

CLÁUDIA MARIA GONÇALVES

**INFLUÊNCIA DO ALUMÍNIO SOBRE AS TRANSFORMAÇÕES
MAGNETITA ® MAGHEMITA ® HEMATITA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Curso de Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
MAIO - 1998

CLÁUDIA MARIA GONÇALVES

**INFLUÊNCIA DO ALUMÍNIO SOBRE AS TRANSFORMAÇÕES
MAGNETITA ® MAGHEMITA ® HEMATITA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Curso de Agroquímica, para obtenção do título de "*Magister Scientiae*".

APROVADA: 8 de setembro de 1997.

Prof. German Enrique Cares Cuevas
(Conselheiro)

Prof. Jaime Wilson Vargas de Mello

Prof. Roberto Pellacani

Prof. Wagner da Nova Mussel

Prof. Antonio Taranto Goulart
(Orientador)

A Deus.

À minha família querida.

AGRADECIMENTO

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Química, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos.

Ao Departamento de Bioquímica da UFV, em especial ao professor George Kling, pelo espaço cedido para execução de parte do trabalho experimental.

Ao Departamento de Solos da UFV, pelas inúmeras colaborações.

Ao Departamento de Física da UFV, pela cooperação.

Ao Departamento de Química da UFMG, em especial ao Grupo Mössbauer, pelas análises por DRX e EM.

Ao CDTN, pela elaboração dos termogramas.

Ao professor Antonio Taranto Goulart, pela orientação, pelo incentivo, pelo apoio e pela amizade.

Aos professores Antonio Augusto Neves, German Cuevas e Maria Eliana de Queiroz, pelo apoio, pela colaboração e amizade.

Aos professores José Domingos Fabris e Wagner Mussel, pelas sugestões, pelas discussões e pela amizade.

Ao professor Cláudio Jordão, pelo suporte técnico.

Ao colega Genilson Santana, pela colaboração valiosa.

Aos funcionários do Departamento de Química da UFV, em especial ao José Luís, Lucinha, Marisa e Solange, pela colaboração e amizade.

Aos amigos Ana Paula Fittipaldi, Luciana Silva e Luiz Carlos, pela cooperação e pelo companheirismo.

Aos colegas e amigos de curso, particularmente ao Adilson, Almir, Fernandinho, Isabel Cristina, José Antônio, Paulo Fidêncio, Neusa Alves, Rubens e Silvane, pela atenção.

Aos amigos Emmanoel, Luciana e Lucas Klein, Geralda, Márcia Paranho, Marilene e Regina, pelo grande apoio e incentivo.

Aos amigos Ana Lúcia, Cândida Carelli, Carlos Silva, Eduardo Monteiro, Elita Duarte, Mauro Dias e Roberto Ananias, pela amizade em todas as horas.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

CLÁUDIA MARIA GONÇALVES, filha de Vasco Carmano Gonçalves e Regina Conceição Assunção Gonçalves, nasceu em Santos-SP, em 1^o de agosto de 1965.

Em março de 1987, ingressou no Curso de Química da Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se em dezembro de 1993, tendo obtido o título de Bacharel e Licenciada em Química.

Em março de 1995, iniciou o Curso de Mestrado em Agroquímica, na mesma universidade, defendendo tese em 8 de setembro de 1997.

CONTEÚDO

	Página
EXTRATO	viii
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. MATERIAL E MÉTODOS	10
2.1. Síntese da série das magnetitas	10
2.1.1. Síntese de magnetita estequiométrica	10
2.1.2. Síntese de aluminomagnetitas	11
2.2. Síntese da série das maghemitas	11
2.3. Síntese da série das hematitas	12
2.4. Medidas de magnetização espontânea	12
2.5. Análise mineralógica por difratometria de raios X	12
2.6. Análise por espectroscopia Mössbauer	12
2.7. Análise por termogravimetria e análise térmica diferencial	13
2.8. Análise química	13
2.8.1. Determinação da perda por calcinação para as amostras de magnetita	13
2.8.2. Determinação de Fe^{2+}	14
2.8.3. Determinação de Fe_t (ferro total)	14
2.8.4. Determinação de Fe^{3+}	15
2.8.5. Determinação de Al^{3+}	15

	Página
2.8.6. Determinação da estequiometria das magnetitas	15
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
3.1. Magnetitas	16
3.1.1. Análises químicas por via úmida	16
3.1.2. Difratometria de raios X	18
3.1.3. Espectroscopia Mössbauer	21
3.1.4. Magnetização espontânea	24
3.1.5. Análise térmica	25
3.2. Maghemitas	32
3.2.1. Difratometria de raios X	32
3.2.2. Espectroscopia Mössbauer	36
3.3. Hematitas	38
3.3.1. Difratometria de raios X	39
3.3.2. Espectroscopia Mössbauer	43
4. RESUMO E CONCLUSÕES	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

EXTRATO

GONÇALVES, Cláudia Maria, M.S., Universidade Federal de Viçosa, maio de 1998. **Influência do alumínio sobre as transformações magnetita[®] maghemita[®] hematita.** Orientador: Antonio Taranto Goulart. Conselheiros: German Enrique Cares Cuevas e Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

Foram preparadas magnetitas com diferentes graus de substituição isomórfica do ferro por alumínio. As magnetitas foram aquecidas ao ar, a 420-430°C, dando origem às maghemitas. Estas, aquecidas a 740-750°C, transformaram-se em hematitas. As magnetitas foram caracterizadas por meio de análises químicas por via úmida, medidas de magnetização espontânea, difratometria de raios X, espectroscopia Mössbauer, termogravimetria e por análise térmica diferencial. As maghemitas, bem como as hematitas, foram estudadas pelas mesmas técnicas, com exceção das análises por via úmida e DTA. Os resultados obtidos evidenciaram que na magnetita o íon Al^{3+} substitui o Fe^{3+} , podendo a substituição se dar tanto no sítio tetraédrico, quanto no octaédrico. Essas substituições favorecem a oxidação do Fe^{2+} , diminuindo, deste modo, a estabilidade da magnetita. Pôde-se observar, também, que a presença do alumínio na estrutura das maghemitas estabiliza o mineral, aumentando a temperatura de transformação em hematita. Foram estabelecidas as relações que correlacionam os teores de alumínio, expressos

em termos de mol % de Al_2O_3 , com os parâmetros de rede (a_0) das magnetitas e hematitas.

ABSTRACT

GONÇALVES, Cláudia Maria, M.S., Universidade Federal de Viçosa, May 1998. **Influence of aluminium on the transformations magnetite ® maghemite ® hematite**. Adviser: Antonio Taranto Goulart. Committee Members: German Enrique Cares Cuevas and Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

Synthetic magnetites containing different amounts of isomorphic substitution of the iron by aluminium were prepared and thus oxidized to maghemites by heating in air at 420–430°C. Samples were to, heated up 740 – 750°C were to conversion to hematite. The magnetites were characterized for conventional chemical analysis, spontaneous magnetization, power X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, thermogravimetry and differential thermal analysis. The maghemites as well as the hematites was studied for the same techniques, being excepted the conventional chemical analysis and DTA. The results show on that in the magnetite the ions Al^{3+} substitutes the Fe^{3+} , being the substitution preferentially in tetrahedral sites when compared to octahedral sites. Those substitutions favor the oxidation of the Fe^{2+} , decreasing the stability of the magnetite. It can also be observed that the incorporation of aluminium in the structure of the maghemites stabilizes the compound, increasing the transformation temperature to hematite. They have established relationships that correlated the content of aluminium, expressed in mol % Al_2O_3 , with the lattice parameter, a_0 , of the magnetites and of hematites.

1. INTRODUÇÃO

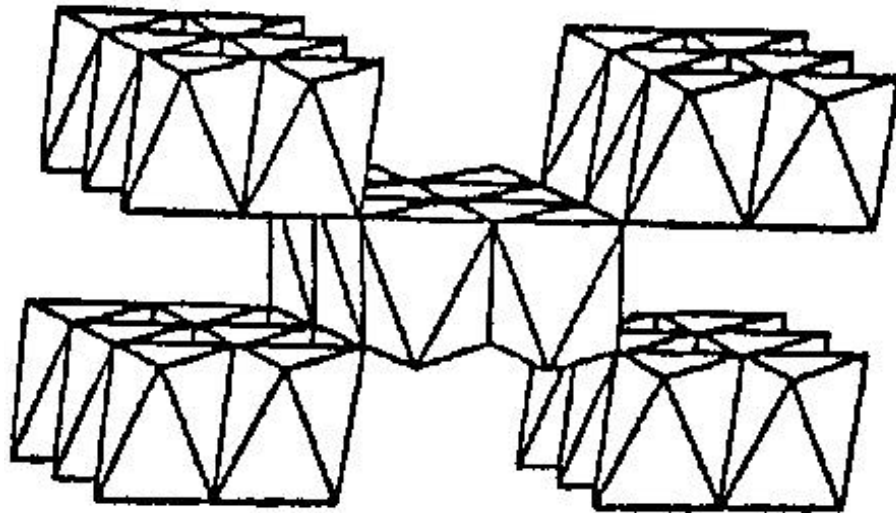
Em consequência das condições climáticas reinantes em grande parte do território brasileiro, seus solos são predominantemente constituídos por oxissolos (SANTANA, 1984), ou melhor, solos ricos em óxidos/hidróxidos de ferro e alumínio (BUOL et al., 1980). De modo geral, os óxidos e hidróxidos de ferro são denominados óxidos de ferro (FONTES e WEED, 1991).

Os óxidos de ferro participam de todos os estágios do intemperismo, sendo, assim, importantes indicadores da pedogênese, não somente por sua abundância nos solos, como também por suas intrínsecas propriedades, como cristalinidade e substituição isomórfica. Tais propriedades são indicadoras das condições ambientais nas quais os óxidos foram formados (PRASETYO e GILKES, 1994).

Dentre os óxidos de ferro hidratados que ocorrem naturalmente nos solos, encontram-se as formas alotrópicas goethita (α -FeOOH), akaganeita (β -FeOOH) e lepidocrocita (γ -FeOOH). Sob a forma anidra, são encontradas a magnetita (Fe_3O_4), a hematita (α - Fe_2O_3) e a maghemita (γ - Fe_2O_3).

A goethita é a forma de óxido de ferro mais abundante na natureza, ocorrendo sob uma larga faixa de condições ambientais (FITZPATRICK e SCHWERTMANN, 1982), e confere aos solos cor amarela. Na goethita, o ferro se encontra em coordenação octaédrica, com os octaedros ligados pelas arestas, formando longas filas de dois octaedros de largura. Essas filas de

octaedros duplos são ligadas entre si pelos vértices, ficando, assim, separadas por duplas vacâncias (SCHWERTMANN e CORNELL, 1991; WAYCHUNAS, 1991) (Figura 1). Seu sistema cristalino é o ortorrômbico, com os cristais normalmente na forma acicular (KLEIN e HURLBULT JR., 1993; FORDHAM et al., 1984).



Fonte: SCHWERTMANN e CORNELL (1991).

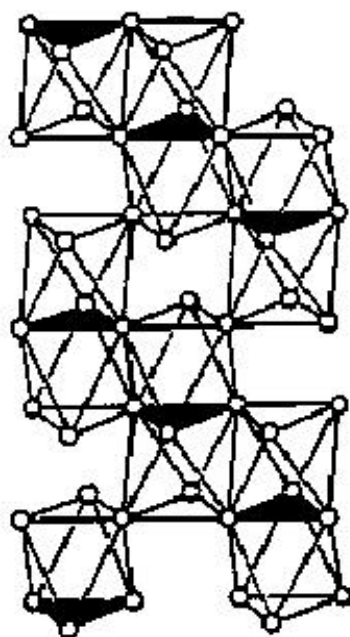
Figura 1 – Representação esquemática para a estrutura da goethita.

Akaganeita e lepidocrocita são as formas de óxidos de ferro menos comuns, em virtude da necessidade de condições ambientais características para sua formação e subexistência. A akaganeita é de rara ocorrência natural, contém íons cloreto ou fluoreto em sua estrutura e pode ser encontrada nas águas ácidas das minas, como produto da oxidação da pirita, ou em meteoritos encontrados na Antártica, onde sua formação é induzida pela alta concentração de íons cloreto oriundos do ambiente marinho e, ou, de atividade vulcânica. Sinteticamente, esse mineral pode ser obtido em sistemas com alta concentração de íons cloreto e temperaturas elevadas (60°C) ou, ainda, via oxidação bacteriana. A lepidocrocita ocorre principalmente em ambientes

redoxomórficos, ou seja, aqueles em que há alternância de condições redutoras e oxidantes. A anaerobiose durante a estação chuvosa induz à formação de Fe^{2+} , que oxida e forma a lepidocrocita em zonas onde há disponibilidade de oxigênio. Em tais ambientes são observadas, como concreções, faixas ou acumulações alaranjadas. Ainda que a lepidocrocita seja metaestável em relação à goethita, sua ocorrência pode ser cineticamente favorecida, uma vez que a transformação lepidocrocita $\rightarrow$ goethita (transformação cristalográfica de $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH}$) se dá de forma muito lenta (SCHWERTMANN e CORNELL, 1991; CORNELL e SCHWERTMANN, 1996).

A hematita é comumente encontrada em solos de regiões tropicais e subtropicais, sendo menos freqüente nos de regiões de clima temperado (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1977). Sua estrutura, tal como a da goethita, consiste de camadas de octaedros, porém com um octaedro compartilhando arestas com três octaedros vizinhos no mesmo plano e compartilhando uma face com um octaedro do plano adjacente (SCHWERTMANN e CORNELL, 1991) (Figura 2).

A formação da hematita pode se dar por vários caminhos. As condições ambientais como temperatura, regime de águas, concentração de ferro em solução, Eh, pH, entre outras, são os agentes responsáveis pelo possível favorecimento de uma rota de formação, em detrimento às outras (GOSS, 1987). A hematita pode ser produto da oxidação direta ou indireta da magnetita (GALLAGHER et al., 1968; GOULART, 1994; CORNELL e SCHWERTMANN, 1996). Por outro lado, pode resultar do envelhecimento de óxidos de ferro hidratados pouco cristalinos, da desidratação da goethita cristalina ou, ainda, a partir da dissolução da goethita, seguida da precipitação de hematita, por meio de uma fase intermediária em solução, como, por exemplo, a ferrihidrita (GOSS, 1987; FITZPATRICK, 1988; CORNELL e SCHWERTMANN, 1996).



Fonte: SCHWERTMANN e CORNELL (1991).

Figura 2 – Representação esquemática para a estrutura da hematita.

O produto de solubilidade (Kps) da goethita é da ordem de 10^{-42} , enquanto o da ferrihidrita, precursora da hematita nos solos, se encontra entre 10^{-37} e 10^{-39} . Esses valores indicam que a goethita é mais fácil de ser formada a partir da solução do solo que a ferrihidrita e, conseqüentemente, a hematita. Assim, os fatores que tornam baixas as concentrações de Fe^{3+} na solução do solo, como a ação complexante da matéria orgânica sobre o ferro, as baixas velocidades de liberação do ferro dos minerais primários, principalmente nos estágios iniciais do intemperismo, etc., favorecem a formação de goethita, no lugar da hematita (GRAHAM et al., 1989).

Ainda em função das solubilidades, é possível prever a formação de goethita em valores de pH menores que aqueles em que se forma a ferrihidrita, o que possibilita sua precipitação em ambientes de altas atividades de Al^{3+} . Tal fato leva a uma ampla possibilidade de substituição isomórfica de ferro por alumínio na goethita. Na natureza, é possível encontrar substituições de até 33 mol % de Al na goethita (SCHULZE, 1984; FONTES e WEED, 1991), contra até 17 mol % de Al na hematita (RESENDE, 1976; BIGHAM et al., 1978; CURI,

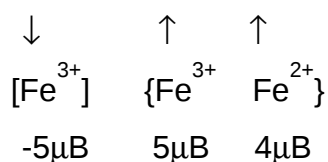
1983; SCHWERTMANN, 1988; GOULART et al., 1997).

A hematita apresenta alto poder pigmentante, conferindo aos solos em que está presente cor vermelha. Apenas 1,7% em peso de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é suficiente para tornar o solo avermelhado (RESENDE, 1976; SCHWERTMANN et al., 1982).

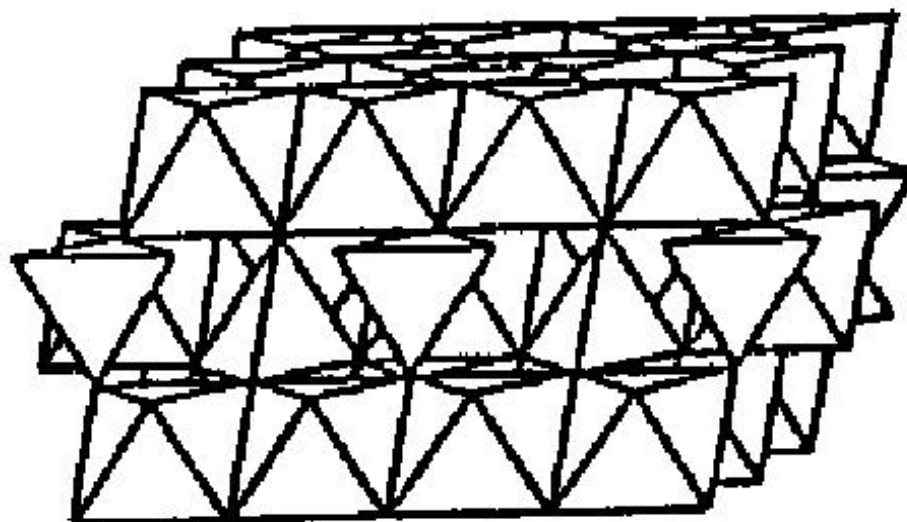
A magnetita é um mineral primário, acessório presente na maioria das rochas ígneas e metamórficas, sendo mais comum nas máficas. Juntamente com a maghemita, é a responsável pelo caráter magnético dos solos, estando intimamente ligada à sua fertilidade natural (FERREIRA et al., 1994). Ainda que a magnetita do solo seja freqüentemente de origem litogênica, ela também pode ser formada em ambientes superficiais, por processos biológicos, e tem sido detectada em vários tipos de organismos, relacionada ao senso direcional destes (SCHWERTMANN e CORNELL, 1991; CORNELL e SCHWERTMANN, 1996).

A magnetita apresenta sistema de cristalização cúbico e estrutura do tipo espinélio invertido (Figura 3), com o ferro se distribuindo entre os sítios tetraédrico (sítio A) e octaédrico (sítio B). Em sua célula unitária, a magnetita apresenta 16 íons Fe^{3+} , 8 íons Fe^{2+} e 32 íons O^{2-} . Dos íons Fe^{3+} , oito ocupam o sítio A e os oito restantes, juntamente com os íons Fe^{2+} , ocupam o sítio B. Sua fórmula pode então ser escrita como $[\text{Fe}^{3+}_8]\{\text{Fe}^{3+}_8\text{Fe}^{2+}_8\}\text{O}^{2-}_{32}$ (SCHWERTMANN e CORNELL, 1991; KLEIN e HURLBUT JR., 1993), em que [] representa o sítio tetraédrico e { }, o sítio octaédrico.

A estrutura da magnetita possui um momento magnético líquido de $4\mu\text{B}$ (μB = magneton Bohr), resultante do arranjo dos momentos magnéticos atômicos dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , que podem ser representados por:



Como consequência, a magnetita apresenta caráter ferrimagnético com magnetização espontânea (σ) de $100 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ a 293 K (RESENDE et al., 1986; COEY, 1988).



CORNELL e SCHWERTMANN (1996).

Figura 3 - Representação esquemática para a estrutura do espinélio invertido da magnetita.

A grande afinidade geoquímica entre o ferro e alguns elementos é a responsável pela ocorrência de Ti, Mg, Cu, Ni, Zn, Mn etc. na estrutura da magnetita. Em virtude de alguns desses substituintes serem nutrientes essenciais às plantas, a magnetita é considerada como reservatório dos mesmos (SIDHU et al., 1980; CURI e FRANZMEIER, 1987).

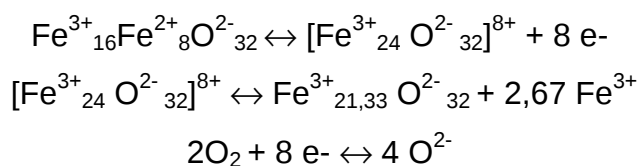
Os produtos da oxidação da magnetita têm sido motivo de discussão, já que, dependendo de fatores como condições ambientais, grau de substituição isomórfica, tamanho de partícula etc., serão formadas maghemitas, ou soluções sólidas magnetita-maghemita, ou magnetita-hematita, ou, ainda, diretamente hematita (GALLAGHER et al., 1968; GILKES e SUDDHIPRAKARN, 1979; ANAND e GILKES, 1984). A baixas temperaturas, as partículas de magnetita de diâmetros menores que 300 nm sempre se transformam em maghemitas, enquanto as maiores são primeiro oxidadas a uma forma mineral de composição intermediária entre magnetita e maghemita, que logo em seguida se desproporciona em Fe_3O_4 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A Fe_3O_4 resultante desse processo é oxidada diretamente a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, nos últimos estágios da reação (GALLAGHER et al., 1968).

A maghemita é um mineral secundário, encontrado invariavelmente em regiões tropicais e subtropicais, podendo ocorrer ocasionalmente em regiões temperadas (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1977). Ela pode ser formada pela oxidação da magnetita litogênica (SCHWERTMANN, 1988; FONTES e WEED, 1991), por transformação pedogênica de outros óxidos de ferro aquecidos em presença de matéria orgânica, ou ainda, de forma menos comum, pela desidratação de lepidocrocita (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1977; FITZPATRICK, 1988).

Enquanto na estrutura da magnetita os sítios tetraédrico e octaédrico são ocupados por Fe^{3+} e por Fe^{2+} e Fe^{3+} , respectivamente, na maghemita apenas 5/6 do total das posições disponíveis são ocupadas, e o são somente por Fe^{3+} . O restante são vacâncias, daí o fato de sua fórmula poder ser escrita como $[\text{Fe}^{3+}]\{\text{Fe}^{3+}_{5/3}\square_{1/3}\}\text{O}_4$, em que [] representa o sítio tetraédrico, { } o octaédrico e ($\square$) as vacâncias. Ainda que a distribuição de vacâncias entre os sítios tetraédrico e octaédrico não seja bem esclarecida, há evidências de preferência pelo sítio octaédrico (MURAD e JOHNSTON, 1987).

É possível associar as diferentes simetrias da maghemita com a localização dessas vacâncias (MURAD e JOHNSTON, 1987). Se as vacâncias estão localizadas no sítio octaédrico e são ordenadas, o mineral apresenta simetria tetragonal; se ocorrem aleatoriamente, prevalece a simetria cúbica (COSTA et al., 1994). Tal fato é evidenciado por difração de raios X, em que os difratogramas de maghemitas com vacâncias ordenadas apresentam linhas de superestrutura que são inconsistentes com o sistema cúbico (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1977; MURAD, 1988).

O processo de criação de vacâncias é explicado a partir da oxidação da magnetita, pelo seguinte mecanismo (SIDHU et al., 1977):



Por causa da diferença entre os raios iônicos do Fe^{3+} e do Fe^{2+} , cujos valores são 0,064 e 0,077 nm, respectivamente (SCHWERTMANN e CORNELL, 1991), o primeiro é ejetado da estrutura e, juntamente com os elétrons, migra para o exterior da partícula. Atingida a superfície, o cátion férrico é coordenado por íons O^{2-} , resultantes da redução dos oxigênios atmosféricos pelos elétrons migrantes. A oxidação é acompanhada da contração da célula unitária cúbica, provavelmente em virtude do menor raio iônico do Fe^{3+} , comparado ao do Fe^{2+} (SIDHU et al., 1977).

Por apresentar razão $\text{Fe}^{3+}/\text{O}^{2-}$ igual à da hematita e, contudo, ser cristalograficamente diferente dela, a maghemita é representada pela fórmula química $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Por causa do alinhamento antiparalelo dos subdomínios tetraédrico e octaédrico, a maghemita apresenta caráter ferrimagnético, sendo sua magnetização espontânea (σ) calculada em $87 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. Contudo, o valor de magnetização observado na prática tende a ser menor, provavelmente em razão de uma distorção (“canting”) preferencial dos momentos magnéticos do sítio octaédrico. Outros fatores que podem ser responsáveis pela diminuição do valor de σ , e que são relevantes no caso da maghemita do solo, são a possibilidade da presença de alguma hidroxila estrutural ou a substituição preferencial do ferro por íons diamagnéticos (COEY, 1988), ou, ainda, da localização de outros íons paramagnéticos, além do ferro, na estrutura do mineral.

A magnetita pode conter íons di, tri e tetravalentes, substituindo isomorficamente o ferro. Quando de sua oxidação à maghemita, esses íons são preservados na sua estrutura. Contudo, no processo de transformação da maghemita em hematita, apenas os trivalentes são mantidos na estrutura desta última (SIDHU et al., 1980).

O teor de alumínio substituinte nas maghemitas é um bom indicativo da sua origem. As maghemitas originadas da oxidação direta de magnetitas litogênicas são pobres em alumínio, uma vez que a magnetita precursora também o é (SCHWERTMANN e FECHTER, 1984; GOULART, 1994). As maghemitas originadas por processos pedogênicos, como o aquecimento de goethitas e, ou, hematitas ricas em alumínio, em presença de matéria

orgânica, apresentam maiores graus de substituição do ferro por alumínio (FITZPATRICK, 1988; GOULART, 1994; FABRIS et al., 1997a, b; GOULART et al., 1997).

Em virtude da importância dos óxidos de ferro, tanto no aspecto de gênese como no de fertilidade dos solos, o objetivo deste trabalho foi estudar a influência da substituição isomórfica do ferro por alumínio na seqüência das transformações mineralógicas magnetita → maghemita → hematita.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Para desenvolvimento deste trabalho, foram sintetizadas magnetita estequiométrica e outras com diferentes graus de substituição isomórfica do ferro por alumínio. As amostras obtidas foram caracterizadas por análises químicas por via úmida, medidas de magnetização espontânea, difratometria de raios X e espectroscopia Mössbauer.

Visando estabelecer as temperaturas em que ocorrem as transformações magnetita → maghemita → hematita, as amostras foram submetidas à análise térmica diferencial. Conhecidas essas temperaturas, as amostras foram aquecidas a temperaturas adequadas, obtendo-se, seqüencialmente, séries de maghemitas e de hematitas.

2.1. Síntese da série das magnetitas

2.1.1 Síntese de magnetita estequiométrica

A magnetita estequiométrica foi sintetizada segundo a adaptação do método proposto por ABREU FILHO et al. (1987). Para tanto, foi preparado, inicialmente, um gel ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) a partir de reação entre soluções de FeCl_3 e NH_3 , à temperatura ambiente.

O sol formado foi centrifugado; o sobrenadante, descartado; e o gel, lavado com solução de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ a 20 % m/v. O processo de centrifugação

e lavagem foi repetido por diversas vezes, a fim de promover a sorção do acetato pelo gel. Esse procedimento resultou em hidroxacetato de ferro (III) (HAF), precursor da magnetita. O HAF foi então seco em estufa a 70°C, moído em gral de ágata, peneirado em peneira de malha com abertura de 53 µm e homogeneizado.

A amostra, assim tratada, foi transferida para balão de síntese e aquecida em atmosfera de N₂ a 430°C, por 2 horas, obtendo-se a Fe₃O₄.

2.1.2. Síntese de aluminomagnetitas

As aluminomagnetitas foram sintetizadas por processo análogo àquele empregado na síntese da magnetita estequiométrica, adicionando-se, juntamente com a solução de FeCl₃, soluções de AlCl₃ em concentrações adequadas.

Em vista da possibilidade da ocorrência de sorção de Al³⁺ pelas magnetitas obtidas, o que falsearia os resultados finais, elas foram submetidas à extração de cátions trocáveis, segundo o método descrito em EMBRAPA (1979). Para tanto, as amostras foram submetidas ao contato com o extrator (solução de KCl 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0), na proporção de 1:20, por 12 horas, sendo 6 horas sob forte agitação e 6 horas em repouso. Em seguida, as amostras foram centrifugadas; lavadas com água deionizada, até teste negativo para Cl⁻; e secas em estufa a 70°C.

Com o intuito de manter as condições idênticas, a magnetita estequiométrica foi também submetida ao processo de extração de cátions trocáveis, como descrito anteriormente.

2.2. Síntese da série das maghemitas

A série das maghemitas compreende a maghemita isenta de substituintes e as aluminomaghemitas. Foi obtida por aquecimento ao ar, a 420-430°C, por 5 horas, da magnetita e aluminomagnetitas, depois de elas terem sido submetidas à extração de cátions trocáveis (EMBRAPA, 1979).

2.3. Síntese da série das hematitas

A série das hematitas é constituída de hematita isenta de substituintes e aluminohematitas. Foi obtida por aquecimento ao ar, a 740-750°C, por 5 horas, da série das maghemitas.

2.4. Medidas de magnetização espontânea

As séries de magnetitas e maghemitas foram submetidas a medidas de magnetização espontânea (σ) ($\text{J T}^{-1} \text{kg}^{-1}$), utilizando-se um magnetômetro portátil, com campo fixo de 0,3 T (COEY et al., 1992).

2.5. Análise mineralógica por difratometria de raios X

As magnetitas, as maghemitas e as hematitas foram submetidas à difratometria de raios X, em um aparelho da marca Rigaku Radiation Geigerflex, com tubo de Cu e monocromador de grafite. As análises foram realizadas sob corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. A velocidade de varredura utilizada foi de $1^\circ \theta \text{ min}^{-1}$, usando a contagem de tempo de 5 segundos por incremento. Foram feitas varreduras entre os ângulos $20^\circ 2\theta$ e $70^\circ 2\theta$ para todas amostras. Para efeito de calibração, foi usado como padrão interno NaCl.

Os dados obtidos foram tratados numericamente em computador, por meio do programa ORIGIN 4.1. A partir dos difratogramas, foram calculados os valores dos parâmetros de rede, utilizando o programa UNITCELL, e o grau de substituição em Al na rede cristalina do mineral.

2.6. Análise por espectroscopia Mössbauer

As séries das magnetitas, maghemitas e hematitas foram submetidas à análise por espectroscopia Mössbauer, utilizando um espectrômetro Mössbauer com transdutor e gerador de função CMTE, modelo MA 250 e fonte de Co^{57}/Rh .

As amostras, por causa de seus altos teores em ferro, foram misturadas com sacarose na proporção de 2:1 e acondicionadas em pastilhas, utilizadas como absorvedores.

Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente (~300 K), à velocidade de 11,361 mm s⁻¹. As calibrações foram feitas com folha de ferro metálico (α -Fe). Os dados foram tratados numericamente em computador, utilizando-se programa de ajuste NORMOS.

2.7. Análise por termogravimetria e análise térmica diferencial

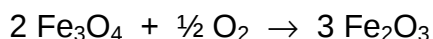
As magnetitas foram submetidas à análise termogravimétrica e à análise térmica diferencial, em aparelho da marca Rigaku MOD 8065 D1, utilizando termistor de Pt e α -Al₂O₃ como material de referência. As massas de amostra de cerca de 0,0100 g foram aquecidas continuamente à temperatura que variava de 25 a 900°C, com razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, sob fluxo de ar.

As temperaturas de perda e ganho de massa das amostras, assim como os picos referentes às transformações mineralógicas magnetita → maghemita e maghemita → hematita, foram estimadas graficamente.

2.8. Análise química

2.8.1. Determinação da perda por calcinação para as amostras de magnetita

Colocou-se cerca de 0,3000 g de amostra em cadinho de Pt. O conjunto foi então levado à mufla, pré-aquecida a 1.000°C, por 2 horas. Da diferença entre a massa do conjunto antes e depois do aquecimento, foi calculada a perda ao fogo. Ressalta-se aqui que, nesse processo, ocorre um pequeno ganho de massa, em virtude da transformação magnetita → maghemita:



Tal acréscimo foi considerado no cálculo de perda ao fogo.

2.8.2. Determinação de Fe^{2+}

Os teores de FeO nas magnetitas foram quantificados por meio de volumetria de oxirredução, segundo a adaptação do método proposto por OLIVEIRA et al. (1995). Para tanto, cerca de 0,1000 g de amostra e 1,0000 g de NaHCO_3 foram pesados dentro de distintos "erlenmeyers" de 500 mL. Após preparar a montagem, como ilustrado na Figura 4, foi adicionado HCl (1:1) sobre a massa de NaHCO_3 , até ser obtida a atmosfera de CO_2 no sistema. Então, adicionou-se HCl a 37% lentamente sobre a amostra, até que nenhuma partícula magnética fosse observada. Ao término do ataque, foram adicionados 15 mL da mistura $\text{H}_3\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:2) e água deionizada, até o volume de 150 mL. Ao conteúdo do frasco rapidamente resfriado, foram adicionadas sete a oito gotas de solução de difenilaminossulfonato de bário. A mistura resultante foi titulada com a solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,003 mol L^{-1} .

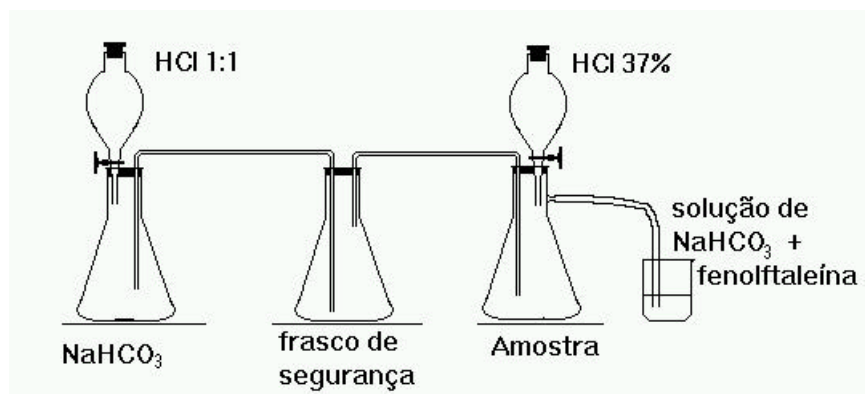


Figura 4 - Esquema da montagem utilizada para dissolução das magnetitas sintéticas em atmosfera de CO_2 .

2.8.3. Determinação de Fe_t (ferro total)

Colocou-se cerca de 0,1000 g de amostra de magnetita para reagir com 20 mL de HCl a 37%. A mistura foi então deixada até quase secar em

banho de areia. Ao resíduo obtido, foram adicionados 10 mL de HCl a 37%, e após repouso por 12 horas foi adicionada água deionizada, até o volume de 100 mL. A mistura foi filtrada, e o filtrado recolhido em balão volumétrico de 200 mL. Nesta solução, foi dosado o ferro total, por volumetria de oxirredução, segundo o método descrito por OHLWEILER (1974).

2.8.4. Determinação de Fe^{3+}

Os teores de Fe_2O_3 nas magnetitas foram obtidos da diferença entre o valor dosado para Fe_t e o valor dosado para FeO .

2.8.5. Determinação de Al^{3+}

Os teores de Al_2O_3 nas magnetitas foram dosados por espectrofotometria de absorção atômica, em um aparelho da marca Carls Zeiss Jena AAS. Para tanto, foram utilizadas alíquotas de soluções preparadas para quantificação de Fe_t . As análises foram realizadas no comprimento de onda 396,2 nm, em chama de $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$, utilizando como curva-padrão soluções de concentrações compreendidas entre o intervalo de 0 e $96 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Al^{3+} .

2.8.6. Determinação da estequiometria das magnetitas

A estequiometria das magnetitas foi determinada ao tratar os dados, obtidos pela análise química, em computador, utilizando o programa FORMAL (Fabris et al., comunicação pessoal, 1997).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Magnetitas

As amostras de magnetitas sintéticas utilizadas neste trabalho e identificadas como Mta, Mtb, Mtc, Mtd, Mte e Mtf, em que Mt significa magnetita e as letras a, b, c, d, e e f representam os diferentes conteúdos de alumínio, em mol % de Al_2O_3 , foram caracterizadas pelas técnicas anteriormente mencionadas, e os resultados alcançados serão apresentados e discutidos a seguir.

3.1.1. Análises químicas por via úmida

Os dados referentes às análises químicas por via úmida da série das magnetitas estão listados no Quadro 1.

Numa magnetita estequiométrica, os teores de FeO e Fe_2O_3 seriam de 31 e 69 % em massa, respectivamente. Pelos valores encontrados, observa-se que a magnetita isenta de alumínio (Mta) já apresenta algum grau de oxidação, o que é compatível com os valores de magnetização espontânea (σ), que para uma espécie não-oxidada, não-substituída e com estrutura de spins colineares seria da ordem de $100 \text{ T J}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ (RESENDE et al., 1986; COEY, 1988). Tal fato

Quadro 1 - Teores de FeO, Fe₂O₃ e Al₂O₃, fórmula química e valores de magnetização espontânea (σ) para a série das magnetitas

Amostra	FeO*	Fe ₂ O ₃ *	Al ₂ O ₃ *	PPC**	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fórmula Química	$\frac{\sigma}{T}$ J ⁻¹ kg ⁻¹	Σ mol %
	g/100 g				mol %					
Mta	28,7	71,2	0,0	1,4	47,3	52,7	0,00	Fe ³⁺ _{2,05} Fe ²⁺ _{0,92} □ _{0,03} O ²⁻ ₄	86	52,7
Mtb	28,6	68,1	2,2	2,8	47,0	50,4	2,6	Fe ³⁺ _{1,96} Fe ²⁺ _{0,92} Al ³⁺ _{0,09} □ _{0,03} O ²⁻ ₄	85	53,0
Mtc	26,0	67,6	3,9	4,1	44,0	51,4	4,6	Fe ³⁺ _{1,95} Fe ²⁺ _{0,83} Al ³⁺ _{0,18} □ _{0,04} O ²⁻ ₄	73	56,0
Mtd	25,4	66,0	6,5	5,9	42,2	50,1	7,7	Fe ³⁺ _{1,90} Fe ²⁺ _{0,82} Al ³⁺ _{0,29} □ _{0,05} O ²⁻ ₄	69	57,8
Mte	23,4	62,6	7,9	5,5	41,1	49,3	9,7	Fe ³⁺ _{1,81} Fe ²⁺ _{0,76} Al ³⁺ _{0,35} □ _{0,08} O ²⁻ ₄	57	59,0
Mtf	23,3	60,4	9,3	6,7	40,9	47,7	11,5	Fe ³⁺ _{1,74} Fe ²⁺ _{0,74} Al ³⁺ _{0,42} □ _{0,10} O ²⁻ ₄	56	59,2

□ = vacância e $\Sigma = n \text{ Fe}_2\text{O}_3 + n \text{ Al}_2\text{O}_3$, onde n = número de moles.

* Valores não-normalizados.

** Perda por calcinação a 1.000°C.

justifica a presença de vacâncias ($\square$) nessa amostra, o que seria incompatível com a estrutura da Fe_3O_4 estequiométrica.

Os raios iônicos do Al^{3+} , do Fe^{3+} e do Fe^{2+} são iguais a 0,053, 0,064 e 0,077 nm, respectivamente (SCHWERTMANN e CORNELL, 1991). Esses valores sugerem que o Al^{3+} substitui preferencialmente o Fe^{3+} . Nessas condições, o somatório dos números de mol de Fe_2O_3 com os de Al_2O_3 deveria ser constante. No Quadro 1, observa-se que esse somatório cresce no sentido da amostra isenta de alumínio para a mais substituída. Nota-se ainda que, de modo semelhante ao relatado por SCHWERTMANN e MURAD (1990), os teores de FeO diminuem com o crescimento do Al_2O_3 . O número de vacâncias nas estruturas das espécies analisadas cresceu de Mta para Mtf.

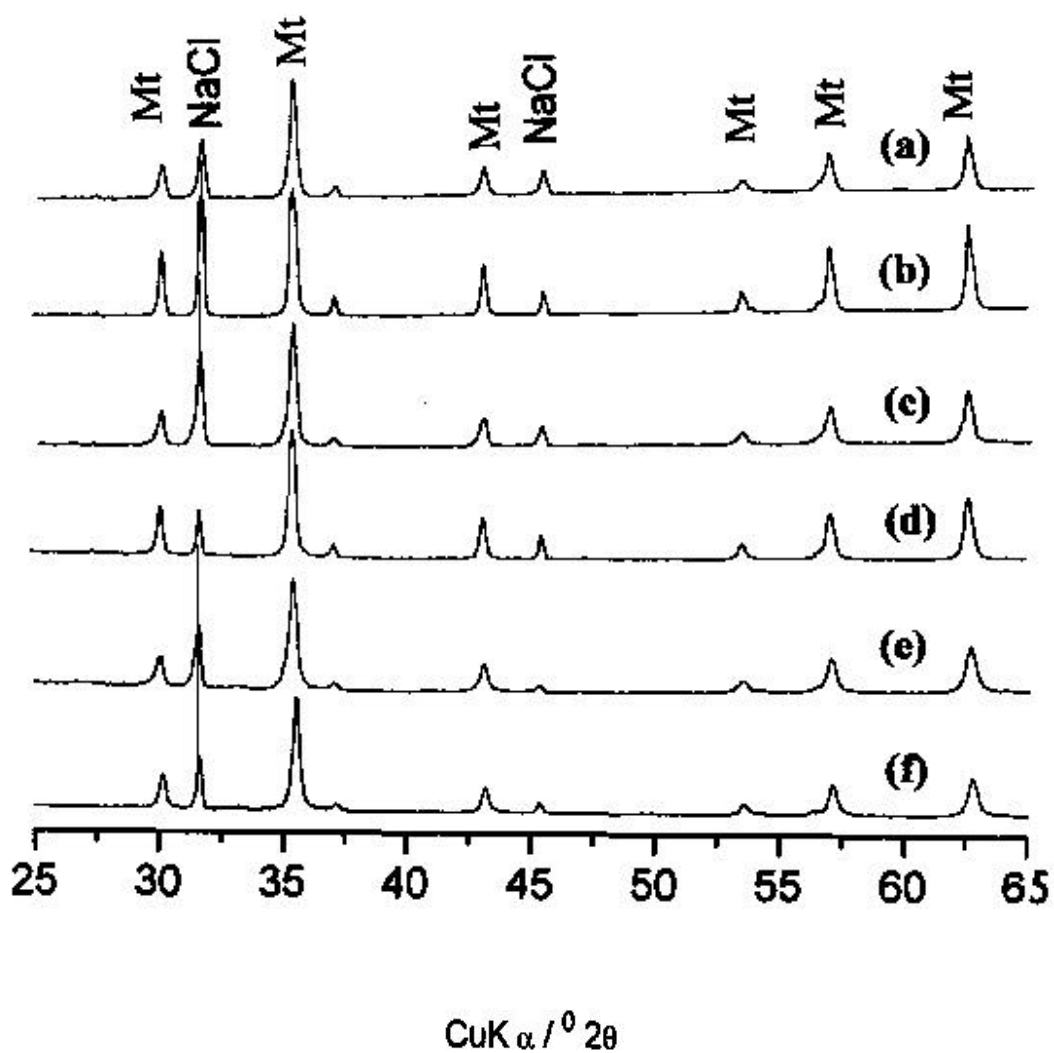
Tais fatos indicam que o Al^{3+} substitui preferencialmente o Fe^{3+} e que, com o aumento da substituição, ocorre uma maior oxidação do Fe^{2+} . Essa maior oxidação seria consequência dos menores tamanhos de partículas das magnetitas substituídas (SCHWERTMANN e MURAD, 1990), o que, de modo geral, leva a maiores velocidades nas reações químicas.

3.1.2. Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X das amostras estudadas são mostrados na Figura 5. Os valores dos espaçamentos d (distância interplanar) calculados (Quadro 2) correspondem àqueles de um espinélio de óxido de ferro, não sendo, contudo, possível caracterizá-lo como magnetita ou maghemita cúbica, por causa das proximidades desses valores para essas duas espécies (SIDHU et al., 1977; ABREU e ROBERT, 1985). Como não foram observadas linhas de superestrutura, descartou-se a possibilidade de as amostras serem compostas por maghemita tetragonal.

Na Figura 5, observa-se que as posições dos reflexos se deslocam no sentido dos maiores ângulos, com o aumento do grau de substituição do ferro pelo alumínio. Tal fato é confirmado pelo notado decréscimo nos valores de d (Quadro 2), quando se consideram as amostras no sentido de Mta para Mtf.

Os valores de a_0 calculados (Quadro 2) permitiram identificar o espinélio como magnetita, uma vez que o valor desse parâmetro para a mesma é 0,83967 nm, enquanto para a maghemita é 0,8350 nm (BAYLIS et al., 1980).



(a) Mta, (b) Mtb, (c) Mtc, (d) Mtd e (f) Mtf. (Mt = magnetita e NaCl = padrão interno).

Figura 5 - Difractogramas de raios X da série das magnetitas.

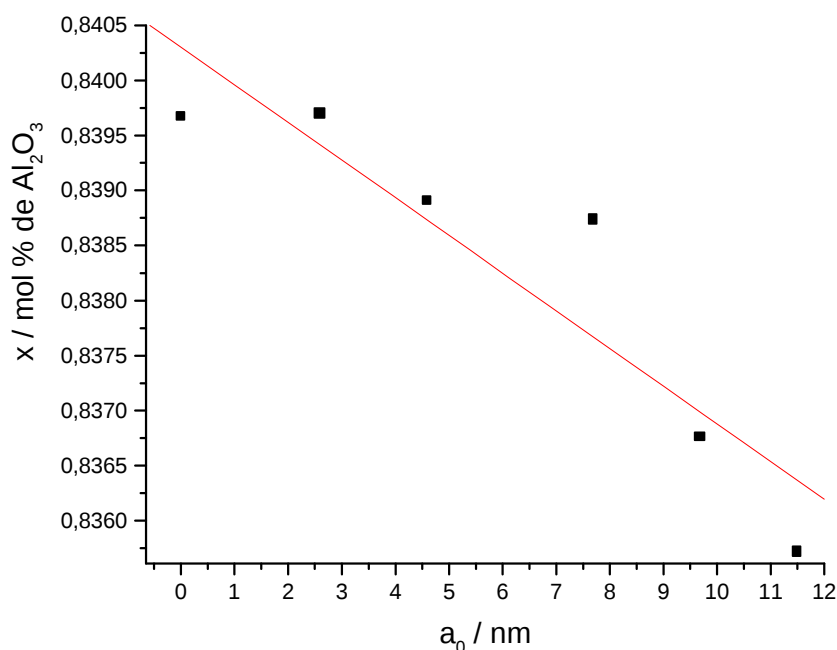
Quadro 2 - Distâncias interplanares (d) e parâmetros de rede (a_0) da série das magnetitas

Amostra	d						a_0
	nm						nm
Mt*	0,25320	0,24243	0,20994	0,17146	0,16158	0,14845	0,83967
Mta	0,25329	0,24247	0,20995	0,17135	0,16161	0,14840	0,83985
Mtb	0,25331	0,24246	0,20991	0,17132	0,16153	0,14835	0,83969
Mtc	0,25298	0,24221	0,20973	0,17120	0,16142	0,14825	0,83890
Mtd	0,25297	0,24221	0,20968	0,17113	0,16135	0,14828	0,83873
Tem	0,25256	0,24195	0,20923	0,17076	0,16098	0,14786	0,83676
Mtf	0,25203	0,24128	0,20892	0,17053	0,16077	0,14767	0,83571

* Magnetita, cartão JCPDS 19-629.

Observa-se que os valores de a_0 diminuem em função do aumento da quantidade de alumínio incorporado à rede cristalina do mineral. Tal fato pode ser explicado em termos de raio iônico. Sendo o raio iônico do Al^{3+} menor que o dos Fe^{2+} e Fe^{3+} (0,053, 0,064 e 0,077 nm, respectivamente) (SCHWERTMANN e CORNELL, 1991), o Al^{3+} , ao substituir qualquer um deles, causaria uma contração na rede cristalina, o que levaria à diminuição da célula unitária e, conseqüentemente, do parâmetro de rede (GILLOT e ROUSSET, 1990; SCHWERTMANN e MURAD, 1990).

A curva que relacionou os valores de a_0 com o teores de alumínio, expressos em termos de mol% de Al_2O_3 , é mostrada na Figura 6. A estreita correlação inversa observada entre essas grandezas possibilitou estabelecer a relação linear $a_0 = 0,8404 - 3,5367 \times 10^{-4}x$, em que x = mol % de Al_2O_3 . O valor dessa equação é, contudo, apenas relativo, uma vez que não está sendo considerada a influência do grau de oxidação sobre o valor de a_0 . Verifica-se, ainda, que a regra de Vegard não é estritamente obedecida, como já reportado para os óxidos de ferro sintetizados à baixa temperatura e dopados com distintos cátions (SCHWERTMANN e MURAD, 1990; CORNELL e SCHWERTMANN, 1996). No presente estudo, tal observação pode estar



A curva corresponde à expressão $a_0 = 0,8404 - 3,5367 \times 10^{-4} x$, $R = 0,91$.

Figura 6 - Variação do parâmetro de rede (a_0) em função da concentração de Al_2O_3 para a série das magnetitas.

relacionada à incorporação preferencial de Al^{3+} nos sítios tetraédricos ou octaédricos e à taxa de oxidação das magnetitas, em função da concentração de alumínio. Para maior clareza a esse respeito, seria necessário o estudo de um maior número de amostras, compreendendo uma série em que os incrementos de Al^{3+} na estrutura do mineral sintético sejam menores que os aqui observados, além de um rigoroso monitoramento da taxa de oxidação das referidas amostras.

Nenhum reflexo referente ao óxido de alumínio foi observado, o que indica que todo o alumínio não-incorporado à rede cristalina da magnetita foi retirado do sistema durante a etapa de preparação das amostras.

3.1.3. Espectroscopia Mössbauer

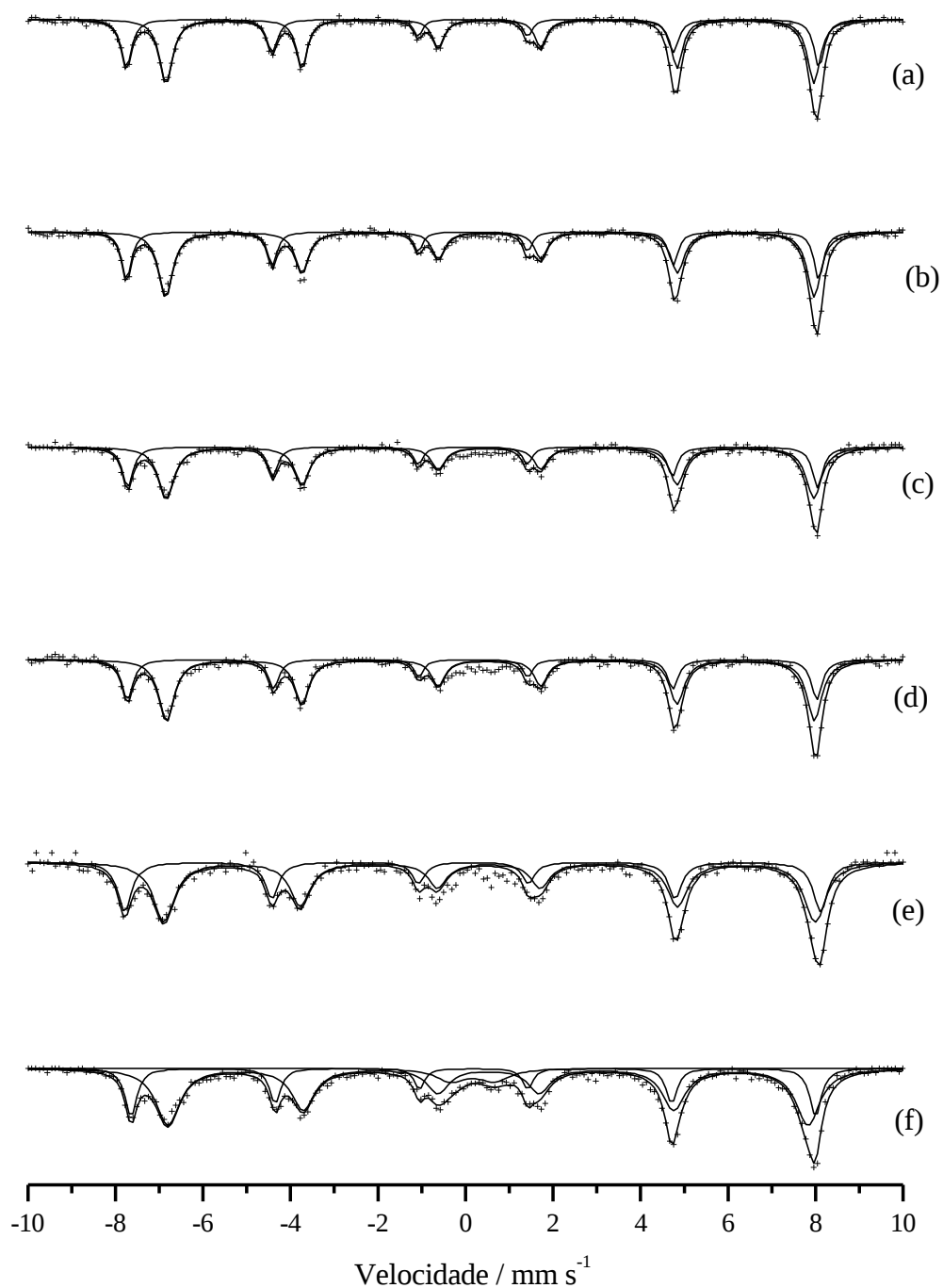
Na Figura 7, são mostrados os espectros Mössbauer das amostras, obtidos à temperatura ambiente. Os espectros relativos às amostras Mta e Mtb (espectros (a) e (b)) são constituídos de apenas dois sextetos, enquanto para os demais, além dos sextetos, é possível observar a presença de um duplete, na parte central do espectro. No espectro relativo à amostra Mtc, esse duplete é apenas incipiente, acentuando-se nos demais, principalmente naquele da amostra Mtf, que foi o único possível de se ajustar com dois sextetos e um duplete.

A presença desses dupletos, resultantes de fenômenos superparamagnéticos, está associada à existência de partículas de pequeno tamanho, o que é consistente com os maiores teores de alumínio substitucional. O resultado confirma as observações feitas por meio das análises químicas e da difratometria de raios X. Os parâmetros Mössbauer, obtidos a partir dos ajustes (Quadro 3), comprovam que o espinélio é de fato a magnetita.

Quadro 3 - Parâmetros Mössbauer da série das magnetitas, obtidos à temperatura ambiente

Amostra	Sítio	B_{hf}	$\delta(\text{Fe})$	Δ	Γ	A	A_B/A_A
		T		mm s^{-1}		%	
Mta	[A]	49,1	0,28	0,00	0,24	37	1,70
	{B}	46,0	0,66	0,01	0,32	63	
Mtb	[A]	49,1	0,28	0,00	0,25	35	1,86
	{B}	46,0	0,66	0,01	0,35	65	
Mtc	[A]	48,9	0,27	0,00	0,25	34	1,94
	{B}	45,9	0,66	0,01	0,38	66	
Mtd	[A]	48,9	0,27	-0,03	0,27	32	2,13
	{B}	46,0	0,67	0,03	0,37	68	
Mte	[A]	49,4	0,28	0,00	0,24	35	1,86
	{B}	46,2	0,65	0,02	0,52	65	
Mtf	[A]	48,6	0,29	0,00	0,28	27	2,41
	{B}	45,4	0,63	-0,01	0,59	65	

[A] = sítio tetraédrico, {B} = sítio octaédrico, B_{hf} = campo hiperfino, δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe , Δ = desdobramento quadrupolar, Γ = largura da linha do subespectro, A = área relativa do subespectro e A_B/A_A = razão entre as áreas relativas dos sítios B e A.



(a) Mta; (b) Mtb; (c) Mtc; (d) Mtd; (e) Mte; e (f) Mtf.

Figura 7 - Espectros Mössbauer da série das magnetitas, obtidos à temperatura ambiente.

A razão entre as áreas relativas dos subespectros referentes aos sítios octaédrico e tetraédrico ($A_{\{Fe^{3+} Fe^{2+}\}}/A_{[Fe^{2+}]}$), para uma magnetita estequiométrica, é igual a 2. Valores menores indicam a oxidação do Fe^{2+} ou a substituição do ferro por alumínio no sítio octaédrico, enquanto valores maiores implicariam a diminuição do teor de Fe^{3+} no sítio tetraédrico.

Ainda que não tenham ocorrido diferenças significativas entre os parâmetros hiperfinos para uma magnetita estequiométrica, $B_{[A]} = 49,0$ T e $\delta_{[A]} = 0,26$ mm s⁻¹; e $B_{[B]} = 46,0$ T e $\delta_{[B]} = 0,67$ mm s⁻¹ (CORNELL e SCHWERTMANN, 1996), e os obtidos por análise de magnetita isenta de alumínio (Mta), a razão entre as áreas relativas dos sítios {B} e [A] é menor que 2, indicando que a amostra em questão está parcialmente oxidada, o que é concordante com o resultado da análise química (Quadro 1). Verifica-se que, para as amostras com baixo grau de substituição de ferro por alumínio (Mtb e Mtc), há indícios de que o Al^{3+} é incorporado no sítio [A], uma vez que o campo hiperfino relativo ao sítio {B} praticamente não varia e o pequeno aumento nos valores de largura de linha pode ser atribuído à oxidação do Fe^{2+} (Quadro 3). Nas amostras Mtd, Mte e Mtf, a sistemática diminuição do tamanho de partícula se faz evidente pela intensificação de relaxação superparamagnética, caracterizada pelo alargamento de linha no centro do espectro. Já o crescente alargamento de linhas, referente aos subespectros dos sítios [A] e {B}, indica diminuição na distribuição do campo hiperfino, que se intensifica principalmente nos subespectros do sítio {B} das amostras Mte e Mtf. Tal observação pode ser resultado do maior número de vacâncias (Quadro 1), como também da maior incorporação de Al^{3+} nesses sítios, o que reduz as interações de troca, causando o abaixamento do campo hiperfino. Esses resultados sugerem que para concentrações $\leq 4,6$ mol % de Al_2O_3 , a substituição de ferro por alumínio ocorre preferencialmente no sítio tetraédrico. Para concentrações maiores, a substituição se dá simultaneamente nos sítios [A] e {B}.

3.1.4. Magnetização espontânea

A substituição de ferro por íons não-magnéticos num mineral remove os sítios ocupados por aqueles íons na rede de interação magnética. A

estrutura de spin, quando na distribuição $\text{Fe}_{1-c} \text{M}_c$, em que M = íon não-magnético e c = concentração do íon na rede do mineral, devendo-se ressaltar que c não excede um valor crítico, pode ser sensivelmente modificada pela substituição não-magnética, se algum grau de frustração ocorre no esquema de interação. Então, uma não-colinear inclinação randômica (“randomly-canted”) de ordem ferromagnética pode ocorrer, particularmente quando a substituição se dá preferencialmente no sítio [A] ou {B}, afetando, assim, a resultante do momento magnético.

Outro fato a ser notado é que, para um mesmo material, partículas de tamanho diminuto apresentam saturação de magnetização significativamente diferente das partículas maiores. Tal fato ocorre em virtude de o balanço das interações de troca ser modificado na superfície da partícula, por causa da ausência de ligações. Isso provoca a inclinação randômica (“randomly canted”) dos spins na camada superficial, diminuindo o momento magnético resultante e conseqüentemente, a magnetização da amostra (COEY, 1988).

A ocorrência dos fenômenos descritos justifica a diminuição nos valores de magnetização espontânea ao longo da série das magnetitas, uma vez que existe crescente incorporação de Al^{3+} na estrutura cristalina (Quadro 1), o que leva à diminuição do tamanho de partículas, evidenciado pelos valores dos parâmetros de rede (Quadro 2), e ao surgimento de dupletos referentes a fenômenos de superparamagnetismo nos espectros Mössbauer das amostras mais substituídas (Figura 7).

3.1.5. Análise térmica

Com o objetivo de determinar as faixas de temperatura em que se dariam as transformações mineralógicas magnetita → maghemita → hematita, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos por análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA). Os termogramas obtidos são mostrados nas Figuras de 8 a 13.

Os resultados mostram que as transformações magnetita → maghemita, para a série estudada, ocorreram na faixa de 310 a 410°C. Tal transformação foi caracterizada por pico exotérmico (curvas DTA), o que está de acordo com a reação de oxidação envolvida na transformação. Outra

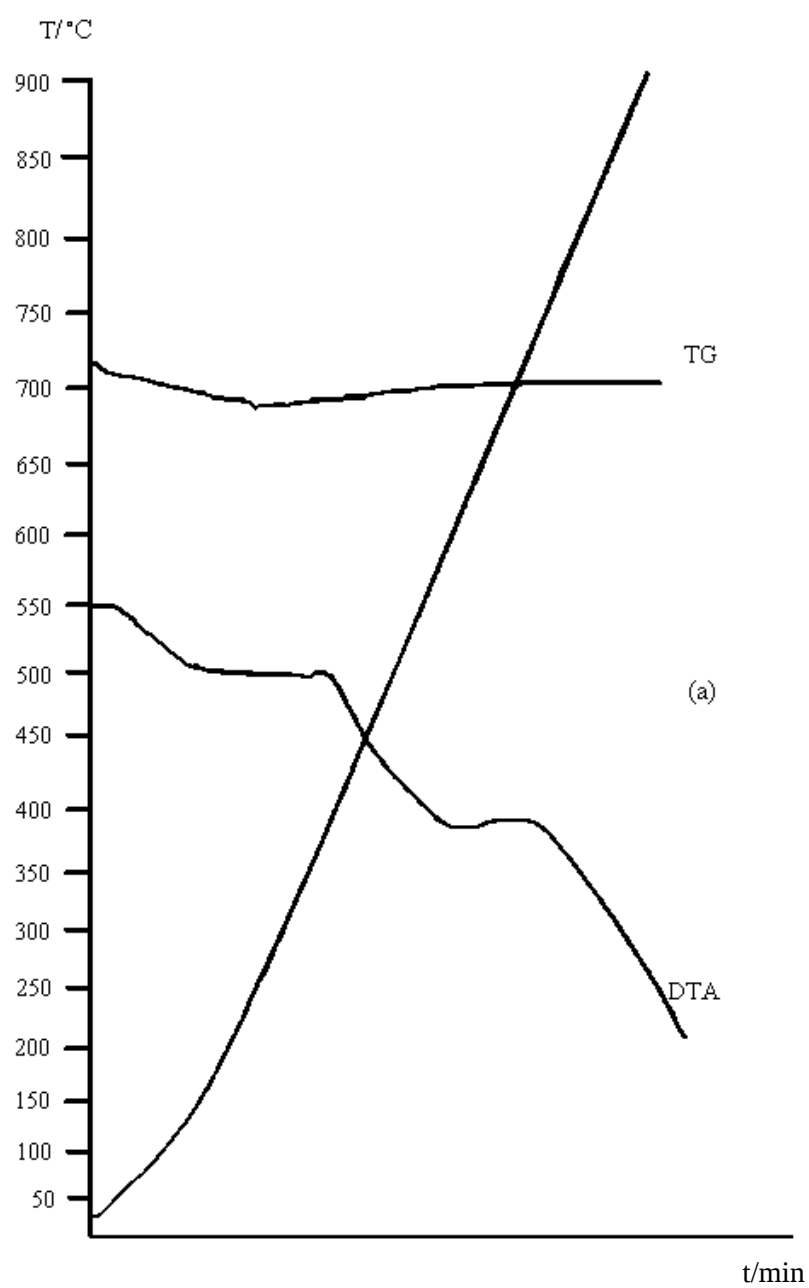


Figura 8 – Curvas TG e DTA da amostra Mta.

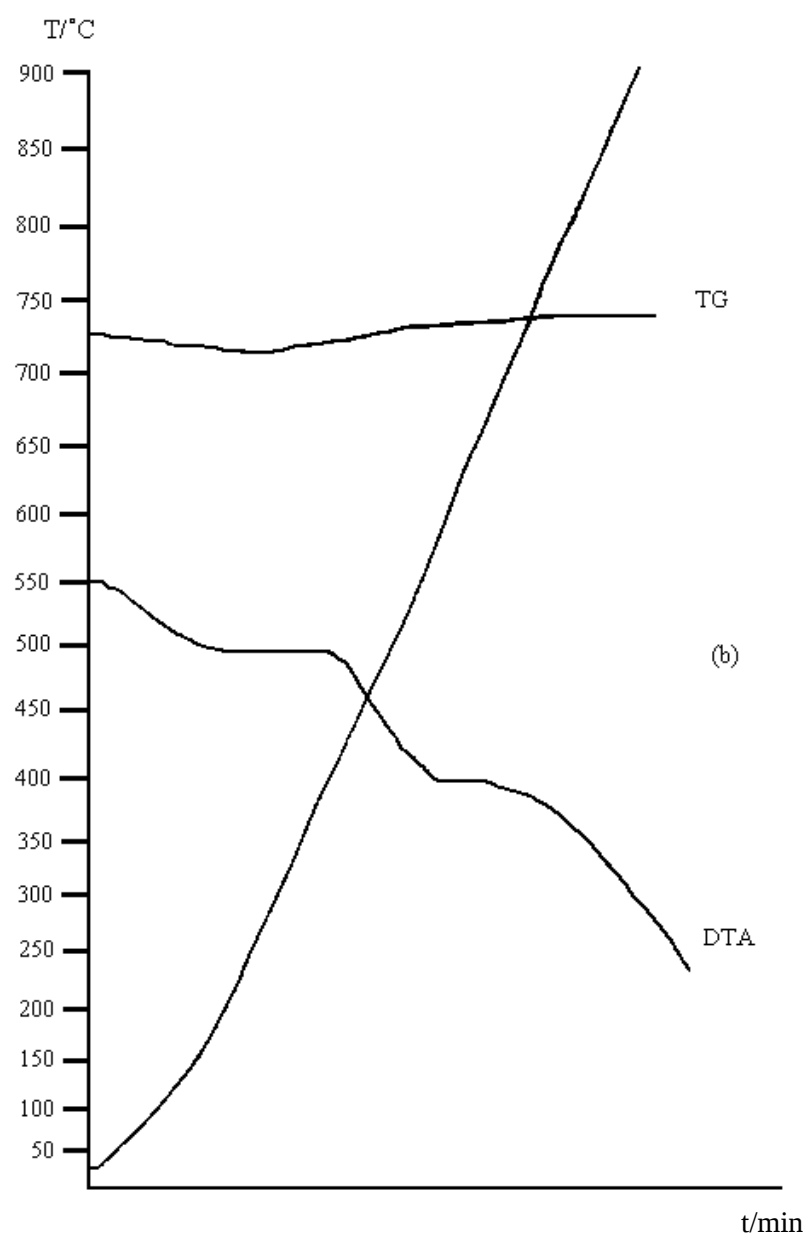


Figura 9 – Curvas TG e DTA da amostra Mtb.

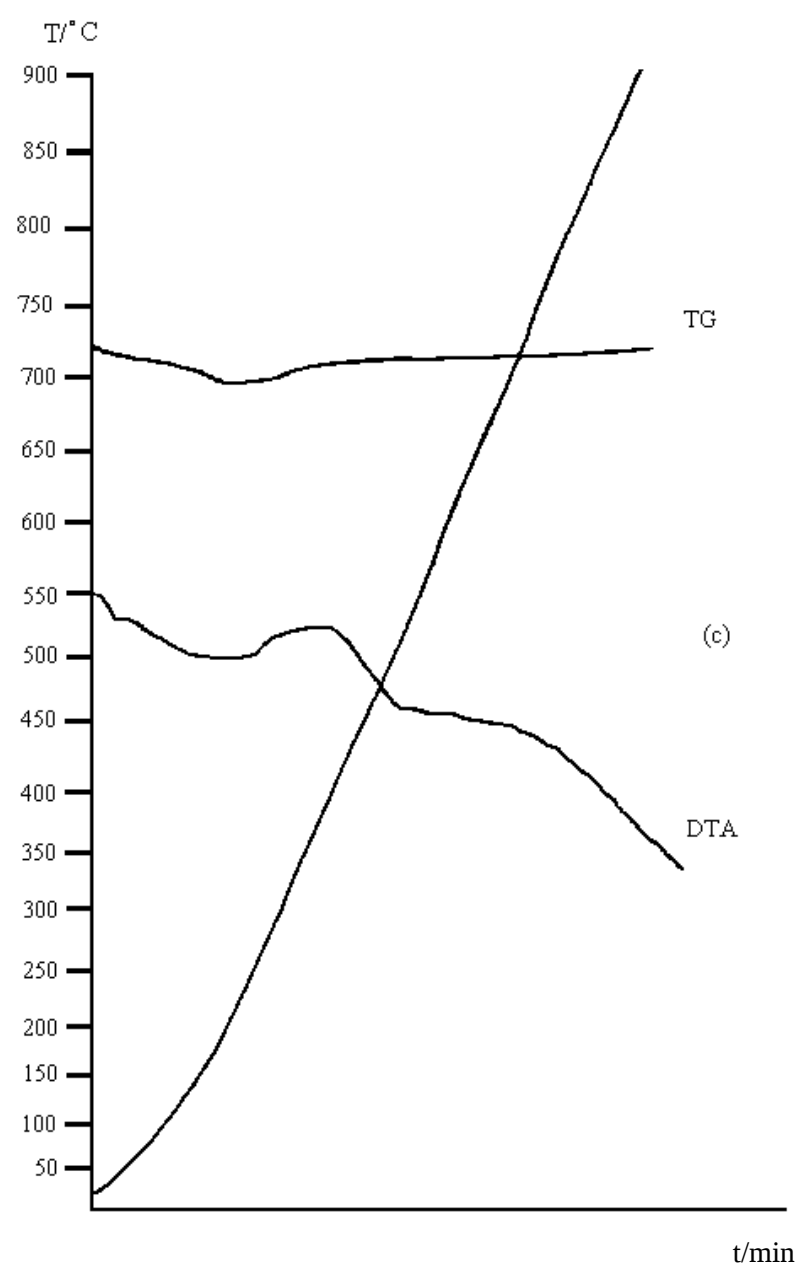


Figura 10 – Curvas TG e DTA da amostra Mtc.

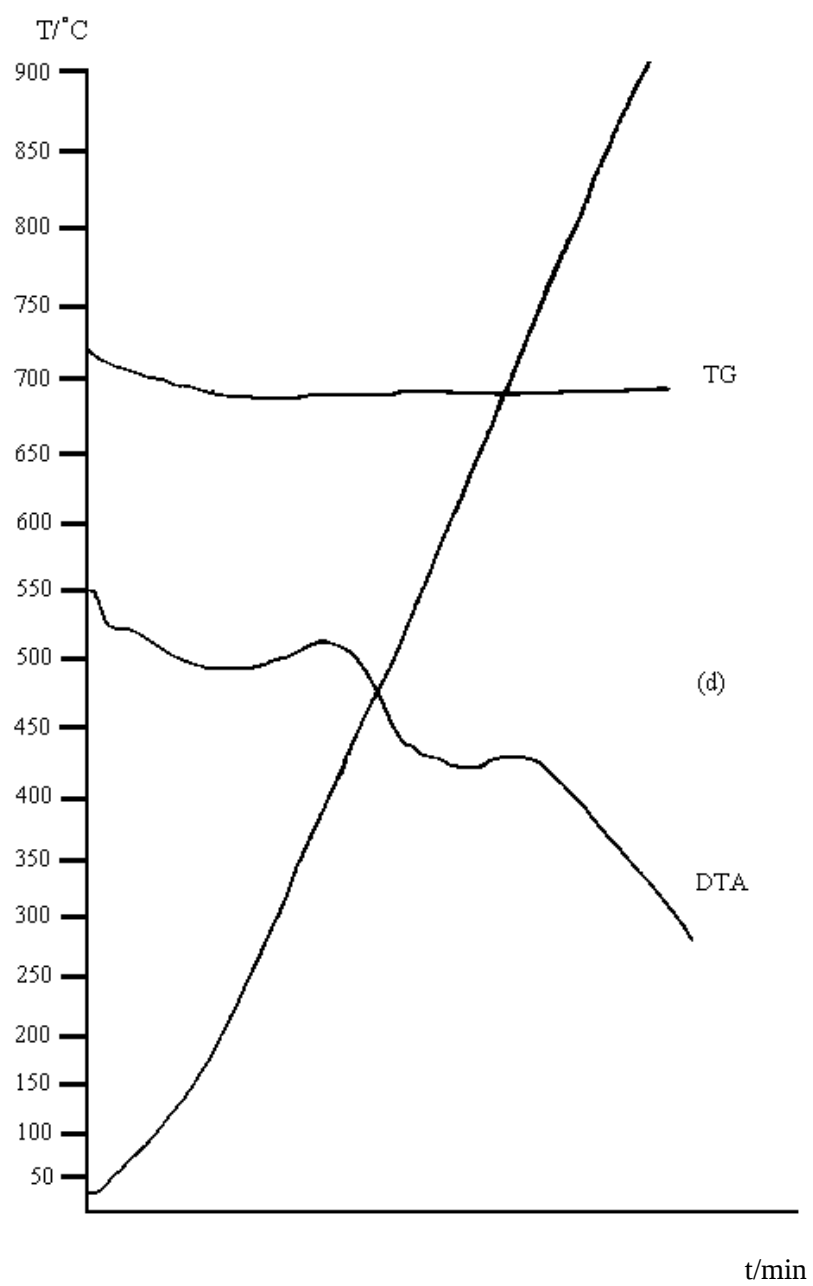


Figura 11 - Curvas TG e DTA da amostra Mtd.

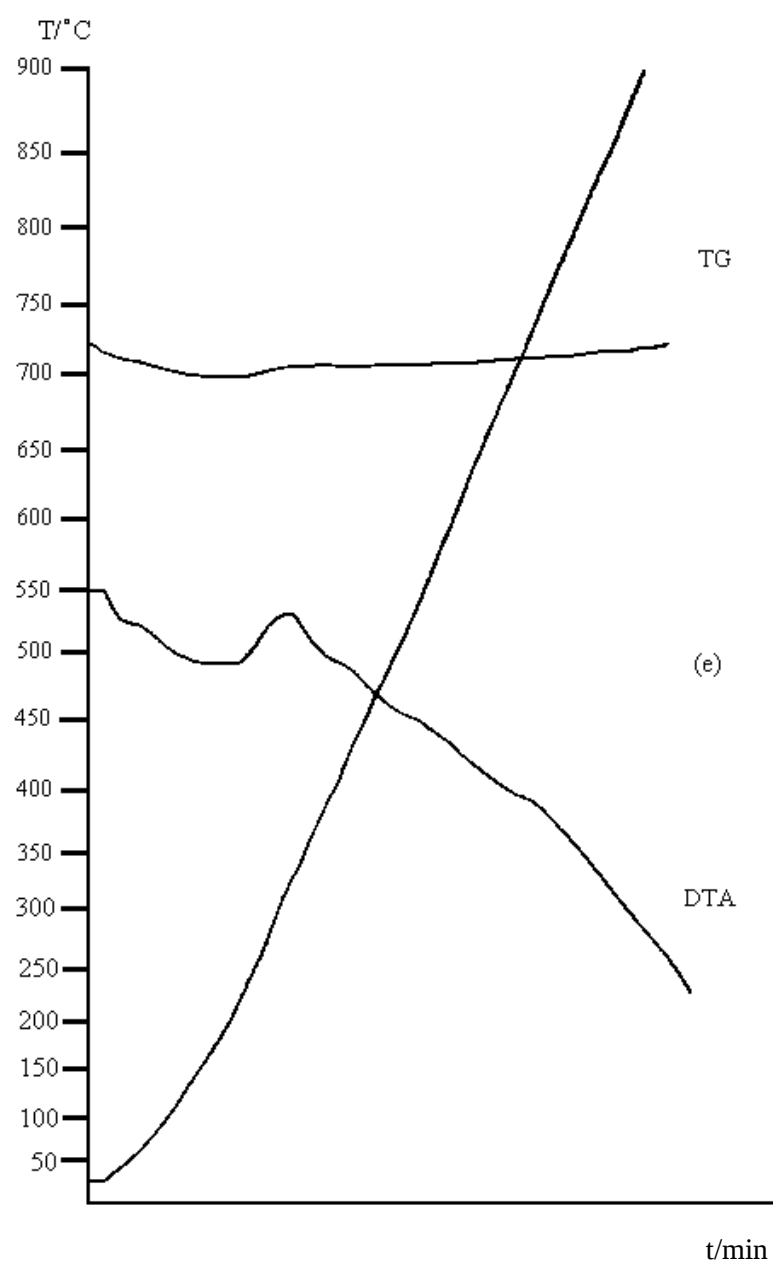


Figura 12 – Curvas TG e DTA da amostra Mte.

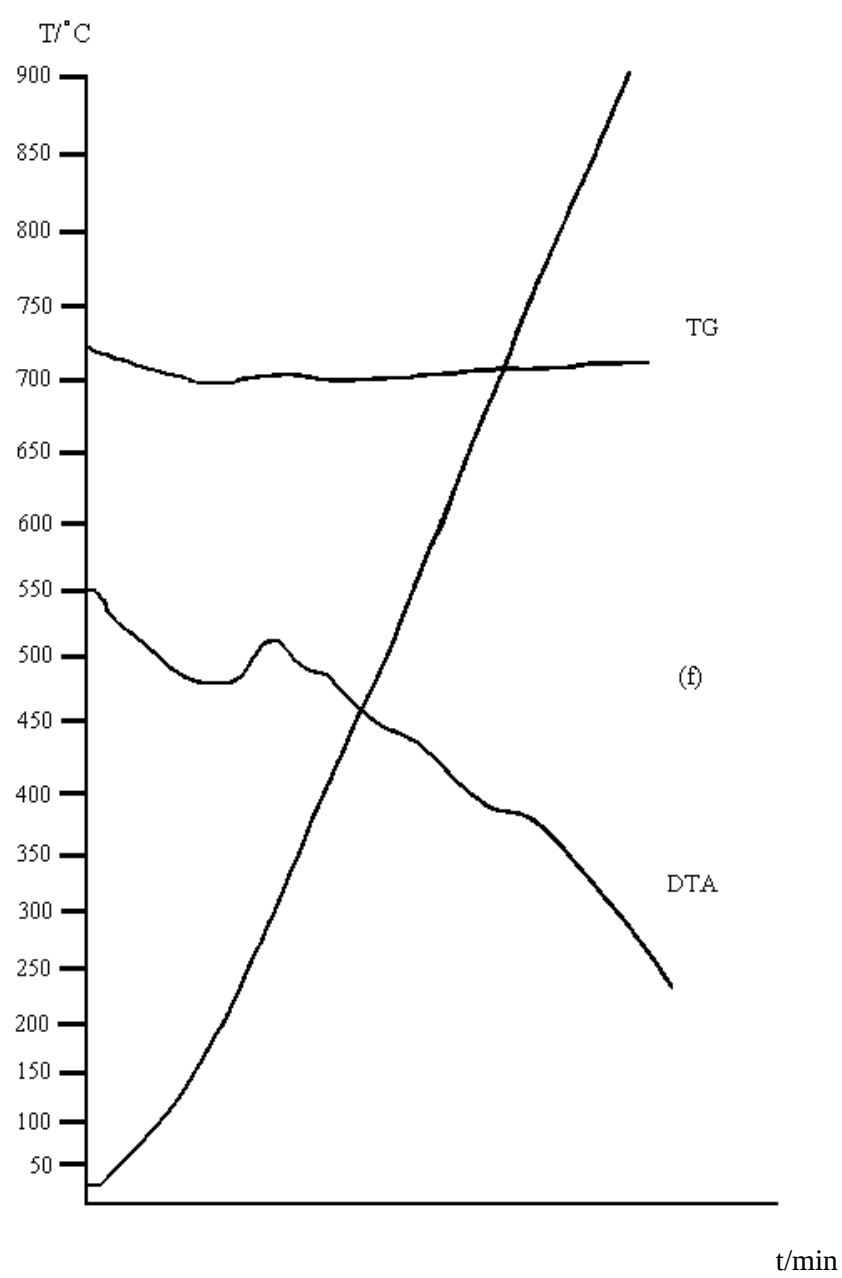


Figura 13 – Curvas TG e DTA da amostra Mtf.

evidência dessa transformação é o ganho de massa, observado na curva termogravimétrica (curvas TG), na temperatura de transformação.

As transformações maghemita $\rightarrow$ hematita se deram no intervalo de 690 a 740°C, com as maghemitas menos substituídas sendo transformadas a temperaturas mais próximas ao limite inferior, enquanto as mais substituídas, a temperaturas mais próximas ao limite superior. Essas transformações também foram caracterizadas por picos exotérmicos (curvas DTA), o que está de acordo com o observado por SIDHU (1988). Nas transformações maghemita $\rightarrow$ hematita, nas quais ocorre apenas mudança da fase cristalográfica $\gamma \rightarrow \alpha$, não há variações de massa, como pode ser observado nas curvas termogravimétricas (curvas TG).

3.2. Maghemitas

Estabelecidas as faixas de temperatura para as das transições magnetita $\rightarrow$ maghemita, as amostras sintetizadas foram aquecidas em mufla a 420-430°C, durante 5 horas. Uma vez que íons trivalentes permanecem nas estruturas dos produtos de alteração das magnetitas (SIDHU et al., 1980) e o ferro agora estaria sempre no estado de oxidação 3+, não foram realizadas análises por via úmida. Os materiais resultantes foram caracterizados apenas por métodos físicos de análises.

Como nem todos os produtos do aquecimento das magnetitas foram maghemitas, esta série passou a ser denominada série PA, em que PA é o produto de aquecimento. Analogamente à série das magnetitas, as letras de a a f designam diferentes graus de substituição isomórfica nas amostras. Assim, PAa se refere à amostra isenta de alumínio, enquanto PAf, àquela mais substituída.

3.2.1. Difractometria de raios X

Embora as amostras de magnetitas tenham sido submetidas a aquecimentos em temperaturas condizentes com as faixas indicadas pela análise por DTA, os difratogramas de raios X dos materiais resultantes desses

tratamentos (Figura 14) mostraram a formação de diferentes produtos.

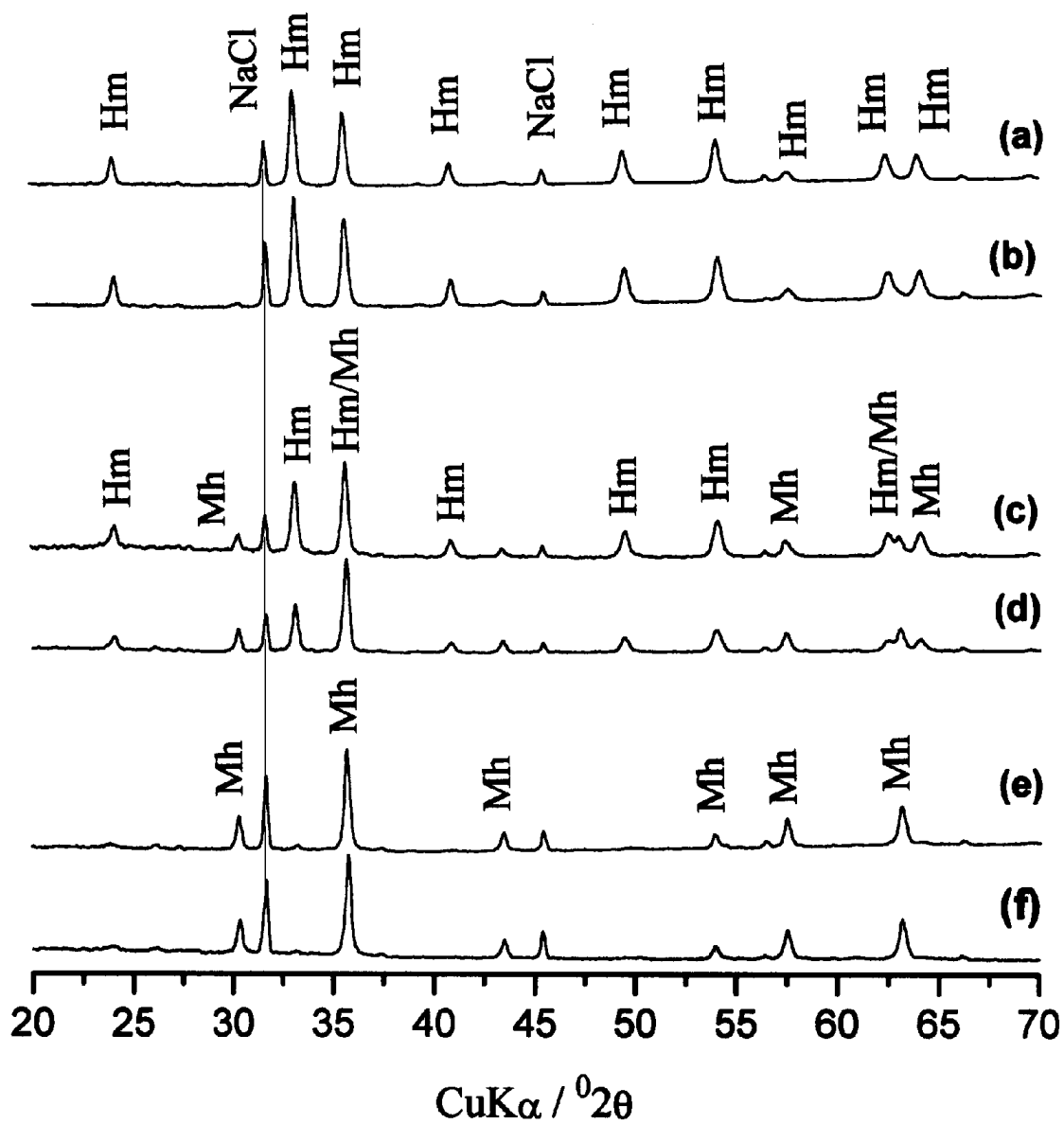
As amostras menos substituídas (Mta e Mtb) transformaram-se diretamente em hematitas, Mtc e Mtd levaram à formação de misturas de maghemitas e hematitas, enquanto Mte e Mtf, as mais substituídas, transformaram-se em maghemitas.

Os resultados aparentemente anômalos se devem, entre outras razões, ao fato de as análises por DTA, realizadas neste trabalho, serem processos dinâmicos, enquanto os aquecimentos em muflas, são processos estáticos.

Os parâmetros de rede a_0 calculados, bem como as medidas de magnetização espontânea (σ) para as diversas amostras (Quadro 4), confirmam tratarem-se de hematitas os materiais oriundos de Mta e Mtb e de maghemitas, os provenientes de Mte e Mtf. Esses resultados indicam que as maghemitas mais aluminosas são mais estáveis diante da cinética de transformação a hematitas, que aquelas com pouco ou nenhum alumínio substitucional.

O alumínio faz decrescer o parâmetro de rede das maghemitas (SCHWERTMANN e FECHTER, 1984; FONTES e WEED, 1991; JESUS FILHO et al., 1992; STANJEK e SCHWERTMANN, 1992; GOULART et al., 1997), fato que pode ser observado nos dois valores de a_0 , referentes às maghemitas, apresentados no Quadro 4.

Os graus de substituição do ferro por alumínio nas maghemitas (amostras PAe e PAf) foram determinados a partir dos parâmetros de rede dessas amostras e com a utilização da relação $x = (23,114 - 27,707 a_0) 100$, em que x é dado em mol % de Al, deduzida a partir de JESUS FILHO et al. (1992), em função de dados obtidos pelo estudo de aluminomagemitas sintetizadas por via hidrotérmica. Os valores obtidos foram iguais a 7,4 e 9,7 mol % de Al_2O_3 , respectivamente. Comparando com os dados do Quadro 1, em que os valores correspondentes são 9,7 e 11,5 mol % de Al_2O_3 , observa-se que há alguma correlação entre eles, ainda que os métodos de síntese das maghemitas sejam distintos. Considerando as possíveis limitações, inerentes às diferenças entre essas metodologias, ainda assim os valores calculados são concordantes com o fato de que durante a transformação de magnetita para maghemita os substituintes estruturais são conservados (SIDHU et al., 1980).



(a) PAa, (b) PAb, (c) PAC, (d) PAd, (e) PAe, e (f) PAF. (Mh = maghemita; Hm = hematita; e NaCl = padrão interno).

Figura 14 - Difrátogramas de raios X da série PA.

Quadro 4 - Distâncias interplanares (d), parâmetros de rede (a_0) e magnetização espontânea (σ) da série PA

Amostra	d							A ₀		σ	
	nm							(nm)		(TJ ⁻¹ kg ⁻¹)	
Mh*	0,27800	0,25200	0,20800	0,17000	0,16100	0,14800			0,8350	87**	
PAa	0,27014	0,25284	0,22074	0,18413	0,16949	0,16001	0,14859	0,14532	0,5034	2	
PAb	0,29514	0,25172	0,22065	0,18409	0,16937	0,16000	0,14869	0,14541	0,5034	5	
PAc	0,29460	0,26982	0,25138	0,22040	0,20810	0,18382	0,16928	0,16004	0,14837	n.d.***	15
PAd	0,36876	0,29460	0,26983	0,25128	0,22047	0,20812	0,18392	0,16946	0,16010	n.d.***	24
PAe	0,37091	0,33964	0,29432	0,25107	0,20798	0,16984	0,16017	0,14715		0,8113	43
PAf	0,29396	0,25058	0,20778	0,16956	0,15991	0,14689				0,8090	42

* Maghemita, JCPDS cartão 24-81.

** COEY (1988).

*** n.d. = não-determinado.

3.2.2. Espectroscopia Mössbauer

As amostras da série PA foram submetidas às análises por meio de espectroscopia Mössbauer, à temperatura de 298 K. Os espectros referentes às amostras PAa, PAb, PAe e PAF (Figura 15) foram ajustados com um sexteto, enquanto aqueles das amostras PAC e PAD foram ajustados com dois sextetos.

À temperatura ambiente, o espectro Mössbauer de maghemita pura consiste de um sexteto de linhas largas, o que indica a existência de múltiplos sítios em sua estrutura. O campo hiperfino (B_{hf}) é característico para íons Fe^{3+} spin alto, assumindo valores entre 45 e 52 T, e o deslocamento isomérico (δ) e o desdobramento quadrupolar (Δ) apresentam valores iguais a 0,32 e 0,02 $mm\ s^{-1}$, respectivamente (CORNELL e SCHWERTMANN, 1996).

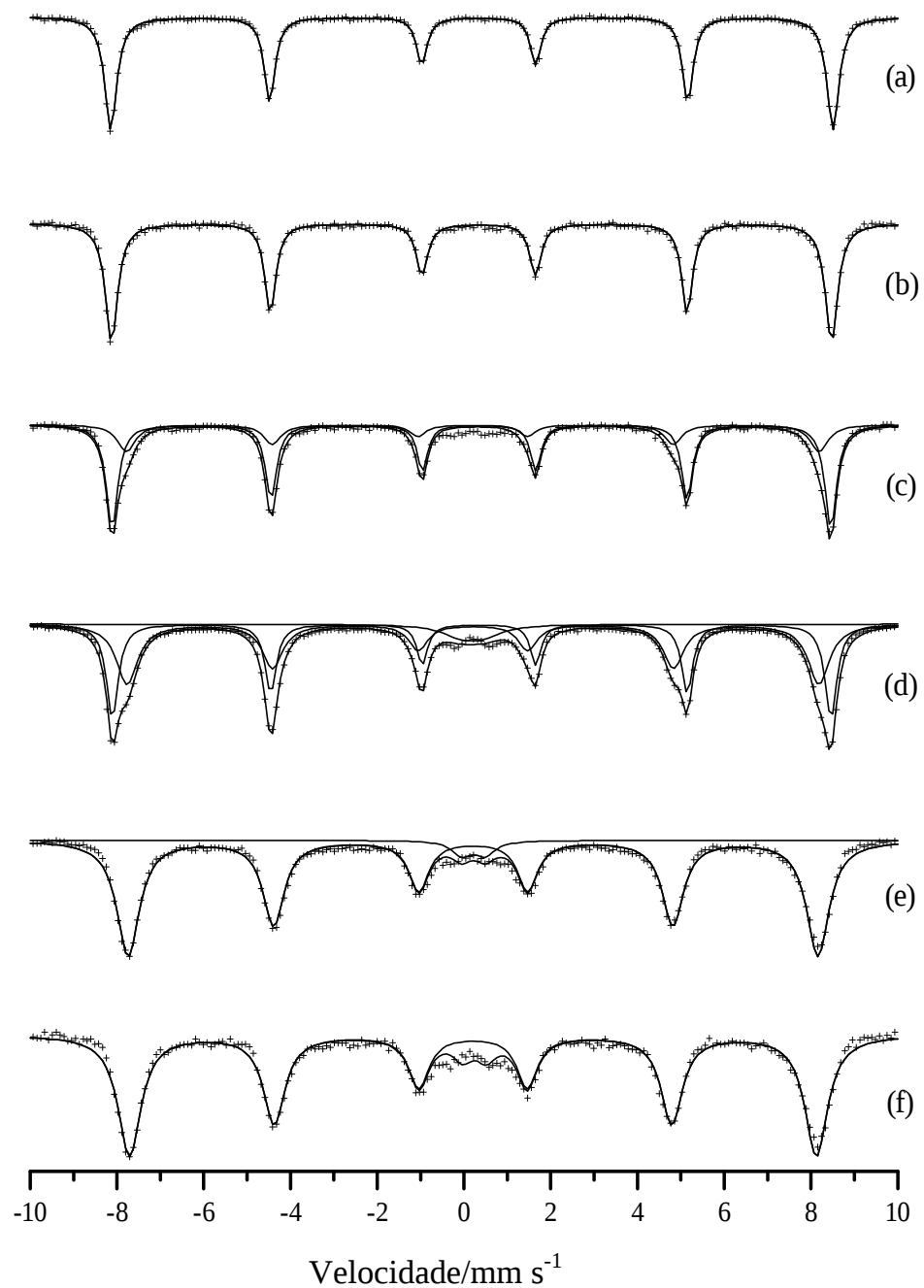
Os parâmetros Mössbauer, obtidos a partir dos ajustes (Quadro 5), confirmaram tratar-se de hematitas os materiais presentes em PAa e PAb; de mistura de maghemitas e hematitas, aqueles em PAC e PAD; enquanto em PAe e PAF, são maghemitas.

Quadro 5 - Parâmetros Mössbauer da série PA, obtidos à temperatura ambiente

Amostra	B_{hf}	δ	Δ	Γ
	T	$Mm\ s^{-1}$		
PAa	51,7	0,37	-0,16	0,30
PAb	51,5	0,37	-0,16	0,33
PAC	51,4	0,37	-0,18	0,29
	49,6	0,31	0,00*	0,44
PAD	51,5	0,37	-0,17	0,29
	49,5	0,32	0,00*	0,53
PAe	49,4	0,32	0,00	0,56
PAf	49,2	0,32	0,00	0,57

B_{hf} = campo hiperfino, δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe , Δ = desdobramento quadrupolar e Γ = largura de linha do subespectro.

* Parâmetro fixado.



(a) PAa, (b) PAb, (c) PAc, (d) PAd, (e) PAe e (f) PAf.

Figura 15 - Espectros Mössbauer da série PA, obtidos à temperatura ambiente.

Os espectros referentes às amostras PAc e PAd apresentam linhas largas e assimétricas, o que caracteriza distribuição de campo, em razão da sobreposição dos subespectros referentes ao Fe^{3+} da hematita e os dos sítios [A] e {B} da maghemita. Observa-se, também, um alargamento de linha na parte central dos espectros, o que evidencia fenômenos de superparamagnetismo, que estão relacionados à presença de partículas de pequeno tamanho. Por causa das dificuldades em resolver espectros Mössbauer, à temperatura ambiente, de misturas dessa natureza (GOULART et al., 1997), algumas restrições foram impostas para o ajuste. Já os espectros das amostras PAe e PAf são característicos de maghemita e apresentam uma distribuição de campo uniforme, resultado das diferentes populações de íons Fe^{3+} nos sítios [A] e {B}, em função da incorporação de íons Al^{3+} nessas sub-redes. Também é observado acentuado alargamento de linha na parte central dos espectros, o que está relacionado aos menores tamanhos de partícula apresentados por essas amostras. Tal fato é também evidenciado pelos valores do parâmetro de rede (Quadro 4). Observa-se, ainda, um ligeiro decréscimo nos valores de campo hiperfino à medida que aumenta o grau de substituição de Fe^{3+} por Al^{3+} , como já era esperado, uma vez que há redução nas interações de troca, em virtude do alumínio ser um íon diamagnético.

3.3. Hematitas

As amostras da série PA foram aquecidas em mufla a 740-750°C, por 5 horas, visando transformá-las em hematitas. Essa faixa de temperatura foi estabelecida por meio das análises térmicas (DTA). Pela mesma razão que a apresentada para a série PA, dispensaram-se as análises químicas.

3.3.1. Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X das amostras obtidas após o aquecimento são mostrados na Figura 16. Os reflexos observados podem ser, em sua totalidade, atribuídos à hematita, sendo esta, então, a única espécie de óxido de ferro presente no sistema. As amostras foram identificadas por meio do símbolo Hm e das letras de a a f, a fim de diferenciar os crescentes graus de

substituição isomórfica de ferro por alumínio nas mesmas. Os aspectos dos difratogramas sugerem tratar-se de amostras de boa cristalinidade.

Por meio da análise dos dados que se encontram no Quadro 6, observa-se que os valores dos espaçamentos interplanares (d) são inversamente proporcionais aos teores de alumínio presentes nas estruturas. Isso é condizente com o fato do íon Al^{3+} possuir raio menor que o Fe^{3+} , o que reflete também na diminuição do parâmetro de rede (a_0) e nos tamanhos das partículas.

A Figura 17 ilustra a relação entre os valores de a_0 , em função da quantidade de alumínio incorporado à estrutura das hematitas sintéticas. Essa curva permitiu estabelecer a relação

$$a_0 = 0,5034 - 1,4525 \times 10^{-4} x, R = 0,97$$

em que x = mol % de Al_2O_3 .

São encontradas na literatura várias equações, também derivadas de observações experimentais, que relacionam o grau de substituição isomórfica de ferro por alumínio em hematitas e outros óxidos de ferro, como, por exemplo, maghemitas. Dentre as deduzidas para hematita, podem-se citar as relações propostas por:

- Schwertmann et al. (1979), citados por FONTES e WEED (1991), obtidas a partir de estudos de hematitas e aluminohematitas sintéticas preparadas por via hidrotérmica, a pH 7 e à temperatura de 70°C:

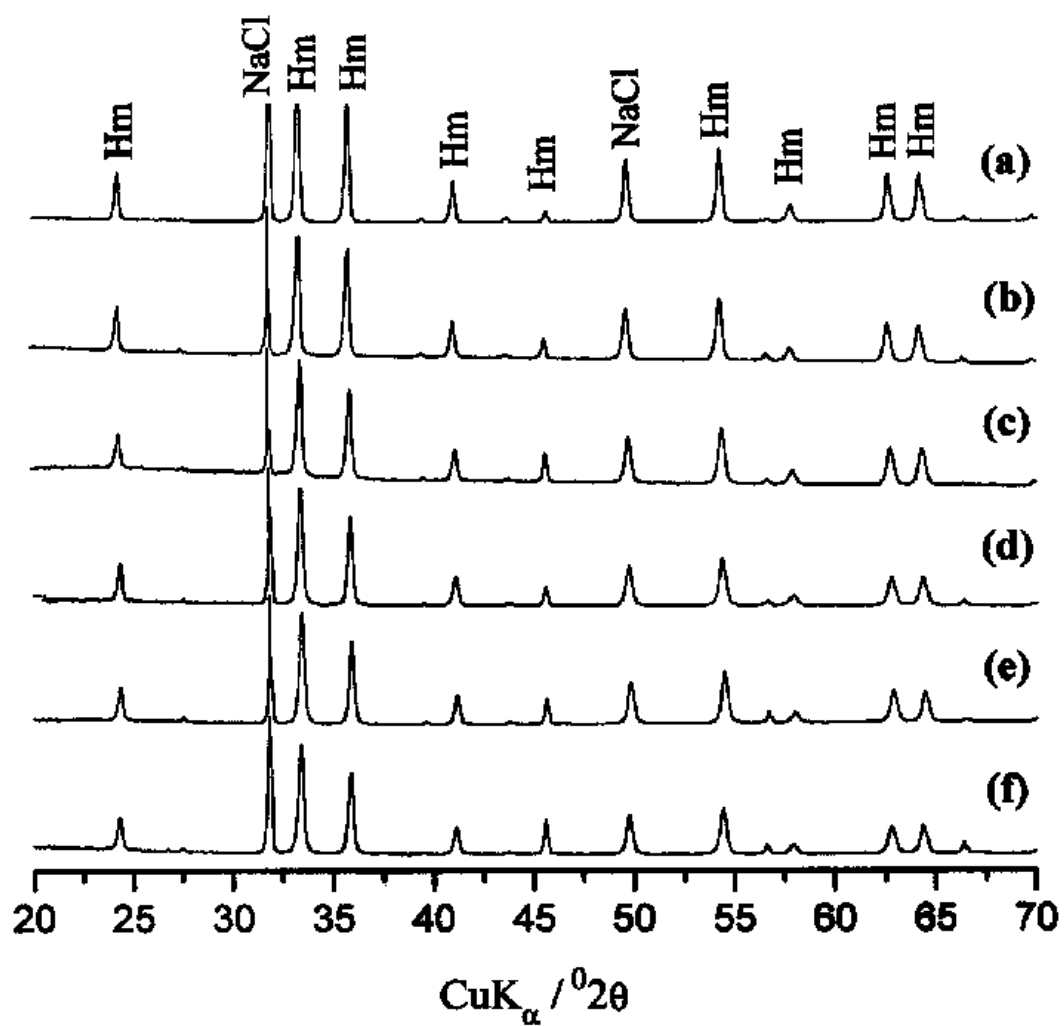
$$x = 647 (5,0376 - a_0)$$

em que x = mol % de Al e a_0 = Å;

- GOULART (1994), equação deduzida a partir dos dados de STANJEK e SCHWERTMANN (1992), obtidos de estudos com hematitas e aluminohematitas naturais

$$x = (32,4995 - 64,470 a_0) 100,$$

em que x = mol % de Al e a_0 = nm.



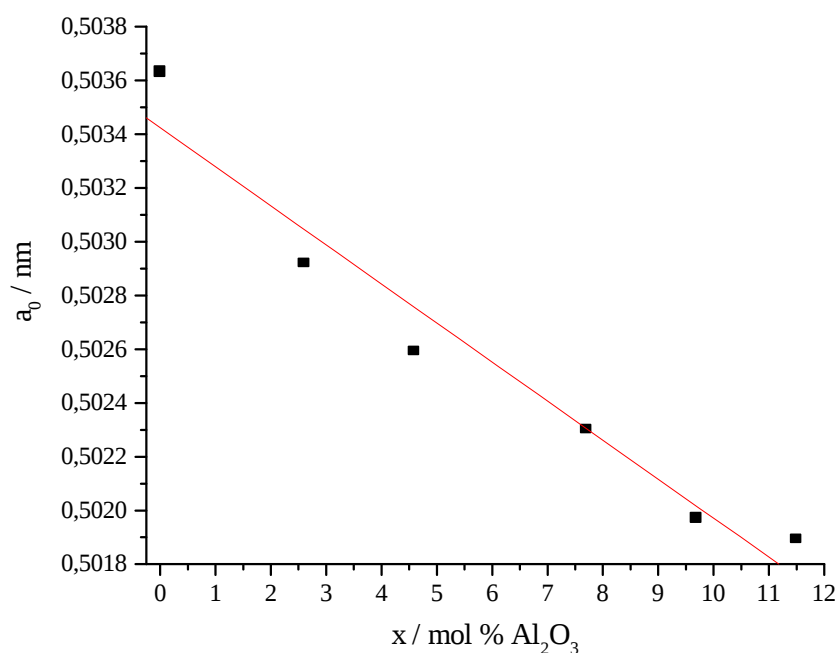
(a) Hma; (b) Hmb; (c) Hmc; (d) Hmd; (e) HMe; e (f) Hmf. (Hm = hematita; e NaCl = padrão interno).

Figura 16 - Difrátogramas de raios X da série das hematitas.

Quadro 4 - Distâncias interplanares (d) e parâmetros de rede (a_0) da série das hematitas

Amostra	d								a_0
	nm								nm
Hm*	0,36600	0,26900	0,25100	0,22010	0,18380	0,16900	0,14840	0,14520	0,50340
Hma	0,36886	0,27020	0,25200	0,22080	0,18416	0,16946	0,14863	0,14536	0,50363
Hmb	0,36841	0,26981	0,25170	0,22050	0,18390	0,16922	0,14841	0,14516	0,50292
Hmc	0,36769	0,26935	0,25130	0,18380	0,18375	0,16911	0,14834	0,14100	0,50259
Hmd	0,36809	0,26951	0,25140	0,18370	0,18369	0,16902	0,14824	0,14498	0,50230
Hme	0,36743	0,26914	0,25110	0,18360	0,18355	0,16890	0,14815	0,14491	0,50197
Hmf	0,36785	0,26928	0,2512	0,18360	0,18354	0,16888	0,14811	0,14487	0,50189

* Hematita, JCPDS cartão 13-534.



A curva corresponde à expressão $a_0 = 0,50342 - 1,4525 \times 10^{-4} x$, $R = 0,97$.

Figura 17 - Variação do parâmetro de rede (a_0) em função da concentração de Al_2O_3 para a série das hematitas.

Ainda que apresentem coeficientes distintos, as equações mencionadas, assim como a deduzida a partir dos dados experimentais obtidos neste estudo, apresentam boa correlação tanto para estimar o grau de substituição em alumínio quanto para o parâmetro de rede. Entretanto, essas equações não devem ser utilizadas de forma aleatória; pelo contrário, deve-se ter indicações a respeito dos processos de síntese ou das características das amostras naturais que forneceram dados para sua elaboração. Caso contrário, corre-se o risco de chegar a resultados irrelevantes, uma vez que a cristalinidade e a substituição isomórfica de ferro por alumínio não são independentes. Se por um lado, a extensão com que o alumínio substitui o ferro numa hematita sintética, ou mesmo outros óxidos de ferro, depende das condições de síntese, por outro, os minerais naturais estão sujeitos a fatores adicionais àqueles impostos por condições de laboratório bem definidas. Daí a necessidade de conhecer o histórico das amostras, a fim de escolher a melhor

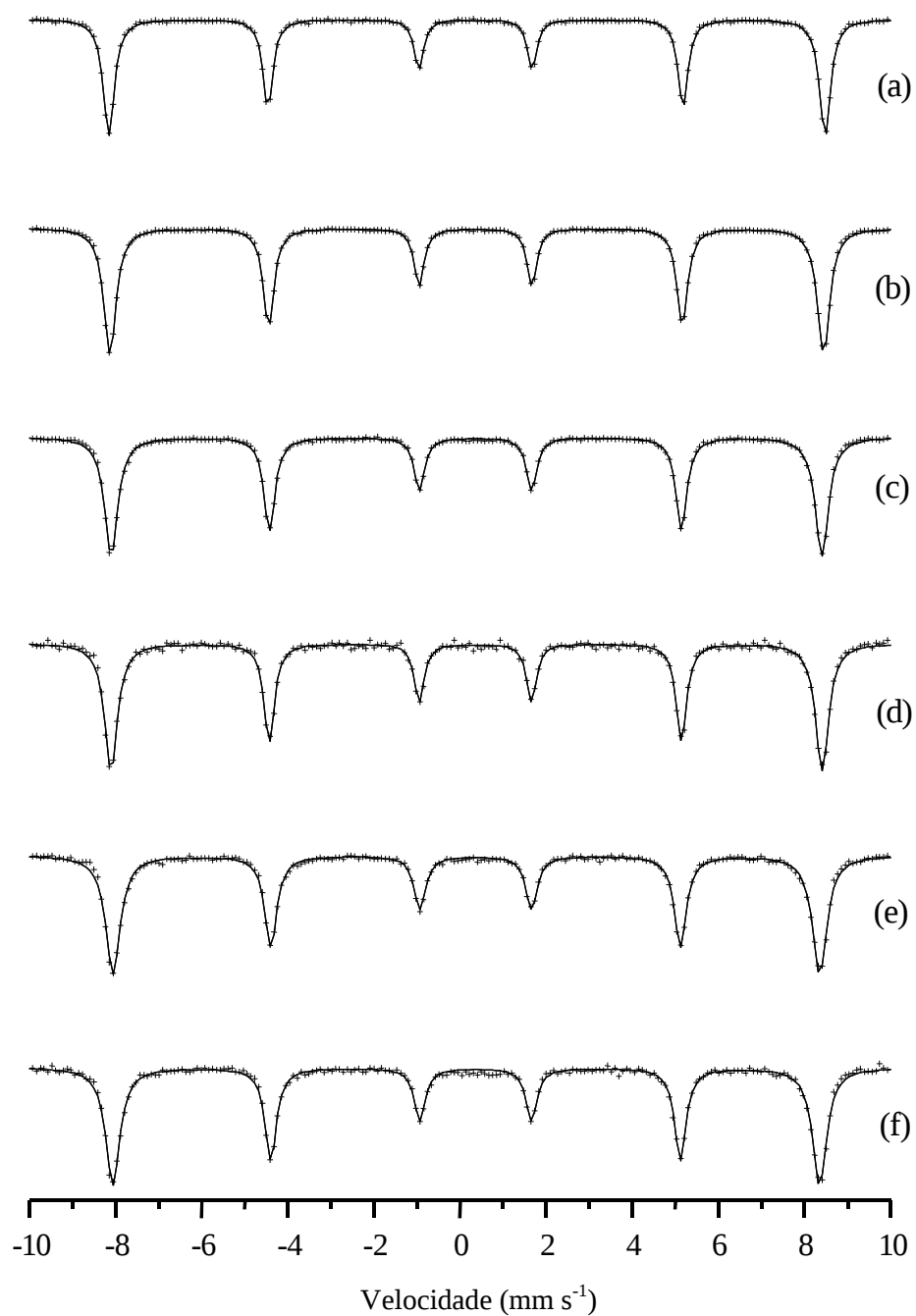
equação a ser utilizada ou, então, propor, para uma determinada série em estudo, outra relação.

3.3.2 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer da série das hematitas, obtidos a 298 K, são mostrados na Figura 18. Observa-se, em todos eles, a presença de um único sexteto. Nenhuma absorção foi verificada na parte central dos espectros, o que evidencia a ausência de fenômenos de superparamagnetismo. Não foram observados também fenômenos de relaxação. Os parâmetros hiperfinos (Quadro 7), obtidos a partir dos ajustes dos espectros, permitiram identificar o material como sendo hematita

À temperatura ambiente, as hematitas são magneticamente ordenadas e podem ser reconhecidas por apresentar campo hiperfino (B_{hf}) relativamente alto. A hematita pura apresenta $B_{hf} = 51,8 \text{ T}$, deslocamento isomérico (δ) de $0,37 \text{ mm s}^{-1}$ e desdobramento quadrupolar (Δ) igual a $-0,02 \text{ mm s}^{-1}$ (MURAD, 1988; CORNELL e SCHWERTMANN, 1996).

Por causa da alta temperatura de Curie (T_c), pequenos desvios da cristalinidade ou substituição de ferro por alumínio causam menor alargamento e distorção na forma da lorentziana de espectros Mössbauer de hematitas, obtidos à temperatura ambiente, quando comparados a outros óxidos, como, por exemplo, goethita de análoga cristalinidade e substituição em alumínio. Muitos estudos que envolvem hematita e aluminohematitas por espectroscopia Mössbauer são conhecidos. Entretanto, os resultados obtidos, envolvendo a relação entre campo hiperfino e grau de substituição de ferro por alumínio, não são comparáveis entre si, tanto no que diz respeito a limitação de campo para a hematita pura quanto ao grau de redução desse campo em função da incorporação de alumínio à rede cristalina do mineral. Tal fato ocorre porque a cristalinidade e a substituição isomórfica exercem influência simultânea nessa relação, para hematita à temperatura do ambiente. Por isso, as relações individuais parecem ser válidas apenas para série de aluminohematitas para a qual foram estabelecidas e não podem ser generalizadas, já que tanto a cristalinidade quanto a extensão da substituição isomórfica dependem do modo de síntese. Assim, havendo algum indício de desvio significativo da



(a) Hma, (b) Hmb, (c) Hmc, (d) Hmd, (e) Hme e (f) Hmf.

Figura 18 - Espectros Mössbauer da série das hematitas, obtidos à temperatura ambiente.

Quadro 7 - Parâmetros Mössbauer da série das hematitas, obtidos à temperatura ambiente

Amostra	B_{hf}	δ	Δ	Γ
	T		$Mm\ s^{-1}$	
Hma	51,6	0,37	-0,20	0,27
Hmb	51,5	0,37	-0,20	0,28
Hmc	51,3	0,37	-0,21	0,29
Hmd	51,3	0,37	-0,20	0,28
Hme	51,0	0,37	-0,22	0,33
Hmf	51,0	0,36	-0,22	0,32

B_{hf} = campo hiperfino, δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe , Δ = desdobramento quadrupolar e Γ = largura de linha do subespectro.

cristalinidade, o que é comum nos óxidos de ferro do solo ou mais provável de acontecer nos processos de síntese a baixas temperaturas, é necessário o conhecimento o mais detalhado possível sobre a cristalinidade do material, a fim de interpretar adequadamente os dados obtidos (BIGHAM et al., 1978; MURAD, 1988; CORNELL E SCHWERTMANN, 1996).

Em virtude das características inerentes à síntese da série das hematitas envolvidas neste estudo, pode-se inferir que a discreta distribuição de campo hiperfino e o pequeno aumento no valor da largura da linha no sentido da amostra isenta de alumínio (Hma) até a mais substituída (Hmf) denotam o aumento progressivo da incorporação desse íon à estrutura do mineral sintético, o que é suportado pela diminuição dos parâmetros de rede, em função da crescente incorporação de alumínio à rede cristalina, como já comentado.

4. RESUMO E CONCLUSÕES

As magnetitas e as maghemitas são óxidos de ferro que imprimem forte caráter magnético aos solos. Uma vez que suas estruturas são passíveis de sofrer diferentes tipos de substituições isomórficas, esses minerais funcionam como reservatórios de micronutrientes para as plantas.

As magnetitas naturais, na maioria dos casos, têm origem litogênica, isto é, são minerais primários resultantes da diferenciação magmática, enquanto as maghemitas podem ser originadas da transformação de goethitas ou hematitas aquecidas em presença de matéria orgânica ou, ainda, da oxidação da magnetita primária. Essa segunda origem conferiria à maghemita um caráter de reservatório de micronutrientes, mais próximo ao das espécies vegetais. A maghemita sofre rearranjo estrutural e transforma-se em hematita.

Um dos substituintes isomórficos mais comum do ferro em óxidos dos solos é o Al^{3+} . Nas magnetitas, esse íon substitui preferencialmente o Fe^{3+} nas suas estruturas. Na faixa de 0,0 a 4,6 mol % de Al_2O_3 , a substituição se dá preferencialmente no sítio tetraédrico, enquanto de 4,6 a 11,5 mol % de Al_2O_3 a substituição ocorre simultaneamente nos sítios tetraédricos e octaédricos do espinélio.

A presença do alumínio nas estruturas dos óxidos de ferro pode levar os minerais a apresentarem diferentes comportamentos durante os fenômenos pedológicos. Quando se faz presente nas magnetitas, facilita a oxidação do

Fe^{2+} , tornando-as menos estáveis diante das suas transformações em maghemitas. Por sua vez, as maghemitas mais substituídas são mais estáveis diante das hematitas, que aquelas menos substituídas.

O alumínio influencia, de maneira análoga, os parâmetros de rede a_0 das magnetitas, maghemitas e hematitas, fazendo diminuir seus valores. Seus teores podem ser relacionados com os parâmetros de rede das magnetitas e das hematitas, por meio das relações lineares $a_0 = 0,8404 - 3,5367 \times 10^{-4} x$, $n = 6$, $R = 0,91$ e $a_0 = 0,5034 - 1,4525 \times 10^{-4} x$, $n = 6$, $R = 0,97$, respectivamente, em que x representa os teores de alumínio, expressos em termos de mol % de Al_2O_3 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, M.M. and ROBERT, M. Characterization of maghemite in B horizons of three soils from Southern Portugal. **Geoderma**, 36:97-108, 1985.
- de ABREU FILHO, P.P. PINHEIRO; E.A. and GALEMBECK, F. Formation of magnetite from non-crystalline iron (III) hidroxoacetate. **Reactivity of Solids**, 3:241-250, 1987.
- ANAND, R.R. and GILKES, R.J. Mineralogical and chemical properties of weathered magnetite grains from lateritic saprolite. **Journal of Soil Science**, 35:559-567, 1984.
- BAYLIS, P.; BERRY, L.G.; MROSE, M.E. and SMITH, D.K. (eds.) Mineral powder diffraction file. Data Book. JPDS International Centre for Diffraction Data. Swarthmore, USA, 1980, 1168p.
- BIGHAM, J.M.; GOLDEN, C.; BOWEN, L.H.; BUOL, S.W. and WEED, S.B. Iron oxide mineralogy of well-drained ultisols and oxisols: I. Characterization of iron oxides in soil clays by Mössbayer spectroscopy, X-ray diffratometry, and selectec chemical techniques. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 42:816-830, 1978.
- BUOL, S.W.; HOLE, F.D. and MAC CRACKEN, R.J. **Soil Genesis and classification**. Ames: Iowa University Press, 2nd. edition, 1980, 404p.
- CORNELL, R.M. and SCHWERTMANN, U. **Iron oxides**. New York, VHC, 1996, 573p.
- COEY, J.M.D. Magnetism properties of iron in soil iron oxides and clay minerals In: **Iron Soils and Clay minerals**. STUCK, J.M.; GOODMAN, B.A. and SCHWERTMANN, U. (eds.). NATO ASI Series Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Iron in Soils and Clay Minerals, Dordodrecht, Reidel Publishing Co., 1988, 893p.

- COEY, J.M.D.; CUGAT, O.; MAC CAULEY, J. and FABRIS, J.D. A portable soil magnetometer. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, 7:25, 1992.
- da COSTA, G.M.; de GRAVE, E.; BRYAN, A.M.; BOWEN, L.H.; VANDENBERG, R.C. and de BACKER, P.M.A. The center shift in Mössbauer spectra of maghemite and aluminium maghemites. **Clay and Clay Minerals**, 42(5):628-633, 1994.
- CURI, N. **Lithosequence and toposequence of oxisols from Goiás and Minas Gerais states, Brazil**. Ph.D. Thesis . Purdue University. Dissertation Abstracts 44:11674B, 1983.
- CURI, N. and FRANZMEIER, D.P. Effect of parents rocks on chemical and mineralogical properties of some oxisols in Brazil. **Soil Sci. Am. J.**, 51:153-158, 1987.
- EMBRAPA, Serviço Nacional de Levantamentos e Conservação de Solos. **Manual de métodos de análises de solo**. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, 1979.
- FABRIS, J.D.; de JESUS FILHO, M.F.; COEY, J.D.M.; MUSSEL W. da N. and GOULART, A. T. Iron-rich spinels from Brazilian soils. **Hyperfine Interactions**, 110:23-32, 1997(a)
- FABRIS, J.D.; MUSSEL W. da N ; COEY, J.D.M.; de JESUS FILHO, M.F. and GOULART, A. T. Mg-rich iron oxides spinels from tuffite. **Hyperfine Interactions**, 110: 33-40, 1997(b).
- FERREIRA, S.A.D., SANTANA, D.P., FABRIS, J.D., CURI, N., NUNES FILHO E. & COEY, J.M.D. Relações entre magnetização, elementos traços e litologia de duas sequências de solos do Estado de Minas Gerais. **Rev Soc. Bras. Ci. Solo** 8:167-174, 1993.
- FITZPATRICK, R.W. and SCHWERTMANN, U. Al-substitute goethite- an indicator of pedogenic and other weathering environments in Southe Africa. **Geoderma**, 27:335-347, 1982.
- FITZPATRICK, R.W. Iron Compounds as indicators of processes: exemples from the southern hemisphere. In: **Iron Soils and Clay Minerals**. STUCK, J.M.; GOODMAN, B.A. and SCHWERTMANN, U. (eds.) NATO ASI Series Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Iron in Soils and Clay Minerals , Dordodrecht, Reidel Publishing Co., 1988, 893p.

- FONTES, M.P.F. and WEED, S.B. Iron oxides selected Brazilian oxisols: I. Mineralogy. **Soil Sci. Am. J.**, 55:1143-1149, 1991.
- FORDHAM, A.W.; MERRY, R.H. and NORRISH, K. Occurrence of microcrystalline goethite and usual fibrous form. **Geoderma**, 34:135-148, 1984.
- GALLAGHER, K.J.; FEITKWECHT, W. and MANNWEILLER, U. Mechanism of oxidation of magnetite to γ -Fe₂O₃. **Nature**, 217:1118-1121, 1968.
- GILKES, R.J. and SUDDHIPRAKARN, A. Magnetite alteration in deeply weathered adamellite. **J. of Soil Sci.**, 30:357-361, 1979.
- GILLOT, B. and ROUSSET, A. On the limit in Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃. **Phys. Stat. Sol (A)**, 188:K5-K8, 1990.
- GOSS, G.J. The kinetics and reaction mechanism of the goethite to hematite transformation. **Mineralogical Magazine**, 51:437-451, 1987.
- GOULART, A.T. **Propriedades estruturais e magnéticas de óxidos de ferro em solos magnéticos oriundos de basalto e tufito**. Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, (Tese D.S.), 1994, 126p.
- GOULART, A.T.; de JESUS FILHO, M.F.; FABRIS, J.D. and COEY, J.M.D. Multiple iron-rich spinel phases and hematite in a magnetic soil developing on tuffite. **Physics and Chemistry of Minerals**, 25:63-69, 1997.
- GRAHAM, R.C.; WEED, S.B.; BOWEN, L.R.; AAMARASIRIWARDENA, D.D. and BUOL, S.S. Weathering of iron-bearing minerals in soils and saprolite on the North Carolina Blue Ridge front: II, Clay mineralogy. **Clays and Clay Minerals**, 37:29-40, 1989.
- de JESUS FILHO, M.F.; MUSSEL, W. da N.; QINIAN Qi and COEY, J.M.D. **Magnetic properties of aluminum-doped γ -Fe₂O₃**. In: Ferrites proceedings of the ICF 6. Yamamuchi, T. and Masanori, A. (ed.). The Japan Society of the Power and Power Metallurgy, Tokyo, Japan, 1992, 126-128p.
- KLEIN, C. & HURBULT Jr., **Manual of mineralogy - after Dana**. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1993, 681p.
- MURAD, E. and JONHSTON, J.H. In: **Mössbauer spectroscopy applied to inorganic Chemistry**. LONG, G.L. (ed.) New York, Plenum Press, 1987, v.2, 507-582p.

- MURAD, E. **Properties and behavior of iron oxides as determined by Mössbauer spectroscopy.** In: STUCK, J.M., GOODMAN, B.A. and SCHWERTMANN, U. (eds). NATO ASI Series Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Iron in Soils and Clay Minerals. Dordodrecht, Reidel Publishing Co., 1988, 893p.
- OHLWEILER, O.A. **Química analítica quantitativa.** Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, v.2, 1974.
- OLIVEIRA, A.M.; ARÊAS, A.M.F. and GOULART, A.T. **Determinação de Fe²⁺ em sistemas naturais. I - solos e rochas.** In: ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 9, **Resumos.** Juiz de Fora: Imprensa Universitária, p.67, 1995.
- OOSTERHOUT, G.M. van and ROOIJMANS, C.M.M. A new superstructure in gamma-ferric oxide. **Nature**, 161:44, 1958.
- PRASETYO, B.H. and GILKES, R.J. Properties of iron oxides from red soils derived from volcanic tuff in west Java. **Aust. J. Res.**, 32:781-794, 1994.
- RESENDE, M. **Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of the central plateau of Brazil.** Ph.D. Thesis. Purdue University. Dissertation Abstracts. 37:4803, 1976.
- RESENDE, M.; SANTANA, D.P.; FRANZMEIER, D.P. and COEY, J.M.D. **Magnetic properties of brazilian oxisols.** In: Proceeding of the International Soil Classification workshop. Rio de Janeiro, 78-108, 1986.
- SANTANA, D.P. **Soil formation in a toposequence of oxisols from Patos de Minas Region, Minas Gerais State, Brazil.** Ph.D. Thesis. Purdue University, 1984., 129p.
- SCHULZE, D.G. The influence of aluminum on iron oxides. VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. **Clays and Clay Minerals.** 32:36-44, 1984.
- SCHWERTMANN, U. and TAYLOR, R.M. **Iron oxides.** In: Mineral in Soils enviroments. DIXON, J.B. and WEED, S.B. (eds.). Madson, Soil Science Society of America, 1977, 145-180p.

- SCHWERTMANN, U.; SCHULZE, D.G. and MURAD, E. Identification of ferrihydrite in soils by dissolution kinetics, differential x-ray diffraction, and Mössbauer spectroscopy. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 46:869-875, 1982.
- SCHWERTMANN, U. and FECHTER, H. The influence of aluminum on iron oxides: XI. Aluminum-substituted maghemite in soils and its formation. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 48:1462-1463, 1984.
- SCHWERTMANN, U. **Some properties of soil and synthetic iron oxides.** In: STUCK, J.M., GOODMAN, B.A. and SCHWERTMANN, U. (eds). NATO ASI Series. Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Iron in Soils and Clay Minerals. Dordodrecht, Reidel Publishing Co., 1988, 893p.
- SCHWERTMANN, U. and MURAD, E. The influence of aluminum on iron oxides: XIV. Al-substituted magnetite synthesized at ambient temperatures. **Clays and Clay Minerals**, 38(2):196-202, 1990.
- SCHWERTMANN, U. and CORNELL, R.M. **The iron oxides in the laboratory.** New York, VHC, 1991, 127p.
- SIDHU, P.S.; GILKES, R.J. and POSNER, A.M. Mechanism of the low temperature oxidation of synthetic magnetite. **J. Nucl. Chem.** 39:1953-1958, 1977.
- SIDHU, P.S.; GILKES, R.J. and POSNER, A.M. The behavior of Co, Ni, Zn, Cu, Mn and Cr in magnetite during alteration to maghemite and hematite. **Soil Sci. Am. J.**, 44:135-138, 1980.
- SIDHU, P.S., Transformation of trace element-substituted maghemite to hematite. **Clays and Minerals**, 36(1):31-38, 1988.
- STANJEK, H. and SCHWERTMANN, U. The influence on iron oxides. Part XVI: Hydroxyl and aluminum substitution in synthetic hematites. **Clay and Clay minerals**, 40(3):347-354, 1992.
- WAYCHUNAS, G.A. **Crystal chemistry of oxides and hidrooxides.** In: Oxides Minerals: Petrologic and magnetic significance. D.H. LINDSLEY (ed.). Mineralogical Society of America. Review in mineralogy. 25:11-61, 1991.