

CARACTERIZAÇÃO DE UM MINÉRIO DE COBRE DO RIO GRANDE DO SUL  
POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER E ANÁLISE QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de

MESTRE EM ENGENHARIA

por

Tania Maria Hubert Ribeiro

Bacharel em Química

1980

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e aprovada, em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadores:

Prof. Anildo Bristoti

Doutor em Engenharia

Prof. Enrique Frank

Doutor em Física

Banca Examinadora:

Doutor Arino Romeo Hoefel

Doutor Anildo Bristoti

Doutor Celso Sander Müller

Doutor José Irineu Kunrath

Prof. Anildo Bristoti

Coordenador do PPGEMM

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Anildo Bristoti, pela proposição do problema e pelo interesse que sempre demonstrou.
- Ao Prof. Enrique Frank, meu profundo reconhecimento pela minha iniciação em pesquisa do Efeito Mössbauer, pelo inestimável apoio e dedicação e pelos ensinamentos transmitidos durante a execução deste trabalho.
- Ao Prof. Celso Sander Müller, pelo auxílio inestimável na parte de computação e pelas valiosas discussões.
- Ao Prof. José Irineu Kunrath, pelo incentivo e interesse.
- Aos Profs. Arino R. Hoefel e Hélio A. Hoefel, pelas importantes sugestões em análise química e pela cedência de seu laboratório.
- Ao Grupo de Pesquisa Mössbauer do Instituto de Física da UFRGS, pela utilização de seus equipamentos de Espectroscopia Mössbauer, sem os quais não seria possível a execução deste trabalho.
- Ao Centro de Processamento de Dados da UFRGS, pelo uso de seu computador B-6700 e pelo interesse demonstrado por seus técnicos.
- Aos Profs. Eliana A. de Siegel e Jorge Rubio pela análise mineralógica realizada na Universidade de Chile.
- À Aços Finos Piratini, pelas análises de Difração de Raios-X.
- Aos colegas do Departamento de Físico-Química pelo apoio com que sempre contei.
- A Vilson João Batista pelos desenhos desta dissertação.
- A Mara Luiza dos Santos pelo cuidadoso trabalho de datilografia.
- Aos colegas do PPGEMM pelo estímulo e apoio com que sempre pude contar.

## SUMÁRIO

### RESUMO E ABSTRACT

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS .....	3
2.1. Efeito Mössbauer .....	3
2.1.1. Interações Hiperfinas .....	8
2.2. Métodos Químicos Clássicos para a Determinação do Cobre .....	16
3. ASPECTOS EXPERIMENTAIS .....	21
3.1. Análise Química .....	21
3.2. Espectroscopia Mössbauer .....	23
3.2.1. Especificações do Equipamento Experimental .....	27
4. TRATAMENTO DE DADOS .....	28
5. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS .....	32
6. CONCLUSÕES .....	54
6.1. Sugestões para trabalhos futuros .....	56
APÊNDICE A .....	57
APÊNDICE B .....	60
REFERÊNCIAS .....	65

## RESUMO

Determinações quantitativas de cobre total, no minério de cobre bruto e nos produtos de flotação, foram feitas por iodometria e correlacionadas com os espectros Mössbauer dos mesmos. A identificação de calcopirita, pirita e clorita foi possível através da espectroscopia Mössbauer. A calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) é o mineral de cobre predominante no minério de Camaquã (RS).

A análise dos espectros permitiu estabelecer uma correlação gráfica entre o logaritmo da percentagem do cobre presente com a área relativa sob as seis linhas de absorção da calcopirita.

## ABSTRACT

Quantitative determinations of total copper present in a copper ore and in flotation products were measured by iodometric titrations and correlated with the correspondent Mössbauer spectra. The identification of chalcopyrite, pyrite and chlorite was possible by means of Mössbauer spectroscopy. Chalcopyrite is the main copper-bearing constituent in the Camaquã's (RS) copper ore.

The spectra analysis allowed to make a graphycal correlation between the logarithm of the cooper content and the relative estimated area under the six absorption lines of chalcopyrite.

## 1 - INTRODUÇÃO

As aplicações comuns do Efeito Mössbauer normalmente dizem respeito a materiais monofásicos contendo um pequeno número de sítios atômicos distintos para o átomo ressonante. O comportamento mais complexo é encontrado em fases não estequiométricas, nas quais a vizinhança atômica é variável e a uniformidade desconhecida. Contudo, a espectroscopia Mössbauer pode ser inavaliável como um meio de investigação para tais sistemas. A sensibilidade da ressonância ao variar o estado de oxidação e o sítio de simetria e a natureza essencialmente não destrutiva desta técnica possibilitam o seu uso com bom efeito.

A maioria das aplicações ao estudo de minerais são de uma característica analítica, os parâmetros Mössbauer de um mineral que contém ferro, geralmente permitem distinguir íons férricos e ferrosos em seus sítios de coordenação.

O emprego da espectroscopia Mössbauer em análise quantitativa depende da área sob a linha de absorção, sendo esta determinada pelo número de átomos de ferro por unidade de secção de área do absorvente, no ambiente responsável pela particular linha de absorção.

Existem muitas publicações que abordam a aplicabilidade analítica do Efeito Mössbauer, entre elas, algumas<sup>1)</sup> a <sup>3)</sup> foram selecionadas para uma visão geral do assunto.

No presente trabalho são estudadas amostras de minério de cobre bruto e de produtos de flotação do mesmo.

O mineral de cobre primário e predominante no minério de cobre, da Mina do Camaquã (RS), é a calcopirita e esta apresen-

ta ferro em sua estrutura ( $\text{CuFeS}_2$ ), este fato torna possível utilizar a espectroscopia Mössbauer para a investigação de minérios de cobre desta natureza.

Pretendeu-se, neste trabalho, correlacionar a análise química de amostras de minério com a espectroscopia Mössbauer, mas sem a preocupação de obter informações sobre a natureza geofísica do material do qual são constituídas as amostras. O objetivo foi tentar correlacionar os teores de cobre das amostras de minério com as áreas relativas dos espectros de calcopirita.

Neste estudo, o capítulo 2 apresenta um resumo fenomenológico dos processos envolvidos na observação do Efeito Mössbauer e uma breve discussão dos métodos mais comuns de determinação quantitativa de cobre, por análise química. Os aspectos experimentais das técnicas utilizadas são discutidos no capítulo 3. No capítulo 4 é feita uma breve abordagem do tratamento de dados utilizados. Os dados e resultados são apresentados no capítulo 5 e as conclusões no capítulo 6.

Os apêndices enfocam os processos envolvidos na interação da radiação gama com a matéria (apêndice A) e uma descrição da geometria empregada na obtenção dos espectros Mössbauer deste trabalho (apêndice B).

## 2 - CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

### 2.1 - Efeito Mössbauer

Um núcleo em um estado excitado de energia  $E_2$  que decai ao estado fundamental de energia  $E_1$ , emite um raio gama com energia:

$$E_0 = E_2 - E_1, \quad (2.1)$$

sendo  $E_0$  a energia característica da transição. Sob certas condições, que serão discutidas mais adiante, a energia  $E_0$  pode ser absorvida por um núcleo do mesmo isótopo, passando este outro núcleo a um estado excitado de energia  $E_2$ . Este fenômeno é denominado de absorção ressonante da radiação gama e sua comprovação foi publicada pela primeira vez por Rudolph Mössbauer, em 1958, em seu trabalho intitulado "Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in  $^{191}\text{Ir}$ ".

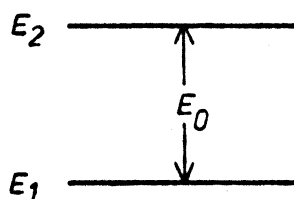


Figura 1 - Esquema de níveis nucleares:  $E_2$  = energia do estado excitado,  $E_1$  = energia do estado fundamental.  $E_0$  = energia característica de excitação (ou decaimento)



Um estado excitado de vida média  $\tau$  não apresenta um único valor de energia. A energia deste nível distribui-se em torno de um certo intervalo de largura  $\Gamma$ , que está relacionada com a incerteza no tempo  $\Delta t$ , por meio do princípio da incerteza de Heisenberg, por:

$$\Gamma \Delta t \geq \hbar \quad (2.2)$$

(onde  $\hbar$  é igual a constante de Planck dividida por  $2\pi$ )  $\Delta t$  é considerado como o intervalo de tempo disponível para a medida da energia e é da ordem da vida média ( $\Delta t \approx \tau$ ).

Transições nucleares de um estado excitado (2) ao estado fundamental (1) ou vice-versa envolvem todas as energias possíveis dentro do intervalo  $\Gamma$ . A probabilidade de transição em função da energia fornece uma linha espectral centrada na energia mais provável da transição  $E_0$ . A distribuição de probabilidade de excitação ou desexcitação de um nível é uma lorentziana dada em função da energia  $E$ , segundo a relação<sup>1</sup>:

$$W(E) = \frac{(\Gamma/2)^2}{(E-E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.3)$$

sendo  $\Gamma$  a largura da distribuição de energia à meia altura e  $E_0$  é a energia de ressonância. A distribuição de probabilidade de excitação de um nível é denominada comumente de linha de absorção da transição e é apresentada na figura 2.

Uma das condições para a observação do Efeito Mössbauer é a existência de valores de energia comuns aos processos de emissão e absorção da radiação. A absorção ressonante não ocorre quando estiverem em consideração átomos livres.

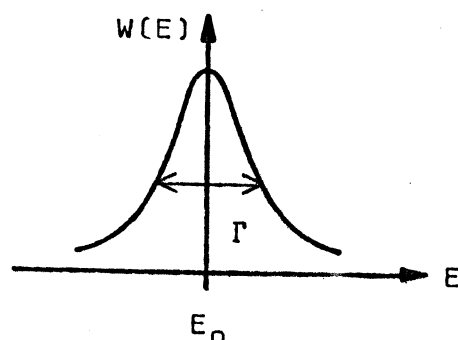


Figura 2 (ref.5) - Distribuição da probabilidade  $W(E)$  de excitação de um nível centrada na energia mais provável da transição.

Um átomo excitado ao decair para o estado fundamental emite radiação gama e recua simultaneamente de modo que o momento total do sistema deve conservar-se. A energia característica ( $E_0$ ) será utilizada em parte pelo raio gama ( $E_\gamma$ ) e em parte pelo núcleo, que ao recuar com uma velocidade  $v_r$  terá uma energia  $R$ . Assim sendo, a energia do raio gama emitido será inferior à energia da transição conforme:

$$E_\gamma = E_0 - R \quad (2.4)$$

Esta energia não poderá excitar um outro núcleo, uma vez que este necessitará de uma energia igual a  $E_0 + R$ . Sendo que no processo de absorção  $R$  é a energia que deve ser entregue ao núcleo para a conservação dos momenta. Assim pode-se afirmar que para átomos livres o processo de absorção ressonante não ocorre uma vez que a energia da emissão está espaçada da energia neces

sária para a absorção de  $2R$ . E para que se observe este processo deve-se ter que  $\Gamma \gtrsim 2R$

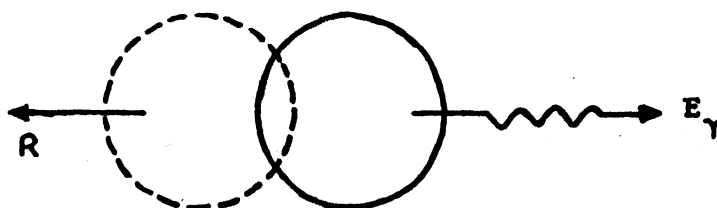


Figura 3 - Um núcleo excitado emite um raio gama e recua simultaneamente.

Rudolph Mössbauer demonstrou que, quando um átomo vinculado a um cristal emite radiação gama, outro átomo, também fixo em sítio de rede, poderá absorver esta radiação. Isto porque um sólido real é constituído de cerca de  $10^{23}$  átomos e deste modo a energia de recuo é distribuída por todos os átomos do cristal verificando-se a relação  $2R \lesssim \Gamma$ .

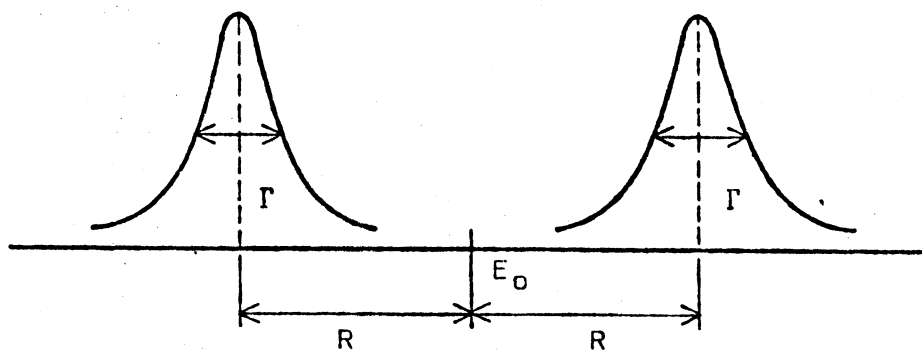


Figura 4 (refs.5 e 29) - Consequência do efeito de recuo causado pela emissão e absorção de radiação gama por núcleos isolados.

Verificou-se, após esta breve descrição que, sob certas condições é possível realizar ressonância com raios gama. Mas para que este processo seja de utilidade espectroscópica é necessário varrer as energias em torno da energia do raio gama, de modo que se possa obter um espectro de absorção.

O caso do  $^{57}\text{Fe}$  é bastante ilustrativo: a largura de linha é da ordem de  $10^{-9}\text{eV}$  e a energia da transição de  $10^4\text{eV}$  e deverá medir a magnitude do efeito, em função da energia, em um intervalo aproximado de:

$$10^4 - 10^{-9} \lesssim E_{\gamma} \lesssim 10^4 + 10^{-9} \quad (\text{em eV})$$

Isto é, deve-se resolver o problema de como variar e medir a energia com uma precisão de  $10^{-9}\text{eV}$ . A compensação destas variações de energia é feita pela movimentação da fonte com uma velocidade  $v$ , na direção e sobre o eixo absorvente-detector. O raio gama terá então sua energia variada, devido ao efeito Doppler, de:

$$\Delta E = \frac{v}{c} E_0 \quad (2.5)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz.

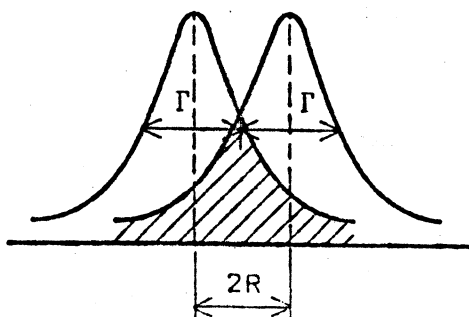


Figura 5 (refs. 2 e 5) - Condição de ressonância.

### 2.1.1 - Interações Hiperfinas

O principal interesse do Efeito Mössbauer reside no fato de poder-se medir pequenas variações da energia da transição nuclear, ocasionadas por mudanças ambientais ao redor do núcleo<sup>6</sup>. Das interações que se produzem entre o núcleo e os elétrons extra-nucleares pode-se obter parâmetros que caracterizam a subtância do qual o núcleo faz parte. Estes parâmetros são:

- deslocamento isomérico ou deslocamento químico,
- acoplamento quadropolar e
- estrutura magnética hiperfina.

#### a) Deslocamento Isomérico

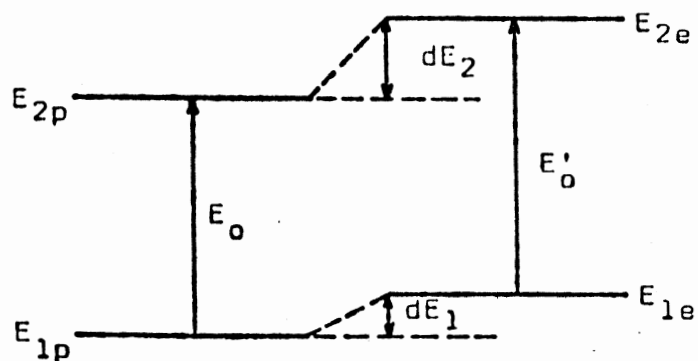
Os níveis energéticos nucleares, devido a interação eletrostática entre a carga eletrônica e a distribuição de carga nuclear, diferem do estado energético que apresentariam na ausência da interação.

Suponha-se uma distribuição de carga uniforme dentro de um núcleo esférico de raio  $r$ , as correções devidas à interação entre o núcleo e os elétrons, serão dadas por<sup>4</sup>:

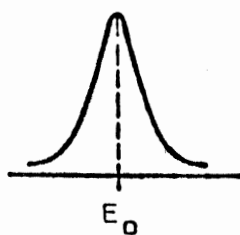
$$dE_i = \frac{2\pi}{5} Z e^2 r^2_i |\psi(0)|^2 \quad (2.6)$$

onde  $i$  pode ser 1 ou 2, conforme se trate de estados fundamentais ou excitados;  $Z$  é o número atômico, e a carga do elétron é  $|\psi(0)|^2$  é o quadrado da função de onda dos elétrons no centro do núcleo (a origem do sistema de coordenadas).

A energia do raio gama absorvido ou emitido será:



NÚCLEO PUNTIFORME



NÚCLEO ESFÉRICO

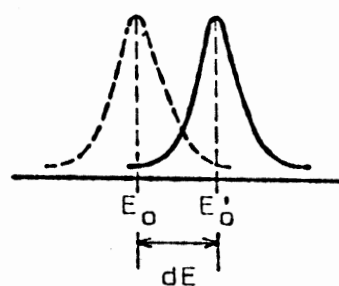


Figura 6- Comparação das aproximações de núcleo esférico e puntiforme para os níveis de energia e para a linha de absorção. Onde  $dE_1$  e  $dE_2$  são os termos de correção devido à diferente interação eletrostática entre os elétrons e o núcleo. (Ref. 5)

$$E'_0 = E_2e - E_1e = (E_{2p} - E_{1p}) + (dE_2 - dE_1) \quad (2.7)$$

onde: e = esférico e p = puntual, ou:

$$E'_0 = E_0 + \frac{2\pi}{5} Z e^2 (r_2^2 - r_1^2) |\psi(o)|^2 \quad (2.8)$$

Se o sistema for quimicamente o mesmo nos estados fundamental e excitado a função de onda  $|\psi(o)|$  deverá ser a mesma.

Supondo um raio gama emitido por um emissor f que seja absorvido por um absorvente a, se o emissor e o absorvente fizerem parte de sólidos diferentes, ter-se-á para a fonte:

$$(E'_0)_f = E_0 + \frac{2\pi}{5} Z e^2 (r_2^2 - r_1^2) |\psi_f(o)|^2 \quad (2.9)$$

e para o absorvente:

$$(E'_0)_a = E_0 + \frac{2\pi}{5} Z e^2 (r_2^2 - r_1^2) |\psi_a(o)|^2 \quad (2.10)$$

À diferença entre  $(E'_0)_f$  e  $(E'_0)_a$ , denomina-se deslocamento isomérico, simbolizado por  $\delta$  e dado por:

$$\delta = \frac{2\pi}{5} Z e^2 (r_2^2 - r_1^2) \{ |\psi_a(o)|^2 - |\psi_f(o)|^2 \} \quad (2.11)$$

O deslocamento isomérico se mede em unidades de velocidade uma vez que a cada velocidade imprimida à fonte (ou absorvente) corresponde uma variação de energia. Na relação acima pode-se observar que o deslocamento isomérico depende de um parâmetro nuclear e de um parâmetro químico.

O deslocamento isomérico presta-se a estudos de caráter nuclear e também da ligação química.

É importante ressaltar que o deslocamento isomérico mede a interação entre o núcleo e os elétrons que tem probabilidade não nula de se encontrarem nele, isto é, os elétrons  $s^7$ . No entanto os elétrons  $d$  são de grande importância pois afetam as densi

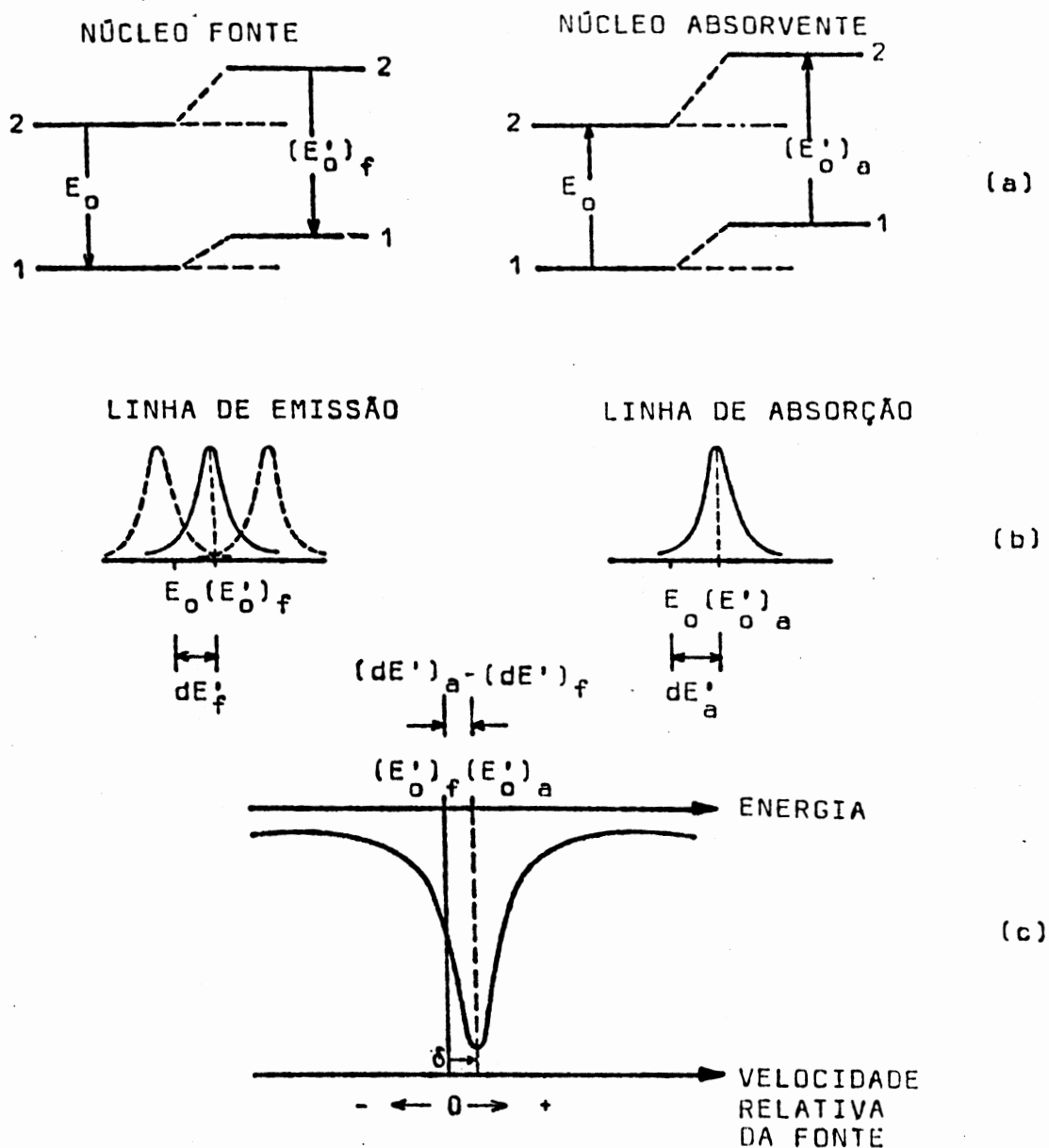


Figura 7 - Descrição esquemática do Deslocamento Isomérico Nuclear: (a) deslocamento dos níveis de energia do núcleo-fonte e do núcleo absorvente pelo efeito do volume nuclear; (b) deslocamentos, em relação ao número puntiforme, das linhas de emissão e absorção do núcleo esférico; (c) Espectro Mössbauer típico apresentando apenas deslocamento isomérico. (ref.5)



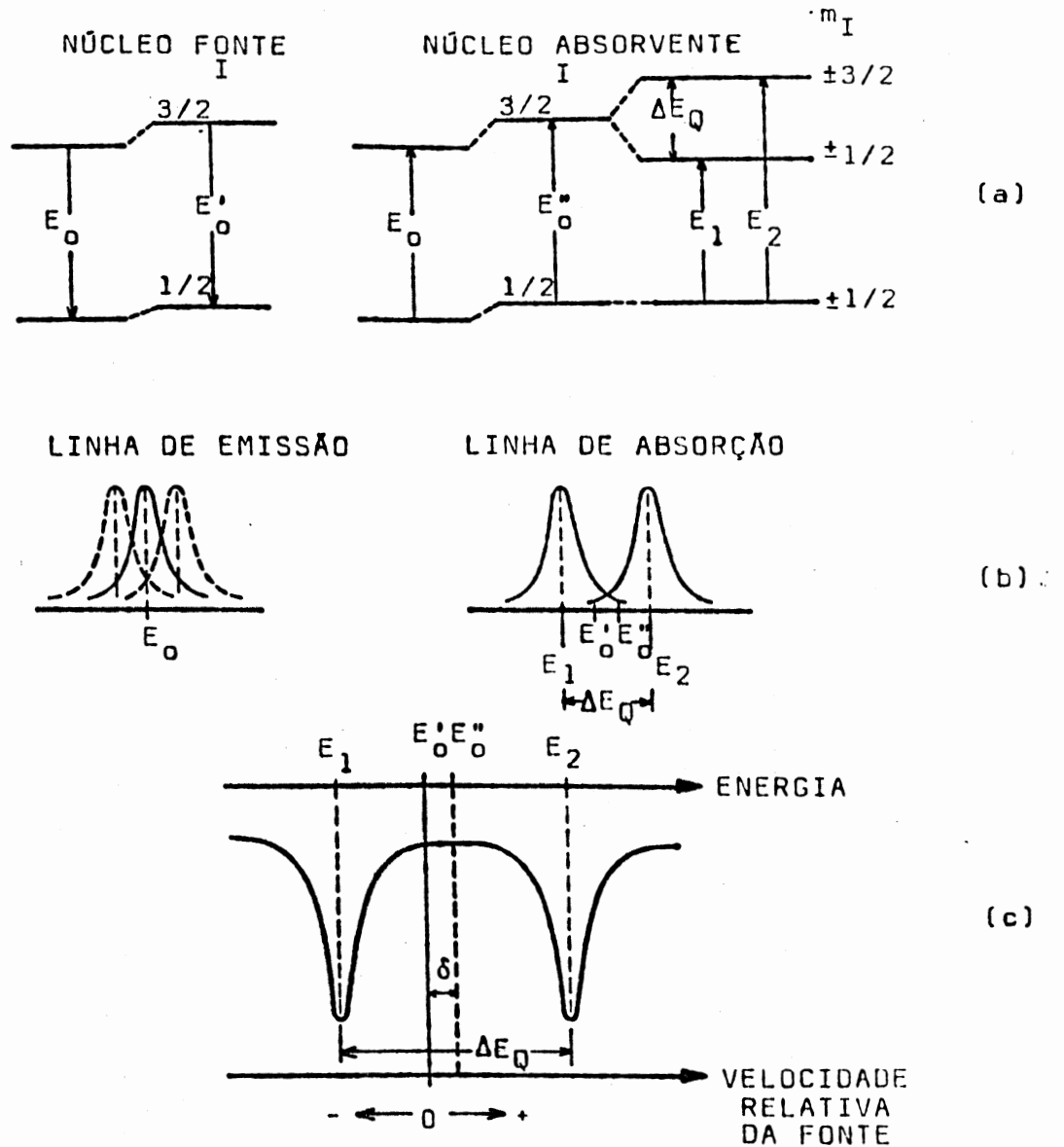


Figura 8 - Descrição esquemática do Acoplamento Quadrupolar Nuclear: influência do deslocamento isomérico nuclear e acoplamento quadrupolar nuclear sobre (a) os níveis de energia e (b) linhas de emissão e absorção. (c) Espectro Mössbauer típico apresentando deslocamento isomérico e interação quadrupolar. A matriz da fonte é considerada cúbica e o sólido absorvente não cúbico. (Para simplificar o símbolo  $(E'_0)_a$  foi substituído por  $E''_0$ ). (ref.5)

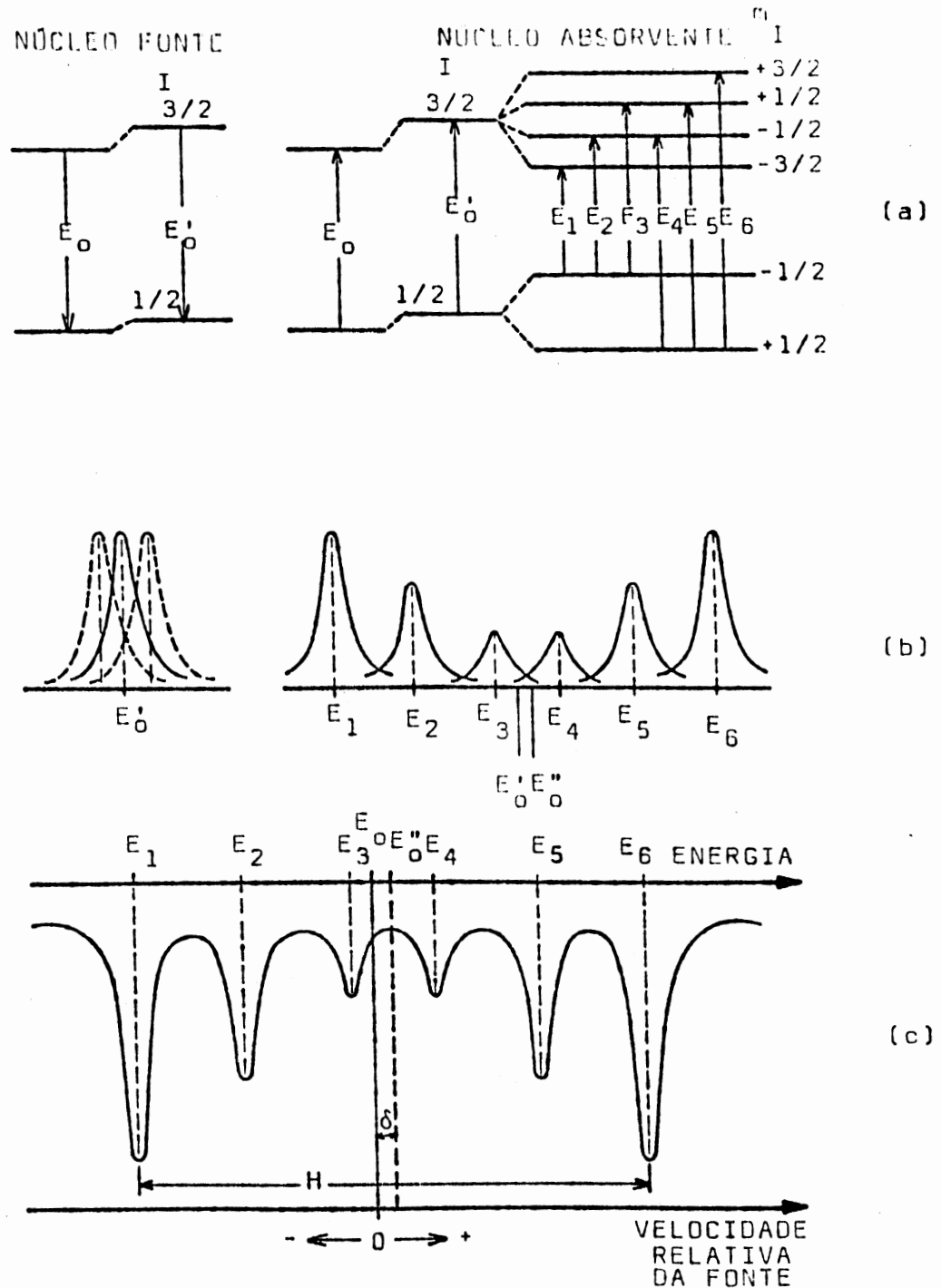
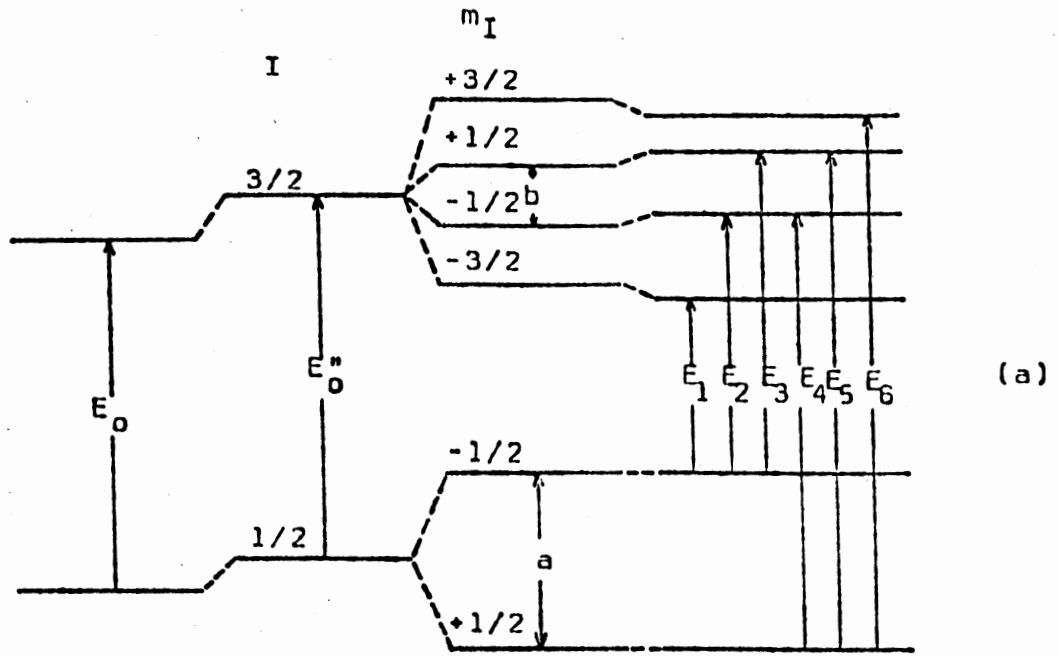


Figura 9 - Descrição esquemática da Interação Hiperfina Magnética. Influência do deslocamento isomérico e interação magnética sobre (a) os níveis de energia, (b) linhas de emissão e absorção. (c) Espectro Mössbauer típico apresentando deslocamento isomérico e interação magnética. A matriz da fonte é considerada cúbica e não magnética e o sólido absorvente, cúbico e magneticamente ordenado. (ref.5)



NÚCLEO PUNIFORME [DESLOCAMENTO ISOMÉRICO] + [INTERAÇÃO MAGNÉTICA] + [ACOPLAMENTO QUADRUPOLAR]

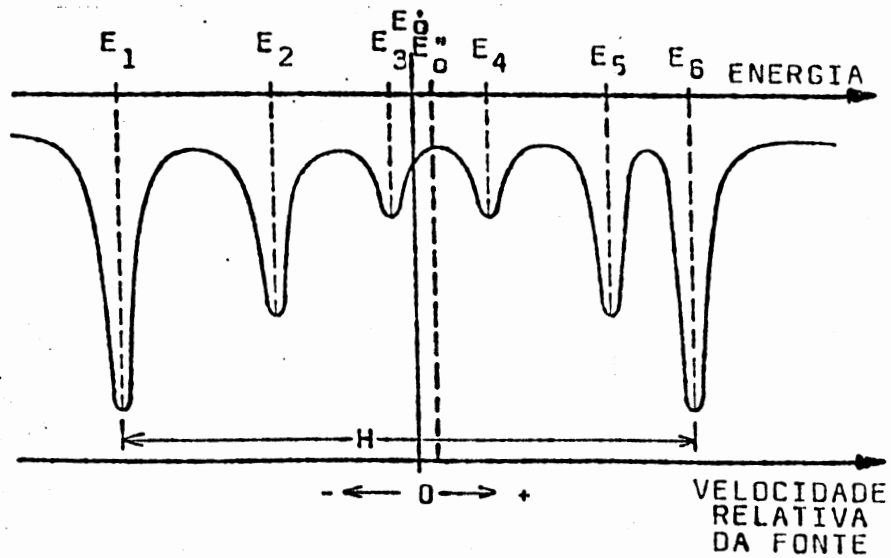


Figura 10 - (a) Influência das interações hiperfinas ao esquema de níveis do  $^{57}\text{Fe}$  em um absorvente de hematita.

(b) Espectro de absorção da hematita.(ref.5)

dades dos elétrons s por efeitos de blindagem, de modo que aquele parâmetro reflete variações muito discretas da ligação química. A figura 7 apresenta a manifestação do deslocamento isomérico no espectro Mössbauer.

#### b) Acoplamento Quadrupolar

No estudo do deslocamento isomérico foram feitas hipóteses da esfericidade do núcleo e da uniformidade de densidade de carga. Se estas condições não forem satisfeitas o gradiente de campo elétrico (devido a não uniformidade de carga) levanta parcialmente a degenerescência do nível nuclear excitado, desdobrando-o em dois<sup>7</sup>. O estado fundamental não é afetado.

Esta interação hiperfina denominada de acoplamento quadrupolar, é simbolizada por  $\Delta E_Q$ , desdobra a linha de absorção em duas linhas de energia  $E_0 \pm \Delta E_Q/2$ . No espectro Mössbauer  $\Delta E_Q$  é dado pelo espaçamento entre os picos de absorção.

Os estudos deste parâmetro permitem estudar tanto problemas nucleares como químicos que se completam com os estudos do deslocamento isomérico.

#### c) Estrutura Hiperfina Magnética

Este tipo de interação hiperfina ocorre quando o núcleo em estudo se encontra em um composto magneticamente ordenado. Ocorre que os níveis nucleares entre os quais se produzem as transições caracterizam-se por números quânticos de spin nuclear  $I$ . E estes níveis, em presença de um campo magnético, se desdobram em subníveis que correspondem a diferentes projeções do spin nuclear na direção do campo magnético. Deste modo a de-

generescência dos níveis será totalmente levantada.

O número de linhas permitidas, de transição entre o estado fundamental e o estado excitado será determinado pelo número total de subníveis do estado fundamental, regidos pela regra de seleção quântica  $\Delta m_I = 0, \pm 1$  (variação do número quântico magnético).

As intensidades relativas das linhas dependem de diversos fatores como polarização dos raios gama incidentes e isotropia do absorvente.

A interação magnética permite estudar problemas nucleares (momentos magnéticos nucleares) e problemas eletrônicos relacionados com campos magnéticos internos.

## 2.2 - Métodos Químicos Clássicos para a Determinação do Cobre

Existe um grande número de métodos analíticos para a determinação do cobre. Para quantidades relativamente grandes de cobre, são três os métodos mais empregados: o método eletrogravimétrico, o método iodométrico e o método baseado na precipitação do tiocianato de cobre.

O método eletrolítico é o mais exato dos métodos de determinação do cobre. O cobre é eletrodepositado de uma solução contendo ácido sulfúrico e ácido nítrico. A maior limitação do método relaciona-se com o grande número de interferentes. Este método é muito usado na determinação do cobre em amostras do metal e suas ligas, minérios, etc.

O método iodométrico é rápido e quase tão exato quanto o eletrolítico. Arsênio ( $As^{+3}$ ), antimônio ( $Sb^{+3}$ ), ferro ( $Fe^{+3}$ ), mo

libdênio e selênio interferem, mas as interferências dos três primeiros elementos podem ser facilmente superadas. Portanto, o método se presta muito bem para a determinação do cobre em minérios, matas, escórias e materiais ferrosos.

O método baseado na precipitação do cobre como tiocianato de cobre permite a determinação do elemento em presença de bismuto, antimônio, estanho, arsênio, ferro, níquel, manganês, zinco, cádmio e outros elementos. Este método é usado, as vezes, na determinação do cobre em ligas de metal.

Existem vários métodos gravimétricos de determinação do cobre baseados no uso de precipitantes orgânicos. São eles:

- A precipitação com  $\alpha$ -benzoinoxima em meio amoniacal permitindo separar o cobre do cádmio, zinco, cobalto e níquel.

- A precipitação com o ácido quinaldínico em meio sulfúrico com poucas interferências, salvo zinco e ferro.

- Para pequenas quantidades de cobre usam-se os métodos absorciométricos. O mais usado é o método baseado no emprego do dietilditiocarbamato de sódio que apresenta elevada sensibilidade.

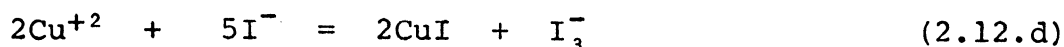
O método iodométrico foi utilizado no presente trabalho. Este é relativamente simples para o caso de amostras sem a presença de elementos interferentes<sup>8,9,10</sup>.

Em solução neutra ou fracamente ácida, o íon cúprico ( $\text{Cu}^{+2}$ ) reage com íon iodeto ( $\text{I}^-$ ), em excesso, fornecendo iodeto cuproso insolúvel e íon triiodeto. As reações abaixo representadas são reversíveis, mas sob condições adequadas (pH ajustado em 3,7 e excesso de iodeto) elas se processam quantitativamente no

sentido da direita.

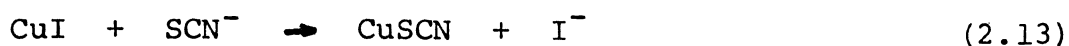


Estas reações podem ser combinadas como:



Deste modo o cobre pode ser determinado mediante a titulação do íon triiodeto formado com uma solução padrão de tiosulfato.

Foote e Vance <sup>11</sup> recomendam a adição de tiocianato de amônia imediatamente antes do ponto final ser atingido. Esta adição provoca a conversão de iodeto cuproso em tiocianato cuproso, pelo menos na superfície das partículas:



O iodo adsorvido pelo iodeto cuproso é liberado e reage como tiosulfato, ao passo que o tiocianato cuproso adsorve o iodo em muito menor extensão. Portanto, com a adição de tiocianato de amônio, o iodo total liberado é equivalente ao cobre, o ponto final é mais nítido e por conseguinte permite resultados mais acurados.

No caso dos minérios de cobre, a presença de elementos interferentes cria a necessidade de etapas adicionais ao processo, com o propósito de remover estes elementos ou de torná-los inócuos.

Ferro, alumínio, silício, arsênio, antimônio e prata são frequentemente encontrados em minérios de cobre. Destes, não interferem, na determinação do cobre, o alumínio, o silício e a

prata. O íon férrico ( $\text{Fe}^{+3}$ ) interfere pois possui características oxidantes. Já o íon ferroso ( $\text{Fe}^{+2}$ ), arsênio e antimônio trivalentes ( $\text{As}^{+3}$  e  $\text{Sb}^{+3}$ ) interferem devido as suas propriedades reductoras. O arsênio e o antimônio pentavalentes ( $\text{As}^{+5}$  e  $\text{Sb}^{+5}$ ) reagem com o íon iodeto tão lentamente que sua presença não introduz erros apreciáveis, com a condição de que o pH não seja inferior a 3,5 e que a determinação não seja interrompida depois da adição de iodeto de potássio.

Portanto, em uma determinação iodométrica de cobre em um minério, devem ser tomadas as seguintes precauções:

- o arsênio e o antimônio devem ser levados ao estado de oxidação pentavalente. Com este propósito adiciona-se bromo. A adição do bromo promove paralelamente a oxidação do ferro existente em solução a ferro férrico. E uma vez que o bromo tem a capacidade de oxidar o íon iodeto, é essencial que seja removido o excesso de bromo por ebulição.

- O ferro interfere em qualquer estado de oxidação, ele deve ser removido ou convertido em algum complexo que não venha a interferir no processo. Com este propósito adiciona-se hidrogenodifluoreto de amônio, o qual converte o íon férrico no íon complexo ferrifluoreto:



A adição de hidrogenodifluoreto de amônio além de tornar o ferro inócuo promove a formação de um sistema tampão constituído de hidrogenodifluoreto e fluoreto com o estabelecimento do pH no valor apropriado (pH de 3,3 a 4,0). Mediante o tamponamento da solução evita-se a interferência do arsênio e do antimônio pentavalentes e mantém-se a solução em um pH capaz de asse-



gurar a completa redução do íon cúprico (conforme a equação 2.12.b)

### 3 - ASPECTOS EXPERIMENTAIS

Neste trabalho foram utilizadas amostras de minério de cobre provenientes da Mina do Camaquã (Caçapava do Sul-RS). Foram retirados testemunhos do material de mineração. O referido material é constituído de fragmentos de rochas ácidas quartzo-feldspáticas, disseminadas e mineralizadas, distribuídas entre uma matriz granular mais fina também constituída de quartzos e feldspatos.

O minério foi britado, moído e quarteado em laboratório, sendo depois submetido a um processo de flotação. Nesta flotação procedida em meio neutro foram utilizados óleo de pinho como espumante e etil-xantato como coletor específico para sulfetos. Foram feitas três flotações para a amostra final, sendo obtidos então, para um mesmo minério de alimentação, três concentrados de flotação e seus respectivos rejeitos.

As sete amostras obtidas foram submetidas a análises prévias por difração de raios X. Posteriormente, foram utilizados métodos químicos de análise para a determinação de cobre, ferro e enxofre e espectroscopia Mössbauer.

#### 3.1 - Análise Química

Foram feitas análises químicas para a determinação de cobre, ferro e enxofre, os respectivos métodos de análise são resumidos a seguir:

- a) A DETERMINAÇÃO DE COBRE foi discutida na secção 2.2. O método iodométrico utilizado no presente trabalho é descrito por Rie

man, Neuss e Naiman<sup>8)</sup>.

O minério é atacado com uma mistura de ácidos clorídrico e nítrico e aquecido até a dissolução. Ácido sulfúrico é adicionado sob aquecimento até fumaças brancas. A seguir procede-se uma oxidação com água de bromo. Elimina-se o excesso de bromo e após o resfriamento da solução ajusta-se o pH desta em 3,7. Complexa-se o ferro existente na solução e é adicionado iodeto de potássio. O íon triiodeto é então titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio.

- b) O método utilizado na DETERMINAÇÃO DE FERRO TOTAL é descrito por vários autores<sup>10,12)</sup>. No entanto, foram introduzidas algumas etapas adicionais para promover a eliminação do cobre. O minério foi tratado inicialmente do mesmo modo como se procedeu na determinação de cobre até a oxidação com água de bromo. Neste ponto foram feitas a precipitação e a reprecipitação do ferro existente na solução com hidróxido de amônio. O hidróxido de ferro é então tratado com ácido clorídrico e cloreto estanoso a quente, dissolvendo todo o ferro sob a forma de  $Fe^{+2}$ . Uma adição de ácido fluorídrico remove os silicatos e em seguida o clorato de potássio oxida a matéria orgânica e todo o  $Fe^{+2}$  a  $Fe^{+3}$ . Este é reduzido com cloreto estanoso à forma ferrosa que é titulada com dicromato de potássio.
- c) A DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE foi feita pelo método gravimétrico<sup>13)</sup>. A amostra é decomposta com água de bromo e ácido nítrico para garantir a conversão de todo o enxofre em sulfato. O sulfato é então precipitado mediante a adição de cloreto de bário. O sulfato de bário é filtrado, lavado, calcinado e pesado.

### 3.2 - Espectroscopia Mössbauer

Os espectros apresentados neste trabalho foram obtidos com o uso de equipamentos experimentais típicos para medidas de Efeito Mössbauer. O funcionamento básico deste tipo de equipamento é descrito nesta secção.

Na obtenção dos espectros, as amostras na forma de pó, foram acondicionadas em cápsulas de "plexiglass" de  $2 \text{ cm}^2$  de secção cilíndrica e um caminho óptico de aproximadamente 0,5 mm.

Como a absorção de um raio gama em um absorvente Mössbauer ocorre ou por absorção normal ou por absorção ressonante (vide a pên-dice A), a probabilidade de absorção ressonante cresce com o número de núcleos ressonantes na amostra até alcançar um valor máximo. A partir deste valor máximo de absorção ressonante é dita saturada. Por isto, para garantir que pelo menos uma das amostras absorventes estivessem em uma região da curva (figura 11) onde a absorção ressonante variasse linearmente com a espessura da amostra, cada amostra foi distribuída em três cápsulas contendo 75,100 e 150 mg.

Como material de preenchimento foi adicionado, a cada amostra, grafite finalmente pulverizado. O grafite utilizado não apresentou absorção Mössbauer detectável correndo um espectro com  $5 \times 10^6$  contagens por canal.

A figura 12 apresenta um diagrama de blocos do dispositivo experimental. A cada módulo apresentado corresponde uma função que é descrita a seguir:

- a) O MÓDULO DE CONTROLE DE VELOCIDADE movimenta a fonte de modo a variar a energia dos raios gama emitidos, através do Efeito

Doppler (secção 2.1. ). O valor absoluto da aceleração é mantido fixo por um controlador de velocidade. A fonte é acelerada variando o seu sinal alternadamente no sentido positivo e negativo.

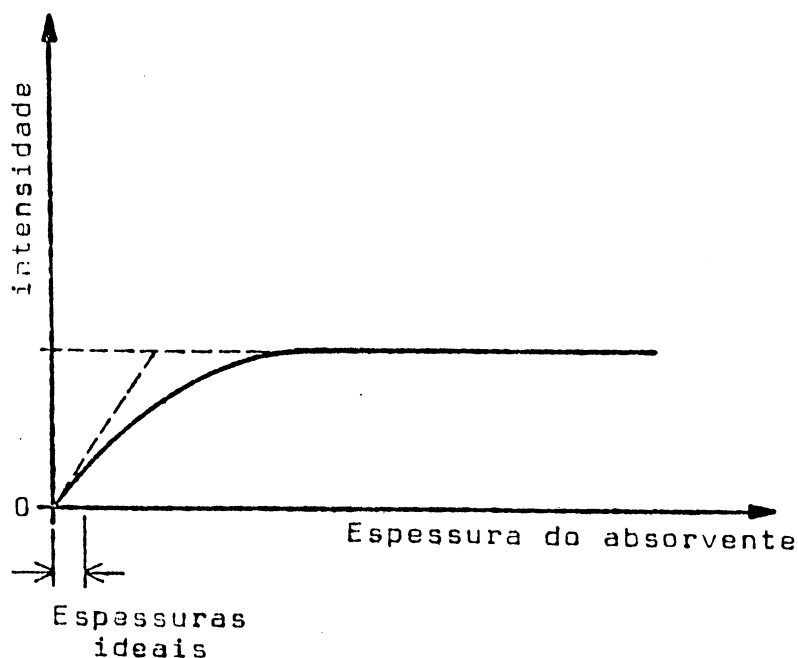


Figura 11 - Variação da intensidade relativa de uma linha com quantidade de amostra utilizada para preparar o absorvente.

b) O MÓDULO DE DETECÇÃO é constituído de um detector e um sistema de amplificação. O detector recebe todos os fótons, transmitidos através do absorvente, que foram produzidos por qualquer um dos processos de decaimento dos núcleos de  $^{57}\text{Fe}$  da fonte. O detector é escolhido de forma que sua sensibilidade seja a melhor possível na região de 10 keV. Utiliza-se um fototubo com um cristal de NaI (Tl). No detector cada fóton incidente dá origem a um pulso elétrico de amplitude diretamen-

te proporcional à energia do fóton detectado<sup>14,15)</sup>. Como a amplitude destes pulsos é muito pequena, o sinal de saída do detector é amplificado e conformado pelo sistema de amplificação, a fim de que possam ser analisados pelo módulo de seleção de raios gama.

- c) No MÓDULO DE SELEÇÃO DE RAIOS GAMA os pulsos gerados no módulo de detecção são selecionados por uma "janela de energias". Um sistema de seleção de energia é ajustado de forma a bloquear todos os pulsos de amplitude maior que  $I_0 + \Delta I$  ou menor que  $I_0 - \Delta I$ , onde  $I_0$  é a amplitude correspondente a um valor escolhido de energia e  $2\Delta I$  é a largura da "janela de energia". Em experiências comuns de Efeito Mössbauer a energia de interesse é de 14,4 keV, e a largura da "janela" em energia é de cerca de 4 keV.
- d) O MÓDULO DE CONTAGEM E ARMAZENAMENTO DE DADOS é um analisador multicanal operando de modo multiescalar. Neste módulo multiescalar cada canal de memória do analisador multicanal fica aberto por um certo intervalo de tempo  $\Delta t$  determinado pelo módulo de sincronização. Deste modo, se os pulsos que chegam ao multicanal desde um instante inicial  $t_0$  até um instante  $t_0 + \Delta t$  são contados e armazenados no canal de número  $n$ , os pulsos que alcançarem o multicanal entre  $t_0 + \Delta t$  e  $t_0 + 2\Delta t$  serão contados e armazenados no canal de número  $n + 1$  e assim por diante.
- e) O MÓDULO DE SINCRONIZAÇÃO envia sinais, igualmente espaçados de um intervalo de tempo  $\Delta t$ , ao módulo de controle de velocidades e ao módulo de contagem e armazenamento de dados, determinando os instantes de tempo em que a velocidade da fonte e

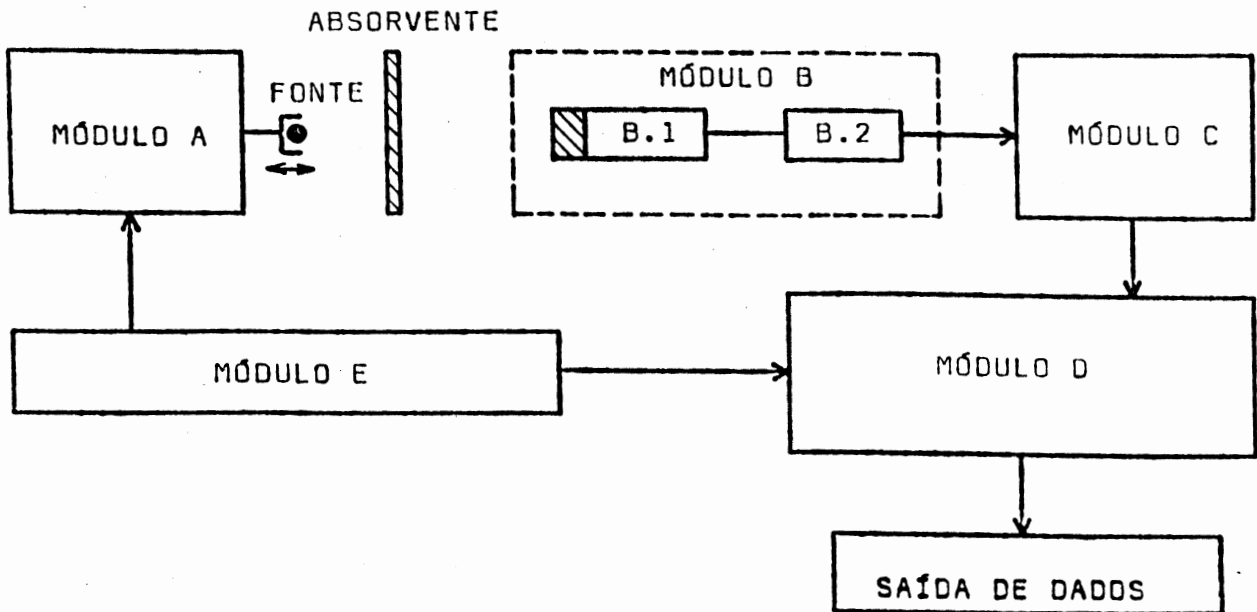


Figura 12 - Diagrama de blocos do dispositivo experimental para a observação do Efeito Mössbauer.

Módulo A: Controle de velocidade;

Módulo B: B.1 - Detecção

B.2 - Amplificação;

Módulo C: Seleção de raios gama

Módulo D: Contagem e armazenamento de dados;

Módulo E: Sincronização.

o número do canal devem ser incrementados.

- f) A SAÍDA DE DADOS pode ser feita de várias maneiras. Por exemplo, o andamento da experiência pode ser acompanhado em uma saída de vídeo e os dados finais através de uma teleimpressora à qual está acoplada uma perfuradora de fita de papel.

### 3.2.1 - Especificações do Equipamento Experimental

Abaixo estão enumerados os componentes do dispositivo experimental utilizados na obtenção de dados deste trabalho.

Para os concentrados de minério de cobre, bem como o minério de alimentação, foram utilizados:

- Fotomultiplicadora com cristal de NaI(Tl)
- Pré-amplificador: 109-Ortec
- Amplificador: 523-01-Brasele
- Analisador multicanal: Packard de 400 canais
- Fonte de radiação gama de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de ródio com intensidade de 16 mCi.

Para a análise dos rejeitos de flotação foram utilizados:

- Fotomultiplicadora com cristal de NaI(Tl)
- Pré-amplificador: 113-Ortec
- Amplificador: 485-Ortec
- Analisador multicanal: Northern de 512 canais
- Fonte de radiação gama de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de ródio com intensidade de 50 mCi.



#### 4 - TRATAMENTO DE DADOS

Para identificar os compostos de ferro, que existem em uma amostra, pelo seu espectro Mössbauer parte-se das posições das linhas de absorção. Para espectros simples e bem definidos a identificação é relativamente fácil, podendo ser obtida diretamente das posições dos canais que correspondem aos mínimos de cada curva de absorção. No entanto, para espectros complexos, que apresentam picos superpostos e mal definidos, torna-se necessário o uso de um bom programa de computador.

Um bom programa de tratamento de dados Mössbauer deve ser capaz de, a partir de um certo número de parâmetros iniciais (que definem e vinculam entre si o número de picos existentes), calcular iterativamente a melhor superposição de linhas ajustáveis aos pontos experimentais. Este tipo de programa deverá fornecer como resultados as intensidades, larguras e posições encontradas para os picos bem como os parâmetros Mössbauer finais com suas imprecisões. Requer-se deste modo uma máquina de grande porte.

Neste trabalho foi utilizado um programa de ajuste por mínimos quadrados denominado MANCFIT<sup>16)</sup>. Este programa de ajuste de espectros Mössbauer foi desenvolvido em linguagem FORTRAN, para uso via terminal remoto ou cartões, com a utilização de um computador Burroughs B6700 do Centro de Processamento de Dados da UFRGS.

Para operar o programa é necessário fornecer quatro tipos de informações:

- a) o conjunto de dados experimentais a ser ajustado, os quais podem ser fornecidos por meio de cartões ou gravados em uma fi-

ta magnética;

- b) uma matriz, que estabelece os vínculos entre posições, intensidades e larguras dos diferentes picos (o que pressupõe um modelo);
- c) um conjunto de parâmetros que refletem as condições experimentais (nº de canais, formato de leitura dos dados, etc), o tipo de ajuste (nº de picos e parâmetros, etc) e as escolhas iniciais dos parâmetros;
- d) uma legenda para identificar os resultados de saída.

A resposta do computador fornece:

- a) a escolha dos parâmetros iniciais;
- b) o número de iterações feitas pelo computador para atingir um valor razoável de  $\chi^2$  (que fornece o grau de convergência entre os valores experimentais e o modelo teórico);
- c) os parâmetros finais calculados e suas imprecisões;
- d) o valor de  $\chi^2$  (chi squared) com os graus de liberdade, sendo que a razão entre  $\chi^2$  e graus de liberdade fornece  $\chi^2$  reduzido que deve ter um valor aproximadamente igual a 1 para que se considere confiável o ajuste<sup>2)</sup>;
- e) posição dos picos;
- f) linha de base que corresponde à transmissão a velocidades longe da ressonância;
- g) o gráfico, que pode apresentar apenas os pontos experimentais, pontos teóricos e experimentais, picos individuais, etc, dependendo da escolha de um comando adequado de entrada. (A comparação entre os pontos teóricos e experimentais também fornece uma idéia de validade do ajuste. A figura 13 a-

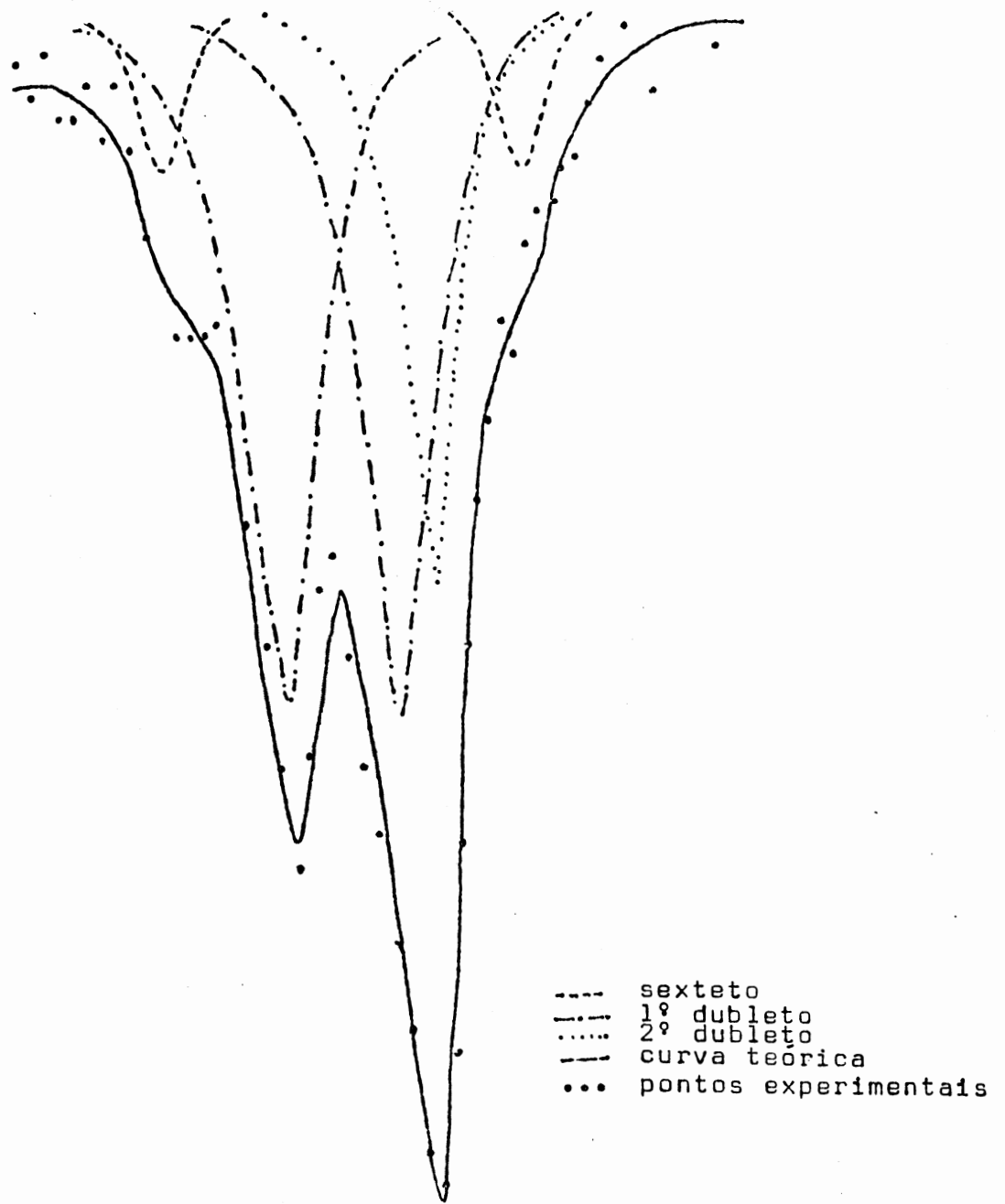


Figura 13 - Ajuste da região central do espectro relativo à amostra  $R_1$ . São apresentadas a curva teórica, os pontos experimentais e picos individuais.

presenta um exemplo típico de ajuste de picos superpostos executado pelo programa MANCFIT);

h) tabela com os dados do modelo teórico;

i) tabela com os dados experimentais.

O cálculo das áreas sob as curvas de absorção foi feito a partir da relação<sup>17)</sup>:

$$A = I \Gamma^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx / (\Gamma^2 + x^2)$$

onde A = área sob a curva,

I = intensidade da linha de absorção,

$\Gamma$  = largura da linha à meia altura,

e x = velocidade.

## 5 - APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

A primeira etapa do estudo envolveu a determinação de todos os minerais, existentes nas sete amostras, por difratometria de raios X e a determinação dos teores de cobre, ferro e enxofre por análise química. Os resultados das medidas de difração de raios X são apresentados na tabela 1. O número de asteriscos (\*) indica semi-quantitativamente os teores relativos dos diversos compostos encontrados nas amostras de minério natural (A<sub>1</sub>), dos três concentrados de flotação (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>) e dos respectivos rejeitos (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>).

Substâncias	A <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
albita					**	***	***
calcopirita	***	*****	*****	*****	***	**	
clorita	*				*	*	*
óxido de cálcio						*	
pirita	*	*	*	*			*
quartzo	*****	**	**	**	*****	*****	*****
sericita	<*				<*	<*	<*

Tabela 1 - Resultados da análise por difratometria de raios X.

Como se pode observar constatou-se a presença de um único mineral de cobre, a calcopirita. A existência de covelina ou bornita não foi evidenciada, assim como de qualquer outro mineral que possuísse cobre em sua estrutura. Isto se deve talvez a superposição de linhas ou intensidades muito pequenas. Das subs

tâncias relacionadas na tabela anterior apenas três apresentam ferro em sua estrutura (calcopirita, pirita e clorita).

Os resultados das análises químicas estão expostos na tabela 2. Os valores para as percentagens de ferro dos concentrados  $C_1$  e  $C_2$ , que estão assinalados por um asterisco, foram obtidos por espectrofotometria de absorção atômica para fornecer uma noção do teor de ferro naquelas amostras. A análise convencional, descrita na secção 3.1, apresentou resultados incoerentes. Após nove determinações para cada uma das amostras os resultados variavam de 10% a 30%. As dificuldades encontradas se devem mais provavelmente a problemas de dissolução das amostras, sua conseqüente oxidação e também à existência de elevados teores de cobre que promovem uma interferência muito grande.

Amostras	Cu (%)	Fe (%)	S (%)
Al	4,93	8,84	8,3
$C_1$	22,44	25,91*	33,8
$C_2$	21,33	28,32*	33,5
$C_3$	20,91	24,45	32,7
$R_1$	2,49	6,06	4,2
$R_2$	1,18	3,28	2,1
$R_3$	0,59	2,20	1,0

Tabela 2 - Resultados das análises químicas.

Os resultados da análise química mostram-se coerentes com os resultados de difração de raios X para as amostras Al,  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$ . A amostra  $R_1$  apresenta calcopirita e clorita, não se

podendo afirmar nada sobre a existência de pirita. No entanto as quantidades estimadas para a clorita são muito pequenas em relação à calcopirita e os teores de ferro e enxofre são muito maiores que os de cobre. Pode-se supor, então, que exista uma quantidade razoável de pirita que nos difratogramas tenha suas linhas superpostas pelas de outros minerais mais abundantes. Interpretando-se todo o cobre e enxofre, existentes na amostra, como contribuição da calcopirita chega-se à negação desta afirmativa. As massas atômicas do cobre e enxofre são respectivamente  $63,54 \text{ g.mol}^{-1}$  e  $32,06 \text{ g.mol}^{-1}$ . A calcopirita obedece, no caso ideal, à representação  $\text{CuFeS}_2$ , de modo que a relação existente entre as massas de cobre e enxofre deveria ser aproximadamente de 1:1. Ocorre no entanto que a massa de enxofre é quase o dobro da massa de cobre.

A amostra  $R_2$  apresenta calcopirita e clorita não se podendo outra vez constatar a presença de pirita. Mais uma vez a análise química apresenta resultados contrários aos da difratometria de raios X. O teor de enxofre é 1,75 vezes maior que o teor de cobre e a relação entre as massas de cobre e ferro que deveria ser aproximadamente a unidade é muito diferente deste valor. A quantidade de ferro é cerca de três vezes maior que a de cobre.

A amostra  $R_3$  apresenta apenas clorita e pirita não sendo evidenciada a presença de calcopirita. Isto se deve ao baixo teor de calcopirita uma vez que a quantidade de cobre existente na amostra  $R_3$  é de apenas 0,59%.

Estas três amostras de rejeito são constituídas de uma

mistura muito heterogênea. As quantidades elevadas de quartzo e albita interferem na identificação de outras espécies existentes em menores quantidades devido ao grande número de linhas no difratograma. A difração de raios X, além destas dificuldades não detecta substâncias que não se apresentem sob a forma cristalina.

A espectroscopia Mössbauer vem auxiliar a análise, uma vez que se trata de uma técnica altamente seletiva. Foram estudados vinte e um absorventes para as sete amostras, conforme foi indicado na seção 3.2. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, com os equipamentos descritos na seção 3.2.1 e calibrados com medidas intercaladas de ferro metálico.

O número de contagens por canal, necessário para a obtenção de um bom espectro, varia muito de uma amostra para a outra. O número de contagens por canal depende, entre outros fatores, da intensidade da fonte radioativa e da duração da experiência. O tempo de medida para cada amostra foi escolhido de forma que o número de contagens por canal fosse suficiente para que os picos de absorção ressonante ficassem claramente definidos.

A absorção de um raio gama em um absorvente Mössbauer ocorre competitivamente por absorção normal ou por absorção ressonante. Foi citado na seção 3.2 que a probabilidade de absorção ressonante de um raio gama cresce com a quantidade de amostra usada na preparação do absorvente até alcançar um valor máximo, a partir do qual a absorção ressonante é dita saturada. A absorção normal de raios gama (não ressonante) aumenta com a espessura da amostra. A atenuação da radiação incidente é dada por uma



curva exponencial decrescente (relação A.1, apêndice A). Para que seja obtido um bom espectro Mössbauer é necessário garantir o máximo de absorção ressonante e transmissão não ressonante. Portanto, a quantidade de amostra deve ser escolhida de modo que a absorção ressonante seja a máxima possível, longe do limite de saturação e em uma região da curva (figura 11) em que a absorção ressonante varie de forma aproximadamente linear com a espessura. Para tanto foram feitos ajustes dos espectros obtidos para todos os três absorventes de duas amostras. As amostras escolhidas foram o concentrado  $C_2$  e o rejeito  $R_2$ . A tabela 3 e a figura 14 apresentam a relação entre as intensidades das linhas dos espectros de emissão e as massas dos absorventes.

Como podem ser observadas, na figura 14, as intensidades das linhas correspondentes aos absorventes de 100 e 150 mg não se encontram alinhadas com as correspondentes aos absorventes de 75 mg. Desta forma foram escolhidos para a continuação do estudo apenas os espectros correspondentes aos absorventes com 75 mg de amostra. Estes por sua vez devem estar mais próximos da variação linear da espessura com a intensidade da linha que os outros absorventes de maior massa.

As sete amostras restantes, quanto ao número de linhas de absorção, dividem-se em dois grupos. Para as amostras  $A_1$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  foram obtidos espectros com dez linhas de absorção correspondentes a um composto magneticamente ordenado (sexteto) e dois compostos com acoplamento quadrupolar (dois dubletos). Os espectros das amostras  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  apresentam oito linhas de

absorção correspondendo a um sexteto e a um dubleto com pequeno valor para o acoplamento quadrupolar (que até a identificação foi denominado primeiro dubleto).

in tensida de das linhas	C <sub>2</sub>			R <sub>2</sub>		
	75	100	150	75	100	150
sexteto (3 <sup>a</sup> l)	0,42	0,44	0,41	0,03	0,06	0,08
1 <sup>o</sup> dubleto	0,66	0,78	0,61	0,22	0,34	0,38
2 <sup>o</sup> dubleto	-	-	-	0,26	0,39	0,55

Tabela 3 - Relação entre as intensidades das linhas (em unidades relativas) e as massas dos absorventes.

As tabelas 4,5 e 6 mostram os parâmetros hiperfinos dos compostos encontrados nas diversas amostras de minério. Os parâmetros confirmaram as expectativas da existência de apenas sulfetos nos concentrados e de um alumino-silicato de ferro na ganga do minério, o qual foi eliminado em sua maioria pela flotação.

A tabela 4 apresenta os parâmetros hiperfinos encontrados para o sexteto que está presente em todas as sete amostras. O campo hiperfino magnético (H), apresenta valores que variam de 355 a 357 kOe, o que constitui uma boa aproximação dos valores encontrados na literatura para a calcopirita (tabela 7). Os valores de acoplamento quadrupolar ( $\Delta E_Q$ ) encontram-se dentro de um amplo intervalo como os encontrados na literatura. Os valores de deslocamento isomérico ( $\delta F_e$ ) variam de 0,21 a 0,26 mm.  
.<sup>s</sup><sup>-1</sup> e concordam com os resultados obtidos por alguns auto-

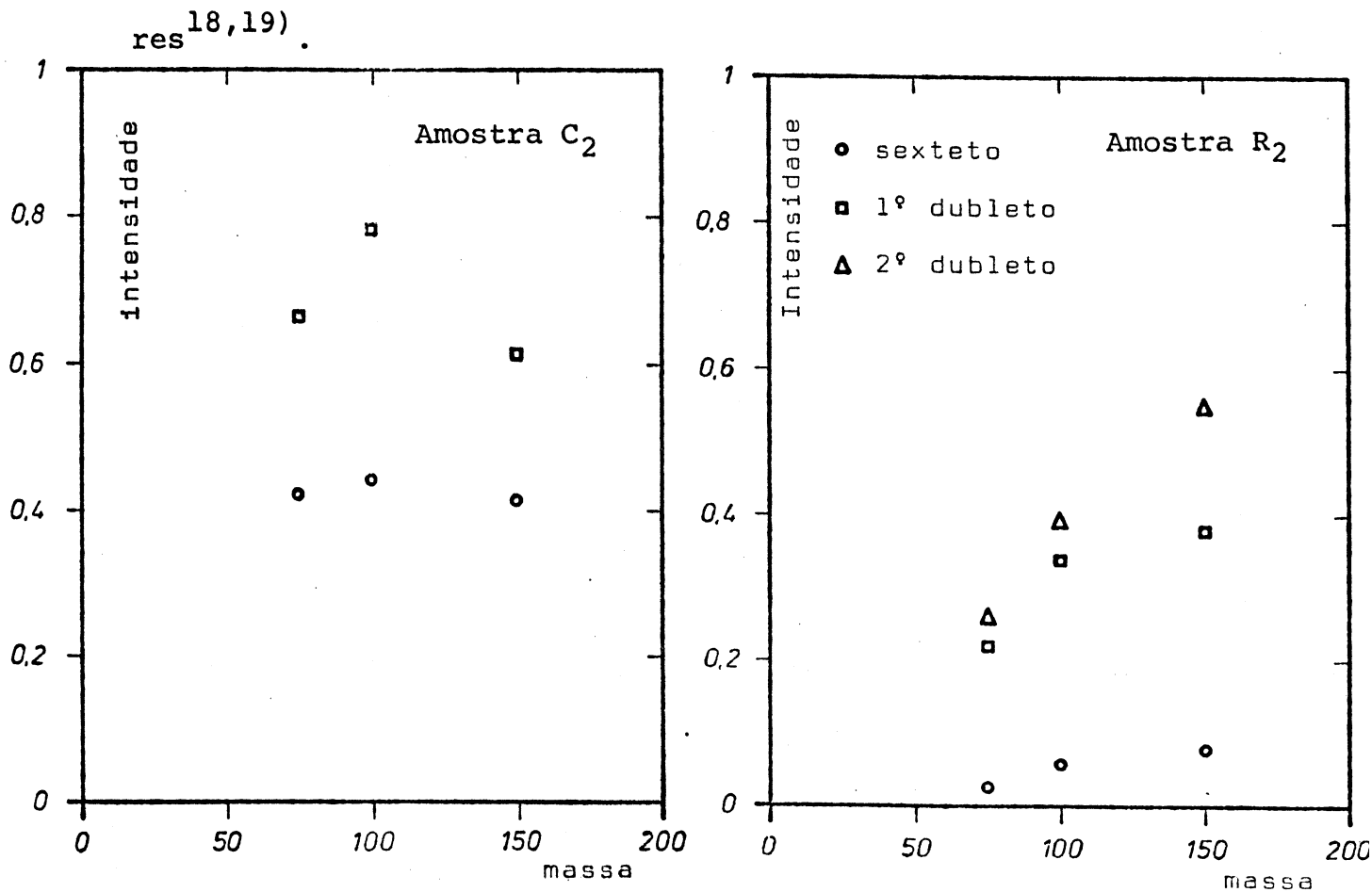


Figura 14 - Relação gráfica existente entre as intensidades das linhas dos espectros de emissão e as massas dos absorventes.

Os resultados concorrem para identificar satisfatoriamente o sexteto como sendo a calcopirita. Vale ressaltar que os valores de largura de linha ( $\Gamma$ ) são muito bons considerando que a largura de linha do estado excitado do  $^{57}\text{Fe}$  é de aproximadamente  $0,0973 \text{ mm.s}^{-1}$  e de seu espectro Mössbauer de  $0,195 \text{ mm.s}^{-1}$ . Devendo-se acrescentar ainda que valores em torno de até  $0,50 \text{ mm.s}^{-1}$  são comumente encontrados na literatura para larguras de linha. Espectros com linhas largas podem indicar, além de pro-

blemas de espessura, de forma de linha de emissão, má formação da amostra bem como a existência de superposição de linhas.

AMOSTRA	H (kOe)	$\Delta E_Q$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\delta Fe$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Gamma$ (mm.s <sup>-1</sup> )
A1	357±9	0,02±0,02	0,25±0,01	0,27±0,01
C <sub>1</sub>	355±3	0,01±0,004	0,25±0,001	0,28±0,003
C <sub>2</sub>	357±3	0	0,25±0,01	0,28±0,01
C <sub>3</sub>	357±3	0,02±0,01	0,26±0,01	0,30±0,01
R <sub>1</sub>	357±4	0,02±0,02	0,23±0,01	0,32±0,01
R <sub>2</sub>	356±4	0,03±0,04	0,21±0,01	0,33±0,02
R <sub>3</sub>	355±4	0,11±0,09	0,22±0,02	0,27±0,03

Tabela 4 - Parâmetros hiperfinos do sexteto existente nas sete amostras.

A tabela 5 apresenta os valores de acoplamento quadrupolar e deslocamento isomérico encontrados para o primeiro dubleto. Os valores de acoplamento quadrupolar apresentam uma variação muito grande de 0,53 mm.s<sup>-1</sup> para a amostra R<sub>3</sub> até 0,67 mm.s<sup>-1</sup> para a amostra C<sub>3</sub>. Os valores encontrados na literatura variam de 0,59 a 0,68 mm.s<sup>-1</sup> para a pirita. Apesar disto os valores encontrados para o deslocamento isomérico variam num pequeno intervalo de 0,29 a 0,32 mm.s<sup>-1</sup> enquanto que a literatura fornece valores que vão de 0,28 a 0,57 mm.s<sup>-1</sup> para o deslocamento isomérico. Deste modo o primeiro dubleto foi a contento identificado como correspondendo à pirita. Isto era esperado uma vez que sendo a pirita um sulfeto, esta deve flotar juntamente com a calcopirita e estar portanto, obrigatoriamente presente nos concentrados. Os valores de largura de linha são plenamente aceitáveis uma vez que se encontram dentro dos limi

tes razoáveis.

AMOSTRA	$\Delta E_Q$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\delta Fe$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Gamma$ (mm.s <sup>-1</sup> )
A1	0,60±0,03	0,31±0,02	0,44±0,04
C <sub>1</sub>	0,64±0,01	0,32±0,005	0,38±0,01
C <sub>2</sub>	0,63±0,01	0,31±0,01	0,35±0,02
C <sub>3</sub>	0,67±0,02	0,30±0,01	0,39±0,03
R <sub>1</sub>	0,59±0,01	0,29±0,01	0,47±0,02
R <sub>2</sub>	0,55±0,01	0,30±0,01	0,51±0,03
R <sub>3</sub>	0,53±0,03	0,31±0,02	0,53±0,05

Tabela 5 - Parâmetros Mössbauer referentes ao primeiro dubleto.

O segundo dubleto encontrado apenas nas amostras A1, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>, tem os valores correspondentes aos parâmetros do acoplamento quadrupolar e deslocamento isomérico apresentados na tabela 6.

AMOSTRA	$\Delta E_Q$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\delta Fe$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Gamma$ (mm.s <sup>-1</sup> )
A1	2,62±0,05	1,19±0,02	0,38±0,07
R <sub>1</sub>	2,64±0,02	1,14±0,01	0,35±0,02
R <sub>2</sub>	2,70±0,01	1,14±0,01	0,36±0,01
R <sub>3</sub>	2,64±0,01	1,12±0,01	0,35±0,02

Tabela 6 - Valores de acoplamento quadrupolar, deslocamento isomérico e larguras de linha encontrados para o segundo dubleto.

Os valores para o acoplamento quadrupolar variam de 2,62 a 2,70 mm.s<sup>-1</sup> e o deslocamento isomérico varia de 1,12 a 1,19 mm.s<sup>-1</sup>. Estes valores, principalmente os de acoplamento quadrupo-

lar não concordam com a literatura encontrada para a clorita (que é muito limitada). Já os valores de deslocamento isomérico estão mais próximos do valor apresentado por Huffman e Huggins<sup>27)</sup>. Contudo não se pode concluir que este conjunto de picos de absorção para o íon ferroso pertença à clorita somente com base nos parâmetros Mössbauer. É muito difícil uma vez que uma série de outros silicatos (mais notavelmente biotita e illita) exibem valores similares para os parâmetros Mössbauer. Os estudos de raios X e das propriedades ópticas com luz incidente e polarizada foram decisivos para a identificação.

MINERAL	TEMPERATURA	H (kOe)	$\Delta E_Q$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\delta Fe$ (mm.s <sup>-1</sup> )	REFERÊNCIA
CALCOPIRITA (CuFeS <sub>2</sub> )	300 K	325±10	0,05±0,02	0,196±0,02	18
	295 K	352±3	0±0,01	0,25	19
	Ambiente	352±4	0,01±0,001	0,35	20
	"	352±4	0,17±0,02	0,36±0,03	"
	"	354±10	0,09±0,03	0,33±0,03	"
	"	354±10	0,09±0,03	0,33±0,03	21
	"	342±5	0,02±0,02	0,35±0,02	22
PIRITA (FeS <sub>2</sub> )	293 K	-	0,60±0,05	0,39±0,02	23
	300 K	-	0,61±0,02	0,33±0,02	24
	Ambiente	-	0,68±0,03	0,57±0,03	20
	"	-	0,62±0,03	0,56±0,03	"
	"	-	0,59±0,03	0,55±0,03	"
	"	-	0,63±0,03	0,39±0,03	"
	"	-	0,62±0,03	0,39±0,03	21
	"	-	0,60	0,28	25
"	-	0,62±0,02	0,325±0,005	26	
CLORITA [(Fe,Mg,Al) <sub>6</sub> (Al,Si) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> ]	"	-	2,52	1,13	27
	"	-	2,5	-	28

Tabela 7 - Parâmetros hiperfinos encontrados na literatura para calcopirita, pirita e clorita.

Os parágrafos anteriores se prenderam a uma discussão global dos parâmetros obtidos a partir dos diversos espectros estudados. Existem, no entanto, algumas particularidades de alguns espectros que merecem ser mencionadas.

A amostra A1 é a única cuja curva (figura 15) apresenta a região central mais claramente definida. Das dez linhas de absorção existentes, nove são visivelmente delineadas uma vez que ocorre superposição de duas linhas, uma pertencente à piritita e outra à clorita. Isto contribui para a existência de um pico muito intenso na região central do espectro.

As amostras  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  (figuras 16, 17 e 18) apresentam espectros claros e bem definidos. As amostras de concentrado, resultantes de um processo de separação, apresentam um número menor de fases concorrentes para a obtenção de espectros de pequeno número de linhas. As oito linhas de absorção são estreitas, bem definidas e diferenciadas.

Os espectros correspondentes às amostras  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  (figuras 19, 20 e 21) são espectros menos claros. Das dez linhas de absorção ressonante apenas sete aparecem. As duas linhas centrais, relativas à calcopirita, devido a suas pequenas intensidades sofrem superposição das duas linhas da piritita e de uma das linhas da clorita. Os baixos teores de calcopirita concorrem para isto. Todos os três espectros relativos a estas amostras supra-citadas apresentam uma dispersão muito grande na linha de base. O material extremamente heterogêneo e o pequeno conteúdo de ferro destas amostras contribuem para a ocorrência de um efeito estatístico muito pequeno. Amostras deste gênero tornam difícil a observação do efeito Mössbauer. Pode-se inclu

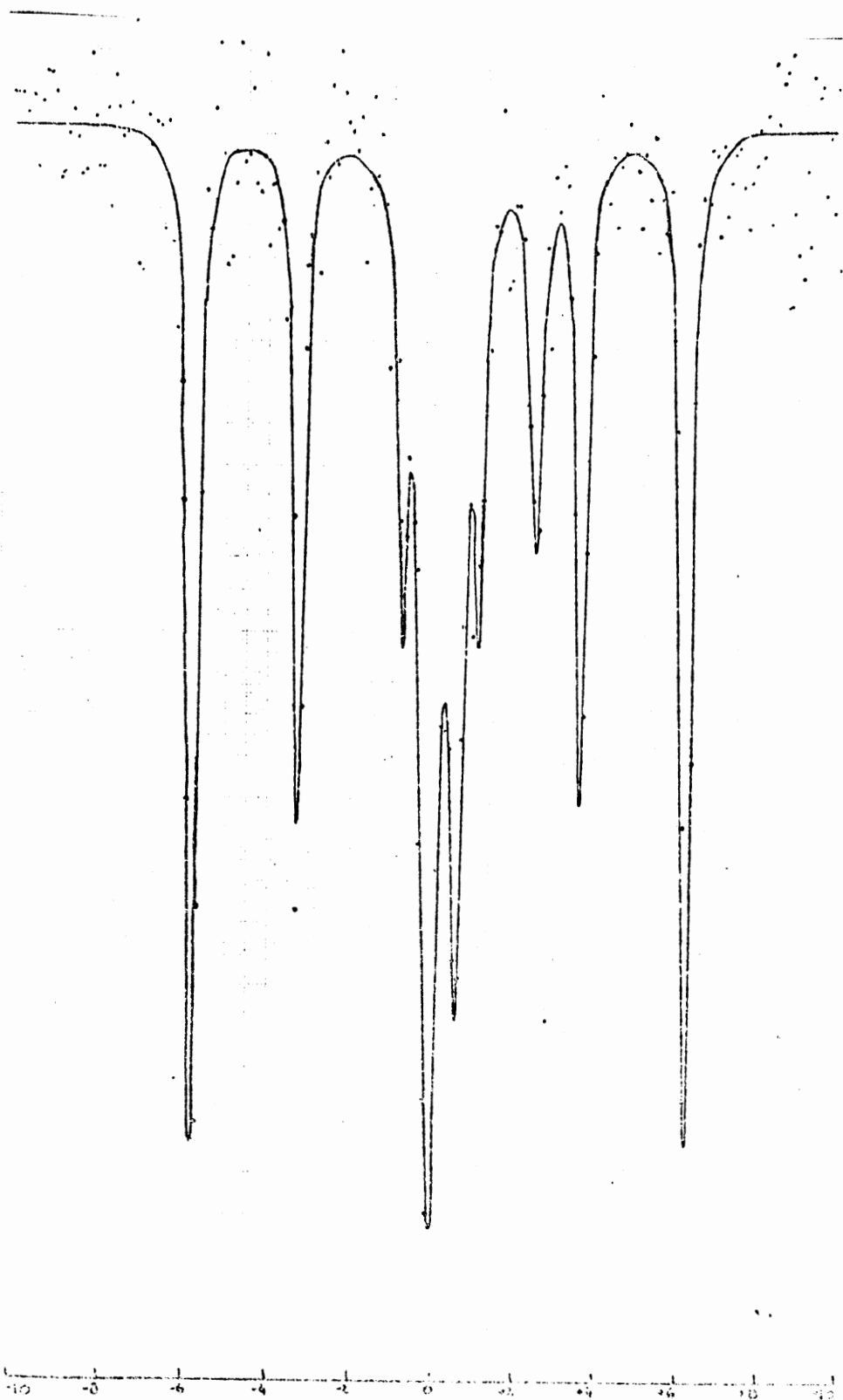


Figura 15 - Ajuste do espectro referente à amostra al.  $2 \times 10^6$  contagens por canal, flutuação estatística de 0,07%.  $\chi^2 = 0,84$



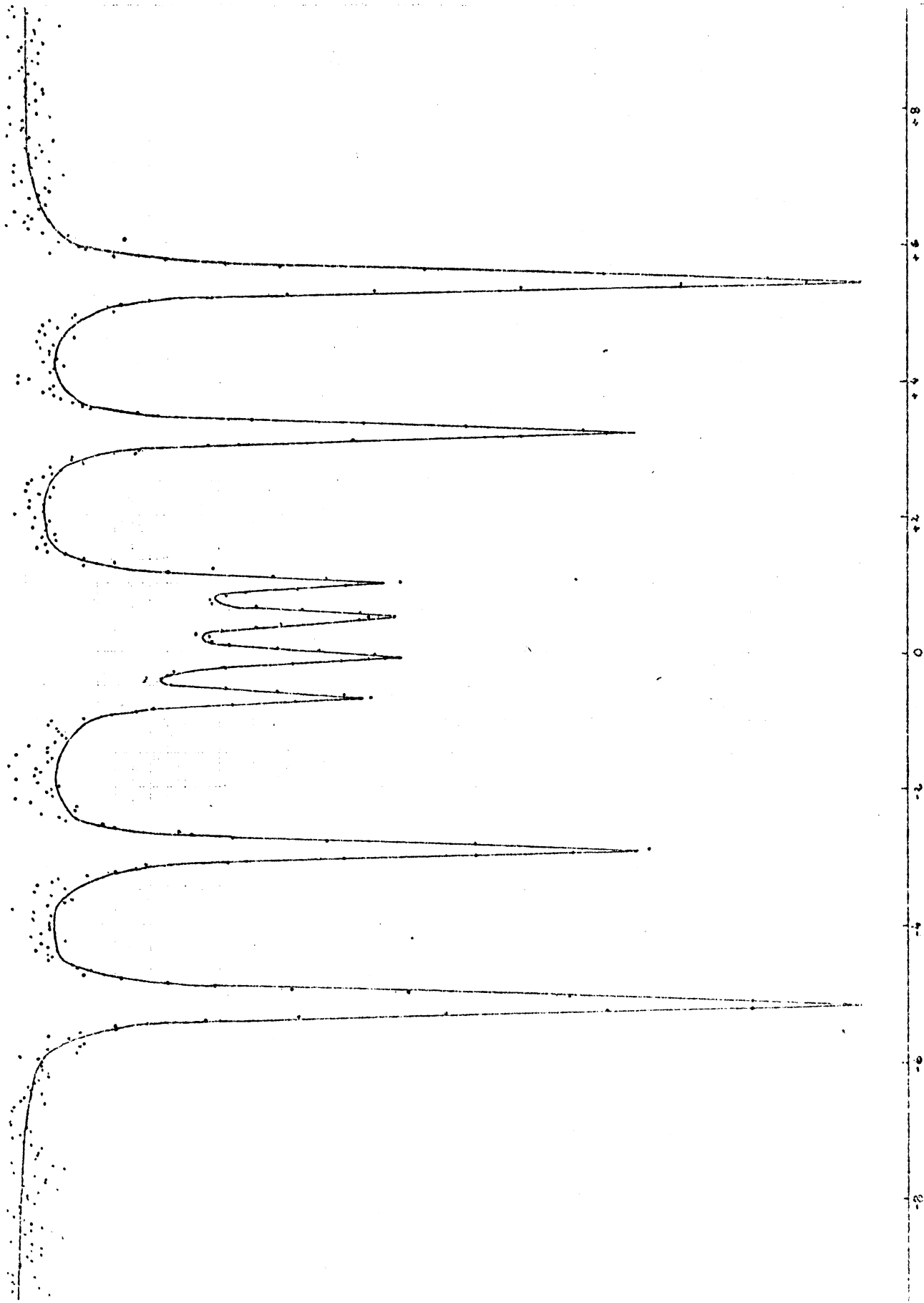


Figura 16 - Ajuste do espectro referente à amostra C1 .  $3 \times 10^6$  contagens por canal, flutuação estatística de 0,06%.  $\chi^2 = 1,22$

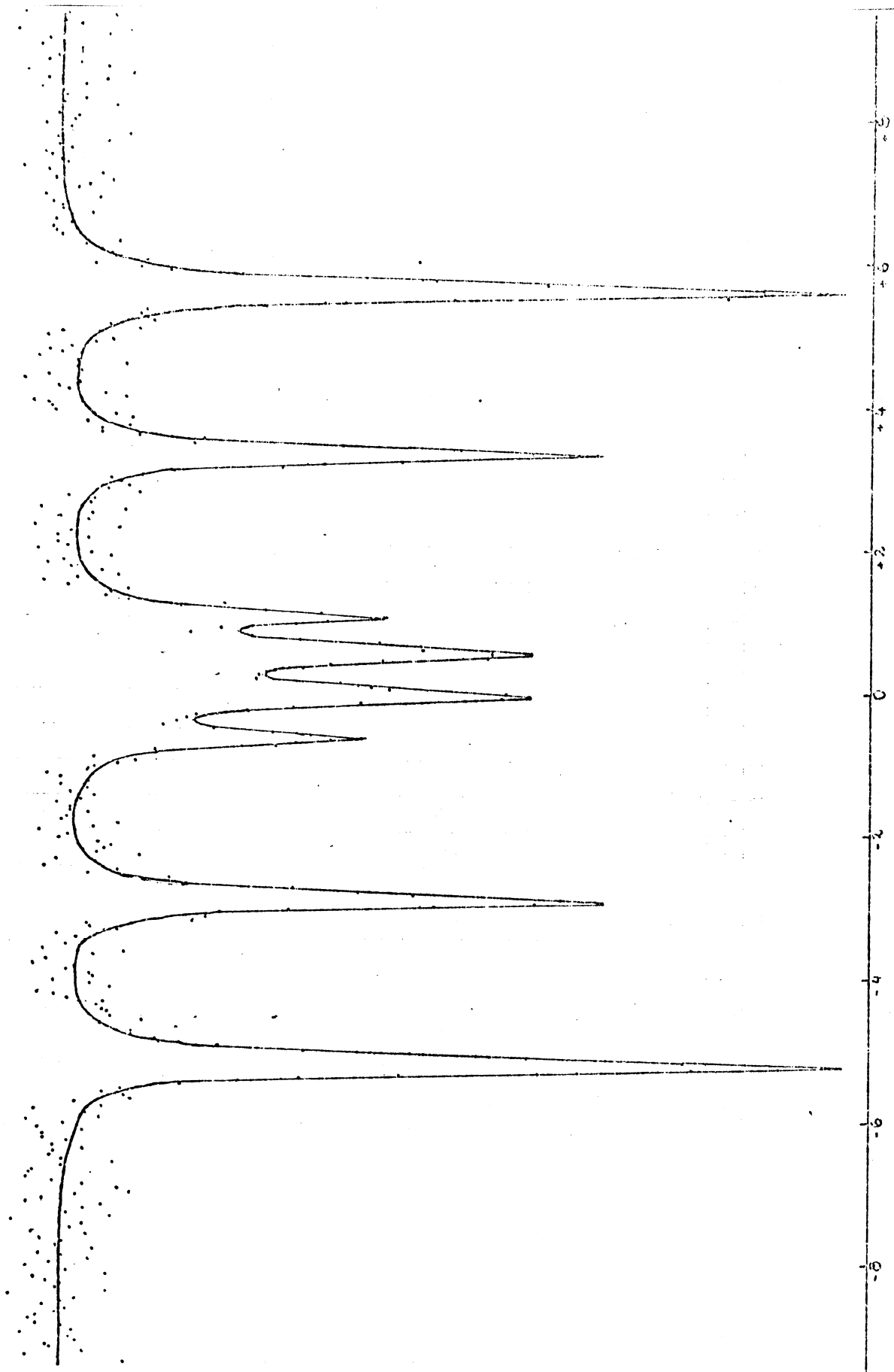


Figura 17 - Ajuste do espectro referente à amostra  $C_2 \cdot 7 \times 10^5$  contagens por canal, flutuação estatística de 0,12%.  $x^2 = 0,99$

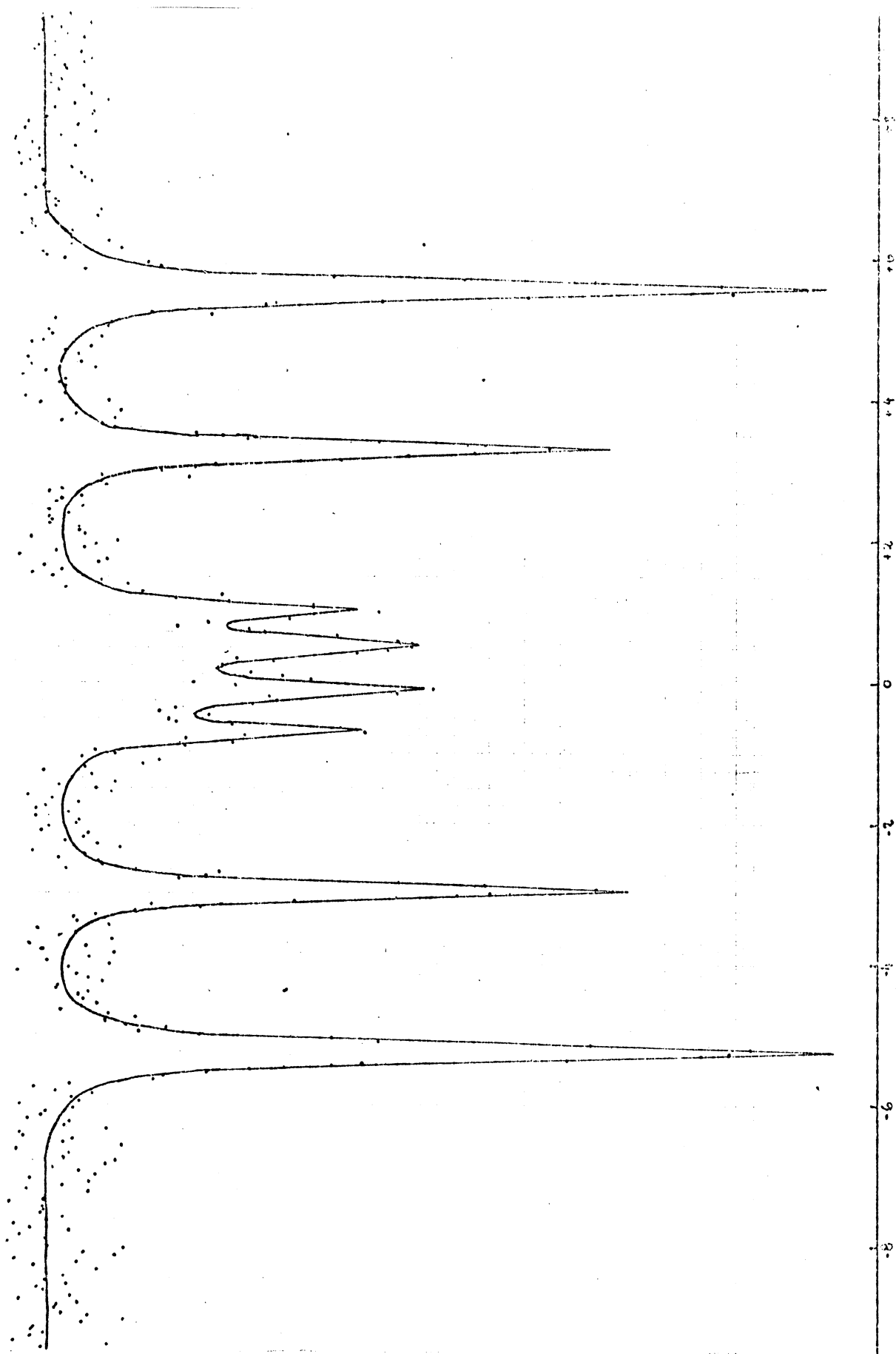


Figura 18 - Ajuste do espectro da amostra  $C_3 \cdot 7 \times 10^5$  contagens por canal, flutuação estatística de 0,12%.  $x^2 = 1,15$

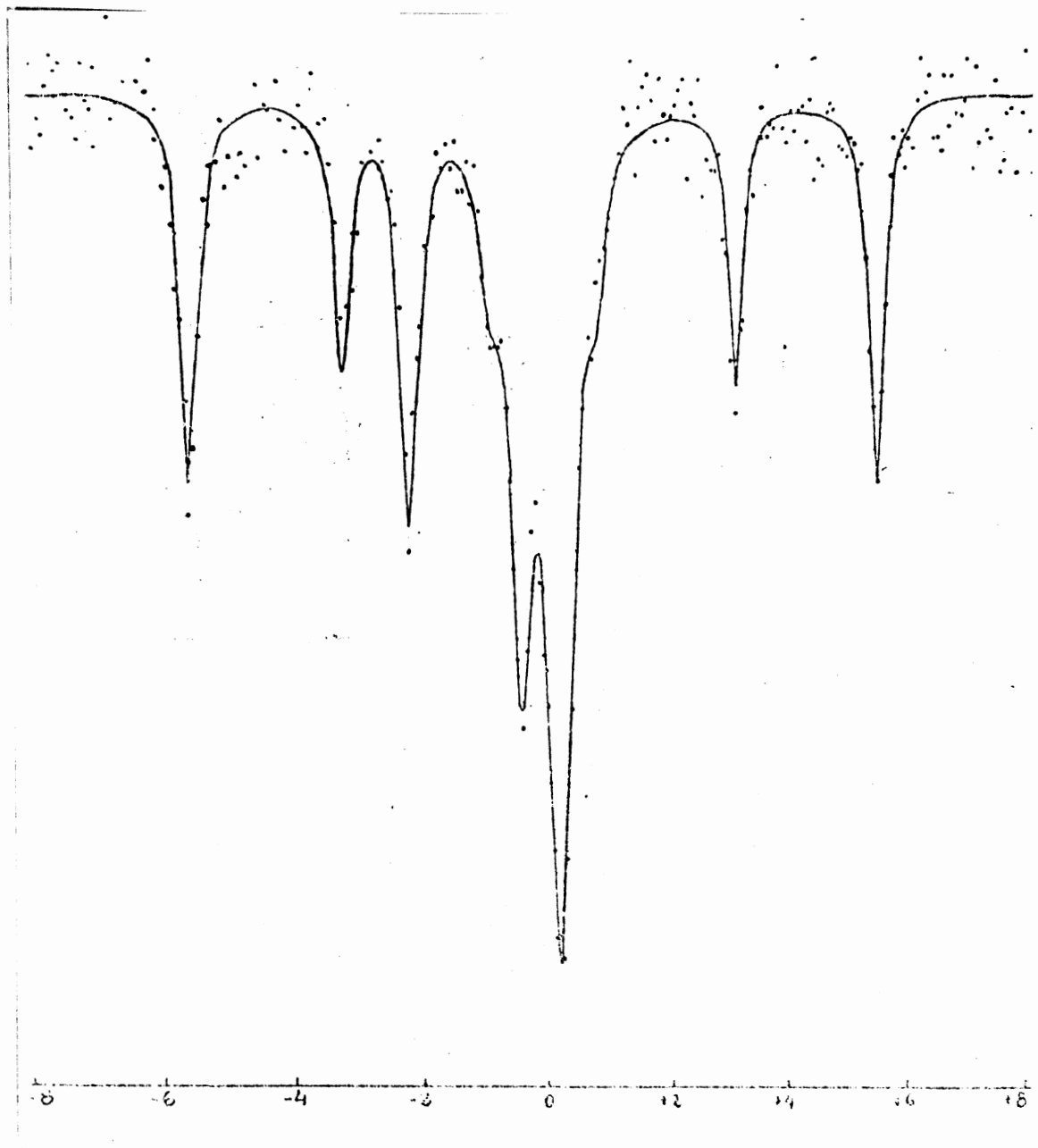


Figura 19 - Ajuste do espectro relativo  $\tilde{a}$  amostra  $R_1 \cdot 8 \times 10^6$  contagens por canal, flutuação estatística de 0,03%.  $\chi^2 = 1,19$

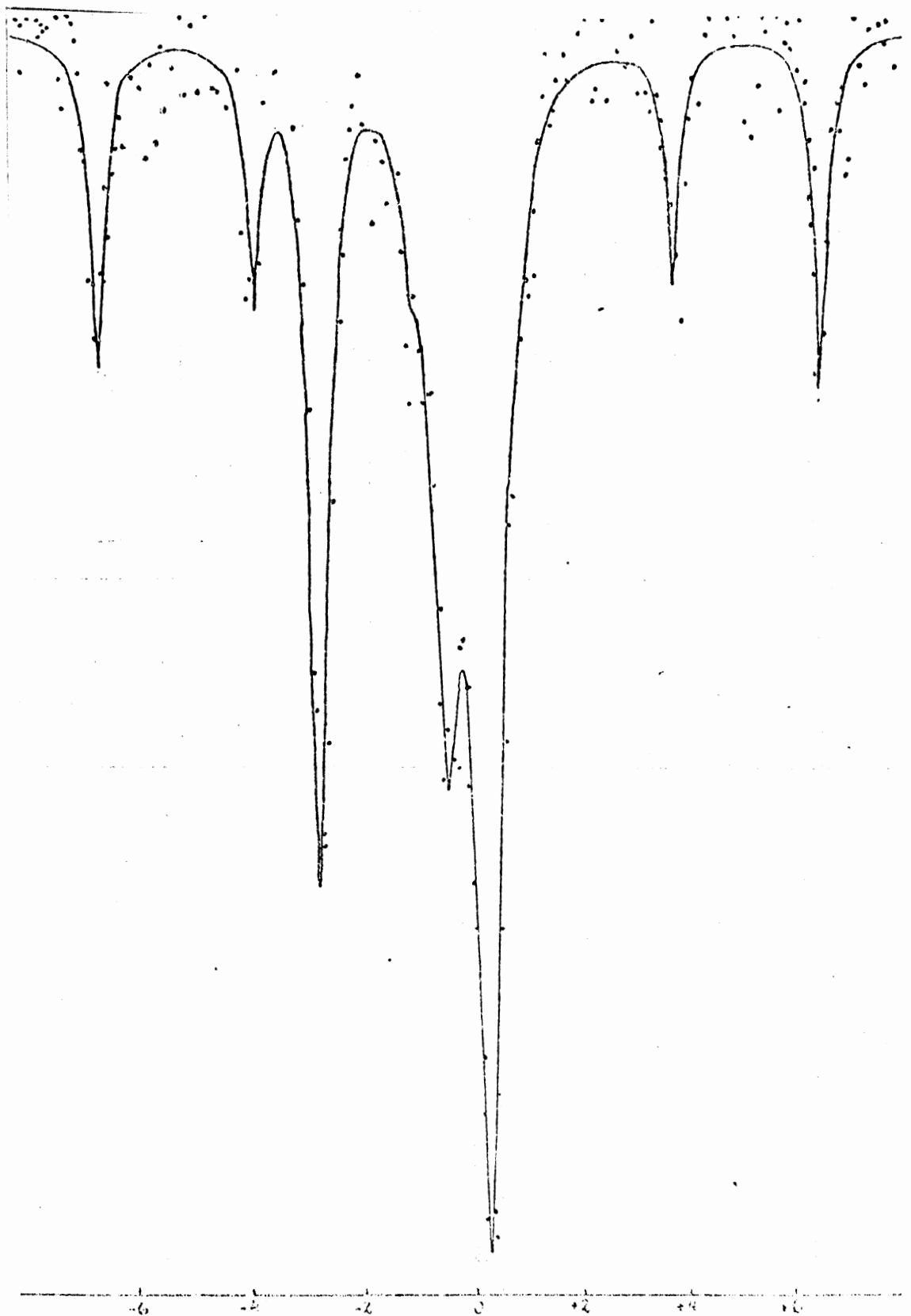


Figura 20 - Ajuste do espectro da amostra  $R_{2.2,4} \times 10^7$  conta  
gens por canal, flutuação estatística de 0,02%  
 $\chi^2 = 1,13$



Figura 21 - Ajuste do espectro referente à amostra  $R_{3.8 \times 10^6}$  contagens por canal, flutuação estatística de 0,03%.  $\chi^2 = 1,14$

sive notar que as larguras de linha destes três espectros são maiores que as dos outros também estudados neste trabalho.

Um dos objetivos deste estudo é a tentativa de correlacionar semi-quantitativamente os teores de cobre das amostras estudadas com as áreas sob as curvas de absorção da calcopirita nos espectros. A tabela 8 apresenta estes resultados.

AMOSTRA	ÁREA TOTAL DO ESPECTRO	ÁREA DA CALCOPIRITA	ÁREA PERCENTUAL DA CALCOPIRITA	PERCENTAGEM DE COBRE
A1	60	32	53	4,93
C <sub>1</sub>	236	190	81	22,44
C <sub>2</sub>	248	185	75	21,33
C <sub>3</sub>	220	172	78	20,91
R <sub>1</sub>	51	24	39	2,49
R <sub>2</sub>	39	11	28	1,18
R <sub>3</sub>	33	6	18	0,59

Tabela 8 - Áreas dos espectros obtidos em unidades arbitrárias.

Pode-se observar na tabela mencionada que não existe uma relação linear entre os dados da análise química e os dados Mössbauer. As diferenças entre as áreas relativas crescem em muito menor proporção que as diferenças entre os teores de cobre. Não obstante pode-se relacionar estes dados em um gráfico (figura 22) que apresenta o logaritmo da percentagem de cobre versus área percentual da calcopirita.

Desprezando os pontos correspondentes aos absorventes C<sub>1</sub> e R<sub>1</sub>, que apresentam nos ajustes de seus espectros os valores de  $\chi^2$  (chi squared) mais afastados da unidade, encontra-se uma

reta descrita pela equação:

$$\log C = 0,03A - 0,7$$

onde C é a percentagem de cobre e A a área percentual da calcopirita. Esta reta apresenta um coeficiente de correlação de 0,99.

A reta encontrada não passa pela origem. Isto significa que quando a área percentual da calcopirita for nula ainda haverá 0,19% de cobre no minério. Tal fato leva à consideração da existência de outros minerais constituídos de cobre. Minerais estes que por não apresentarem ferro em sua estrutura não foram detectados pela espectroscopia Mössbauer. E mesmo constituídos de ferro não foram detectados por se apresentarem abaixo dos limites de detecção da técnica.

Conforme foi citado anteriormente, foram feitos estudos das propriedades ópticas do minério (amostra de alimentação) com um microscópio de investigação ORTHOPLAN-POL, LEITZ. Os aumentos utilizados flutuaram entre 150X e 500X. Permitiu-se, com isto, identificar os seguintes minerais: calcopirita, bornita, covelina, cobre oxidado, pirita, clorita, sericita e quartzo. A análise quantitativa dos minerais constituídos de cobre resultou em:

calcopirita	13,3%
bornita	0,5%
covelina	traços
cobre oxidado	traços

Estes resultados vêm justificar o comportamento da reta obtida. Bornita e covelina, principalmente a primeira espécie



mineral contribuem para o aumento do teor de cobre, mas não para o aumento da área da calcopirita.

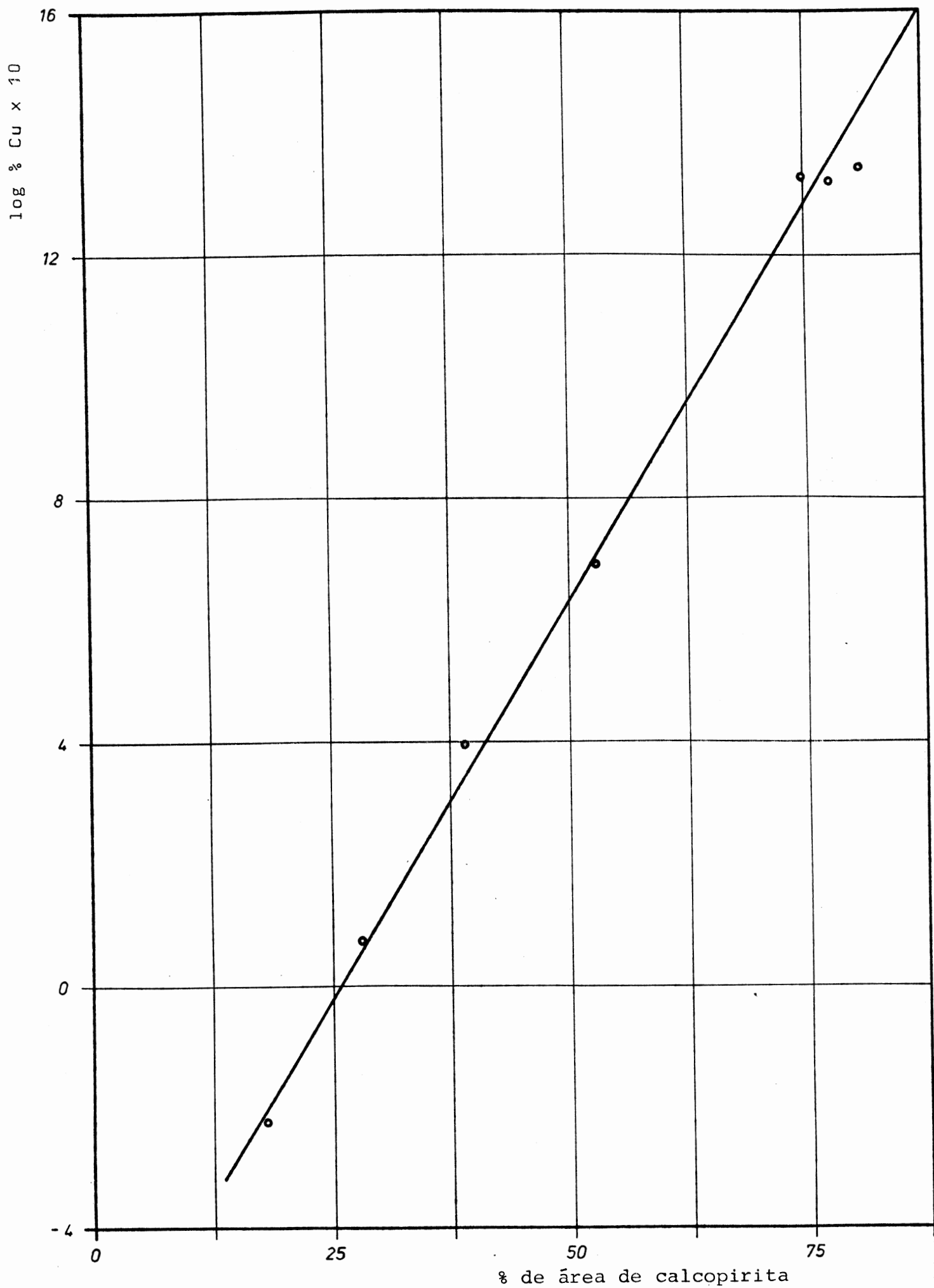


Figura 22 - Relação entre os teores de cobre e calcopirita.

## 6 - CONCLUSÕES

Os parâmetros Mössbauer encontrados neste estudo, para a calcopirita, pirita e clorita muitas vezes não se coadunam com a literatura. No entanto apresentam uma boa concordância entre si. Vale ressaltar que a maioria dos trabalhos consultados se refere a amostras de minerais puros<sup>18,19,20,23,24,26)</sup> ou sintéticos<sup>22)</sup>, algumas vezes a mistura de minerais<sup>20)</sup> e ocasionalmente a minérios<sup>21)</sup> ou outros materiais heterogêneos<sup>25,27,28)</sup>. O minério de cobre bruto e seus produtos de flotação representam materiais polifásicos com uma variada gama de compostos. Destes compostos os que apresentam ferro em sua estrutura representam muitas vezes a menor fração da amostra. Desta maneira os espectros obtidos apresentam seguidamente uma grande dispersão na linha de base e superposição de linhas, o que sempre contribuiu para aumentar a dificuldade nos ajustes e na interpretação destes espectros.

Os valores Mössbauer e de análise química podem muitas vezes não apresentar uma boa concordância. Quanto à análise de minerais, podem existir dificuldades em sua dissolução, ocorrendo uma conseqüente oxidação e também problemas de interferências de diferentes espécies químicas. Com isto os valores da análise química amiúde não refletem a composição química de uma amostra.

Quanto aos aspectos quantitativos da espectroscopia Mössbauer, embora em princípio, a intensidade de uma linha de absorção ressonante possa ser relacionada exatamente com a quantidade do isótopo ressonante no absorvente, há dificuldades

quanto a problemas (não abordados neste trabalho) que envolvem a correção dos efeitos da radiação de fundo e a necessidade de conhecer a fração de recuo acuradamente. Todas estas dificuldades tendem a fazer o resultado experimental talvez sujeito a erros tão grandes como os obtidos pela análise mais convencional. Além destes problemas convém salientar que quaisquer orientações preferenciais dos grãos podem causar mudanças nas intensidades relativas das linhas.

Levando em conta todos estes aspectos parece perfeitamente válido que, para trabalhos mais rápidos e rotineiros sejam abordados apenas os aspectos semi-quantitativos. Principalmente quando, como neste trabalho, pretenda-se relacionar a área sob a linha de ressonância não com a quantidade do isótopo ressonante, mas com a quantidade de outro átomo existente na mesma substância.

Em parágrafos anteriores foram citadas desvantagens da análise química em relação à espectroscopia Mössbauer. Além dos problemas de oxidação da amostra e interferências, o elevado número de manifestações e o tempo dispendido em uma análise são fatores que adicionam erros aos já inerentes ao processo.

A seletividade das análises por espectroscopia Mössbauer pode apresentar aspectos indesejáveis como a não detecção de substâncias nas quais é ausente o isótopo em estudo. No entanto esta seletividade torna-se atraente quando as substâncias de interesse apresentam o isótopo ressonante.

Finalmente, vale ressaltar a importância da espectroscopia Mössbauer como uma técnica de análise não destrutiva adequa-

da a estudos de aspectos qualitativos e quantitativos.

#### 6.1 - Sugestões para trabalhos futuros

No campo da investigação de minérios de cobre, que contêm minerais que apresentam ferro em sua composição, abrem-se muitas perspectivas. Nas minas do Camaquã, em Caçapava do Sul, o mineral predominante é a calcopirita. Por isto em complementação a este trabalho vale sugerir:

- a) preparação de minerais sintéticos para a determinação do fator  $f$ , o que possibilitará uma análise quantitativa;
- b) dentro desta mesma linha, o preparo de diversas amostras com teores variados de pirita e calcopirita puras permitirá a construção de uma curva padrão para análise quantitativa;
- c) estudos da decomposição térmica de calcopirita pura e de minérios de cobre utilizando a análise termogravimétrica, espectroscopia Mössbauer e microscopia eletrônica como técnica complementar.

## APÊNDICE A

### A INTERAÇÃO DE RAIOS GAMA COM A MATÉRIA

Os raios gama são fótons provenientes de transições nucleares; eles podem interagir com a matéria através de vários processos. Nos processos envolvidos na observação do Efeito Mössbauer, os raios gama (supondo que sua energia seja da ordem de 10 keV) são em sua maioria retirados do feixe que incide no absorvente através de quatro processos: espalhamento elástico, efeito fotoelétrico, efeito Compton e absorção ressonante.

No espalhamento elástico um raio gama é desviado de sua trajetória ao incidir elasticamente sobre o centro espalhador, conservando a sua energia. Apesar de não ser precisamente um processo de absorção, para fins experimentais, o espalhamento elástico pode ser considerado como tal, uma vez que também retira fótons do feixe incidente.

No efeito fotoelétrico, toda a energia do raio gama incidente é entregue a um elétron. Parte desta energia é utilizada para compensar a energia de ligação do elétron em seu átomo, transformando-o num elétron livre. Este elétron é ejetado com uma energia cinética igual à diferença entre a energia do raio gama incidente e a energia de ligação do elétron.

Quando apenas parte da energia do raio gama incidente é transferida para um elétron, a absorção ocorre por efeito Compton. Este processo dá origem à emissão de um raio gama (com energia menor que a do raio incidente) e à ejeção de um elétron.

O processo mais importante, do ponto de vista do Efeito Mössbauer, é o de absorção ressonante, que consiste na absorção

de um raio gama, emitido pela desexcitação de um núcleo, por um núcleo idêntico. Ao absorver um raio gama o núcleo absorvente para um estado excitado. Seu decaimento para o estado fundamental se dá por dois processos competitivos: reemissão gama e conversão interna.

Na reemissão gama o núcleo excitado emite um raio gama idêntico ao absorvido. Na conversão interna, a energia do núcleo excitado é entregue a um dos elétrons de uma das camadas eletrônicas internas do átomo. O decaimento de um outro elétron para a posição do elétron ejetado e o rearranjo dos demais dá origem à emissão de um raio X e à ejeção de elétrons (elétrons Auger).

A energia dos elétrons e fótons emitidos, em cada um dos processos acima descritos, dependerá, por conservação de energia e momentum, da energia do raio gama incidente e existirá uma relação entre as direções de momento do raio gama incidente, do fóton e/ou elétron emitido.

Para um absorvente não orientado (p.ex.: uma amostra em pó) pode-se dizer que, quando muitos eventos de cada processo forem considerados, a probabilidade de emissão de um fóton ou elétron é, em média, a mesma para todas as direções.

Um feixe colimado de raios gama de intensidade inicial  $I_0$ , ao atravessar um absorvente de espessura  $x$ , será atenuado por absorção normal (espalhamento elástico, efeito fotoelétrico e efeito Compton), sendo a intensidade residual do feixe dada por:

$$I = I_0 e^{-\mu_0 x} \quad (\text{A.1})$$

onde  $\mu_0$  é o coeficiente de atenuação linear total. Este coeficiente é uma medida do número de raios gama incidentes que sofre-

ram interação. Numa experiência Mössbauer, onde a variação de energia é muito pequena, esta atenuação é praticamente independente da energia dos raios gama incidentes, sendo a lei exponencial de atenuação do feixe válida apenas para aqueles raios gama que não possam ser absorvidos ressonantemente.

Raios gama que incidem com energia aproximadamente igual à de ressonância, poderão também ser absorvidos pelo processo ressonante, sendo a absorção total (normal e ressonante) maior do que aquela para processos normais.



## APÊNDICE B

### O EFEITO MÖSSBAUER POR GEOMETRIA DE TRANSMISSÃO

Numa experiência de Efeito Mössbauer, na chamada geometria de transmissão (figura B-1), são detectados aqueles raios gama, que, emitidos por uma fonte em movimento (ou pode-se fixar a fonte e movimentar o absorvente) atravessam o absorvente.

Os raios gama emitidos por um núcleo ligado em um sólido podem perder, ou não, energia devido ao recuo do núcleo emissor (secção 2.1.). Deste modo os raios gama gerados na fonte Mössbauer podem ser divididos em duas classes: os raios gama emitidos com perda de energia por recuo e aqueles emitidos sem o recuo do emissor.

Os raios gama gerados com recuo poderão sofrer apenas absorção normal, enquanto que aqueles gerados sem recuo estarão sujeitos a absorção normal e ressonante.

No caso ideal, em que a fonte é considerada puntiforme e o absorvente como tendo espessura nula ( $x = 0$  na relação  $I = I_0 e^{-\mu_0 x}$  resulta que  $I = I_0$ ), logo todos os raios gama gerados com perda de energia por recuo atravessam o absorvente, enquanto que aqueles gerados sem recuo podem ser absorvidos ressonantemente, dependendo do grau de superposição entre as linhas de absorção e emissão.

Na prática ocorre a transmissão de radiação gama ressonante emitida por uma fonte de espessura finita e passando por um absorvente finito. E, neste caso os raios gama gerados na fonte (com ou sem perda de energia por recuo) poderão ser absorvidos na própria fonte e no absorvente.

Nem todos os raios gama gerados na fonte alcançam o absorvente. Alguns dos raios gama emitidos são absorvidos (normal e ressonantemente) na própria fonte. O fenômeno de absorção de raios gama, gerados na fonte, pela própria fonte recebe a denominação de auto-absorção.

Outra parte dos raios gama é retirada do feixe no absorvente, por absorção normal e ressonante de raios gama emitidos sem recuo, e por absorção normal de raios gama emitidos com o recuo dos núcleos emissores na fonte. Os raios gama restantes são detectados e contados.

A absorção normal depende do número total de raios gama gerados na fonte e das espessuras da fonte e do absorvente. Durante uma mesma experiência, a menos da flutuação estatística, a fração de raios gama sofre absorção normal será constante.

A absorção ressonante depende da energia e do número de raios gama emitidos sem recuo na fonte, bem como do número de núcleos que se encontram no estado fundamental na fonte e no absorvente. A auto-absorção ressonante na fonte pode ser desconsiderada por representar uma fração muito pequena do número total de raios gama absorvidos e estar, portanto, dentro da flutuação estatística.

A figura B.1 apresenta o esquema de uma experiência de Efeito Mössbauer na geometria de transmissão. A energia dos raios gama emitidos é variada, através do efeito Doppler, pelo movimento da fonte (secção 2.1.), de forma a obter diferentes graus de superposição entre as linhas de emissão e absorção. O espectro de transmissão é obtido pela contagem do número de raios gama que chegam ao detector para cada velocidade da fonte. Se as li-

nhas de emissão e absorção são lorentzianas de largura  $\Gamma$ , o espectro de transmissão resultante será também uma lorentziana, mas de largura  $2\Gamma$ <sup>29)</sup>, se as amostras forem delgadas.

No absorvente, a absorção ressonante está fortemente vinculada à velocidade relativa da fonte, ou seja, à energia dos raios gama incidentes. Para velocidades tais que a energia da linha de emissão é muito diferente da energia da linha de absorção, existirá uma pequena probabilidade, proporcional à superposição entre as caudas das linhas de emissão e absorção, de que haja absorção ressonante. Neste caso (representado na figura B.1.6 pela velocidade  $v_b$ ), serão transmitidos aqueles raios gama com recuo não absorvidos normalmente e a grande maioria dos raios gama sem recuo que chegarem ao absorvente. Esta situação define a linha de base do espectro de transmissão.

Quando a velocidade relativa da fonte é tal que as linhas de emissão e absorção se superpõem completamente (figura B.1.b), isto é, estão centradas na mesma energia, a absorção será máxima e a transmissão será mínima. Mudando o valor da velocidade relativa, a linha de emissão é deslocada, diminuindo a superposição entre as linhas. Portanto, a absorção será sempre menor e, consequentemente, a taxa de contagens crescerá.

Na figura B.2 estão resumidas as contribuições da absorção e da transmissão de raios gama para um espectro Mössbauer de transmissão. A linha de base é caracterizada pela velocidade  $v_b$  (absorção total mínima e transmissão total máxima) e a velocidade  $v_a$  define o pico de absorção (absorção total máxima).

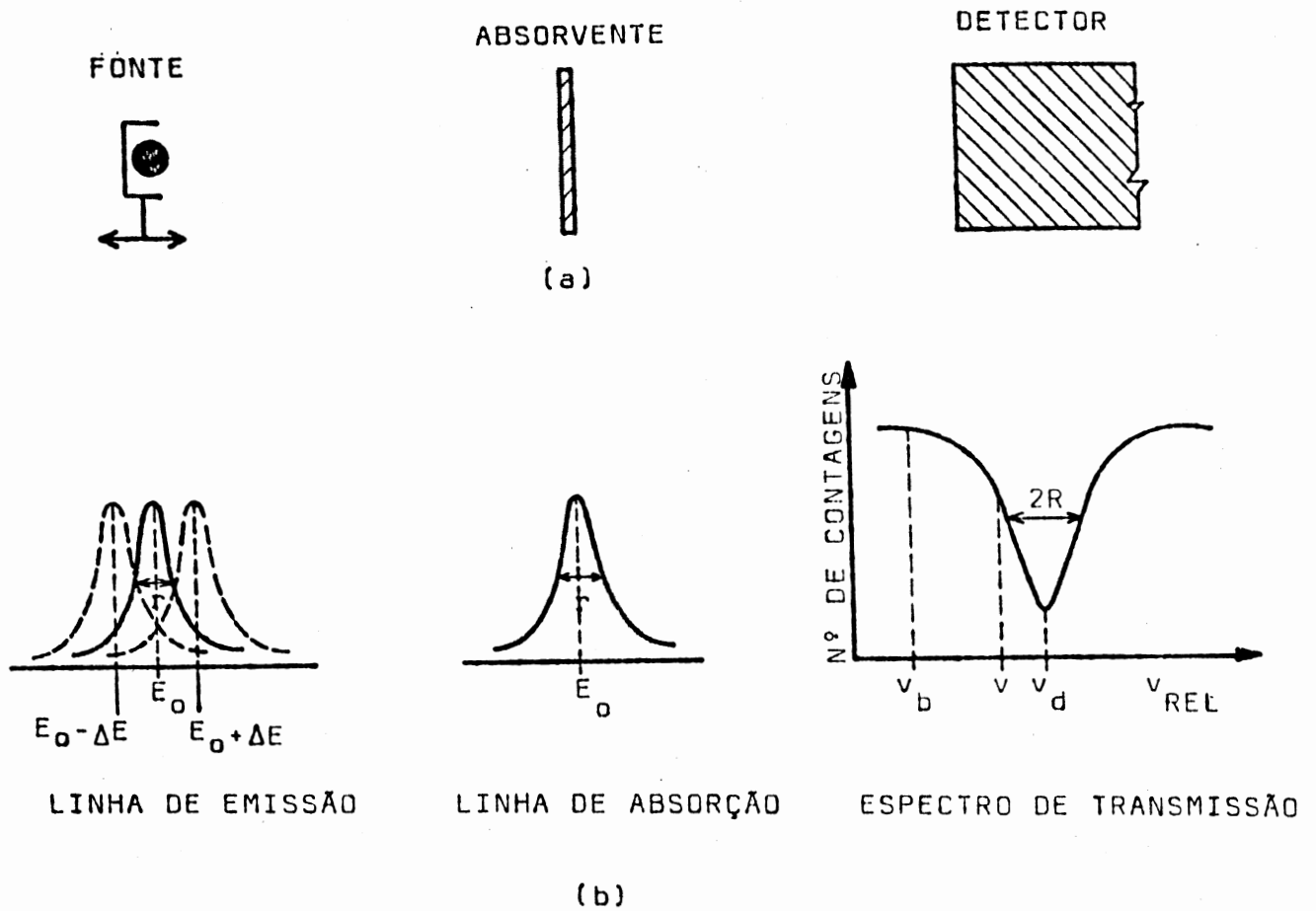


Figura B.1 - a) Os raios gama emitidos pela fonte em movimento a travessam o absorvente e são contados no detec- tor; b) A energia da linha de emissão é variada de forma a varrer a linha de absorção e um espectro de transmissão é obtido.

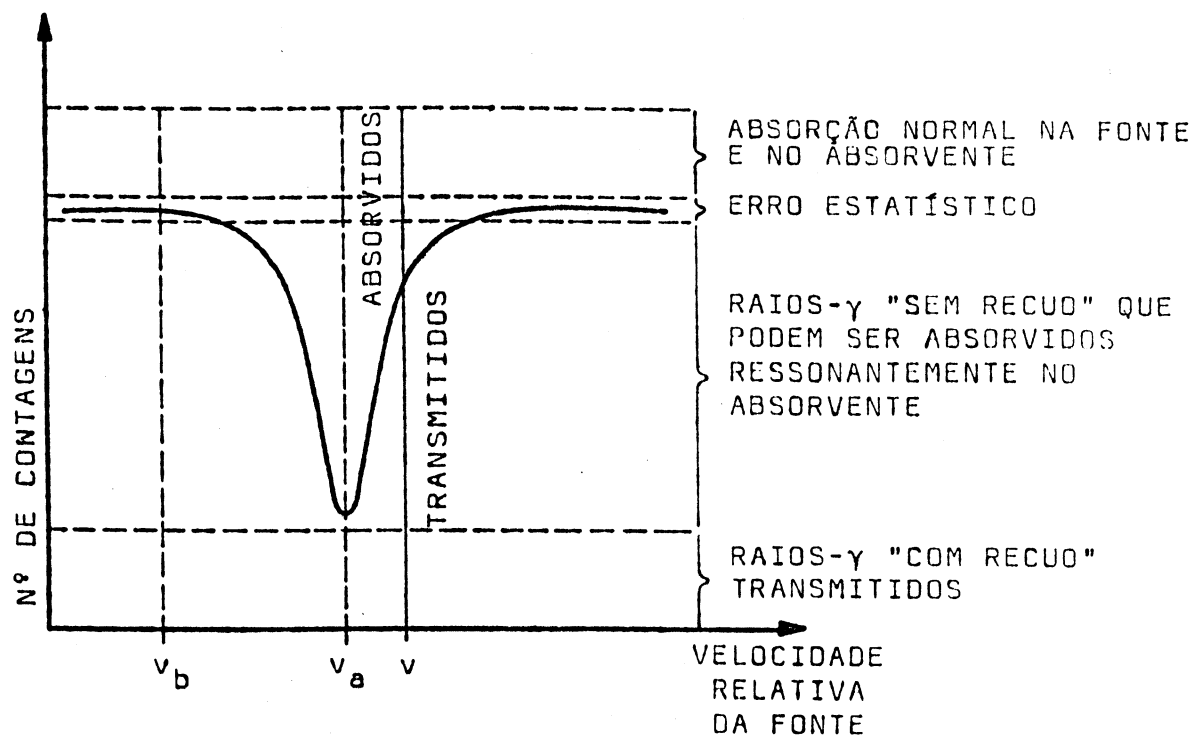


Figura B.2 - Absorção e transmissão em espectro Mössbauer.

REFERÊNCIAS

- 1) GIBB, T.C. Principles of Mössbauer spectroscopy. New York, Wiley, 1976. 254 p.
- 2) BANCROFT, G.M. Mössbauer spectroscopy: an introduction for inorganic chemist and geochemist. London, McGraw-Hill, 1973. 251 p.
- 3) MADDOCK, A.G. Mössbauer spectroscopy in mineralogy. Mössbauer spectroscopy and its applications, Vienna, IAEA, 1972. 329-47.
- 4) FRANK, E. Espectrometría Mössbauer: fundamentos. Ciencia y Investigación, Buenos Aires, 27:307-18, ago 1971.
- 5) SILVA, M.T. Aplicação do Efeito Mössbauer à análise de amostra de basalto Porto Alegre, Instituto de Física-UFRGS, 1977 (dissertação de mestrado).
- 6) DANON, J. Lectures on the Mössbauer effect. New York, Gordon & Breach, 1968. 150 p.
- 7) KUNRATH, I.J. Métodos físicos em química analítica. Porto Alegre, Instituto de Física-UFRGS, 1976 (tese de livre docência).
- 8) RIEMAN, W.; NEUSS, J.; NAIMAN, B. Quantitative analysis. London, McGraw-Hill, 1942. 469 p. 2ed.
- 9) VOGEL, A.I. Química analítica cuantitativa. Buenos Aires, Kapelusz, 1960. 811 p. 1v.
- 10) OHLWEILER, O.A. Química analítica quantitativa. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1974. 336 p. 2v.
- 11) FOOTE, H.W. & VANCE, J.E. A modified iodimetric method of determining copper. Journal of the American Chemical Society, Washington, 57:845-7, May. 1935.

- 12) KOLTHOFF, I.M. & SANDELL, E.B. Textbook of quantitative inorganic analysis. New York, MacMillan, 1952. 759 p. 3 ed.
- 13) OHLWEILER, O.A. Química analítica quantitativa. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1974. 398 p. v.3
- 14) COHEN, B.L. Concepts of nuclear physics. New York. McGraw-Hill, 1971. 435 p.
- 15) PRICE, W. Nuclear radiation detection. New York, McGraw-Hill, 1964. 430 p. 2ed.
- 16) FRANK, E.; HINRICHS, R.; MÜLLER, C.S. MANCFIT: Um programa versátil de ajuste por mínimos quadrados para espectros Mössbauer para uso no B-6700 da UFRGS com cartões perfurados ou vis terminal remoto. Porto Alegre, Instituto de Física-UFRGS, 1978. (relatório interno).
- 17) MÜLLER, C.S. Dosagem de ferro metálico em ferro esponja- uma aplicação do efeito Mössbauer. Porto Alegre, Instituto de Física-UFRGS, 1974 (tese de livre docência).
- 18) RAJ, D.; CHANDRA, K.; PURI, S.P. Mössbauer studies of chalcopyrite. Journal of the Physical Society of Japan, Tokyo, 24(1): 39-41, Jan. 1968.
- 19) FRANK, E. Comments on the interpretation of Mössbauer effect data in chalcopyrite. Il Nuovo Cimento, Bologna, 58B(2): 407-11, Dec. 1968.
- 20) KUNRATH, I.J. Estudo dos minérios de ferro do Brasil pela técnica Mössbauer. Porto Alegre, Instituto de Física - UFRGS, 1975 (dissertação de mestrado).
- 21) KUNRATH, I.J.; MÜLLER, C.S.; FRANK, E. Investigação de minérios cupríferos por efeito Mössbauer. In: Reunião Anual da SBPC, São Paulo, 1978.

- 22) OK, H.N. & KIM, C.S. Mössbauer study on antiferromagnetic  $\text{CuFeS}_2$ . Il Nuovo Cimento, Bologna, 28B(1): 138-41, Jul. 1975.
- 23) IMBERT, P.; GÉRARD, A.; WINTEMBERGER, M. Physique des solides -Etude des sulfure, arséniosulfure et arséniure de fer naturels par effet Mössbauer. Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Paris, 256(21): 4391-3, mai. 1963.
- 24) RAJ. D. & PURI, S.P. On the Mössbauer effect of chalcopyrite. Il Nuovo Cimento, Bologna, 60B(2): 261-4, April. 1969.
- 25) LEFELHOCZ, J.F.; FRIEDEL, R.A.; KOHMAN, T.P. Mössbauer spectroscopy of iron in coal. Geochimica et Cosmochimica Acta Oxford, 31: 2261-73, 1967.
- 26) GARG, V.K.; LIU, Y.S.; PURI, S.P. Mössbauer electric field gradient study in  $\text{FeS}_2$  (pyrite). Journal of Applied Physics, 45(1): 70-2, Jan. 1974.
- 27) HUFFMAN, G.P. & HUGGINS, F.E. Mössbauer studies of coal and coke. Fuel, 57:592-604, Oct. 1978.
- 28) WEAVER, C.E.; WAMPLER, J.M.; PECUIL, T.E. Mössbauer analysis of iron in clay minerals. Science, Washington, 156:504-8, April. 1967.
- 29) WERTHEIM, G.K. Mössbauer effect: principles and applications. New York, Academic Press, 1965. 116 p.