



SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA DE ÓXIDOS DE FERRO SINTÉTICOS EM DIFERENTES AMBIENTES QUÍMICOS.

Patrícia dos Santos¹, Ivan Granemann de Souza Junior², Antonio Carlos Saraiva da Costa³

RESUMO: Os óxidos de ferro apresentam grande variação nos seus atributos químicos e mineralógicos. Na natureza a composição química destes minerais é muito variável devido à substituição isomórfica do Fe por diferentes elementos químicos. Além disso, a substituição isomórfica afeta os atributos físicos e mineralógicos destes minerais. Neste trabalho diferentes óxidos de ferro puros e com substituição parcial de Fe por Al foram sintetizados, caracterizados e incorporados em vasos com areia por 6 meses e cultivados por 4 meses, em três tratamentos que simulavam ambientes químicos distintos. As análises realizadas foram difratometria de raios-X (DRX), áreas superficial específica externa (ASEe), suscetibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) e análise química total, antes e depois da incorporação dos minerais.

PALAVRAS-CHAVE: DRX, óxidos de ferro, suscetibilidade magnética.

1 INTRODUÇÃO

Os óxidos de ferro são os óxidos metálicos mais abundantes em solos tropicais. (Schwertmann e Taylor, 1989). Estes minerais são formados pelo processo de intemperismo dos minerais primários e apresentam atributos químicos, físicos e mineralógicos distintos. Estes atributos são difíceis de serem estudados em solos, dada a baixa concentração destes minerais, mas possíveis de serem mais bem avaliados quando esses minerais são sintetizados em laboratório.

Nos solos derivados de basalto, os principais óxidos de ferro magnéticos são a magnetita e a maghemita. Além destes dois, a hematita, goethita e eventualmente ferrihydrita podem ocorrer em diferentes proporções e ambientes químicos.

O magnetismo é uma importante propriedade relacionada aos minerais, geralmente relacionado à presença de ferro na sua estrutura. Entre os óxidos de ferro, maghemita e magnetita são responsáveis pela maior parte de comportamento magnético dos solos (Costa *et al*, 1999), atributo mineral facilmente quantificado através de medidas da susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}), sendo este fortemente afetado pela substituição isomórfica (SI) de Fe por um elemento químico diamagnético (Al, Mg), diminuindo o grau de magnetização do mesmo (Coey, 1985).

O objetivo deste trabalho foi Verificar possíveis alterações nos óxidos de ferro devido à substituição isomórfica de ferro por alumínio após sua incorporação em vasos com areia, em diferentes ambientes químicos e cultivados com alpiste.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As magnetitas foram sintetizadas por co-precipitação em solução aquosa alcalina KNO_3 , de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e na magnetita aluminosa foi adicionado $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ em atmosfera redutora, conforme metodologia descrita por Schwertmann e Cornell (1991). As maghemitas foram obtidas pelo aquecimento das magnetitas a 250°C por 4 horas em atmosfera livre. As ferrihidritas foram sintetizadas por co-precipitação de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em KOH , sendo que na ferrihidrita aluminosa foi adicionado $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; A goethita foi sintetizada por co-precipitação de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ com KOH ; na goethita aluminosa foi adicionado $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; sendo que depois de sua síntese, manteve-se a ferrihidrita refrigerada e a goethita foi aquecida a 70°C por 60 horas. A goethita aluminosa foi aquecida 70°C por 14 dias, conforme metodologias descritas por Schwertmann e Cornell (1991). A hematita foi obtida pelo aquecimento da goethita a 800°C e a hematita aluminosa foi sintetizada da mesma forma que a goethita, contudo adicionou-se $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ como fonte de Al.

As amostras foram analisadas, pelo método do pó, por difração de raios-X num equipamento Shimadzu XRD 6000, na amplitude escalonada de $0,02^\circ 2\theta$ durante 0,6 segundos, variando de 10° a $70^\circ 2\theta$.

A susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) foi determinada utilizando-se um sistema Bartington MS2 acoplado a um sensor MS2B. A susceptibilidade magnética por unidade de massa foi determinada em baixa frequência, utilizando os valores da massa (m) da amostra e da susceptibilidade magnética volumétrica a partir da equação $\chi_{\text{BF}} = (10\chi_{\text{BF}}\text{m}^{-1})$.

Submeteram-se todos os minerais a dissolução total. Em duplicatas com 200 mg de cada amostra foram colocados em tubos de ensaio. Em seguida, adicionou-se 15 mL de uma solução de H_2SO_4 (20% v/v). O conjunto foi mantido em banho Maria a 80°C até a completa dissolução. Os teores de Fe e Al foram obtidos por espectrometria de absorção atômica em um equipamento GBC 932 AA.

Um experimento, em condições de casa de vegetação, foi instalado dia 29 de dezembro de 2008, sendo o mesmo constituído de três tratamentos, simulando diferentes ambientes químicos (neutro, ácido e alcalino) do solo. No primeiro tratamento adicionou-se 3g de óxido de Ca e Mg na proporção 3:1, simulando uma adubação de 10 t ha^{-1} ou a condição de neutralidade; no segundo tratamento apenas a quantidade de óxido de cálcio e magnésio é diferente, neste adicionou-se 100 g por vaso, para simular um ambiente básico; já no terceiro tratamento acidificou-se o meio com 500 mL de uma solução de HCl (pH 4,0).

Em cada tratamento incorporou-se 5g de um dos óxidos sintetizados em vasos com 1Kg de areia em presença de um composto orgânico na proporção de 1:1 (v/v).

No dia 12 de março plantou-se alpiste de modo a promover a atividade biológica. No dia 7 de maio de 2009 o alpiste foi retirado e no mesmo dia foi feito um segundo plantio que foi retirado no dia 10 de julho de 2009.

Depois que o experimento foi desmontado, parte do material de cada vaso, foi separado por tamisação e colocado em frascos de um litro. A matéria orgânica proveniente da vermicomposto foi removida pela dissolução com H_2O_2 . Naqueles tratamentos onde óxidos de cálcio e magnésio se faziam presentes, os mesmos foram diluídos com ácido acético. Os óxidos de ferro de cada tratamento foram então separados e re-analisados conforme anteriormente descrito.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resultados das análises dos óxidos de ferro sintéticos

O resultado da análise química total dos minerais sintetizados mostrou ser possível a incorporação do alumínio nos minerais sintetizados (Tabela 1), contudo os valores finais de substituição isomórfica variaram muito e nem todo alumínio adicionado em solução foi incorporado à rede cristalina dos minerais. A maghemita apresentou o maior valor para a SI (12 cmol mol^{-1}), enquanto a hematita apresentou o menor valor ($2,5 \text{ cmol mol}^{-1}$).

Os resultados de difração de raios-X (Figura 1) mostram óxidos de ferro puros e com SI resultando em amostras quase monominerálicas, com exceção da goethita e hematita

A maghemita (Figura 1B) tem a mesma estrutura da sua precursora, a magnetita (Figura 1A) sendo assim ambas identificadas pelo reflexo 311, contudo a maghemita apresenta composição química similar a da hematita (Bigham *et al*, 2002)

A hematita por sua vez é identificada pelo reflexo 012 (Figura 1C) e a goethita pelo reflexo 110 (Figura 1D), contudo a amostra com SI por Al apresentaram contaminação por outros minerais, como por exemplo, a presença de goethita na amostra de hematita e hematita na amostra de goethita.

As amostras de ferrihidrita possuem baixa cristalinidade, não possuindo reflexos definidos de planos de átomos, mas apenas duas bandas (Figura 1E).

Os maiores valores de suscetibilidade magnética foram encontrados como já se esperava para as amostras de magnetita e maghemita, contudo valores relativamente altos foram encontrados nas amostras de goethita e hematita aluminosas, e provável que esse valores sejam devidos a pequenas contaminações por outros minerais em quantidades inferiores a 5%, isso justificaria a ausência dos mesmos nos DRX, assim uma pequena quantidade de maghemita poderia ser responsável por esses valores.

Análises dos óxidos de ferro após sua incorporação no substrato arenoso

Tabela 1- Suscetibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) e Substituição isomórfica (SI) dos óxidos de Fe sintetizados com e sem substituição isomórfica.

Amostra	χ_{BF} ($10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)				SI (cmol mol^{-1})			
	Original*	Neutro	Básico	Ácido	Original*	Neutro	Básico	Ácido
Magnetita	55846	25079	24517	13965	0,00	20,46	23,47	18,64
Magnetita-Al	34869	12019	16697	10409	11,0	32,18	31,64	27,72
Maghemita	42069	8483	16351	11213	0,00	32,87	32,09	32,92
Maghemita-Al	31592	16351	15270	12283	12,50	42,58	40,83	36,69
Hematita	99	737	221	200	0,00	29,3	28,00	25,56
Hematita-Al	786	317	426	225	2,50	23,89	17,06	24,02
Hematita-Al	24	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Goethita	50	106	119	181	0,00	35,97	38,08	33,12
Goethita-Al	245	262	375	320	5,50	26,68	19,51	36,95
Ferrihidrita	97	141	329	106	0,00	11,87	19,32	26,91
Ferrihidrita-Al	49	64	136	131	10,0	21,00	26,58	23,65
composto	33	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

*Original: Antes da incorporação no solo arenoso
N.D. Não determinado

Os óxidos de ferro após a incorporação no solo apresentaram contaminação por quartzo, caulinita e por rutilo, minerais identificados pelo reflexos, 110 ($26,64^\circ 2\theta$), 001 ($12,46^\circ 2\theta$) e 101 ($27,5^\circ 2\theta$), respectivamente. Estes minerais estavam presentes no substrato arenoso utilizado bem como no composto orgânico.

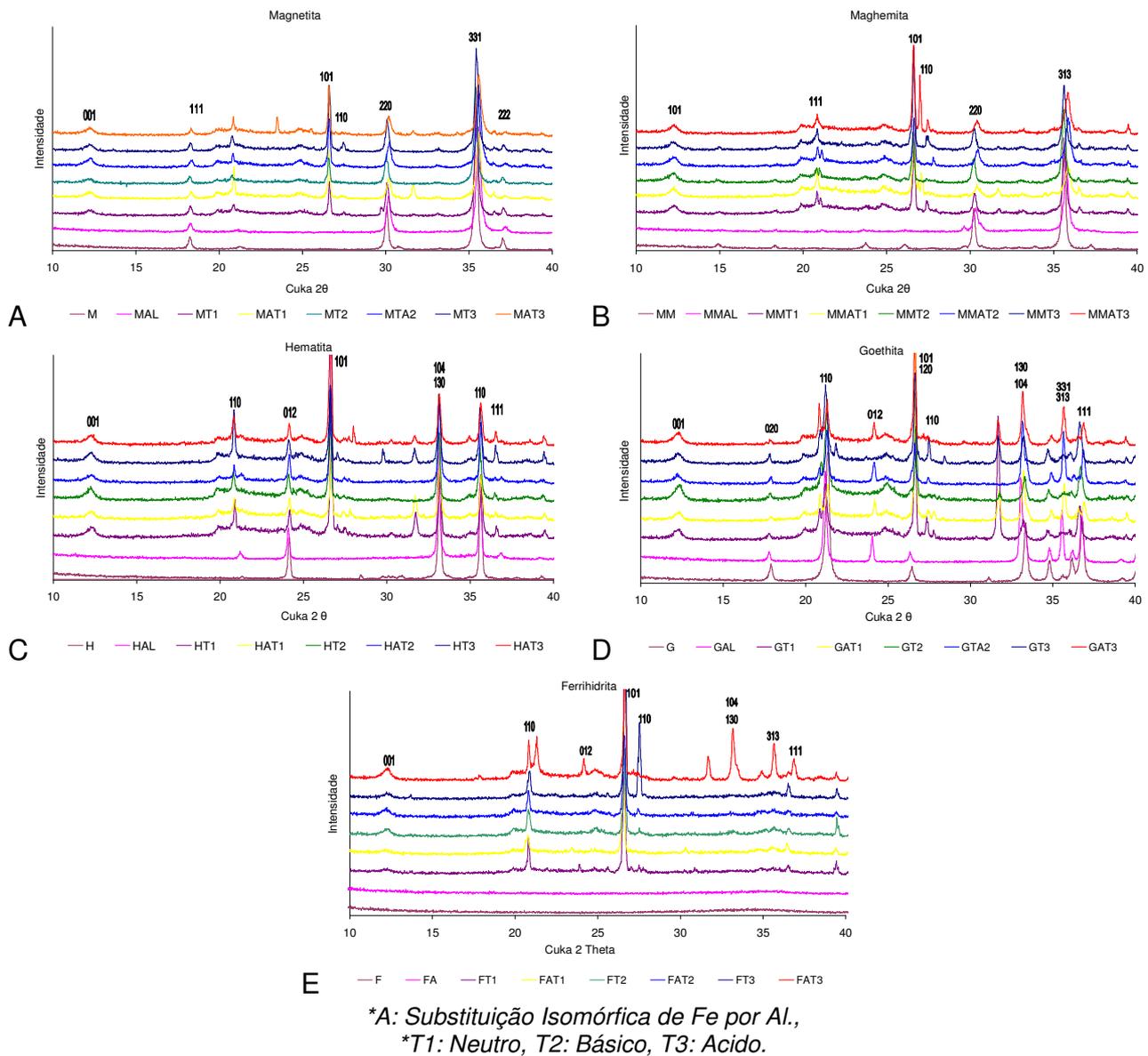


Figura 1 – Difratoformas de raios-X da magnetita (A), maghemita (B), hematita(C), goethita(D) e ferrihidrita (E)

Conforme análise química dos óxidos de ferro separados dos vasos (Tabela1) todas as amostras, em todos os tratamentos apresentaram substituição de Fe por Al, o que se deve em parte a incorporação do composto orgânico nos vasos. O composto possui suscetibilidade magnética de $33 \cdot 10^{-8} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$, o que indica a inexistência de materiais ferrimagnéticos, mas com comportamento paramagnético ou diamagnético. No processo de intemperismo da matéria orgânica do composto e dos aluminossilicatos, o alumínio liberado foi incorporado à estrutura dos óxidos de ferro adicionados em cada tratamento

A suscetibilidade magnética se mostra com maiores valores nas amostras originais para a magnetita, magnetita Al, maghemita, maghemita Al e hematita Al, o que pode ser justificado pelo aumento dos teores de alumínio nessas amostras. Nas amostras goethita e ferrihidrita tanto com e sem SI, e na hematita maiores valores de suscetibilidade magnética foram encontrados depois da incorporação.

As magnetitas e a maghemitas não apresentaram grandes variações na DRX. A goethita apresentou um reflexo a $31,52^\circ 2\theta$ muito intenso na amostra do tratamento

neutro, sendo este também percebido no tratamentos ácido e praticamente ausente no tratamento básico. A ferrihidrita apresentou maiores variações na DRX no tratamento básico principalmente na amostra FT3. A hematita apresentou algumas alterações sendo notadas principalmente nos tratamentos que simulavam ambientes ácidos e básicos.

4 CONCLUSÃO

As amostras com substituição isomórfica por alumínio apresentaram menores valores de suscetibilidade magnética por unidade de massa, com exceção da goethita e da hematita devido a impurezas encontradas nestas amostras.

Transformações nas amostras de óxidos de ferro foram encontradas em função do ambiente químico, principalmente na amostra FTA3.

REFERÊNCIAS

COEY, J.M.D. Magnetic properties of soil iron oxides and clay minerals. In: STUCKI, J.W.; GOODMAM, B.A.; SCHWERTMANN, U.(Ed.). **Iron in soils and clay minerals**. Dordrecht, Reidel Publishing, 1988. p.397-466.

COSTA, A.C.S.; BIGHAM, J.M.; RHOTON, F.E.; TRAINA, S.J. Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in Southern Brazil. **Clays and Clays Minerals**, v. 47, p. 466-473, 1999.

BIGHAM, J.M.; FITZPATRICK, R.W.; SCHULZE, D. Iron oxides. In: DIXON, J.B.; SCHULZE, D.G.(Ed.). **Soil mineralogy with environmental applications**. Madison, Soil Science Society of America, 2002. p. 323-366.

Schwertmann, U. ; Cornell, R.M. **Iron oxides in the laboratory - Preparation and characterization**. Weinheim, Verlagsgesellschaft, 1991.

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