

ÓXIDOS DE FERRO E MONAZITA DE AREIAS DE PRAIAS DO ESPÍRITO SANTO

Flávia dos Santos Coelho, Paulo Rogério da Costa Couceiro[#], Ana Lúcia Lopes e José Domingos Fabris*

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

Recebido em 11/3/04; aceite em 20/8/04; publicado na web em 28/1/05

IRON OXIDES AND MONAZITE FROM SANDS OF TWO BEACHES IN ESPÍRITO SANTO, BRAZIL. Sand samples collected from two sampling sites on Guarapari and Iriri beaches, state of Espírito Santo, Brazil, were studied in an attempt to better describe their chemical and mineralogical compositions and radioactive behaviors. The sands were found to contain about 6 (Guarapari) and 2 dag kg⁻¹ (Iriri) of rare earth and thorium that, if allocated to the monazite-(Ce) structure, lead to the averaged formulae Ce_{0,494}Gd_{0,012}La_{0,209}Nd_{0,177}Pr_{0,040}Sm_{0,024}Th_{0,033}(PO₄) and Ce_{0,474}La_{0,227}Nd_{0,190}Pr_{0,044}Sm_{0,032}Th_{0,024}(PO₄). From Mössbauer spectroscopy data, the magnetic fractions of these sands were found to contain stoichiometric hematite (47.4 dag kg⁻¹, from Guarapari, and 25.1 dag kg⁻¹, from Iriri) and magnetite (44.1 and 58.8 dag kg⁻¹). The specific α and β radiation activities were also measured for both samples.

Keywords: iron oxides; rare earth; Mössbauer.

INTRODUÇÃO

Algumas areias de praia do estado do Espírito Santo são escuras e comumente classificadas como monazíticas^{1,2}. O termo *monazita* deriva do grego *monazein*, que significa *estar solitário*, em alusão à raridade do mineral. Monazita é um fosfato de metais de terras raras e de tório³, essencialmente (Ce, La, Y, Th)PO₄, que se concentra nas areias, em razão de sua resistência ao intemperismo químico e à alta densidade relativa, estando, assim, associada com outros minerais resistentes e pesados, como a magnetita (fórmula ideal, Fe₃O₄), a ilmenita⁴ (FeTiO₃), o rutilo (TiO₂) e o zircão (ZrSiO₄).

Malanca e colaboradores⁵ relatam que os depósitos de minerais radiativos nas praias do Espírito Santo atingem mais de 500 km de extensão. Apesar do expressivo potencial econômico, ainda não existem programas visando a exploração das areias monazíticas, para inúmeras aplicações tecnológicas, por suas propriedades elétricas e magnéticas características. Em contrapartida, têm-se atribuído algumas propriedades terapêuticas às areias monazíticas no tratamento de reumatismo, dermatoses e outras doenças alérgicas⁶.

O comportamento magnético relativamente forte dessas areias é diretamente observável com uso de um ímã de mão. O principal objetivo do presente trabalho consistiu no estudo das caracterizações química e mineralógica dos óxidos de ferro da fração magnética de duas amostras de areias monazíticas coletadas de praias de Iriri e de Guarapari, no estado do Espírito Santo.

PARTE EXPERIMENTAL

Duas amostras de areia foram coletadas diretamente das praias das localidades de Guarapari (coordenadas geográficas, 20° 39' 35" S e 40° 30' 07" O) e de Iriri (20° 50' 02" S e 40° 42' 01" O), no Espírito Santo (Figura 1). No laboratório, foi feita a separação de grãos magnéticos das areias, a partir de suspensões aquosas das amostras, empregando-se um pequeno ímã de mão. As frações magneticamen-

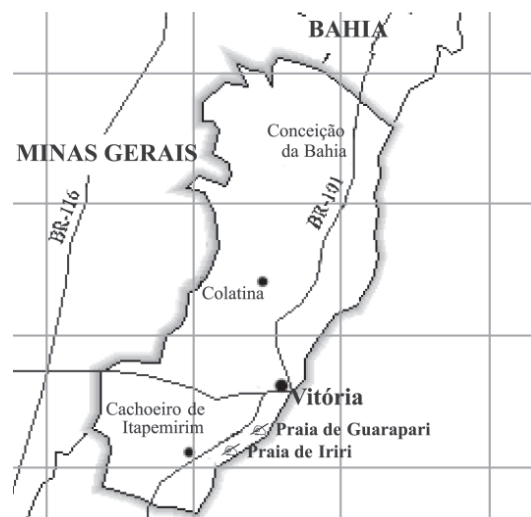


Figura 1. Localização das áreas de coleta de areias monazíticas nas praias de Guarapari e Iriri, no estado do Espírito Santo

te concentradas foram secas ao ar. Foram obtidas imagens de alguns grãos magnéticos por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em equipamento JEOL modelo JSM-840A, operado a 20 kV e 60 pA. As amostras brutas e as frações magnéticas das areias foram tritura-das em gral de ágata. Os valores de magnetização de saturação (σ_s) foram obtidos com um magnetômetro portátil⁷, a campo magnético fixo de 0,3 T. As radiatividades específicas alfa (α) e beta (β) foram medidas com um contador proporcional a fluxo de gás, com limite de detecção (LD) para a radiação α , LD(α) = 0,05 Bq g⁻¹, e para radiação β , LD(β) = 0,05 Bq g⁻¹ (as incertezas foram calculadas considerando um nível de confiança de 95%)⁸. A análise química consistiu da solubilização total das amostras através de ataques ácidos, na seguinte seqüência de adição e secagem: HNO₃ concentrado, H₂SO₄ + HF (1:4) concentrados, HF concentrado e solubilização final com HCl 10% v/v. Em seguida, foi quantificado o ferro total, por dicromatometria⁹ (solução titulante de K₂Cr₂O₇ 0,01 mol L⁻¹ e indicador difenilaminossulfonato de bário). Os teores de Al, Mg, Mn,

*e-mail: jdfabris@ufmg.br

[#] Endereço permanente: Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, 69077-000 Manaus - AM

Si, Ti e V foram dosados com um espectrômetro de absorção atômica Hitachi modelo Z8200. O tório e os principais elementos terras raras, considerados constituintes básicos das monazitas, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb e Dy, foram determinados com um espectrômetro de energia dispersiva de fluorescência de raios X (EDFRX), da KeveX X-Ray Corporation, dotado de uma fonte de emissão gama ^{241}Am ($E_\gamma = 59,57 \text{ keV}$), com atividade inicial de 100 mCi ($\approx 3,7 \times 10^{12} \text{ Bq}$). Para as amostras das frações magnéticas das areias, os dados de difratometria de raios X (método do pó) foram coletados com um difratômetro Siemens D 5000, dotado de tubo de radiação de cobre e monocromador de grafite, a uma taxa de incremento de $0,02^\circ 2\theta$ por 10 s, entre 20° e $80^\circ 2\theta$. A escala em 2θ , nas abscissas dos difratogramas, foi corrigida com base nos ângulos dos reflexos principais do padrão externo de Si. Os espectros Mössbauer foram coletados a 298 e 110 K (criostato de banho, com nitrogênio líquido), por um espectrômetro convencional de transmissão com aceleração constante e uma fonte de $\sim 15 \text{ mCi}$ de ^{57}Co em matriz de Rh. A massa da amostra para a medida foi estimada para conter ferro na proporção de $\sim 10 \text{ mg cm}^{-2}$. Os deslocamentos isoméricos são expressos em relação ao αFe , padrão também usado para calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados coletados foram ajustados por um algoritmo dos mínimos quadrados, com uso do programa de computador NORMOS[®] 90¹⁰.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Parte das areias das praias do litoral sul do Espírito Santo, onde se situam os locais de coletas das amostras estudadas neste trabalho, é conhecida pelos depósitos minerais contendo radioisótopos na estrutura cristalina. Esses minerais foram acumulados em épocas geológicas, pela decomposição lenta dos atuais arqueognaiss, das montanhas pré-Cambrianas paralelas à costa Atlântica. Na evolução geológica, ocorreu separação e concentração natural de minerais, como óxidos de ferro, monazita, ilmenita e zircão⁵.

A análise em lupa das amostras das areias das praias de Guarapari (APG) e de Iriiri (API) revela serem basicamente constituídas de misturas de duas frações: uma, em maior quantidade, com grãos irregulares de amarelo escuro a translúcidos, que podem ser atribuídos à ocorrência de quartzo, silicatos agregados e monazita e outra, com grãos bem mais escuros, facilmente atraídos por um ímã, contendo óxidos de ferro magnéticos associados a minerais não magnéticos.

As frações escuras separadas magneticamente das amostras das areias de Guarapari (FMPG) e de Iriiri (FMPI) têm grãos de morfologias bem diferentes: tipicamente, a FMPG tem grãos maiores que a FMPI.

Os valores de radiatividade total α e β para as amostras brutas (APG e API) são apresentados na Tabela 1. As razões $\alpha_{\text{APG}}/\alpha_{\text{API}} \approx 12,5$ e $\beta_{\text{APG}}/\beta_{\text{API}} \approx 10$ revelam que a areia da praia de Guarapari é mais radiativa que a de Iriiri. Os valores individuais das radiatividades α e β da fração magnética (amostra FMPG; Tabela 1) da areia de Guarapari são pelo menos 1/15 dos da amostra bruta (antes da separação magnética) correspondente; para a da areia de Iriiri, os valores de radiatividade α e β caem à metade, na concentração magnética (amostra FMPI; Tabela 1), a partir da amostra bruta. Apesar dessas diferenças individuais, os resultados das razões $\alpha_{\text{FMPG}}/\alpha_{\text{FMPI}}$ e $\beta_{\text{FMPG}}/\beta_{\text{FMPI}}$ das frações magnéticas de ambas areias são virtualmente os mesmos das areias brutas correspondentes. Presumivelmente, os valores de radiatividade total específica seriam proporcionais aos teores de Th. Verifica-se, no entanto, que a areia de Guarapari é mais rica em tório que a de Iriiri: da Tabela 1, a razão estimada de $\text{Th}_{\text{APG}}/\text{Th}_{\text{API}} \approx 22,4$. Esta relação dos teores de tório não acompanha a relação correspondente das radiatividades, sugerindo a ocorrência de outro(s) elemento(s) radiativo(s) na amostra de Guarapari. Essa al-

Tabela 1. Composição química total (teor/dag g^{-1}) e das terras raras, medidas de magnetização de saturação e de radiatividade alfa e beta das amostras brutas e das frações magnéticas correspondentes

	Amostra			
	APG	FMPG	API	FMPI
Fe_2O_3		94,6		90,1
TiO_2		2,5		6,3
Al_2O_3		0,95		1,02
VO		0,27		0,24
MgO		0,23		0,22
MnO		0,15		0,09
SiO_2		0,13		0,35
P_2O_5 ^(*)	3,68	0,17	0,23	0,11
ThO_2	1,1	0,040	0,049	0,020
La_2O_3	1,8	0,080	0,11	0,059
CeO_2	4,1	0,20	0,25	0,13
Pr_6O_{11}	0,35	0,016	0,023	0,012
Nd_2O_3	1,6	0,070	0,10	0,051
Sm_2O_3	0,26	0,010	0,016	0,009
Eu_2O_3	0,003	nd	nd	nd
Gd_2O_3	0,14	0,005	0,010	nd
Tb_4O_7	0,010	nd	nd	nd
Dy_2O_3	0,042	nd	0,010	nd
Total	13,085	99,421	0,798	98,711
$\sigma_s / \text{J T}^{-1} \text{kg}^{-1}$	0,61	45	0,23	54
$\alpha / \text{Bq g}^{-1}$	62,5(9)	3,8(1)	5,0(1)	2,1(1)
$\beta / \text{Bq g}^{-1}$	77(9)	4,3(2)	7,7(3)	3,3(2)

(*)valor determinado pela relação estequiométrica da fórmula mínima das monazitas, nd = não detectado, abaixo do limite de detecção, σ_s = magnetização de saturação, α = radiação alfa e β = radiação beta.

ternativa não foi, no entanto, experimentalmente explorada, no presente trabalho. Na concentração magnética, o teor de tório da areia de Guarapari cai por um fator da ordem de 1/27, enquanto o da areia de Iriiri é reduzido apenas à metade dos teores originalmente encontrados nas amostras brutas, acompanhando consistentemente a razão de diminuição da radiatividade, na concentração magnética.

As composições químicas mais completas das frações magnéticas de ambas as amostras são mostradas na Tabela 1. Da composição em terras raras e tório, a areia de Guarapari (APG), em que, globalmente, esses elementos compõem 9,41 dag kg^{-1} , é aproximadamente 17 vezes a da areia de Iriiri (API; 0,57 dag kg^{-1}). Para as amostras da fração magnética das areias, a composição global em terras raras e tório para a FMPG é de 0,43 dag kg^{-1} e para a FMPI é de 0,28 dag kg^{-1} .

As fórmulas químicas das monazitas foram estimadas a partir dos teores elementares das terras raras e tório (Tabela 1), com o programa de computador de alocação de fórmula, FORMAL¹¹. As fórmulas assim encontradas,

- a) $\text{Ce}_{0,459}^{3+} \text{Dy}_{0,004}^{3+} \text{Gd}_{0,015}^{3+} \text{La}_{0,213}^{3+} \text{Nd}_{0,183}^{3+} \text{Pr}_{0,040}^{3+} \text{Sm}_{0,029}^{3+} \text{Tb}_{0,001}^{3+} \text{Th}_{0,041}^{4+} (\text{PO}_4)$, para APG,
 b) $\text{Ce}_{0,456}^{3+} \text{Dy}_{0,017}^{3+} \text{Gd}_{0,017}^{3+} \text{La}_{0,212}^{3+} \text{Nd}_{0,187}^{3+} \text{Pr}_{0,042}^{3+} \text{Sm}_{0,029}^{3+} \text{Th}_{0,030}^{4+} (\text{PO}_4)$, para API,
 c) $\text{Ce}_{0,494}^{3+} \text{Gd}_{0,012}^{3+} \text{La}_{0,209}^{3+} \text{Nd}_{0,177}^{3+} \text{Pr}_{0,040}^{3+} \text{Sm}_{0,024}^{3+} \text{Th}_{0,033}^{4+} (\text{PO}_4)$, para FMPG, e
 d) $\text{Ce}_{0,474}^{3+} \text{La}_{0,227}^{3+} \text{Nd}_{0,190}^{3+} \text{Pr}_{0,044}^{3+} \text{Sm}_{0,032}^{3+} \text{Th}_{0,024}^{4+} (\text{PO}_4)$, para FMPI,
 correspondem à estequiometria da monazita-(Ce), de fórmula ideal¹², $\text{Ce}_{0,50}^{3+} \text{La}_{0,25}^{3+} \text{Nd}_{0,20}^{3+} \text{Th}_{0,05}^{4+} (\text{PO}_4)$.

A magnetização de saturação das amostras das areias e de suas correspondentes frações magnéticas tem origem nos óxidos de ferro ferrimagnéticos. Na Tabela 1, em que são expressos como Fe_2O_3 a amostra FMPG tem 94,6 dag g^{-1} e a FMPI 90,1 dag g^{-1} . A falta de correlação entre o teor de ferro e o valor de magnetização de saturação indica diferenças de composição mineralógica dos óxidos de

ferro das duas areias, de Iriri e de Guarapari. Comparativamente, os valores de magnetização de saturação dos óxidos de ferro magnéticos puros mais comumente encontrados em geomateriais são: magnetita ($\sigma_s \approx 93,6 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$)¹³ e maghemita ($\sigma_s \approx 60 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$)¹⁴. O teor de TiO_2 da amostra FMPI ($6,3 \text{ dag g}^{-1}$) é cerca de 2,5 vezes o da amostra FMPG ($2,5 \text{ dag g}^{-1}$), enquanto que o de Al_2O_3 mantém-se virtualmente constante nas amostras FMPI ($0,95 \text{ dag g}^{-1}$) e FMPG ($1,02 \text{ dag g}^{-1}$).

As imagens de MEV das amostras FMPG e FMPI (não trituradas) são mostradas na Figura 2, (a) e (b), respectivamente. De modo geral, as imagens mostram grãos morfologicamente tanto irregulares (muito fraturados) quanto esferoidais e octaédricos (as imagens ampliadas dos grãos são também mostradas na Figura 2). O hábito octaédrico é característico de óxidos de ferro com a estrutura do espinélio. Outros grãos, mostrados na parte superior da Figura 2 (a) e no centro da Figura 2 (b), apresentam aspectos de branda corrosividade nas suas superfícies de aparente alteração do óxido do ferro. A amostra FMPG é constituída de grãos cerca de 3 vezes maiores que os grãos da amostra FMPI, com dimensão média variando entre 370 a 630 μm (grão em destaque, $\sim 400 \mu\text{m}$) e 120 a 240 μm (grão em destaque, $\sim 100 \mu\text{m}$), respectivamente.

A Figura 3 mostra os difratogramas de raios X (método do pó) das amostras das frações magnéticas FMPG e FMPI. Os dois pa-

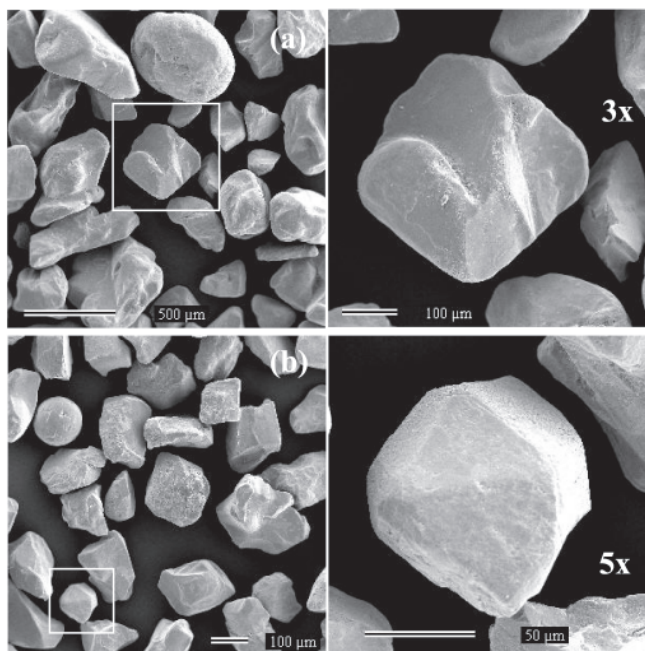


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de grãos das amostras (a) FMPG e (b) FMPI

drões difratométricos são bastante parecidos, tanto em intensidade como em posições dos reflexos, na escala de ângulos. A análise qualitativa foi feita por comparação com os dados das fichas JCPDS¹⁵ números 13-534, para a hematita (fórmula ideal, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), 19-926, para a magnetita e 29-733, para a ilmenita (FeTiO_3). No difratograma da amostra FMPG, os reflexos em $25,60$, $40,08$ e $50,48^\circ 2\theta$ não foram atribuídos, nesta primeira análise. Da Tabela 2, constam alguns parâmetros da célula unitária das fases mineralógicas identificadas, estimados com o programa de computador UNITCELL¹⁶. A ferramenta auxiliar computacional WINPLOTR¹⁷ foi usada para melhor se localizar os reflexos de cada fase, no difratograma, de acordo com os índices de Miller dos planos de difração. As dimensões de célula unitária obtidas para os minerais são razoavelmente próximos aos valores encontrados na literatura, para a ilmenita (dimensão característica da célula trigonal de um espécime mineral padrão, $a = 0,50884 \text{ nm}$ e $c = 1,40855 \text{ nm}$)¹⁸, hematita (trigonal, $a = 0,5038 \text{ nm}$ e $c = 1,3772 \text{ nm}$)¹⁹ e magnetita (cúbica, $a = 0,8394 \text{ nm}$)²⁰. Os valores sugerem que os minerais das areias estudadas têm estequiometria e estrutura próximas às das espécies puras, com baixa substituição isomórfica por outros cátions, o que também concorda com os resultados das análises químicas.

Os espectros Mössbauer registrados a 298 K das amostras FMPG e FMPI são apresentados na Figura 4 (valores dos parâmetros hiperfinos desses espectros na Tabela 3). Os espectros de ambas as amostras apresentam individualmente um duplete incipiente, atribuível a Fe^{3+}

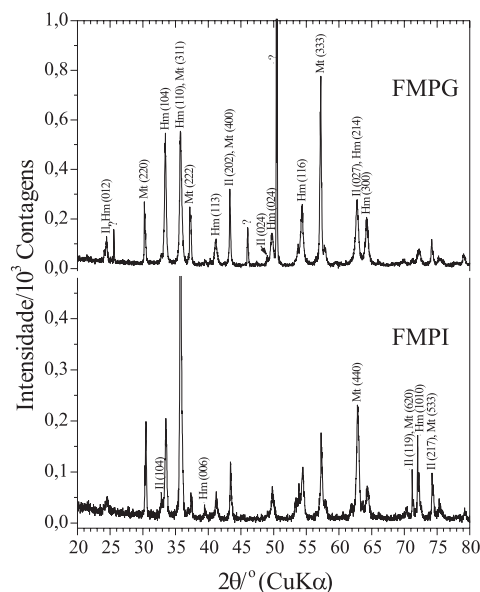


Figura 3. Difratogramas das amostras FMPG e FMPI. Hm = hematita; Mt = magnetita; Il = Ilmenita; ? = reflexos não atribuídos

Tabela 2. Parâmetros de rede, volume da célula unitária (V_c) e porcentagens das fases minerais identificadas nas amostras das frações magnéticas das areias das praias de Guarapari e de Iriri, FMPG e FMPI, respectivamente

Mineral	Fórmula ideal	Estrutura	Grupo Espacial	a/nm	c/nm	V_c/nm^3	Fase/%	Amostra
Ilmenita	FeTiO_3	Trigonal	$R\bar{3}$	0,50884	1,40855	0,3158		Ref. 8
				0,50653(2)	1,40652(7)	0,3125(2)	5(1)	FMPG
				0,50820(2)	1,40260(4)	0,3137(2)	5(1)	FMPI
Hematita	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	Trigonal	$R\bar{3}c$	0,5038	1,3772	0,3027		Ref. 9
				0,50370(1)	1,37477(3)	0,3021(7)	58(2)	FMPG
				0,50367(1)	1,37361(3)	0,3018(3)	41(1)	FMPI
Magnetita	Fe_3O_4	Cúbica	$Fd\bar{3}m$	0,8394		0,5914		Ref. 10
				0,83896(4)		0,5905(3)	37(1)	FMPG
				0,83927(2)		0,5911(3)	54(1)	FMPI

paramagnético, com valores de áreas espectrais relativas (AR) comparáveis, nos dois casos (FMPG; $AR = 3,4\%$ e FMPI; $AR = 3,7\%$). Um outro duplete, também pouco intenso, com valores de parâmetros hiperfinos (FMPG, deslocamento isomérico, $\delta(\alpha\text{Fe}) = 0,92 \text{ mm s}^{-1}$, desdobramento quadrupolar, $\Delta = 0,79 \text{ mm s}^{-1}$, $AR = 1,2\%$; FMPI, $\delta(\alpha\text{Fe}) = 1,03 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta = 0,69 \text{ mm s}^{-1}$, $AR = 4,2\%$) próximos aos característicos de Fe^{2+} da ilmenita pura²¹ ($\delta(\alpha\text{Fe}) = 1,07 \text{ mm s}^{-1}$; $\Delta = 0,70 \text{ mm s}^{-1}$). Os valores de áreas relativas encontrados são consistentes com o maior teor de TiO_2 na amostra FMPI. Os parâmetros hiperfinos para os três sextetos de cada espectro são comparáveis (Tabela 3). O sexteto de maior campo hiperfino ($B_{hf(\text{FMPG})} = 51,79 \text{ T}$ e $B_{hf(\text{FMPI})} = 51,62 \text{ T}$) é característico da hematita pura (cf. dados reportados por Murad e Johnston²²). Os outros dois são atribuíveis a $[\text{Fe}^{3+}]$ nos sítios de coordenação tetraédrica ($B_{hf(\text{FMPG})} = 49,22 \text{ T}$ e $B_{hf(\text{FMPI})} = 49,21 \text{ T}$) e a $\{\text{Fe}^{3+/2+}\}$, nos de simetria octaédrica ($B_{hf(\text{FMPG})} = 46,10 \text{ T}$ e $B_{hf(\text{FMPI})} = 46,00 \text{ T}$) de uma magnetita²². Estas atribuições mineralógicas são consistentes com os resultados de difratometria de raios X. Se consideradas as frações livres de recuo a 298 K ($f_{\text{hematita}} = 0,837$; $f_{\text{magnetita}} = 0,889$ e $f_{\text{ilmenita}} = 0,650$, segundo a ref. 23), os resultados encontrados de áreas relativas espectrais permitem

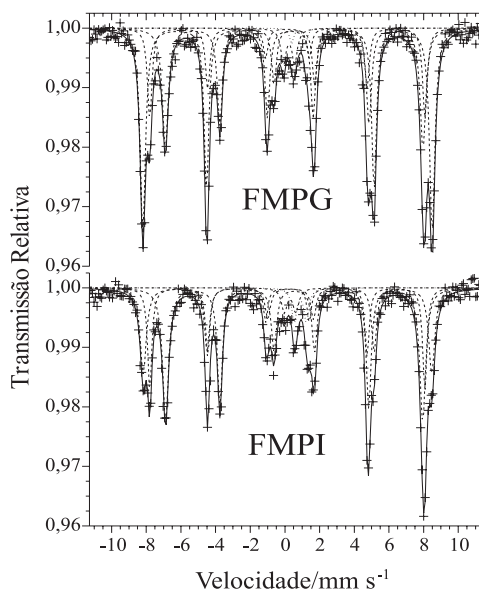


Figura 4. Espectros Mössbauer de ^{57}Fe das amostras FMPG e FMPI, obtidos a 298 K

Tabela 3. Parâmetros Mössbauer de ^{57}Fe obtidos a temperatura de 298 K para as amostras FMPG e FMPI. δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; Δ = desdobramento quadrupolar; ϵ = deslocamento quadrupolar, B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área relativa subspectral; Γ = largura de linha a meia altura

Amostra	Sítio ^{57}Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta, \epsilon/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$AR/\%$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$
FMPG	Fe^{3+}	0,38(2)	0,65(3)		3,7(3)	0,35 ^(*)
	Il	0,92(7)	0,79(7)		1,2(4)	0,3(1)
	Hm	0,368(2)	-0,161(4)	51,79(2)	47(1)	0,33(2)
	$\text{Mt}_{[\text{Fe}^{3+}]}$	0,280(6)	~0	49,22(4)	18(1)	0,32(2)
	$\text{Mt}_{\{\text{Fe}^{2+/3+}\}}$	0,674(4)	-0,016(7)	46,10(3)	30(1)	0,32(3)
FMPI	Fe^{3+}	0,43(3)	0,67(6)		3,4(5)	0,38 ^(*)
	Il	1,03(2)	0,69(5)		4,2(4)	0,34 ^(*)
	Hm	0,376(7)	-0,18(1)	51,62(7)	26(2)	0,36(9)
	$\text{Mt}_{[\text{Fe}^{3+}]}$	0,279(7)	~0	49,21(5)	23(2)	0,30(2)
	$\text{Mt}_{\{\text{Fe}^{2+/3+}\}}$	0,672(4)	-0,087(9)	46,00(3)	44(2)	0,36(1)

^(*) parâmetro fixado durante o ajuste não-linear dos mínimos quadrados; Hm = hematita; Il = ilmenita; $[\text{Fe}^{3+}]$ = sítio tetraédrico e $\{\text{Fe}^{2+/3+}\}$ = sítio octaédrico da magnetita (Mt).

estimar que, na fração magnética, a hematita ocorre na proporção de $47,4 \text{ dag kg}^{-1}$ (Guarapari) e $25,1 \text{ dag kg}^{-1}$ (Iriri), e a magnetita em torno de $44,1 \text{ dag kg}^{-1}$ (Guarapari) e $58,8 \text{ dag kg}^{-1}$ (Iriri). As frações magnéticas das areias contêm ainda ilmenita, na proporção de 3 dag kg^{-1} (Guarapari) a 8 dag kg^{-1} (Iriri).

Para a magnetita pura, a razão de ocupação iônica é $\frac{\{\text{Fe}^{3+/2+}\}}{[\text{Fe}^{3+}]} = 2$.

A fração livre de recuo, f , para o sítio octaédrico à temperatura ambiente é 6% menor que a do sítio tetraédrico²⁴, $\frac{f_{[\text{Fe}^{3+/2+}]}}{f_{[\text{Fe}^{3+}]}} = 0,94$.

Assim sendo, $\frac{AR_{[\text{Fe}^{3+/2+}]} / f_{[\text{Fe}^{3+/2+}]}}{AR_{[\text{Fe}^{3+}]} / f_{[\text{Fe}^{3+}]}} = \frac{\{\text{Fe}^{3+/2+}\}}{[\text{Fe}^{3+}]}$ a razão de áreas subspectrais relativas esperada é $\frac{AR_{[\text{Fe}^{3+/2+}]}}{AR_{[\text{Fe}^{3+}]}} = 2 \times 0,94 = 1,88$. Para as amostras de

areia sob estudo, foram encontradas razões $R_{AR} = \frac{AR_{[\text{Fe}^{3+/2+}]}}{AR_{[\text{Fe}^{3+}]}} = 1,67$, para a amostra FMPG, e $R_{AR} = 1,91$, para a FMPI (Tabela 3), que podem ser consideradas relativamente próximas das esperadas para a magnetita pura.

Os espectros Mössbauer, não ajustados, obtidos a 110 K dessas amostras são mostrados na Figura 5. Esses espectros apresentam qualitativamente um padrão muito complexo, de difícil ajuste numérico, com base em modelos simples de estrutura hiperfina. Na hematita estequiométrica, estruturalmente bem ordenada e com tamanhos de partículas suficientemente grandes, ocorre a transição de Morin (TM), caracterizada por uma mudança do estado fracamente ferromagnético (FF), a temperaturas acima da temperatura de Morin, $\Theta_M \approx 260 \text{ K}$, com os momentos magnéticos ligeiramente declinados, em relação ao plano basal (111) da célula unitária trigonal, para o estado antiferromagnético puro (AF), a $\Theta_M < 260 \text{ K}$, com os spins paralelos à direção [111]. A TM, uma transição de primeira ordem, é prontamente observada no espectro Mössbauer pela mudança do acoplamento quadrupolar, que reflete o sinal do gradiente de campo elétrico, espectroscopicamente dado pelo deslocamento quadrupolar. No estado AF, o ângulo (θ_ϵ) entre o campo hiperfino e o eixo principal do gradiente de campo elétrico corresponde a $\theta_\epsilon = 0$ ($\epsilon \approx +0,41 \text{ mm s}^{-1}$) e no estado FF a $\theta_\epsilon = 90^\circ$ ($\epsilon \approx -0,19 \text{ mm s}^{-1}$)²⁵.

A magnetita pura é ferrimagnética entre a temperatura de Curie, $\Theta_C \approx 850 \text{ K}$, e a temperatura de Verwey, $\Theta_V \approx 120 \text{ K}$. No estado ferrimagnético, os momentos magnéticos dos átomos de ferro nos sítios tetraédrico e octaédrico são alinhados antiparalelamente. No entanto, no sítio octaédrico há duas vezes mais átomos de ferro que no sítio tetraédrico, o que induz o aparecimento de um momento

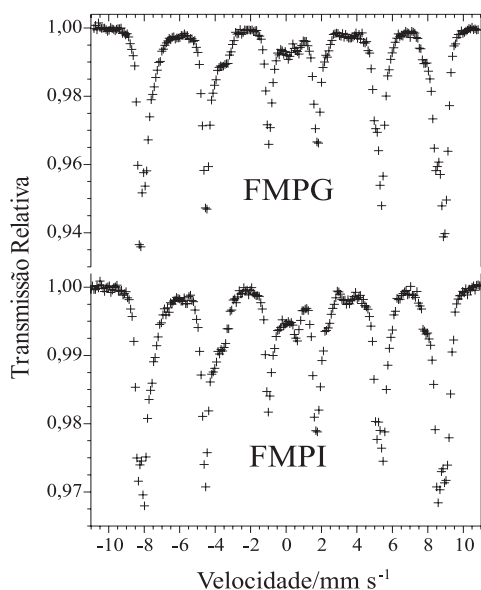


Figura 5. Espectros Mössbauer de ^{57}Fe das amostras FMPI e FMPI, obtidos a 110 K

magnético líquido²⁶. A 298 K, a magnetização de saturação teoricamente estimada corresponde a $^{13} 93,6 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. A baixas temperaturas, a magnetita experimenta duas transições magnéticas²⁷. No ponto isotrópico (T_i), em torno de 130 K, a primeira constante de anisotropia do magnetocristalino (K) passa por zero, causando relaxamento das paredes de domínio magnético²⁷. Abaixo da temperatura de Verwey (a temperatura em que a transição de fato ocorre depende da estequiometria da amostra^{13,27,28}), a estrutura do cristal muda de cúbica a monoclinica. É comumente difícil separar-se com segurança os efeitos magnéticos das duas transições, na interpretação do espectro Mössbauer da magnetita abaixo da Θ_v , em virtude da complexidade da estrutura hiperfina^{29,30}.

Os espectros a 110 K (Figura 5), obtidos das frações magnéticas (FMPI e FMPI) dos materiais de areia deste estudo, revelam características espectrais mais claramente observáveis de que ocorreu a transição de Verwey. A amostra, no entanto, tem também hematita que, presumivelmente, sofreu a transição de Morin. A separação dos efeitos dessas transições, na magnetita e na hematita, requer condições experimentais bem mais sofisticadas que as utilizadas no presente trabalho. Por esta razão, não foi sugerido nenhum modelo de ajuste numérico dos espectros Mössbauer a 110 K. Uma alternativa futura seria separar a hematita e a magnetita por dissolução química seletiva de uma das fases, a cada vez.

CONCLUSÕES

As frações magnéticas das areias das praias de Guaraparari e Iriri, estado do Espírito Santo, são radiativas, com atividade específica média de $\sim 4,1 \text{ Bq g}^{-1}$, para emissões α e $\sim 2,8 \text{ Bq g}^{-1}$, para β . Foram identificadas pequenas proporções de monazita-(Ce) nas frações magnéticas separadas das amostras de areias de Guaraparari, com fórmula química média, $\text{Ce}_{0,494}\text{Gd}_{0,012}\text{La}_{0,209}\text{Nd}_{0,177}\text{Pr}_{0,040}\text{Sm}_{0,024}\text{Th}_{0,033}(\text{PO}_4)$ e areias de Iriri, $\text{Ce}_{0,474}\text{La}_{0,227}\text{Nd}_{0,190}\text{Pr}_{0,044}\text{Sm}_{0,032}\text{Th}_{0,024}(\text{PO}_4)$.

Foi possível, ainda, caracterizar os minerais oxidados de ferro. Por difração de raios X, identificou-se que a areia contém hematita e magnetita, também confirmada por imagens de microscopia eletrônica de varredura, praticamente estequiométricas.

Os espectros Mössbauer a 110 K são muito complexos e não permitem a proposição de modelos de ajustes numéricos seguros, para essa mistura hematita e magnetita. Constata-se, no entanto, que a

magnetita passou a transição de Verwey. O presente trabalho revela, ainda assim, a necessidade de adoção de recursos experimentais dirigidos para a caracterização mais detalhada do comportamento magnético e cristalino-estrutural da hematita e da magnetita desses materiais.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (bolsa PIBIC, F. dos S. Coelho e A. L. Lopes; bolsa de produtividade em pesquisa, J. D. Fabris) e à CAPES (bolsa PICDT-doutorado, P. R. C. Couceiro), o apoio financeiro. À Dra. C. O. B. de M. Pinto (DQ, UFMG), o apoio técnico na obtenção dos difratogramas de raios X. Aos técnicos L. R. A. Garcia e W. T. Soares (DF, UFMG), toda assistência na coleta das imagens de microscopia eletrônica de varredura. Aos técnicos J. B. S. Barbosa e R. M. Mingote (CDTN/CNEN), as análises químicas por EDXRF e as medidas de radiatividade.

REFERÊNCIAS

- Carneiro, S. M.; *Boletim DFPM*: Rio de Janeiro. **1962**, 113, 35.
- Schobbenhaus, C.; Campos, D. A., coords.; *Geologia do Brasil*, MME/DNPM: Brasília, 1984.
- Dana, J. D.; *Manual de Mineralogia*, 1ª. ed., Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 1974.
- Rodrigues, O. D.; Garg, R.; Silva, E. G.; Machado, J. C.; Garg, V. K.; *Hyperfine Interact.* **1987**, 35, 913.
- Malanca, A.; Pieri, R.; Gazzola, A.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1998**, 230, 257.
- Pupo, J. A.; *Revista da Associação Médica Brasileira* **1981**, 27, 182.
- Coey, J. M. D.; Cugart, O.; Mccauley, J.; Fabris, J.D.; *Revista de Física Aplicada e Instrumentação* **1992**, 7, 25.
- ABNT, INMETRO, SBM; *Guia para a expressão da Incerteza de Medição*, 2ª. ed., ABNT: Rio de Janeiro, 1998.
- Ohlweiler, O. A.; *Química Analítica Quantitativa*, 2ª. ed., Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 1974, vol. 2.
- <http://www.uni-duisburg.de/FB10/LAPH/Keune/englisch/brand/r.a.brand.homepage.htm#Normos>, acessada em Junho 2004.
- <http://www.qui.ufmg.br/~Moss>, em *Available Computer Programs*, acessada em Janeiro 2004.
- [http://webmineral.com/data/Monazite-\(Ce\).shtml](http://webmineral.com/data/Monazite-(Ce).shtml), acessada em Janeiro 2004.
- Özdmir, O.; Dunlop, D.J.; *Earth Planet. Sci. Lett.* **1999**, 165, 229.
- Coey, J. M. D. *Em Iron in Soils and Clay Minerals*; Stucki, J.W.; Goodmann, B. A.; Schwertmann, U., eds.; Dordrecht: Reidel, 1988, cap. 14.
- Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS; *Mineral powder diffraction files data book*, Swarthmore, Pennsylvania, 1980.
- http://www.esc.cam.ac.uk/mineral_sciences/UnitCell.html, acessada em Fevereiro 2003.
- <http://www-llb.cea.fr/fullweb/winplot/winplot.htm>, acessada em Maio de 2003.
- Wechsler, B. A.; Prewitt, C. T.; *Am. Mineral.* **1985**, 69, 176.
- Blake, R. L.; Hessevick, R. E.; Zoltai, T.; Finger, L. W.; *Am. Mineral.* **1985**, 51, 123.
- Hill, R. J.; Craig, J. R.; Gibbs, G. V.; *Phys. Chem. Miner.* **1979**, 4, 317.
- Gibb, T. C.; Greenwood, N. N.; Twist, W.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, 31, 947.
- Murad, E.; Johnston, J. H.; *Em Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry*; Long, G. L., ed.; Plenum: New York, 1987, cap. 12.
- De Grave, E.; Vanalboom, A.; *Phys. Chem. Miner.* **1991**, 18, 337.
- Sawatzky, G. A.; Van Der Woude, F.; Morrish, A. H.; *Phys. Rev.* **1996**, 187, 747.
- Murad, E.; Schwertmann, U.; *Clays Clay Miner.* **1986**, 34, 1.
- Bickford, L. R.; Brownlow, J. M.; Penoyer, R.F.; *Proc. Inst. Electr. Eng. (B)* **1957**, 104, 238.
- Skumryev, V.; Blythe, H. J.; Cullen, J.; Coey, J. M. D.; *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 196-197, 515.
- Zuo, J. M.; Spence, J. C. H.; Petuskey, W.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1990**, 42, 8451.
- Berry, F. J.; Skinner, S.; Thomas, M. F.; *J. Phys.: Condens. Matter* **1998**, 10, 215.
- Doriguetto, A. C.; Fernandes, N. G.; Persiano, A. I. C.; Nunes Filho, E.; Grenèche, J. M.; Fabris, J. D.; *Phys. Chem. Miner.* **2003**, 30, 249.