



INFLUÊNCIA DA SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA DE Fe POR Al NA TRANSFORMAÇÃO TÉRMICA DE MAGHEMITAS ($\gamma\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$) SINTÉTICAS EM HEMATITAS ($\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$)

Adriele Galeti Nonaka⁽¹⁾, Antonio Carlos Saraiva da Costa⁽²⁾, Ivan Granemann de Souza Junior⁽³⁾, Marcelo Augusto Batista⁽²⁾

RESUMO: A hematita é um óxido de ferro abundante em solos derivados de rochas magmáticas básicas. Juntamente com a maghemita, compõem grande parte dos óxidos de ferro de solos derivados do basalto. A substituição isomórfica (SI) é muito comum no processo de formação dos óxidos de ferro, sendo o Al um dos principais substituintes. O objetivo do presente trabalho foi o de avaliar a influência da SI de Fe por Al na transformação térmica de maghemitas sintéticas em hematitas. Maghemitas sintéticas substituídas com Al foram preparadas por meio de co-precipitação em meio aquoso alcalino para dar origem a uma contínua sucessão de substituição de Fe^{3+} por Al^{3+} , com proporções teóricas variando de 0 a 30 mol%. O material sintetizado foi caracterizado espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), difração de raios-X (DRX) e análise térmica diferencial (DTA). Foi possível sintetizar maghemitas com diferentes graus de SI (0,0 a 14,3 mol %), porém os valores observados foram menores do que os esperados. Por meio da DRX observou-se que todas as fases sintetizadas eram maghemitas e após o tratamento térmico estas foram identificadas como hematitas. Com o aumento da SI nas maghemitas observou-se aumento da temperatura de transformação destas em hematitas.

PALAVRAS-CHAVE: Análise térmica diferencial, difração de raios-X, emissão atômica por plasma acoplado indutivamente.

1 INTRODUÇÃO

Goethitas ($\alpha\text{-FeOOH}$) e hematitas ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) pedogênicas são os óxidos de Fe mais abundantes na crosta terrestre (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989). A hematita usualmente ocorre em solos de clima quente e seco e/ou em solos derivados de rochas ricas em Fe, como o basalto (OLIVEIRA, 2005).

A formação de hematita, especificamente, depende de condições ambientais (temperatura, regime de águas, pH, etc.) e pode se dar por meio de diferentes vias (GONÇALVES, 1998). Uma dessas rotas envolve o aquecimento de maghemita a temperaturas em torno de 700 °C (SIDHU, 1988). A SI e suas características particulares quanto à natureza dos elementos trocados, o grau, a quantidade influenciam grandemente este processo.

Segundo Schwertmann & Fechter (1984), a substituição de Fe^{3+} por Al^{3+} em maghemitas pode chegar até 20 mol%. Porém, Fontes e Weed (1991), utilizando a

¹ Mestranda em Agronomia; Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR; Bolsista CAPES; adriele_gn@hotmail.com.

² Professor, Departamento de Agronomia; Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR; antoniocosta@gmail.com; mabatista@uem.br.

³ Servidor, Departamento de Agronomia, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR; ivangsjunior@gmail.com.

técnica da DRX, encontraram, para maghemitas de um Latossolo Roxo do triângulo mineiro, um valor de 26 mol % de Al.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi estudar a influência da SI de Fe por Al em maghemitas sintéticas na transformação térmica em hematitas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As maghemitas foram sintetizadas pelo método rápido descrito por Schwertmann e Cornell (1991), com algumas modificações. No processo de síntese, foram adicionadas quantidades estequiométricas de Al, na forma de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, para se obter as quantidades desejadas de SI (BATISTA et al., 2008).

Duplicatas do material em pó (~200 mg) foram colocadas em tubos de polipropileno, e adicionados 3 mL HCl concentrado (12 M); esperou-se ± 2 dias em temperatura ambiente até dissolução total. As soluções foram armazenadas em tubos de 50 mL de polipropileno. As quantidades de Fe e Al foram determinadas por meio ICP-MS.

A identificação e quantificação das espécies cristalinas sintetizadas foram efetuadas nas amostras na forma de pó, por DRX, em um equipamento Shimadzu XRD-6000, utilizando radiação $\text{CoK}\alpha$ operando a 35kv, 20 mA e filtro de Ni. Os dados foram coletados no modo passo ($0,01^\circ 2\theta$, 2s). A identificação das espécies minerais presentes nas amostras foram efetuadas a partir dos difratogramas, segundo a posição e intensidade dos planos de difração (WHITTING, 1965; SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989).

A DTA foi realizada em um equipamento Netzch STA 409 PC/PG. Utilizou-se uma faixa de temperatura entre 30°C e 1000°C , com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, sob condições de atmosfera livre.

Maghemitas sintéticas com diferentes graus de SI foram aquecidas a 700°C por 3 horas para transformá-las em hematitas que posteriormente foram caracterizadas por DRX.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores observados de x da fórmula química das maghemitas ($\gamma\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$), em mol, foram: 0,00, 0,02, 0,04, 0,06, 0,07, 0,11, 0,14, 0,20, 0,24 e 0,29. Já os valores de SI observados, em mol%, foram: 0,0, 0,8, 1,8, 2,8, 3,7, 5,3, 7,0, 9,8, 11,9 e 14,3.

Em trabalho semelhante realizado por Batista (2008), porém utilizando-se de Zn como metal substituinte do Fe em maghemitas, observou-se pouca ou nenhuma diferença entre os valores de SI esperada e observada, sendo verificado substituição de até 30 mol % de Zn. Como foram utilizados os mesmos procedimentos, pode-se afirmar que o Al apresenta maiores dificuldades para substituir o Fe do que o Zn em maghemitas, por exemplo. Isto pode estar associado com o sítio de ocupação. Porém Da Costa et al. (1995) sugere que o Al ocupa tanto o espaço tetraedral como o octaedral e Costa et al. (2007) observou que magnetitas substituídas com Zn apresentam substituição nos espaços tetraedrais. Desta forma, seria de se esperar maior facilidade do Al em substituir o Fe nas maghemitas, fato não observado.

Os difratogramas de raios-x das maghemitas sintéticas substituídas com Al podem ser observados na Figura 1. Em todos eles observou-se a maghemita como única fase. Além disso, é possível reconhecer os principais reflexos que permitem identificar o mineral (220, 311, 400, 422, 511, 440). No entanto, é notável que as posições dos reflexos deslocam-se para a direita, com o aumento da SI do Fe pelo Al. Resultados semelhantes foram obtidos por Gonçalves (1998). Isso ocorre porque o raio iônico do Al (0,054 nm) é menor que o raio do Fe (0,065 nm). Dessa forma, o espaçamento entre os planos de átomos (d) também decresce, acompanhando o comportamento da cela

unitária do mineral. Já na Figura 2 observam-se os difratogramas das hematitas transformadas a partir das maghemitas com 0,0 mol%, 3,7 mol%, e 14,3 mol% de SI. As amostras submetidas a DRX após o tratamento térmico (700°C por 3 horas) apresentaram os reflexos que identificam a fase como hematita (012, 104, 110, 113, 024, 116, 018, 214, 300). Os valores utilizados para identificação dos diferentes difratogramas (0,0, 3,7 e 14,3 mol %) não são valores reais de SI das hematitas, pois para este trabalho não houve determinação química da SI destes minerais. Não foi observado deslocamento dos picos dos difratogramas para maiores valores de 2θ , como observado para as maghemitas.

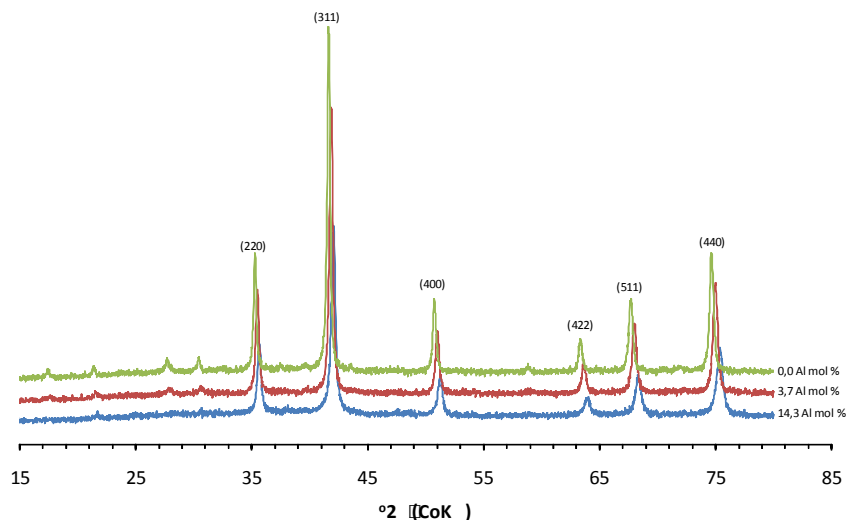


Figura 1. Difratogramas de raio-X de Al-maghemitas sintetizadas com diferentes graus de substituição isomórfica.

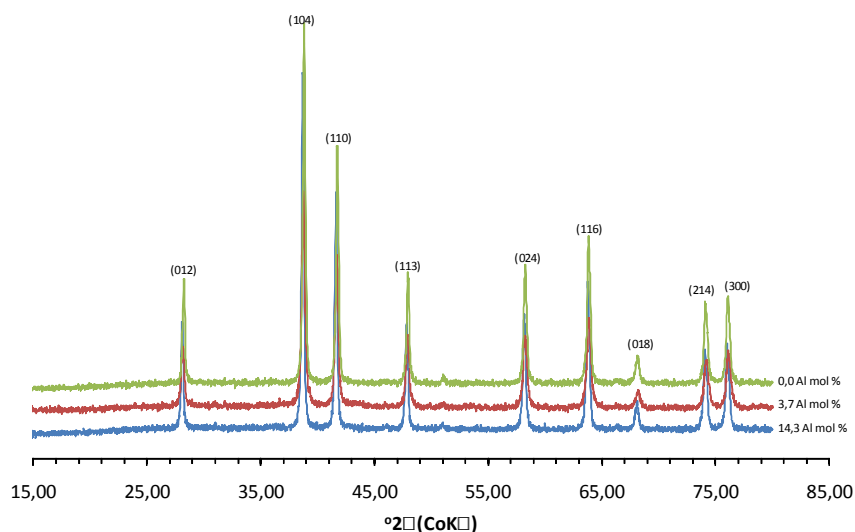


Figura 2. Difratograma de raios-X de hematitas formadas a partir de maghemita sintética aquecida a 700°C por 4 horas.

As curvas de DTA das maghemitas (Figura 3) foram caracterizadas pela presença de picos exotérmicos intensos entre 570 e 690°C. A presença destes picos exotérmicos indica o ponto de transformação de maghemita em hematita (SIDHU, 1988). O autor encontrou uma faixa de transformação semelhante (540 - 650°C). Também foram detectados picos endotérmicos por volta de 100°C. David & Welch (1956) afirmaram que maghemitas sintéticas apresentam pequenas quantidades de água e que, a presença dessa água se deve ao fato de que, prótons substituindo o Fe na estrutura, leva à

formação de OH^- . Sendo assim, os picos endotérmicos mencionados representariam o ponto de perda dessa água.

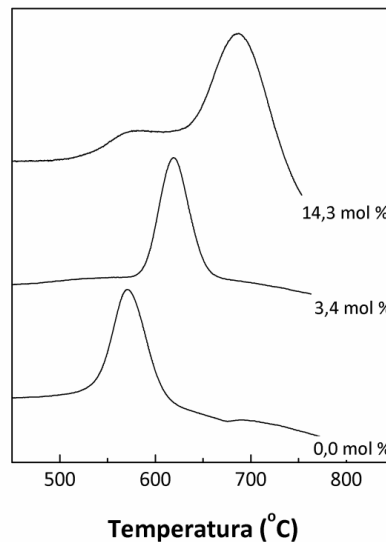


Figura 3. Curvas de análise diferencial térmica para Al-maghemitas selecionadas.

Níveis crescentes de SI de Fe por Al na estrutura de maghemitas têm efeito proporcional à temperatura na qual ocorre sua transformação em hematita, como pode ser visto na Figura 4. Verifica-se aumento na temperatura de transformação com o aumento do grau de SI. Sidhu (1988) detectou a completa transformação a hematita após 3 horas de aquecimento de maghemita pura, enquanto que a completa alteração de maghemitas substituídas requereu um período muito maior de aquecimento.

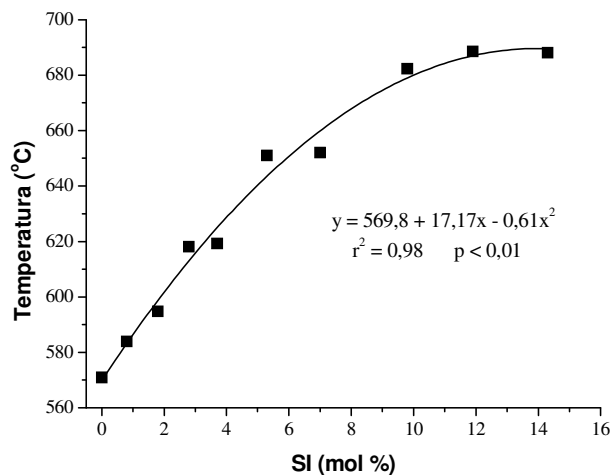


Figura 4. Temperaturas críticas de transformação de maghemitas em hematitas em função de diferentes graus de substituição isomórfica de Fe por Al.

4 CONCLUSÕES

A SI observada foi menor do que os valores de SI esperados.

Foi possível converter as Al-maghemitas em Al-hematitas.

Não foi observado deslocamento dos picos do difratograma das hematitas para maiores valores de 2θ , como observado para as maghemitas.

O aumento do grau de SI de Fe por Al em maghemitas sintéticas proporcionou aumento da temperatura de transformação deste mineral em hematita.

A faixa de temperatura, para que ocorra a transformação de maghemita em hematita foi de 570 a 690 °C.

REFERÊNCIAS

BATISTA, M. A.; Atributos mineralógicos, físicos, químicos e cinética de dissolução de maghemitas aluminosas sintéticas, Doutorado (UEM), 2008.

COSTA, A.C.S.; SOUZA JUNIOR, I.G.; BATISTA, M.A.; Da SILVA, K.; BELLINI, J.; PAESANO, A.; Structural, magnetic and hyperfine characterization of zinc-substituted magnetites. *Hyperfine Interactions*, v.176, n.1, p.107-111, 200.

Da COSTA, G. M.; Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction studies of maghemite (γ - Fe_2O_3) and aluminum-substituted maghemites [$\gamma(\text{Fe}_{1-y}\text{Al}_y)_2\text{O}_3$] with $0.0 \leq y \leq 0.66$. Tese de Doutorado (Universidade de Gent, Bélgica, 1995).

DAVID, I. & WELCH, A.J.E.; The oxidation of magnetite and related spinels: *Trans. Farad. Soc.* 52, 1642-1650, 1956.

FONTES, M.P.F. & WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55:1143-1149, 1991.

GONÇALVES, C. M.; Influência do Al sobre as transformações magnetita- maghemita- hematita. Doutorado (Universidade Federal de Viçosa), 1998.

SCHWERTMANN, U. & CORNELL, R. M.; *The iron oxides in the laboratory*, New York, VHC, p.127, 1991.

SCHWERTMANN U. & FECHTER H. (1984) The influence of aluminum on iron oxides. XI. Aluminum-sustituted maghemite in soils and its formation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:1462-1463.

SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soil environments*. 2.ed. Madison, p.379-438, Soil Science Society of America, 1989.

SIDHU, P. S.; Transformation of trace element-substituted maghemite to hematite, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 36, No. 1, 31-38, 1988.

OLIVEIRA, J.B. de. *Pedologia aplicada*. Piracicaba: FEALQ. 2005, 574p.

WHITTING, L.D. X-ray techniques for mineral identification and mineralogical composition. In:BLACK, C.A., ed. *Methods of soil analysis. Part I*: Madison, Soil Science Society of America, 1965. p.671-698 (Monography 9).