

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

ADRIELE GALETI NONAKA

Atributos mineralógicos e cinética da transformação térmica de
Al-maghemitas sintéticas ($\gamma\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$) em Al-hematitas ($\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$)

Maringá
2013

ADRIELE GALETI NONAKA

Atributos mineralógicos e cinética da transformação térmica de
Al-maghemitas sintéticas ($\gamma\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$) em Al-hematitas ($\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$)

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Agronomia
do Departamento de Agronomia, Centro de
Ciências Agrárias da Universidade Estadual
de Maringá, como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em
Agronomia

Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

Orientador: Prof. Antonio Carlos
Saraiva da Costa, Ph.D.

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo
Augusto Batista

Maringá
2013

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

N812a Nonaka, Adriele Galeti
Atributos mineralógicos e cinética da transformação térmica de Al-maghemitas (γ -Fe₂-xAl_xO₃) em Al-hematitas (α -Fe₂-xAl_xO₃) / Adriele Galeti Nonaka. -- Maringá, 2013.
59 f. : il. col., figs., tabs. + Apêndices

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa.
Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Augusto Batista.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Agrárias, Departamento de Agronomia, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, 2013.

1. Maghemitas - Hematitas - Transformação térmica - Substituição isomórfica. 2. Solos - Mineralogia - Óxido de ferro - Hematitas. 3. Mineralogia - Sintético. 4. Minerais - Química - Análise. 5. Minerais - Cinética de transformação - Análise. 6. Solos - Minerais - Substituição isomórfica - Alumínio. I. Costa, Antonio Carlos Saraiva da, orient. II. Batista, Marcelo Augusto, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Agrárias. Departamento de Agronomia. Programa de Pós-Graduação em Agronomia. IV. Título.

CDD 21.ed. 549.5

MN-0001086

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, pela oportunidade de viver e aprender.

Agradeço ao Professor Antonio Carlos Saraiva da Costa, pela oportunidade de ingressar neste Programa, pelo ensino valioso, pela orientação, pelo auxílio na pesquisa, nas dúvidas e no aprendizado. Ao Professor co-orientador, Marcelo Augusto Batista, pela grande ajuda, pelo companheirismo, pela paciência e pela dedicação colocados na execução deste trabalho.

Agradeço ao Programa de Pós-graduação em Agronomia da Universidade Estadual de Maringá pela chance de concluir o Mestrado em uma das melhores instituições do país.

Agradeço à Capes pela concessão da bolsa, ao Comcap pela disponibilização dos equipamentos de DRX e MEV, ao CNPq (Processos 475030/2008, 485221/2008 e 474142/2012-4) e à Fundação Araucária (Protocolo 19008/2011) pelo financiamento parcial da pesquisa.

Agradeço também à Taiana Bonadio pelo auxílio e atenção, aos funcionários dos laboratórios do Departamento, Silvia, Anderson, Reinaldo, Ivan e Roberto, pela grandiosa colaboração, aos colegas do laboratório (Patrícia, Alini, Marcelo Anami, Filipe, César Augusto, César, Amanda), pela importante convivência, aos professores Antonio Saraiva Muniz, Tadeu Inoue e Marcelo Balan pelo estímulo e apoio.

Agradeço ainda ao meu namorado, Adriano, à minha mãe, Grassí, minha irmã, Aline e meu pai, Mauro, pelo amparo nas horas difíceis, pelo incentivo e pelo suporte.

Agradeço aos amigos e familiares que, a seu modo, contribuíram para que este trabalho se tornasse realidade.

Atributos mineralógicos e cinética da transformação térmica de Al-maghemitas sintéticas ($\gamma\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$) em Al-hematitas ($\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$)

RESUMO

A maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são importantes óxidos de ferro nos solos brasileiros derivados do basalto. Maghemita pode se transformar em hematita quando exposta a altas temperaturas. No entanto, a substituição isomórfica (SI) (por exemplo, com Al^{3+}) pode influenciar este processo. Além disso, os óxidos de Fe são os principais agentes pigmentantes e de magnetização nos solos das regiões tropicais, onde o intemperismo é mais intenso e é comum a presença de Al. Estudou-se a cinética da transformação térmica de maghemitas sintéticas em hematitas, influenciada pela presença de Al e pelo tempo de exposição ao aquecimento. Maghemitas com diferentes graus de SI por Al (0,0, 1,0, 2,0, 2,9, 3,8, 5,6, 6,7, 10,0, 12,0 e 17,1 mol% Al) foram submetidas à temperatura de $500^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ por 0, 5, 10, 16, 64, 128, 192, 360, 720, 2160, 3600, 5040 e 6480 minutos. As amostras foram analisadas por meio da Difração de Raios-X (DRX), Análise Térmica Diferencial (ATD) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foram determinados os teores totais de Fe e Al e os teores de Fe e Al extraídos por uma solução de Mehlich-1 por meio da Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA). A cor das amostras foi determinada segundo a escala de Munsell. Determinou-se também a susceptibilidade magnética com base em massa (χ_{BF}) e a frequência-dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD}). Os difratogramas de raios-X foram analisados pelo método de refinamento de Rietveld e a quantificação de maghemita e hematita foi feita utilizando o refinamento de Rietveld (1969) e o método proposto por Sidhu (1988). Os valores de SI obtidos pela EAA foram superiores aos divulgados pelo fornecedor das amostras de maghemita. Os modelos de cinética obtidos pelo refinamento de Rietveld foram mais bem ajustados quando comparados ao método de Sidhu. A SI de Fe por Al aumentou a temperatura crítica e o tempo necessário para a transformação de maghemita em hematita, reduziu os parâmetros da cela unitária e os valores de diâmetro médio do cristalito (DMC) para a maghemita. Para as hematitas, somente a dimensão c e o DMC diminuíram com o aumento da SI. O teor de Fe disponível em Mehlich-1 para as maghemitas e para as hematitas diminuiu com o aumento da SI, e o conteúdo de Al aumentou. Todas as amostras analisadas

apresentaram matiz YR. A proporção do matiz diminuiu com o aumento do tempo de aquecimento, isto é, passou de marrom para vermelho. De modo geral, o aumento da SI ocasionou aumento no matiz da maghemita e da hematita, além de um amarelecimento da hematita. A χ_{BF} das amostras diminuiu com o aumento do tempo de aquecimento, indicando a passagem de uma fase ferrimagnética (maghemita) para outra antiferromagnética (hematita). Com o aumento da SI, os valores de χ_{BF} para maghemita diminuíram. A χ_{FD} não apresentou comportamento ordenado.

Palavras-chave: Óxidos de Fe. Substituição isomórfica. DRX. ATD. MEV. Rietveld. Cor. Magnetismo.

Mineralogical attributes and kinetic of thermal transformation from synthetic Al-maghemites ($\gamma\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$) into Al-hematites ($\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$)

ABSTRACT

Maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) are important iron oxides in Brazilian soils derived from basalt. Maghemite can transform into hematite when exposed to high temperatures. However, isomorphic substitution (IS) (for example, Al^{3+}) may largely influence this process. Iron oxides are the main pigment and magnetization agents in soils from tropical regions, where weathering is more intense and Al presence is common. We studied the kinetics of the thermal transformation from synthetic Al-maghemites into hematites, influenced by the presence of Al and time of exposition to heating. Maghemites with different degrees of Al-substitution (0.0, 1.0, 2.0, 2.9, 3.8, 5.6, 6.7, 10.0, 12.0 and 17.1 mol% Al) were submitted to the temperature of $500 \pm 10^\circ\text{C}$ for 0, 5, 10, 16, 64, 128, 192, 360, 720, 2160, 3600, 5040 and 6480 minutes. Samples were analyzed by X-rays Diffraction (XRD), Differential Thermal Analysis (DTA) and Scanning Electronic Microscopy (SEM). It was determined total Fe and Al contents and Fe and Al extracted by Mehlich-1 solution using Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). Samples color were determined according to Munsell scale. Mass-specific magnetic susceptibility (χ_{LF}) and frequency-dependent mass-specific magnetic susceptibility (χ_{FD}) were also determined. X-rays diffractograms were analyzed by Rietveld refinement method and maghemite and hematite content were calculated by using the Rietveld refinement (1969) and the method proposed by Sidhu (1988). IS values obtained by AAS were higher than results published by the maghemites supplier. Obtained kinetics models by Rietveld refinement were better than the ones adjusted by Sidhu method. IS of Fe by Al increased critical temperature, the time necessary to the maghemite-to-hematite transformation, decreased lattice parameters and mean crystallite dimension (MCD) values to maghemite. To hematite, only *c*-dimension and MCD decreased with increasing Al-substitution. Available Fe content in Mehlich-1 to maghemites and hematites decreased with IS, whereas Al content increased. All analyzed samples presented hue YR. Hue proportion decreased with increasing heating time, and colors passed from brown to red. In a general way, the increasing IS led to increasing hue values from maghemite and hematite, and then, this last one became

yellower. Samples χ_{LF} decreased, indicating the transformation of a ferrimagnetic phase (maghemite) to an antiferromagnetic (hematite). With increasing IS, maghemite χ_{LF} values decreased. χ_{FD} results did not show consistent behavior.

Keywords: Iron oxides. Isomorphic substitution. XRD. DTA. SEM. Rietveld. Color. Magnetism.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Substituição isomórfica de Fe por Al nas maghemitas observadas comparada aos valores encontrados por Batista et al. (2010).....	13
Tabela 2	Valores médios do diâmetro médio do cristalito (DMC) e dos parâmetros de cela unitária para Al-maghemitas e Al-hematitas.....	18
Tabela 3	Equações matemáticas referentes aos modelos ajustados na Figura 11...	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Análise Térmica Diferencial (ATD) para algumas Al-maghemitas selecionadas.....	14
Figura 2	Temperaturas críticas de transformação de maghemitas em hematitas em diferentes graus de substituição isomórfica (SI).....	15
Figura 3	Reflexos de DRX para maghemitas contendo 5,6 mol% Al e aquecidas a 500°C por 0 minutos (A), 192 minutos (B) e 2160 minutos (C).....	16
Figura 4	Cinética de transformação para 0,0, 5,6 e 12,0 mol% Al pelo método de Rietveld (A, B e C) e de Sidhu (D, E e F).....	17
Figura 5	Valores de diâmetro médio do cristalito (DMC) referentes aos reflexos d_{220} (maghemita) (A) e d_{113} (hematita) (B) para Al-maghemitas submetidas a diferentes tempos de aquecimento.....	19
Figura 6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para maghemitas e hematitas com e sem substituição isomórfica de Al (SI). A) maghemita sem SI e sem aquecimento; B) hematita originada de maghemita sem SI aquecida a 500°C durante 720 min.; C) Al-maghemita com 10,0 mol% SI e não aquecida; D) Al-hematita originada de Al-maghemita com 10,0 mol% SI e aquecida a 500°C por 6480 min.....	21
Figura 7	Teores de Fe (A) e Al (B) extraídos por Mehlich-1, para maghemitas e hematitas sintéticas com diferentes graus de SI de Fe por Al.....	34

Figura 8	Proporção do matiz das amostras de maghemitas (A) e hematitas (B) sintéticas em função do grau da SI de Fe por Al.....	36
Figura 9	Proporção do matiz YR para Al-maghemitas sintéticas transformadas em Al-hematitas por meio do aquecimento a 500°C e com diferentes tempos de exposição.....	37
Figura 10	Valores de χ_{BF} para Al-maghemitas (A) e Al-hematitas (B) sintéticas com diferentes graus de substituição.....	39
Figura 11	Valores de χ_{BF} para Al-maghemitas sintéticas submetidas a diferentes tempos de aquecimento a 500°C.....	41
Figura 12	Valores de χ_{FD} para Al-maghemitas sintéticas submetidas a diferentes tempos de aquecimento a 500°C.....	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASE	Área Superficial Específica
ATD / DTA	Análise Térmica Diferencial / Differential Thermal Analyses
d_{220}	Reflexo da Maghemita
d_{113}	Reflexo da Hematita
DMC / MCD	Diâmetro Médio do Cristalito / Mean Crystallite Diameter
DRX / XRD	Difração de Raios-X / X-rays Diffraction
EAA / AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica / Atomic Absorption Spectroscopy
ICP-MS	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado
MEV / SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura / Scanning Electronic Microscopy
R_{wp}	Resíduo do Perfil Ponderado
SI / IS	Substituição Isomórfica / Isomorphic Substitution
YR	Yellow-Red
χ_{BF} / χ_{LF}	Susceptibilidade Magnética por Unidade de Massa / Mass Specific Magnetic Susceptibility
χ_{FD}	Frequência Dependente da Susceptibilidade Magnética

SUMÁRIO

1	Introdução Geral	1
1.1	Hipótese Geral	2
1.2	Objetivo Geral	3
1.3	Objetivos Específicos	3
2	ATRIBUTOS MINERALÓGICOS E CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÃO DE Al-MAGHEMITAS (γ -Fe _{2-x} Al _x O ₃) SINTÉTICAS EM Al-HEMATITAS (α -Fe _{2- x} Al _x O ₃)	4
2.1	RESUMO.....	5
2.2	ABSTRACT	6
2.3	INTRODUÇÃO	7
2.4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	9
2.4.1	Síntese de Maghemita (γ -Fe ₂ O ₃)	9
2.4.2	Análise Térmica Diferencial.....	9
2.4.3	Transformação da Maghemita para Hematita.....	9
2.4.4	Análise de Fe e Al total	10
2.4.5	Difração de Raios-X	10
2.4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	12
2.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	13
2.6	CONCLUSÕES	22
2.7	REFERÊNCIAS	23
3	COR, SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA E Fe E Al EXTRAÍDOS POR MEHLICH-1 DE Al-MAGHEMITAS SINTÉTICAS TERMICAMENTE TRANSFORMADAS EM Al-HEMATITAS.....	26
3.1	RESUMO.....	27
3.2	ABSTRACT	28
3.3	INTRODUÇÃO	29
3.4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.4.1	Síntese de Maghemita (γ -Fe ₂ O ₃)	31
3.4.2	Transformação da Maghemita para Hematita.....	31
3.4.3	Fe e Al extraído por Mehlich-1	31
3.4.4	Susceptibilidade Magnética por Unidade de Massa (χ_{BF})	31

3.4.5	Determinação da Cor	32
3.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
3.6	CONCLUSÕES	44
3.7	REFERÊNCIAS	45
4	APÊNDICE A – Análise Térmica Diferencial (ATD).	49
	APÊNDICE B – Difratoformas de Raios-X (DRX).....	51
	APÊNDICE C – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	55
	APÊNDICE D – Matiz YR.....	58
	APÊNDICE F – Frequência-Dependente da Susceptibilidade Magnética (χ_{FD})	59

CAPÍTULO 1

Introdução Geral

Os óxidos de ferro são minerais importantes para os solos brasileiros: atuam na sorção de elementos, conferem cor, atuam na estruturação, entre outros. São típicos das regiões tropicais e subtropicais úmidas, e permitem fazer inferências sobre o grau de intemperismo dos solos.

Cada óxido de ferro possui suas peculiaridades no que diz respeito à estrutura, à coloração, às propriedades químicas e físicas. No caso do presente trabalho, foram estudados, em especial, a maghemita e a hematita; esta última é conhecida pelo grande poder pigmentante de vermelho, já aquela outra, pela capacidade de magnetização. São óxidos comuns no norte do estado do Paraná.

Existem diversas rotas de formação e transformação destes minerais; estudá-las é uma das formas de se compreender a gênese dos solos. A maghemita, por exemplo, pode se transformar em hematita quando submetida a temperaturas elevadas. Este processo, por sua vez, alteraria a condição inicial do pedoambiente. Notavelmente, fatores como oxidação, substituição isomórfica, elementos disponíveis, tempo e temperatura podem retardar ou acelerar o fenômeno.

No presente trabalho, dividido em três capítulos, estudou-se a transformação térmica de maghemitas sintéticas em hematitas, influenciada pela presença de Al pelo tempo de exposição ao aquecimento.

Neste capítulo, além de uma abordagem geral sobre o trabalho realizado, apresentam-se os objetivos que levaram à sua execução.

No capítulo 2, trata-se da cinética da transformação através de algumas técnicas: Análise Térmica Diferencial (ATD), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA).

No capítulo 3, constatam-se as mudanças dos minerais pela alteração de cor, da susceptibilidade magnética com base em massa (χ_{BF}) e dos teores de Fe e Al extraídos por Mehlich-1.

1.1 HIPÓTESE GERAL

A substituição isomórfica e a reação térmica podem causar alterações nos atributos mineralógicos da maghemita e na temperatura de transformação desta em hematita.

1.2 OBJETIVO GERAL

Avaliar a cinética da transformação térmica de maghemitas aluminosas sintéticas em hematitas aluminosas e caracterizar as hematitas aluminosas a fim de compreender as alterações causadas por esta transformação nos atributos físicos, químicos e mineralógicos.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estudar a cinética da transformação térmica de Al-maghemitas sintéticas em Al-hematitas e seus aspectos mineralógicos: diâmetro médio do cristalito (DMC), parâmetros de cela unitária e quantificação de fases.

Constatar a transformação térmica de Al-maghemitas sintéticas em Al-hematitas por meio de alterações na cor e na suscetibilidade magnética das amostras analisadas.

CAPÍTULO 2

Atributos mineralógicos e cinética de transformação de Al-maghemitas ($\gamma\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$)
sintéticas em Al-hematitas ($\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$)

2.1 RESUMO

Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são importantes óxidos de ferro nos solos brasileiros derivados do basalto. Maghemita pode se transformar em hematita quando exposta a altas temperaturas. No entanto, a substituição isomórfica (SI) (por exemplo, com Al^{3+}) pode influenciar este processo. Neste trabalho, estudou-se a cinética da transformação térmica de Al-maghemitas em Al-hematitas e alguns de seus aspectos mineralógicos. Maghemitas com diferentes graus de substituição por Al (0,0, 1,0, 2,0, 2,9, 3,8, 5,6, 6,7, 10,0, 12,0 e 17,1 mol% Al) foram submetidas a uma temperatura de $500^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ por 0, 5, 10, 16, 64, 128, 192, 360, 720, 2160, 3600, 5040 e 6480 minutos. As amostras foram analisadas por Difração de Raios-X (DRX), Análise Térmica Diferencial (ATD), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e os teores totais de Fe e Al por Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA). As amostras de DRX foram analisadas pelo método de refinamento de Rietveld e a quantificação de maghemita e hematita foi feita por meio do refinamento de Rietveld (1969) e pelo método proposto por Sidhu (1988). Os valores de SI obtidos pela EAA foram superiores aos divulgados pelo fornecedor das amostras de maghemita. Os modelos obtidos pelo refinamento de Rietveld foram melhor ajustados quando comparados ao método de Sidhu. A SI de Fe por Al aumentou a temperatura crítica de transformação e o tempo necessário para a transformação de maghemita em hematita, e reduziu os parâmetros de cela unitária e os valores de diâmetro médio do cristalito (DMC) para a maghemita; mas para hematita, somente a dimensão c e o DMC diminuíram com o aumento da substituição.

Palavras-chave: Refinamento de Rietveld. Tratamento térmico. Substituição por Al. Diâmetro médio do cristalito.

2.2 ABSTRACT

Maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) are important iron oxides in Brazilian soils derived from basalt. Maghemite can transform into hematite when exposed to high temperatures. However, isomorphic substitution (e.g., Al^{3+}) may largely influence this process. In this work we studied the kinetics of the thermal transformation from Al-maghemites into Al-hematites and some of its mineralogical aspects. Maghemites with different degrees of Al-substitution (0.0, 1.0, 2.0, 2.9, 3.8, 5.6, 6.7, 10.0, 12.0 and 17.1 mol% Al) were submitted to the temperature of $500 \pm 10^\circ\text{C}$ for 0, 5, 10, 16, 64, 128, 192, 360, 720, 2160, 3600, 5040 and 6480 minutes. Samples were analyzed by X-rays Diffraction (XRD), Differential Thermal Analysis (DTA), Scanning Electronic Microscopy (SEM) and total dissolution extracts by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). XRD samples were analyzed by Rietveld refinement method and maghemite and hematite content were calculated using Rietveld refinement (1969) and the method proposed by Sidhu (1988). It was determined extractable Fe content in Mehlich-1 to hematite samples. IS values obtained by AAS were higher than results published by maghemites supplier. Obtained models by Rietveld refinement were better than the ones adjusted by Sidhu method. IS of Fe by Al increased the critical temperature transformation and time necessary to the transformation of maghemite into hematite and decreased lattice parameters and mean crystallite dimension (MCD) values to maghemite; but to hematite, only *c*-dimension and MCD decreased with increasing Al-substitution.

Keywords: Rietveld refinement. Thermal treatment. Al-substitution. Mean crystallite dimension.

2.3 INTRODUÇÃO

Nas regiões tropicais úmidas, o intemperismo de rochas básicas, como basalto, andesito e gabbro, por exemplo, pode originar solos argilosos com elevado conteúdo de óxidos de Fe (termo inclusivo para óxidos, hidróxidos e óxi-hidróxidos) (TREMOCOLDI, 2004). Os óxidos de Fe mais comuns em solos altamente intemperizados são a goethita e a hematita (ALLEONI; CAMARGO, 1995), mas no sul do Brasil, em alguns solos derivados do basalto, a maghemita pode representar quase 50% dos óxidos de Fe (COSTA et al., 1999).

De modo geral, os atributos dos óxidos metálicos são difíceis de serem estudados no solo devido à sua baixa concentração; mas podem ser melhor avaliados quando sintetizados em laboratório (DOS SANTOS, 2011).

A maghemita é um óxido de Fe marrom-avermelhado, ferrimagnético, que ocorre nos solos como produto da ação do intemperismo químico sobre a magnetita ou como produto do aquecimento de outros óxidos de Fe na presença de matéria orgânica (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996). A hematita é o óxido de Fe conhecido mais antigo e muito comum em solos e rochas. Assim, como a goethita, a hematita é extremamente estável e é, frequentemente, o membro final das transformações de outros óxidos de Fe (maghemita, por exemplo). Embora seja frequentemente associada à cor vermelha dos solos, Silva et al. (2010) e Bigham et al. (1993) afirmaram que a sua cor pode variar de um vermelho vívido, para violeta e cinza, de acordo com o tamanho de partícula e estado de oxidação. A hematita é típica de solos de climas mais quentes e úmidos, como o tropical e o subtropical, onde também é comum a presença de maghemita (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

Há diferentes rotas para a formação de hematita. A hematita pode ser produto direto ou indireto da oxidação da magnetita (GOULART, 1994); quando é indireto, a maghemita é o membro intermediário. A maghemita derivada da magnetita apresenta cela unitária cúbica herdada da estrutura cúbica do espinélio invertido da magnetita (FASISKA, 1967). A magnetita pura (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são raramente encontradas na natureza. A SI de Fe por diferentes elementos é comum, senão uma regra, entre esses minerais. Nos solos, Fe é amplamente substituído por Al na maghemita e/ou por Ti^{4+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} da magnetita primária (SCHWERTMANN; FECHTER, 1984; SIDHU et al., 1980).

A transformação é um processo muito comum entre os óxidos de Fe e pode ser influenciado pela temperatura, pH e matérias orgânica (GLASAUER et al., 1999; SCHWERTMANN et al., 1999; PULLIN; CABANISS, 2003). A SI e a reação térmica podem causar alterações nos atributos mineralógicos nos minerais, como aumentar ou diminuir as dimensões da cela unitária, dependendo do íon substituinte (BATISTA et al., 2011; BATISTA et al., 2008; RUAN; GILKES, 1995; GASSER et al., 1996), e influenciar a temperatura de transformação (SAHOO, et al., 2010).

Neste trabalho, estudou-se a cinética da transformação térmica de Al-maghemitas sintéticas em Al-hematitas e alguns de seus aspectos mineralógicos como o diâmetro médio do cristalito (DMC), os parâmetros de cela unitária e a quantificação de fases.

2.4 MATERIAIS E MÉTODOS

2.4.1 Síntese de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

As maghemitas foram sintetizadas previamente por Batista et al. (2010) pelo método rápido descrito por Schwertmann e Cornell (1991), mas com algumas modificações. Maghemitas aluminosas foram preparadas pela oxidação de Al-magnetitas sintetizadas pela co-precipitação em soluções alcalinas de KNO_3 contendo $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ com quantidades estequiométricas de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para se produzir substituições isomórficas de Fe por Al. A síntese da magnetita foi feita em atmosfera de N_2 por períodos de 1 hora. Após as reações de oxidação e co-precipitação, um ímã de mão atraía toda a magnetita formada. Este material foi lavado várias vezes com água destilada para remover os excessos de sais e depois congelado em nitrogênio líquido, secando-se em um liofilizador. A magnetita foi aquecida em forno mufla a 250°C por 4 horas e assim, convertida a maghemita.

2.4.2 Análise Térmica Diferencial

As amostras em pó de maghemitas sintéticas com diferentes graus de SI foram submetidas à análise térmica diferencial (ATD) a fim de se obter as temperaturas nas quais ocorreria a transformação de uma fase (maghemita) em outra (hematita). Foi utilizado um equipamento Netzch STA 409 PC/PG, pertencente ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá. A faixa de temperatura analisada foi de 30 a 1000°C , com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, sob condições de atmosfera livre.

2.4.3 Transformação da Maghemita para Hematita

Maghemitas sintéticas ($\gamma\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$) com diferentes graus de SI de Fe por Al foram colocadas em navículas de mulita e aquecidas em forno mufla a temperatura de

500°C ± 10°C. Esta temperatura foi escolhida com base nos resultados de ATD e dados da literatura (SIDHU, 1988). Os recipientes de mulita foram alocados em uma espécie de bandeja de aço e aquecidos. Cada material permaneceu ali por tempos diferentes: 0, 5, 10, 16, 64, 128, 192, 360, 720, 2160, 3600, 5040 e 6480 minutos. As amostras foram, então, retiradas do forno mufla e imediatamente resfriadas (colocadas sobre gelo) para interromper a reação (SIDHU, 1988). Os materiais foram armazenados em recipientes plásticos para posteriores análises.

2.4.4 Análise de Fe e Al total

Os materiais em pó (~100 mg) foram pesados em *ependorfs* de 2,5 mL; 1,5 mL de HCl concentrado foram adicionados e as amostras sintéticas de hematita e maghemita ficaram em repouso por 7 dias até completa dissolução. As amostras foram diluídas em balão volumétrico de 250 mL e os conteúdos de Al e Fe totais foram determinados por meio da espectroscopia de absorção atômica (EAA).

Os valores de SI foram obtidos através da relação em percentagem de elemento em cada amostra através da equação 2.1:

$$SI \text{ (mol\%)} = [(Al^{3+}/26,98) / (Al^{3+}/26,98) + (Fe^{3+}/55,85)] \times 100 \quad 2.1$$

2.4.5 Difração de Raios-X

A DRX das amostras sintéticas foi feita em uma faixa de 20 a 80 °2θ, em intervalos de 0,02 °2θ por 1 segundo, utilizando radiação de CuKα em um equipamento Shimadzu XRD-6000 com monocromador de grafite, pertencente ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá.

A partir dos difratogramas, foi calculada a quantidade de cada fase (maghemita e hematita) presente na amostra, o DMC, pela fórmula de Scherrer (Equação 2.2) e os parâmetros de cela unitária pelo uso do refinamento de Rietveld no programa *DBWStools 2.3* (BLEICHER et al., 2000).

$$L_{hkl} = K \lambda / (\beta \cos \theta) \quad 2.2$$

Onde:

- L = DMC perpendicular ao plano em questão,
- K = constante = 0,9 (cúbico),
- λ = comprimento de onda,
- β = largura a meia altura (em radianos),
- θ = ângulo da difração.

O refinamento de Rietveld foi realizado para amostras contendo 0,0, 5,6 e 12,0 mol% Al. Esta técnica diz respeito a um ajuste entre os difratogramas experimental e teórico através do método dos mínimos quadrados (YOUNG, 1995). De acordo com Zielasko (2007), existem alguns indicadores estatísticos ou de qualidade do refinamento que são usados durante e após o procedimento para verificar se o refinamento está procedendo de forma satisfatória. Neste trabalho, procurou-se observar, preferencialmente, o resíduo do perfil ponderado (R_{wp}) (Equação 2.3), uma vez que, do ponto de vista matemático trata-se de um dos índices que melhor reflete o progresso do refinamento (ZIELASKO, 2007).

$$R_{wp} = \left\{ \sum W_i (Y_i(\text{obs}) - Y_i(\text{calc}))^2 / \sum W_i (Y_i(\text{obs}))^2 \right\}^{1/2} \quad 2.3$$

Onde:

- $W_i = 1/Y_i$,
- Y_i = intensidade no passo i .

O método proposto por Sidhu (1988) para a quantificação das fases considera a área dos reflexos d_{220} e d_{113} para maghemita e hematita, respectivamente. Dois ajustes foram construídos com 13 padrões que continham quantidades conhecidas dos dois minerais (0 a 100%), uma para valores de área dos reflexos e outra para valores de altura deles. Estes valores foram obtidos pelo uso do programa Grams 8,0[®]. As equações provenientes do ajuste linear dos dados permitiram estimar a quantidade de cada mineral. Neste trabalho, utilizou-se a equação referente ao ajuste dos valores de altura dos reflexos d_{220} ($y = 4,992x - 8,78$ ($R^2 = 0,97$, $p < 0,01$)) e d_{113} ($y = -2,84x + 285,19$ ($R^2 = 0,97$, $p < 0,01$)). O padrão de maghemita foi obtido pelo aquecimento de

magnetita a 220°C por 3 horas, e o de hematita pelo aquecimento da maghemita a 700°C por 3 horas.

Para o refinamento, foram usados os seguintes cartões com seus respectivos códigos ICSD: # 87119 para maghemita e # 15840 para hematita. Estes cartões foram obtidos no site <http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites>. No programa, se usou o perfil pseudo-Voight, comprimento de onda para Cu e cinco ciclos. Com relação ao DMC, foi necessário se realizar a DRX para o padrão hexaboreto de lantânio e então refiná-lo para se obter os valores de U, V e W. Foi usada uma faixa de 10 a 110 °2θ, em intervalos de 0,01 °2θ por 1 segundo, radiação CuKα no mesmo equipamento usado para analisar as amostras.

Foram feitos ajustes lineares e exponenciais para as diversas curvas utilizando o comando *fit linear* e *fit exponential* no programa Origin Pro 8,0[®] (OriginLab). Os critérios para a escolha dos modelos foram valores de $p < 0,05$ e o maior coeficiente de determinação (R^2).

2.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Em um equipamento Shimadzu 55-550, também pertencente ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá, foram obtidas imagens das amostras sintéticas contendo maghemita e/ou hematita. Para tanto, 15 amostras foram selecionadas: 0,0 mol% Al (0, 5 e 720 minutos), 2,0 mol% Al (0, 5 e 720 minutos), 3,8 mol% Al (0, 10, 2160 minutos), 10,0 mol% Al (0, 360, 6480 minutos) e 12,0 mol% Al (0, 360, 6480 minutos), de forma que, para cada conteúdo de Al houvesse amostras com somente maghemita, uma mistura dos dois minerais e amostras com somente hematita.

As amostras foram dispersas na superfície adesiva do porta-amostra e então, metalizadas com ouro, sob vácuo, por duas vezes para garantir um melhor recobrimento. Depois disso, as amostras foram analisadas no microscópio. Foram utilizadas resoluções de 5000 e 10000 vezes e voltagem de 20 kV.

2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os diferentes graus de SI observados nas maghemitas através de resultados de EAA comparados àqueles obtidos por Batista et al. (2010) por meio de ICP-MS são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Substituição isomórfica de Fe por Al nas maghemitas observadas comparada aos valores encontrados por Batista et al. (2010)

Amostra	SI observada EEA	SI observada ICP-MS*
1	0,0	0,0
2	1,0	0,8
3	2,0	1,8
4	2,9	2,8
5	3,8	3,7
6	5,6	5,3
7	6,7	7,0
8	10,0	9,8
9	12,0	11,9
10	17,1	14,3

*Batista et al. (2010).

De modo geral, os graus de SI obtidos neste trabalho pela análise em EAA foram muito próximos aos encontrados por Batista et al. (2010) que utilizaram ICP-MS, porém um pouco maiores.

A ATD da maghemita (Figura 1) foi caracterizada pela presença de picos exotérmicos intensos entre 570 e 690°C. Esses picos indicam o ponto de transformação da maghemita em hematita (ZHAO et al., 2007), considerando que a fase hexagonal é mais estável que a cúbica (MAZO-ZULUAGA et al., 2003).

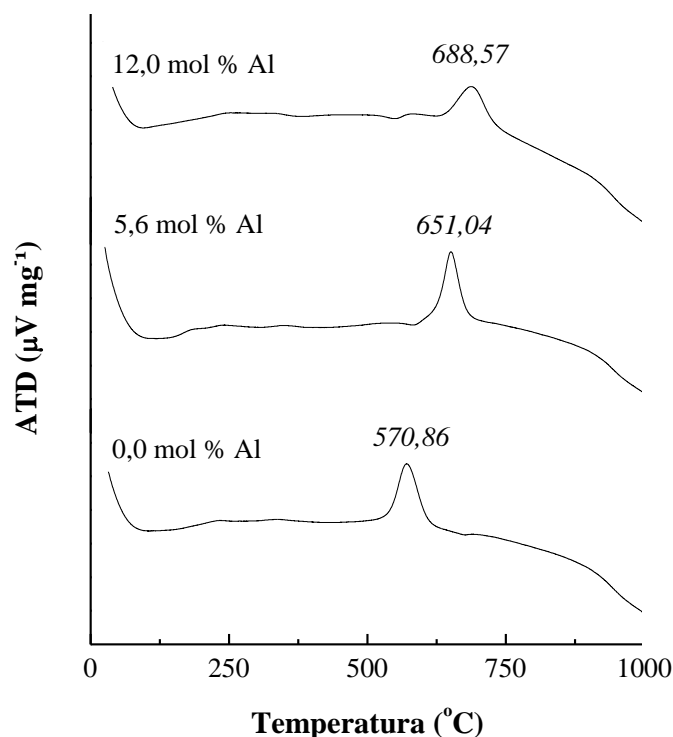


Figura 1. Análise Térmica Diferencial (ATD) para algumas Al-maghemitas selecionadas.

Sidhu (1988) encontrou uma faixa de temperatura de transformação semelhante (540 a 650°C). A diferença nos valores de temperatura se deveu aos diferentes graus de SI, isto é, a temperatura na qual a transformação maghemita-hematita ocorre, aumenta com o do conteúdo do substituinte, como Cr na estrutura da magnetita (MAGALHÃES, 2008) ou de Cu (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996; NASRAZADANI; RAMAN, 1993; Da COSTA et al., 1995; MAZO-ZULUAGA et al., 2003). Quanto maior o conteúdo de elementos substituintes, maior energia é necessária para ejetar ou redistribuí-los. Assim, esta energia adicional reduziria a taxa de transformação (SIDHU et al., 1980).

Nos resultados de ATD, também foram observados picos endotérmicos por volta de 100°C. David e Welch (1956) afirmaram que maghemitas sintéticas apresentam uma pequena quantidade de água porque há prótons substituindo os íons de Fe na estrutura do mineral o que leva a formação de OH⁻. Dessa forma, os picos endotérmicos representariam o ponto no qual esta água é perdida.

Assim, com o aumento do grau de SI de Fe por Al na estrutura da maghemita, a temperatura de transformação também aumenta (Figura 2). De acordo com a equação da Figura 2, a temperatura máxima de transformação de maghemita em hematita foi de 692,53°C, para maghemitas contendo 14,53 mol% Al.

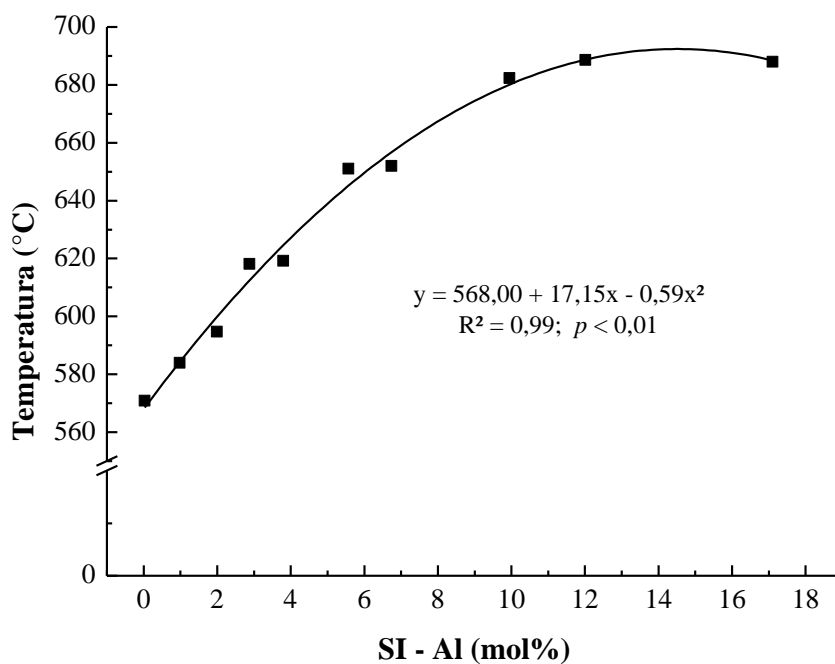


Figura 2. Temperaturas críticas de transformação de maghemitas em hematitas em diferentes graus de substituição isomórfica (SI).

Com os diferentes tempos de aquecimento, foi observado decréscimo nos reflexos da maghemita e aparecimento dos picos da hematita (Figuras 3A e 3B).

A maioria das amostras estudadas era composta pelos dois minerais, maghemita e hematita (Figura 3B), com a proporção de deles variando com a SI e a exposição ao aquecimento. Após tempo adequado no forno mufla, as maghemitas se transformaram em hematita (Figura 3C). Os valores de R_{wp} ficaram entre 8 e 13% e foram semelhantes aos encontrados por Sileo et al. (2007) de 8,41 a 12,86% para hematitas sintéticas substituídas com Cr.

A cinética de transformação das Al-maghemitas em Al-hematitas a 500°C pode ser observada na Figura 4.

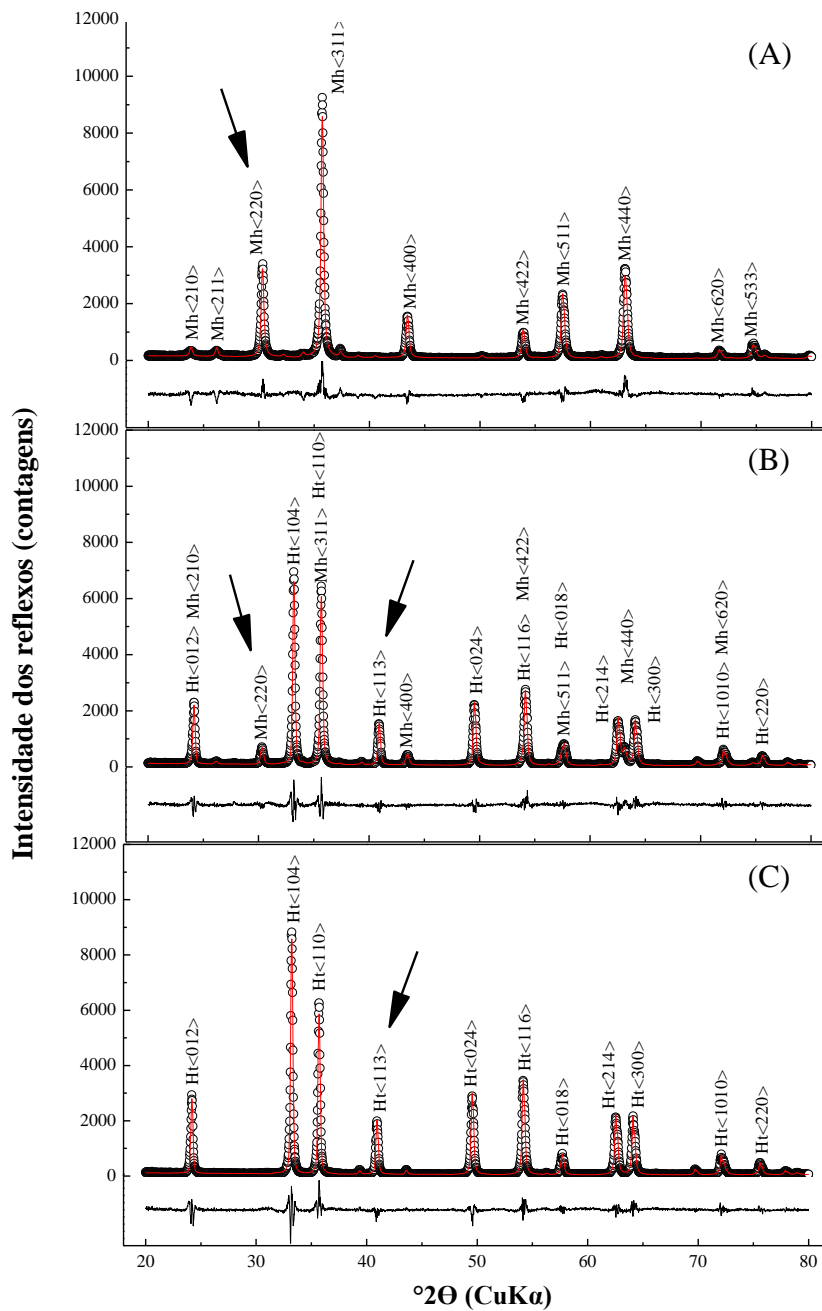


Figura 3. Reflexos de DRX para maghemitas contendo 5,6 mol% Al e aquecidas a 500°C por 0 minutos (A), 192 minutos (B) e 2160 minutos (C).

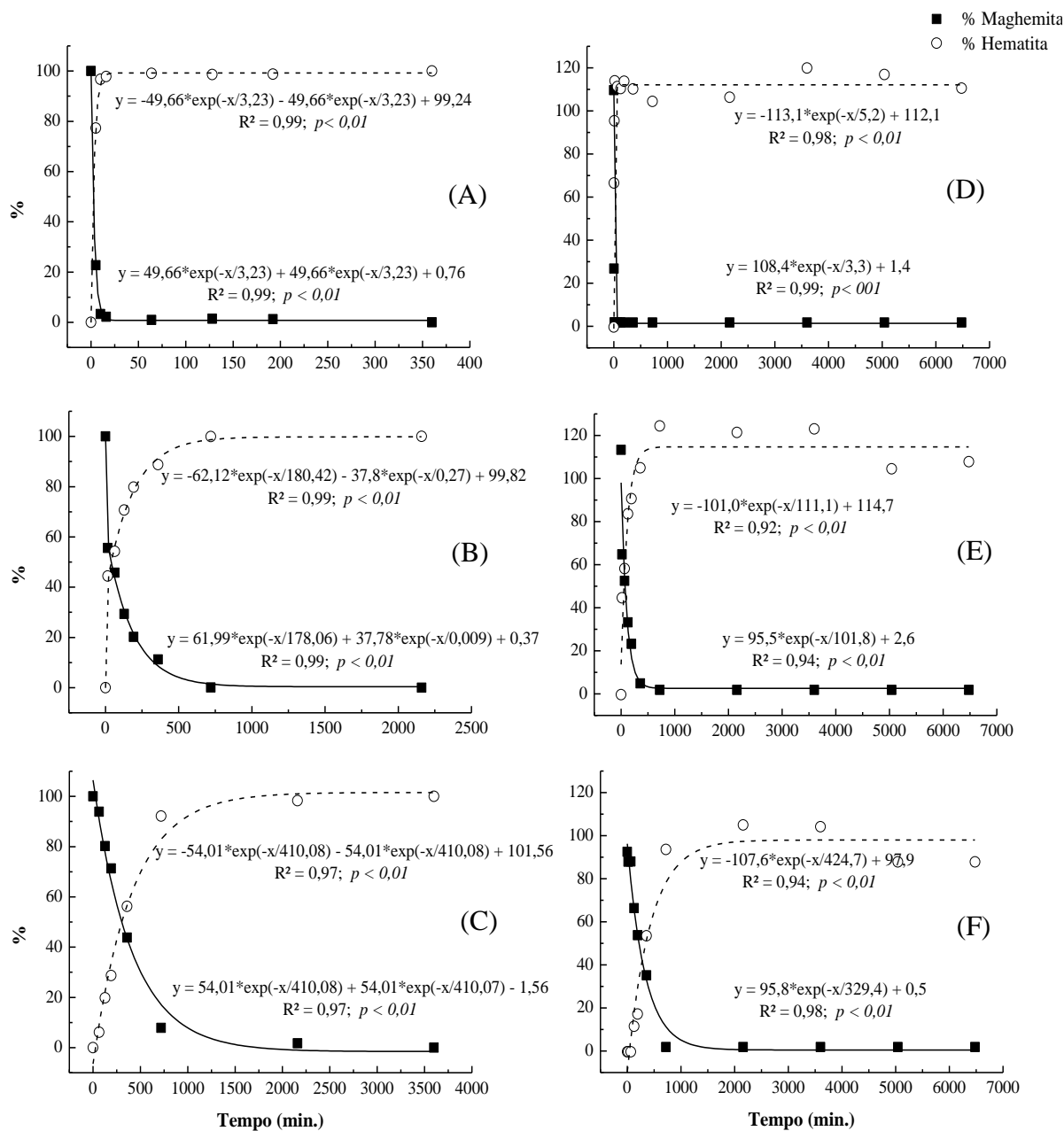


Figura 4. Cinética de transformação das Al-maghemitas sintéticas com 0,0, 5,6 e 12,0 mol% Al pelo método de Rietveld (A, B e C) e de Sidhu (D, E e F).

Independentemente do modelo utilizado (Rietveld ou Sidhu), a taxa de transformação de maghemita em hematita diminui com o passar do tempo e essa taxa foi mais rápida nos períodos iniciais. Os modelos exponenciais usados foram significativos ($p < 0,01$). A modelagem realizada pelo método de Rietveld apresentou melhores ajustes, vistos os melhores coeficientes de determinação (R^2). No entanto, para o método de Sidhu (Figuras 4D, 4E e 4F), a quantidade dos minerais era, alguma vezes, superior a 100% ou menor que 0%.

Em ambos os métodos de quantificação (Rietveld ou Sidhu), quanto maior a SI, mais lenta a reação, sendo necessário cerca de 7,7, 332,8 e 916,4 minutos para o método de Rietveld e 8,5, 156,5 e 1109,1 minutos no método de Sidhu para atingir 90% da reação em maghemitas contendo 0,0, 5,6 e 12,0 mol% Al. A alteração completa da maghemita pura (0,0 mol% Al) ocorreu por volta de 11,6 minutos e 49 minutos, para a quantificação pelo método de Rietveld e Sidhu, respectivamente, mas para as demais maghemitas substituídas foi necessário maior tempo de aquecimento.

De modo geral, os valores de DMC para o reflexo d_{220} (maghemita) decresceram em uma relação linear com o tempo de aquecimento, enquanto o DMC para o reflexo d_{113} (hematita) aumentou de forma exponencial (Figura 5). Sidhu (1988) usou os valores de largura a meia-altura dos reflexos da maghemita (d_{220}) e da hematita (d_{113}) para determinar o tamanho dos cristais. Ele observou que os cristais de hematita cresceram no começo da transformação enquanto o tamanho dos cristais de maghemita não foi muito afetado. Este fato também foi constatado neste trabalho.

A Tabela 2 apresenta os valores de DMC e dos parâmetros de cela unitária das maghemitas e hematitas com a variação da SI. Pode ser verificado que, para os reflexos d_{220} e d_{113} , o DMC diminui com o aumento do grau de SI.

Tabela 2. Valores médios do diâmetro médio do cristalito (DMC) e dos parâmetros de cela unitária para Al-maghemitas e Al-hematitas

SI (mol% Al)	Maghemita		Hematita		
	a=b=c (nm)	DMC- d_{220} (nm)	a=b (nm)	c (nm)	DMC- d_{113} (nm)
0,0	0,83527	51,64	0,50341	1,37467	62,83
5,6	0,83231	38,94	0,50262	1,37210	54,23
12,0	0,83134	30,25	0,50264	1,37196	55,81

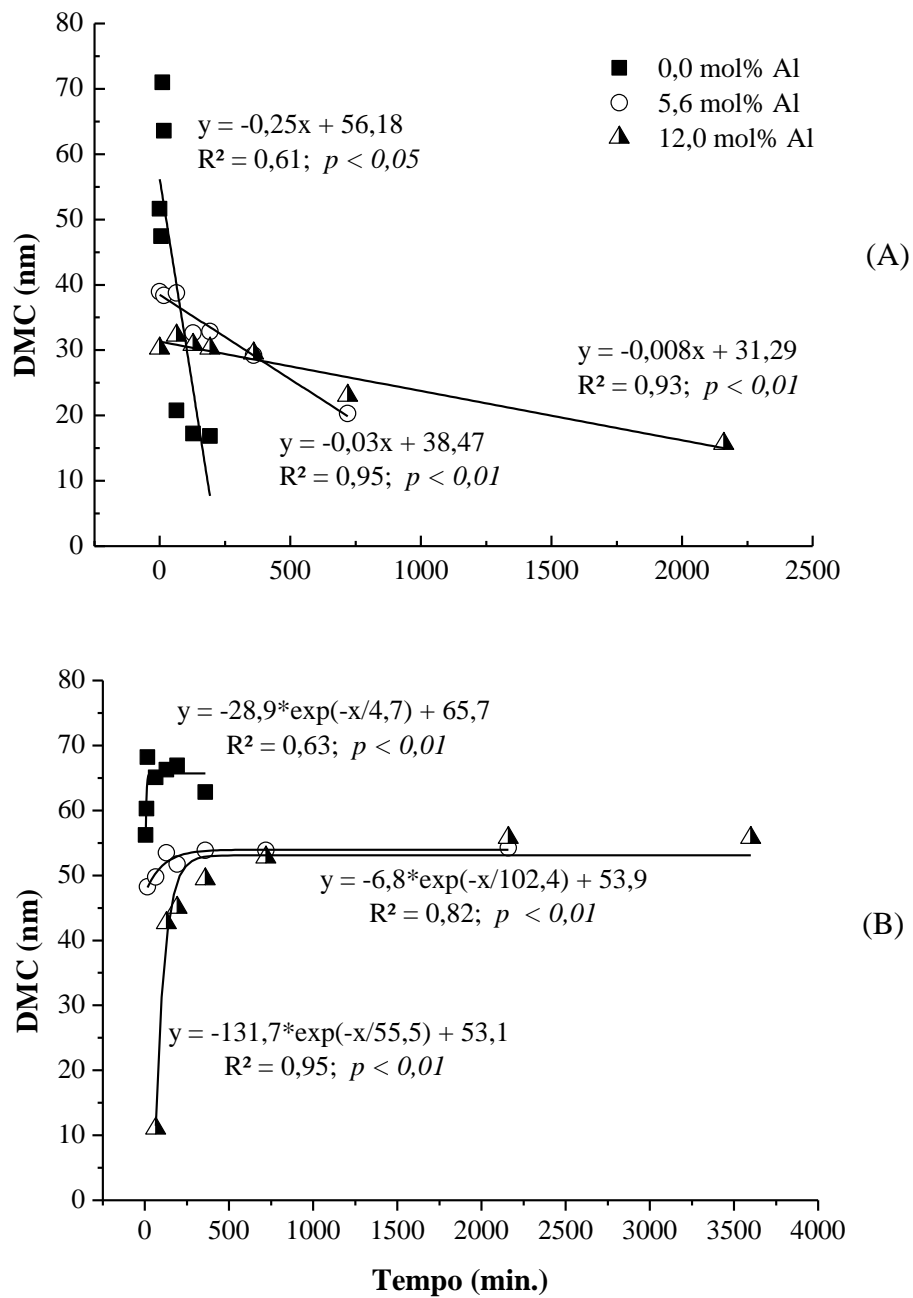


Figura 5. Valores de diâmetro médio do cristalito (DMC) referentes aos reflexos d_{220} (maghemita) (A) e d_{113} (hematita) (B) para Al-maghemitas submetidas a diferentes tempos de aquecimento.

Sidhu (1988) encontrou variações no tamanho dos cristais, para Al-maghemitas sintéticas, de 18 a 55 nm, e para as Al-hematitas, de 21 a 45 nm. Neste trabalho, para as maghemitas, verificou-se variações de 16,8 a 51,6 nm (0,0 mol% Al), de 20,3 a 38,9 nm (5,6 mol% Al) e de 15,6 a 32,2 nm (12,0 mol% Al). Para as hematitas, a faixa foi de 56,2 a 62,8 nm (0,0 mol% Al), de 48,2 a 54,2 nm (5,6 mol% Al) e de 11 a 55,8 nm (12,0 mol% Al). Pereira (2009) encontrou valores para DMC de 34 e 64 nm para duas hematitas romboédricas naturais com provável presença de Al (as amostras também continham caulinita e gibbsita com conteúdo residual de Al). Batista et al. (2008) ao estudarem maghemitas substituídas com Zn, observaram uma relação linear entre o DMC e a SI. Em sua pesquisa, os valores de DMC diminuíram com o aumento da substituição. Em trabalho semelhante, Batista et al. (2010) verificaram o mesmo comportamento para maghemitas substituídas com Al. Schwertmann e Fechter (1984) observaram que maghemitas de solos altamente intemperizados com elevados graus de substituição de Fe por Al tiveram dimensões da cela unitária significativamente menores do que as maghemitas puras já que o Al^{3+} tem raio iônico menor do que o Fe^{3+} .

Os parâmetros de cela unitária, para ambos os minerais, decresceram com o aumento da SI (Tabela 2). Considerando que o Al^{3+} tem raio iônico menor do que o Fe^{3+} , como dito anteriormente, a SI leva a uma redução nos parâmetros de cela unitária. Pereira (2009) encontrou valores de 0,504 nm ($a=b$) e 1,375 nm (c), 0,504 nm ($a=b$) e 1,377 nm (c), respectivamente, para os parâmetros de Al-hematitas naturais do itabirito (Quadrilátero Ferrífero - Minas Gerais) que são semelhantes aos valores encontrados neste trabalho para amostras sintéticas (Tabela 2). Em goethitas substituídas com Al, por exemplo, a relação linear mais forte entre as dimensões individuais da cela unitária e os graus de substituição apareceu na dimensão c . Para os sistemas hematita/corundum e boehmita/lepidocrocita o mesmo é verdade para a dimensão a (KIRWAN et al., 2009). No entanto, no presente estudo, variações na dimensão c da hematita foram mais pronunciadas do que nas dimensões a e b . Sileo et al. (2007) observaram para hematitas sintéticas substituídas com Cr que o parâmetro a variou de forma não-ordenada e os valores de c aumentaram. Era esperado que os parâmetros a e c diminuíssem devido ao menor tamanho dos íons de Cr^{3+} . Porém, análises térmicas mostraram aumento no conteúdo de OH^- , assim, o incremento na dimensão c seria atribuída à presença de falhas empilhadas crescentes.

Nas micrografias obtidas por MEV, foi observado decréscimo no tamanho médio dos cristais de maghemita com o aumento da substituição de Al (Figuras 6A e

6B). Para os cristais de hematita, o mesmo comportamento foi observado, mas foi menos pronunciado (Figuras 6C e 6D). Os maiores cristais em todos os graus de SI e para os dois minerais tinham forma octaedral. Embora magnetitas naturais e sintéticas sejam mais comumente encontradas como cristais octaedrais, magnetitas e maghemitas formadas de outros óxidos de Fe quase sempre adotam o hábito de seu precursor (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996). Tanto para amostras com ambos os minerais quanto para aquelas com somente hematita, o mesmo formato foi observado para maghemitas com ou sem substituição por Al.

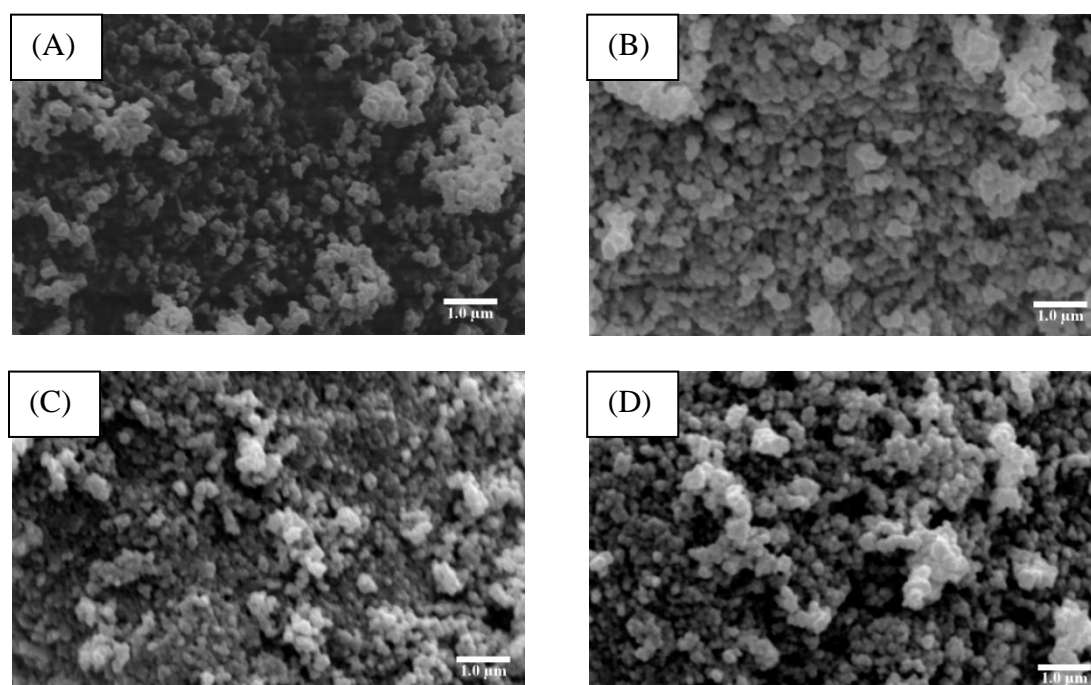


Figura 6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para maghemitas e hematitas com e sem substituição isomórfica de Al (SI). A) maghemita sem SI e sem aquecimento; B) hematita originada de maghemita sem SI aquecida a 500°C durante 720 min.; C) Al-maghemita com 10,0 mol% SI e não aquecida; D) Al-hematita originada de Al-maghemita com 10,0 mol% SI e aquecida a 500°C por 6480 min.

2.6 CONCLUSÕES

As duas únicas fases encontradas em todas as amostras foram identificadas como maghemita e hematita.

Com o aumento da SI, o tempo e a temperatura necessários para a transformação de maghemita em hematita também aumentou até 692,53°C.

Os dados da cinética de transformação ajustados pelo modelo de Rietveld foram melhores do que aqueles ajustados pelo modelo proposto por Sidhu.

Os parâmetros da cela unitária a , b , c e os valores de DMC da maghemita decresceram com a SI. Por outro lado, para a hematita, somente a dimensão c e o DMC diminuíram com o aumento da SI.

Com o aumento do tempo de aquecimento de 0 até 6480 minutos, os valores de DMC da maghemita diminuíram independentemente da SI; porém, o efeito foi menos pronunciado quanto maior a substituição.

Para a hematita, os valores de DMC aumentaram com o tempo até que se estabilizaram no tempo de cerca de 128 minutos (0,0 mol% Al), 360 minutos (5,6 mol% Al) e 2160 minutos (12,0 mol% Al); este tempo é menor quanto menor a SI.

2.7 REFERÊNCIAS

- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Óxidos de ferro e de alumínio e a mineralogia da fração argila desferrificada de Latossolos ácidos. **Scientia Agricola**, v.52, p.416-421, 1995.
- BATISTA, M.A.; COSTA, A.C.S. DA; SOUZA JUNIOR, I.G.; BIGHAM, J.M. Cristalchemical characterization of synthetic Zn-substituted maghemites ($\gamma\text{-Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p. 561-568, 2008.
- BATISTA, M.A.; COSTA, A.C.S. DA; BIGHAM, J.M.; DE SANTANA, H.; ZAIA, D.A.M.; SOUZA JUNIOR, I. G. Mineralogical, chemical, and physical characterization of synthetic Al-substituted maghemites. **Clays and Clay Minerals**, v.58, p.451-461, 2010.
- BATISTA, M.A.; COSTA, A.C.S. da; BIGHAM, J.M.; SOUZA JUNIOR, I.G.; JONES, F.S. Acid dissolution kinetics of synthetic Al-substituted maghemites ($\gamma\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$). **Soil Science Society of America Journal**, v.75, p.1-7, 2011.
- BIGHAM, J.M.; CIOLKOSZ, E.J. **Soil Color**. Madison: Soil Science Society of America, 1993.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J.M.; SANTOS, C.O.P. DBWSTools. **Journal of Applied Crystallography**, v.33, 2000.
- COSTA, A.C.S. da; 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 Clay Minerals**, v.47, p.466-473, 1999.
- CORNEL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, properties, reactions, occurrence and uses**. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1996.
- DA COSTA, G.M. **Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction studies of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and aluminum-substituted maghemites [$\gamma(\text{Fe}_{1-y}\text{Al}_y)_2\text{O}_3$] with $0.0 \leq y \leq 0.66$** . Universidade de Gent (Tese de Doutorado), Belgium, 1995.
- DAVID, I.; WELCH, A.J.E. The oxidation of magnetite and related spinels. **Transactions of the Faraday Society**, v.52, p.1642-1650, 1956.
- DOS SANTOS, P.; SOUZA JUNIOR, I.G.; Da COSTA, A.C.S. Susceptibilidade magnética de óxidos de ferro sintéticos em diferentes ambientes químicos. In: VII EPCC - Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar, 2011, Ed. Cesumar, **Anais eletrônico...** Maringá: Cesumar.
- FASISKA, E.J. Structural aspects of the oxides and oxidehydrates of iron. **Corrosion Science**, v.7, p.833-839, 1967.
- GASSER, U.G.; JEANROY, E.; MUSTIN, C.; BARRES, O.; NÜESCH, R.; BERTHELIN, J.; HERBILLON, A.J. Properties of synthetic goethites with Co for Fe substitution. **Clay Minerals**, v.31, p.465-476, 1996.

GLASAUER, S.J.F.; SCHWERTMANN, U. Properties of goethites prepared under acidic and basic conditions in the presence of silicate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.216, p.106–115, 1999.

GOULART, A.T. **Propriedades estruturais e magnéticas de óxidos de ferro em solos magnéticos oriundos de basalto e tufito**. Universidade Federal de Minas Gerais (Tese de Doutorado), 1994.

KIRWAN, L.J.; DEENEY, F.A.; CROKE, G.M.; HODNETT, K. Characterization of various Jamaican bauxite ores by quantitative Rietveld X-ray powder diffraction and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. **International Journal of Mineral Processing**, v.91, p.14–18, 2009.

MAGALHÃES, F. **Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos**. Universidade Federal de Minas Gerais (Tese de Doutorado), 2008.

MAZO-ZULUAGA, J.; BARRERO, C.A.; DÍAZ-TERÁN, J.; JEREZ, A. Thermally induced magnetite-haematite transformation. **Hyperfine Interactions**, v.148/149, p.153-161, 2003.

NASRAZADANI, S.; RAMAN, A. The application of infrared spectroscopy to the study of rust systems. **Corrosion Science**, v.34, p.1355-1365, 1993.

PEREIRA, M.C. **Preparação de novos catalisadores do tipo fenton heterogêneos à base de óxidos de ferro formados em litologia de itabirito**. Universidade Federal de Minas Gerais (Tese de Doutorado), 2009.

PULLIN, M.J. CABANIS, S.E. The effects of pH, ionic strength, and iron–fulvic acid interactions on the kinetics of nonphotochemical iron transformations: Iron(II) oxidation and iron(III) colloid formation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.67, p.4067–4077, 2003.

RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, n.2, p.65-71, 1969.

RUAN, H.D. GILKES, R.J. Dehydroxylation of aluminous goethite: unit cell dimensions, crystal size and surface area. **Clays and Clay Minerals**, v.43, p.196-211, 1995.

SAHOO, S.K.; AGARWAL, K.; SINGH, A.K.; POLKE, B.G.; RAHA, K.C. Characterization of γ - and α -Fe₂O₃ nano powders synthesized by emulsion precipitation-calcination route and rheological behavior of α -Fe₂O₃. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, v.2, p.118-126, 2010.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R.M. **Iron oxides in the laboratory** - Preparation and characterization. Weinheim: Verlagsgesellschaft, 1991.

SCHWERTMANN U.; FECHTER H. The influence of aluminum on iron oxides. XI. Aluminum-substituted maghemite in soils and its formation. **Soil Science Society of America Journal**, v.48, p.1462-1463, 1984.

SCHWERTMANN, U.; FRIEDL, J.; STANJEK, H. From Fe(III) ions to ferrihydrite and then to hematite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.209, p.215–223, 1999.

SIDHU, P. S. Transformation of trace element-substituted maghemite to hematite. **Clays and Clay Minerals**, v.36, p.31-38, 1988.

SIDHU, P.S.; GILKES, R.J.; POSNER, A.M. The behavior of Co, Ni, Zn, Cu, Mn and Cr in magnetite during alteration to maghemite and hematite. **Soil Science Society of America Journal**, v.44, p.135-138, 1980.

SILEO, E.E.; DAROCA, D.P.; BARRERO, C.A.; LARRALDE, A.L.; GIBERTI, M.S.; SARAGOVI, C. Influence of the genesis on the structural and hyperfine properties of Cr-substituted hematites. **Chemical Geology**, v.238, p.84–93, 2007.

SILVA, A.R.; SOUZA JUNIOR, I.G.; COSTA, A.C.S. DA. Susceptibilidade magnética do horizonte B de solos do Estado do Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34, p.329-338, 2010.

TREMOCOLDI, W.A. Mineralogia dos silicatos e dos óxidos de ferro na fração argila de solos desenvolvidos de rochas básicas no estado de São Paulo. **Revista Biociência**, v.9, p.15-22, 2003.

YOUNG, R.A. DBWS-9411 – An upgrade of the DBWS Programs for Rietveld Refinement with PC and mainframe computers. **Journal of Applied Crystallography**, v.28, p.336-337, 1995.

ZHAO B.; WANG Y.; GUO, H.; WANG J.; HE Y.; JIAO Z.; WU M. Iron oxide(III) nanoparticles fabricated by electron beam irradiation method. **Materials Science Poland**, v. 25, p.1143-1148, 2007.

ZIELASKO, K. **Obtenção e caracterização do sistema $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$** . Universidade Estadual de Ponta Grossa (Dissertação de Mestrado), 2007.

CAPÍTULO 3

Cor, susceptibilidade magnética e Fe e Al extraídos por Mehlich-1 de Al-maghemitas sintéticas termicamente transformadas em Al-hematitas

3.1 RESUMO

Os óxidos de Fe são os principais agentes pigmentantes e de magnetização nos solos das regiões tropicais úmidas, onde o intemperismo é mais intenso e é comum a presença de Al. O objetivo do presente trabalho foi avaliar as mudanças na cor, na susceptibilidade magnética com base em massa (χ_{BF}) e nos teores de Fe e Al extraídos por Mehlich-1 no processo de transformação térmica de Al-maghemitas sintéticas em hematitas. A cor das amostras submetidas a diferentes tempos de aquecimento foi analisada pelo sistema de Munsell em um colorímetro. Para os valores de χ_{BF} utilizou-se as leituras em baixa frequência. Os resultados mostraram que o teor de Fe disponível em Mehlich-1 diminuiu com o aumento da substituição isomórfica (SI), enquanto que o conteúdo de Al aumentou. Todas as amostras apresentaram matiz YR. As cores apresentaram matiz YR que diminuiu com o aumento do tempo de aquecimento, isto é, passaram de marrom para vermelho. De modo geral, o aumento da SI ocasionou aumento no matiz da maghemita e da hematita, além do amarelecimento da hematita. A susceptibilidade magnética em baixa frequência (χ_{BF}) das amostras diminuiu, indicando a passagem de uma fase ferrimagnética (maghemita) para outra antiferromagnética (hematita). Com o aumento da SI, os valores de χ_{BF} para maghemita diminuíram. A frequência-dependente da susceptibilidade (χ_{FD}) não apresentou comportamento ordenado.

Palavras-chave: Matiz. Baixa-frequência. Substituição isomórfica. Óxidos de Fe.

3.2 ABSTRACT

Iron oxides are the main pigment and magnetization agents in soils from tropical humid regions, where weathering is more intense and Al presence is common. The objective of the present work was to analyze changes in color, magnetic susceptibility (χ_{LF}) and in available Fe and Al contents in Mehlich-1 in the process of thermal transformation of synthetic Al-maghemites into Al-hematites. Color of samples submitted to different heating times was analyzed by Munsell system in a colorimeter. Mass-specific magnetic susceptibility was measured in low-frequency (χ_{LF}). Results showed that available Fe content in Mehlich-1 to hematites decreased with IS, whereas Al content increased. All analyzed samples presented Hue YR. Hue proportion decreased with increasing heating time, and color passed from brown to red. In a general way, the increasing SI led to increasing hue values from maghemite and hematite, and then, this last one became yellower. Samples χ_{LF} values decreased, indicating the transformation of a ferrimagnetic (maghemite) to an antiferromagnetic phase (hematite). With increasing IS, maghemite χ_{LF} values decreased. Frequency-dependent mass-specific magnetic susceptibility (χ_{FD}) did not show an ordinate behavior.

Keywords: Hue. Low-frequency. Isomorphic substitution. Iron oxides.

3.3 INTRODUÇÃO

Os óxidos de Fe constituem grande parte dos minerais que compõem os solos brasileiros. De modo geral, solos tropicais possuem alta concentração desses óxidos magnéticos e não magnéticos (RESENDE et al., 1988). Solos com significativa susceptibilidade magnética são ditos de elevado potencial agrícola e ocupam cerca de 5% do território nacional e 50% do estado do Paraná (SOUZA JUNIOR et al., 2010).

Os minerais ferrimagnéticos mais importantes que ocorrem nos solos e sedimentos são a magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (MULLINS, 1977; JONG et al., 2000; GRIMLEY et al., 2004).

A maghemita é um óxido de ferro secundário que possui uma estrutura cristalina muito parecida com a magnetita, mas é um polimorfo da hematita. É facilmente identificada na fração argila dos solos, com um imã de mão (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989). Partículas maiores que 10 nm de tamanho são organizadas de forma magnética em temperatura ambiente, enquanto partículas menores são superparamagnéticas (COEY; KHALAFALLA, 1972; DEARING, 1994).

Segundo Cornell e Schwertmann (1996), a hematita é paramagnética acima de 956 K (683° C). Em temperatura ambiente é fracamente ferromagnética e a 260 K (-13° C), passa por uma fase de transição para um estado antiferromagnético. Os autores ainda afirmam que o comportamento magnético da hematita depende da cristalinidade, tamanho da partícula e da extensão da substituição isomórfica. Entre os cátions que tem esse efeito estão o Al, Ga, Cr, In, Mn, Sn e Ti (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

Outro indicador seguro da presença de óxidos de Fe é a cor do solo (RESENDE, 1976; SCHWERTMANN, 1993; BIGHAM; CIOLKOSZ, 1993). No Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2006) a cor é um atributo importante e é utilizada como característica diferenciadora no segundo nível categórico. As medidas de cor do solo podem ser feitas pelo uso de várias escalas diferentes, mais comumente é utilizada a escala de Munsell que apresenta três variáveis: matiz, valor e croma. O matiz é a cor do espectro analisado indicado por letras maiúsculas (p.e. Y – yellow, R – red, etc), o valor é especificado em escala numérica de 0 (preto absoluto) a 10 (branco absoluto), já a croma é especificada por uma escala que vai de 0 a 20, sendo uma proporção de tons de cinza (valor) e do matiz (ROSSEL et al., 2006).

Os principais agentes pigmentantes são a matéria orgânica (cores escuras) e os óxidos de Fe que conferem cor vermelha (α -Fe₂O₃), amarela (α -FeOOH), marrom (γ -Fe₂O₃), preta (Fe₃O₄) (COSTA; BIGHAM, 2009). Mais especificamente: a cor para hematita é de 5R-2,5YR; para maghemita 2,5YR-5YR; para goethita, 2,5Y-7,5YR. No caso dos óxidos de Fe, a cor pode variar devido ao tamanho e forma de partícula, composição química, tipo e grau de SI (COSTA; BIGHAM, 2009).

Os solos desenvolvidos de rochas máficas em clima tropical tendem a ser mais vermelhos (ricos em hematita) (RESENDE et al., 2007). A maghemita é um óxido de ferro comum em solos desenvolvidos de rochas magmáticas efusivas básicas e tendem a compor até 50% dos óxidos de ferro do solo desenvolvidos desta rocha (COSTA et al., 1999). A maghemita pode transformar-se em hematita por meio do aquecimento a temperaturas iguais ou superiores a 500°C (BIGHAM et al., 2002).

Alterações na cor dos óxidos de ferro devido a SI de Fe³⁺ por outros cátions metálicos têm sido observada por vários pesquisadores (BATISTA et al., 2010; SCHEINOST et al., 1999). A cor de maghemitas substituídas com Al observadas por Batista et al. (2010), variaram de 4,8YR a 7,1YR. Já Torrent e Barrón (2003) observaram que a cor de hematitas sintéticas e naturais substituídas com Al variou de 9,5P a 5,3YR. A presença de Mn na hematita leva ao aparecimento de cores escuras, próximas ao negro (CORNELL; SCWHERTMANN, 1996). O Al na estrutura cristalina dos óxidos de Fe, além de diminuir o tamanho dos cristais da hematita e goethita, por exemplo, tende a tornar os cristais mais claros, com o aumento no Valor do sistema de Munsell (BARRÓN; TORRENT, 1984; KOSMAS et al., 1986). A hematita vermelha pode ser convertida para roxa pelo aumento do tamanho, por exemplo, pelo aquecimento a mais de 800°C (VON STEINWEHR, 1969).

O Fe³⁺ e outros íons (Cu²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺ e PO₄²⁻) podem ser extraídos pela solução Mehlich-1. Trata-se de um extrator ácido que tem a capacidade de deslocar íons do complexo de troca que estão adsorvidos no solo para a solução por meio da adição de íons H⁺ (MUNIZ, 2008).

O objetivo do presente trabalho foi o de avaliar a influência da SI de Fe por Al na cinética de transformação térmica de Al-maghemitas em hematitas, por meio da suscetibilidade magnética com base em massa, da cor e do teor de Fe e Al extraídos por Mehlich-1.

3.4 MATERIAIS E MÉTODOS

3.4.1 Síntese de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

As maghemitas foram sintetizadas previamente por Batista et al. (2010) pelo método rápido de Schwertmann e Cornell (1991), com algumas modificações, conforme descrito no item 2.4.1 do capítulo 2 desta dissertação.

3.4.2 Transformação da maghemita para hematita

As maghemitas ($\gamma\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$) sintéticas com diferentes graus de SI de Fe por Al foram termicamente transformadas em Al-hematitas ($\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$), como descrito no item 2.4.3 do capítulo 2 desta dissertação.

3.4.3 Fe e Al extraídos por Mehlich-1

Aproximadamente 0,3800 g de hematita foram pesados em tubos tipo *falcon* de 15 mL previamente identificados. Nestes mesmos tubos foram adicionados 10 mL de solução extratora Mehlich-1 (H_2SO_4 0,0125 mol L⁻¹ + HCl 0,05 mol L⁻¹). Os tubos foram agitados por 10 minutos, a 180 rpm, em um agitador do tipo orbital (Tecnal, TE 1401), sendo centrifugados a 2200 rpm por 5 minutos. Os extratos foram armazenados em frascos de polipropileno e posteriormente determinados os teores de Fe e Al por meio da Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) em um equipamento GBC 932 AA.

3.4.4 Susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF})

Para determinação da susceptibilidade magnética por unidade de massa ($\chi_{\text{BF}} = 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$), amostras dos minerais sintetizadas foram pesadas, sendo que a massa aproximada foi de 150 mg ou 75 mg, dependendo da quantidade de amostra disponível.

Depois, foram separadas em recipientes plásticos e foram adicionados 10 cm³ de açúcar. A susceptibilidade magnética foi determinada utilizando-se um sistema Bartington MS2 (Bartington Instruments LTD, Oxford, England) acoplado a um sensor MS2B. Este sensor é sensível a pequenas variações nos valores de susceptibilidade, isto é, tem capacidade de identificar pequenas variações na quantidade de minerais ferrimagnéticos (DEARING, 1994). A susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) foi determinada em baixa frequência, utilizando os valores da massa da amostra (m) e da susceptibilidade magnética volumétrica (κ = adimensional) a partir da equação:

$$\chi_{BF} = (10 \kappa \text{ m}^{-1}) \quad 3.1$$

No mesmo equipamento foi determinada a susceptibilidade magnética em alta frequência (χ_{AF}) para se calcular a frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD}) que é uma medida qualitativa da presença de minerais de domínio magnético simples como as maghemitas pedogenéticas. Esta determinação se baseia no fato de que a presença de maghemita ocorre como cristais pequenos (<0,002mm), superparamagnéticos, em oposição aos cristais de magnetita que se concentram nas frações mais grosseiras (silte e areia) e possuem domínios magnéticos simples ou poucos domínios magnéticos. Esta determinação utiliza a relação entre os valores obtidos em baixa frequência (0,46 KHz – χ_{BF}) e alta frequência (4,6 KHz – χ_{AF}) que foram aplicados na seguinte equação (DEARING, 1994):

$$\chi_{FD} = 100 [(\chi_{BF} - \chi_{AF}) / \chi_{BF}] \quad 3.2$$

3.4.5 Determinação da cor

A cor foi determinada nas amostras secas utilizando-se um equipamento Konica Minolta CR-400, com capacidade de leitura em diferentes sistemas de cores dos quais foi utilizado o sistema Munsell (matiz, valor e croma). A quantidade disponível de amostra foi colocada sobre papel gloss posicionado sobre uma bancada forrada com cartolina preta para evitar interferências de luz. O tubo de projeção do cromatômetro foi colocado em contato com a amostra e procedeu-se as leituras.

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados de Fe e Al extraídos por Mehlich-1 de maghemitas e hematitas sintéticas com diferentes graus de SI são apresentados na Figura 7.

Bataglia e Raij (1989), ao estudarem teores de Fe extraídos por diferentes extratores, verificaram que a solução de Mehlich-1, por ser uma mistura de dois ácidos, extrai quantidades muito altas do elemento.

Os teores de Fe extraídos por Mehlich-1 nas amostras de maghemita aumentaram com o grau de SI até o valor de 6,7 mol% Al, sendo que após este valor crítico os teores extraídos de Fe diminuíram (Figura 7A). Os teores de Fe extraídos por Mehlich-1 para as amostras de hematita diminuíram linearmente com o grau de SI (Figura 7A). Em ambas as amostras (maghemita e hematita), nos maiores graus de SI, os teores de Fe foram muito superiores ao comportamento padrão observado para este conjunto de amostras sendo considerados “outliers”. Porém, este comportamento pode ser explicado, em parte, pelo fato do possível aumento da área superficial específica (ASE) das amostras com o aumento da SI, visto que o DMC diminuiu com o aumento da SI (Tabela 2). Wells et al. (2001) destacaram a importância da ASE na dissolução de óxidos de Fe, sendo a mesma observação possível de ser aplicada neste estudo.

Os teores de Al extraídos por Mehlich-1, tanto para maghemita quanto para hematita, aumentaram com o grau de SI (Figura 7B). Porém, os valores de Al extraídos por Mehlich-1 foram superiores na hematita, indicando uma possível ejeção de Al a estrutura cristalina. Este aumento sugere três explicações prováveis:

- i. O aumento da SI aumenta a ASE e diminui a cristalinidade do mineral, facilitando a dissolução de Fe e Al da estrutura cristalina;
- ii. O extrator Mehlich-1 extrai Al em quantidades superiores ao que está ligado fracamente à superfície dos óxidos; e
- iii. Com o aquecimento, o Al estrutural migra para a superfície mais externa do mineral sendo ejetado da estrutura.

Para este experimento, acredita-se que isso se deveu a uma interação dos três fatores supracitados, mas não sendo possível comprovar categoricamente a ejeção do Al da estrutura cristalina. A migração de elementos da estrutura cristalina para a borda dos minerais já foi observada por vários autores. Landers et al. (2000) observou migração de Ni em amostras naturais de goethita com o tratamento térmico.

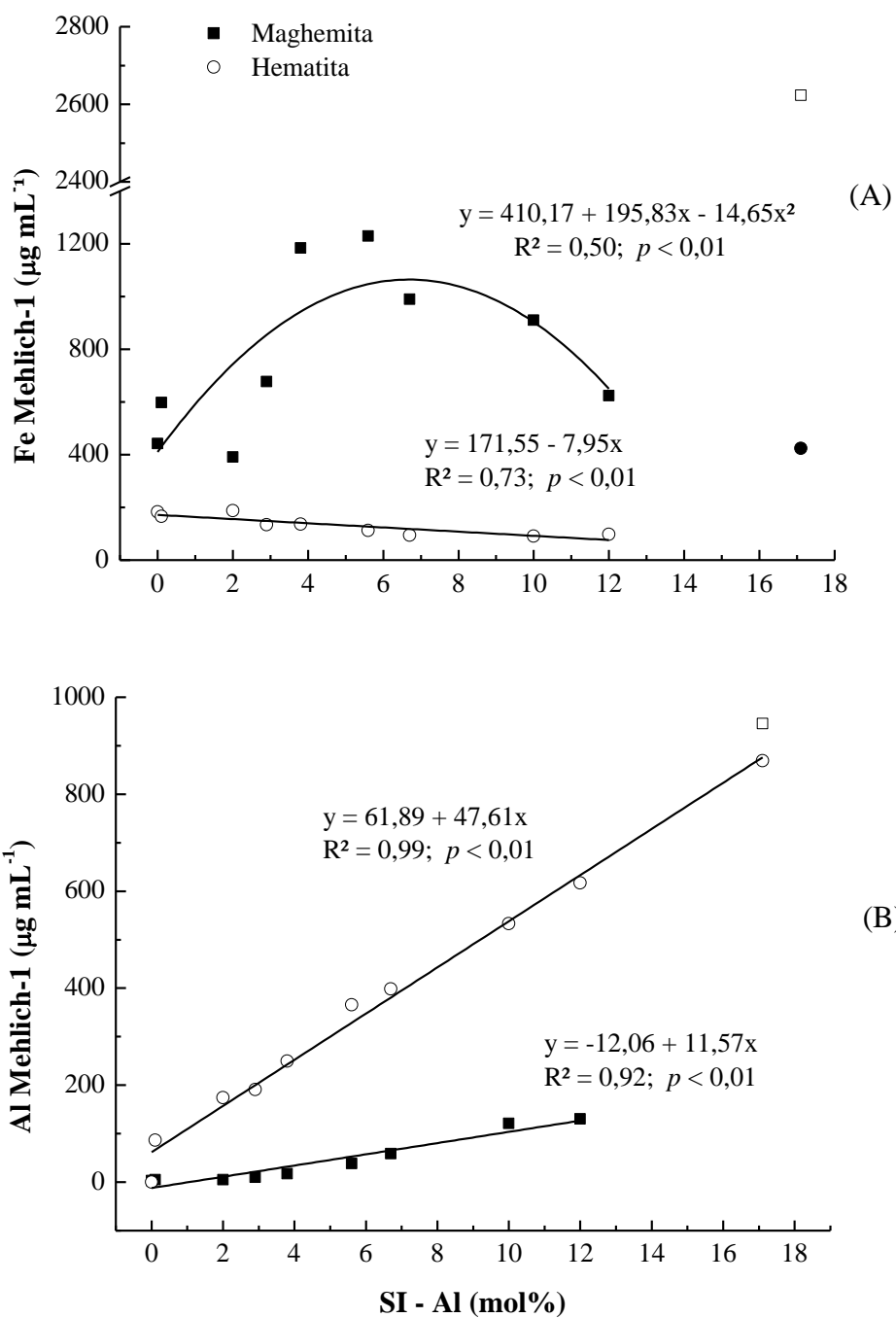


Figura 7. Teores de Fe (A) e Al (B) extraídos por Mehlich-1, para maghemitas e hematitas sintéticas com diferentes graus de SI de Fe por Al. (□ e ●) Outlier

Por outro lado, Sidhu et al. (1980) admitem que, durante a transformação térmica de Al-maghemita em hematita, a expulsão de elementos ocorre, principalmente, com íons divalentes que apresentam valência mais baixa e maior tamanho do que os íons de Fe^{3+} .

Diferenças no tamanho das partículas, na morfologia e na composição química podem causar variações em um mineral (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996). Na Figura 8 observa-se que, quando a quantidade de Al aumenta, o matiz tende a aumentar também. Para a maghemita o aumento do matiz com o aumento da SI foi melhor ajustado em um modelo linear, apesar do pequeno valor de coeficiente de determinação ($R^2 = 0,06$). Já para a hematita o comportamento também foi de aumento do matiz com o aumento da SI, porém este aumento foi maior inicialmente com posterior estabilização, conforme o modelo exponencial ajustado ($R^2 = 0,88$). Assim, a hematita demonstrou sofrer maiores alterações em sua cor nos menores valores de SI, tornando-se mais amarela. A estabilização da cor na hematita foi alcançada no matiz 2,76YR.

O efeito da substituição de Fe por Al na cor é muito difícil de quantificar porque o Al influencia tanto no tamanho da partícula, na cristalinidade dos minerais e na composição química, que por sua vez influencia a cor (BATISTA et al., 2010). O matiz para maghemita variou de 5,1YR a 7,1YR e para hematita, de 0,3YR a 2,9YR. Os valores de matiz observados para maghemita foram superiores aos preconizados por Bigham et al. (2002) - 2,5YR a 5YR - e os de hematita foram diferentes do matiz proposto por Cornell e Schwertmann (1996) - 5R a 2,5YR. No entanto, por meio da cor e dos difratogramas de raios-X, pode-se observar que os membros iniciais eram todos maghemitas e que os membros finais eram todos hematitas (Capítulo 2). Bhuiyan et al. (2006) verificaram que hematitas substituídas com Nd^{3+} adquiriram uma coloração vermelho-amarelada mais brilhante quando comparadas a fase pura.

O comportamento da croma e do valor não foi muito organizado quando se considera os diferentes graus de SI. Para Barrón e Torrent (1984) e Kosmas et al. (1986), o Al estrutural parece não influenciar significativamente o matiz e a croma das hematitas sintéticas aluminosas, embora os cristais se tornem mais claros (aumento do valor).

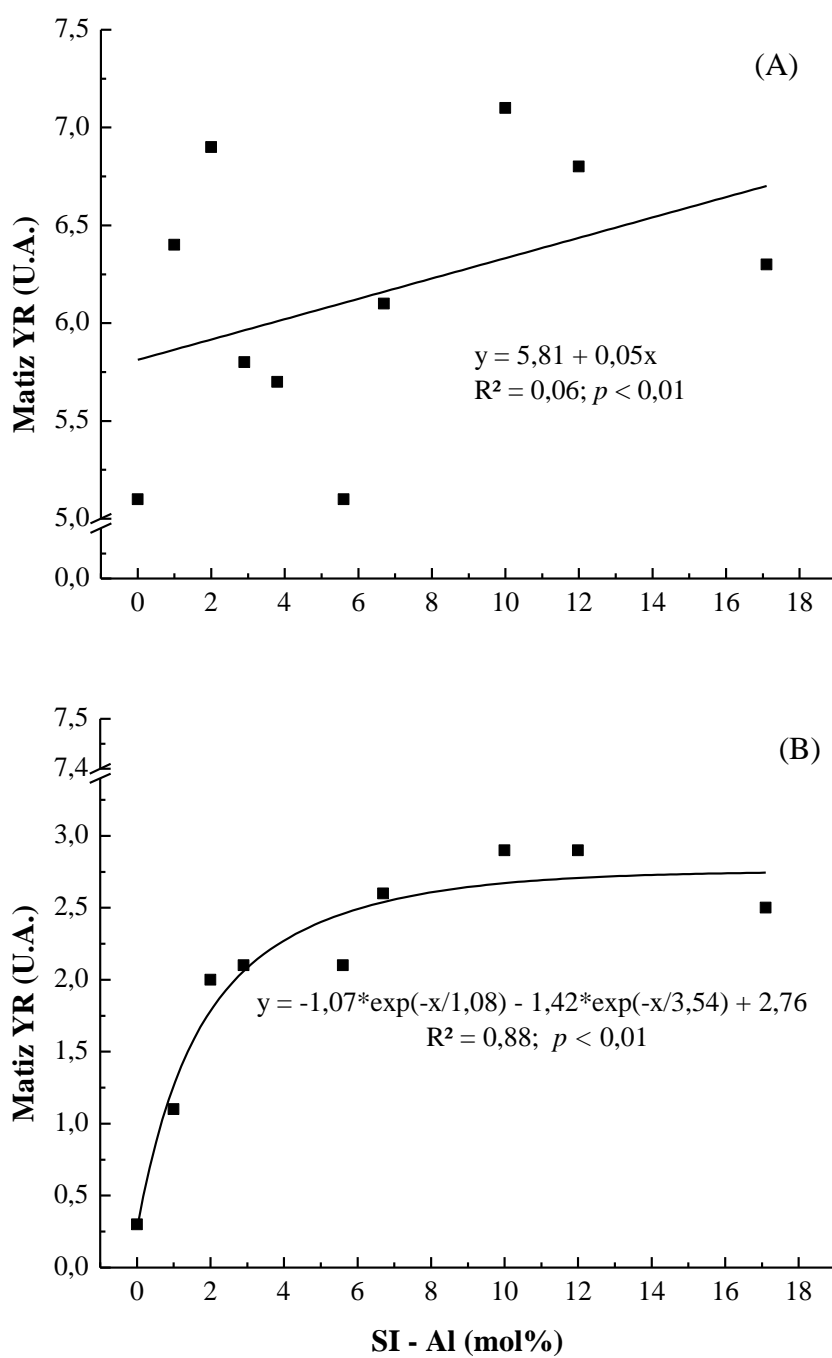


Figura 8. Proporção do matiz das amostras de maghemitas (A) e hematitas (B) sintéticas em função do grau da SI de Fe por Al. (U.A. = Unidade Arbitrária)

Para facilitar a visualização das alterações observadas na cor das amostras com o passar do tempo e nos diferentes graus de substituição isomórfica, foram utilizados, na Figura 9, apenas os dados da maghemita sem substituição isomórfica e a maghemita com a maior substituição isomórfica observada neste experimento. Os demais ajustes e suas respectivas equações podem ser observadas no Apêndice G.

O aumento do tempo de aquecimento levou a uma redução na proporção do matiz YR para todos os graus de substituição estudados (Figura 9 e Apêndice G), ou seja, está ficando mais vermelho. O matiz foi maior para os maiores conteúdos de Al.

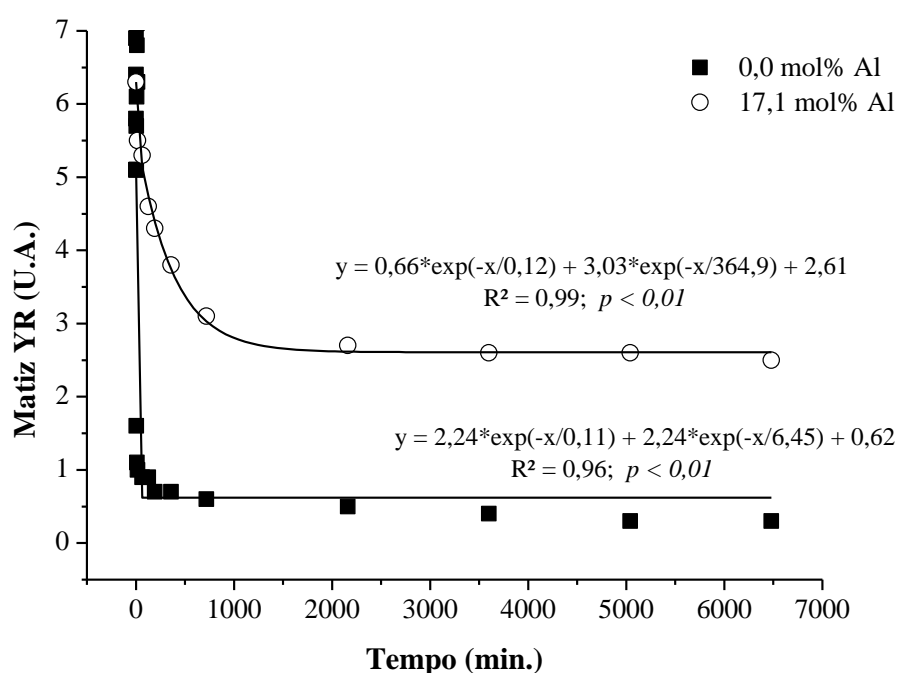


Figura 9. Proporção do matiz YR para Al-maghemitas sintéticas transformadas em Al-hematitas por meio do aquecimento a 500°C e com diferentes tempos de exposição.

Como já discutido previamente, esta alteração na cor com o passar do tempo de aquecimento se deveu a transformação da maghemita de cor amarronzada para a hematita de cor avermelhada. As demais amostras estudadas apresentaram valores intermediários entre a maghemita sem SI e a maghemita com 17,1 mol% Al.

As maghemitas puras alteraram sua cor de forma brusca enquanto as maghemitas substituídas com Al sofreram alteração mais lenta, sendo esta taxa de alteração da cor tão mais lenta quanto maior o grau de SI.

Para a alteração de 90% da cor das maghemitas sem SI e maghemitas com 17,1 mol% Al, foram necessários 10,38 e 768,30 minutos, respectivamente. Este aumento na resistência de alteração da cor com o aumento da SI e diferenças na cor inicial (maghemita) e final (hematita) seguem as mesmas explicações para as alterações das fases. Desta forma, fica evidente a necessidade de maiores temperaturas (Sidhu, 1988) ou maiores tempos de aquecimento para a transformação de maghemitas em hematitas quando substituídas.

As queimadas também podem, eventualmente, alterar a cor de um solo. O fogo é ainda amplamente utilizado para limpeza de áreas nos trópicos. A temperatura máxima ou a duração da exposição são os principais indicadores da severidade do fogo (WELLS et al., 1979). Incêndios de baixa severidade (curta exposição a <250°C) demonstram afetar temporariamente as propriedades biológicas e químicas do solo. Queimadas mais severas podem alterar características fundamentais como textura, mineralogia e capacidade de troca catiônica (SERTSU; SANCHEZ, 1978; ULERY; GRAHAM, 1993; ULERY et al., 1996; KETTERINGS et al., 2000).

Ketterings e Bigham (2000) ao estudar solos da Indonésia, observaram que a queima da superfície tende a reduzir o valor e croma, sendo que, acima de 600°C pode ocorrer um avermelhamento pronunciado que indicaria a conversão térmica de goethita (amarelo) a maghemita (marrom avermelhado) e/ou hematita (vermelho) (KETTERINGS et al., 2000; KÄMPF et al., 2000). Já para Lugassi et al. (2009), esse avermelhamento se dá a partir de 300°C, para solos israelenses (Loess). Dessa forma, fica evidente que a temperatura na qual ocorrem mudanças de cor está ligada a mineralogia predominante na região.

Em relação à χ_{BF} , Dearing (1994) preconizou valores entre 41.000 a 44.000 x 10⁻⁸ m³ kg⁻¹ para maghemita (ferrimagnética) e de 27 a 169 x 10⁻⁸ m³ kg⁻¹ para hematita (antiferromagnética). Nas maghemitas, a χ_{BF} variou de 44.000 (0,0 mol% Al) a 52.968 (2,9 mol% Al) x 10⁻⁸ m³ kg⁻¹; já para as hematitas, de 166,4 (2,0 mol% Al) a 1270,05 (17,1 mol% Al) x 10⁻⁸ m³ kg⁻¹. Ou seja, os valores observados neste trabalho são superiores aos observados por Dearing (1994). Isto já havido sido relatado por Batista et al. (2010), para amostras sintéticas de maghemitas.

A influência da SI na χ_{BF} das amostras iniciais de maghemita e finais de hematita pode ser observada na Figura 10.

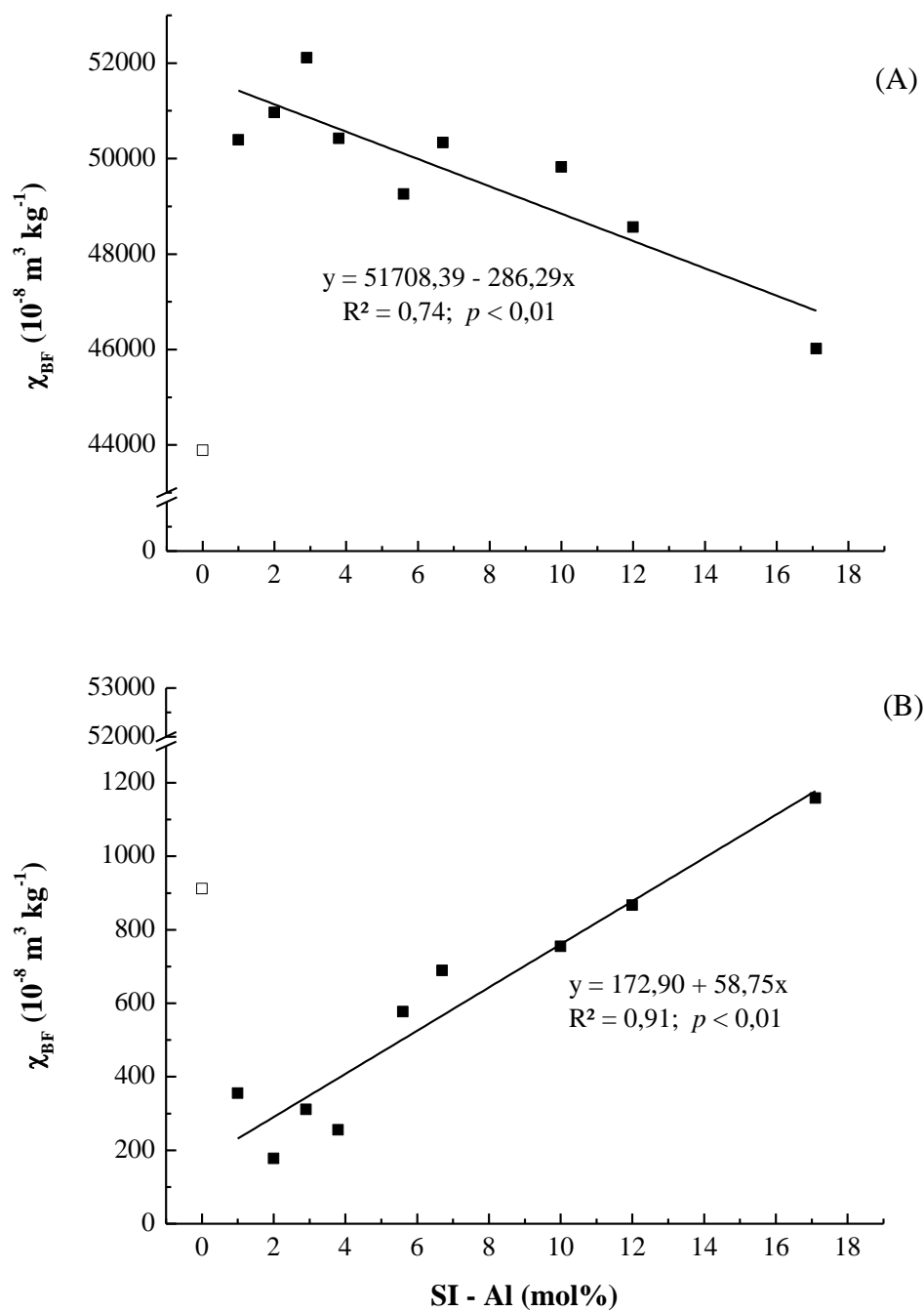


Figura 10. Valores de χ_{BF} para Al-maghemitas (A) e Al-hematitas (B) sintéticas com diferentes graus de substituição. (□) Outlier

Para a maghemita, com o aumento da SI, a χ_{BF} decresceu de forma linear (Figura 10A). O Al^{3+} é um íon paramagnético (CULLITY, 1972), e com a diminuição do teor de Fe no mineral, sua presença leva a um decréscimo linear nos valores de χ_{BF} , como observado por Batista et al. (2008) para maghemitas substituídas com Zn. Este fato pode se dever a realocação parcial das vacâncias dos espaços octaédrais para os tetraédrais (WOLSKA, 1990; TAKEI; CHIBA, 1966). Além disso, a substituição por Al em γ - $Fe_{2-x}Al_xO_3$ rompe a ordem da distribuição dos cátions e das vacâncias nos sítios octaédrais (GILLOT et al., 1982). Como resultado, uma ligeira redução na magnetização ocorre com o aumento do teor de Al (WOLSKA, 1990). Mas esta redução não é linear. A linearidade seria possível se alguns dos íons de Al^{3+} e vacâncias ocupassem sítios tetraédrais na estrutura do spinélio (GILLOT et al., 1982).

Por outro lado, as hematitas apresentaram comportamento oposto ao observado nas maghemitas (Figura 10B), ou seja, com o aumento da SI houve um aumento na χ_{BF} , o que contraria os resultados de Murad e Schwertmann (1986), nos quais a χ_{BF} diminuía com o aumento da substituição por Al. O aumento nos valores de χ_{BF} podem se dever a:

- i. Reflexos remanescentes da maghemita que mantém o magnetismo, embora o DRX mostre apenas a presença de hematita; e/ou
- ii. Presença de maghemitas substituídas não encontradas nos DRXs.

Se for considerado que os valores de χ_{BF} da Figura 10A fossem utilizadas para calcular a quantidade de maghemita nas amostras, certamente haveria menos de 2%, isto é, um valor dificilmente detectável nos DRX.

A Figura 11 apresenta os valores de χ_{BF} para amostras de Al-maghemitas sintéticas conforme variação do tempo de aquecimento.

Visto que com o passar do tempo, o comportamento magnético das amostras se estabilizou, foram utilizados apenas dois pontos extras após a estabilização para melhorar os ajustes da χ_{BF} em relação ao tempo de aquecimento das amostras. Por isso, os ajustes da Figura 11 apresentam limitados números de pontos nas amostras com menores graus de SI.

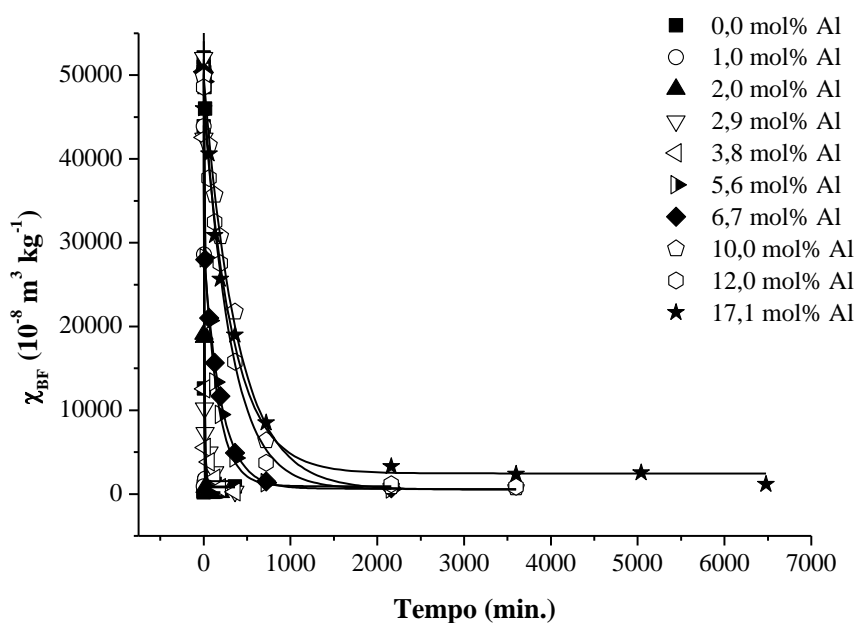


Figura 11. Valores de χ_{BF} para Al-maghemitas sintéticas submetidas a diferentes tempos de aquecimento a 500°C.

As equações referentes aos modelos ajustados na Figura 11 são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Equações matemáticas referentes aos modelos ajustados na Figura 11

mol % Al	Equação	R ²	p-valor
0,0	$y = 801,9 + 47088,8 \cdot \exp(-(x-(0,31))/3,6)$	0,99	0,01
1,0	$y = -473,5 + 54684,0 \cdot \exp(-(x-(-0,25))/5,8)$	0,91	0,05
2,0	$y = 211,5 + 52166,3 \cdot \exp(-(x-(0,3))/6,65)$	0,91	0,05
2,9	$y = 53832,6 \cdot \exp(-x/8,5) + 1548,8$	0,90	0,01
3,8	$y = 53145,6 \cdot \exp(-x/9,06) + 907,8$	0,90	0,01
5,6	$y = 927,4 + 30419,9 \cdot \exp(-(x-(-4,8))/155,2) + 51632,5 \cdot \exp(-(x-(-4,8))/4,8)$	0,99	0,01
6,7	$y = 634,9 + 45447,2 \cdot \exp(-(x-(-4,2))/5,6) + 28889,1 \cdot \exp(-(x-(-4,2))/199,5)$	0,99	0,01
10,0	$y = 516,4 + 24573,1 \cdot \exp(-(x-(1,6 \times 10^{-7}))/389,7) + 24573,1 \cdot \exp(-(x-(-1,6 \times 10^{-7}))/389,7)$	0,99	0,01
12,0	$y = 578,9 + 24002,1 \cdot \exp(-(x-(-2,9))/311,2) + 21002,1 \cdot \exp(-(x-(-2,9))/311,3)$	0,98	0,01
17,1	$y = 2459,9 + 23498,8 \cdot \exp(-(x-(-25,4))/342,5) + 23498,8 \cdot \exp(-(x-(-25,5))/342,5)$	0,98	0,01

Com o aumento do tempo de aquecimento das Al-maghemitas sintéticas, a χ_{BF} das amostras diminuiu, indicando a passagem de uma fase ferrimagnética (maghemita) para outra antiferromagnética (hematita) (Figura 11).

Para a redução da χ_{BF} em 90% foram necessários 22,6 e 1773,6 minutos para as amostras sem SI e com 17,1 mol% Al, respectivamente.

A baixa cristalinidade e a substituição catiônica, principalmente por Al, Ga, Cr, In, Mn, Sn e Ti, na estrutura da hematita, afetam o seu comportamento magnético (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996). Estes dois fatores são dependentes entre si e, por isso, se torna difícil separar os efeitos da substituição e do tamanho do cristalito na χ_{BF} . O método de síntese da hematita, por exemplo, influencia ambos os dados. Assim, a baixa cristalinidade e a substituição por Al permitem a coexistência de fases ferromagnéticas e antiferromagnéticas acima de determinadas faixas de temperatura em uma amostra aparentemente homogênea (MURAD; JOHNSTON, 1987).

As características de χ_{FD} das amostras (Figura 12) não apresentaram comportamento ordenado para se estabelecer um modelo matemático. Em contrapartida, Batista et al. (2010) encontraram um comportamento linear entre a χ_{FD} e a substituição por Al em maghemitas sintéticas o que sugeriu que havia uma forte dependência da magnetização no tamanho de partícula visto que o aumento da SI reduz o tamanho médio das partículas de minerais sintéticos.

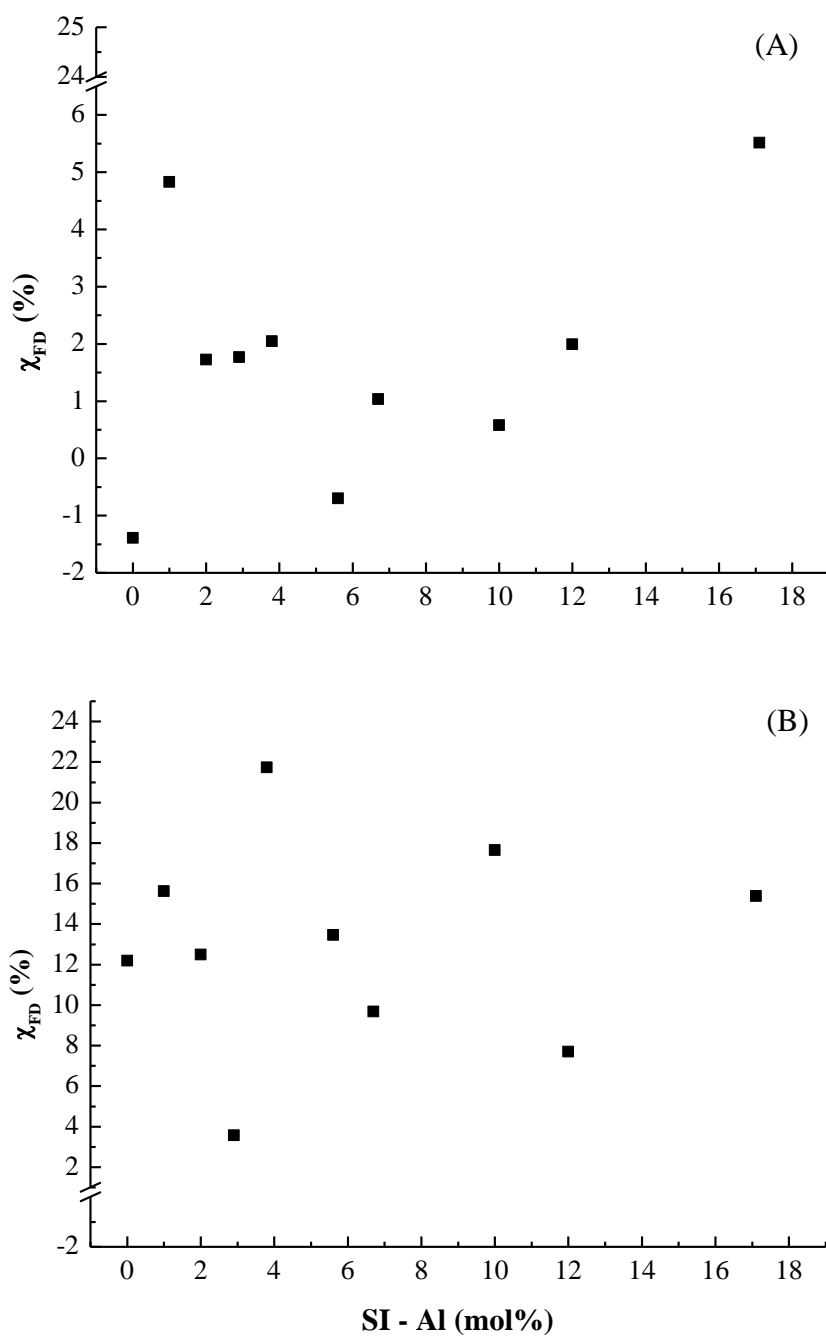


Figura 12. Valores de χ_{FD} para Al-maghemitas (A) e Al-hematitas (B) sintéticas submetidas a diferentes tempos de aquecimento a 500°C.

3.6 CONCLUSÕES

A análise dos teores de Fe e Al extraídos por Mehlich-1 sugere que houve migração de Al para as bordas dos minerais de hematita.

O matiz YR diminuiu com o aumento do tempo de aquecimento, passando de marrom (5,1 - 7,1YR) para vermelho (0,3 - 2,9YR).

O aumento da SI ocasionou um aumento no matiz da maghemita e da hematita, sendo que esta última tornou-se mais amarelada.

A χ_{BF} das amostras diminuiu com o tempo de aquecimento, indicando a passagem de uma fase ferrimagnética (maghemita) para outra antiferromagnética (hematita).

Com o aumento da SI, os valores de χ_{BF} para maghemita diminuíram, e para, hematita, aumentaram. Nas maghemitas, a χ_{BF} variou de 44.000 (0,0 mol% Al) a 52.968 (2,9 mol% Al); já para as hematitas, de 166,4 (2,0 mol% Al) a 1270,05 (17,1 mol% Al) $\times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$.

A porcentagem de χ_{FD} não apresentou comportamento consistente.

3.7 REFERÊNCIAS

- BARRÓN, V.; TORRENT, J. Influence of aluminum substitution on the color of synthetic hematites. **Clays and Clays Minerals**, v.32, p.157-158, 1984.
- BATAGLIA, O.C.; RAIJ, B. van. Eficiência de extratores de micronutrientes na análise de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.13, p.205-212, 1989.
- BATISTA, M.A.; COSTA, A.C.S. DA; BIGHAM, J.M.; DE SANTANA, H.; ZAIA, D.A.M.; SOUZA JUNIOR, I. G. Mineralogical, chemical, and physical characterization of synthetic Al-substituted maghemites. **Clays and Clay Minerals**, v.58, p.451-461, 2010.
- BIGHAM, J.M.; CIOLKOSZ, R.J. **Soil Color**. Madison, Soil Science Society of America, (Special Publication, 31), 1993.
- BIGHAM, J.M.; FITZPATRICK, R.W.; SCHULZE, D. Iron oxides. In: DIXON, J.B.; SCHULZE, D.G. (Eds.). **Soil Mineralogy With Environmental Applications**. Madison, Soil Science Society of America, p.323-366, 2002.
- COEY, J.M.D.; KHALAFALLA, D. Superparamagnetic γ -Fe₂O₃. **Physica Status Solidi**, v.11, p.229-241, 1972.
- CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence, and Uses**. VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1996.
- COSTA, A.C.S. DA; BIGHAM, J.M. Óxidos de ferro. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F., (Eds.) **Química e mineralogia do solo: Conceitos Básicos**. Parte 1. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.1. p.505-573, 2009.
- COSTA, A.C.S. DA; 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 Clay Minerals**, v.47, p.466-473, 1999.
- CULLITY, B.D. **Introduction to Magnetic Materials**. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, USA, p.414, 1972.
- DEARING, J. **Environmental Magnetic Susceptibility. Using the Bartington MS2 system**. Chi Publications, Kenilworth, UK, 1994.
- EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2 ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006.
- GILLOT, B.; JEMMALI, F.; CHASSAGNEUX, F. Availability of Fe ions in Cr- or Al-substituted magnetites with relevance of the process of oxidation in defect phase α . **Journal of Solid State Chemistry**, v.45, p.317-323, 1982.

GRIMLEY, D.A.; ARRUDA, N.K.; BRAMSTED, M.W. Using magnetic susceptibility to facilitate more rapid, reproducible and precise delineation of hydric soils in the midwestern USA. **Catena**, v.58, p.183-213, 2004.

JONG, E.; PENNOCK, D.J.; NESTOR, P.A. Magnetic susceptibility of soils in different slope positions in Saskatchewan. **Catena**, v.40, p.291-305, 2000.

KÄMPF, N.; SCHEINOST, A.C.; SCHULZE, D.G. Oxide minerals. In: M.E. Sumner (Ed.), **Handbook of Soil Science**. CRC Press: Boca Raton, Fl., p.f125-f165, 2000.

KETTERINGS, Q.M.; BIGHAM, J.M. Soil color as an indicator of slash-and-burn fire severity and soil fertility in Sumatra, Indonesia. **Soil Science Society of America Journal**, v.64, p.1826-1833, 2000.

KETTERINGS, Q.M.; BIGHAM, J.M.; LAPERCH, V. Changes in soils mineralogy and texture caused by slash-and-burn fires in Sumatra, Indonesia. **Soil Society of American Journal**, v.64, p.1108-1117, 2000.

KOSMAS, C.S.; FRANZMEIER, D.P.; SCHULZE, D.G. Relationship among derivative spectroscopy, color, crystallite dimensions, and Al substitution of synthetic goethites and hematites. **Clays and Clays Minerals**, v.34, p.625-634, 1986.

LANDERS, M.; GILKES, R.J.; WELLS, M.A. Rapid dehydroxylation of nickelliferous goethite in lateritic nickel ore: X-ray diffraction and TEM investigation. **Clays and Clay Minerals**, v.57, p.751-770, 2009.

LUGASSI, R.; BEN-DOR, E.; ESHEL, G. Heat induced soil mineralogical changes and its corresponding spectral properties changes. In: **EARSeL SIG Imaging Spectroscopy Worksh.**, 6th, Tel Aviv. 16–19 Mar. 2009. Tel Aviv Univ., Israel, 2009.

MULLINS, B.A. Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science. **Journal of Soil Science**, v.28, p.223-246, 1977.

MUNIZ, A.S. **Apostila de fertilidade do solo**. Universidade Estadual De Maringá, Maringá, 2008.

MURAD, E.; SCHWERTMANN, U. Influence of Al substitution and crystal size on the room-temperature Mössbauer spectrum of hematite. **Clays Clay Minerals**, v.34, p.1-6, 1986.

MURAD, E.; JOHNSTON, J.H. Iron oxides and oxyhydroxides. In: LONG, G. (ed.) **Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry**. Plenum Publishing Corporation, New York, v.2, p.507-582, 1987.

PEREIRA, M.G.; PÉREZ, D.V.; VALLADARES, G.S.; SOUZA, J.M.P.F.; ANJOS, L.H.C. Comparação de métodos de extração de cobre, zinco, ferro e manganês em solos do estado do Rio de Janeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, p.655-660, 2001.

RESENDE, M. **Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of Central Plateau of Brazil**. Lafayette, Purdue University, 237p. (Tese de Doutorado), 1976.

RESENDE, M.; SANTANA, D.P.; REZENDE, S.B. Susceptibilidade magnética em Latossolos do Sudeste e do Sul do Brasil. In: **Reunião de Classificação, Correlação de Solos e Interpretação de Aptidão Agrícola**, 3., Rio de Janeiro. Anais. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária SNLCS/SBCS, p.233-258, 1988.

RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S.B.; CORRÊA, G.F. **Pedologia: bases para distinção de ambientes**. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 2007.

ROSSEL, R.A.; MINASNY, B.; ROUDIER, P.; McBRATNEY, A.B. Colour space models for soil science. **Geoderma**, v.133, p.320-337, 2006.

SCHEINOST, A.C.; SCHULZE, D.G.; SCHWERTMANN, U. Diffuse reflectance spectra of Al substituted goethite: A ligand field approach. **Clays and Clay Minerals**, v.47, p.156-164, 1999.

SCHWERTMANN, U. Relations between iron oxides, soil color, and soil formation. In: BIGHAM, J.M.; CIOLKOSZ, E.J. (Eds.) **Soil color**. Madison, Soil Science Society of America Journal, p.51-69. (Special publication, 31) 1993.

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. (Eds.) **Minerals in Soil Environments**, 2nd edition. Soil Science Society of America Journal, Madison, Wisconsin, USA, p. 379-438 1989.

SERTSU, M.S.; SANCHEZ, P.A. Effects of heating on some changes in soil properties in relation to an Ethiopian land management practice. **Soil Science Society of American Journal**, v.42, p.940-944, 1978.

SIDHU, P. S. Transformation of trace element-substituted maghemite to hematite. **Clays and Clay Minerals**, v.36, p.31-38, 1988.

SOUZA JUNIOR, I.G.; COSTA, A.C.S. DA; VILAR, C.C.; HOEPERS, A. Mineralogia e susceptibilidade magnética dos óxidos de ferro do horizonte B de solos do Estado do Paraná. **Ciência Rural**, v.40, p.513-519, 2010.

TAKEI, H.; CHIBA, S. Vacancy ordering in an epitaxially grown single crystal of $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$. **Journal of the Physical Society of Japan**, v.21, p.1255-1263, 1966.

ULERY, A.L.; GRAHAM, R.C. Forest fire effects on soil color and texture. **Soil Science Society of American Journal**, v.57, p.135-140, 1993.

ULERY, A.L.; GRAHAM, R.C.; BOWEN, L.H. Forest fire effects on soil phyllosilicates in California. **Soil Science Society of America Journal**, v.60, p.309-315, 1996.

VON STEINWEHR, H.E. The pigment in red beds – a geological thermometer. **Naturwissenschaften**, v.56, p.513-514, 1969.

WELLS, C.G.; CAMPBELL, R.E.; DeBANO, L.F.; LEWIS, C.E.; FREDRIKICSEN, R.L.; FRANKLIN, E.C.; FROELICH, R.C.; DUNN, P.H. Effects of fire on soil. **General Technical Report**. WO-7, U.S. For. Serv., Washington, DC, 1979.

WELLS, M.A.; GILKES, R.J.; FITZPATRICK, R.W. Properties and acid dissolution of metal-substituted hematites. **Clays and Clay Minerals**, v.49, p.60-72, 2001.

WOLSKA, E. Studies on the ordered and disordered aluminum substituted maghemite. **Solid State Ionics**, v.44, p.119-123, 1990.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Análise Térmica Diferencial

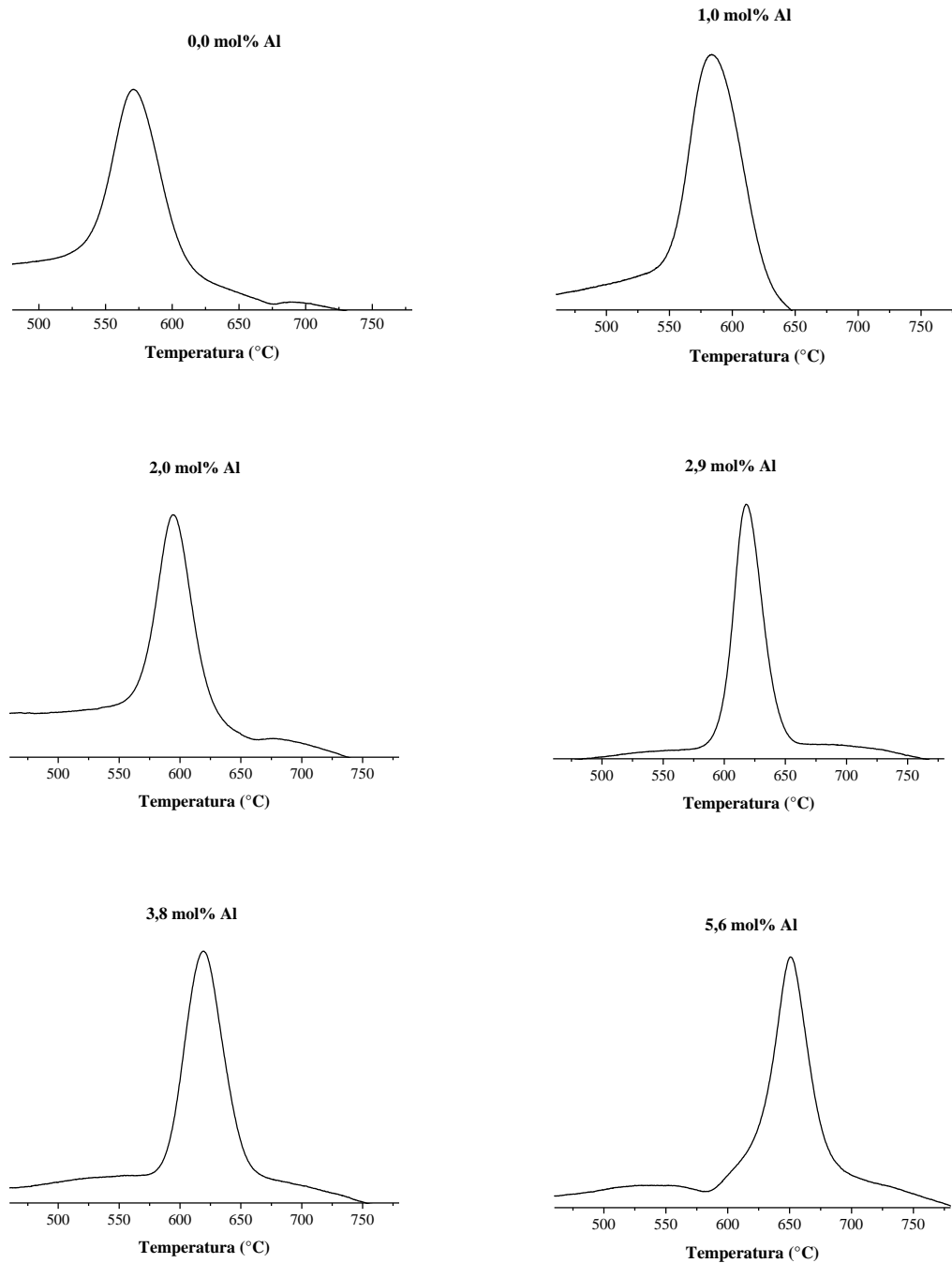
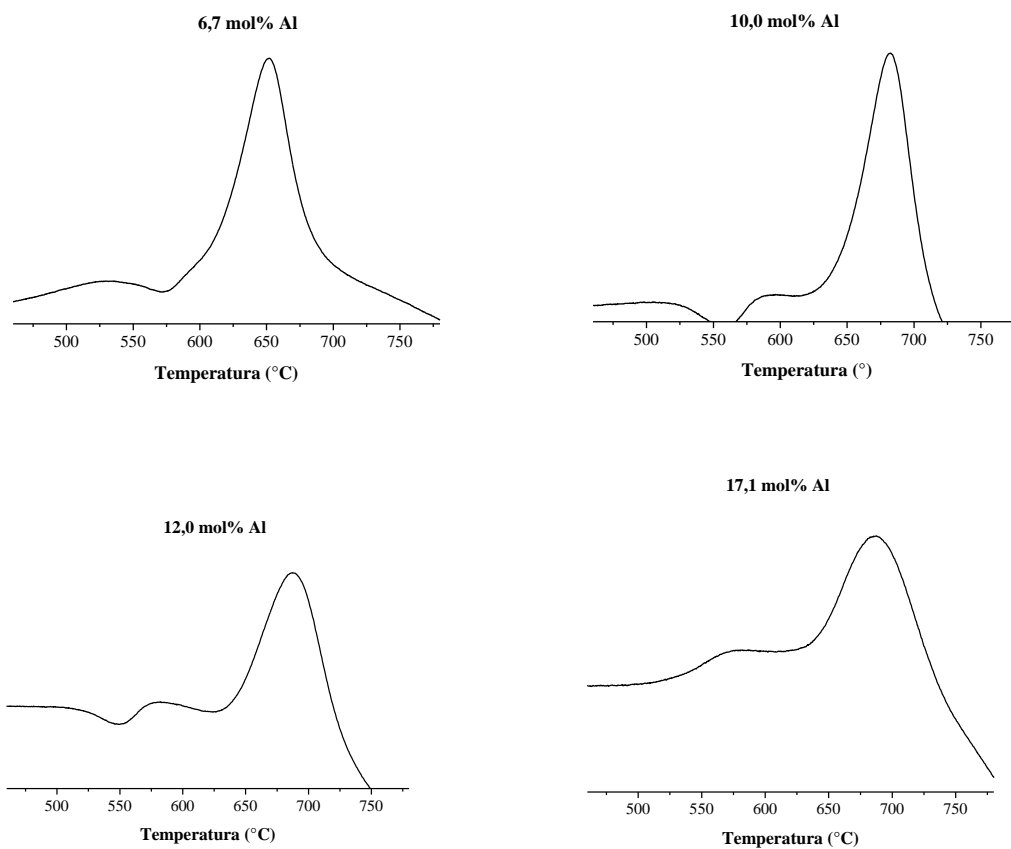


Figura 1A. Temperaturas críticas de transformação para diferentes graus de SI obtidas por ATD.

Figura 1A. Continuação...



APÊNDICE B – Difração de Raios-X (DRX)

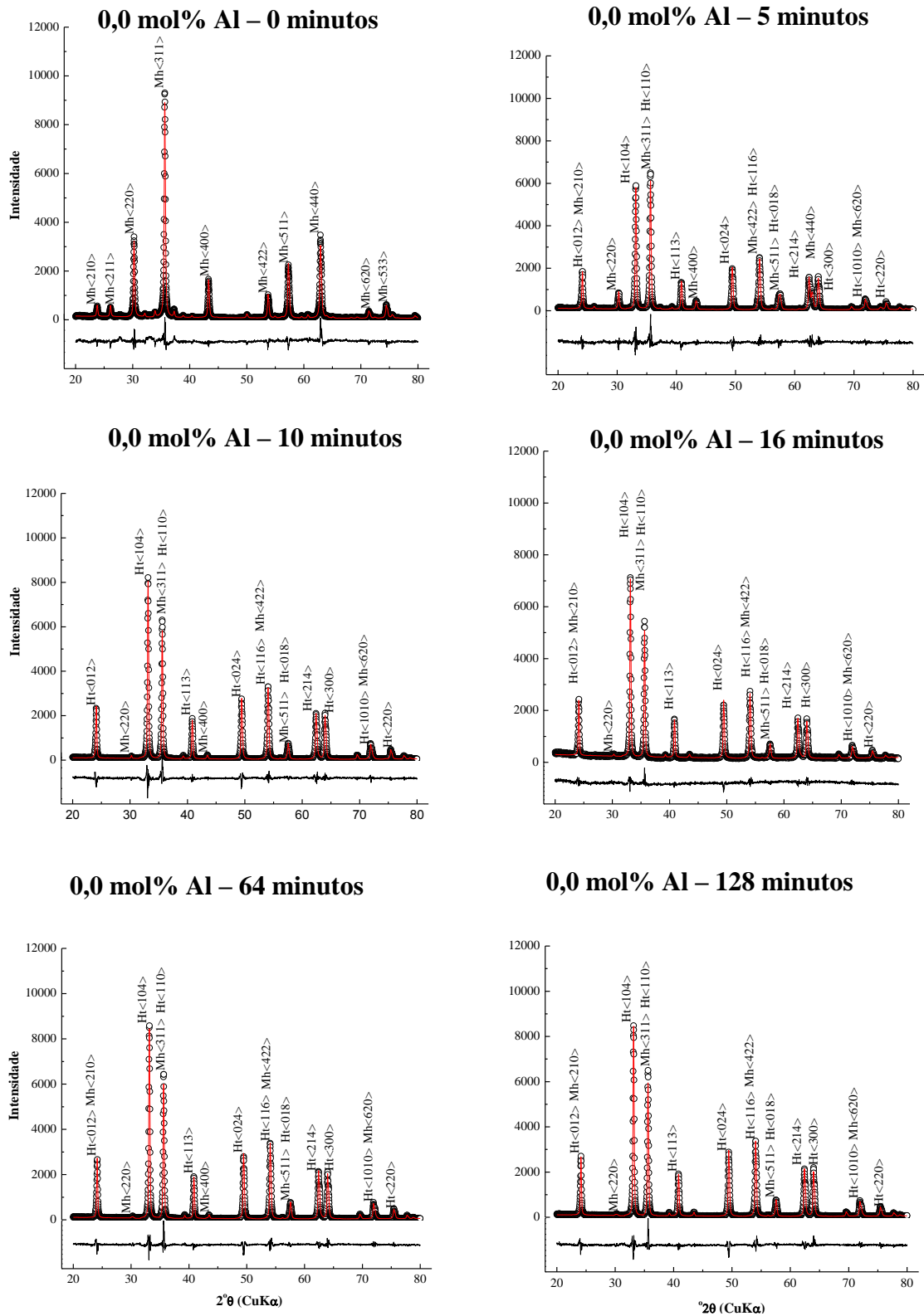
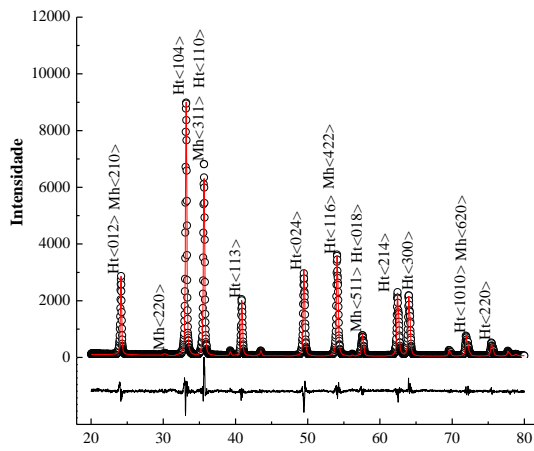


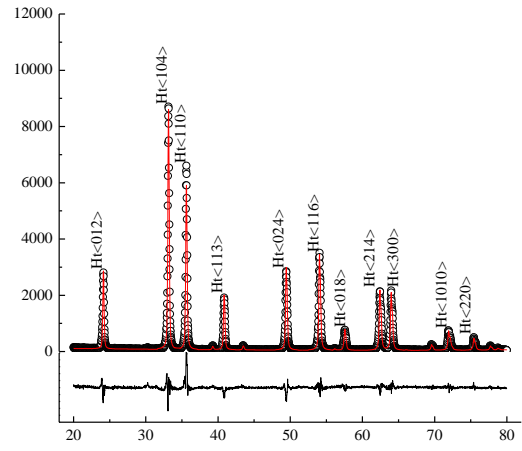
Figura 1B. Difratogramas de Raios-X de amostras de Al-maghemitas submetidas a diferentes tempos de aquecimento a 500°C.

Figura 1B. Continuação...

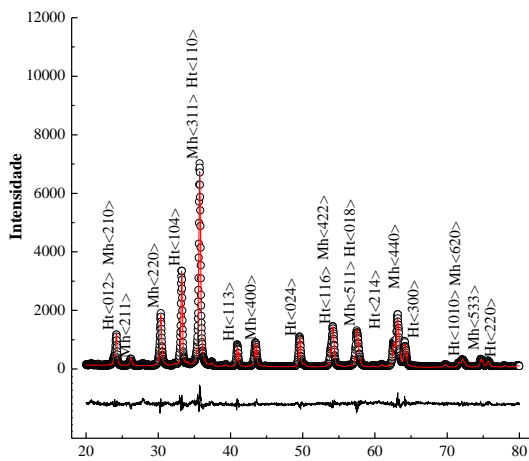
0,0 mol% Al – 192 minutos



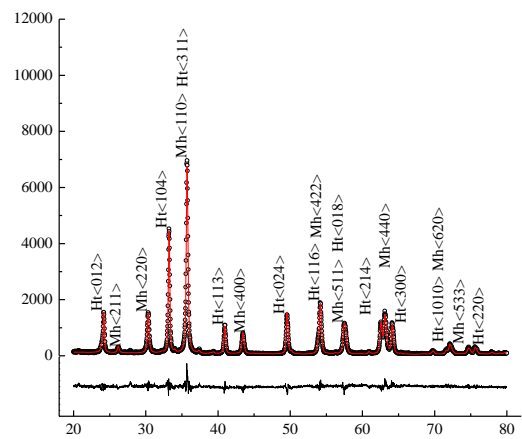
0,0 mol% Al – 360 minutos



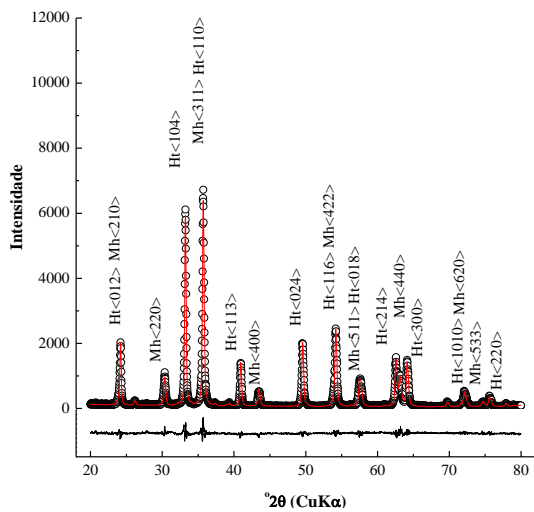
5,6 mol% Al – 16 minutos



5,6 mol% Al – 64 minutos



5,6 mol% Al – 128 minutos



5,6 mol% Al – 360 minutos

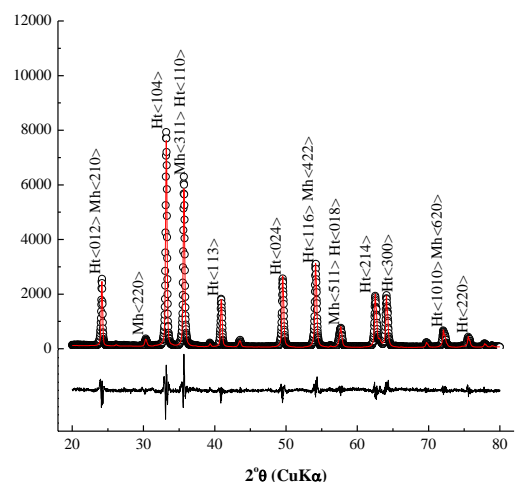
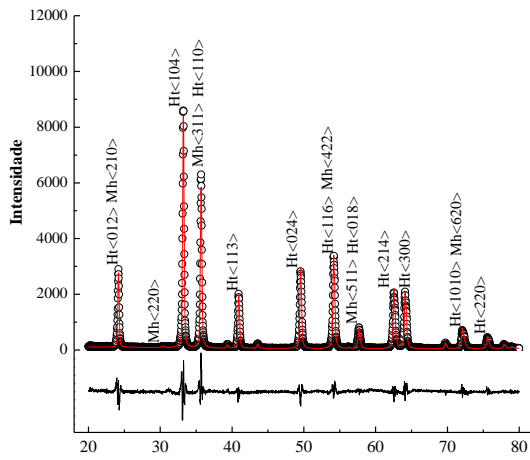
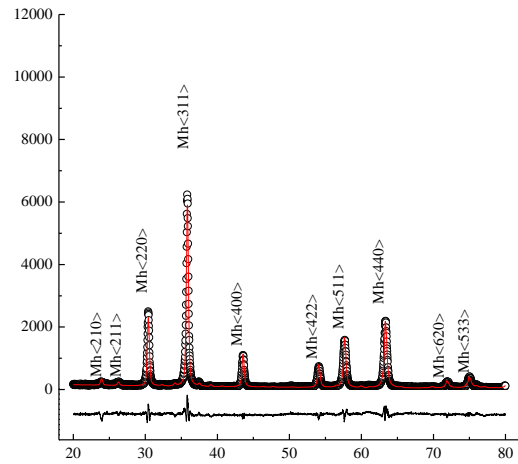


Figura 1B. Continuação...

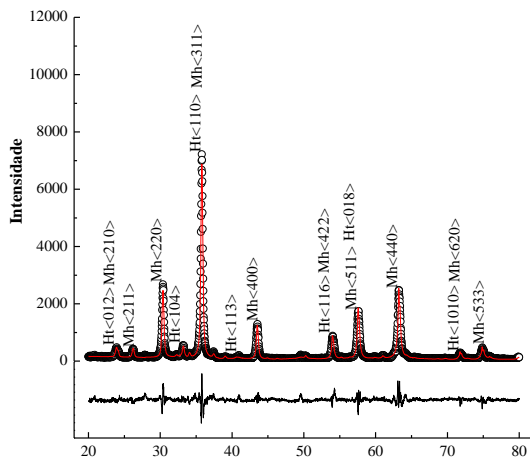
5,6 mol% Al – 720 minutos



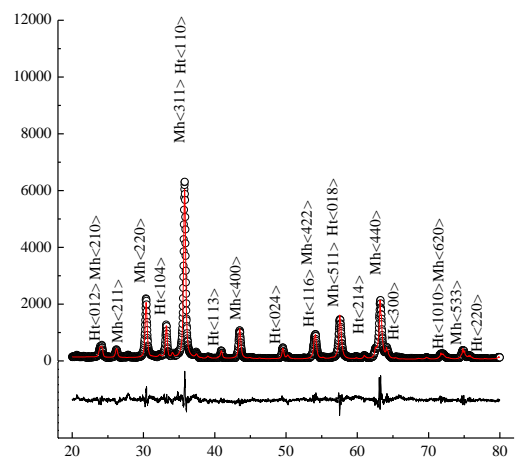
12,0 mol% Al – 0 minutos



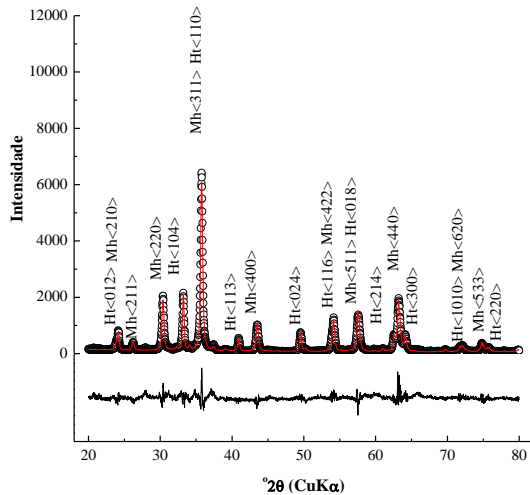
12,0 mol% Al – 64 minutos



12,0 mol% Al – 128 minutos



12,0 mol% Al – 192 minutos



12,0 mol% Al – 360 minutos

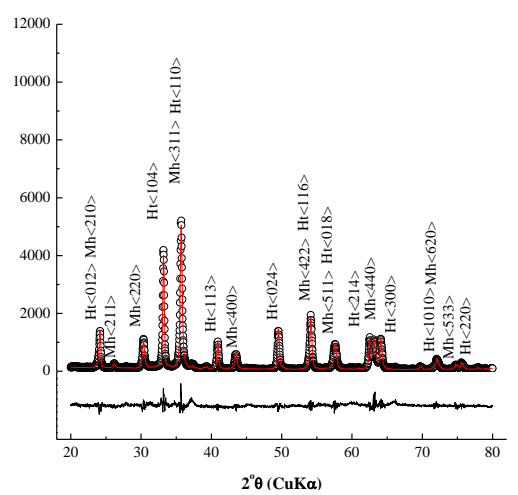
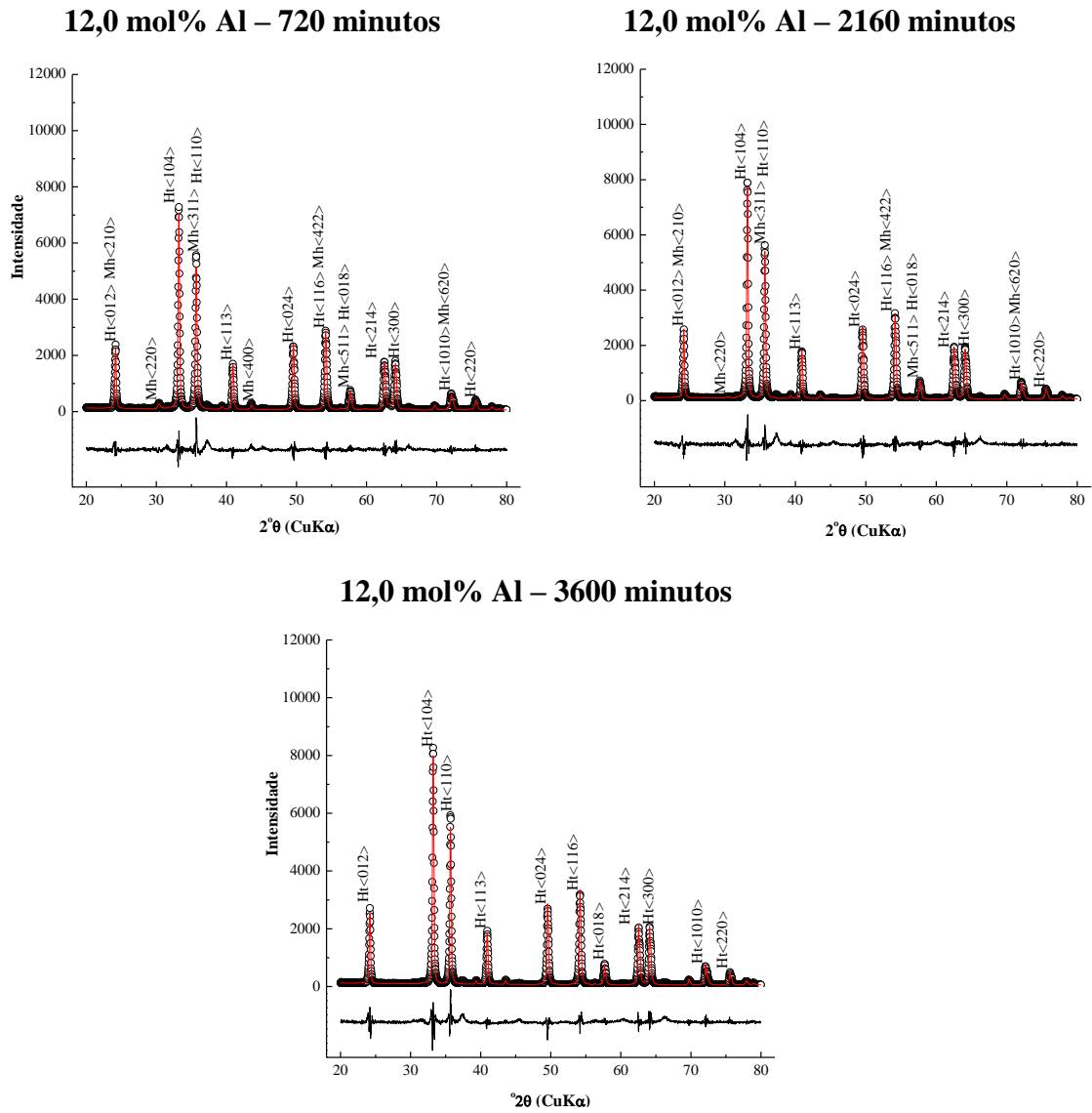


Figura 1B. Continuação...



APÊNDICE C – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

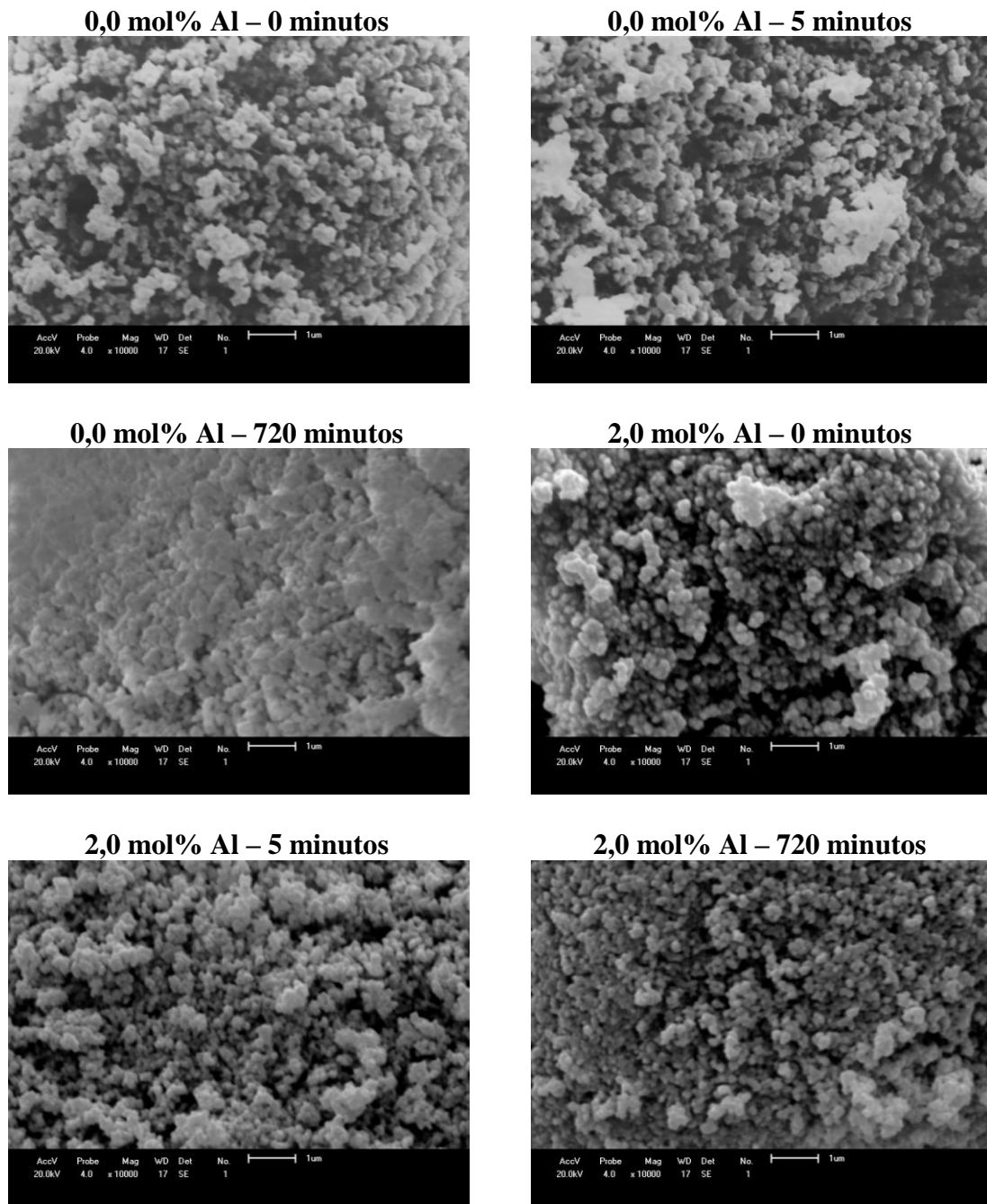
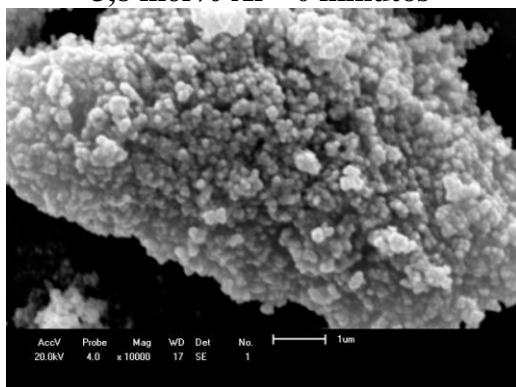


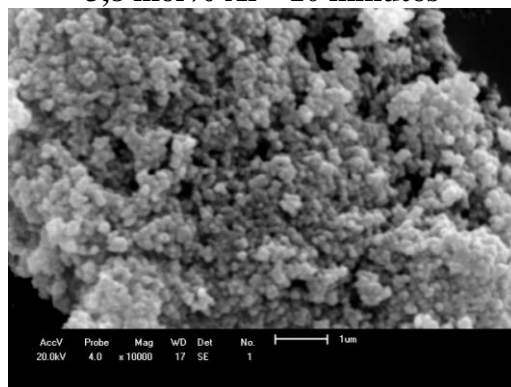
Figura 1C. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para algumas Almaghemitas selecionadas submetidas a diferentes tempos de aquecimento a 500°C, com uma ampliação de 10.000 vezes.

Figura 1C. Continuação...

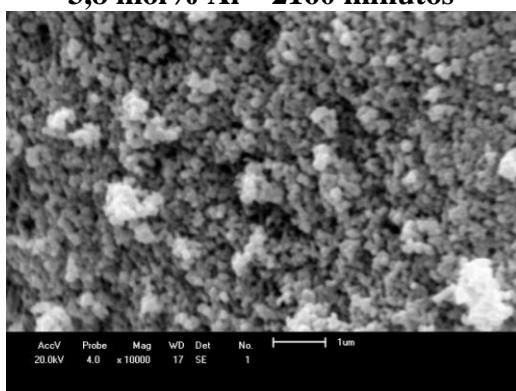
3,8 mol% Al – 0 minutos



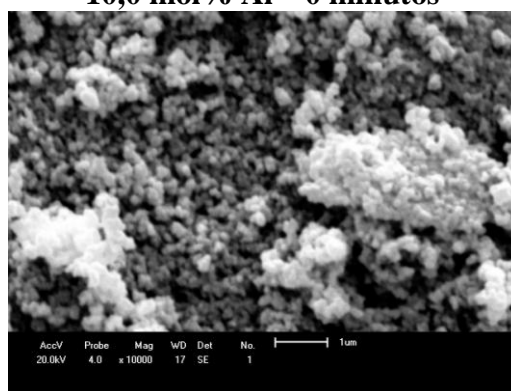
3,8 mol% Al – 10 minutos



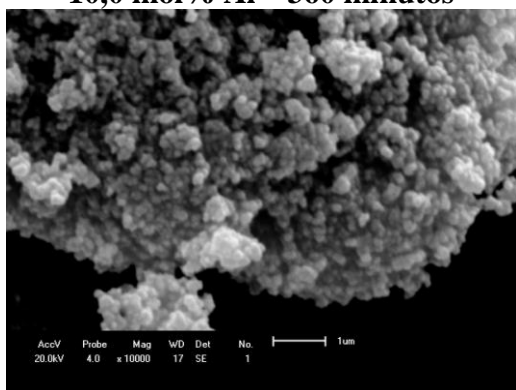
3,8 mol% Al – 2160 minutos



10,0 mol% Al – 0 minutos



10,0 mol% Al – 360 minutos



10,0 mol% - 6480 minutos

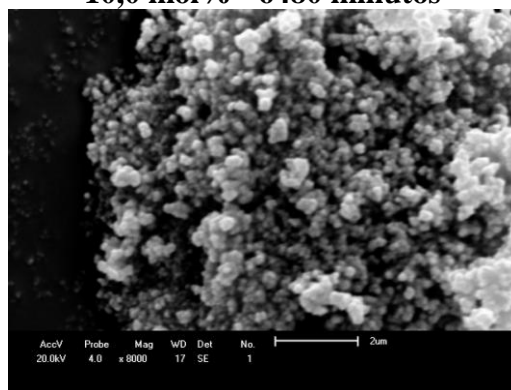
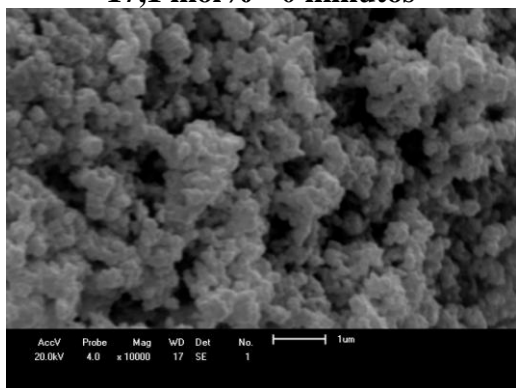
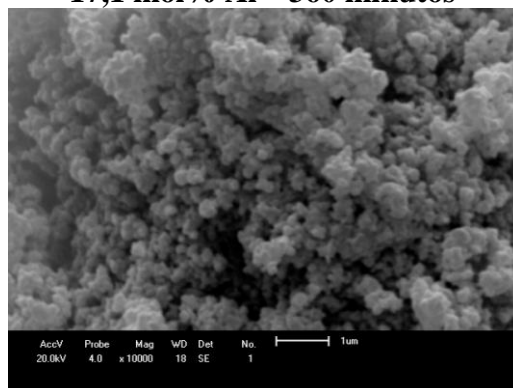


Figura 1C. Continuação...

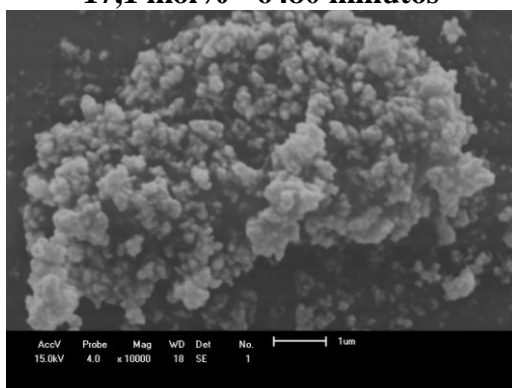
17,1 mol% - 0 minutos



17,1 mol% Al - 360 minutos



17,1 mol% - 6480 minutos



APÊNDICE D – Matiz YR

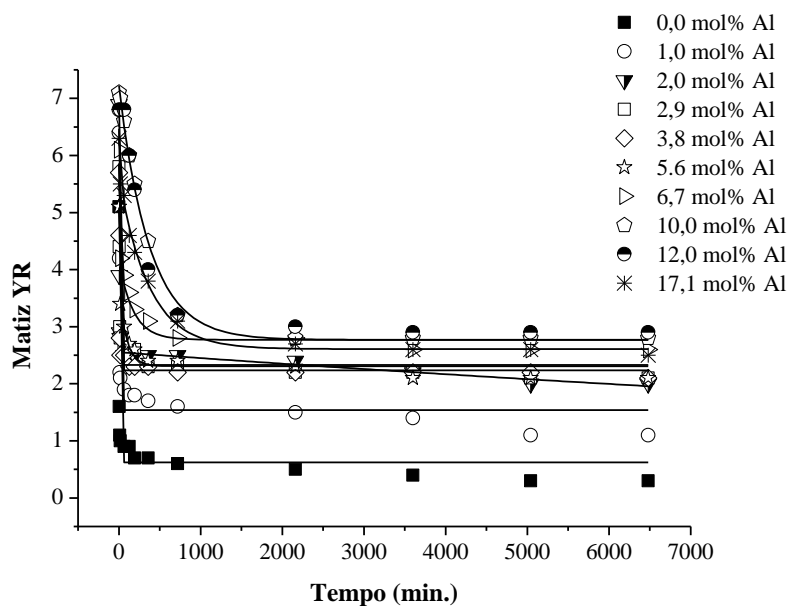


Figura 1D. Matiz YR de maghemitas com diferentes graus de SI e que passaram por diferentes tempos de aquecimento a uma temperatura de 500°C.

Tabela 1D. Equações do ajuste matemático referentes à figura acima

mol% Al	Equação	R ²	p-valor
0,0	$y = 2,24 \cdot \exp(-x/0,11) + 2,24 \cdot \exp(-x/6,45) + 0,62$	0,96	0,01
1,0	$y = 2,47 \cdot \exp(-x/6,64) + 2,47 \cdot \exp(-x/6,64) + 1,54$	0,94	0,01
2,0	$y = 2,65 \cdot \exp(-x/25470,17) + 4,35 \cdot \exp(-x/4,26) - 0,09$	0,99	0,01
2,9	$y = 1,77 \cdot \exp(-x/7,57) + 1,77 \cdot \exp(-x/7,57) + 2,33$	0,95	0,01
3,8	$y = 1,80 \cdot \exp(-x/7,49) + 1,80 \cdot \exp(-x/7,49) + 2,24$	0,94	0,01
5,6	$y = 1,34 \cdot \exp(-x/91,32) + 1,38 \cdot \exp(-x/0,34) + 2,31$	0,96	0,01
6,7	$y = 1,38 \cdot \exp(-x/175,66) + 1,38 \cdot \exp(-x/2,57) + 2,77$	0,92	0,01
10,0	$y = 2,22 \cdot \exp(-x/374,23) + 2,22 \cdot \exp(-x/374,23) + 2,77$	0,99	0,01
12,0	$y = 4,6E7 \cdot \exp(-x/5,3E133) + 4,24 \cdot \exp(-x/334,36) - 4,6E7$	0,97	0,01
17,1	$y = 0,66 \cdot \exp(-x/0,12) + 3,03 \cdot \exp(-x/364,97) + 2,61$	0,99	0,01

APÊNDICE E – Frequência-dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD})

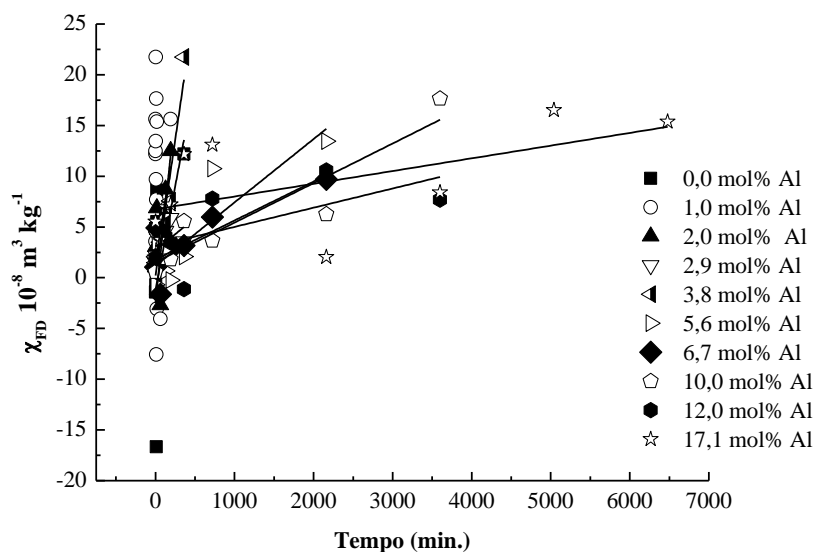


Figura 1E. χ_{FD} de Al-maghemitas submetidas a diferentes tempos de aquecimento a 500°C, suas respectivas equações lineares e a χ_{FD} para maghemitas e hematitas com diferentes graus de SI e sem ajuste.

Tabela 1E. Equações matemáticas referentes à figura acima

mol % Al	Equação	R ²	p-valor
0,0	$y = 0,041x - 1,21$	0,19	0,10
1,0	$y = 0,076x - 2,5$	0,44	0,20
2,0	$y = 0,05x + 1,54$	0,40	0,10
2,9	$y = 0,006x + 2,68$	0,17	0,20
3,8	$y = 0,054x + 0,22$	0,93	0,01
5,6	$y = 0,006x + 1,18$	0,71	0,01
6,7	$y = 0,004x + 1,80$	0,63	0,01
10,0	$y = 0,004x + 1,53$	0,85	0,05
12,0	$y = 0,002x + 3,11$	0,35	0,01
17,1	$y = 0,001x + 6,75$	0,28	0,10