

## SÍNTSE E CARACTERIZAÇÃO DE GOETHITA COM DIFERENTES TEORES DE NÍQUEL: RESULTADOS PRELIMINARES

CARVALHO E SILVA, M.L.M.<sup>(1)</sup>; ENZWEILER, J.<sup>(1)</sup>; PARTITI, C.S.<sup>(2)</sup>; NETTO, S.M.<sup>(1)</sup>; OLIVEIRA, S.M.B. DE<sup>(3,4)</sup>

<sup>(1)</sup>Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6152, CEP: 13083-970, Campinas - SP, e-mail: mluiza@ige.unicamp.br

<sup>(2)</sup>Instituto de Física, Universidade de São Paulo

<sup>(3)</sup>Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 11348, CEP: 05422-970, São Paulo - SP.

<sup>(4)</sup>NUPEGEL, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 9638, CEP: 01065-970, São Paulo - SP

### RESUMO

Amostras de goethita com diferentes teores de níquel (0,05%; 0,2%; 0,9%; 1,7%; 2,5%; 2,9%; 4,9% e 8%) foram sintetizadas e analisadas por espectrometria de absorção atômica, difratometria de raios X, ATD-ATG e espectroscopia Mössbauer. Os resultados obtidos sugerem que há um limite na incorporação do Ni pela goethita, situado por volta de 3%. Para teores mais elevados há a formação de uma outra fase goethítica menos bem cristalizada.

Palavras-Chave: goethita, níquel, síntese

### INTRODUÇÃO

O intemperismo químico e a formação de novas fases minerais é um dos fatores que controlam o ciclo geoquímico dos elementos a baixa temperatura. Neste contexto, as interações e reações na interface água/sólido tem um papel fundamental pois permitem a transferência de espécies químicas através dos processos de sorção e dessorção (Hochella & White, 1990).

Nos solos lateríticos, pela acumulação de ferro, a goethita é um dos minerais mais abundantes e devido à capacidade de incorporar outros elementos constitui-se numa das principais fases ativas. Este mineral pode, também, ocorrer em sedimentos e aquíferos como partículas em suspensão ou formando uma película ao redor de outras partículas. A incorporação de íons pela goethita pode se dar por adsorção superficial, por oclusão nos defeitos da estrutura cristalina ou nos vazios da estrutura, e, de acordo com Muller et al. (1995), em dois tipos de armadilhas estruturais: nos octaedros em substituição ao Fe ou intercrescimento de duas estruturas distintas.

Do ponto de vista metalogenético, a goethita pode ser um dos principais constituintes de minérios lateríticos, como fase à qual metais, como o níquel e o cobre, estão associados. A forma pela qual se dá essa associação, não foi bem definida. Carvalho e Silva (1994), estudando a cristaloquímica dos minerais do depósito laterítico de níquel do Vermelho (Serra dos Carajás-PA), pode identificar, através de análise química pontual, a presença de níquel na goethita, mas não foi possível determinar como ocorre a incorporação deste metal pelo mineral.

A síntese de goethita com diferentes teores de níquel está sendo efetuada para auxiliar a interpretação dos dados referentes às amostras naturais. Neste trabalho, apresentamos os primeiros resultados das análises efetuadas nas amostras já sintetizadas.

### METODOLOGIA

**Síntese:** Foram sintetizados produtos análogos a goethita empregando-se a metodologia proposta por Schwertmann & Cornel (1991) para a goethita pura, modificado para as amostras com diferentes teores de Ni. Em frasco de polipropileno de 1,5 L transfere-se 75 mL de

solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e, a seguir sob constante agitação, adiciona-se 135 mL de KOH 5,0 mol.L<sup>-1</sup>. Completa-se o volume do frasco com  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada e, após homogeneização, coloca-se a mistura em estufa a 70°C durante 60 horas. Após a cristalização, o material é repetidamente lavado e seco a 50°C. Para a obtenção de goethita níquelífera adicionam-se diferentes quantidades de solução  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  à solução de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e, a seguir, segue-se o mesmo procedimento.

**Análise química:** As amostras sintetizadas foram analisadas por espectrometria de absorção atômica, para determinação dos teores de Ni efetivamente incorporados à goethita durante o processo de síntese. Foram obtidas amostras com os seguintes teores de Ni, além de uma amostra de goethita pura para referência: 0,05%; 0,2%; 0,9%; 1,7%; 2,5%; 2,9%; 4,9% e 8%.

**Difração de raios X:** Foram efetuados difratogramas de raios X de todas as amostras para verificar o resultado da síntese. Na Fig. 5 são apresentados os difratogramas correspondentes à goethita pura, goethita com 1% e goethita com 3% Ni, mostrando que o único produto formado é goethita, e que não há deslocamento significativo dos picos decorrente de uma possível incorporação de Ni. Os cálculos de MCD (mean cristalite dimension) mostram valores da ordem de 200-300 Å, superiores aos encontrados nas amostras naturais níquelíferas que são da ordem de 140 Å.

**Análise Térmica (ATD/ATG):** As curvas de análise térmica das amostras de goethita sintetizadas com diferentes teores de Ni (Fig.1), mostram características interessantes. A amostra pura e aquelas com baixos teores de Ni (<3%) apresentam um pico endotérmico a cerca de 300 °C característico da desidroxilação da goethita. Quando os teores são mais elevados há o aparecimento de uma nova banda. Dado que a difração de raios X não mostra o aparecimento de outra fase mineral, esse efeito pode ser devido a presença de outra fase de goethita com diferente cristalinidade e/ou tamanho de partícula.

**Espectroscopia Mössbauer:** As amostras de goethita foram analisadas por espectroscopia Mössbauer tanto à temperatura ambiente quanto à do nitrogênio líquido. O aparecimento do sextupletos se dá já a T ambiente porém, o ordenamento devido ao resfriamento, melhora sensivelmente os espectros permitindo um ajuste de boa qualidade.

Na figura 2 são apresentados alguns resultados obtidos com resfriamento. Os sextupletos obtidos apresentam os parâmetros característicos de goethita. Nas amostras com maior teor de Ni, ≥ 3%, há o aparecimento de um doubleto significando a existência de uma goethita paramagnética. Esse tipo de sinal pode ser devido a um material mal cristalizado ou com granulometria muito fina.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados até agora obtidos, especialmente por ATD e espectroscopia Mössbauer, mostram para teores mais elevados de Ni, o aparecimento de uma outra fase constituída também por goethita porém mais mal cristalizada, sugerindo que a incorporação de níquel pela estrutura da goethita é limitada a valores inferiores a 3%. A distribuição do níquel entre as duas fases pode ser verificada com o estudo por microscopia eletrônica de transmissão.

**AGRADECIMENTOS:** As autoras agradecem o apoio financeiro da FAPESP- Processo 95/0296-7



### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- HOCHELLA JR., M.F. & WHITE, A.F. (1990) Mineral-water interface geochemistry: an overview. *Rev. Mineral.*, **23**:1-15.
- CARVALHO E SILVA, M.L.M. (1994) Cristaloquímica do minério laterítico de níquel: o exemplo do Vermelho, Serra dos Carajás (PA). Tese de doutoramento. Instituto de Geociências, USP, São Paulo, 88p.
- MÜLLER, J-P.; MANCEAU, A.; CALAS, G.; ALLARD, T.; ILDEFONSE, PH.; HAZEMANN, J-L. (1995) Crystal chemistry of kaolinite and Fe-Mn oxides: relation with formation conditions of low temperature systems. *Am. J. Sci.*, **295**: 1115-1155.
- SCHWERTMANN, U. & CORNELL, R.M. (1991) Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. VCH Publishers, Inc., New York (USA), 137p.