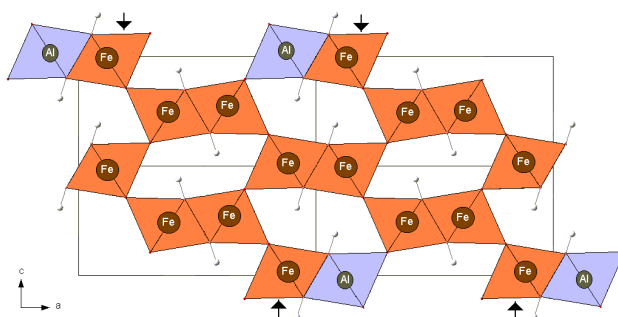


Figura 4.12. Interpretação da representação esquemática da estrutura da goethita contendo alumínio (Hazemann et al. 1991).

Sileo & Solís (2001), aplicando o método de Rietveld ao estudo da substituição isomórfica de Cd^{2+} em goethita sintética, também observaram uma variação nos parâmetros de cela em função da taxa de substituição. Os eixos cristalográficos $\underline{a}$, $\underline{b}$ e $\underline{c}$ apresentavam uma correlação positiva indicando que, embora os íons Fe(III) e Cd(II) tenham raios iônicos muito diferentes, não há uma distorção estrutural devido a simétrica configuração eletrônica entre $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ e $\text{Cd}^{2+}(3d^5)$.

As diferentes correlações observadas nos parâmetros de cela da goethita quando da substituição isomórfica Fe-Cu, em relação à substituição Fe-Al ou Fe-Cd, podem estar relacionadas à assimetria na configuração eletrônica entre Cu^{2+} e Fe^{3+} . O íon Cu(II) possui configuração eletrônica $3d^9$ e, portanto, um elétron desemparelhado, enquanto que o Fe(III) $3d^5$ apresenta orbital com 5 elétrons desemparelhados.

O íon Cu(II) apresenta uma distorção (*efeito Jahn-Teller*¹¹), pois o orbital d_{z^2} está ocupado por 2 elétrons, ao passo que o orbital $d_{x^2-y^2}$ está ocupado por um elétron, impedindo que os ligantes, ao longo do eixo $+z$ e $-z$, se aproximem tanto do cobre como ao longo dos eixos $+x$ e $-x$ e $+y$ e $-y$. Desta forma, o íon hidratado $[\text{Cu}^{2+}(\text{O},\text{OH})_6]$ apresentará uma forma octaédrica distorcida, com duas ligações longas (*plano axial*) e quatro mais curtas (*plano equatorial*) (Fig. 4.13) e, conseqüentemente, sua inserção à estrutura da goethita produzirá distorções localizadas.

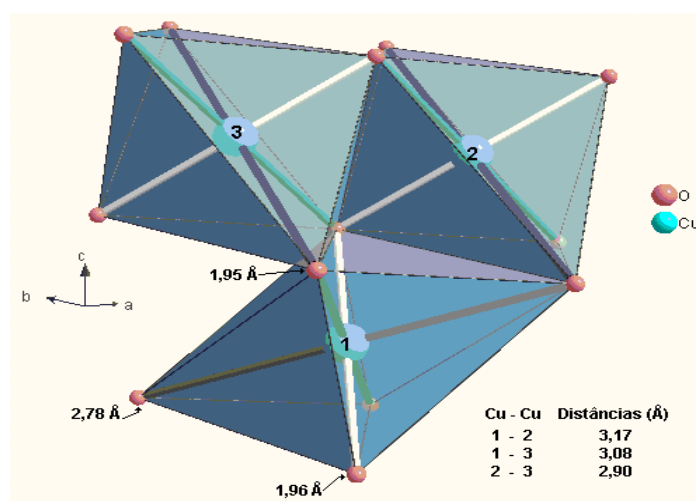


Figura 4.13. Poliedro de coordenação da tenorita (CuO) mostrando os 4 oxigênios equatoriais e os dois axiais¹².

Os dados de parâmetros de cela e posições atômicas, obtidos nos refinamentos, foram empregados para gerar a dimensão das distâncias entre metal e oxigênio (Me-O1 e Me-O2) e entre os octaedros (Me-Me) (Tab. 4.7). O programa computacional *Diamond*[®] (*Visual Crystal Structure Information System Crystal Impact GbR*) foi utilizado tanto na determinação das distâncias como, também, para possibilitar a visualização gráfica das estruturas das amostras sintéticas de goethita.

¹¹ O teorema Jahn-Teller diz que: “qualquer estrutura molecular não-linear que se encontra em um estado degenerado será instável e sofrerá algum tipo de distorção para diminuir a sua simetria e afastar a degenerescência” (Lee 1980).

¹² Representação obtida com o programa computacional *Diamond*[®] utilizando-se dos dados estruturais de Åsbrink & Norrby (1970).

Tabela 4.7

Distâncias metal-oxigênio e metal-metal para os diferentes tipos de encadeamentos existentes nos octaedros de goethita pura e contendo cobre.

Amostra	Me–O1(Å)	Me–O2(Å)	Me – Me (Å)		
			Aresta 2 distâncias		Vértice 4 distâncias
S-F-1	1,944	2,062	3,306	3,028	3,459
	1,949	2,062			
	1,949	2,075			
S-F-2	1,929	2,070	3,309	3,029	3,458
	1,957	2,070			
	1,957	2,072			
S-F-3	1,931	2,074	3,313	3,027	3,453
	1,959	2,092			
	1,959	2,092			
S-I-1	1,930	2,031	3,286	3,027	3,470
	1,969	2,110			
	1,969	2,110			
S-I-2	1,940	2,039	3,288	3,028	3,470
	1,959	2,108			
	1,959	2,108			
S-I-3	1,938	2,036	3,286	3,029	3,471
	1,961	2,109			
	1,961	2,109			
S-I-4	1,943	2,008	3,274	3,029	3,479
	1,960	2,101			
	1,960	2,101			
S-I-5	1,936	2,018	3,279	3,030	3,478
	1,964	2,106			
	1,964	2,106			
S-I-6	1,937	2,064	3,292	3,030	3,469
	1,962	2,114			
	1,962	2,114			
S-I-7	1,936	2,050	3,286	3,030	3,474
	1,965	2,113			
	1,965	2,113			
S-I-8	1,901	2,026	3,277	3,030	3,480
	1,991	2,113			
	1,991	2,113			

A análise sobre o comportamento dos parâmetros de célula (Fig. 4.10) mostrou que a incorporação de cobre apresentava uma correlação positiva para o *eixo-a*, praticamente constante no *eixo-b* e uma correlação negativa para o *eixo-c*. No entanto, as distâncias metal-metal correspondentes aos eixos cristalográficos $\underline{a}$ e $\underline{c}$, projetadas em função da taxa de substituição (Fig. 4.14), apresentam uma correlação negativa para o *eixo-a* e positiva para o *eixo-c*.

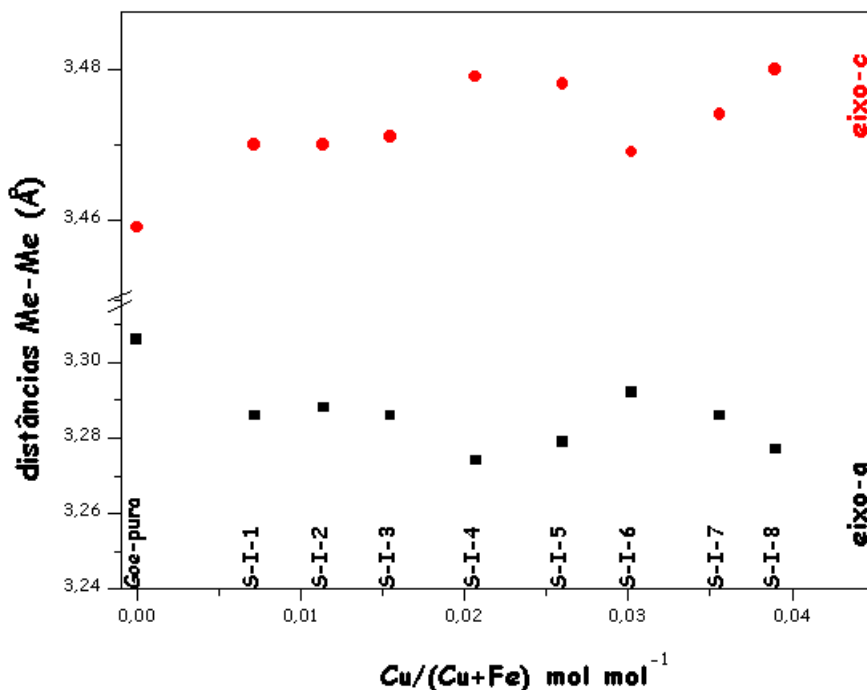


Figura 4.14. Distâncias Me-Me correspondentes aos eixos cristalográficos $\underline{a}$ e $\underline{c}$ projetadas em função da taxa de substituição.

A técnica da difração de raios X, aplicada a estudos de substituição isomórfica não permite a distinção entre as diferentes espécies metálicas, uma vez que estas compartilham um mesmo sítio cristalográfico. Desta forma, os resultados sugerem apenas que a substituição isomórfica Fe-Cu não altera apenas os parâmetros de célula do mineral, mas, também, promove uma distorção entre os diferentes arranjos de octaedros de ferro, ocasionando uma relativa instabilidade estrutural ao longo dos eixos cristalográficos $\underline{a}$ e $\underline{c}$.

A representação dos encadeamentos existentes entre os octaedros é útil para visualizar as diferentes estruturas e suas relações. Os oxihidróxidos de ferro apresentam como unidade básica estrutural o $\text{Fe}(\text{O})_6$ ou $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ e podem ser unidas pelos vértices, arestas ou faces ou, ainda, pelas combinações destes encadeamentos formando diferentes unidades estruturais. As distâncias nas ligações Fe-Fe dependem do tipo de encadeamento entre os octaedros (Fig. 4.15), isto é, para o compartilhamento pelo vértice a distância é maior que pelas arestas ou faces.

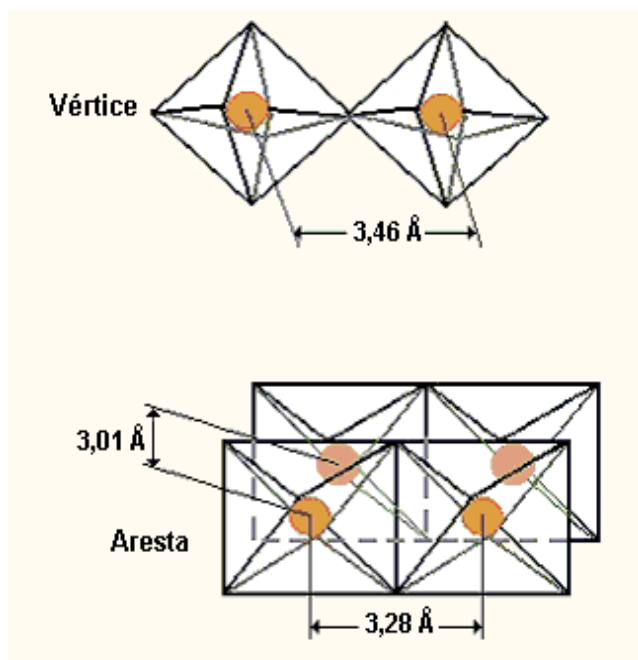


Figura 4.15. Diferentes arranjos dos octaedros de $\text{Fe}(\text{III})$ e sua dependência das distâncias Fe-Fe (Szytula et al. 1968).

As visualizações gráficas dos encadeamentos dos octaedros das amostras sintéticas de goethita pura (Fig 4.16 e 4.17) e contendo o maior teor de cobre incorporado¹³ (Fig.4.18 e 4.19) são apresentadas a seguir.

¹³ Devido à baixa concentração de cobre, em relação ao ferro, são necessárias quatro celas unitárias para a representação da substituição isomórfica Fe-Cu.

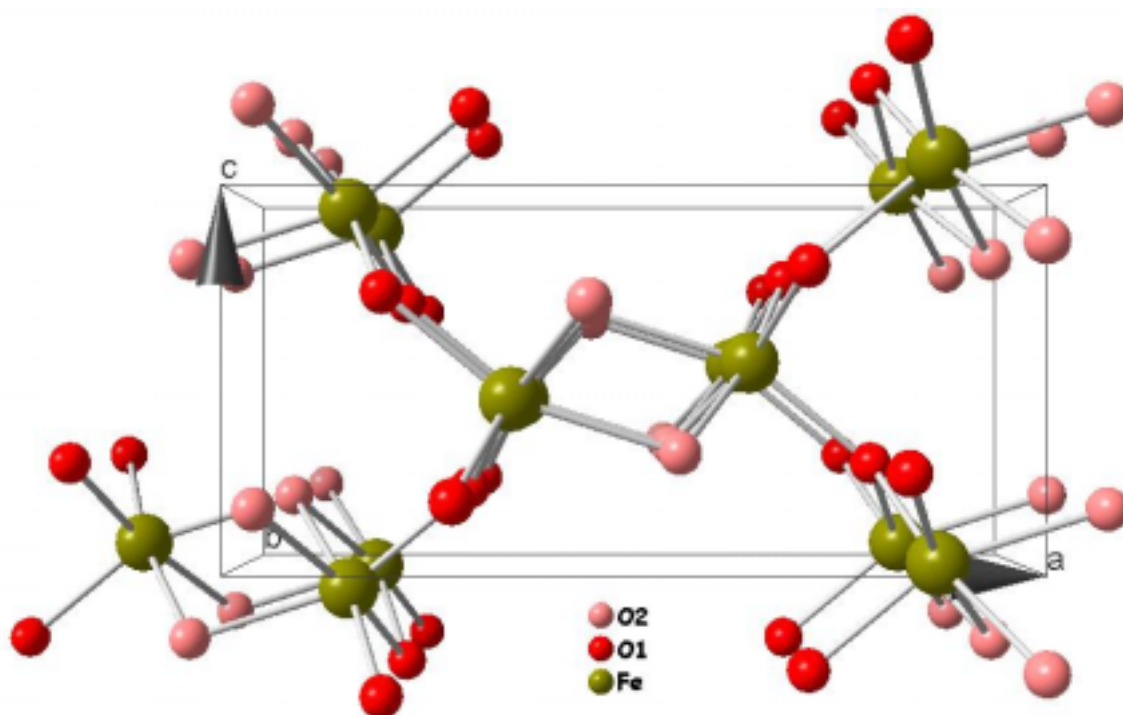


Figura 4.16. Representação esquemática da estrutura da goethita sintética pura S-F-3.

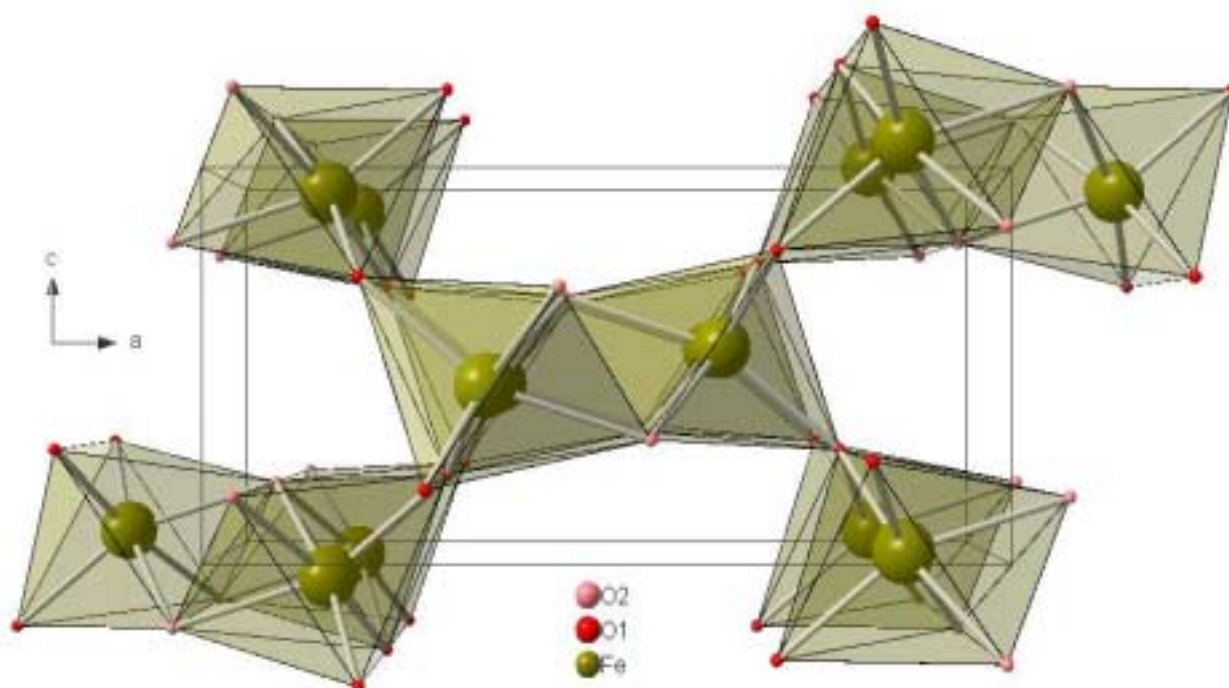


Figura 4.17. Arranjo dos octaedros mostrando as duplas cadeias da goethita sintética pura S-F-3.

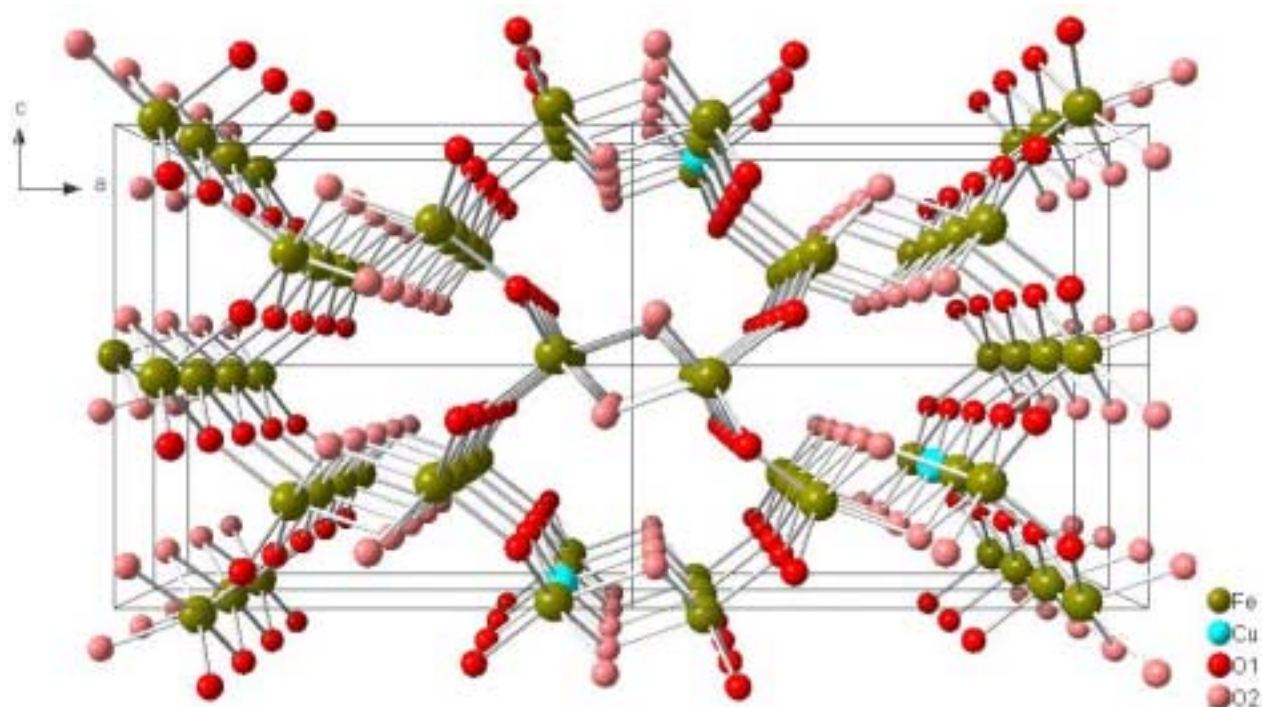


Figura 4.18. Representação esquemática da estrutura da goethita sintética (S-I-8), contendo o maior teor de cobre incorporado ($0,039 \text{ mol.mol}^{-1}$).

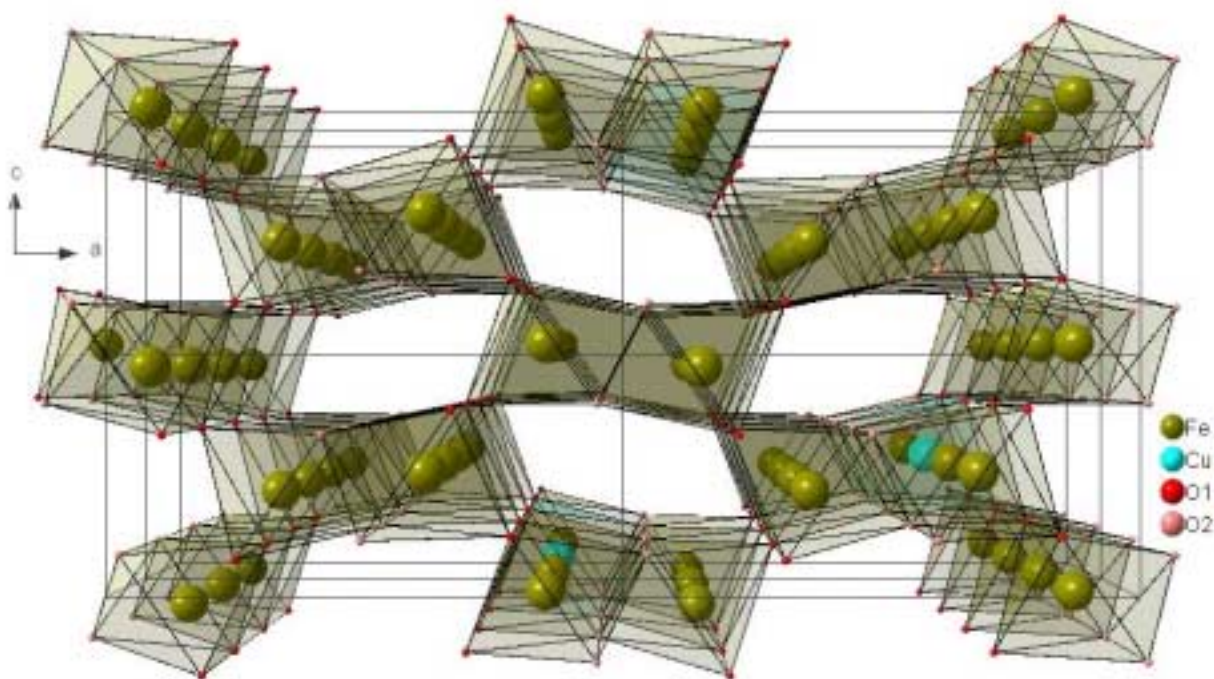


Figura 4.19. Arranjo dos encadeamentos octaédricos da goethita sintética (S-I-8), contendo o maior teor de cobre incorporado ($0,039 \text{ mol.mol}^{-1}$).

A comparação entre os encadeamentos de octaedros para as amostras sintéticas de goethita mostra que a substituição dos átomos de Fe por Cu não é aleatória. Os íons Cu(II) tendem a se agrupar tanto nos octaedros compartilhados por vértices como por arestas, porém, em sítios localizados.

Os resultados obtidos pela difração de raios X, quando associados às análises químicas, indicaram a existência de um limite máximo de incorporação de cobre na goethita (3,9 mol%) que, se ultrapassado, levará a formação de uma outra fase mineralógica, a hematita (α -Fe₂O₃). Gerth (1990) observou, nos cristalinos geminados e em forma de estrelas, que o limite máximo de incorporação de Cu(II) em goethita corresponde a 5 mol%. Lussiez & Osseo-Asare (1980), estudando o comportamento de cobre e níquel em goethita sintética, mostraram que a presença de íons cobre aumenta a transformação da goethita em hematita. Ramanidou et al (1996), estudando um perfil de solo em Capanema (Quadrilátero Ferrífero – MG), observaram que, durante o intemperismo, um gel de goethita se forma intersticialmente em microgãos de quartzo e, à medida que a alteração se processa, a goethita passa a hematita. Imbernon (1998), estudando estatisticamente a composição química de oxihidróxidos de ferro em chapéus de ferro, associados a mineralizações sulfetadas em Cu-Ni (O’Toole – Fortaleza de Minas - MG) e Pb-Zn (Canoas – Adrianópolis - PR), concluiu que para teores superiores a 80 mol% de Fe₂O₃, há uma predominância de hematita em relação à goethita e uma diminuição nos teores de metais associados. Gualtieri & Venturelli (1999), aplicando o método de Rietveld¹⁴ ao estudo, *in situ*, da transformação goethita → hematita, demonstraram que uma fase intermediária se forma (“*protohematita*”) após a decomposição da goethita. Foi observado que, no decorrer da transformação, o *eixo-b* da goethita decresce drasticamente, enquanto os *eixos a* e *c* aumentam. Sileo & Solís (2001), aplicando o método de Rietveld ao estudo da substituição isomórfica de Cd²⁺ em goethita sintética, também observaram a formação de uma segunda fase mineralógica (hematita) quando a incorporação de Cd²⁺ foi

¹⁴ A transformação pode ser acompanhada, em tempo real, usando a DRX com uma fonte luz síncrotron e aquecimento de 25-800 °C.

superior a 5,08 mol%. Uma possível explicação para este comportamento, tanto em amostras naturais como em sintéticas, pode ser atribuída à estrutura destes minerais. A comparação entre seus parâmetros de cela unitária mostra que o eixo-c da hematita (13,772 Å)¹⁵ é, aproximadamente, o triplo do eixo-c da goethita (4,62 Å)¹⁶ (Fig. 4.20).

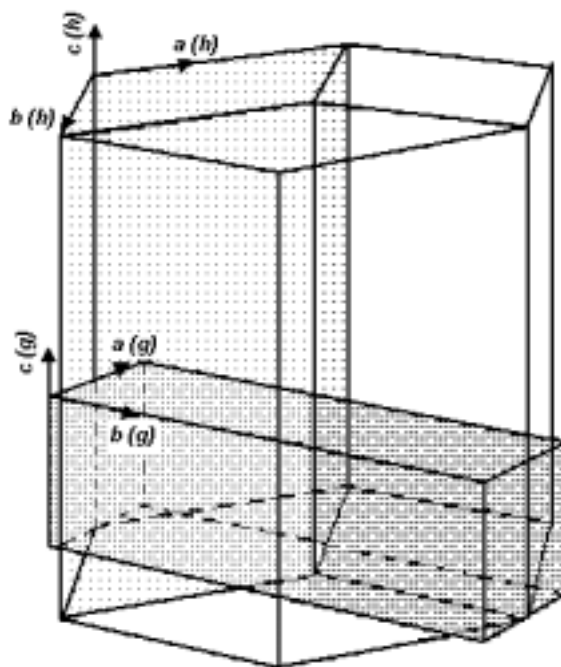


Figura 4.20. Relação entre os parâmetros de cela da goethita (g) e hematita (h).

Esta observação sugere que, inicialmente, o aumento da substituição isomórfica Fe-Me promove uma destabilização na estrutura da goethita, originando cristais em formas de estrelas e, conseqüentemente, ocasionando distorções entre os octaedros. Posteriormente, quando a substituição atinge seu limite máximo, há um colapso estrutural que resulta na formação de uma nova fase mineralógica. Sileo & Solís (2001) observaram ainda que, na substituição Fe-Cd, ocorre uma estabilização nos teores incorporados à goethita, em favor da substituição na hematita.

¹⁵ Blake et al (1966).

¹⁶ Szytula et al (1968).

CAPÍTULO 5 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X

5.1. Introdução

A luz síncrotron é radiação eletromagnética emitida por partículas relativísticas carregadas movendo-se numa órbita fechada, geralmente circular (Winick & Doniach 1980). A luz síncrotron por apresentar um espectro contínuo e de alta intensidade, desde o infravermelho até a região dos raios X, tornou-se uma poderosa ferramenta de caracterização, tanto para uso científico como tecnológico, em áreas como da ciência dos materiais, cristalografia, física das superfícies, química, geoquímica, biofísica e medicina (Henderson 1997).

Na década de 40, foram construídos muitos aceleradores circulares de elétrons de alta energia, voltados ao estudo de colisões entre partículas. A luz síncrotron foi primeiramente observada em 1947 num acelerador síncrotron de 70 MeV construído pela *General Electric*[®], daí o nome da radiação emitida. Naquela época a emissão desta radiação nos aceleradores era considerada prejudicial devido à perda de energia das partículas carregadas. Assim, a luz síncrotron, indesejável e parasita, não foi muito explorada até o início dos anos 70, quando aceleradores dedicados ao uso dessa radiação passaram a ser construídos (Sayers et al. 1970).

No Brasil, o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) entrou em operação aos usuários em 1997 e, atualmente, conta com diversas linhas de luz, utilizando as diferentes faixas do espectro:

- **TGM** (Espectroscopia de ultravioleta de vácuo), opera na faixa do ultravioleta (12 - 300 eV) sendo utilizada em pesquisas relacionadas com a física e/ou química de superfícies, espectroscopia molecular, estrutura eletrônica da matéria condensada e espectroscopia de massa aplicados aos processos de corrosão, fadiga e resistência de materiais;

- **SXS** (Espectroscopia de absorção de raios X moles) opera na faixa de raios X moles (790 - 4000 eV) aplicada ao estudo da estrutura eletrônica, magnética e geométrica dos metais de transição, terras raras, vidros e semicondutores através das técnicas de fotoabsorção e fotoemissão de elétrons;
- **XRF** (Fluorescência de raios X) opera na faixa de raios X (3 - 12 KeV) sendo destinada a análise da composição química multi-elementar ($Z > 14$), em níveis de traços e ultra-traços, em materiais provenientes das áreas do meio ambiente, ciências dos materiais, biológicas e geológicas, perfil de profundidade química de filmes finos e mapeamento químico a 20 μm de resolução espacial;
- **SAS** (Espalhamento de raios X a baixo ângulo) opera na faixa de raios X (6 - 12 KeV) sendo destinada a análises de materiais heterogêneos, caracterização de estruturas fractais, materiais microporosos, separação de microfases, compósitos nanocristalinos, géis e proteínas em solução;
- **XRD** (Difração de raios X) opera na faixa de raios X (2 - 12 KeV) sendo utilizada em estudos de tensões residuais e texturas, análise química de traços e mapeamento de composição química, estrutura de mono e policristais, multicamadas e camadas finas com direta aplicação na análise das propriedades de cristais semicondutores, assim como, na caracterização de metais e ligas avançadas;
- **CPr** (Cristalografia de proteínas) opera na faixa de raios X (6 - 12 KeV) sendo utilizada na análise de estruturas tridimensionais de moléculas biológicas complexas visando compreender o funcionamento de proteínas, no desenvolvimento de novos medicamentos contra doenças tropicais, além de pesquisas sobre melhoramentos genéticos;
- **XRL** (Litografia profunda de raios X) opera na faixa de raios X (1,5 - 20 KeV) sendo utilizada ao estudo litográfico profundo na microfabricação de materiais;
- **XAS** (Espectroscopia de absorção de raios X) opera na faixa de raios X duros (2,5 - 24 KeV) sendo destinada a estudos estruturais de materiais ordenados e desordenados (quase-cristais, sólidos e soluções), física e química do estado sólido, catalisadores e de suas variações estruturais, eletroquímica de superfícies, materiais magnéticos e dicroísmo circular magnético de raios X.

A espectroscopia de absorção de raios X tem se desenvolvido em função da utilização de fontes de radiação síncrotron. Trata-se de uma sonda de especificidade elementar que pode ser usada para determinar a estrutura local ao redor de dado íon, mesmo em baixa concentração (≥ 1000 ppm).

O espectro de absorção de um elemento pode ser dividido em duas regiões de energia, denominadas XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) e EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*). XANES compreende a região desde a borda de absorção até 50 eV. Nessa região, o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas, e, portanto, é rico em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor como, por exemplo, estado de oxidação e densidade de estados ocupados em que está inserido o átomo absorvedor. Nesse sentido, o espectro XANES é considerado uma impressão digital da estrutura tridimensional local (Behrens, 1992). O termo EXAFS refere-se a oscilações no coeficiente de absorção de raios X de energias acima de uma borda de absorção. A espectroscopia EXAFS fornece informações estruturais sobre as duas ou três primeiras camadas atômicas em torno do átomo central. É uma técnica complementar à difratometria de raios X, pois permite, devido a sua especificidade elementar, obter informações a respeito da estrutura local em torno de cátions que podem ocupar um único tipo de sítio cristalográfico (Brown et al. 1988).

Aplicações de absorção de raios X baseada na luz síncrotron em **geoquímica** começaram em 1978 (Brown et al. 1988). O aumento do número de instalações de laboratórios de luz síncrotron ao redor do mundo, assim como as elevações do tempo do feixe de luz, propiciaram rápido crescimento nesta área. Esta técnica vem sendo utilizada, por exemplo, na caracterização da incorporação de Cu e Ni em óxidos supérgenos de manganês (asbolana e litioforita) (Manceau et al. 1987), estados de oxidação e tipos de ligação do ferro em caolinitas (Bonnin et al. 1985), segregação de Fe-Ni em esmectitas (Decarreau et al. 1987), caracterização da coprecipitação e absorção de arsenatos em ferrihidrita (Waychunas et al. 1993), absorção de cobre em crisocola (McKeown 1994), especiação de arsênio em rejeitos de minério (Foster et al. 1998) e cristaloquímica de elementos traço em goethita sintética e natural (Manceau et al. 2000) entre outros.

5.2. Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)¹⁷

A energia de um fóton de raios X é da ordem de grandeza de energia da ligação de um elétron da camada profunda de um átomo. O espectro da absorção de fótons pela matéria é obtido variando-se a energia de fóton incidente, e os fotoelétrons lançados possuem uma energia cinética (E_c) dada pela diferença entre a energia dos fótons ($h\nu$) e a energia de ligação do elétron dentro do átomo (E_o):

$$E_c = h\nu - E_o \quad (5.1)$$

onde h corresponde à constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$)

O livre caminho médio dos elétrons é função de sua energia cinética, uma vez que, um fotoelétron que apresenta baixa energia cinética possui elevado livre caminho médio em relação ao de um de elevada energia cinética. A diferença entre XANES e EXAFS está na energia cinética do fotoelétron nestes dois domínios da expressão da função de onda eletrônica, associado ao fotoelétron. À baixa energia (XANES), o espalhamento atômico ocorre em todas as direções sobre várias camadas de vizinhos e as oscilações eletrônicas contêm um termo de espalhamento múltiplo. Por outro lado, no domínio de EXAFS, o livre caminho médio dos elétrons é limitado, segundo um espalhamento simples e provável.

É difícil determinar, precisamente, a energia do fotoelétron que corresponde à transição do regime de espalhamento múltiplo daquele de espalhamento simples. Segundo Bianconi (1988), a aproximação de espalhamento simples não é mais válida quando o comprimento de onda associado ao fotoelétron é maior que a distância interatômica, isto é, para um vetor de onda k menor que k_c . A Figura 5.1 indica o estado final correspondente as diferentes formas de interação do fotoelétron com a matéria, em função da energia, e distingue as regiões de XANES e EXAFS.

¹⁷ Teo (1985)

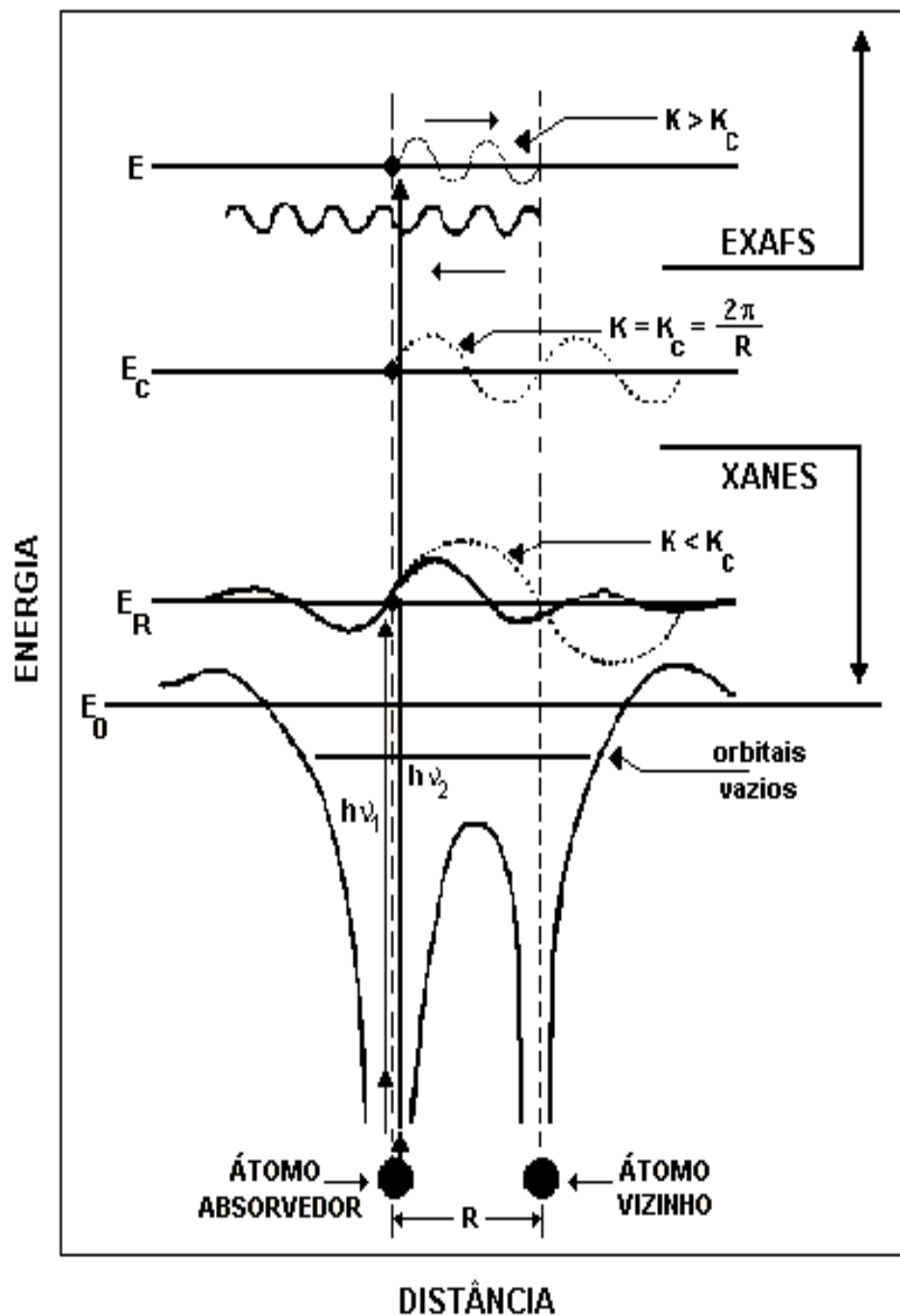


Figura 5.1. Representação esquemática das funções de onda, associadas ao estado final de excitação de nível profundo, para uma molécula diatômica. A curva pontilhada corresponde à função de onda associada ao fotoelétrón (Bianconi 1988).

5.2.1 Princípio da absorção de raios X

O processo básico de XAS consiste na excitação de elétrons localizados nas camadas eletrônicas próximas do núcleo (níveis $1s$ e $2p$) através da absorção de raios X. Na experiência de absorção de raios X, a absorbância de uma amostra, expressa como o coeficiente de absorção μ , é medida em função da energia dos fótons incidentes.

Transições eletrônicas causadas pela absorção de energias menores que a energia de ligação E_o só ocorrerão quando o átomo absorvedor possuir orbitais vazios. Essa faixa de energias caracteriza a região de baixa absorção, denominada pré-borda. Um aumento abrupto da absorção, denominado borda de absorção¹⁸, é observado quando a energia absorvida é suficiente para arrancar elétrons do átomo absorvedor produzindo oscilações no coeficiente de absorção de raios X, além da borda de absorção (Fig. 5.2a). Consideremos o espectro de absorção de um átomo isolado (Fig. 5.2b) e de uma molécula diatômica **AB** (Fig. 5.2c). Em ambos os casos, **A** é o átomo central ou absorvedor, e seus níveis eletrônicos são apresentados, esquematicamente, na Figura 5.2b. Pela absorção de energias maiores que E_o , ocorrem transições para estados do contínuo, não localizados nos átomos absorvedores, e o excesso de energia é transferido ao fotoelétron na forma de energia cinética, E_c . Se o átomo absorvedor não possuir nenhum vizinho suficientemente próximo, o espectro de absorção terá um aumento abrupto na borda de absorção (salto) e, depois desta, uma queda suave (Fig. 5.2b). As modulações no coeficiente de absorção, μ , aparecem ao considerarmos uma molécula diatômica. O fotoelétron emitido por **A** é suficientemente rápido, podendo ser tratado como um elétron livre, e sua função de onda, para o nível s , possui simetria esférica. Ao atingir o potencial do átomo **B**, a onda é espalhada em todas as direções com uma amplitude que depende da direção e da energia cinética do elétron. A onda retroespalhada retorna ao absorvedor **A** com uma diferença de fase total, dada pelo caminho óptico percorrido (ida e volta) até **B** e, também, por atravessar duas vezes o potencial do átomo central **A** (Fig. 5.2c).

¹⁸ Borda K corresponde à retirada de um elétron do nível $1s$.

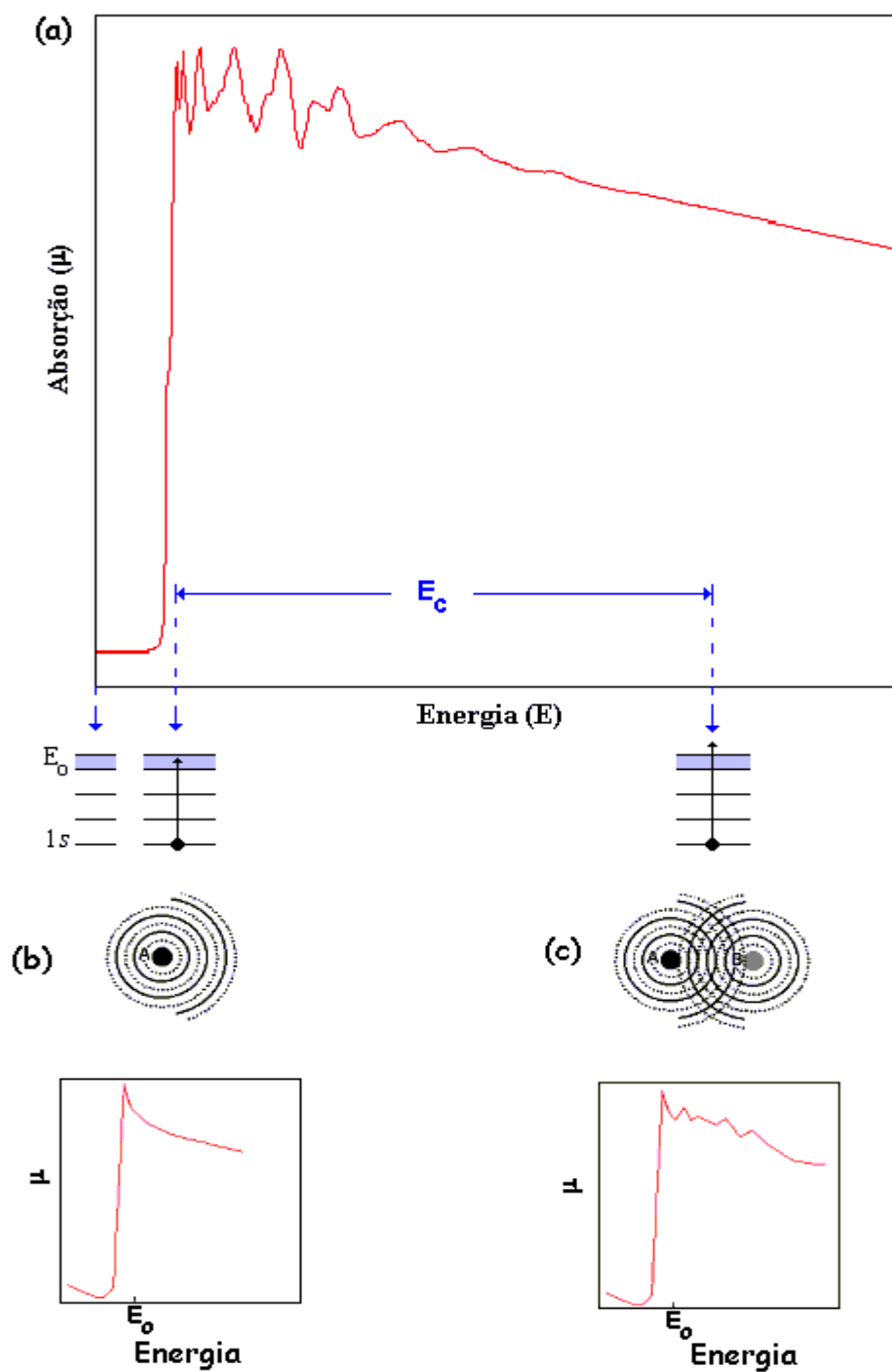


Figura 5.2. Representação esquemática (a) do espectro de EXAFS, à temperatura ambiente, e transições eletrônicas correspondentes às características básicas do espectro; (b) espectro de absorção de um átomo isolado e (c) espectro de absorção de uma molécula diatômica **AB**.

5.2.2 O domínio de baixas energias cinéticas dos fotoelétrons (XANES)

XANES compreende a região de energia desde a borda de absorção até 50 eV e, nesta região, o livre caminho médio do fotoelétron é longo o suficiente para que possam ocorrer múltiplos espalhamentos antes que ele retorne ao átomo central. O espectro XANES, que envolve processos físicos como espalhamentos múltiplos e transições eletrônicas para níveis desocupados, próximos ao nível de Fermi, pode fornecer uma identificação imediata da simetria local em torno do átomo absorvedor através da comparação direta com espectros de referência (padrões de simetria conhecidos). A descrição em termos de densidade de estados está baseada em cálculos de estrutura de bandas e se aplica a materiais que apresentam uma ordem à longa distância. A análise de XANES é feita através do arranjo geométrico dos átomos de forma que os espectros de metais de transição, que possuem uma mesma configuração eletrônica, são similares e, desta forma, a borda de absorção evidenciará seu estado de oxidação.

5.2.3 O domínio de elevadas energias cinéticas dos fotoelétrons (EXAFS)

A região de EXAFS em um espectro de absorção corresponde a uma energia de 50 a 1000 eV após a borda de absorção. A espectroscopia do EXAFS refere-se as medidas do coeficiente da absorção (μ) do raio X em função da energia (E) do fóton após a borda de absorção (Fig. 5.3). Em um experimento de transmissão, o coeficiente de absorção (μ) ou μX (X corresponde a espessura da amostra) é dado por:

$$\mu(E)X = \ln I_0 / I \quad (5.2)$$

onde I_0 e I correspondem, respectivamente, as intensidades de luz incidente e transmitida.

As determinações estruturais por EXAFS dependem da viabilidade do tratamento dos dados, transformando-os em ondas individuais, que correspondam aos tipos de diferentes átomos ao redor do átomo absorvedor. Isto pode ser feito através do ajuste da curva ou utilizando-se a técnica da transformada de Fourier. Esta técnica fornece um perfil de espalhamento do fotoelétron, como uma função da distância radial entre o absorvedor e seu vizinho, relacionando as posições dos picos com a distância e, também, com o número e tipos de átomos vizinhos.

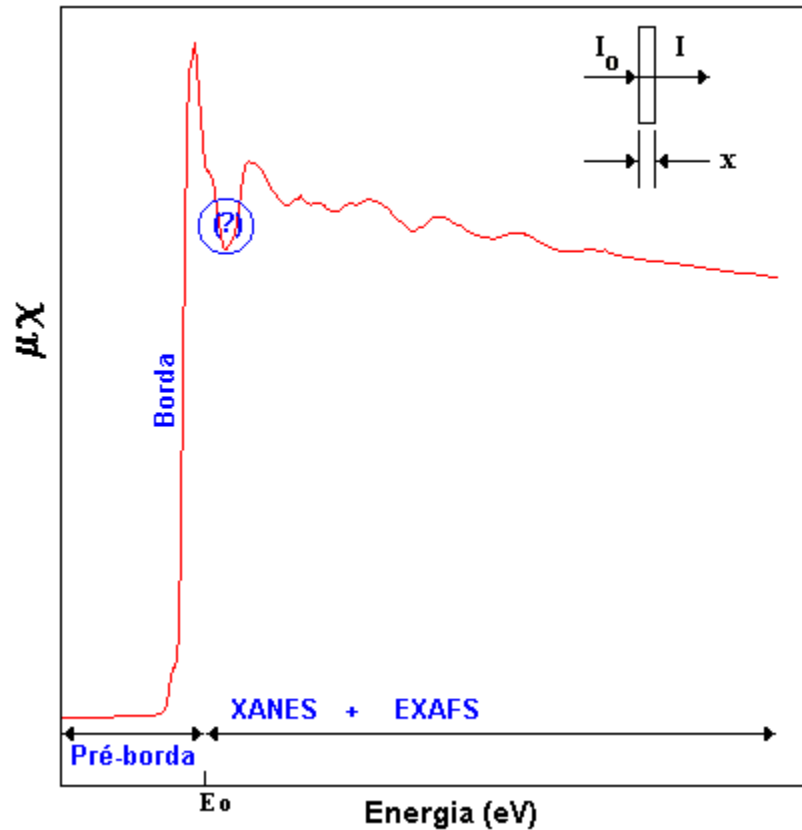


Figura 5.3. Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X, adquirido no modo transmissão.

5.2.4 Formulação matemática de EXAFS

EXAFS é o estado final do efeito da interferência envolvendo o espalhamento do fotoelétron nos átomos vizinhos. Por exemplo, para um gás monoatômico sem átomos vizinhos, o fotoelétron expulso pela absorção do fóton do raio X se propagará como uma onda esférica com comprimento da onda de $\lambda = 2\pi/k$, expressa por:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0)} \quad (5.3)$$

onde, k é o vetor de onda do fotoelétron, E corresponde a energia do fóton incidente e E_0 a energia da borda de absorção em particular. Na presença de átomos vizinhos, o fotoelétron pode ser retroespalhado pelo átomo vizinho e, desta forma, haverá a produção de uma oscilação eletromagnética, que pode interferir construtiva ou destrutivamente com a oscilação de saída, tendo como resultado um comportamento oscilatório da proporção de absorção. A amplitude e freqüência desta modulação senoidal dependem do tipo e das ligações existentes com os átomos vizinhos, assim como, de sua distância em relação ao átomo absorvedor.

Esta aproximação simplificada na formulação para EXAFS é feita com base na teoria do *espalhamento único* (Stern 1974; Aslhey & Doniach 1975). Para energias razoavelmente altas (60 eV) e desordens estáticas e térmicas moderadas, a modulação da proporção da absorção no EXAFS, normalizada para a absorção de *background* (μ_0) é dada por:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (5.4)$$

Para relacionar $\chi(E)$ com parâmetros estruturais, é necessário converter a energia E em um vetor de onda k do fotoelétron (Eq. 5.3). Esta transformação de $\chi(E)$ no espaço E resulta em $\chi(k)$ no espaço k :

$$\chi(k) = \sum_j N_j S_i(k) F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda(k)} \frac{\sin[2kr_j + \phi_j(k)]}{kr_j^2} \quad (5.5)$$

onde, $F_j(k)$ é a amplitude da retroespalhamento de cada um dos átomos vizinhos N_j com fator Debye-Waller¹⁹ (σ_j) a uma distância de r_j . O termo $\phi_j(k)$ indica o deslocamento total de fase do fotoelétron; $e^{-2r_j/\lambda(k)}$ representa as perdas inelásticas ocorridas durante o processo de espalhamento, tanto pelos átomos vizinhos como pela média entre eles; λ representa o livre caminho médio do elétron e $S_i(k)$ é o fator da redução da amplitude.

¹⁹ Para vibração térmica assume-se que haja uma vibração harmônica e, para a desordem estática, que o par atômico tenha uma distribuição gaussiana.

Cada onda EXAFS é determinada pela amplitude do retroespalhamento $[N_j F_j(k)]$, modificada pelos fatores de redução $S_j(k)$, $e^{-2\sigma_j^2 k^2}$, $e^{-2r_j/\lambda(k)}$, pela dependência da distância $1/kr_j^2$ e, também, pela oscilação senoidal que é função das distâncias interatômicas ($2kr_j$) e do deslocamento de fase $[\phi_j(k)]$.

A função de amplitude $F_b(k)$, depende somente do tipo de átomo absorvedor enquanto a função para fase contém contribuições do absorvedor e do retroespalhador, como indicado a seguir:

$$\phi_{ab}^l(k) = \phi_a^l(k) + \phi_b^{l(k)} - l\pi \quad (5.6)$$

onde $l=1$ para bordas K e L_I e $l=2$ ou 0 para as bordas $L_{II,III}$. Nesta equação, $\phi_a=2\delta'_I$ é o deslocamento de fase l do absorvedor e $\phi_b=0$ é a fase da amplitude do retroespalhamento (Aslhey & Doniach 1975). Qualitativamente, a origem física desta dependência, é que o elétron experimenta duas vezes um deslocamento de fase do átomo central, ida e volta, mas experimenta a fase do átomo vizinho uma única vez propagando-se do absorvedor ao átomo vizinho e de volta ao absorvedor²⁰.

5.3. Tratamento e análise de dados de XAS

Na aquisição de dados, durante uma experiência de absorção de raios X, mede-se a absorbância da amostra, expressa como coeficiente de absorção, em função da energia dos fótons incidentes. Em uma experiência em modo transmissão, as variáveis fornecidas são a energia (E) do fóton além da borda de absorção, I_0 e I que correspondem, respectivamente, as intensidades de luz incidente e transmitida e o coeficiente de absorção (μ) ou μX (X corresponde a espessura da amostra). O espectro experimental é dado pela Equação 5.2.

As etapas do tratamento de dados (borda k do Cu), efetuadas com o programa computacional WinXas 97[®] (Ressler 1997), são exemplificadas a seguir para as amostras de goethita sintética contendo o menor (S-I-1) e maior (S-I-8) teor de cobre incorporado.

²⁰ Os subscritos a e b na Eq. 5.5 correspondem aos i e j da Eq. 5.6.

5.3.1 XANES

O espectro de XANES das amostras é comparado, diretamente com espectros de referência. Para o caso das amostras de goethita sintética contendo cobre (Fig. 5.4), optou-se pela utilização de uma folha de cobre metálico, para calibração de energia, CuO e Cu(OH)₂ (materiais de referência), para análise da simetria local em torno do átomo de cobre.

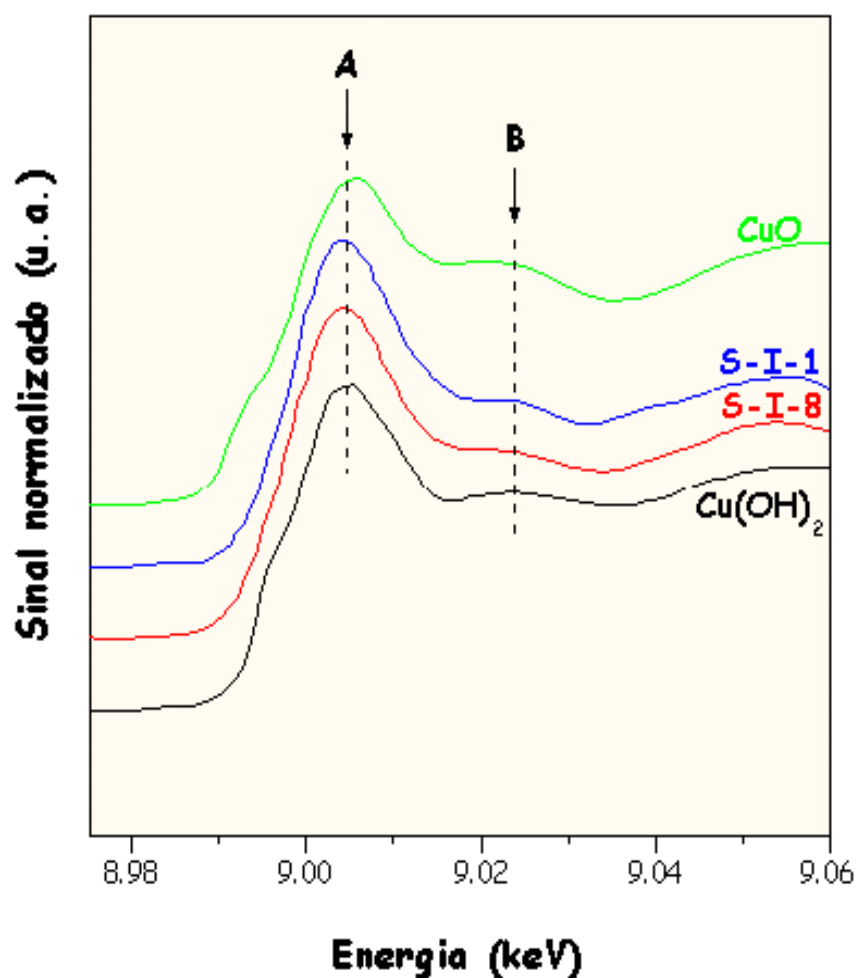


Figura 5.4. Espectro de XANES das amostras de goethita sintética contendo, respectivamente, o menor (S-I-1) e maior (S-I-8) teor cobre incorporado comparadas com os compostos de referência CuO e Cu(OH)₂.

Os espectros de XANES das amostras de goethita contendo cobre são essencialmente idênticos. Suas principais características são a posição da extremidade ascendente e, também, a posição e intensidade dos picos (**A** e **B**) que aparecem também nos compostos de referência CuO e Cu(OH)₂. O pico **A** indica uma geometria idêntica e valência formal, ou seja, os íons cobre encontram-se em estado bivalente e coordenação octaédrica. O segundo pico (**B**) está relacionado, principalmente, ao espalhamento múltiplo dos átomos de oxigênio sobre seus vizinhos mais próximos. Entre as amostras de goethita, não há qualquer diferença quanto à posição e/ou intensidade do pico **B**, sugerindo que estas apresentam o mesmo arranjo nos poliedros de coordenação. Por outro lado, quando essas amostras são comparadas aos compostos de referência, observa-se que na posição de **B** para o CuO está a mais baixa energia em relação às amostras de goethita e Cu(OH)₂. Além disso, a ressonância de **B** é mais larga e menos intensa para as amostras de goethita do que para os compostos de referência. Desta forma, espera-se para goethita, em relação aos compostos de referência, um diferente encadeamento poliédrico e, também, uma estrutura menos ordenada.

5.3.2 Extração do sinal de EXAFS²¹

A primeira etapa do tratamento de dados de EXAFS corresponde à correção no *background* e posterior normalização dos dados. O método habitual consiste em ajustar, utilizando-se um polinômio de grau variável, uma curva de oscilações que represente a curva experimental (Fig 5.5a e b) e, a seguir, efetuar a normalização (Fig. 5.6).

²¹ No intuito de simplificar a exposição das etapas envolvidas na análise do sinal de EXAFS, optamos apenas pela utilização da amostra que contém maior teor de cobre incorporado (S-I-8).

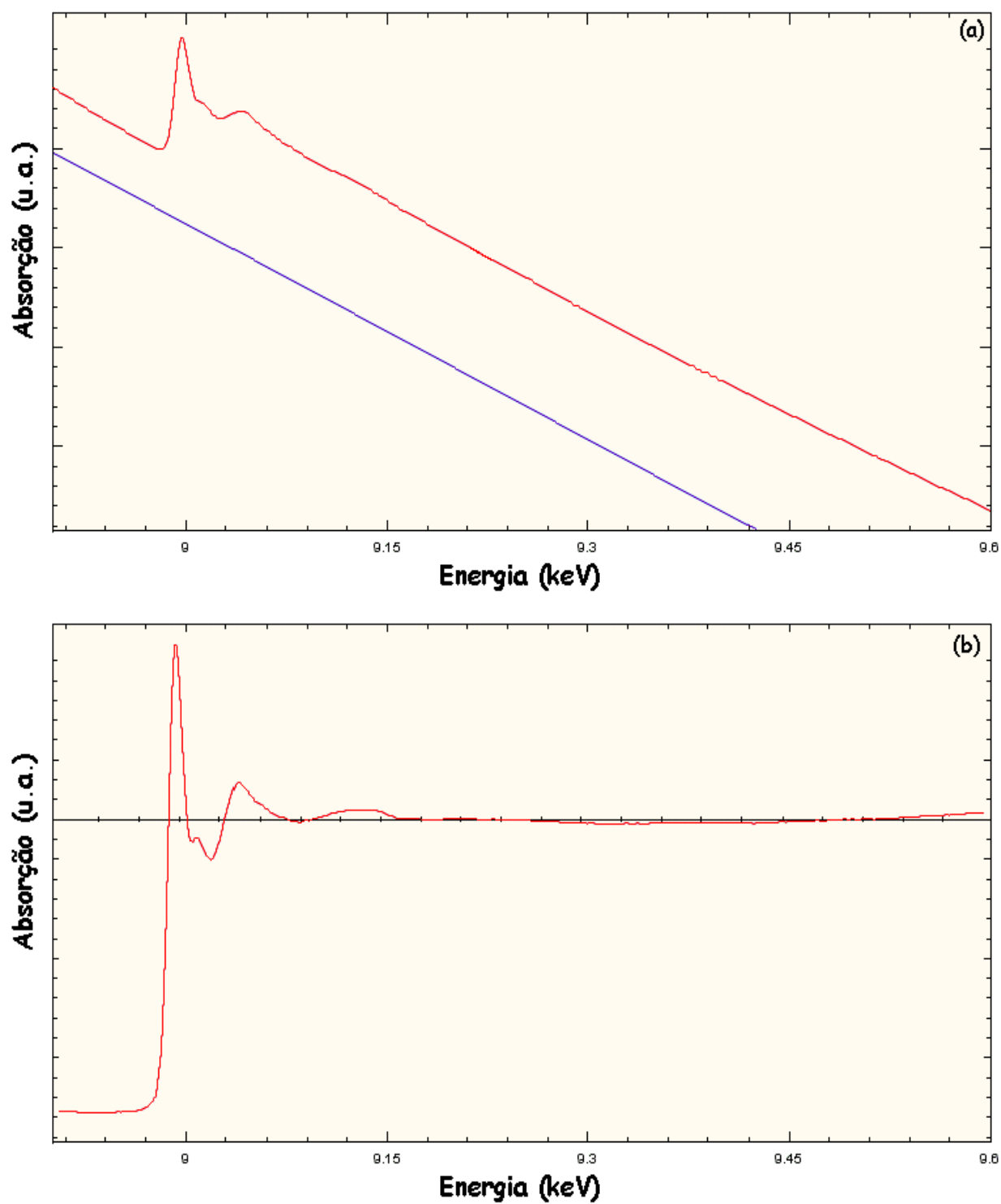


Figura 5.5. Etapas iniciais do tratamento de dados (a) ajuste polinomial para correção do background (linha azul) e (b) sinal de EXAFS corrigido.

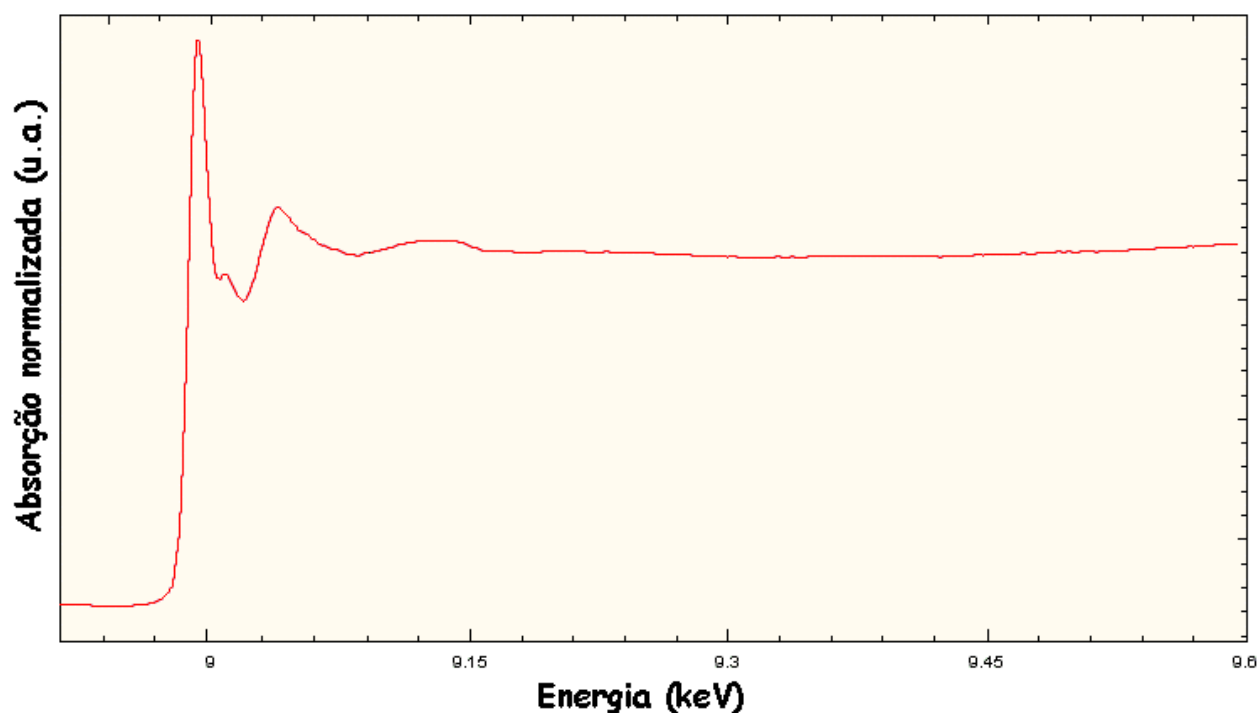


Figura 5.6. Sinal de EXAFS normalizado após correção do background.

5.3.3 Conversão de energia em número de ondas

Para extrair as informações estruturais, o coeficiente de absorção deve ser expresso em função do vetor de onda k dos fotoelétrons. O valor da energia da borda de absorção (Fig. 5.7a) que, geralmente, corresponde à inflexão na subida da curva de absorção e é determinado a partir de cálculos da primeira e segunda derivada no ponto E_0 , posteriormente esta energia é transformada para um vetor de onda (Fig. 5.7b). A seguir, como $\chi(k)$ é uma função decrescente no espaço k , é necessário multiplicar $\chi(k)$ por k^n ($n=1,2$ e 3) para compensar o declínio da amplitude em elevados valores de k e, portanto, realçar a contribuição das oscilações de EXAFS²² (Fig. 5.8).

²² A extração do sinal de EXAFS foi realizada utilizando-se a função cubic spline de grau 7 e k^2 (3,0-10,5 Å⁻¹).

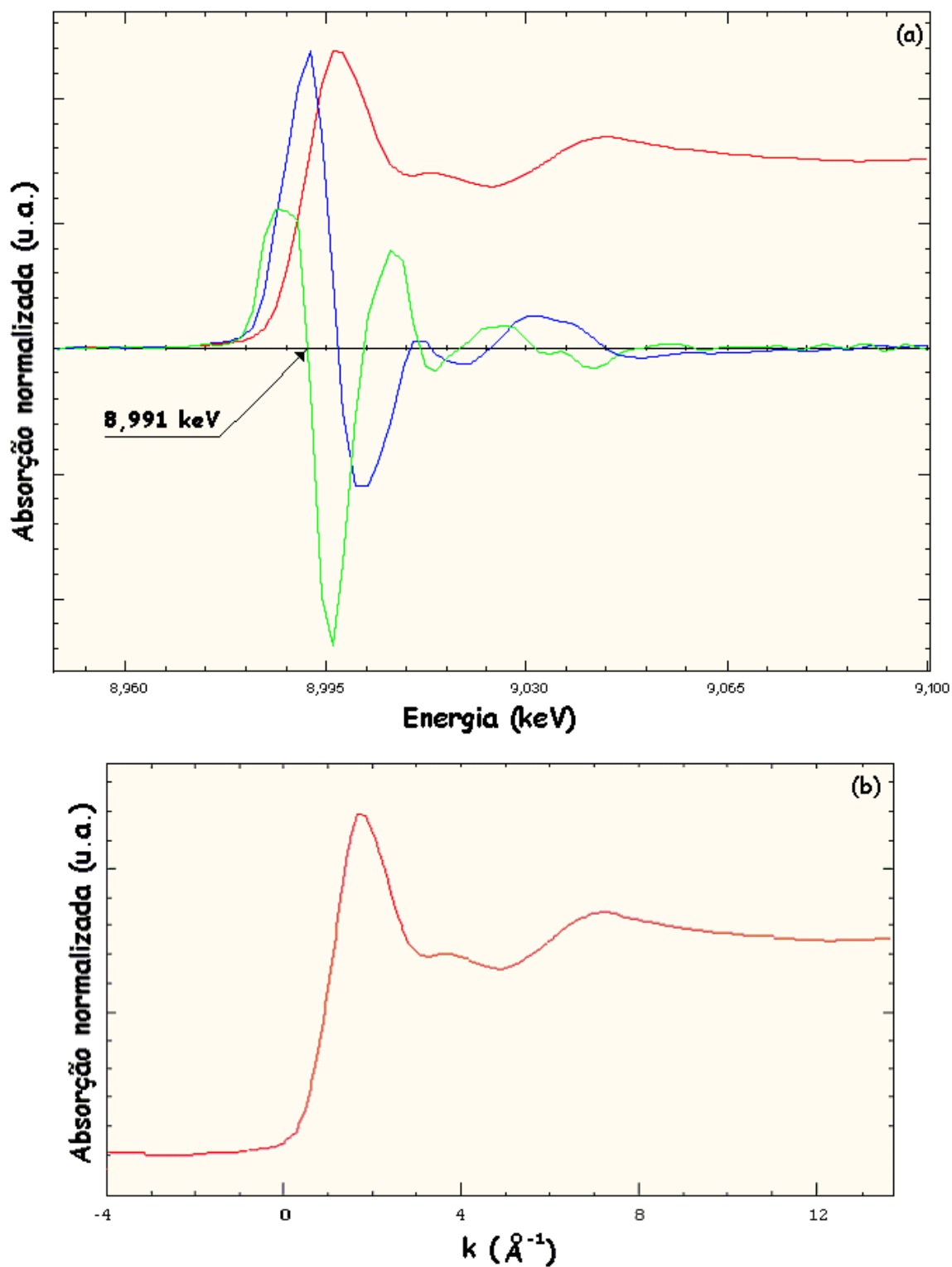


Figura 5.7. (a) Determinação da energia da borda de absorção (8,991 keV) a partir de cálculos da primeira e segunda derivada no ponto (linhas verde e azul) e (b) posterior conversão do coeficiente de absorção em vetor de onda.

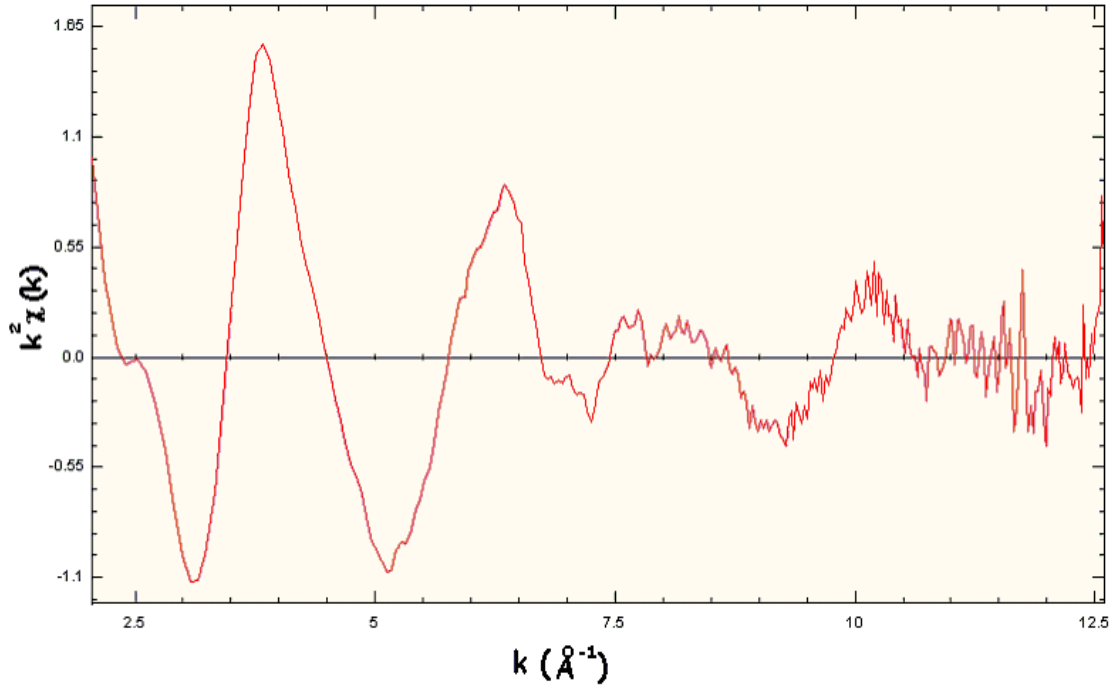


Figura 5.8. Transformação das oscilações de EXAFS $\chi(k)$ em função de k^2 .

5.3.4 Determinação da função de distribuição radial – $F(r)$ ou RDF

O sinal de EXAFS extraído corresponde à soma das contribuições de diferentes camadas atômicas. A separação do sinal proveniente de cada camada é feita através da transformada de Fourier para $k^n \chi(k)$. A transformada de Fourier fornece uma representação da distribuição dos átomos em função das distâncias r , sendo expressa por:

$$f(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(k) \chi(k) k^n e^{-2ikr} dk \quad (5.7)$$

A transformada de Fourier é definida para o intervalo $-\infty$ a $+\infty$ e, desta forma, para selecionar um domínio em k , faz-se necessária a utilização de uma “janela” $W(k)$, dada por:

$$W(k) = \frac{1}{2} \left[1 - \cos \left(2\pi \frac{k - k_{\min}}{k_{\max} - k_{\min}} \right) \right] \quad (5.8)$$

Na transformada de Fourier, cada pico está centrado em uma distância r_i correspondente à i -ésima esfera de coordenação (Fig. 5.9) e sua amplitude é proporcional ao número de átomos nessa esfera²³. A primeira esfera de coordenação indica as distâncias para as ligações metal-oxigênio (Me-O) e, a segunda, para metal-metal (Me-Me).

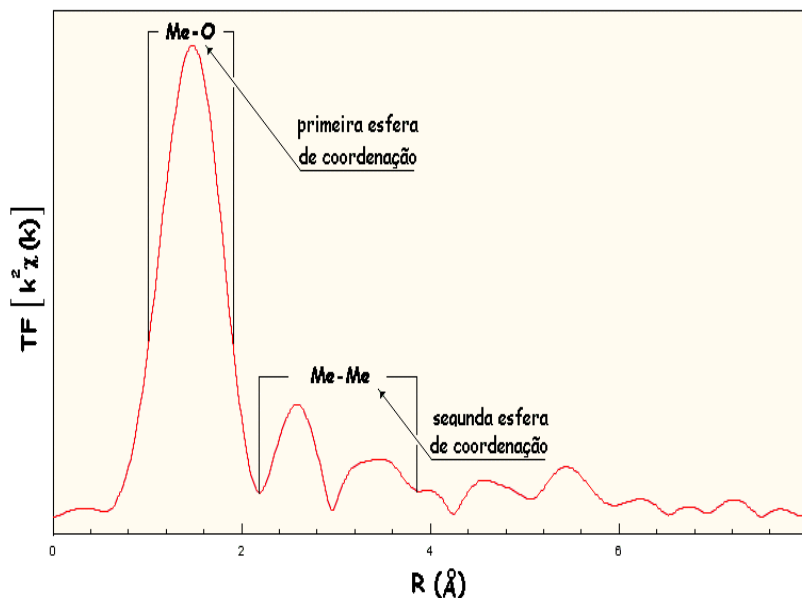


Figura 5.9. Transformada de Fourier da amostra de goethita sintética (S-I-8) contendo cobre onde, Me-O corresponde à ligação metal-oxigênio e Me-Me a metal-metal.

5.3.5 Determinação dos dados estruturais

O princípio consiste em determinar os valores dos parâmetros contidos na fórmula $\chi(k)$ de maneira que a função calculada coincida com a função simulada²⁴ proveniente dos dados experimentais $k^n\chi'(k)$. Desta forma, a função $\chi(k)$ pode ser escrita como:

$$\chi(k) = A(k) \sin P(k) \quad (5.9)$$

²³ Para a transformada de Fourier utilizou-se: função Bessel de grau 4 para um intervalo de 1,1-2,1 Å (primeira esfera de coordenação) e 2,3-3,8 Å (segunda esfera de coordenação).

²⁴ A simulação ou filtragem permite que se isole o sinal de EXAFS proveniente de apenas uma esfera de coordenação e, desta forma, o sinal extraído representa uma contribuição isolada, em relação ao sinal total.

onde, $A(k)$ e $P(k)$ correspondem, respectivamente, as funções para amplitude e fase e ambas contêm os termos eletrônicos: $f_i(k)$ - amplitude de retroespalhamento do átomo i ; $\phi(k)$ - deslocamento de fase do átomo vizinho e $\delta(k)$ - deslocamento de fase do átomo central, e estruturais: N_i - número de átomos do tipo i situados a uma distância r_i e σ_i - fator de Debye-Waller.

O programa computacional de otimização (WinXas) permite a utilização das funções teóricas ou experimentais e os ajustes das curvas (Fig. 5.10) são efetuados com base no método de mínimos quadrados. Esta técnica permite recuperar o ambiente próximo de um átomo com uma precisão de 0,01Å, em relação às distâncias dos vizinhos mais próximos, e de 20% para o número de coordenação (Ressler 1997).

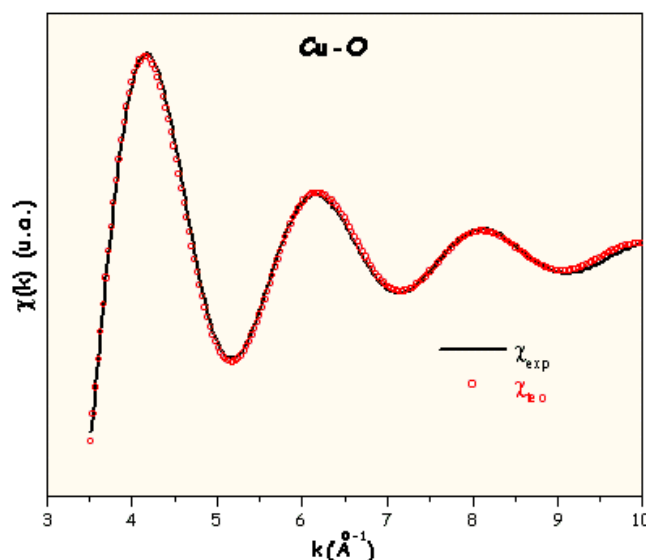


Figura 5.10. Simulação do $\chi(k)$ da primeira esfera de coordenação (metal-oxigênio) para amostra de goethita sintética (S-I-8) contendo cobre.

5.4. Resultados obtidos e discussões

Os dados de EXAFS da amostra de goethita sintética pura (S-F-1) foram obtidos na borda K do Fe, enquanto para a natural²⁵ usou-se apenas a borda K do Cu. Para as amostras sintéticas de goethita contendo cobre as determinações foram realizadas nas bordas K do Fe e do Cu.

²⁵ Amostra de chapéu de ferro procedente do depósito de O'Toole (Fortaleza de Minas - MG) cujo teor Cu/(Cu+Fe) corresponde a 2,39 mol % (Imbernon 1998).

Os espectros de EXAFS (Fig. 5.11), obtidos à temperatura ambiente, das amostras de goethita natural (T00PM57) e sintéticas contendo cobre (S-I-1 e S-I-8), comparados ao espectro do material de referência (CuO), indicam que não existem diferenças significativas entre as amostras sintéticas e a natural e, ainda, a semelhança entre os espectros mostra que a incorporação de Cu^{2+} na goethita é similar tanto para amostra natural como para as sintéticas.

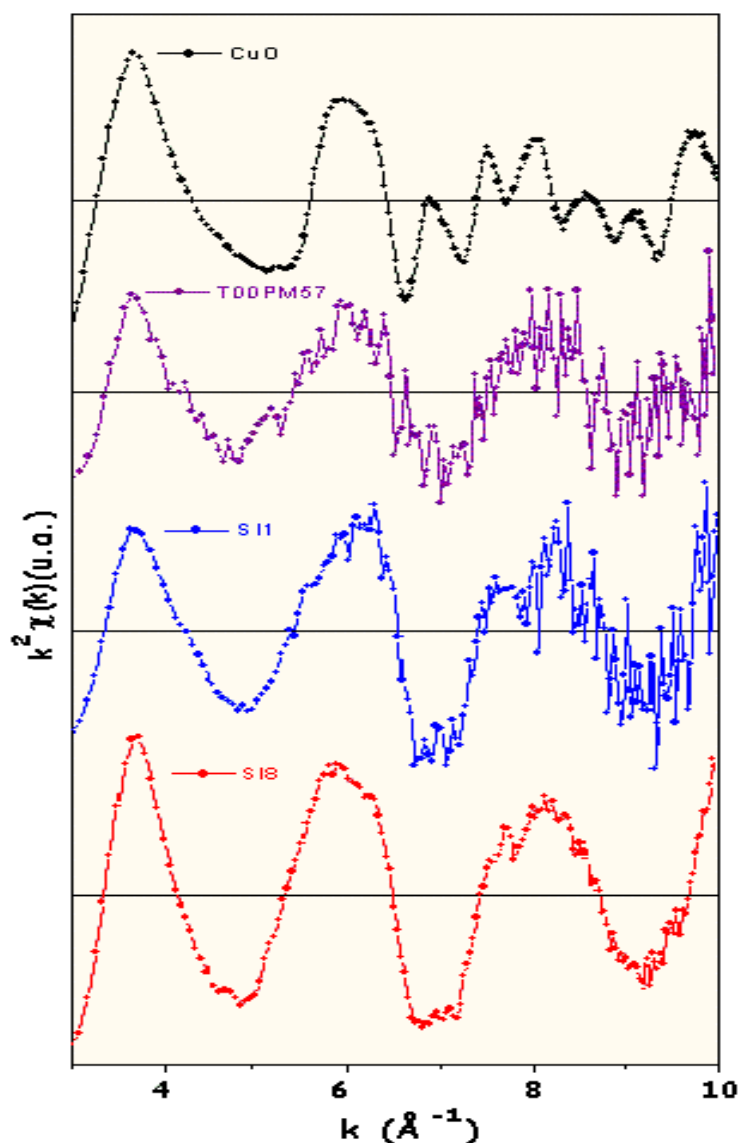


Figura 5.11. Espectro de EXAFS na borda K do Cu das amostras de goethita natural e sintética contendo cobre comparadas ao material de referência.

As distâncias interatômicas (R) e o número de coordenação (NC) foram determinados utilizando-se dados teóricos para extração de fase e amplitude calculadas com FEFF 7.02 code (Rehr et al. 1991) tanto para os dados obtidos nas bordas K do Fe quanto do Cu. O termo de Debye-Waller (σ) foi mantido constante no desdobramento da esfera Fe-Fe, tanto para reduzir os graus de liberdade durante o procedimento como para facilitar o ajuste das curvas. O número total de parâmetros variáveis foram iguais a 8 em todas as amostras: três para as distâncias (R), três para o número de coordenação (NC), um para Debye-Waller (σ) e um para variação de energia (ΔE). O tratamento dos dados de EXAFS das amostras foi realizado conforme descrito na seção 5.3. Os módulos da função de distribuição radial do sinal de EXAFS, para as bordas K do Fe e do Cu para todas as amostras, são apresentados na Figura 5.12.

Para borda K do Fe na goethita, o pico **Me-O/Fe-O** (Fig. 5.12a e c) corresponde à contribuição de três átomos de oxigênio (1,95 Å) e três hidroxilas (2,09 Å) (Szytula et al. 1968) e, por repulsão eletrostática, ocorre um desdobramento nesta primeira esfera de coordenação de forma que, a distância na ligação Fe-OH (Fe-O2) é maior do que para Fe-O (Fe-O1). As amostras de goethita natural (T00PM57) e sintéticas contendo cobre, em relação à amostra sintética pura (S-F-1), apresentam a mesma posição para o pico **Me-O/Fe-O** (Fig. 5.12a e c) indicando que as distâncias Me-(O,OH) são semelhantes. Suas intensidades, significativamente diferentes, são atribuídas à distorção Jahn-Teller existente no octaedro de cobre, gerando quatro distâncias a 1,95 Å (Cu-O1 - plano equatorial) e duas a 2,78 Å (Cu-O2 - plano axial) (Åsbrink & Norrby 1970). Os dois átomos de oxigênio axiais não são detectáveis por EXAFS e, por esta razão, geralmente, sua somatória é 4 ao invés de 6 (Charnock et al. 1995; Cheah et al. 1998; Farquhar et al. 1996 e 1997; Mckeown 1994; Mosser et al. 1990; Parkman et al. 1999; Weesner & Bleam, 1997). As diferenças observadas nas amplitudes, na borda K do Fe, das amostras sintéticas de goethita (Fig. 5.12c), mostram que o sítio do Fe está mais ordenado na goethita pura do que nas amostras contendo cobre.

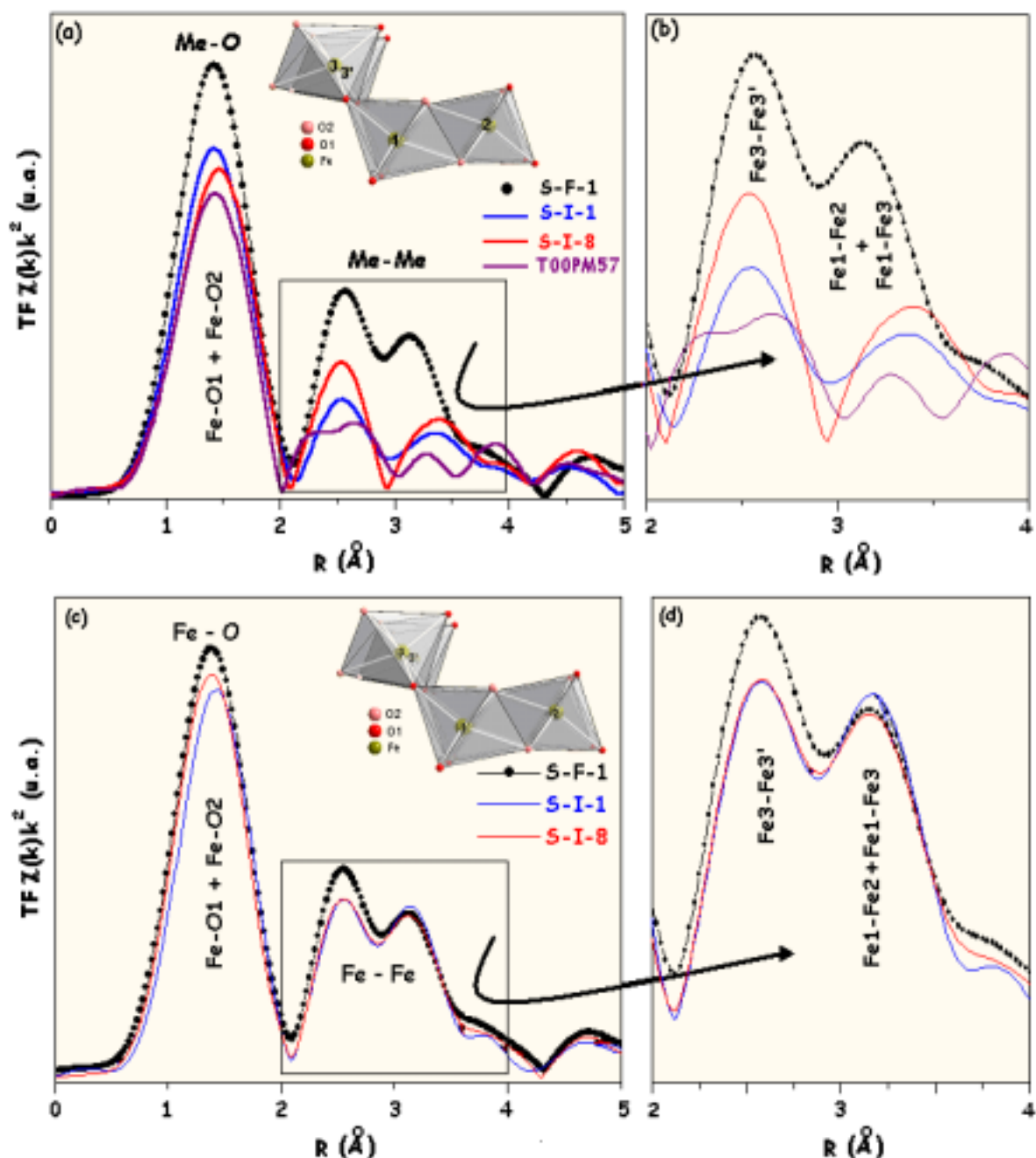


Figura 5.12. (a) Módulo da transformada de Fourier das amostras de goethita sintéticas contendo cobre (S-I-1 e S-I-8) e natural (T00PM57) na borda do cobre comparado à amostra sintética de goethita pura (S-F-1) na borda do ferro e (b) detalhe para segunda esfera de coordenação correspondente as contribuições metal-metal; (c) módulo da transformada de Fourier das amostras sintéticas de goethita pura (S-F-1) e contendo cobre (S-I-1 e S-I-8) na borda K do Fe e (d) detalhe para segunda esfera de coordenação.

Os desdobramentos do pico **Me-Me** (Fig. 5.12) correspondem às contribuições de quatro átomos de Fe unidos por arestas (dois átomos na direção [001] $Fe1 = 3,01 \text{ \AA}$ e dois nas direções [035] e $[03\bar{5}]$ $Fe2 = 3,28 \text{ \AA}$) e quatro octaedros unidos pelos vértices em cadeias adjacentes ($Fe3 = 3,46 \text{ \AA}$) (Manceau & Combes, 1988; Manceau & Drits, 1993). A amostra de goethita natural, em relação à amostra sintética pura, apresenta um desdobramento do pico **Me-Me** ($Fe3-Fe3'$ ao longo do *eixo-b*) e similaridade nas distâncias $Fe1-Fe2$ (*eixo-a*) e $Fe1-Fe3$ (*eixo-c*) (Fig. 5.12b). Estas observações sugerem que o ambiente estrutural no qual os átomos de cobre estão inseridos na amostra natural não é o mesmo que o ferro na amostra pura. As diferenças observadas nas amplitudes do pico **Me-Me** (Fig. 5.12b e d), indicam que o sítio do Fe, em todas as amostras, está mais ordenado que o do Cu em todas as direções cristalográficas. As amostras de goethita contendo cobre apresentam distâncias Cu-Cu, nos eixos $\underline{a}$ e $\underline{c}$, maiores que as distâncias Fe-Fe na amostra de goethita pura (Fig. 5.12b) indicando uma deformação no sítio ao qual o cobre está inserido.

Os resultados da análise quantitativa dos melhores ajustes do sinal de EXAFS para as amostras de goethita natural (Fig. 5.13) e sintéticas (Fig. 5.14 a 5.17) encontram-se sumarizados na Tabela 5.1.

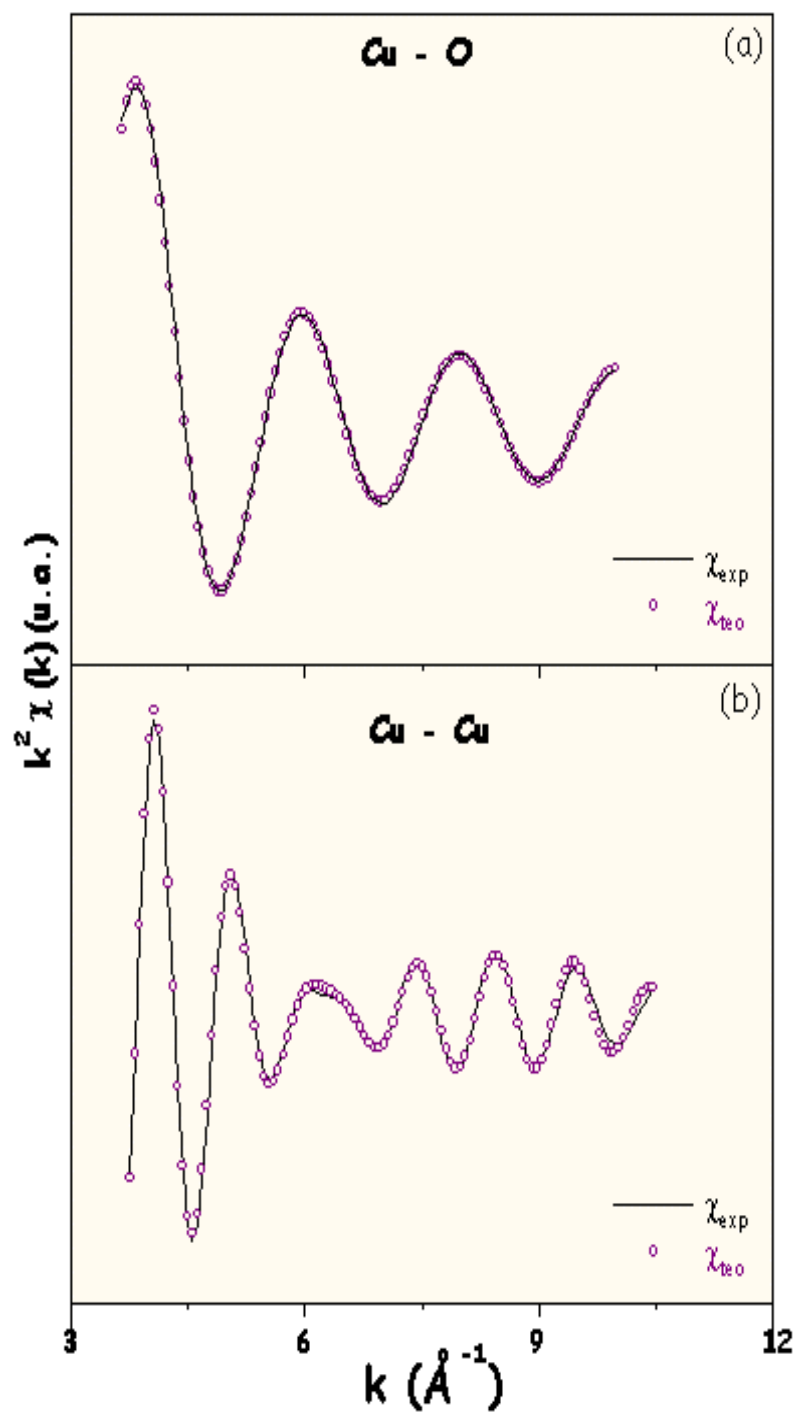


Figura 5.13. Simulação do $\chi(k)$, borda K do Cu, para a amostra de goethita natural T00PM57 para (a) primeira e (b) segunda esferas de coordenação.

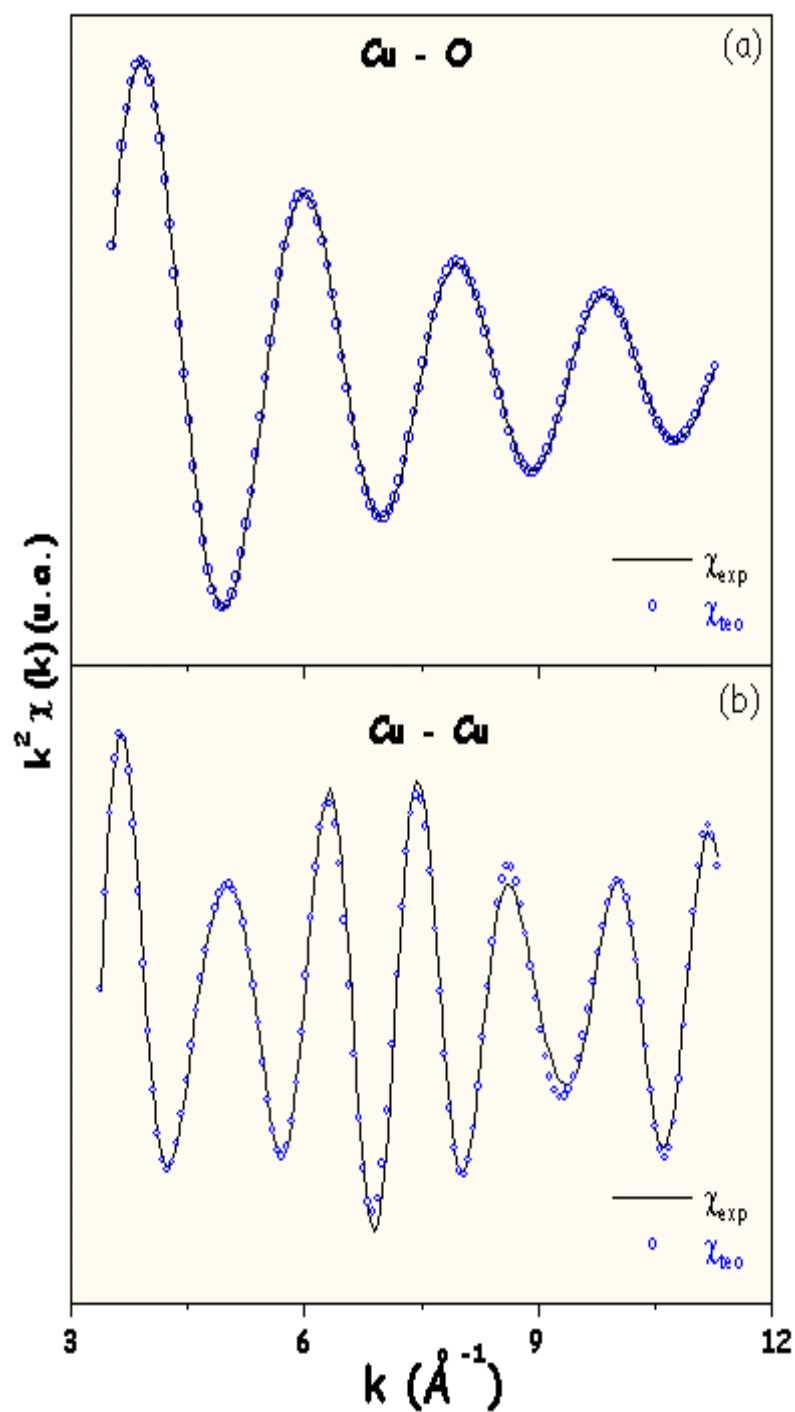


Figura 5.14. Simulação do $\chi(k)$, borda K do Cu, para a amostra de goethita sintética contendo o menor (S-I-1) teor de cobre incorporado para (a) primeira e (b) segunda esferas de coordenação.

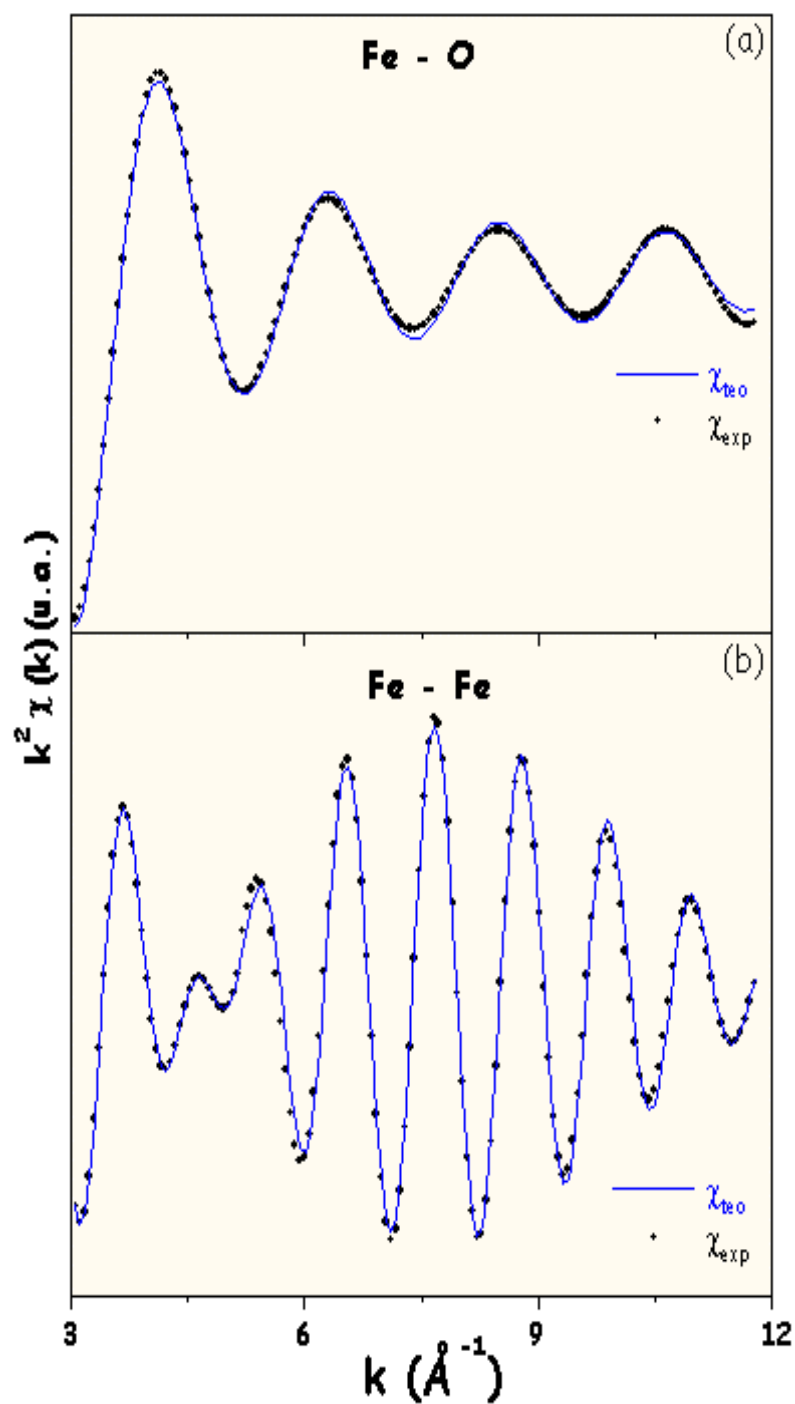


Figura 5.15. Simulação do $\chi(k)$, borda K do Fe, para a amostra de goethita sintética contendo o menor (S-I-1) teor de cobre incorporado para (a) primeira e (b) segunda esferas de coordenação.

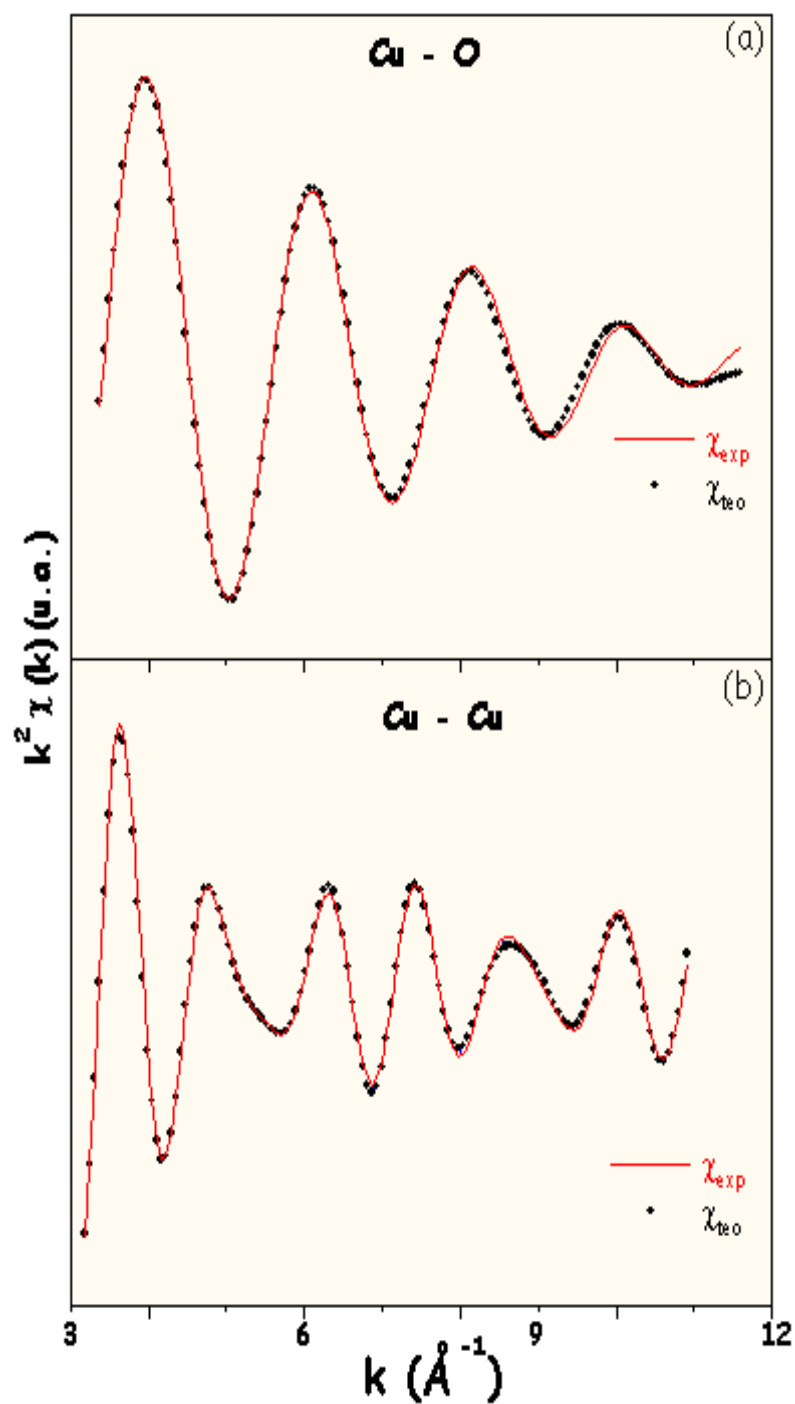


Figura 5.16. Simulação do $\chi(k)$, borda K do Cu, para a amostra de goethita sintética contendo o maior (S-I-8) teor de cobre incorporado para (a) primeira e (b) segunda esferas de coordenação.

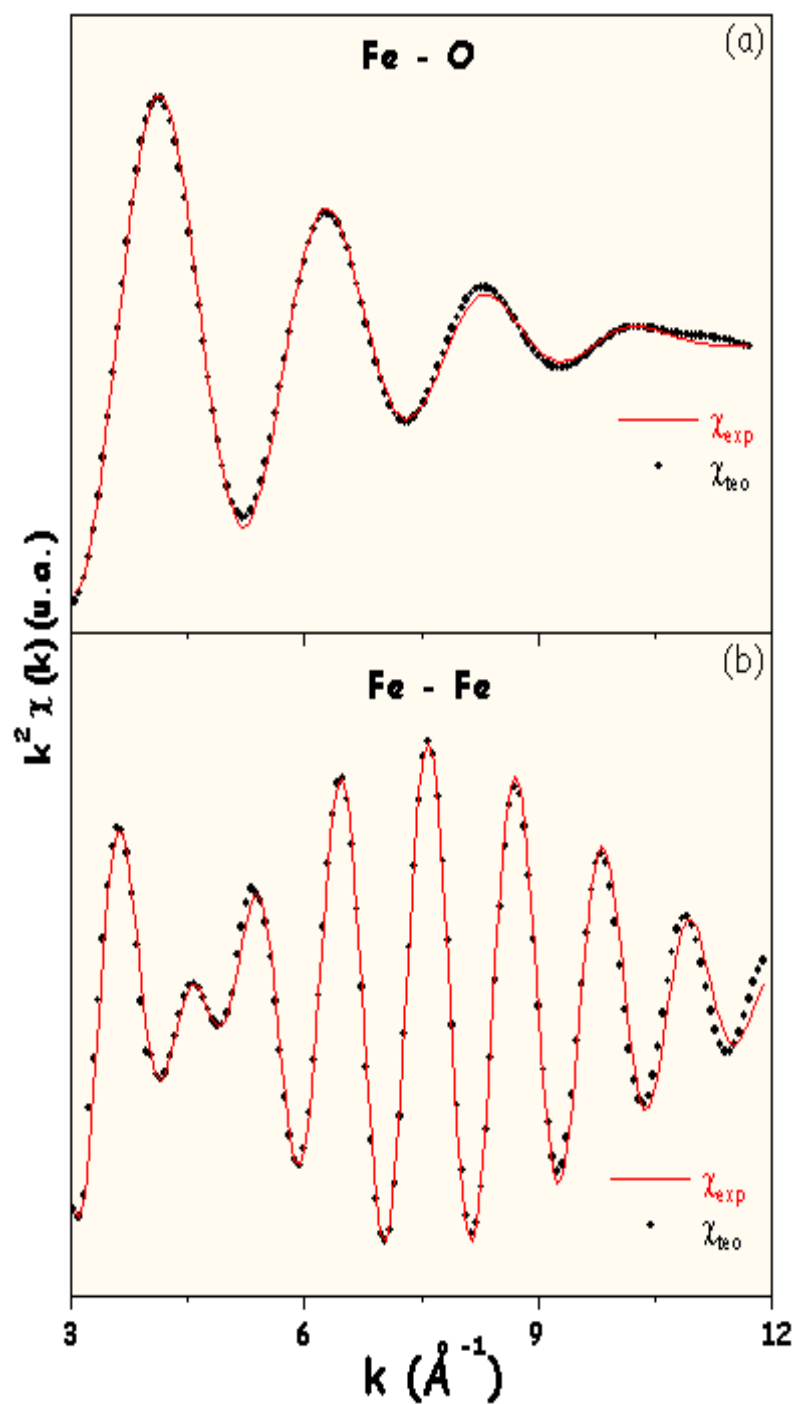


Figura 5.17. Simulação do $\chi(k)$, borda K do Fe, para a amostra de goethita sintética contendo o maior (S-I-8) teor de cobre incorporado para (a) primeira e (b) segunda esferas de coordenação.

Tabela 5.1

Resultados dos ajustes do sinal de EXAFS para as primeiras esferas de coordenação, usando-se o método dos mínimos quadrados.

Amostra	Cu – O			Cu - Cu		
	NC ²⁶	R ²⁷ (Å)	σ^2 (Å ²)	NC	R (Å)	σ^2 (Å ²)
T00PM57	2	1,90	0,003	3	3,17	0,003
				2	3,23	0,003
	2	2,05	0,008	3	3,46	0,003
S-I-1	2	1,98	0,006	2	3,02	0,007
				3	3,25	0,007
	2	2,11	0,004	3	3,51	0,007
S-I-8	2	1,98	0,015	2	3,00	0,009
				3	3,24	0,009
	2	2,05	0,007	3	3,52	0,009

Amostra	Fe – O			Fe - Fe		
	NC	R (Å)	σ^2 (Å ²)	NC	R (Å)	σ^2 (Å ²)
S-F-1	3	1,99	0,001	2	3,03	0,005
				2	3,31	0,005
	3	2,07	0,008	4	3,46	0,005
S-I-1	3	1,96	0,009	2	3,03	0,007
				2	3,29	0,007
	3	2,07	0,009	4	3,47	0,007
S-I-8	3	1,97	0,001	2	3,03	0,002
				2	3,27	0,002
	3	2,07	0,001	4	3,48	0,002

²⁶ NC = número de coordenação (precisão estimada em $\pm 0,1$) (Ressler 1997). O baixo número de pares correspondentes à ligação Cu-O ($\Sigma \sim 4$) está relacionada a existência de dois átomos oxigênicos axiais, devido ao efeito Jahn-Teller existente para o Cu²⁺.

²⁷ R = distância interatômica (precisão estimada em $\pm 0,02\text{Å}$) (Ressler 1997).

Bochatay et al. (1997) utilizaram espectroscopia de absorção de raios X e infravermelho ao estudo da sorção do Cu(II) na interface goethita-água. Os resultados obtidos com XAS, devido às similares propriedades de retroespalhamento entre Cu e Fe, não foram conclusivos para a segunda esfera de coordenação. Porém, os autores correlacionaram o acréscimo na intensidade para a banda Cu-O-H, observado na espectroscopia de infravermelho, como sendo atribuída a formação do complexo $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_y$ na superfície do mineral e, desta forma, concluíram que o Cu poderia ser o segundo vizinho. No entanto, considerando-se que no decorrer da adsorção superficial os íons Cu(II) em goethita, o teor de Cu(II), em relação ao de Fe(III), é muito baixo o segundo vizinho para o cobre será, provavelmente, o ferro (Cu-Fe) e não o cobre (Cu-Cu) como atribuído pelos autores acima citados.

Parkman et al (1999), aplicando XAS ao estudo das reações de Cu(II) e Cd(II) na interface goethita-água, observaram a formação do octaedro de Cu com as deformações características do efeito Jahn-Teller para primeira esfera de coordenação. Porém, como não foram evidenciadas as ligações Cu-Cu, para segunda esfera de coordenação, atribuídas ao similar retroespalhamento entre os metais, os autores sugeriram que a ligação poderia ser Cu-Me (Me=Cu,Fe).

A análise quantitativa dos dados de EXAFS obtidos para as condições experimentais neste trabalho, mostrou que as diferenças nas distâncias Me1-Fe2 e Me1-Fe3 (Me=Fe, Cu), para as amostras sintéticas de goethita substituídas, não se encontram dentro da precisão do método. O Cu(II) apresenta raio iônico (0,73 Å) maior que o Fe(III) (0,645 Å) e, teoricamente, a substituição isomórfica entre esses elementos deveria promover um deslocamento dos picos correspondentes às esferas mais elevadas (*efeito estérico*). No entanto, as amostras analisadas não apresentam efeito estérico significativo.

Reeder et al. (1999), estudando a substituição de cálcio por elementos traço em calcita, atribuíram que, quando não são observados efeitos estérico significantes, as variações locais nas distâncias interatômicas Me-Me são compensadas, simultaneamente, pelo deslocamento das camadas atômicas mais próximas (*efeito de relaxação*) e pela modificação nos ângulos dos octaedros unidos pelos vértices em cadeias adjacentes (*efeito de deformação*). Interpretação similar foi proposta por Manceau et al. (2000) ao estudo da incorporação de Cu em amostras sintética e natural de goethita.

As correlações obtidas na análise quantitativa de EXAFS para as amostras sintéticas de goethita contendo cobre, mostraram que as distâncias $Me1-Fe2 < Fe1-Fe2$ (*eixo-a* diminui) e $Me1-Fe3 > Fe1-Fe3$ (*eixo-c* aumenta), indicando uma deformação no sítio do Cu e sugerem que, para esta esfera de coordenação, o cobre não é o seu próprio vizinho, isto é, haveria apenas a ligação Cu-Fe e não Cu-Cu. Desta forma a incorporação do Cu(II) na estrutura da goethita, a substituição isomórfica Fe-Cu em goethita sintética ocasiona uma distorção localizada, mantendo o mesmo ambiente estrutural do ferro.

CAPÍTULO 6 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

No ciclo geoquímico global dos elementos, a interdependência do Fe com outros metais pesados, metalóides e oxiânions, está associada à elevada superfície específica das fases sólidas (oxihidróxidos de $\text{Fe}^{\text{II,III}}$, FeS_2 , FeS e Fe-silicatos) e à reatividade química superficial, que promovem a adsorção de vários solutos nas interfaces (Stumm & Sulzberger 1992). As interações cobre-goethita, a baixa temperatura, evidenciam a relação entre a adsorção e a superfície específica do mineral e independem da força iônica do meio (Forbes et al. 1976; Balistrieri & Murray 1982; Padmanabham 1983 e Kooner 1992, 1993).

O cobre está comumente associado com o ferro em depósitos minerais podendo ocorrer sobre a forma de carbonatos, óxidos e sulfetos. Os resíduos gerados pela metalurgia desses minerais disponibilizam o Cu(II) para o meio físico e, em contato com os solos, o metal poderá ser retido, originando minerais secundários. Neste processo os óxidos e oxihidróxidos de ferro, em especial a goethita, têm destacada importância (Schwertmann & Cornell 1991).

Hiemstra et al (1996) demonstraram, através de estudos de adsorção superficial, que a goethita apresenta quatro diferentes sítios superficiais reativos. Três deles representam a coordenação octaédrica dos oxigênios na configuração Fe_3OH e, o quarto sítio superficial, *ácido de Lewis*, é o resultados de sorção química da molécula de água, diretamente ligada aos íons de ferro (Fig. 6.1). Sposito (1984) sugeriu que apenas o sítio **A** é básico, enquanto **B** é não reativo e **C** pouco reativo.

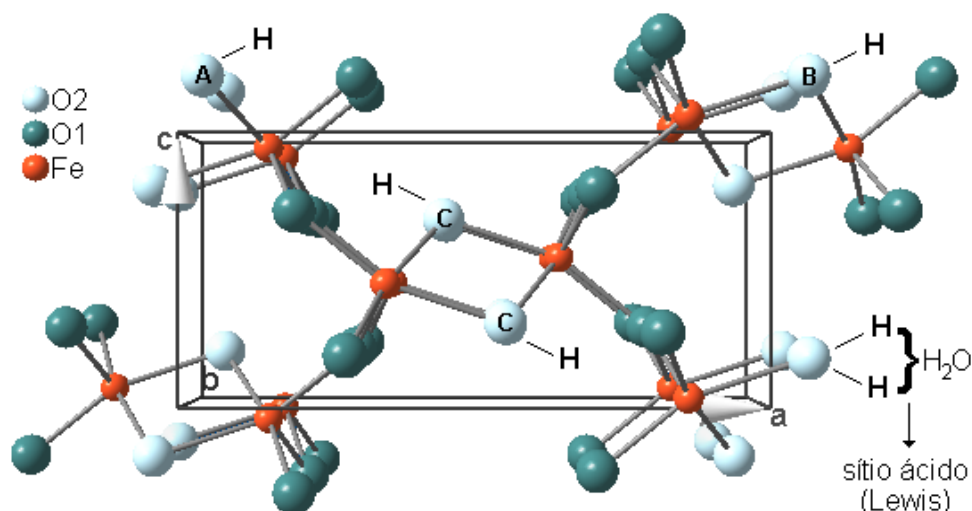


Figura 6.1. Tipos de sítios superficiais na goethita: simples (A), duplo (C) e triplo (B) grupo OH⁻ coordenados com íons Fe(III) e sítio ácido onde o íon ferro está coordenado com uma molécula de água (Sposito, 1984 – modificado).

A adsorção superficial de Cu(II) à goethita pode ser favorecida quando soluções contendo este íon entram em contato com o mineral. Os prováveis mecanismos desta adsorção, considerando os sítios reativos superficiais da goethita, podem ser ilustrados com a representação geométrica dos possíveis complexos de Cu(II) adsorvidos ao mineral (Fig 6.2).

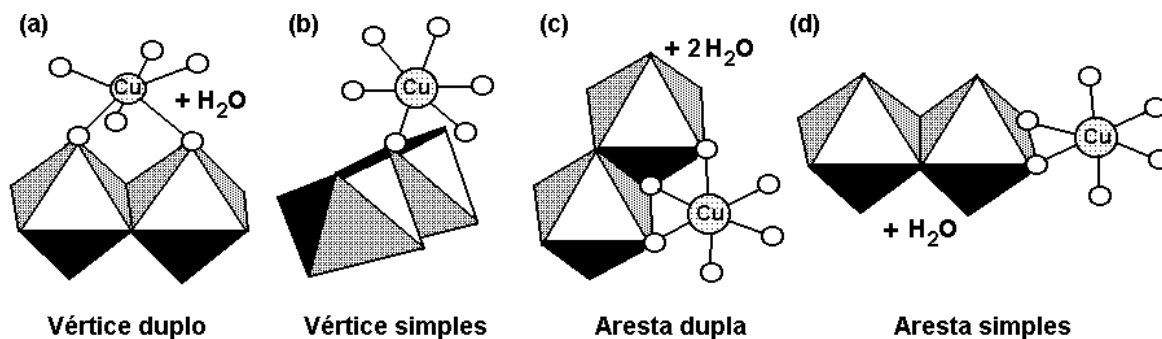


Figura 6.2. Representação das geometrias para os possíveis complexos de Cu(II) adsorvidos a goethita: (a) vértice duplo representando o sítio A; (b) vértice simples representando o sítio C [mecanismos possíveis para faces (110) e (100)]; (c) aresta dupla e simples (d) [mecanismos possíveis para (021)] (Randall et al. 1999 – modificado).

O arranjo dos encadeamentos octaédricos, obtidos com os resultados da aplicação do método de Rietveld na amostra sintética (S-I-8) contendo o maior teor de cobre incorporado ($0,039 \text{ mol.mol}^{-1}$), mostrou que a incorporação de Cu(II) à estrutura do mineral não é aleatória (Fig. 6.3), mas em sítios específicos e/ou preferenciais. A análise das possíveis geometrias de coordenação dos complexos de Cu(II) superficialmente adsorvidos à goethita, mostrou que para o sítio reativo **A** (Fig. 6.3b) o cobre encontra-se unido ao vértice do octaedro de ferro e, no sítio **C**, o encadeamento ocorre por aresta simples a um octaedro de ferro e aos vértices de outros dois octaedros (Fig. 6.3c).

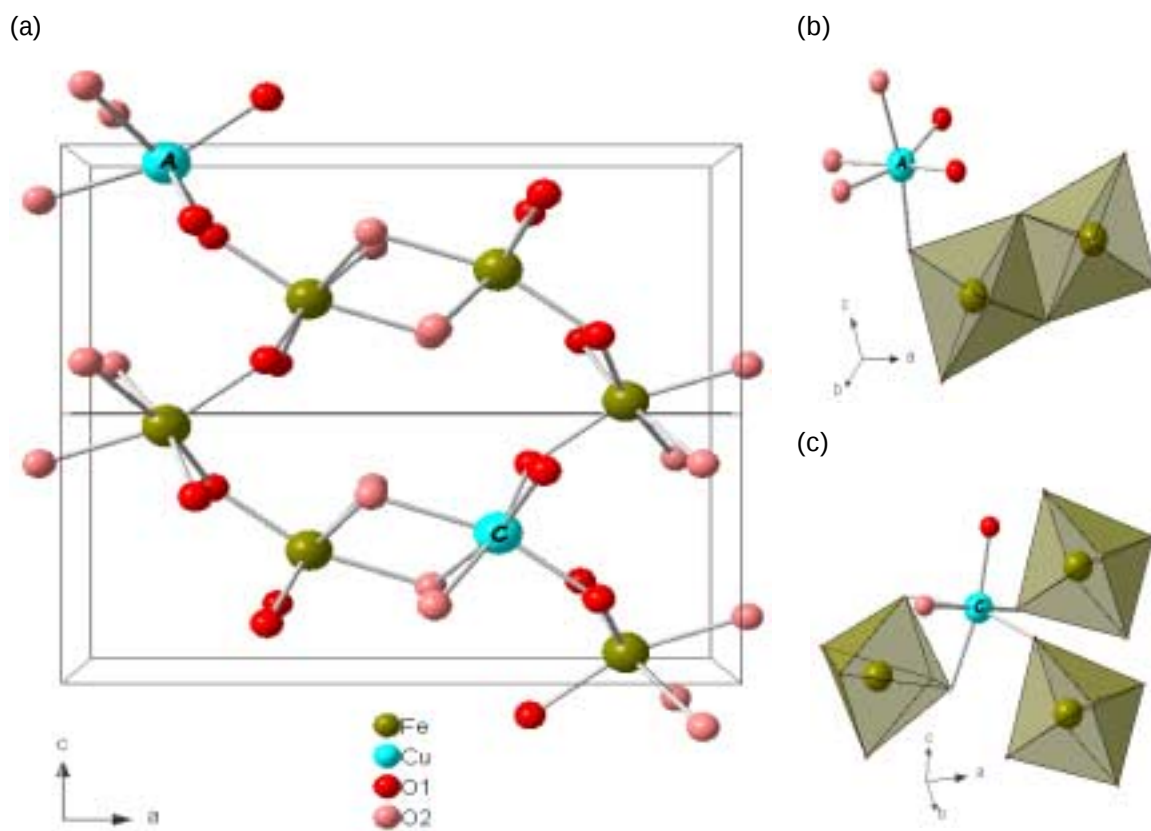


Figura 6.3. (a) Representação esquemática das geometrias da incorporação de Cu(II) na goethita: (b) vértice do octaedro de ferro representando o sítio A; (c) aresta simples a um octaedro de ferro e aos vértices de outros dois octaedros representando o sítio C.

Para estabelecer a real geometria dos agrupamentos formados e, ainda, prever quais os mecanismos superficiais possíveis, teriam que ser efetuados cálculos “*ab initio*” da teoria de densidade funcional (*DFT – Density Functional Theory*). Apesar disto, a representação esquemática das geometrias para incorporação de cobre na goethita (Fig. 6.3), quando comparada à reatividade dos sítios observados por Sposito (1984) (Fig 6.1), sugere que, independente da forma com a qual ocorra a incorporação, isto é, precipitação conjunta ou adsorção superficial, os sítios reativos de goethita são os mesmos.

Não existem trabalhos citados na literatura sobre a precipitação conjunta e/ou coprecipitação para que outras considerações possam ser feitas. Desta forma, nos parece plausível dizer que, devido à semelhança existente na reatividade dos sítios para a adsorção superficial e precipitação conjunta, a adsorção superficial pode ser considerada o mecanismo precursor para uma incorporação efetiva à estrutura do mineral.

Os diagramas de densidade eletrônica (Fourier diferença) gerados neste trabalho, com a aplicação do método de Rietveld aos dados de difração de raios X, evidenciaram que a incorporação do cobre na estrutura da goethita ocorre por substituição isomórfica Fe-Cu e não, como proposto por Muller et al. (1995), pelo intercrescimento de duas estruturas distintas. Estruturalmente, à medida que os teores de Cu(II) aumentavam, ocasionavam uma desestabilização, observada com o aumento do *eixo-a* e diminuição do *eixo-c*; porém, contraditoriamente, a distância entre os encadeamentos octaédricos, respectivamente, diminuía e aumentava. Desta forma, a substituição isomórfica Fe-Cu não alterou apenas os parâmetros de cela do mineral, mas, também, produziu uma distorção ocasionando uma relativa instabilidade estrutural, ao longo dos eixos cristalográficos *a* e *c*.

A técnica da difração de raios X, por determinar a ordem dos átomos à longa distância, inviabiliza maiores considerações sobre o sítio do cobre. Este estudo foi possível com a aplicação da técnica de XAS, que permite a determinação da ordem local dos sítios à curta distância.

A análise dos espectros de XANES evidenciou que o cobre incorporado à estrutura da goethita apresentava o mesmo ambiente que o ferro, ou seja, coordenação octaédrica. A análise quantitativa dos espectros de EXAFS, ajustados utilizando a técnica dos mínimos quadrados, mostrou que as diferenças existentes para as ligações Cu-O e Fe-O eram ocasionadas pelo efeito Jahn-Teller existente para o Cu(II). As diferenças nas distâncias Me1-Fe2 e Me1-Fe3 (Me=Fe, Cu), para as amostras sintéticas de goethita substituídas, indicam a ausência de efeito estérico, sugerindo que o cobre não é o seu próprio segundo vizinho, isto é, haveria apenas a ligação Cu-Fe e não Cu-Cu. A visualização 4x4 da estrutura da amostra de goethita contendo o maior teor em cobre incorporado (Fig. 6.4) reforça a idéia da vizinhança Cu-Fe, pois o cobre encontra-se extremamente diluído em uma matriz de ferro.

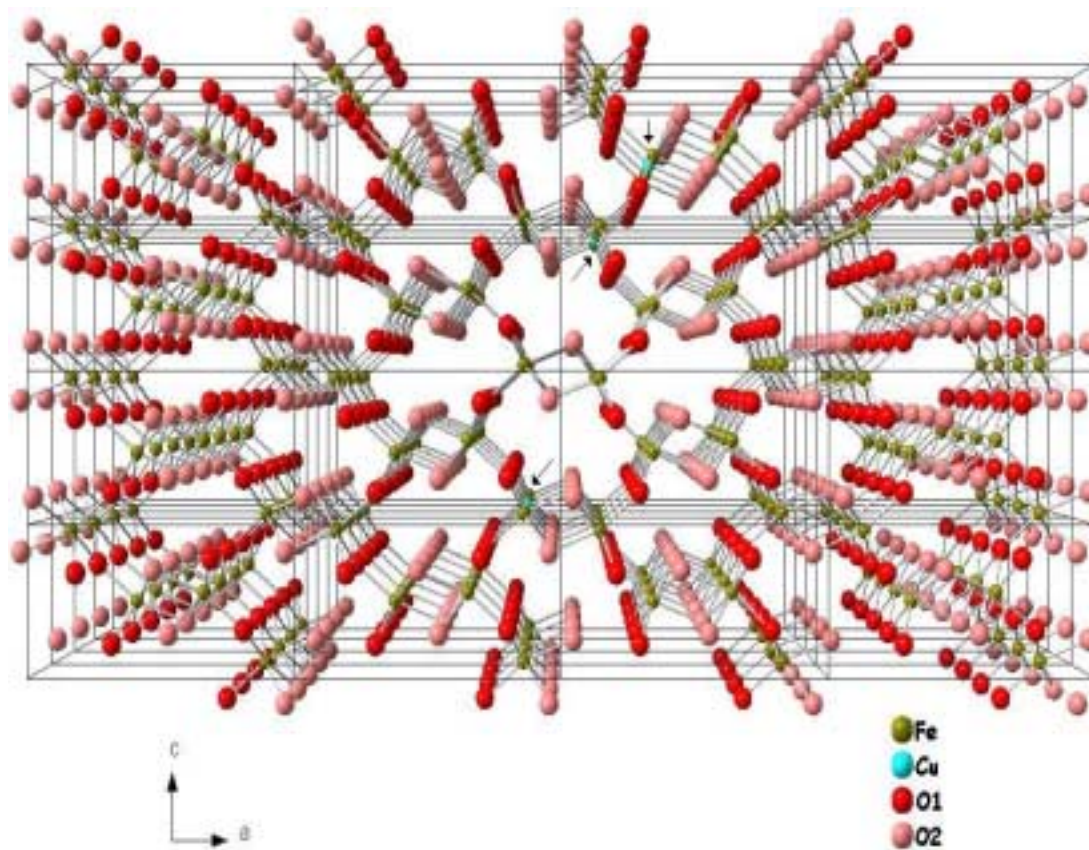


Figura 6.4. Visualização esquemática 4x4 da estrutura da amostra de goethita contendo o maior cobre incorporado (S-I-8) e mostrando a vizinhança do cobre.

Podemos, portanto, concluir que a substituição isomórfica Fe-Cu em goethita sintética ocasiona uma distorção localizada, mantendo, no entanto, o mesmo ambiente estrutural do ferro. Para a amostra natural, entretanto, o efeito estérico observado na segunda esfera de coordenação, poderia ser atribuído à existência de diferentes fases mineralógicas portadoras de ferro, que não a goethita, nas quais o Cu(II) poderia estar inserido.

A associação dos resultados das análises químicas e da difração de raios X, mostrou que a incorporação de Cu(II) na goethita ocorre por uma limitada substituição isomórfica (~3,9 mol%). Em teores de cobre superiores, foi observada a formação de uma segunda fase mineralógica, a hematita (α -Fe₂O₃), juntamente com a goethita. Estes resultados podem explicar o enriquecimento em cobre em depósitos lateríticos, a exemplo do chapéu de ferro de O'Toole (Fortaleza de Minas - MG) (Imbernon 1998) e justificar a coexistência de goethita e hematita. Rose & Bianchi-Mosquera (1993), estudando o controle da mobilização dos metais de "*red beds*" em depósitos de cobre estratiformes, com experimentos de adsorção de Cu, Pb, Zn, Co, Ni e Ag em goethita e hematita, observaram que a imobilização do Cu(II) em "*red beds*" deve-se à forte adsorção com os oxihidróxidos e óxidos de ferro.

CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES

As amostras sintéticas de goethita (α -FeOOH) contendo íons Cu(II), apresentaram uma alteração tanto nas posições relativas como nas larguras dos picos de Bragg, indicando variações nos parâmetros de cela (tamanho dos cristalitos) e na cristalinidade do material (distorções da rede).

A análise térmica diferencial mostrou, para as amostras de goethita contendo cobre, que a incorporação de cobre (0,7 - 3,9 mol%) promove uma diminuição da temperatura da segunda endoterma (296,3 – 290,3 °C) indicando uma desestabilização na estrutura do mineral.

A substituição de Fe^{3+} por Cu^{2+} produziu, nas amostras sintéticas de goethita contendo cobre, um desequilíbrio eletrônico compensado estequiometricamente pelo aumento do teor de água, via inserção de hidroxilas.

As amostras de goethita sintética contendo cobre apresentaram morfologia acicular com um tamanho médio das partículas de 7-10 μm e a medida em que o mineral incorporava mais metal, os cristalitos passaram de aciculares a geminados e em forma de estrelas.

Os mapas de densidade eletrônica (Fourier diferença) confirmaram a hipótese de substituição isomórfica entre ferro e cobre e, conseqüentemente, tornou válida a fórmula estrutural $[\alpha-(\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x)_{1-y/3}\text{O}_{1-y}(\text{OH})_{1+y}]$ proposta.

O refinamento da estrutura cristalina das amostras sintéticas de goethita, contendo teores de cobre maiores que 2,0 mol % e cristalitos em forma de estrelas, mostrou que a morfologia dos cristalitos afeta diretamente a orientação preferencial, sendo compensada pela introdução dos planos (010), (100) e (001).

A aplicação do método de Rietveld na obtenção de parâmetros estruturais precisos indicou que a crescente adição de cobre promoveu uma variação nos parâmetros cristalográficos e proporcional incremento no volume da cela unitária, com correlação positiva para o *eixo-a* e negativa para o *eixo-c*. Os diagramas de densidade eletrônica (Fourier diferença) indicaram a existência de substituição isomórfica entre ferro e cobre

A incorporação de cobre na goethita é limitada a ~3,9 mol%. Para valores superiores, forma-se hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) juntamente com goethita. Esta observação sugeriu que o aumento da substituição isomórfica Fe-Me promove, inicialmente, distorções entre os octaedros, desestabilizando a estrutura da goethita e originando cristais em formas de estrelas. Posteriormente, quando a substituição atinge seu limite máximo, há um colapso estrutural que resulta na formação da fase mineralógica adicional.

A análise dos espectros de XANES das amostras de goethita contendo cobre mostrou que os íons Cu(II) encontram-se em estado divalente e coordenação octaédrica.

A análise dos espectros de EXAFS mostrou que o ambiente estrutural no qual os átomos de cobre estão inseridos, na amostra de goethita natural, não é o mesmo que o ferro na amostra pura. As diferenças observadas nas amplitudes do pico Me-Me para a amostra de goethita pura e as contendo cobre, mostraram que o sítio do Fe, em todas as amostras, em todas as direções cristalográficas, está mais ordenado que o do Cu. As amostras de goethita contendo cobre apresentaram distâncias Cu-Cu, nos eixos a e c , maiores que as distâncias Fe-Fe na amostra de goethita pura, evidenciando uma deformação no sítio ao qual o cobre está inserido.

A análise quantitativa dos ajustes do sinal de EXAFS das amostras de goethita, natural e sintética, mostrou que as diferenças nas distâncias Me1-Fe2 (*eixo-a*) e Me1-Fe3 (*eixo-c*) (Me=Fe, Cu), indicam a ausência de efeito estérico. Estas observações sugeriram a existência de deformação no sítio do Cu e, ainda, que devido à baixa concentração de íons Cu(II), em relação aos íons Fe(III), o cobre não é o seu segundo vizinho, isto é, haveria apenas a ligação Cu-Fe e não Cu-Cu.

A substituição isomórfica Fe-Cu em goethita sintética ocasiona uma distorção localizada no sítio do cobre, porém, mantendo o mesmo arcabouço estrutural do ferro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLOWAY, B. J. (1990)** – The origin of heavy metals in soils. *In: Heavy metals in soils* (ed.) Alloway, B.J., John Wiley and Sons, New York, pp. 29-39.
- ÅSBRINK, S; NORRBY, L.-J. (1970)** – A refinement of the crystal structure of copper²⁺ oxide with a discussion of some exceptional E.s.d.'s. *Acta Crystallographica* **B26**, pp. 8-15.
- ASLHEY C.A.; DONIACH S. (1975)** – Theory of extended X-ray absorption-edge fine structure (EXAFS) in crystalline solids. *Phys. Rev.*, **B11**(4), pp. 1279-1288.
- BABICH, H.; STOTZKY, G. (1983)** - in *Aquatic Toxicology*, Nriagu, J. O., ed. (Wiley, New York) pp. 1–46.
- BAKER, D.E. (1990)** – Copper. *In: Heavy metals in soils* (ed.) Alloway, B.J., John Wiley and Sons, New York, pp. 151-176.
- BALISTRIERI, L.S.; MURRAY, J.W. (1982)** – The adsorption of Cu, Pb, Zn and Cd on goethite from major ion seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, pp. 1253-1265.
- BEHRENS, P. (1992)** –X-ray absorption spectroscopy in chemistry. 2. X-ray absorption near edge structure. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, **11**(7), pp. 234-244.
- BERNAL, J.D.; DASGUPTA, D.R.; MaCKAY, A.L. (1958)** - The oxides and hydroxides of iron and their structural interrelationships. *Clay Min. Bull.* **4**, pp. 15-30.
- BIANCONI, A. (1988)** – XANES spectroscopy. *In: X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, (eds) Koningsberger, D.C. and Prins, R, John Wiley and Sons, New York, pp. 573-662.
- BLAIN, C.F.; ANDREW, R.L. (1977)** – Sulphide weathering and the evaluation of gossans in mineral exploration. *Mineral Science and Engineering*, v.9, p119-150.
- BLAKE, R.L.; HESSEVICK, R.E.; ZOLTAI, T.; FINGER, L.W. (1966)** – Refinement of hematite structure. *Am. Min.*, **51**, pp. 123-129.
- BOCHATAY, L.; PERSSON, P.; LÖVGREN, L.; BROWN, G.E.Jr (1997)** – XAFS study of Cu(II) at the water-goethite (α -FeOOH) interface. *Journal de Physique IV*, **7** (Colloque C2), 819-820.

- BÖHM, J. (1928)** – Röntgenographische Untersuchung der mikrokristallinen Eisenhydroxydminerale. *Z. Kristallogr.* Bd., **68**, pp. 576-577.
- BONNIN, D.; CALAS, G.; SUQUET, H.; PEZERAT, H. (1985)** – Sites occupancies of Fe^{3+} in garfield nontronite – spectroscopic study. *Phys. Chem. Minerals*, **12**(1), pp. 55-64.
- BROWN, G.E.Jr; CHISHOLM, C.J.; PARKS, G.A.; HAYES, K.F.; LECKIE, J.O.; ROE, A.L. (1988)** – X-ray absorption spectroscopy of ions at solid water interfaces. *Abstracts of Paper of the Am. Chem. Soc.*, **196**, p. 66.
- BROWN, G.E.Jr; FOSTER, A.L.; OSTERGREN, J.D. (1999)** - Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: a molecular-scale perspective. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **96**, pp. 3388–3395.
- CARVAJAL, J.R. (1993)** – WinPLOT. *J. Physica B* 192, pp. 55-69
- CARVALHO-e-SILVA, M.L.M. (1994)** – Cristaloquímica do minério silicatado de níquel do Vermelho, Carajás, PA. São Paulo, 100p. (Tese de Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- CARVALHO-E-SILVA, M.L.M.; RAMOS, A.Y.; TOLENTINO, H.C.N.; ENZWEILER, J.; NETTO, S.M.; ALVES, M.C.M. (2001)** - Ni insertion inside natural goethite: an investigation by X-ray absorption spectroscopy. *Am. Min.* submitted.
- CHARNOCK, J.M.; ENGLAND, K.E.R.; FARQUHAR, M.L.; VAUGHAN, D.J. (1995)** – A REFLEXAFS study of metal adsorption on a mica surface. *Physica*, **B209**, pp. 457-458.
- CHEAH, S.F.; BROWN, G.E.; PARKS, G.A. (1998)** – XAFS study of Cu model compounds and Cu^{2+} sorption products on amorphous SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and anatase. *Am. Miner.*, **85**, pp. 118-132.
- CORNELL, R.M.; POSNER, A.M.; QIRK, J.P. (1974)** – Crystal morphology and the dissolution of goethite. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, pp. 1937-1946.
- CORNELL, R.M.; GIOVANOLI, R. (1988)** – The influence of copper on the transformation of ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) into crystalline products in alkaline media. *Polyhedron*, **7**, pp. 385-390.
- CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. (1996)** – The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses. VCH Publishers Inc., New York, USA, 573 p.

- COX, P.A. (1995)** – The elements on earth – Inorganic chemistry in the environment. Oxford University Press Inc., New York, 287p.
- DECARREAU, A.; BONNIN, D.; BADAUT-TRAUTH, D.; COUTY, R.; TRESCASES, J.J. (1987)** – Synthesis and crystallogenesis of ferric smectite by evolution of Si-Fe coprecipitates in oxidizing conditions. *Clay Minerals*, **22**, pp. 207-223.
- DRODT, M.; TRAUTWEIN, A.X.; KONIG, I.; SUESS, E.; DEKKERS, M.J. (1996)** – Mössbauer, x-ray fluorescence and paleomagnetism studies of deep-sea sediments from the Peru Basin: two million of sedimentation history. *Chemical Physics Fluids Plasmas Biophysics*, **18**(2-3), pp. 341-345.
- EBINGER, M.H.; SCHULZE, D.G (1989)** – Mn-substituted goethite and Fe-substituted groutite synthesized at acid pH. *Clays and Clay Min.*, **37**, pp.151-156.
- FARQUHAR, M.L.; CHARNOCK, J.M.; ENGLAND, K.E.R. ; VAUGHAM, D.J. (1996)** – Adsorption of Cu(II) on the (001) plane of mica: a REFLEXAFS and XPS study. *J. Coll. Interf. Sci.*, **177**, pp. 561-567.
- FARQUHAR, M.L.; VAUGHAM, D.J.; HUGHES, C.R.; CHARNOCK, J.M.; ENGLAND, K.E.R. (1997)** – Experimental studies of the interaction of aqueous metal cations with mineral substrates: lead, cadmium and copper with perthitic feldspar, muscovite and biotite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, pp. 3051-3064.
- FORBES, E.A.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. (1976)** – The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **27**, pp. 154-166.
- FORD, R.G.; BERTSCH, P.M.; FARLEY, K.J. (1997)** – Changes in transition and heavy metal partitioning during hydrous iron oxide aging. *Env. Sci. Techn.*, **31**, pp. 2028-2033.
- FORSYTH, J.B.; HEDLEY, J.G.; JOHNSON, C.E. (1968)** – The magnetic structure and hyperfine field of goethite (α -FeOOH). *J. Phys.* **C1**, pp. 179-188.
- FOSTER, A. L., BROWN, G. E., Jr., TINGLE, T. N. & PARKS, G. A. (1998)** – Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Am. Mineral.* **83**, 553–568.

- GASSER, U. G.; JEANROY, E.; MUSTIN, C.; BARRES, O.; NÜESCH, R.; BERTHELIN, J.; HERBILLON, A.J. (1996)** – Properties of synthetic goethites with Co for Fe substitution. *Clay Min.*, **31**(4), pp. 465-476.
- GAUGLHOFER, J.; BIANCHI, V. (1991)** – *In: Metals and Their Compounds in the Environment*, Merian, E., ed. (VCH, Weinheim, Germany), pp. 853–878.
- GERTH, J. (1990)** – Unit-cell dimensions of pure and trace metal-associated goethites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, pp.363-371
- GUALTIERI, A.F.; VENTURELLI, P. (1999)** – In situ study of the goethite-hematite transformation by real time synchrotron powder diffraction. *Am. Min.*, **84**, pp. 895-904.
- HAZEMANN, J.L.; BÉRAR, J.F.; MANCEAU, A. (1991)** – Rietveld studies of the aluminum–iron substitution in synthetic goethite. *Materials Science Forum*, **79-82**, pp.821-826.
- HAZEMANN, J.L.; MANCEAU, A.; SAINTAVIT, Ph.; MALGRANGE, C., (1992)** - Structure of the $\alpha\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}\text{OOH}$ solid solution. I. Evidence by polarized EXAFS for an epitaxial growth of hematite-like clusters in Fe-diaspore. *Phys. Chem. Minerals*, **19**, pp.25-38.
- HENDERSON, M. (1998)** - Understanding our environment. Annual Report 1997-1998 CLCR Daresbury Laboratory, pp. 8-9.
- HIEMSTRA, T.; VAN RIEMSDIJK, W.H. (1996)** – A surface structural approach to ion adsorption: The Charge Distribution (CD) Model. *J. Coll. Interf. Sci.*, **179**, pp.488-508.
- IMBERNON, R.A.L. (1998)** – Os chapéus de ferro associados aos depósitos de Canoas (Pb-Zn-Ag), Adrianópolis (PR) e O'Toolle (Cu-Ni-EGP), Fortaleza de Minas (MG) – caracterização textural, mineralógica e geoquímica. São Paulo, 119p. (Tese de Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- JAMES, R.O.; BARROW, N.J. (1981)** – Copper reactions with inorganic components of soils including uptake by oxides and silicates minerals. *In: Copper in Soils and Plants* (eds.) Loneragan, J.F.; A.D. Robson and Graham, R.D., Academic Press, Sidney, pp. 47-68.

- JANSEN, J.A.J.; PATIDAANS, F.N.; HEYNDERICKX, I.E.J. (1994)** – Molecular orientation in flat plates of liquid-crystalline polymer using low-cost reflectance Fourier-transform infrared microscopy. *Polymer*, **35**(14), pp. 2970-2976.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. (1992)** – Trace elements in soils and plants. 2nd ed. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- KOONER, Z. (1992)** – Adsorption of copper in aqueous system. *Environmental Geology and Water Surface*, **20**, pp. 205-212.
- _____ **(1993)** – Comparative studies of adsorption behavior of copper, lead and zinc onto goethite in aqueous systems. *Environmental Geology and Water Surface*, **21**, pp. 242-250.
- LARSON, L.; VON DREELE, R (1998)** - GSAS (General Structure Analysis System) for Rietveld refinement and structure determination. (<ftp://ftp.lan.gov/public/gsas>).
- LEE, J.D. (1980)** – Química Inorgânica. Ed. Edgard Blücher, São Paulo, Brasil, 508 p.
- LEWIS, D.G.; SCHWERTMANN, U. (1979)** – The influence of aluminum on the formation of iron oxides. IV. The influence of [Al], [OH], and temperature. *Clays Clay Min.*, **27**, pp. 195-200.
- LUSSIEZ, P.; OSSEO-ASARE, K. (1981)** – Synthesis, characterization and dissolution behavior of cupriferous and nickeliferous goethites. *JOM-J. Min. Met. Mat. Sci*, **32**(12), pp. 92-92.
- MANCEAU, A.; COMBES, J.M. (1988)** – Structure of Mn and Fe oxides and oxyhydroxides: a topological approach by EXAFS. *Phys. Chem. Minerals*, **15**, pp. 283-295.
- MANCEAU, A.; DRITS, V.A. (1993)** – Local structure of ferrihydrite and ferroxite by EXAFS spectroscopy. *Clay Mineral.*, **28**, pp. 165-184.
- MANCEAU, A.; LLORCA, S.; CALAS, G. (1987)** – Crystal chemistry of cobalt and nickel in lithiophorite and absolane from New-Caledonia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, pp. 105-113.
- MANCEAU, A.; SCHLEGEL M. L.; MUSSO, M.; SOLE V. A.; GAUTHIER C.; PETIT, P.E.; TROLARD, F. (2000)** - Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, pp.3643-3661.

- McCARTHY, J.F.; ZACHARA, J.M. (1989)** – Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 496-502.
- McKEOWN, M.A. (1994)** – X-ray absorption spectroscopic study of copper in an amorphous copper silicate: chrysocolla. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **180**, pp. 1-10.
- MORIN G. (1994)** – Cristallochimie du fer dans les bauxites: application à l'étude du gisement de Bidi-Koum (Guinée). Thèse présentée au Université Paris VII – Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, 229p.
- MOSSER C., MESTDACH, M.; DECARREAU, A.; HERBILLON, A.J. (1990)** – Spectroscopy (ESR, EXAFS) evidence of Cu for (Al,Mg) substitution in octahedral sheets of smectites. *Clay Mineral.*, **25**, pp. 271-282.
- MULLER, J.P.; MANCEAU, A.; CALAS, G.; ALLARD, T.; ILDEFONSE, PH. & HAZEMANN, J-L. (1995)** - Crystal chemistry of kaolinite and Fe-Mn oxides: relation with formation conditions of low temperature systems. *Am. J. Sci.*, **295**, pp. 1115-1155.
- PADMANABHAM, M. (1983)** – Adsorption-desorption behavior of copper(II) at the goethite-solution interface. *Australian Journal of Soil Research*, **21**, pp. 309-320.
- PARKMAN, R.H.; CHARNOCK, J.M.; BRYAN, N.D.; LIVENS, F.R.; VAUGHAN, D.J. (1999)** – Reactions of copper and cadmium ions in aqueous solution with goethite, lepidocrocite, mackinawite and pyrite. *Am. Mineral.*, **84**, pp. 407-419.
- RAMANAIDOU, E.; NAHON, D.; DECARREAU, A.; MELFI, A.J. (1996)** – Hematite and goethite from duricrusts developed by lateritic chemical weathering of Precambrian banded iron formations, Minas Gerais, Brazil. *Clays Clay Min.*, **44**(1), pp. 22-31.
- RANDALL, S.R.; SHERMAN, D.M.; RAGNARSDOTTIR, K.V.; COLLINS, C.R.(1999)** – The mechanism of cadmium surface complexation on iron oxyhydroxide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, pp.2971-2987.
- REEDER, R.; LAMBLE, G.M.; NORTHRUP, P.A. (1999)** – XAFS study of the coordination and local relaxation around Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , and Ba^{2+} trace elements in calcite. *Am. Mineral.*, **84**, pp. 1049-1060.

- REHR, J.J.; MUSTRE de LEON, J.; ZABINSKI, S.I.; ALBERS, R.C. (1991)** – Theoretical X-ray absorption fine structure standards. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, pp. 5135-5145.
- RESSLER, T. (1977)** - WinXAS: A new software package not only for the analysis of energy-dispersive XAS data. *J. Physique IV* (1997), **7**, C2-269
- RIETVELD, H.M. (1967)** – Line profile of neutrons powder diffraction peak for structural refinement. *Acta Cryst.*, **22**, 151-152.
- RIETVELD, H.M. (1969)** – A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, **2**, pp. 65-71.
- ROISNEL, T; CARVAJAL, J.R. (1999)** – FullProf: new software to Rietveld refinements. www.lb.cea.fr/fullweb/winplotr/winplotr
- ROSE, A.W.; BIANCHI-MOSQUERA, G.C. (1993)** – Adsorption of Cu, Pb, Zn, Co, Ni and Ag on goethite and hematite: a control on metal mobilization from red beds into stratiform copper deposits. *Econ. Geol.*, **88**, pp. 1226-1236.
- RYALL, W.R.; TAYLOR, G.F. (1981)** – Gossan evaluation manual for use in the Kingdom Saudi Arabia. Jeddah, Ministry of Petroleum and Mineral Resources, 146p. (Technical Resources RF-TR-01-3).
- SAYERS, D.E.; LYTLE, F.W.; STERN, E.A. (1970)** – Point scattering theory of x-ray K absorption fine structure. *Advan. X-ray Anal.*, **13**, pp. 248-271.
- SCHULZE, D.G. (1984)** – The influence of aluminum on iron oxides. VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimations of Al from them. *Clays Clay Min.*, **32**, pp. 36-44.
- SCHULZE, D.G.; SCHWERTMANN, U. (1984)** – The influence of aluminum on iron oxides. X. Properties of Al-substituted goethites. *Clay Min.*, **19**, pp. 521-539.
- SCHWERTMANN, U. (1984)** – The double dehydroxylation peak of goethite. *Thermochim. Acta.*, **78**, pp. 39-46.
- SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M. (1989)** – Iron oxides. In: Dixon, J.B. and Weed, S.B. (eds.) Minerals in soil environments (2nd ed.) *Soil Sci. Soc. Am. Book Series* n^o 1, Madison, WI, pp. 379-438.
- SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R.M. (1991)** – Iron oxides in the laboratory. VCH, Weinheim, 137 p.

- SCHWERTMANN, U.; PFAB, G. (1994)** – Structural vanadium in synthetic goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, pp. 4349-4352.
- SILEO, E.E.; SOLÍS, P.S. (2001)** - Structural study of a series of synthetic goethite obtained in aqueous solutions containing cadmium(II) ions. *Powder Diffraction* in press.
- SPOSITO, G. (1984)** – The surface chemistry of soils. Oxford Univ. Press, New York, 234 p.
- STERN, E.A. (1974)** – Theory of extended x-ray absorption fine structure. *Physical Review B*(10), pp. 3027-3037.
- STIERS, W.; SCHWERTMANN, U. (1985)** – Evidence for manganese substitution in synthetic goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, pp. 1909-1911.
- STUMM, W.; SULZBERGER, B. (1992)** – The cycling of iron in natural environments: considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox process. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, pp. 3233-3257.
- SZYTULA, A.; BUREWICZ, A.; DIMITRIJEVIC, Z.; KRASNICKI, S.; RZANY, H.; TODOROVIC, J.; WANIC, A.; WOLSKI, W. (1968)** – Neutron diffraction studies of α -FeOOH. *Phys. Stat. Sol.*, **26**, pp. 429-434.
- TAYLOR, G.F.; THORNER, M.R. (1995)** – The Mechanisms of Sulphide Oxidation and Gossan Formation. Proceedings of the 17th International Geochemical Exploration Symposium, Townsville, Queensland, Australia, May, 199; 5pp. 115-138.
- TEO, B.K. (1985)** – Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy: techniques and applications. EXAFS Spectroscopy Techniques and Applications. Plenum Press, New York, pp13-53.
- THORNER, M.R. (1995)** – Supergene alteration of sulphides. VII. Distribution of elements during the gossan-forming process. *Chemical Geology*, **53**, pp. 279-301.
- WAYCHUNAS, G.A. (1991)** – Crystal chemistry of oxides and oxyhydroxides. In: Lindsley, D.H. (ed.) Oxide minerals petrologic and magnetic significance. Reviews in Mineralogy **25**, *Min. Soc. Am.*, pp. 11-68
- WAYCHUNAS, G. A., REA, B. A., FULLER, C. C. & DAVIS, J. A. (1993)** – Surface chemistry of ferrihydrite, 1, EXAFS studies of the geometry of coprecipitate and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, pp. 2251–2269.

- WEESNER, F.J.; BLEAM, W.F. 1(1997)** – X-ray absorption and EPR spectroscopy characterization of adsorbed copper(II) complex at the boehmite (AlOOH) surface. *J. Coll. Interf. Sci.*, **196**, pp. 79-86.
- WHITTAKER, E.T.; ROBINSON, G. (1937)** – The calculus of observation. London
- WILLES, D.B.; YOUNG, R.A. (1981)** – A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. *J. Appl. Cryst.*, **14**, pp. 149-151.
- WINICK, H.; DONIACH, S. (1980)** – Synchrotron radiation research. (eds.) Winick, H., Plenum, New York, 312 p.
- WOLSKA, E.; SCHWERTMANN, U. (1993)** – The mechanism of solid solution formation between goethite and diaspore. *Neues Jahrb Miner. Monatsh*, **5**, pp.213-223.
- YOUNG, R.A. (1993)** – The Rietveld Method. IUCr Monographs on Crystallography. Oxford University Press, Inc., New York, pp.1-38.
- YOUNG, R.A.; WILES, D.B. (1982)** – Profile shape functions in Rietveld analysis. *Journal of Applied Crystallography*, **15**, pp.430-438.