



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

GRACIELE BERNDT

**TRANSFORMAÇÕES DE ÓXIDOS DE FERRO EM
ROCHA BASÁLTICA EM SITUAÇÕES DE
INTEMPERISMO INDUZIDO**

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior
Co-orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa

Dissertação de Mestrado apresentada
à Universidade Estadual de Maringá
para a obtenção do título de mestre
em Física.

Maringá

Março / 2008

Aos meus pais, pois, deles recebi o dom mais precioso: a Vida. Ensinaram-me a vivê-la com dignidade, revestiram minha existência de amor, carinho e dedicação, iluminaram meus caminhos e incentivaram-me a seguir com esperança; abriram as portas do meu futuro, iluminando-o com a luz mais brilhante que puderam encontrar: o Estudo. Trabalharam dobrado, sacrificando seus sonhos em favor dos meus. Muito obrigado.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior, pela orientação de grande profissionalismo e incentivo e, acima de tudo, companheirismo e compreensão durante todo o período de trabalho.

Em especial ao Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa pela imensa colaboração, como co-orientador, para a realização desse estudo.

Ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM), que através de sua Coordenação de Pós-graduação promoveu o referido curso.

Aos agrônomos Ivan Granemann de Souza Junior e Marcelo Augusto Batista, e ao físico Valdecir Biondo, pela imensa ajuda e tempo disponibilizado em prol da realização desta dissertação.

Aos amigos do laboratório de Espectroscopia Mössbauer e do laboratório de Ciências dos Solos, pelo apoio e amizade.

Ao professor João Paulo Rocha Filho, aos meus amigos e a minha irmã pelos conselhos valiosos.

As empresas mineradoras que permitiram a coleta das amostras.

A CAPES, pela bolsa de estudos concedida durante o período na UEM.

Em especial, a minha família, por todo apoio, amor e principalmente compreensão pela minha ausência.

Muito Obrigado!

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	I
LISTA DE FIGURAS.....	III
LISTA DE TABELAS.....	VI
RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO.....	09
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1 A Origens dos Solos.....	15
2.2 O Intemperismo.....	22
2.3 Óxidos de Ferro.....	33
2.4 Processos de Transformações dos Óxidos de Ferro.....	37
2.5 Óxidos de Ferro em Solos e Rochas.....	43
3 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL.....	50
3.1 Introdução.....	50
3.2 Coleta das Amostras.....	51
3.3 A Preparação das Amostras.....	53
3.4 Caracterizações das Amostras.....	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
4.1 Introdução.....	60
4.2 Análise Química.....	61
4.3 Amostras como-separadas.....	71
4.4 Tratadas Quimicamente.....	82
4.5 Amostras Tratadas a 500 °C e a 800 °C.....	88
5 CONCLUSÕES.....	101

6	ANEXOS.....	103
	Anexo A.....	103
	A.1 Óxidos de Ferro – Propriedades Magnéticas e Hiperfinas.....	103
	A.2 Dados Cristalográficos.....	109
	Anexo B.....	110
	B.1 Espectroscopia Mössbauer.....	110
	B.1.1 Conceitos Básicos.....	110
	B.1.2 O Efeito Mössbauer.....	112
	B.1.3 Interações Hiperfinas.....	114
	B.1.4 Espectrômetro Mössbauer.....	118
	B.2 Difração de Raios-X.....	119
	B.3 Microscópio Eletrônico de Varredura.....	123
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	127

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Esquema da origem dos solos [32].....	16
Figura 2.2	Classificação das rochas segundo a composição química (SiO ₂): Rochas básicas (basáltico), intermediárias (andesítico) e ácidas (riolítico) [35].	19
Figura 2.3	Localização dos maiores derrames de basalto no mundo [47].....	21
Figura 2.4	Faixa extrema de pH para a maioria dos solos minerais [35].....	24
Figura 2.5	A rocha antes - centro (acima) e depois de intemperizada – camada..... externa (abaixo) do matacão [54].	25
Figura 2.6	Espectro Mössbauer em temperatura ambiente das amostras (a) areia, (b) silte e (c) argilas das amostras separadas magneticamente [13].	27
Figura 2.7	As temperaturas no solo, para vários tipos de incêndios (M.O. é matéria orgânica) [60].	29
Figura 2.8	Redistribuição dos óxidos de ferro no sistema global [28].....	36
Figura 2.9	Algumas maneiras de caminhos mineralogênicos representativos que..... envolvem óxidos do ferro, onde: (a) alteração da magnetita na litologia máfica; (b) magnetita herdada em um pedosistema desenvolvidos na esteatita; (c) transformação óxido de ferro numa litologia rica em hematita e (d) neoformação de óxidos do ferro em dolomita ferrosa [74].	38
Figura 2.10	Representação esquemática dos vários trajetos da formação e..... transformação dos óxidos de ferro mais comuns [15].	39
Figura 2.11	Representação esquemática das reações químicas envolvidas na..... formação e transformação dos óxidos de ferro, segundo algumas variáveis ambientais [75]	40
Figura 2.12	Processos envolvidos na produção de óxidos de ferro a partir dos sais..... ferrosos, que acontece através dos seguintes mecanismos químicos: 1 e 4, precipitação (OH); 2, 9 e 12, oxidação com O ₂ ; 3, oxidação (H ₂ O ₂); 5, oxidação (NO ₃); 6, desidratação; 7 e 11, redução (H ₂); 8, redução (H ₂ , Fe); 10, redução (H ₂ , Fe ²⁺). A largura seta indica o percentual de aplicações em 1996, de acordo com a pesquisa [77]	42
Figura 2.13	Distribuição geográfica dos principais solos magnéticos desenvolvidos.... sobre litologias magmática no Brasil [74].	44
Figura 2.14	Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná. A localização da..... origem das amostras estudadas, sendo 1 – Francisco Beltrão, 2 – Marechal Cândido Rondon e 3 – Maringá, todas no estado do Paraná. Modificado de [52].	49
Figura 3.1	Processos pelo quais as amostras foram submetidas.....	50
Figura 3.2	Território paranaense subdividido em regiões [90].....	51
Figura 3.3	Pedreira do município de Marechal Cândido Rondon.....	52
Figura 3.4	Formação rochosa na pedreira em Marechal Cândido Rondon.....	52
Figura 3.5	Forno tubular utilizado para o tratamento térmico.....	54

Figura 3.6	Esquema utilizado durante o tratamento químico.....	55
Figura 4.1	Composição química (EDX) das amostras como-coletadas.....	61
Figura 4.2	Micrografia das amostras como-coletadas. Imagem de um grão..... (esquerda) e o aspecto geral (direita).	62
Figura 4.3	Composição química (EDX) das amostras como-separadas.....	63
Figura 4.4	Mapeamento dos elementos químicos da amostra MGA, por microscopia eletrônica de varredura. Imagem da amostra natural e imagens somente para um elemento químico.	64
Figura 4.5	Composição química das amostras como-separadas e tratadas.....	65
Figura 4.6	Comparação das amostras como-separadas e tratadas quimicamente.....	66
Figura 4.7	Difratogramas das amostras como-coletadas das três municípios: (a) FBL (b) MCR e (c) MGA. — Albita, — Andesina, — Augita, — Hematita, — Ilmenita, — Labradorita, — Magnetita, — Pigeonita, — Quartzo, — Rutilo, — Titanomagnetita.	68
Figura 4.8	Difratograma de raios-X (a) e espectro Mössbauer (b) da amostra FBL. O <i>insert</i> representa a distribuição de campo magnético hiperfino referente à contribuição espectral de cor igual.	72
Figura 4.9	Difratograma de raios-X (a) e espectro Mössbauer (b) da amostra MCR...	75
Figura 4.10	Difratograma de raios-X (a) e espectro Mössbauer (b) da amostra MGA. O..... <i>insert</i> representa a distribuição de campo magnético hiperfino referente à contribuição espectral de cor igual.	77
Figura 4.11	Varreduras do pico correspondente ao plano 311 da magnetita, a partir.... dos difratogramas das amostras FBL (a), MCR (b) e MGA (c). As barras mostram as posições do pico para o ulvöspinel (—), titanomagnetita (—), magnetita estequiométrica (—), magnetita com substitucionais (—) e maghemita (—).	80
Figura 4.12	Difratograma de raios-X (a) e espectro Mössbauer (b) da amostra FBL Q. O <i>insert</i> representa a distribuição de campo magnético hiperfino referente à contribuição espectral de cor igual.	83
Figura 4.13	Difratograma de raios-X (a) e espectro Mössbauer (b) da amostras MCR Q.....	84
Figura 4.14	Difratograma de raios-X (a) e espectro Mössbauer (b) da amostra MGA Q. O.... <i>insert</i> representa a distribuição de campo magnético hiperfino referente à contribuição espectral de cor igual.	85
Figura 4.15	Difratogramas de raios-X das amostras FBL (a, b), MCR (c, d) e MGA (e, f).... tratadas a 500 °C e 800 °C, respectivamente.	89
Figura 4.16	Difratogramas das amostras das amostras FBL, MCR e MGA tratadas a..... 800 °C. (—) Hematita, (---) pseudobrookita e (—) armalcolita.	93
Figura 4.17	Espectros das amostras das amostras FBL (a e b), MCR (c e d) e MGA (e e f).... tratadas a 500 °C e 800 °C, respectivamente.	94
Figura 4.18	Relação das áreas subspectrais dos três municípios em diferentes temperaturas. Hematita, Magnetita, Ilmenita, Ulvöspinel/ Piroxênio e Pseudobrookita.	100
Figura A.1	Modelos padrões de diferentes compostos de ferro [102].....	105
Figura A.2	Espectro Mössbauer em temperatura ambiente da ilmenita natural [104]..	106

Figura A.3	Espectro Mössbauer da Fe_2TiO_5 em temperatura ambiente [4b].....	106
Figura B.1	(a) Representação esquemática da absorção ressonante de raios gama..... nucleares e (b) intensidade $I(E)$ como função da energia de transição E .	109
Figura B.2	Distribuições da curva dos núcleos emissor e absorvedor. Note que o..... grau de sobreposição extremamente exagerado.	112
Figura B.3	Esquema do decaimento do ^{57}Co em ^{57}Fe indicando a meia vida, o spin e a diferença de energia para cada estado.	113
Figura B.4	Ilustração das interações hiperfinas para núcleos de ^{57}Fe , mostrando o..... nível de energia nuclear para cada diagrama: (1) um núcleo livre; (2) deslocamento isomérico dos níveis de energia; (3) níveis de energia nuclear desdobrados devido a Interação Quadrupolar; e (4) desdobramento de níveis nucleares sob efeito da interação magnética. Cada interação é mostrada individualmente, acompanhado do espectro resultante Mössbauer [120].	117
Figura B.5	Espectro Mössbauer com desdobramento quadrupolar e magnético.....	118
Figura B.6	Esquema de um arranjo experimental de transmissão do espectrômetro.... Mössbauer e o espectro formado.	119
Figura B.7	Difração por planos cristalográficos.....	120
Figura B.8	(a) Esquema do difratômetro; (b) Resultado de uma medida de difração...	122
Figura B.9	Desenho esquemático da coluna da microscopia eletrônica de varredura.. [148].	124
Figura B.10	(a) O gráfico formado foi obtido por um detector de energia dispersiva.... de raios-x (EDS) e (b) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura.	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Parâmetros hiperfinos (T.A.) da fração areia, silte e argila de amostras separadas magneticamente, Mh = maghemita, Hm = hematita, Im = ilmenita [13]	27
Tabela 2.2	Alterações no solo e na material orgânica após aquecimento [60].....	31
Tabela 2.3	Mudanças provocadas pela ação do fogo [66].....	32
Tabela 2.4	Óxidos de ferro [28].....	34
Tabela 2.5	Os compostos ternários.....	35
Tabela 2.6	Transformações de minerais comuns em alta temperatura [76].....	41
Tabela 2.7	Petrográfia das três maiores tipos de rochas vulcânicas [83].....	46
Tabela 2.8	Concentração dos elementos majoritários do derrame vulcânico..... continental do Paraná [89].	47
Tabela 3.1	Amostras preparadas neste estudo com a receptiva da designação.....	56
Tabela 3.2	Fichas do JCPDS utilizadas na análise dos difratogramas e os..... compostos correspondentes.	58
Tabela 4.1	Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais da amostra FBL.....	73
Tabela 4.2	Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais da amostra MCR.....	76
Tabela 4.3	Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais da amostra MGA.....	78
Tabela 4.4	Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais das amostras FBL, MCR e MGA como-separadas e tratadas quimicamente.	87
Tabela 4.5	Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais das amostras FBL, MCR e MGA tratadas a 500°C e a 800°C.	97
Tabela A.1	Dados obtidos na literatura para os óxidos de ferro.....	108
Tabela A.2	Compostos utilizados encontrados durante o estudo.....	109

RESUMO

Pós de rochas basálticas foram coletados em pedreiras de três municípios do Paraná, submetidos à separação magnética e, a seguir, tamisados. A fração dos pós menor que 0,020 mm foi, então, tratada quimicamente e termicamente, objetivando reproduzir em laboratório as condições do intemperismo natural. O tratamento químico aplicado consistiu em manter os pós constantemente umedecidos numa solução de HCL, com pH 5, durante 6 meses. Já o tratamento térmico foi realizado nas temperaturas de 500 °C e 800 °C, durante 4h, em atmosfera livre. As amostras, em todos os estágios de preparação, foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Mössbauer e difração de raios-X. Os resultados mostraram que as amostras como-coletadas são quimicamente constituídas por silício, cálcio, alumínio, magnésio, ferro, titânio e potássio, majoritariamente, presentes na forma de silicatos e óxidos. A parte separada magneticamente revelou um aumento significativo na concentração de ferro e, conseqüentemente, na presença de óxidos e silicatos deste elemento. As amostras tratadas por via úmida ou as tratadas termicamente a 500 °C não revelaram alteração química ou estrutural considerável nos compostos de ferro, indicando que o período de tratamento e temperatura ou ambiente químico utilizado não induziram efeitos observáveis de intemperismo. Diferentemente, o tratamento térmico conduzido a 800 °C transformou significativamente os óxidos de ferro, aumentando a concentração de hematita e formando pseudobrookita, além de outros compostos que não contêm ferro, resultantes de separação de fases.

ABSTRACT

Powdered basaltic rocks were collected from three sites in Paraná State (Brazil), submitted to magnetic separation and then sieved. Further, the powder fraction smaller than 0,020 nm was chemically treated or thermally annealed aiming to reproduce the conditions of natural weathering in laboratory scale. The applied chemical treatment consisted of maintaining the powders permanently wet by a solution of HCL (pH 5) for 6 months. The thermal treatment was applied at the temperatures of 500 °C and 800 °C, for 4h, in free atmosphere. In each treatment, the powder samples were characterized by X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and electron microscopy (EDX). The results showed that the as-collected samples have mostly silicon, calcium, aluminum, magnesium, iron, titanium and potassium in their chemical composition associated to silicates and oxides. The magnetically separated fraction revealed a significant increase in the iron concentration and, consequently, in the silicates that contain iron and iron-oxides. The samples chemically and 500°C thermally treated did not present any considerable alteration, chemical or structural, indicating that the treatment temperature and the chemical environment did not produce measurable weathering effects with the techniques employed. Conversely, the thermal annealing conducted at 800 °C deeply transformed the iron oxides, increasing the hematite fraction and forming pseudobrookita, in addition to other compounds without iron, as a result of the phase separation.

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

As rochas eruptivas básicas são consideradas um importante precursor na formação e evolução de solos da região Sul do Brasil. Estas rochas contribuem para a fertilidade dos solos em função do predomínio de minerais facilmente intemperizáveis, ricos em cátions metálicos como cálcio, magnésio, ferro, cobre, manganês etc., nutrientes essenciais das culturas.

Os fenômenos químicos e físicos que atuam no material de origem (as rochas) induzem progressivas transformações e determinam as características morfológicas, físicas, químicas e mineralógicas dos solos [01]. Os minerais secundários que são formados em resposta a mudanças ambientais, produzidos durante a pedogênese¹, podem armazenar informações sobre as condições existentes durante a sua formação. Ou seja, as características da rocha primária podem ser refletidas no conjunto de minerais secundários, mesmo em solos muito velhos e muito intemperizados² [02]. No entanto, existem elementos químicos que tendem a se acumular no sistema e que apenas se transformam durante esses processos. O mais importante deles é o ferro, devido às suas propriedades e abundância na Terra.

Assim, os óxidos de ferro são conhecidos como indicadores ambientais e suas propriedades podem informar sobre as circunstâncias da atuação do intemperismo [02, 03,

¹ É o processo pelo qual o solo foi formado, cujos aspectos incluem a morfologia do solo, a classificação dos solos, bem como a sua distribuição na natureza, o presente e o passado [07].

² Conjunto de processos combinados que produzem a desintegração e/ou degradação das rochas, junto à superfície da crosta terrestre, formando os solos (adiante será mais bem detalhado) [08].

04, 05, 06]. Este elemento apresenta, na forma Fe^{3+} , baixa mobilidade, solubilidade e tende a formar diferentes óxidos e hidróxidos dependendo dos processos pedogenéticos atuantes [03].

Nos minerais primários, onde o ferro encontra-se geralmente reduzido (Fe^{2+}), sua oxidação pode causar a desestruturação do mineral. Olivinas ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$) e piroxênios (silicatos de Mg, Ca e Fe), por exemplo, tipicamente ricos em Fe^{2+} , quando intemperizados em ambiente aeróbico do solo, convertem o Fe^{2+} existente na estrutura para o estado oxidado Fe^{3+} , facilitando a dissolução do mineral e liberando o ferro em solução que geralmente formará algum tipo de óxido ou hidróxido de ferro (i.e., $\text{Fe}_n\text{H}_q\text{O}_{((3n+q)/2)}$) [09].

A acumulação de ferro nos solos depende, de maneira geral, de diversos fatores, mas, principalmente, do tipo de pedogênese, da rocha e da idade do solo. A acumulação é mais significativa quando a rocha é rica em minerais ferromagnesianos, i.e, quanto mais básico³ for seu caráter, maior é a quantidade de ferro existente [10]. As rochas eruptivas básicas certamente apresentam esta característica.

Vários estudos têm determinado a composição mineralógica de solos derivados de basalto [01, 11, 12], mas uma descrição completa da natureza e origem dos seus óxidos de ferro, para todas as regiões onde afloram, parece não estar disponível [13]. Portanto, existe demanda para estudar as características dos óxidos de ferro em rochas basálticas e analisar sua evolução em função do intemperismo. Ocorre que o intemperismo (ver definição na seção 2.2) é, evidentemente, um processo extremamente lento para permitir uma experimentação controlada. Os períodos de tempo envolvidos são, no mínimo, de centenas de anos, o que inviabiliza experiências sistematizadas, mesmo em escala de laboratório.

³ Rocha ígnea saturada em sílica e com teor de SiO_2 entre 45% e 53%, relativamente ricas em Fe, Mg e Ca, como o gabro e o basalto [08]

Diversas propriedades dos solos como sorção de íons⁴, fertilidade, estrutura, permeabilidade, coloração e a diferenciação do perfil também são influenciadas pelos óxidos de ferro. As variáveis que afetam a sua estabilidade são a concentração da solução (Fe^{+3} , Fe^{+2}), o pH, a atividade da água e a própria temperatura dos solos [14, 15, 16]. O tamanho de partícula ou agregado também é uma variável importante quanto à estabilidade [17, 18]. Na verdade, os modelos de transformações dos óxidos de ferro, que ocorrem espontaneamente na natureza ou induzidos em laboratório, não são absolutamente conhecidos.

CORNELL e SCHWERTMANN [15], pesquisadores com vasta contribuição científica na área de óxidos de ferro, ressaltam que, apesar dos métodos de síntese dos óxidos de ferro serem bem conhecidos, os detalhes dos mecanismos que governam as rotas de síntese são usualmente incompletos. Por isto, nas últimas décadas, as transformações dos óxidos de ferro em amostras sintéticas foram extraordinariamente estudadas [19, 20, 21, 22]. Da mesma forma, diversos estudos têm relacionado os óxidos de ferro encontrados na natureza com os diferentes fatores ambientais e processos pedogenéticos responsáveis por sua formação [23, 24]. Entretanto, há poucos trabalhos na literatura reportando simulações em laboratório de processos naturais que podem ocorrer durante a formação do solo nas rochas.

Neste sentido, um amplo projeto vem sendo desenvolvido pelo Laboratório de Química e Mineralogia de Solos (LQMS) do Departamento de Agronomia das UEM, objetivando simular em laboratório os efeitos dos diferentes processos pedogenéticos que podem afetar a evolução destes minerais. Para tal, amostras de origem mineral são

⁴ Termo usado para absorção e adsorção, onde absorção é a incorporação de uma substância em um estado para outro de outro estado e adsorção física é a aderência ou colagem de íons e moléculas para a superfície de uma outra molécula [07].

submetidas a tratamentos químicos, por períodos de tempo que variam desde poucos meses até alguns anos. Alternativamente, estas amostras minerais são tratadas termicamente, por períodos de tempo relativamente curtos, também objetivando acelerar uma transformação que, na natureza, poderia demorar muitos anos ou, eventualmente, serem produzidas por queimadas naturais ou provocadas.

Neste projeto maior, para o qual o Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do DFI/UEM vem contribuindo sistematicamente, diferentes variáveis como tamanho de agregado do pó de rocha, temperatura de calcinação ou método químico, são testadas sistematicamente para avaliar o envelhecimento do solo. Especificamente no contexto do presente trabalho de mestrado, por questões de limite de extensão, foram fixados alguns destes parâmetros, enquanto outros foram variados, tentando construir um quadro de respostas que, ao final da pesquisa, respostas consistentes possam ser encontradas para a questão do intemperismo dos solos.

Para efeitos de amostragem, foram selecionados três sítios com afloramento de rochas de basalto no Paraná, e o material magnético em pó destas rochas foi submetido a um tratamento químico, por seis meses, e a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas.

A escolha da rocha basáltica para estudos relativos ao intemperismo deu-se devido a: (a) enorme área de ocorrência no estado do Paraná; (b) por conter considerável quantidade de ferro na sua composição química, facilitando assim a separação magnética e análise por Espectroscopia Mössbauer; (c) pela sua importância na formação de solos conhecidos como Nitossolos Vermelhos, altamente produtivos e, portanto, importantes para a economia paranaense.

A caracterização e a análise dos compostos antes e depois do tratamento térmico e do tratamento químico foi feita através de espectroscopia Mössbauer, difração dos raios-X e microscopia eletrônica de varredura com sonda de raios-X (EDX).

É importante ressaltar que a análise mineralógica de minerais primários é sempre uma situação complexa com dificuldades experimentais múltiplas, em decorrência, principalmente, da natureza física heterogênea das amostras. A grande variedade químico/mineralógica desses sistemas naturais pode ser avaliada, por sob critérios físicos e químicos, em micro e macro-escala. Existem, genericamente, várias dificuldades metodológicas para a sua total caracterização, que incluem: heterogeneidade espacial do material; complexa associação de minerais, ampla distribuição de formas e tamanhos de grãos, baixa cristalinidade de alguns minerais, substituição isomórfica de vários elementos nas estruturas e grande variação dos teores de SiO_2 , dentre outros fatores [5, 16].

Neste sentido, as caracterizações que seguem não pretendem ser absolutamente precisas e definitivas, mas devem apontar as principais fases e elementos químicos presentes nas amostras estudadas, levando em conta a heterogeneidade das mesmas.

No Capítulo 2 são apresentadas as transformações e os processos que afetam a estabilidade dos óxidos de ferro presentes no basalto, assim como um resumo sobre a formação rochosa utilizada.

Já no Capítulo 3, descrevem-se os métodos de preparação e caracterização das amostras, sendo especificadas as condições de tratamento térmico, tratamento químico e os equipamentos utilizados.

Os resultados obtidos, apresentados e discutidos de acordo com os tratamentos químico e térmico aplicado às amostras, estão descritos no Capítulo 4.

Finalmente, o Capítulo 5 é dedicado à apresentação das conclusões do trabalho.

Para fornecer subsídio adicional à compreensão deste trabalho são, ainda, apresentadas brevemente no anexo A as propriedades hiperfinas e cristalográficas dos óxidos de ferro citados no texto.

No Anexo B, considerando que o público leitor deste trabalho não necessariamente é especializado, é apresentado um resumo sobre os fundamentos das técnicas experimentais utilizadas.

OBJETIVOS

- Caracterizar quimicamente e estruturalmente rochas basálticas do Paraná, identificando, em particular, os óxidos de ferro presentes;
- Simular em laboratório os efeitos de diferentes processos de intemperismo em rochas, através dos minerais que possuem ferro na composição;
- Analisar as transformações ocorridas em condições de intemperismo induzido (químico e térmico).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A ORIGEM DOS SOLOS

Segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos [25], denomina-se solo como sendo uma coleção de corpos naturais, constituídos por partes sólidas, líquidas e gasosas, tridimensionais, dinâmicos, formados por materiais minerais e orgânicos que ocupam a maior parte do manto superficial das extensões continentais do nosso planeta, contém matéria viva e podem ser vegetados na natureza onde ocorrem e, eventualmente, ser modificados por interferências antrópicas.

Desta maneira, o solo pode ser considerado como o resultado da ação combinada de vários processos pedogenéticos (adições, perdas, transformações e translocações⁵), sendo dependente da intensidade dos fatores de formação como clima, relevo e organismos que se manifestam sobre o material de origem durante certo período de tempo [01, 26, 27, 28, 29], (Figura 2.1). Como estas condições variam, de lugar para lugar, os solos de diferentes sítios apresentam propriedades e características distintas.

⁵ Ocorre quando o material passa de um horizonte para o outro, sem abandonar o perfil [30].

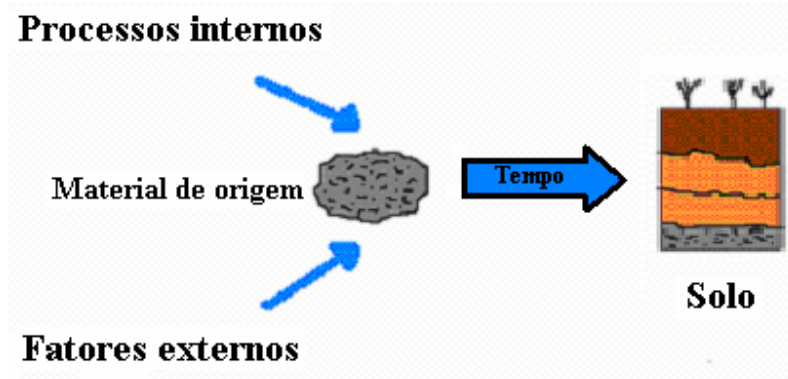


Figura 2.1 – Esquema da origem dos solos [32].

As ferramentas utilizadas para estudar a formação do solo baseiam-se na avaliação qualitativa das características morfológicas, mineralógicas, químicas e físicas resultantes da sua pedogênese, as quais constituem o produto das alterações ocorridas no material de origem.

De modo geral, quanto mais intemperizado é o solo, menos as características do material de origem são preservadas. Assim, solos jovens ainda guardam muitas características e propriedades químicas, físicas, mineralógicas e, às vezes, até morfológicas do material de origem. À medida que o solo envelhece, os processos pedogenéticos avançam e estas características iniciais vão se modificando. Mesmo assim, alguns atributos, principalmente aqueles ligados aos minerais mais resistentes, ainda podem ser percebidos [33].

A evolução química dos solos é marcada pela perda parcial ou total de silício e cátions básicos (Ca, Mg, K, Na) dos minerais primários, e pela acumulação de elementos menos móveis (Fe e Al) durante os processos de intemperismo. Estes processos (descritos adiante com maior profundidade) acarretam no desaparecimento de certos minerais, originando a alteração das rochas e, conseqüentemente, o aparecimento de outros minerais.

O conjunto de minerais formados em tais ambientes consiste, normalmente, de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio [02, 22, 29, 30]. Assim, os minerais secundários são formados em resposta a mudanças ambientais produzidos por pedogênese e podem armazenar informações sobre as condições existentes durante a sua formação [28].

As reações químicas que ocorrem no solo são fortemente influenciadas pela temperatura (quanto mais alta, mais rápidas são as reações) e pela presença de água, que também é importante sob vários aspectos, dos quais se destacam: (i) ser a fonte de prótons para reações de decomposição dos silicatos, e (ii) prover o meio físico-químico para ocorrência de reações químicas [34, 35].

Em condições de intensa lixiviação⁶, típicas das regiões tropicais e subtropicais, alguns desses óxidos podem ter dominância quantitativamente importante no sistema dos solos, conforme a litologia⁷ dominante e os mecanismos de pedogênese [12]. Os solos desenvolvidos sob climas tropicais (combinação de altas temperaturas com alta pluviosidade) apresentam características evolutivas mais avançadas que os solos encontrados em regiões mais frias. Isto ocorre porque a combinação de altas temperaturas com abundância de água favorece as reações de intemperismo da rocha e do solo, de modo que estes solos se intemperizam muito mais rapidamente do que aqueles que se encontram sob climas mais secos ou mais frios.

Quanto à formação, os solos podem ser [29, 32]:

(a) Residuais – são os resultantes da decomposição das rochas que se encontram no próprio local em que formaram (existe uma transformação gradual da rocha até o solo); As

⁶ Remoção dos constituintes de rochas e solos na forma líquida para fora dos solos [26].

⁷ Estudo da origem, transformações, estrutura, composição, etc., das rochas [07, 26].

condições existentes nas regiões tropicais são favoráveis a degradações mais rápidas da rocha.

(b) Transportados - são aqueles que foram levados ao seu local atual por alguns agentes de transporte, as características dos solos são função do agente transportador;

(c) Orgânicos - são os provenientes da deposição de matéria orgânica (vegetal e/ou animal), quase sempre desenvolvida no mesmo lugar.

ROCHAS MAGMÁTICAS

As rochas ígneas ou magmáticas são originadas a partir da consolidação do magma⁸, cuja composição química pode variar entre: SiO₂ (30 - 80%), Al₂O₃ (3 - 25%), óxidos de ferro (0 - 13%), MgO (0 - 25%), CaO (0 - 16%) Na₂O (0 - 11%), K₂O (0 - 10%), em menor quantidade Ti, Mn, elementos traços (V, Cr, Ni, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Lu, Ta, Hf, Th e U) e os voláteis (H₂O, CO₂, CO, H₂, N₂, S₂, SO₃, HCl, H₂S) [25, 36, 37, 38].

A grande variação nas concentrações de SiO₂ (sílica) determina se as rochas são consideradas ácidas, básicas ou neutras. São consideradas *rochas ácidas* quando os teores de silício forem superiores a 63%; nas *rochas neutras* são aquelas cujo teor de silício vai de 53 a 63%; as *rochas básicas* o teor de silício vai de 45 a 53%. Por fim existem, ainda, as *rochas ultrabásicas* cujos teores de SiO₂ são menores do que 45% [39, 40, 41]. A

⁸ Massa natural fluida, de origem nas profundidades da Terra, que ascendeu na crosta terrestre e, ao se esfriar, solidificou-se [07, 08].

composição química das rochas, em relação ao teor de SiO_2 , pode ser esquematizado, conforme a Figura 2.2.

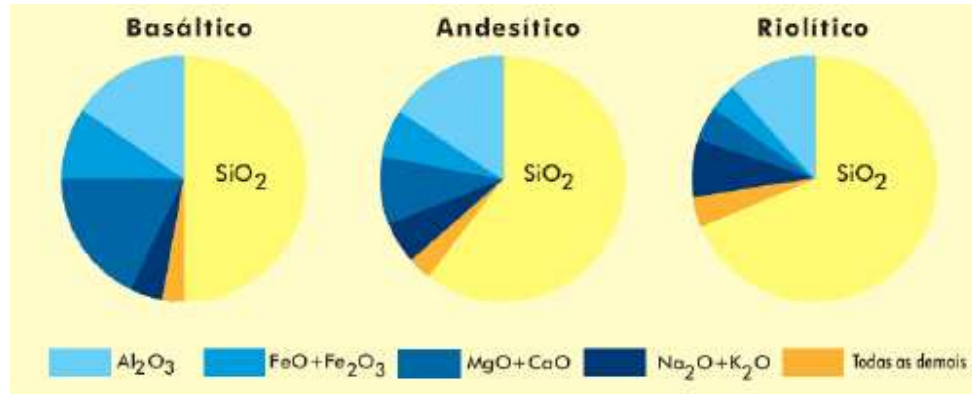


Figura 2.2 – Classificação das rochas segundo a composição química (SiO_2): Rochas básicas (basáltico), intermediárias (andesítico) e ácidas (riolítico) [35].

A maioria dos minerais constituintes de rochas são silicatos, ou seja, sais de sílica, os quais são sub-classificados em duas categorias: os máficos e os félsicos. Os minerais félsicos (de cor clara), têm baixo teor de Mg e Fe, alto teor de Si, Na, K e Al, baixo peso específico e são incolores em lâminas delgadas tais como quartzo (SiO_2), feldspato alcalino ($(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$) e plagioclásio ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Os minerais máficos (de cor escura), possuem alto teor de Mg e Fe e baixo teor de Si, Na, K e Al, alto peso específico, e geralmente são coloridos em lâminas delgadas tais como olivina (Mg_2SiO_4), hiperstênio (orthopiroxênio comum; $(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_3$), augita (clinopiroxênio comum; $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$), hornblenda (anfibiólio comum; $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, etc.) e biotita (mica; $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{Al}_2\text{Si}_8(\text{OH})_4$, etc.).

O resfriamento do magma depende da sua composição química, quantidade de produtos voláteis, viscosidade, taxa de resfriamento e, portanto, da localização na crosta terrestre [42, 43]. Com o resfriamento, cada mineral cristaliza à medida que alcança seu ponto de supersaturação, o que ocorre, em média, entre 600 e 1300°C. Em geral, os minerais escuros, devido à grande quantidade de ferro, e os que contêm menores quantidades de sílica cristalizam primeiro. Ao solidificar, dependendo das condições em que se formam, principalmente da pressão e temperatura, os magmas podem originar uma grande variedade de rochas, que se dividem em dois grandes grupos: (i) intrusivas e (ii) extrusivas [41, 44].

As rochas *intrusivas* são aquelas produzidas pela cristalização lenta de magma no interior da crosta, e que não atingiram a superfície como, por exemplo, o granito. Elas só apareceram na superfície depois de removido o material sedimentar ou metamórfico que as recobria.

As rochas *extrusivas* são geradas pela expulsão de magma, total ou parcialmente difundidas, do interior da Terra para a superfície. Ocorre um resfriamento rápido do magma, devido à perda de calor para a atmosfera, o que impede a perfeita cristalização da rocha. O magma ao atingir a superfície, perde sua fase gasosa, aumentando a sua viscosidade. Ocorre, então a formação de cristais com granulação fina (<1mm). Os enormes volumes de lavas que foram derramados na superfície da Terra periodicamente, através dos tempos geológicos, atingiram a crosta principalmente por fissuras, as quais são denominados derrames. Estes, geralmente, são magmas básicos, mais móveis e menos viscosos, pobres em sílica e ricos em ferro e magnésio, de coloração mais escura, alcançando grandes distâncias do ponto de extravasamento.

Os derrames nos continentes, origem das chamadas “rochas basálticas”, se avolumaram de modo a formar extensos planaltos com espessuras medidas em quilômetros e áreas de dezenas de milhões de quilômetros quadrados. Entre as maiores ocorrências do mundo destacam-se os planaltos basálticos do Rio Columbia, da Bacia do Paraná e da Sibéria, dentre outros (Figura 2.3) [45, 46].

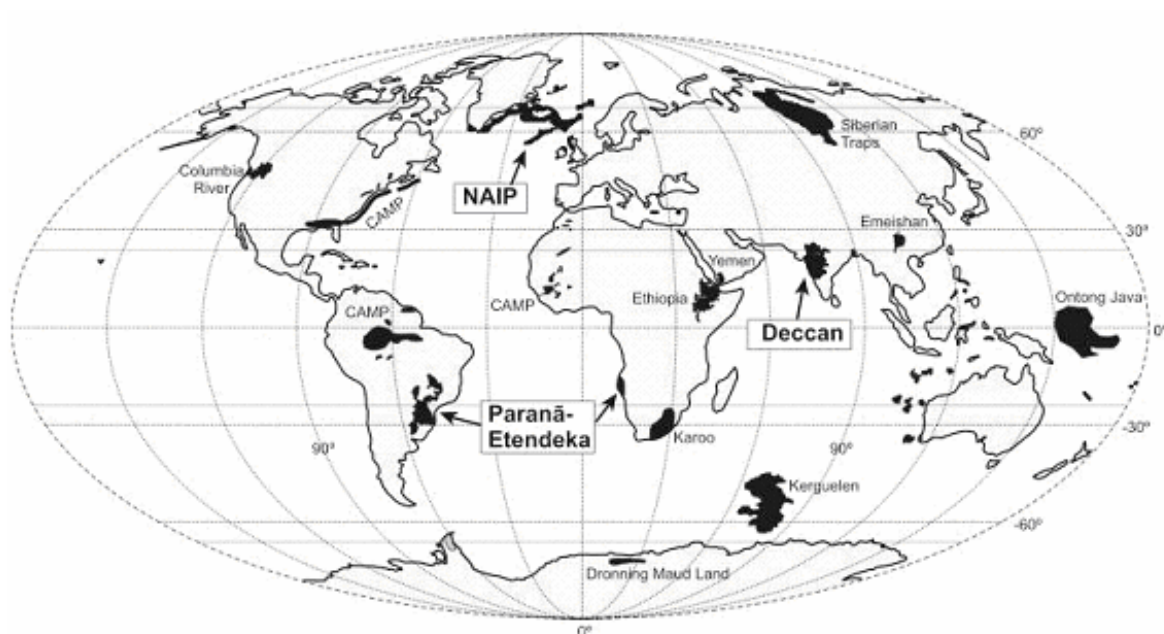


Figura 2.3 – Localização dos maiores derrames de basalto no mundo [47].

A rocha basáltica é constituída, principalmente, por piroxênios⁹ e plagioclásio¹⁰, mas pode incluir olivina, quartzo e minerais acessórios como magnetita, ilmenita, apatita,

⁹ Grupo de minerais silicáticos anidros da classe dos inossilatos (cadeias de tetraedros SiO₄), com a fórmula geral: XYZ₂O₆ onde X = Mg, Fe, Ca ou Na, Y = Mg, Fe, Fe³ ou Al e Z = Si com alguma substituição por Al. Por exemplo, augita (Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al)₂O₆ e pigeonita ((Mg, Fe, Ca)(Mg,Fe)Si₂O₆) [08].

hematita [48, 49]. Geralmente, alcança seu ponto de supersaturação nas temperaturas entre 1000 e 1200 °C. São as rochas vulcânicas mais abundantes e sua textura é microcristalina, vítrea ou porfirítica (alguns grãos grandes, em uma massa de grãos menores). Eventualmente, podem ser vesiculares, o que os tornam rochas porosas, semelhantes a uma esponja. A coloração é bem escura, chegando a ser preta.

2.2 O INTEMPERISMO

Os processos de intemperismo constituem-se em alterações físicas (morfologia, resistência, textura, etc.), químicas (na composição e estrutura cristalina) e biológica (quanto à ação de micro e macro organismos) das rochas e minerais na superfície terrestre, em resposta às condições do ambiente. Na natureza existe uma tendência ao estabelecimento de um equilíbrio físico-químico entre as substâncias e as condições de entorno. Assim, quando as rochas são expostas a determinadas condições tornam-se instáveis e se alteram. Por isso, o intemperismo é entendido como um processo onde as rochas e minerais em desequilíbrio tendem a se transformar em substâncias mais estáveis [17, 41].

A intensidade com que o intemperismo acontece nas rochas depende das condições de sua formação, da intensidade e tipo do intemperismo. As características da rocha que podem ser influenciadas são: a composição mineralógica, a organização dos

¹⁰ Grupo de minerais feldspáticos, alúmino-silicáticos sódico-cálcicos, de fórmula geral $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})\text{Si}_2\text{O}_8$, que constituem uma série isomórfica completa, variando desde o termo mais sódico (albita- $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) até o mais cálcico (anortita- $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) [08].

minerais na massa da rocha, a dureza, a permeabilidade e a maneira como se desagrega (intemperismo físico). Paralelamente, a alteração também depende da intensidade do intemperismo, ou seja, do clima e das ações químicas (oxidação, redução, hidratação, hidrólise, solução, carbonatação, ação das plantas e animais). Essencialmente, a temperatura e a umidade são os mais atuantes, porém, em certas regiões, outros fatores como vento e gelo podem ser também relevantes.

Nas rochas, os minerais (individuais) mais susceptíveis à atuação do intemperismo, em ordem decrescente, são: vidro ~ olivina > plagioclásio > orthopiroxênio > clinopiroxênio > minerais opacos (por exemplo, óxidos de ferro e titânio) [14, 50, 51].

O efeito da água no solo oferece informações sobre a mobilidade e perda de elementos químicos em períodos de tempo longos, podendo ser uma ferramenta prática para comprovar os processos pedogenéticos que ocorreram até então.

O pH também possui importante papel na definição do tipo de mecanismo que irá atuar no intemperismo químico em soluções. Em pH entre 5 e 9 ocorre normalmente as reações de hidrólise, hidratação, dissolução e oxidação; e pH menor do que 5 verifica-se a acidólise. O pH, também, afeta a solubilidade de vários elementos, como por exemplo, a ferro e o alumínio [33].

Em geral, o pH dos solos minerais varia de 3, ou até menos, em solos muito ácidos de algumas áreas costeiras, a mais de 10, em solos alcalinos de algumas áreas semi-áridas e áridas (Figura 2.4). No entanto, a faixa para solos produtivos cultiváveis é muito mais estreita, via de regra, de 5 a 7 em regiões úmidas, e de 7 a 9 para regiões áridas [35].

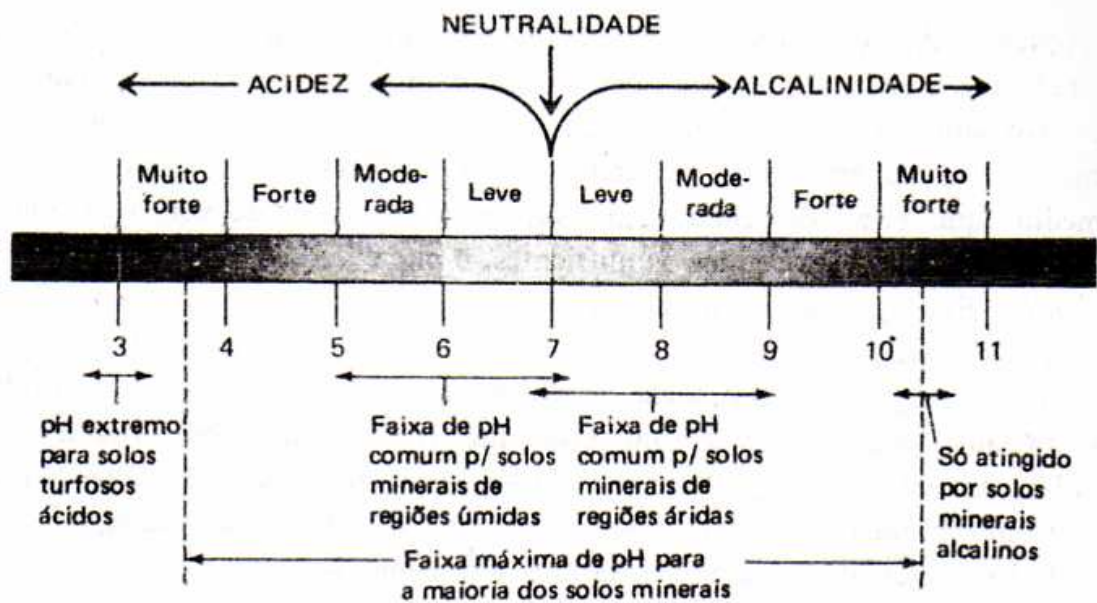


Figura 2.4 – Faixa extrema de pH para a maioria dos solos minerais [35].

O intemperismo de rochas basálticas [50, 51, 52, 53], ricas em minerais ferromagnesianos, pode dar origem a solos argilosos, com elevado conteúdo de óxidos e hidróxidos de ferro, manganês e alumínio. Estes óxidos e hidróxidos podem ocorrer sob a forma de materiais amorfos até minerais altamente cristalizados como, por exemplo, na forma de hematita e goethita.

Em um interessante trabalho, só para citar uma investigação, OLIVEIRA *et al.* [54] analisaram a intensidade do intemperismo e a composição química de amostras relativas ao centro e a camadas mais externas de um matacão¹¹, originário da região de Vacaria (RS). As amostras foram manualmente moídas, separadas magneticamente e, posteriormente, caracterizadas através da espectroscopia Mössbauer e difração de raios-X. Os autores ressaltam que o estudo foi motivado pelo fato que o intemperismo é pouco

¹¹ Pedra solta muito grande e arredondada. Fragmento de rocha cujo diâmetro máximo está compreendido entre 25 cm e 1 m [07].

conhecido no sul do Brasil e aparentemente, na maioria dos outros ambientes subtropicais no planeta.

Os espectros Mössbauer obtidos com amostras do centro e da camada mais externa do matacão são apresentados na Figura 2.5.

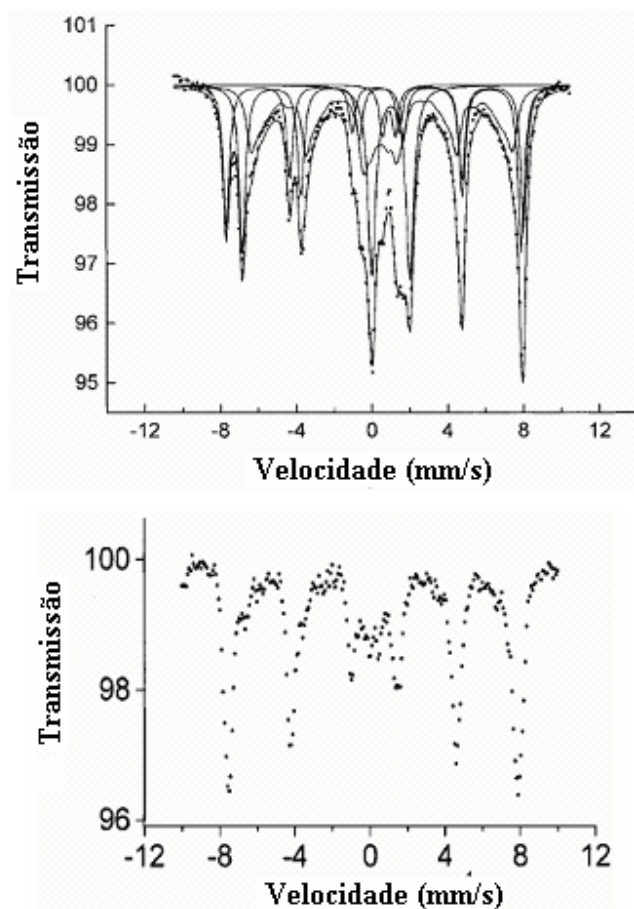


Figura 2.5 – A rocha antes - centro (acima) e depois de intemperizada – camada externa (abaixo) do matacão [54].

Os autores concluíram que as titanomagnetitas do basalto, localizada na região subtropical do Brasil, são muito instáveis e mudam gradualmente para titanomaghemita, e

que a sua evolução é registrada pelo intemperismo durante as mudanças climáticas em todo o tempo geológico.

A alteração do processo descrito pode ser antigo e relatado não somente pelas condições presentes moderadas, mas também pelo paleoclima tropical que prevaleceram na área de estudo. Segundo os autores, os óxidos de ferro e titânio resultantes do intemperismo desse perfil são indicadores de diferentes pedo-ambientes.

As condições climáticas subtropicais não são reportadas na literatura como sendo associadas à instabilidade da titanomagnetita. Contudo, o clima local da área estudada, com umidade durante o ano, bem como ao longo da história do paleoclima tropical podem ser responsáveis por sucessivos períodos de oxidação, que resultaram em tendência evolucionária: Titanomagnetita → titanomaghemita → hematita + rutilo.

Já GOULART *et al.* [13] analisaram amostras de solos desenvolvidos de basalto da região do Triângulo Mineiro – MG, (i.e., as rochas de sua formação são de origem basáltica geologicamente da formação da Serra Geral) com o objetivo de caracterizar os compostos de ferro existentes no solo.

As amostras foram separadas por tamanho e magneticamente através de processos químicos e físicos. Utilizaram-se as técnicas de espectroscopia Mössbauer, difração de raios-X e magnetização para a caracterização das amostras. Os espectros obtidos em temperatura ambiente, para as amostras com diferentes tamanhos de fração de solos são apresentados na Figura 2.6. Os respectivos parâmetros hiperfinos constam na Tabela 1.1.

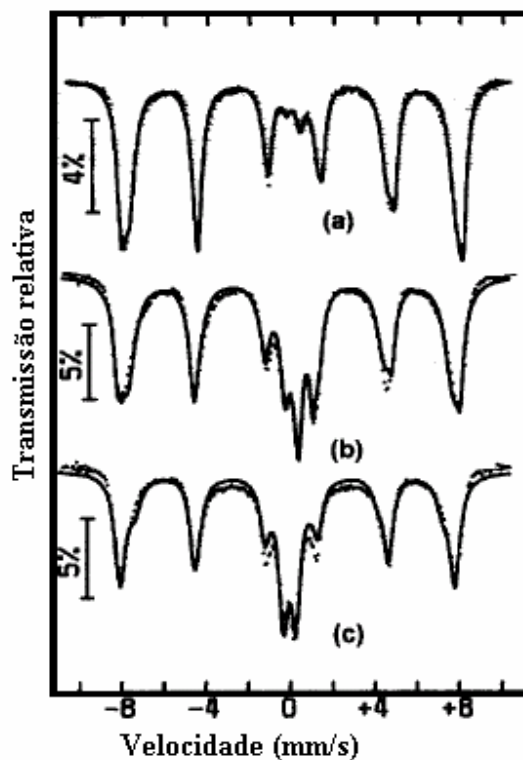


Figura 2.6 - Espectro Mössbauer em temperatura ambiente das amostras (a) areia (2 – 0,02 mm), (b) silte (0,02 – 0,002 mm) e (c) argilas (> 0,002 mm) das amostras separadas magneticamente [13].

Tabela 1.1 – Parâmetros hiperfinos (T.A.) da fração areia, silte e argila de amostras separadas magneticamente, Mh = maghemita, Hm = hematita, Im = ilmenita [13].

Fração	Subspectro	δ (mm/s)	$2\epsilon_Q, \Delta E_Q$ (mm/s)	B_{hf} (T)	A (%)
Areia	Mh	0.31	0.00	48.3	65
	Hm	0.38	-0.18	50.4	29
	Im	1.03	0.68	--	2.8
		0.37	0.67	--	3.5
Silte	Mh	0.33	0.00	48.0	60
	Hm	0.37	-0.18	50.4	16
	Im	1.03	0.69	--	8.6
		0.28	0.35	--	2.9
	Doubleto	0.38	0.68	--	12
Argila	Mh	0.32	0.00	45.7	19
	Hm	0.38	-0.18	49.3	51
	Doublet	0.38	0.60	--	29

Percebe-se claramente na Figura 2.6 as alterações nos espectros Mössbauer para as amostras com tamanho de fração diferente. Foram realizados, ainda, medidas por espectroscopia Mössbauer em baixa temperatura (85K) e com campo magnético aplicado, as quais mostraram que o composto magnético (além da hematita) era maghemita e não magnetita. No entanto, a maghemita apresenta-se com possíveis substituições isomórficas, de titânio e de alumínio.

Queimadas

O fogo tem sido um agente modificador do ambiente natural desde os estágios de formação da Terra [55]. As queimadas naturais podem ser iniciadas por causas ambientais, tais como as descargas elétricas, erupções vulcânicas, meteoritos, combustão espontânea de certas substâncias naturalmente presentes, atrito entre rochas etc. No entanto, a grande maioria das queimadas começa sob ação do homem [56, 57, 58].

Desde o início da história, até os dias atuais, as roçadas e queimadas na agricultura são uma prática comum na produção de alimentos, que ocorrem em uma área estimada de 36 milhões de km² de terras. Isto representa cerca de 30% dos solos cultiváveis da África, Ásia e América do Sul [59].

A temperatura durante as queimadas depende do tipo de cobertura do solo, da água existente na biomassa, das condições climáticas, etc. Portanto, os vários tipos de cobertura dos solos influenciam a intensidade das queimadas e, conseqüentemente, alteram a temperatura dos solos, como descrito por MCKENZIE [60] e mostrado na Figura 2.7.

Destaca-se neste gráfico que as temperaturas na superfície dos solos podem chegar até próximo de 800 °C, quando troncos de madeira são queimados.

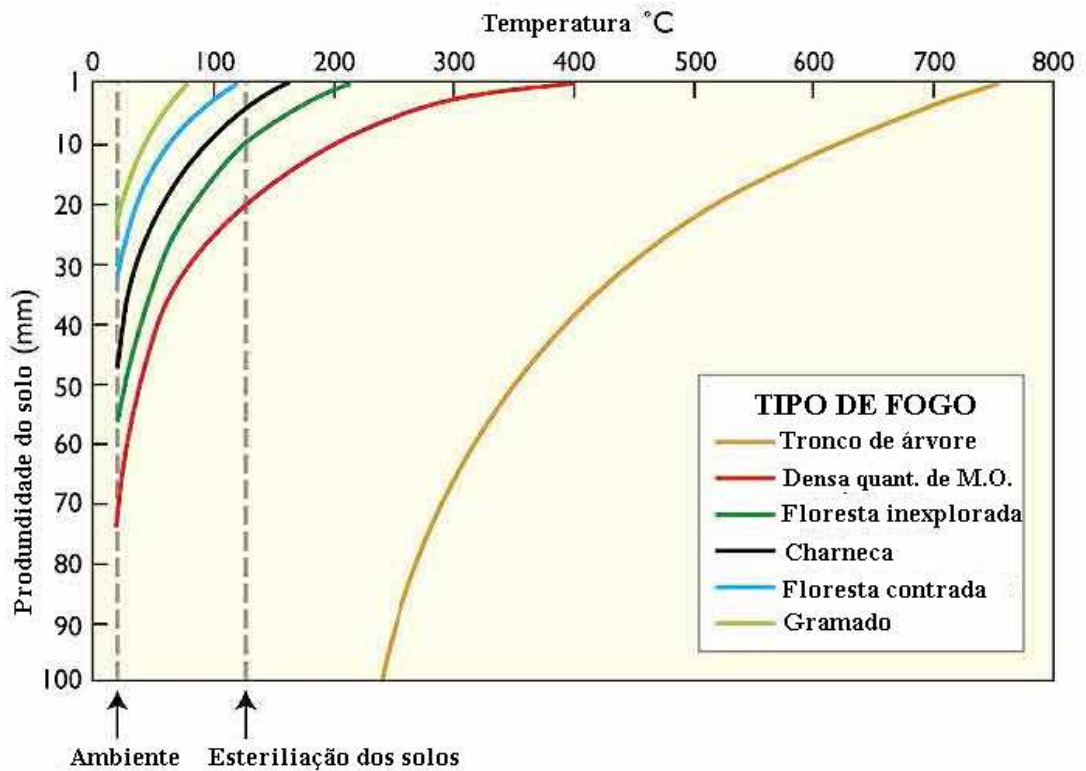


Figura 2.7 – As temperaturas no solo, para vários tipos de incêndios (M.O. é matéria orgânica) [60].

Um trabalho desenvolvido por HAUSER [59] induziu nos solos a queima de troncos de árvores comumente encontradas depois do corte e em clareiras queimadas em floresta, para determinar a temperatura atingida durante a queima e a profundidade que o calor penetra no solo. Obtiveram como resultados que as temperaturas dos solos durante a queimada podem chegar até 700 °C na superfície e a 214 °C em 5 cm de profundidade.

Outro estudo, sobre mudanças mineralógicas dos solos devido aos efeitos da intensidade do fogo por queimadas após o corte (*Slash-and-Burn*¹²), foi descrito por KETTERINGS *et al.* (2000a) [61]. Os autores produziram, em campo e simularam em laboratório, o aquecimento dos solos pelo fogo, atingindo temperaturas superficiais de 100, 300 e 600 °C. Concluíram que, com o aquecimento mais intenso (600 °C), houve transformação de compostos como, por exemplo, da goetita para a maghemita. Além disso, constataram que a matéria orgânica é importante para a transformação total dos compostos.

Em estudo semelhante, de KETTERINGS *et al.* (2000b) [62] descrevem a mudança na cor dos solos e como isso é um indicativo de quanto o fogo foi severo.

As várias alterações que ocorrem durante as queimadas, e que produzem efeitos diferentes nas camadas dos solos, também foram apontadas por MCKENZIE [60], conforme consta na Tabela 2.2.

¹² Método agrícola simples pelo qual a vegetação natural é cortada e queimada. Em seguida, a roça é explorada por alguns anos até que o solo perca a sua fertilidade [63].

Tabela 2.2 - Alterações no solo e na material orgânica após aquecimento [60].

Tipo dominante de modificação	Temperatura (°C)	Modificação
Físicas	> 1200	Perda de cálcio como gás
	950	Minerais de argilas convertidos em diferentes fases.
	600	Máxima perda de potássio e fósforo. Cinza finas produzida.
	540	Pequeno resíduo de nitrogênio ou de carbono.
	420	Perda de água de dentro de minerais de argila.
Químicas	400	Matéria orgânica carbonizada.
	300	Liberção máxima de aminoácidos de nitrogênio. Começa a perda de enxofre e fósforo.
	200	Matéria orgânica parcialmente queimada. Repelência da água causada por destilação. Começa a perda do nitrogênio
	125	Esterilização do solo.
	110	Perda de água do solo.
	100	Começa produção de amônio no solo.
	70	Alta mineralização de nitrato.
Biológicas	50	Ligeira esterilização devido à perda da água
	37	Máximo de estimulação dos microrganismos do solo
	<25	Temperaturas usuais do solo

Pela tabela, inicialmente, o aquecimento afeta a atividade biológica, em seguida, provoca alterações químicas e, por último, produz alterações físicas quando as temperaturas forem elevadas.

Em alguns solos o calor gerado durante uma queimada produz uma nova agregação de partículas por recristalização de óxidos de ferro e alumínio [64, 65]. Para

estas alterações serem introduzidas no solo, no entanto, dependem do tipo de solo e temperaturas alcançadas durante a queima.

Segundo o estudo de HUMPHREYS *et al.* [66], desenvolvido em regolitos¹³, o aquecimento do solo durante uma queimada tem efeitos significativos sobre o solo de várias maneiras. O fogo impõe efeitos diretos e indiretos sobre os regolitos. Os efeitos diretos incluem a intensificação das propriedades magnéticas do mineral, o surgimento de novos minerais e a transformação dos já existentes. Já os efeitos secundários incluem a redução da capa protetora do solo e o desenvolvimento de translocação pela repelência da água, com o conseqüente aumento no escoamento superficial e no potencial de erosão. A Tabela 2.3 descreve resumidamente, as mudanças dos minerais provocadas pelo fogo, de acordo com esses autores.

Tabela 2.3 – Mudanças provocadas pela ação do fogo [66].

Mineral / Material	Temperatura	Produto
Hematita, goethita, maghemita e magnetita	>400°C	Mineralização do material magnético secundário especialmente magnetita ou maghemita muito finas.
Fitólitos-opala	450-550°C	Aumenta índice de refração (não-queimados e queimados) das cinzas de madeira.
Cinzas-madeira	400-750/815 °C	Buetschliita ($K_2C(CO_3)_2$) e outros carbonatos.
Carbonatos (em cinza e carvão)	>750-815°C	Decomposição de carbonatos - cinzas de madeira formam óxidos e silicatos.
Oxalato de cálcio	430-510°C	Calcita nas células das plantas.

¹³ Camada superficial desagregada, proveniente da ação das intempéries, que recobre a rocha fresca e cuja espessura varia entre alguns centímetros e dezenas de metros [07].

Ainda segundo os autores, a natureza e forma dos óxidos de ferro que ocorrem normalmente nos solos, podem ser atribuídas a diversos fatores ambientais, incluindo as queimadas. As queimadas provocam a formação dos minerais secundários, que podem apresentar características magnéticas distintas em relação aos minerais primários. Em solos ricos em ferro, submetidos a temperaturas superiores a 400 °C, com a presença de um agente redutor como a matéria orgânica, pode-se gerar grandes quantidades de minerais secundários magnéticos, especialmente magnetita e maghemita.

Em longo prazo, observações sugerem que as queimadas podem levar a considerável intemperismo, o que não é surpreendente, já que podem causar o desgaste substancial das rochas. Em resumo, pode considerar que as propriedades afetadas pela ação do fogo nos solos são: composição mineralógica, textura, cor, pH, matéria orgânica e fertilidade [67 - 73].

2.3 ÓXIDOS DE FERRO

O ferro é o metal de transição mais abundante da crosta terrestre, sendo o quarto de todos os elementos, perdendo apenas para oxigênio, silício e alumínio [25, 41, 42]. São conhecidos compostos de ferro com estados de oxidação +2, +3, +4, +5 e +6, onde os dois primeiros estados são os mais frequentemente encontrados na natureza.

CORNELL e SCHWERTMANN [28] relataram a existência de dezessete tipos de óxidos binários de ferro (Tabela 2.4), entre naturais e sintéticos, os quais diferem entre si pela composição química, valência do ferro e, principalmente, quanto à estrutura cristalina.

Este grupo de compostos compreende os óxidos, propriamente ditos, os oxi-hidróxidos e os hidróxidos de ferro. Neste trabalho, serão todos chamados, genericamente, de óxidos de ferro.

Tabela 2.4 – Óxidos de ferro [28].

Óxidos	
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Magnetita	Fe_3O_4
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
-	$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$
-	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Wüstita	FeO
Óxi-hidróxidos e hidróxidos de ferro	
Goethita	$\alpha\text{-FeOOH}$
Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeOOH}$
Akaganéita	$\beta\text{-FeOOH}$
Schwertmannita	$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$
-	$\delta\text{-FeOOH}$
Feroxyhita	$\delta'\text{-FeOOH}$
Alta Pressão	FeOOH
Ferrihydrita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Bernalita	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
-	$\text{Fe}(\text{OH})_2$
Fougerita	$\text{Fe}_x^{3+}\text{Fe}_y^{2+}(\text{OH})_{3x+2y-z}(\text{A}^-)_z;$ $\text{A}^- = \text{Cl}^-; \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$

A unidade estrutural básica de coordenação para os óxidos binários de ferro é a octaédrica, onde cada átomo de ferro está rodeado por seis íons de oxigênio ou, então, por íons de oxigênio e hidroxilas alternadamente, originando, desta forma, diferentes arranjos octaédricos.

Para a maioria destes óxidos é comum ou, ao menos, possível a substituição do ferro por outros cátions metálicos na estrutura (i.e. formando soluções sólidas tipo $\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ou $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$, por exemplo), como o Al^{3+} , Ti^{4+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} e Mn^{2+} . Porém, em condições naturais, o Al^{3+} substitui com mais frequência [28, 74]. Em alguns casos, a substituição pode ocorrer em alto grau, gerando compostos estequiométricos com designação própria (ver Tabela 2.5).

Tabela 2.5 – Os compostos ternários contendo ferro.

Composto	Nome
FeTiO_3	Ilmenita
Fe_2TiO_5	Pseudobrookita
Fe_2TiO_4	Ulvöspinel
FeAl_2O_4	Hercinita
MgFe_2O_4	Magnesioferrita

Os óxidos de ferro são comumente encontrados na natureza, estando presentes em quase todos os diferentes sistemas globais como a litosfera¹⁴, a hidrosfera¹⁵, a pedosfera¹⁶ e

¹⁴ Parte externa e rígida da Terra, que inclui a crosta terrestre [07].

a biosfera¹⁷ [28]. Inicialmente, para a formação dos óxidos do ferro trivalente ocorre especialmente através do intemperismo aeróbico na superfície das rochas magmáticas. Daí os óxidos são redistribuídos por vários caminhos, dentre os diversos compartimentos do sistema global. Esta redistribuição envolve mecanismos de transporte como a erosão através de vento e/ou água, da pedosfera para a hidrosfera ou, ainda, e mais importante, pela dissolução redutiva seguida de oxidação e re-precipitação, produzindo novas estruturas. São exemplos disso a formação do minério de ferro, a utilização de compostos com ferro pelas plantas e o consumo e transformações de óxidos pelo Homem. Um esquema dos processos de redistribuição é mostrado na Figura 2.8.

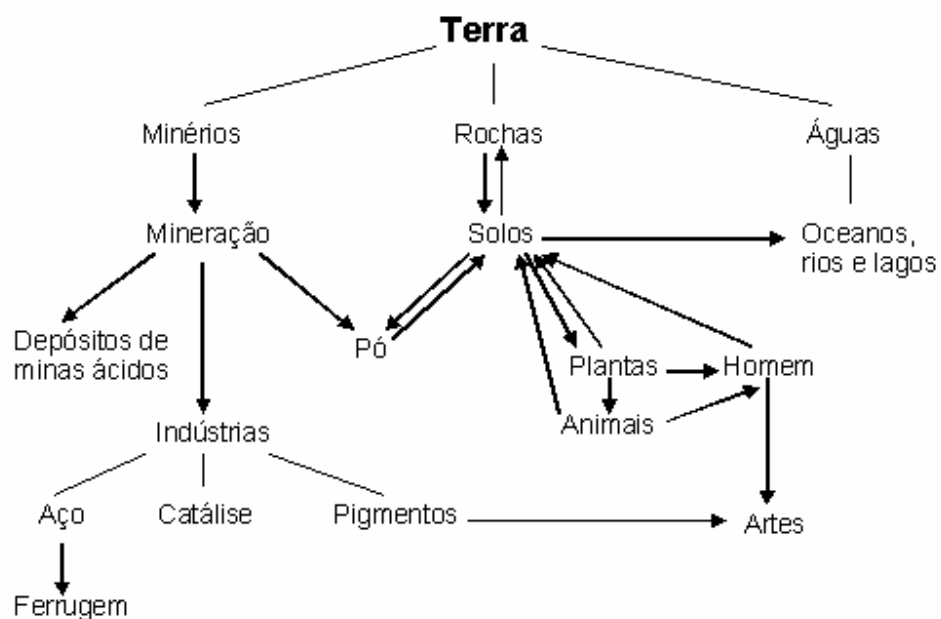


Figura 2.8 – Redistribuição dos óxidos de ferro no sistema global [28].

¹⁵ Camada aquosa da Terra, que compreende os oceanos, mares, rios, etc [07].

¹⁶ Conjunto dos solos a nível mundial que são o suporte dos ecossistemas terrestres [07].

¹⁷ Conjunto de todos os ecossistemas da Terra [07].

2.4 PROCESSOS DE TRANSFORMAÇÕES DOS ÓXIDOS DE FERRO

As transformações dos óxidos de ferro podem acontecer, de maneira geral, através de duas rotas fundamentais. A primeira, natural, espontânea e muito lenta ocorre diretamente a partir de solos e rochas, principalmente rochas basálticas, devido à alta concentração de compostos de ferro em sua composição. Assim, analisando-se os compostos de ferro já formados, pode-se determinar quais as condições ambientais que atuaram através do intemperismo ao longo de milhares de anos e que vieram a formar os solos. Isso nem sempre é trivial, pois, junto aos compostos de ferro, estão agregados vários outros minerais que podem afetar os resultados ou complicar sua obtenção.

Já a segunda das rotas, induzida e rápida é verificada em amostras sintéticas, preparadas sob condições específicas em escala de laboratório, principalmente através de tratamentos térmicos e/ou químicos.

A seguir, serão descritas as diferentes vias de formação e transformações dos óxidos de ferro. Primeiramente, serão destacados estudos realizados com amostras naturais e, em seguida, amostras sintéticas.

Salienta-se nas ciências dos solos que há uma importante discussão envolvendo os diversos caminhos da formação e transformação dos óxidos de ferro na natureza até que eles se tornam estáveis. Apenas mais recentemente, questões como as transformações desses minerais nos solos, estão encontrando respostas satisfatórias. Um bom exemplo disso é descrito por FABRIS *et al.* [74], que propõem o esquema da Figura 2.9, o qual

mostra alguns dos caminhos de mineralogênese em quatro litologias, originados de diferentes tipos de rochas.

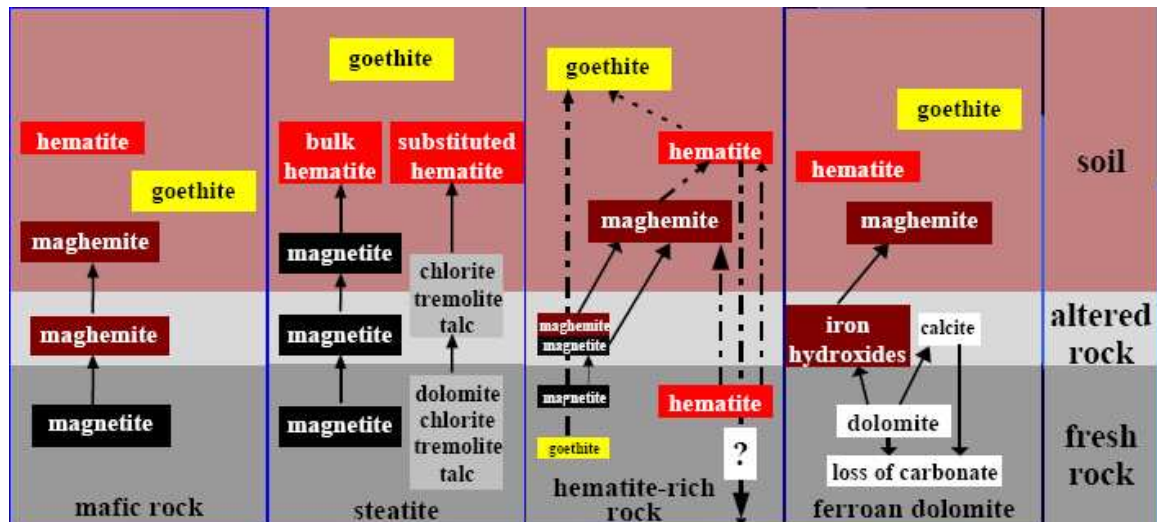


Figura 2.9 – Algumas maneiras de caminhos mineralogênicos representativos que envolvem óxidos do ferro, onde: (a) alteração da magnetita na litologia máfica; (b) magnetita herdada em um pedosistema desenvolvidos na esteatita; (c) transformação óxido de ferro numa litologia rica em hematita e (d) neoformação de óxidos do ferro em dolomita ferrosa [74].

Segundo os autores, o entendimento mais profundo da natureza e do comportamento físico e químico dos solos tropicais e subtropicais depende, em grande medida, do conhecimento mineralógico dos seus óxidos de ferro.

Sob uma óptica mais abrangente, os possíveis métodos químicos e físicos para a síntese de óxidos com ferro foram descritos por CORNELL e SCHWERTMANN [15], e estão representados na Figura 2.10.

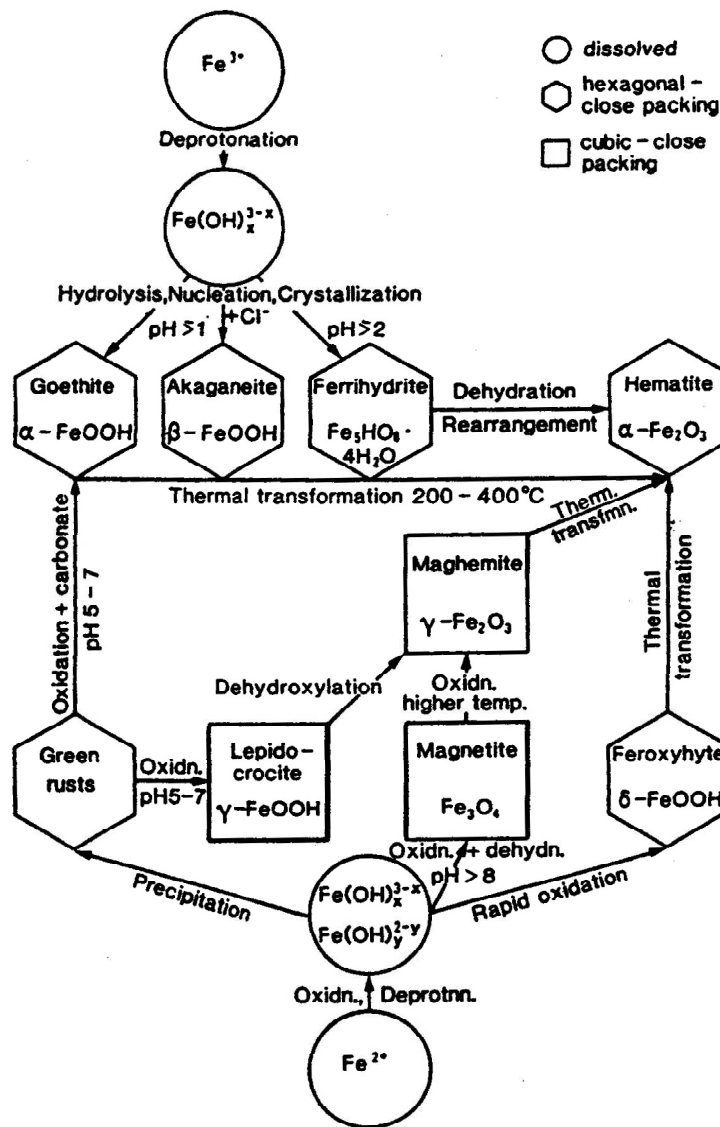


Figura 2.10 – Representação esquemática dos vários trajetos da formação e transformação dos óxidos de ferro mais comuns [15].

Em temperaturas mais baixas e em solução, as interconversões envolvem freqüentemente dissolução seguida por re-precipitação da nova fase. A oxidação e redução são também reações possíveis. Ou seja, basicamente a formação envolve dois mecanismos

fundamentais: um deles é a *precipitação direta* da solução com as unidades de crescimento solúveis freqüentemente fornecidas pela dissolução do precursor sólido; ou um processo de *estado sólido* envolvendo rearranjo dentro de um precursor sólido. No entanto, estes autores ressaltam ainda que, apesar de muito ser conhecido sobre os métodos de síntese dos óxidos de ferro, os detalhes dos mecanismos que governam uma particular rota de síntese não são normalmente determinados completamente.

Outro conjunto de possibilidades, obtido de vários trabalhos reportados na literatura, para os óxidos de ferro no solo, a partir de uma fonte de Fe^{2+} foi proposto por COSTA e BIGHAM [75] (Figura 2.11).

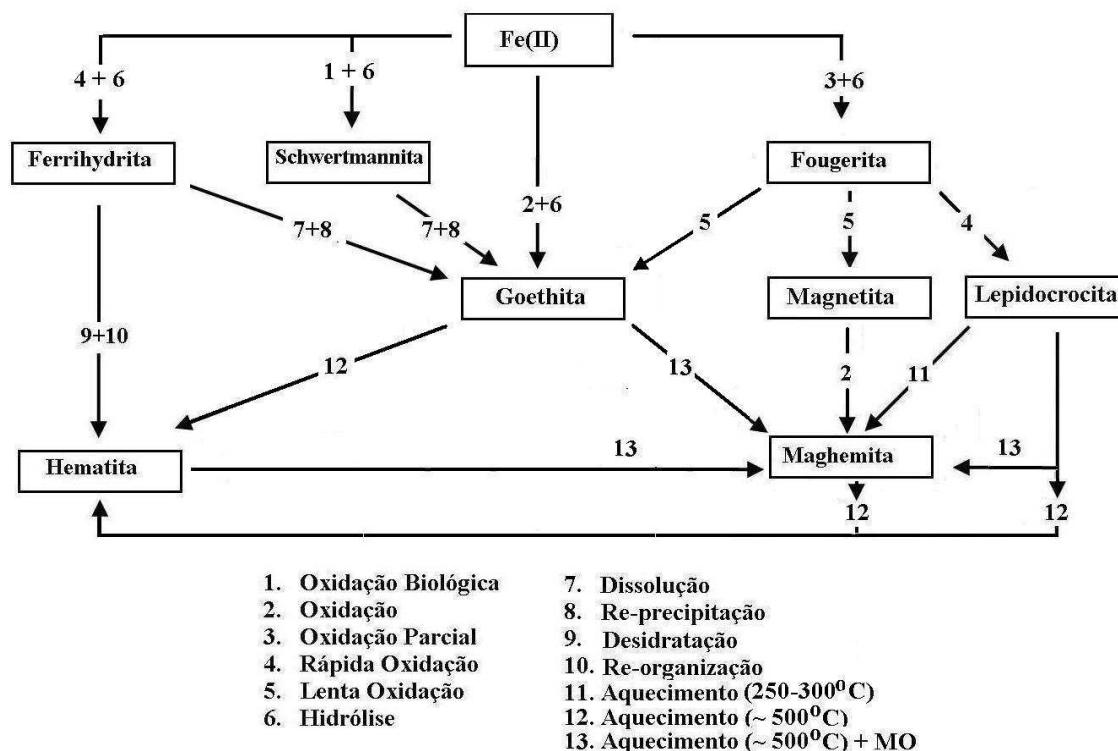


Figura 2.11 – Representação esquemática das reações químicas envolvidas na formação e transformação dos óxidos de ferro, segundo algumas variáveis ambientais [75].

Os autores ressaltam que o estudo realizado a campo é complexo por causa do grande número de variáveis que influenciam sua formação e que o entendimento do que ocorre é melhor quando estas variáveis são analisadas separadamente, em processos de síntese dos minerais em condições controladas de laboratório.

Outro estudo sobre o assunto foi reportado por DEARING [76], que associa as variações da susceptibilidade magnética com o aquecimento da amostra e, conseqüentemente, às transformações dos óxidos de ferro, as quais são sucederam de acordo com a Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Transformações de minerais comuns em alta temperatura [76].

Magnetita	Mudança para hematita em ~300 °C (perda de susceptibilidade)
Lepidocrocita	Mudança para maghemita em 250-350 °C (ganho de susceptibilidade)
Goethita	Desidrata para hematita em 300-400 °C (pouca mudança na susceptibilidade)
Para-antiferro	Redução/oxidação de magnetita/maghemita em resfriamento de ~ 600 °C (ganho de susceptibilidade)

Uma desvantagem desta “técnica” é que, aquecendo em alta temperatura, ocorre mudança irreversível na mineralogia magnética da amostra, devido à oxidação, ou redução, ou desidratação das fases constituídas, provocando a destruição do mineral.

Um modelo que apresenta os caminhos de formação e transformação de amostras sintetizadas em soluções aquosas, frutos de dados experimentais reportados na literatura, é descrito por CORREA *et al.* [77] e está representado na Figura 2.12.

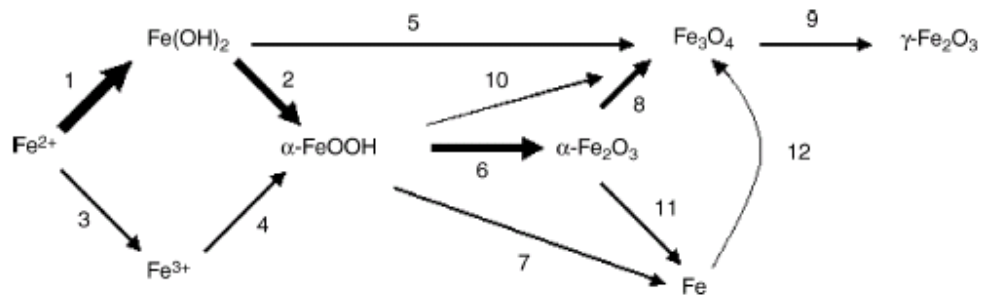
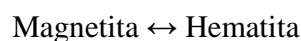


Figura 2.12 – Processos envolvidos na produção de óxidos de ferro a partir dos sais ferrosos, que acontece através dos seguintes mecanismos químicos: 1 e 4, precipitação (OH); 2, 9 e 12, oxidação com O₂; 3, oxidação (H₂O₂); 5, oxidação (NO₃); 6, desidratação; 7 e 11, redução (H₂); 8, redução (H₂, Fe); 10, redução (H₂, Fe²⁺). A largura seta indica o percentual de aplicações em 1996, de acordo com a pesquisa [77].

Analisando os processos de formação e transformações dos óxidos de ferro, citados anteriormente, e também em outros artigos [19, 20, 22, 78] aqui não comentados, percebe-se que a magnetita oxida para a maghemita e, em seguida, por transformação térmica, para a hematita. Desta forma, parece haver uma rota “natural” de transformação que pode ser esquematizado como:



2.5 ÓXIDOS DE FERRO EM SOLOS E ROCHAS

Os solos magnéticos, conhecidos como Nitossolos (*terra roxa*), constituem importante grupo de solos devido ao grande potencial agrícola. Estes solos, normalmente encontrados em regiões tropicais e subtropicais, normalmente são derivados de rochas magmáticas como, por exemplo, o basalto, o diabásio¹⁸, o anfíbolito¹⁹, o grabo²⁰ e o tufito²¹ [74]. A distribuição geográfica desses solos no Brasil corresponde à cerca de 330000 km² de superfície terrestre (Figura 2.13).

A forma como óxidos de ferro são formados e transformados em solos tropicais depende profundamente da litologia dominante. De maneira geral, os óxidos de ferro mais comumente encontrados em solos brasileiros são a hematita, a goethita, a maghemita, a magnetita e a ilmenita [28]. A hematita e a goethita são, normalmente, fases residuais da decomposição de silicatos. A maghemita e a magnetita podem ser herdadas diretamente do material de origem, ou serem formadas ou alteradas durante a pedogênese. A ilmenita tende

¹⁸ É o correspondente hipabissal (rocha formada em baixa profundidade) dos basaltos, isto é, possui a mesma composição química e mineralógica do basalto, mas a textura é um pouco mais grosseira porque o magma teve mais tempo para esfriar que no basalto. É constituído essencialmente de piroxênio e plagioclásio cálcico, possui cor preta e textura granular fina, raras vezes porfirítica [07, 74].

¹⁹ É uma rocha de origem metamórfica ou magmática, essencialmente constituído de minerais com composição química semelhante aos piroxênios [07].

²⁰ É uma rocha magmática máfica (escura), intrusiva e formada por minerais maiores que os do diabásio (> 1mm). Os principais constituintes são o plagioclásio, augita, piroxênios e olivinas. O magma de origem é o mesmo que aquele que forma os diabásios e os basaltos [79].

²¹ É uma rocha magmática resultante da consolidação de cinzas vulcânica, geralmente rica em óxidos de ferro magnéticos [80].

a ter origem na rocha mãe, na forma de $x\text{FeTiO}_3(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ (com $0,8 \leq x \leq 0,9$), para as rochas de origem magmáticas [11, 81].

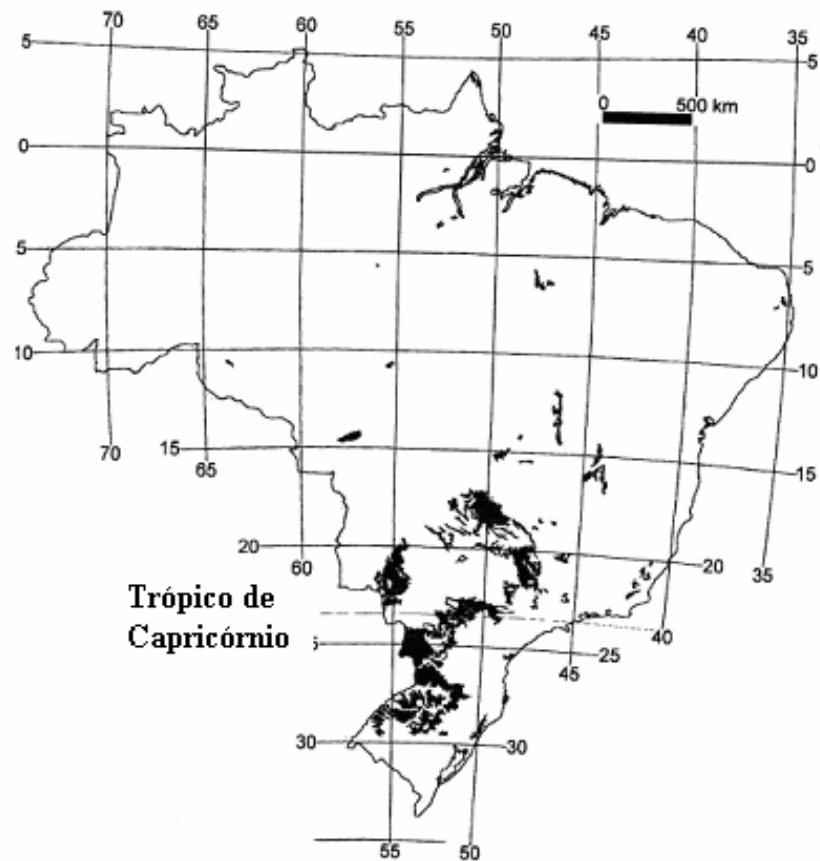


Figura 2.13 - Distribuição geográfica dos principais solos magnéticos desenvolvidos sobre litologias magmática no Brasil [74].

Analisando a Figura 2.13 e a Figura 2.14, percebe-se que no Brasil, os solos magnéticos, são formados a partir de rochas da Província Magmática do Paraná.

FORMAÇÃO SERRA GERAL

A Formação Serra Geral representa uma parte da Província Magmática do Paraná-Etendeka, sendo uma das maiores ocorrências de basaltos continentais do mundo, com cerca de 800.000 km³ de lavas formadas cobrindo mais de 1,2 milhões de km². A espessura dos derrames basálticos é muito variada, podendo alcançar totais da ordem de 1.000 metros no centro da bacia e 350 metros nas bordas [82, 83]. Hoje, estes perfis estão profundamente afetados pelos processos de intemperismo.

A formação Serra Geral ocorreu sob a forma de derrames, que se constituem numa série de unidades superpostas individualmente, bem definidas, com variações químicas e texturais importantes. Os derrames são o resultado de um evento vulcânico de natureza fissural, em condições não explosivas, que inundou cerca de 75% de toda a Bacia do Paraná [84], cobrindo parte dos estados do Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, São Paulo, Mato Grosso e Minas Gerais no Brasil, e parte do Paraguai, Argentina e Uruguai. A zona principal do vulcanismo situou-se ao longo do denominado Arco de Ponta Grossa, identificado pelo enxame de diques, que registram as fraturas que conduziram as lavas à superfície do continente [42, 85].

Segundo alguns pesquisadores [43, 83, 86, 87, 88], pode-se caracterizar estratigraficamente a Serra Geral como sendo constituída essencialmente por três litotipos, facilmente reconhecíveis através de suas características petrográficas e geoquímicas, encontrados nas seguintes regiões:

- o Rochas básicas – ocorrem em praticamente toda a extensão da Bacia do Paraná, representam 90% de todo volume magmático.

- Rochas intermediárias – ocorrem principalmente abaixo do rio Uruguai, caracteriza cerca de 7% do volume do magma.
- Rochas ácidas dos tipos Palmas e Chapecó – ocorrem no centro da Bacia do Paraná, representam respectivamente 2,5 e 0,5% do volume.

Segundo BELLINI *et al.* [83] a mineralogia destes três tipos de rochas encontrados na Bacia do Paraná, pode ser descrita como (Tabela 2.7):

Tabela 2.7 – Petrografia das três maiores tipos de rochas vulcânicas [83].

Rochas tipo básica	Rochas tipo intermediária	Rochas tipo ácida
$\text{SiO}_2 \leq 53 \%$	$53 < \text{SiO}_2 < 63 \%$	$\text{SiO}_2 \geq 63 \%$
Cristais de grande tamanho		
Principalmente augita, plagioclásio, pigeonita, menos Ti-magnetita, olivina esporádica.	Principalmente augita, pigeonita, plagioclásio e Ti-magnetita.	Principalmente plagioclásio, pigeonita, orthopiroxênio e Ti-magnetita.
Cristais de maior importância		
Principalmente plagioclásio, augita, pigeonita, abundância de Ti-magnetita e ilmenita.	Principalmente plagioclásio, augita, pigeonita, Ti-magnetita, ilmenita e quartzo.	Principalmente quartzo feldspatos alcalinos, plagioclásio, piroxênio, Ti-magnetita e ilmenita.

A composição química dos diferentes tipos de rochas, segundo BELLINI *et al.* [89], esta especificada na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 – Concentração dos elementos majoritários do derrame vulcânico continental do Paraná [89].

Na₂O	MgO	Al₃O₂	SiO₂	P₂O₅	K₂O	CaO	TiO₂	Cr₃O₂	MnO	Fe₃O₂
<===== % =====>										
Rochas ácidas / intermediárias										
3,21	1,47	12,81	66,93	0,31	3,54	2,99	0,97	<0,01	0,16	7,41
Rochas básicas										
2,64	4,55	14,31	52,82	0,25	1,29	8,68	1,44	<0,01	0,17	13,85

Outra classificação importante revelou, por estudos geoquímicos sistemáticos da formação da Serra Geral (Província Magmática do Paraná), a existência de dois grupos (sub-províncias) quimicamente distintos, baseados na concentração de TiO₂ [82, 83, 87, 88, 89], e denominadas:

- Região com alta concentração de titânio (TiO₂ ≥ 2%), localizada na parte norte da província, acima do Alinhamento do Rio Piquiri;
- Região com baixa concentração de titânio (TiO₂ < 2%) localizada na parte sul, abaixo do Alinhamento do Rio Uruguai;

- Região intermediária, localizada no Paraná central (entre os lineamentos do Rio Uruguai e do Rio Piquiri), onde as concentrações de alto e baixo TiO_2 são encontradas.

Na Figura 2.14 é mostrado o mapa geológico simplificado da bacia do Paraná enfatizando a formação basáltica, o tipo das rochas (básicas e ácidas), a localização dos rios citados acima, além dos municípios de onde foram coletadas as amostras.

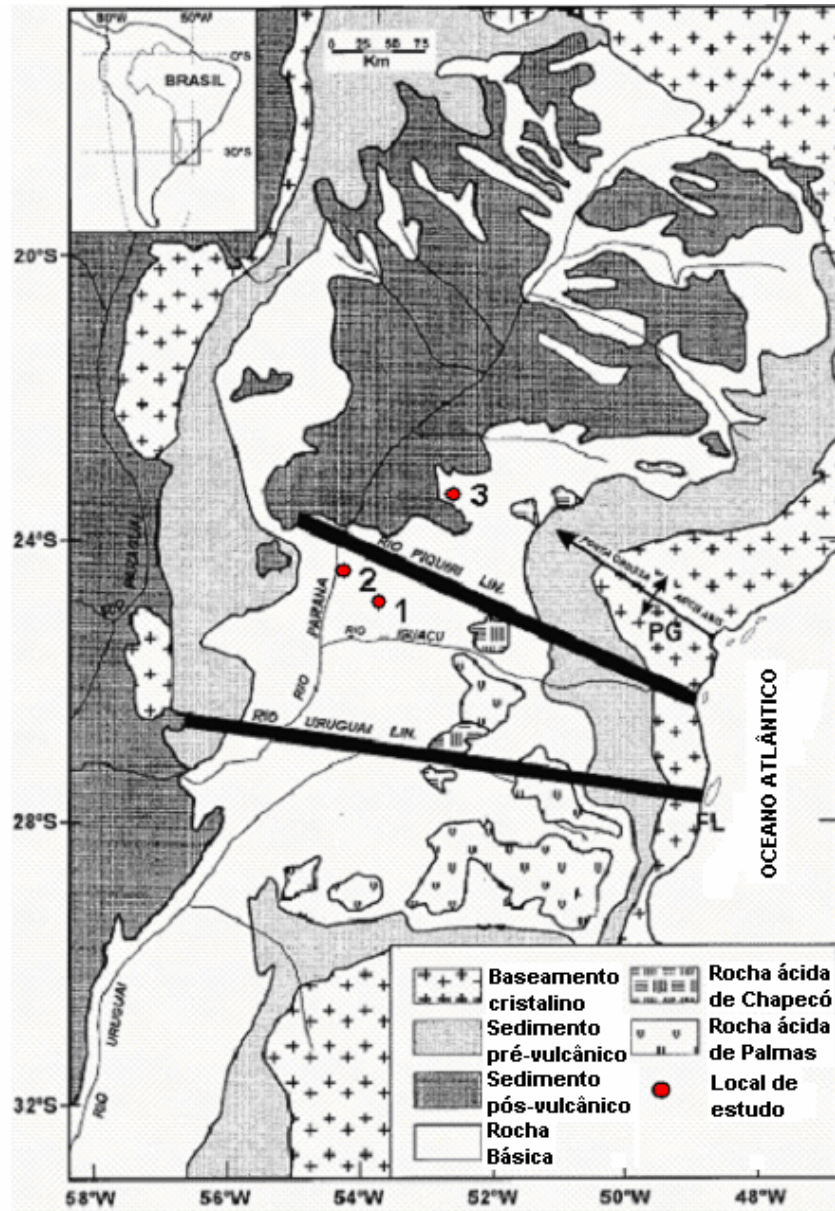


Figura 2.14 – Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná. A localização da origem das amostras estudadas, sendo 1 – Francisco Beltrão, 2 – Marechal Cândido Rondon e 3 – Maringá, todas no estado do Paraná. Modificado de [52].

3 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, são apresentados os dados sobre a coleta das amostras nas pedreiras, os detalhes da metodologia de preparação das amostras estudadas. Também serão descritas as especificações relevantes, referentes às técnicas e aos equipamentos de análise empregados.

Um esquema da metodologia de preparação das amostras é mostrado na Figura 3.1.

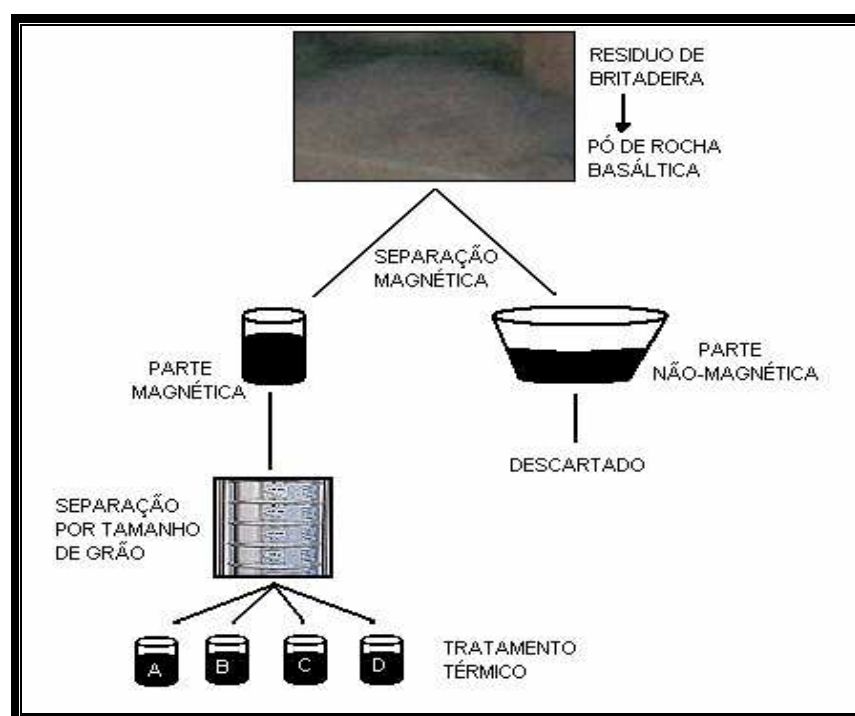


Figura 3.1 – Processos pelo quais as amostras foram submetidas.

4.2 COLETA DAS AMOSTRAS

Os municípios onde o pó de rocha foi coletado são: Francisco Beltrão (FBL), Marechal Cândido Rondon (MCR) e Maringá (MGA), as quais pertencem a regiões distintas do estado do Paraná (Figura 3.2).



Figura 3.2 – Território paranaense subdividido em regiões [90].

O pó de basalto utilizado no presente trabalho provém, especificamente, do resíduo das pedreiras, cujo produto principal é a brita (Figura 3.3). Conseqüentemente, o resíduo (partículas mais grossas de poeira) coletado consiste da misturas de pós de rocha retirados de diferentes camadas na pedreira.



Figura 3.3 —Pedreira do município de Marechal Cândido Rondon.

Um exemplo da formação rochosa de uma pedreira localizada no município de Marechal Cândido Rondon, onde exatamente o material foi coletado, está mostrado na Figura 3.4.



Figura 3.4 – Formação rochosa na pedreira em Marechal Cândido Rondon.

3.3 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A SEPARAÇÃO MAGNÉTICA

Depois da coleta, os pós passaram por um processo normal de separação magnética. Basicamente, o método consistiu em uma separação física de partículas por meio da aplicação de um campo magnético no sistema (pó disperso em água). Para tal, foi colocado um ímã protegido por um plástico dentro da solução, o qual atraiu a fração magnética enquanto o resto continuou em suspensão. Este processo foi repetido várias vezes até que as amostras apresentassem, aparentemente, reduzida fração do material “não-magnético”. O material “magnético” foi, então, secado ao ar e o restante descartado.

A SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA

Após a separação magnética, procedeu-se à separação granulométrica, em um tamizador (marca SOLOTEST® [91]), durante 15 minutos. Para tal, utilizou-se peneiras com malhas de dimensão de: 0,250 mm (ABNT: 60), 0,125 mm (ABNT: 120), 0,053 mm (ABNT: 270), 0,037 mm (ABNT: 400) e 0,020 mm (ABNT: 635). Assim, foram preparados sete conjuntos diferentes de tamanho de partículas. No entanto, de todos esses tamanhos, foi selecionado para o presente trabalho somente o menor (< 0,020 mm).

TRATAMENTO TÉRMICO

Posteriormente à separação granulométrica, parte das amostras foi submetida a tratamento térmico durante 4 horas, em atmosfera livre, a 500 °C e 800 °C. Nesta etapa, utilizou-se um forno resistivo tubular (marca Sanchis) mostrado na Figura 3.5. Neste forno, a temperatura é controlada por meio de um controlador do tipo PID (Novus 1100), componente original do forno. As amostras foram depositadas em recipientes de alumina, suportados no interior de um tubo de quartzo.



Figura 3.5 – Forno tubular utilizado para o tratamento térmico.

O conjunto das amostras obtido por tratamento térmico e a denominação utilizada neste estudo são apresentados na Tabela 3.1.

TRATAMENTO QUÍMICO

Para a realização do tratamento químico das amostras foi utilizado o arranjo mostrado a Figura 3.6.

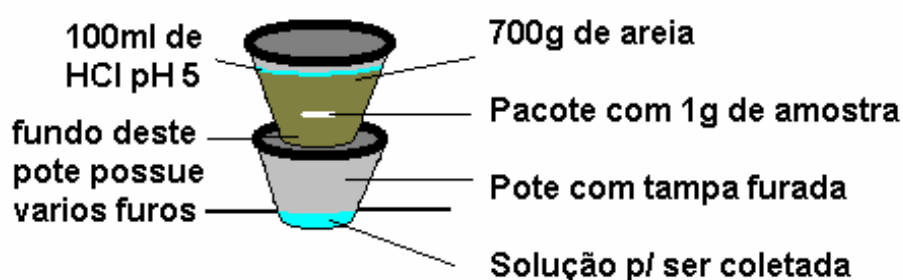


Figura 3.6 – Unidade experimental utilizada para o tratamento químico.

O pote superior mostrado na figura contve 700g de areia, um pacote (monofilamento 100% poliéster com 120 fios por cm, fornecido por DEGAPE [92]) com 1g de amostra e vários furos no fundo, que permitem o escoamento de 100 ml da solução. O pote de baixo foi utilizado para a coleta da solução.

Na solução do experimento utilizou-se água destilada deionizada que, com o auxílio de um phmetro, foi padronizada a pH 5 adicionando-se ácido clorídrico (HCl) 0,5 M. Esta solução foi armazenada e administrada mensalmente durante 6 meses.

A designação destas amostras também consta na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Amostras preparadas neste estudo com a receptiva da designação.

Municípios	Como-coletadas	Separadas magneticamente		
		Como-separadas	Tratadas quimicamente	Tratadas Termicamente
Francisco Beltrão	FBL CC	FBL	FBL Q	FBL 800°C
				FBL 500°C
Marechal C. Rondon	MCR CC	MCR	MCR Q	MCR 800°C
				MCR 500°C
Maringá	MGA CC	MGA	MGA Q	MGA 800°C
				MGA/500°C

3.4 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS

As amostras preparadas foram analisadas, na forma do pó, através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, de Difração de Raios-X e Espectroscopia Mössbauer.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O microscópio eletrônico utilizado para caracterização morfológica (imagem gerada por elétrons secundários, com cerca de 50 eV) e química (EDX) dos pós foi um microscópio eletrônico de varredura (marca Shimadzu, modelo SS-550), pertencente à Central Analítica da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP). Devido ao fato das amostras aqui caracterizadas não serem condutoras, elas foram recobertas por de uma fina camada de ouro, através de evaporação em uma câmara de *Sputtering*.

Os valores considerados dos elementos químicos nos resultados e discussões são relativos, pois o percentual de oxigênio encontrado foi desconsiderado.

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram conduzidas em um difratômetro convencional (Shimadzu – 6000), também da COMCAP-UEM, operado na geometria convencional $\theta - 2\theta$. A radiação utilizada foi a $K\alpha$ do cobre ($\lambda_1 = 1,54060$ e $\lambda_2 = 1,54439$), com passo de $0,02^\circ$, dado a cada 3 segundos.

Os difratogramas obtidos, a serem apresentados no Capítulo 4, mostram barras verticais coloridas, as quais indicam as posições angulares dos planos de reflexão relativos às várias fases que foram identificadas. As barras (linhas coloridas) foram posicionadas de acordo com os dados constantes nas fichas do JCPDS [93] das respectivas fases.

A Tabela 3.2 indica os números das fichas do JCPDS correspondentes às várias fases efetivamente identificadas neste trabalho, seus nomes e composições.

Tabela 3.2 – Fichas do JCPDS [93] utilizadas na análise dos difratogramas e os compostos correspondentes.

Ficha JCPDS	Fórmula	Composto
83-1605	$\text{AlNaSi}_3\text{O}_8$	Albita
83-1938	$\text{Na}_{0,63}\text{Ca}_{0,36}\text{Al}_{1,3}\text{Si}_{2,7}\text{O}_8$	Andesina
74-1507	$(\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Ti}_2\text{O}_5$	Armalcolita
76-0544	$\text{Ca}_{0,61}\text{Mg}_{0,76}\text{Fe}_{0,49}(\text{SiO}_3)_2$	Augita
71-1494	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	Diopsida
72-0469	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hematita
73-1256	$\text{Fe}_{1,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_3$	Ilmenita
83-1368	$\text{Al}_{1,62}\text{Ca}_{0,65}\text{Na}_{0,32}\text{Si}_{2,38}\text{O}_8$	Labradorita
80-0390	$\text{Fe}_{2,46}\text{Mg}_{0,42}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_4$	Magnetita
75-1610	Fe_3O_4	Magnetita est.
04-0755	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghemita
13-0421	$(\text{Fe,Mg,Ca})\text{SiO}_3$	Pigeonita
41-1432	Fe_2TiO_5	Pseudobrookita
79-1912	SiO_2	Quartzo
77-0441	TiO_2	Rutilo
75-1373	$\text{Fe}_{2,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_4$	Titanomagnetita
82-1292	Fe_2TiO_4	Ulvöspinel

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Para as medidas de espectroscopia Mössbauer utilizou-se um espectrômetro convencional, operando na geometria de transmissão, com a fonte radioativa movimentada por um transdutor de velocidade (marca WISSEL, modelo MA-250) em função triangular do tempo. A fonte radioativa empregada nos experimentos é de ^{57}Co em matriz de Rh, fornecida pela Ritverc GmbH-V. G. Khlopin Radium Institute – Rússia, cuja atividade nominal inicial era de 25mCi.

Todas as amostras foram medidas em temperatura ambiente. Nestes casos, utilizou-se um criostato de fluxo (marca Janis, modelo SVT – 400T).

O programa de computador, utilizado para a análise dos dados, foi o aplicativo comercial NORMOS [94], rodando em ambiente DOS.

Quanto aos espectros Mössbauer, estes foram ajustados considerando-se o menor número possível de subespectros compatível com modelo plausível sobre os números de sítios e com um bom ajuste numérico.

O deslocamento isomérico, a interação quadrupolar e a interação magnética serão designados por IS, QS e B_{hf} , respectivamente, nas tabelas apresentadas neste trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, são apresentados os resultados de microscopia eletrônica de varredura, de difratometria de raios-X e de espectroscopia Mössbauer obtidos no presente trabalho. Inicialmente, são apresentadas as micrografias e as composições químicas das amostras como-coletadas, como-separadas e tratadas quimicamente. Em seguida são apresentados os difratogramas das amostras como-coletadas (i.e., sem separação magnética ou processamento) nas pedreiras das três municípios. Por fim, são dispostos os resultados das amostras processadas, na seguinte ordem:

- i - amostras como-separadas;
- ii - amostras tratadas quimicamente;
- iii - amostras tratadas termicamente.

4.2 ANÁLISE QUÍMICA

A composição química das amostras como-coletadas das três municípios é mostrada na Figura 4.1.

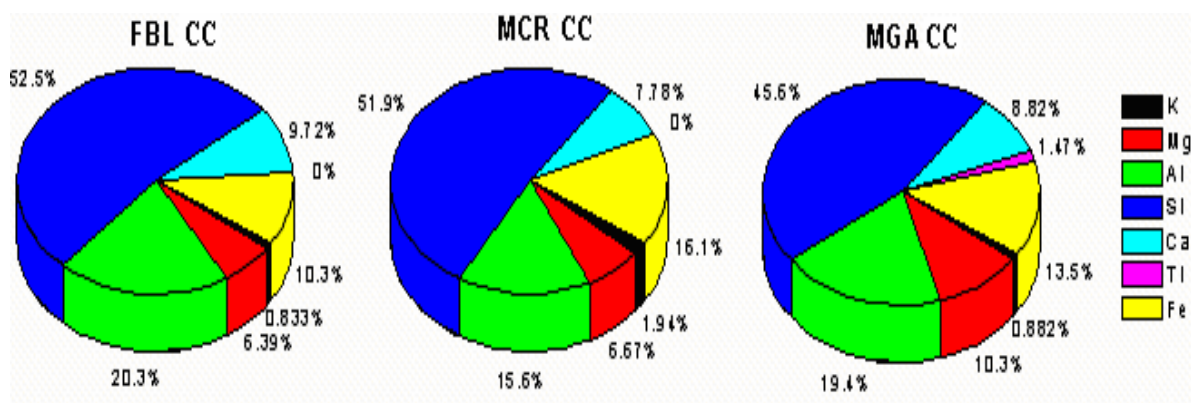


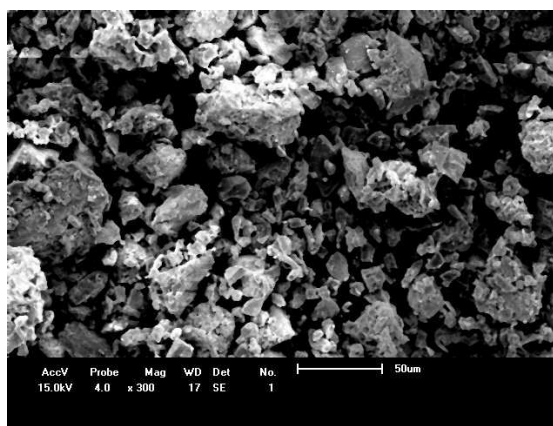
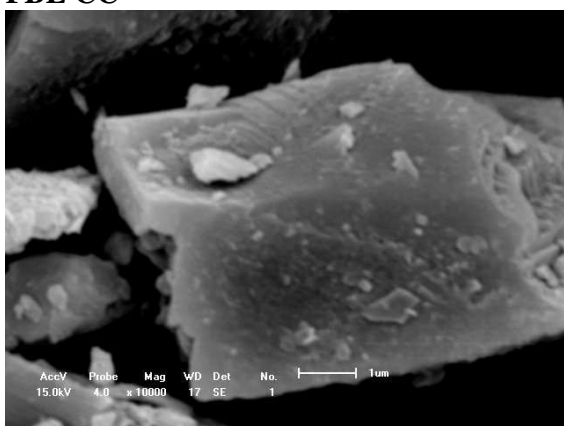
Figura 4.1 - Composição química (EDX) das amostras como-coletadas.

Verifica-se que estes gráficos são muito semelhantes entre si e relativamente ao gráfico característico das rochas básicas apresentado na revisão bibliográfica (Figura 2.2). Fundamentalmente, todos revelam a presença dos mesmos elementos químicos (à exceção de MGA, que apresenta titânio), em proporções similares. Embora as medidas sejam de regiões específicas das amostras, em particular, das regiões mostradas nas micrografias da Figura 4.2, elas são representativas de cada amostra.

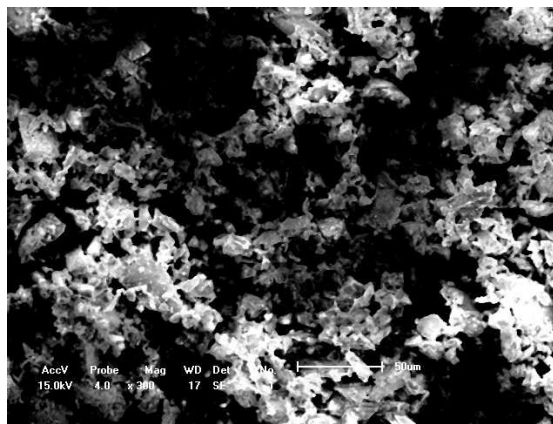
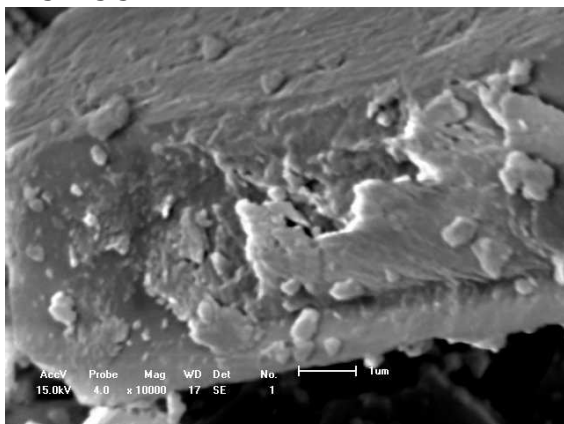
Outra observação interessante refere-se à maior percentagem de ferro na amostra MCR e ao fato de que somente na amostra MGA aparece a presença de titânio. Por outro lado, segundo o mapeamento da composição mineralógica e geoquímica mostradas na Figura 2.14 (seção 2.5), as amostras são classificadas como rochas basálticas de caráter

básico, devendo FBL e MCR apresentar teor intermediário de TiO_2 , enquanto a amostra MGA contém altas concentrações ($> 2\%$) de TiO_2 . Sobre, isso não há concordância.

FBL CC



MCR CC



MGA CC

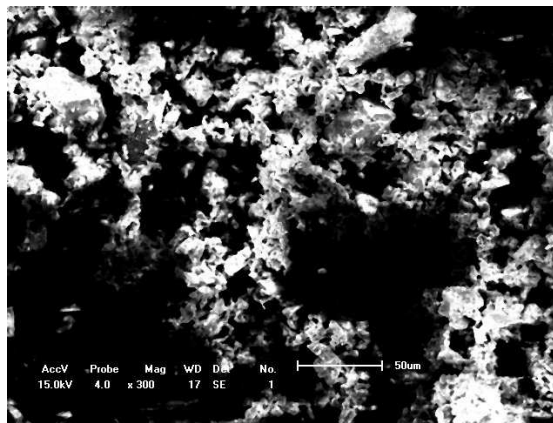
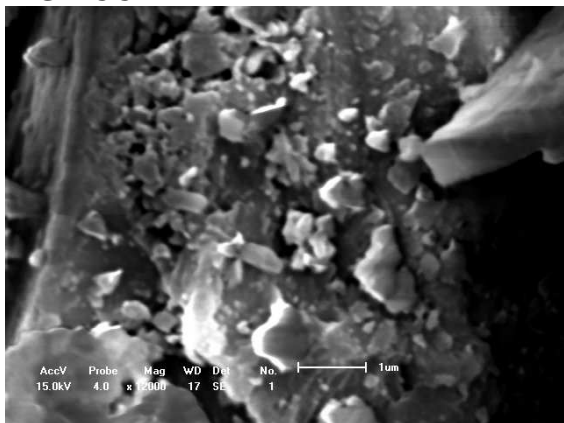


Figura 4.2 – Micrografia das amostras como-coletadas. Imagem de um grão (esquerda) e o aspecto geral (direita).

Nota-se, também, que nas imagens obtidas pelo MEV, que as estas amostras como-coletadas não apresentam similaridade em relação ao tamanho de agregado.

Depois da separação magnética e granulométrica as amostras, novamente foram analisadas por EDX, os resultados obtidos para a fração estudada são apresentados na Figura 4.3.

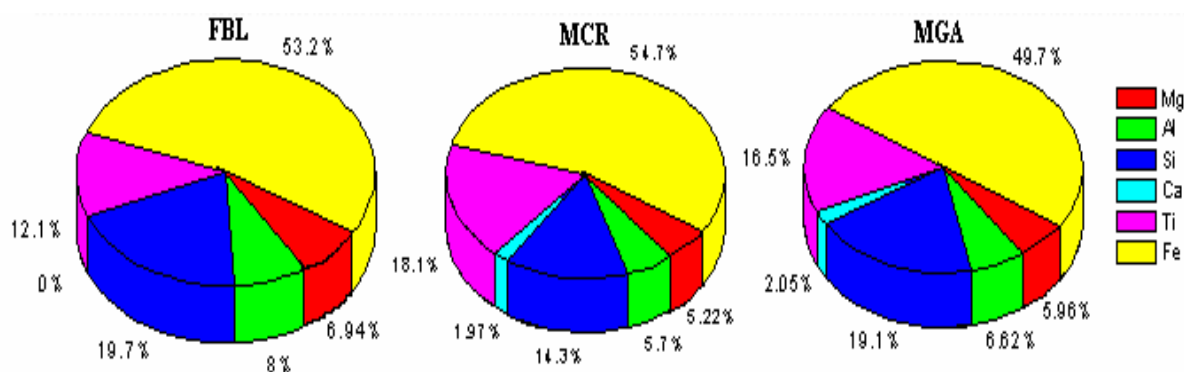


Figura 4.3 - Composição química (EDX) das amostras como-separadas.

Observa-se que as amostras apresentam uma porcentagem de ferro e titânio muito maior em relação às amostras como-coletadas (Figura 4.1), além de considerável redução na porcentagem de silício, alumínio e cálcio. O pequeno percentual de potássio nas amostras como-coletadas desaparece quando as amostras são separadas magneticamente. Portanto, comparando as concentrações indicadas nas Figuras 4.1 e 4.3 conclui-se que, possivelmente, o titânio está associado com o ferro, enquanto os demais elementos químicos estão com o silício (com exceção de alguns silicatos que apresentam ferro na composição).

Nota-se, ainda, que as “fases” magnéticas apresentam-se majoritárias depois da separação magnética. No entanto, a presença de elementos, supostamente, de compostos que não são magnéticos, se deve ao fato de que as fases magnéticas estão agregadas a fases minerais não-magnéticas. Por exemplo, as imagens do mapeamento dos elementos químicos da amostra MGA pela microscopia eletrônica de varredura (Figura 4.4) mostra que alguns compostos com ferro e titânio estão associados com compostos com silício.

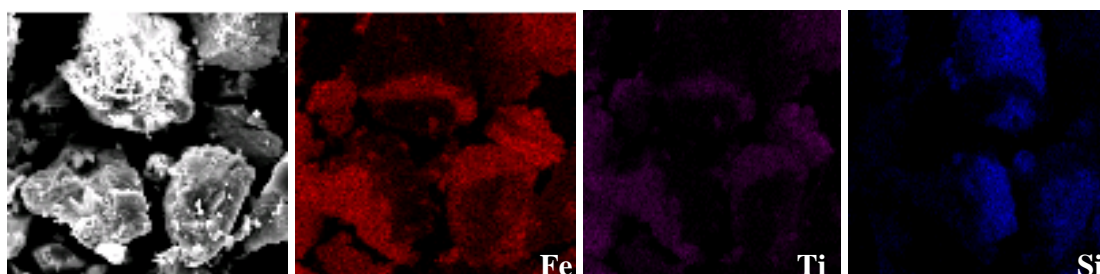


Figura 4.4 - Mapeamento dos elementos químicos da amostra MGA, por microscopia eletrônica de varredura. Imagem da amostra natural e imagens somente para um elemento químico.

A comparação entre as composições químicas das amostras como-separadas e da tratadas quimicamente está mostrada na Figura 4.5.

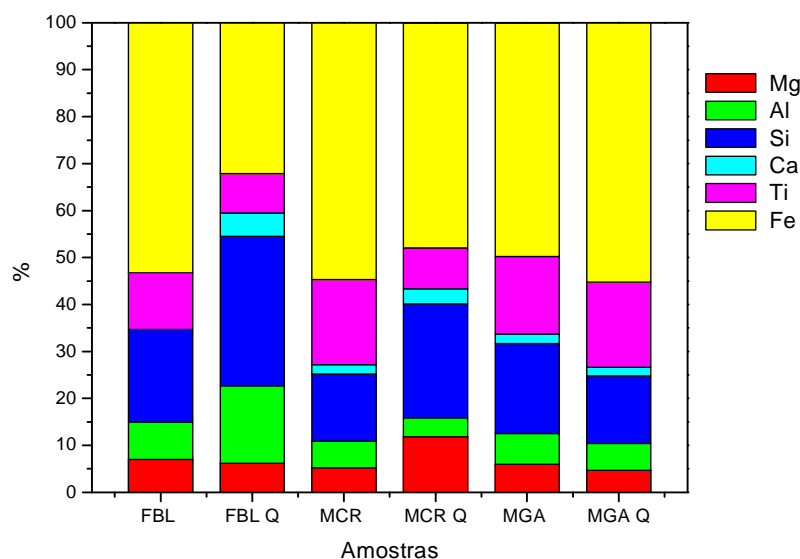
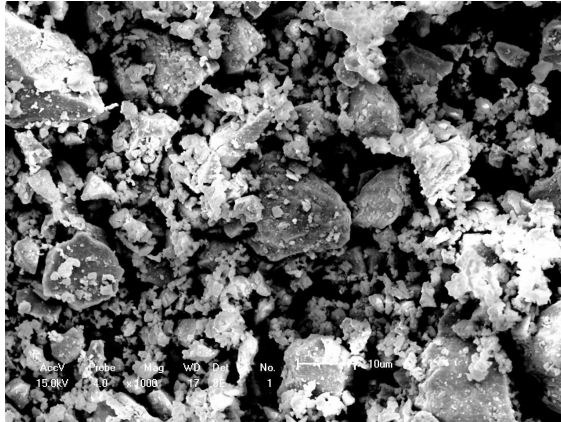


Figura 4.5 - Composição química das amostras como-separadas e tratadas quimicamente.

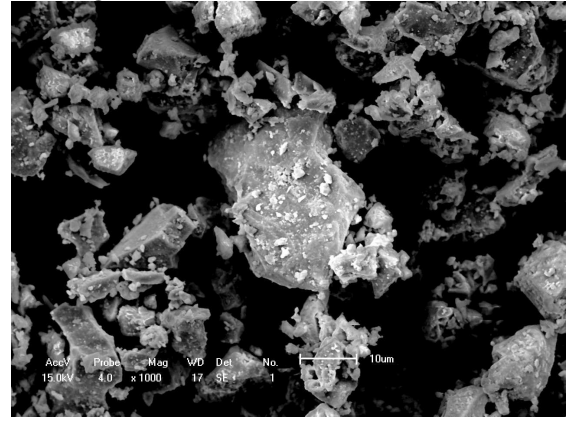
A composição química das amostras tratadas quimicamente (Figura 4.5) revela variações significativas quando comparáveis às amostras como-coletadas. No entanto, esta variação não se repete para as três municípios podendo, assim, ser atribuída à heterogeneidade natural de amostras em pó.

As micrografias das amostras como-separadas tratadas quimicamente são mostradas na Figura 4.6. Observa-se, nas imagens, que as amostras que foram submetidas a tratamento químico apresentam menor quantidade de grãos menores em relação às como-separadas. Isso acontece, pois estes grãos foram intemperizados no decorrer do tratamento químico.

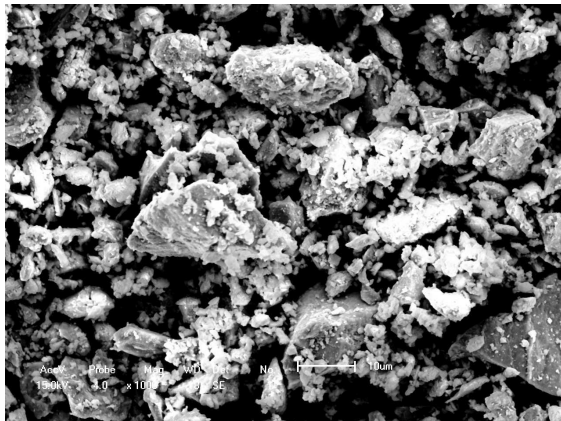
FBL



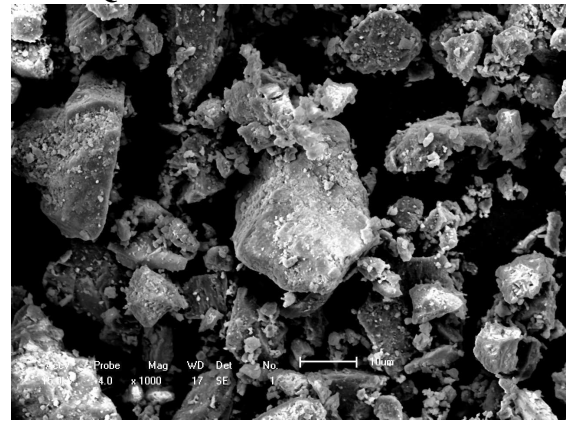
FBL Q



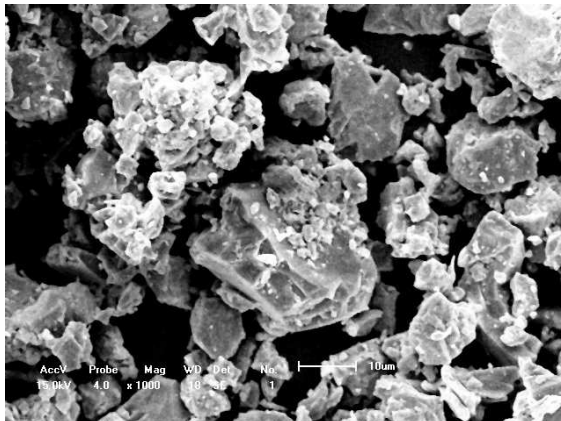
MCR



MCR Q



MGA



MGA Q

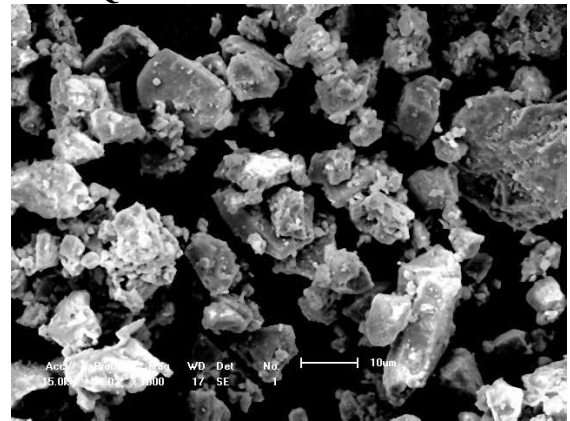


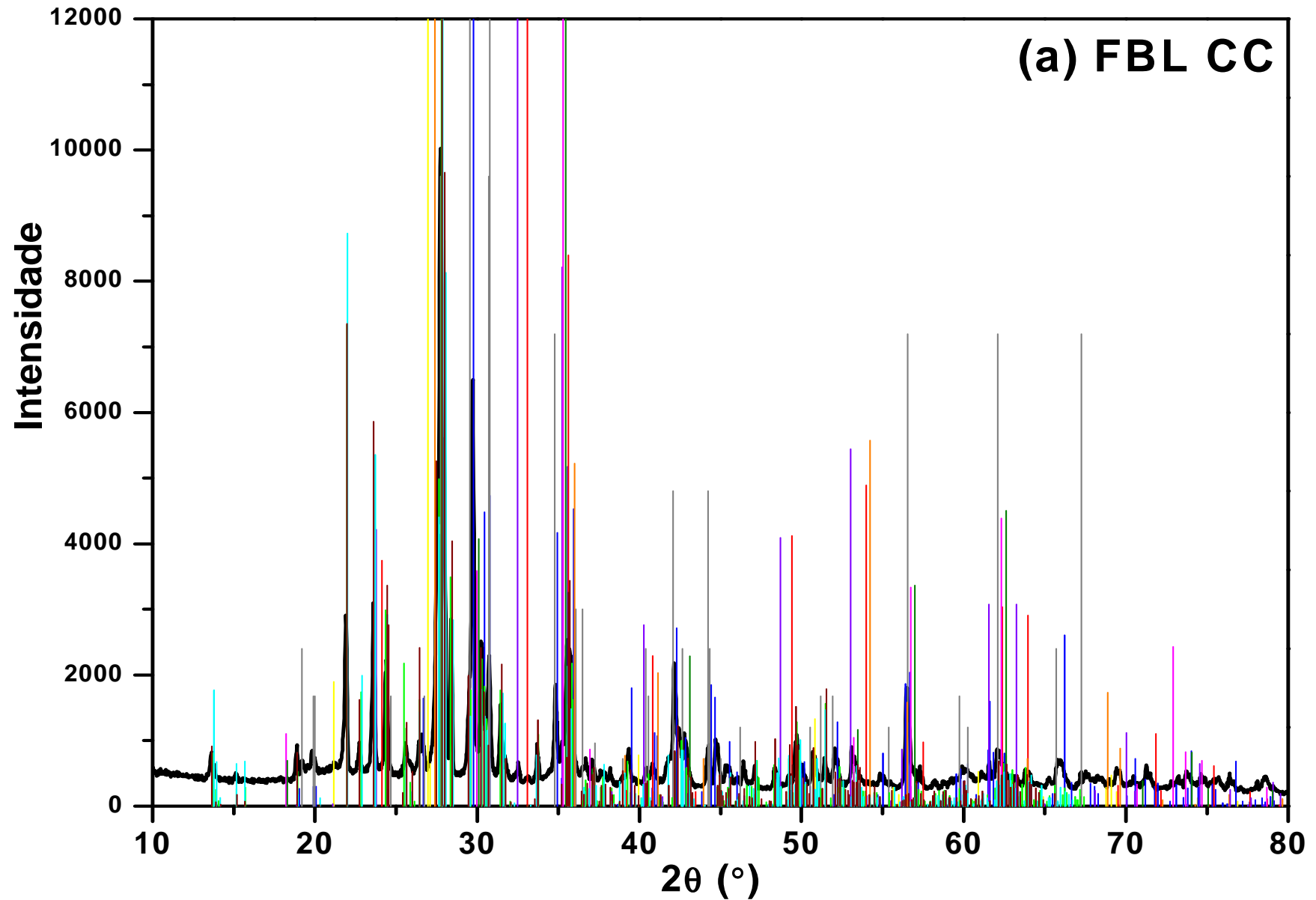
Figura 4.6 - Comparação das amostras como-separadas e tratadas quimicamente.

Analisando os difratogramas das amostras como-coletadas (Figura 4.7), e considerando apenas os picos cuja intensidade é maior que 6%, relativamente ao pico mais intenso, é possível identificar as mesmas fases nas três amostras. As fases majoritárias identificadas são relativas a minerais contendo silício, como a labradorita, a augita e a pigeonita. Portanto, os pós de rocha basáltica coletados apresentam uma porcentagem considerável de compostos com SiO₂, confirmando o descrito na revisão bibliográfica. Por outro lado, compostos que possuem ferro apresentam picos pouco intensos nos três difratogramas, com exceções dos piroxênios.

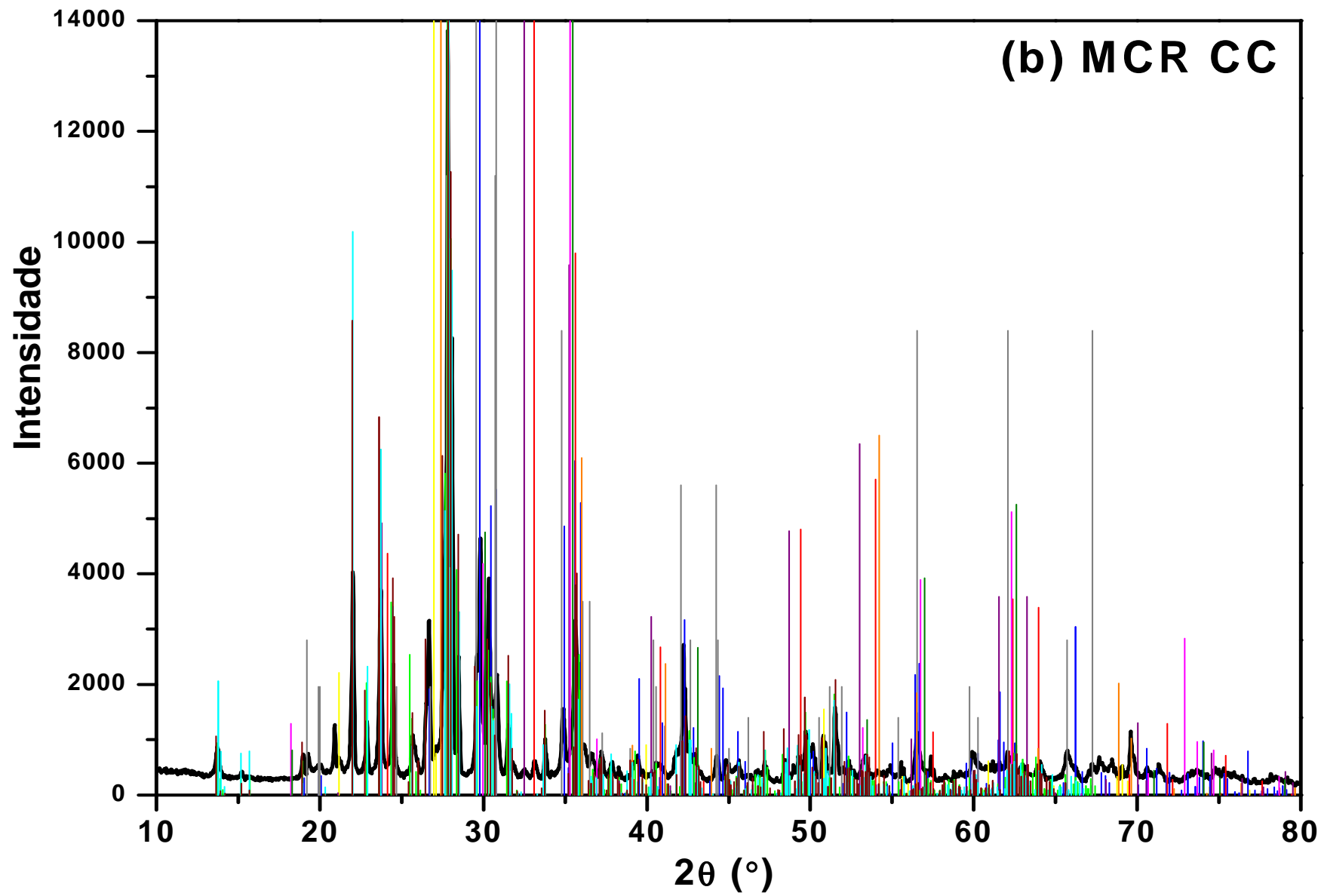
A presença dos minerais identificados pela difração de raios-X é condizente com o descrito na literatura (Tabela 2.3).

Figura 5.7 – Difratomogramas das amostras como-coletadas das três cidades: (a) FBL, (b) MCR e (c) MGA.

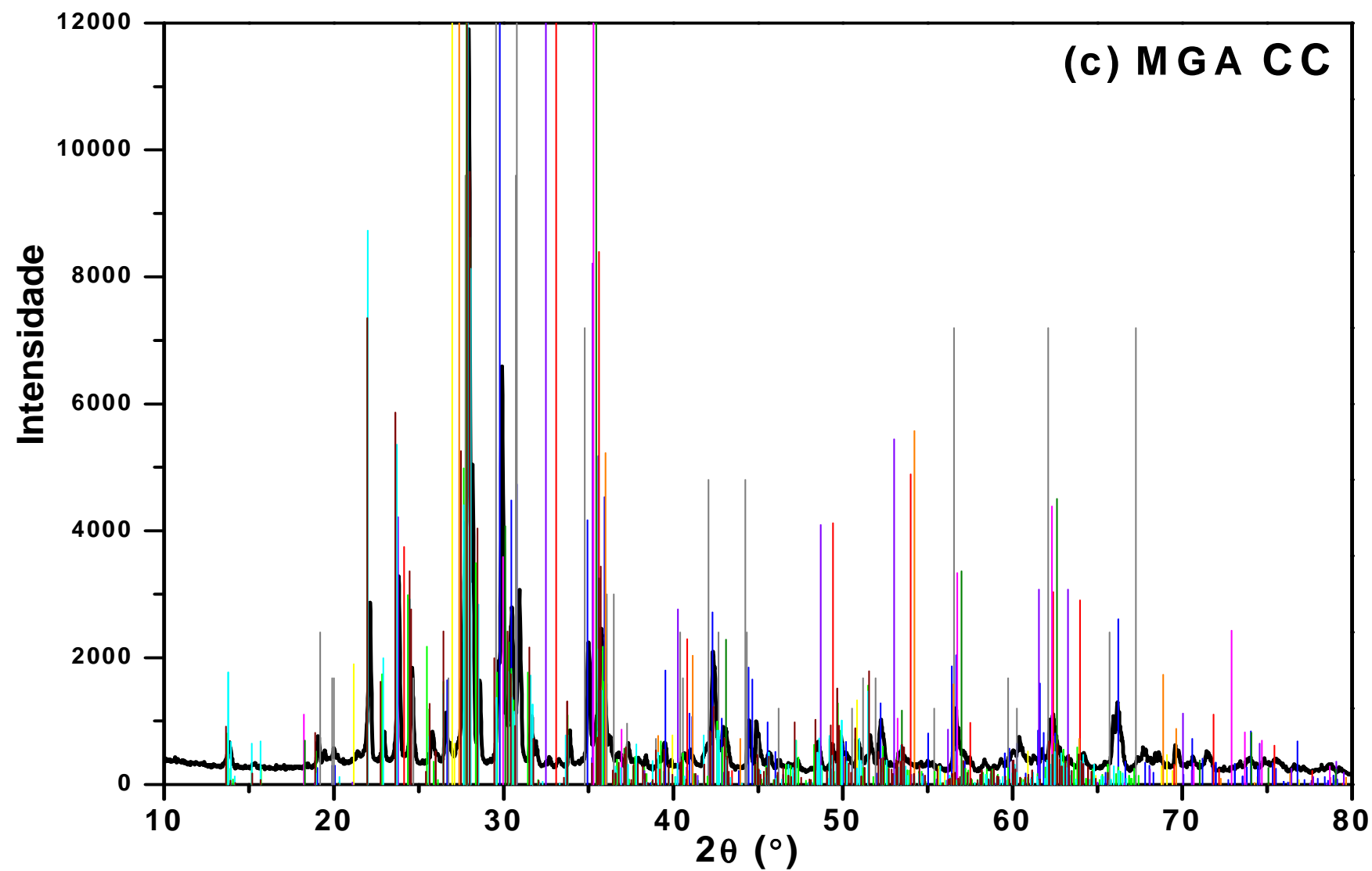
— Albita, — Andesina, — Augita, — Hematita, — Ilmenita, — Labradorita, — Magnetita, — Pigeonita, — Quartzo, — Rutilo, — Titanomagnetita.



(Continuação Figura 5.7)



(Continuação Figura 5.7)



4.3 AMOSTRAS COMO-SEPARADAS

Embora nas amostras tenham sido identificadas a maioria das fases presentes nas amostras como-coletadas, para efeitos de clareza, nos difratogramas estão localizadas, unicamente, as posições dos picos das fases que contém ferro (ainda de acordo com as respectivas fichas do JCPDS). Isto é, são apontados apenas os picos de fases como a magnetita, a ilmenita, a hematita e os piroxênios (augita e pigeonita), fases que, agora, em função da separação magnética, tornaram-se majoritárias.

- FBL

Na Figura 4.8 são apresentados o difratograma de raios-X e o espectro Mössbauer da amostra FBL. Os parâmetros hiperfinos e áreas espectrais são arrolados na Tabela 4.1.

O difratograma apresenta picos bem definidos, sendo possível observar, agora mais claramente, a presença dos compostos referentes a hematita, a magnetita, a ilmenita e aos piroxênios, além de outras estruturas que não contém ferro (cujos picos não estão marcados por barras coloridas).

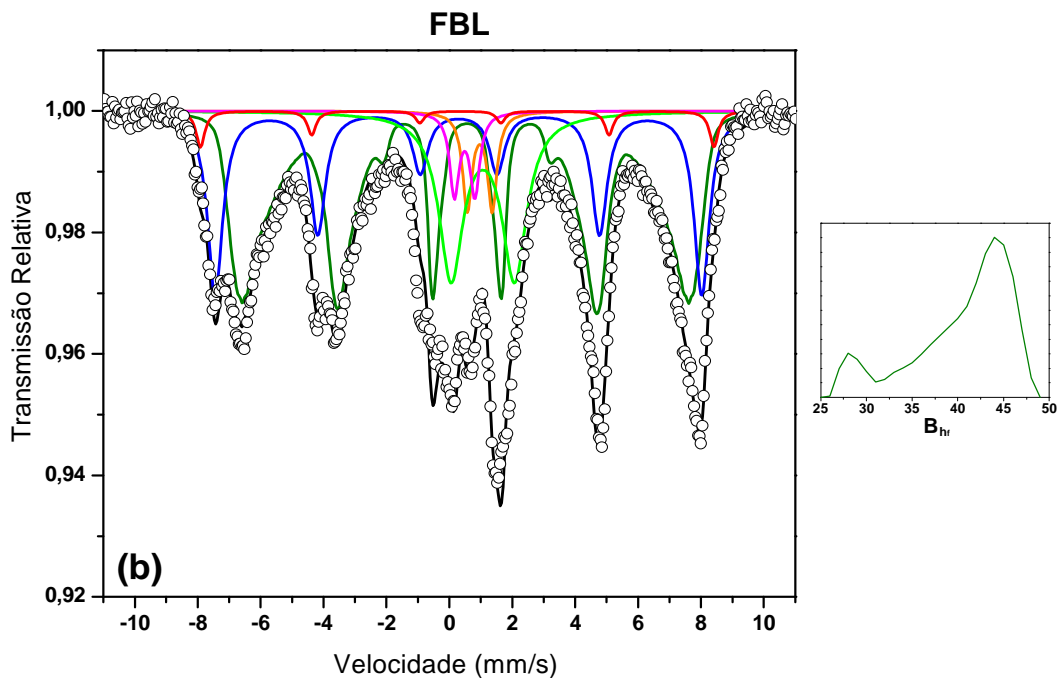
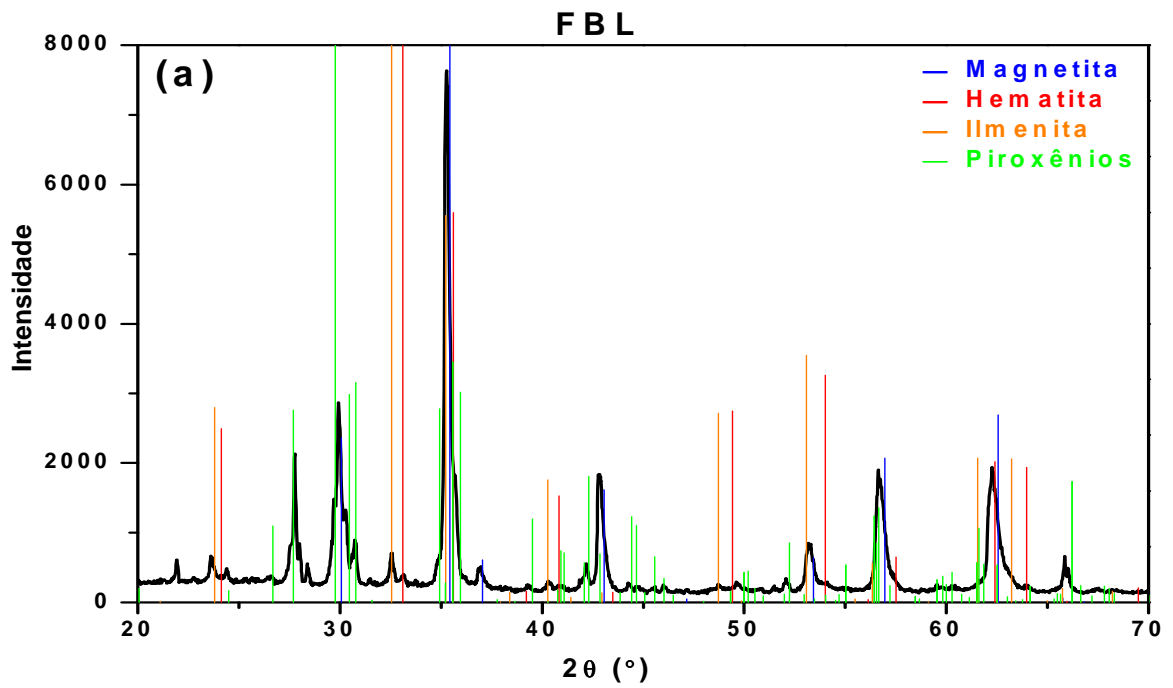


Figura 4.8 – Difratoograma de raios-X (a) e espectro Mössbauer (b) da amostra FBL. O *insert* representa a distribuição de campo magnético hiperfino referente à contribuição espectral de cor igual.

Tabela 4.1: Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais da amostra FBL.

Subespectro	IS (mm/s) (± 0,02)	QS (mm/s) (± 0,02)	B _{hf} (T) (± 1,1)	Γ (mm/s)	Área (%)
Sexteto 1 (Fe³⁺)	0,30*	- 0,10*	50,6*	0,33*	3
Sexteto 2 (Fe³⁺)	0,29	- 0,01	48,1	0,44	24
Dist B_{hf} (Fe^{2+/3+})	0,54	- 0,04	42,0**	0,28	49
Dubleto 1 (Fe²⁺)	1,10	2,09		0,57	17
Dubleto 2 (Fe²⁺)	0,97*	0,79*		0,36*	4
Dubleto 3 (Fe³⁺)	0,49*	0,65*		0,37*	3

* Parâmetros fixados no ajuste

** valor médio da distribuição de campo magnético.

Como esperado para amostras de origem mineral, o espectro da Figura 4.5 é bastante complexo e foi ajustado com dois sextetos (discretos), uma distribuição de campo magnético e três dubletos. Analisando os valores dos parâmetros hiperfinos listados na Tabela 4.1, e considerando os resultados de raios-X, conclui-se que uma das duas contribuições magnéticas discretas (**S1**), que apesar de pequena é indispensável para um bom ajuste deste espectro, apresenta os parâmetros hiperfinos característicos da hematita. A outra contribuição magnética discreta, bem mais significativa, corresponde ao sítio A da magnetita (**S2**), enquanto a distribuição de campo caracteriza o sítio B da magnetita.

Ainda com base na comparação dos valores hiperfinos publicados [95, 96, 97], verifica-se que o dubleto (**D1**) tem parâmetros hiperfinos compatíveis com piroxênios (augita e pigeonita) e, também, com uma estrutura do tipo ulvöspinel (i.e. Fe_{2+x}Ti_{1-x}O₄). A complexidade da parte central do espectro não permite excluir nenhuma das hipóteses e, ainda, por que ambas as estruturas foram detectadas por difração de raios-X. Se por um lado

à presença do ulvöspinel é pequena (ver Figura 4.8), por outro é possível que o teor de ferro dos piroxênios seja baixo. Em resumo, esta contribuição de ferro divalente será atribuída às duas fases. Já, os outros dois dubletos presentes (D2 e D3) são compatíveis com, respectivamente, os sítios divalente e trivalentes da ilmenita.

- MCR

Na Figura 4.9 são apresentados o difratograma de raios-X e o espectro Mössbauer correspondente à amostra MCR. Os parâmetros hiperfinos e as áreas subspectrais determinados pelo ajuste constam na Tabela 4.2.

O difratograma desta amostra apresenta como fases majoritárias (apenas considerando as que contém ferro) a magnetita e a hematita, e como fases minoritárias a ilmenita e os piroxênios. Como para a amostra anterior, aqui também existem picos referentes a fases que não contém ferro (sem as barras marcando posição), com frações diminuídas em função da separação magnética.

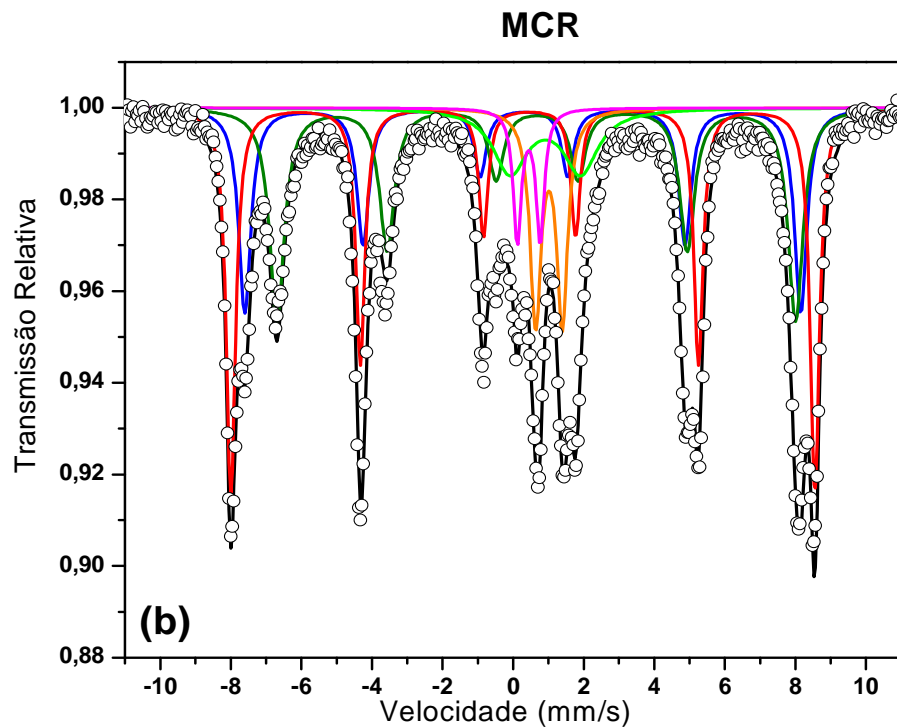
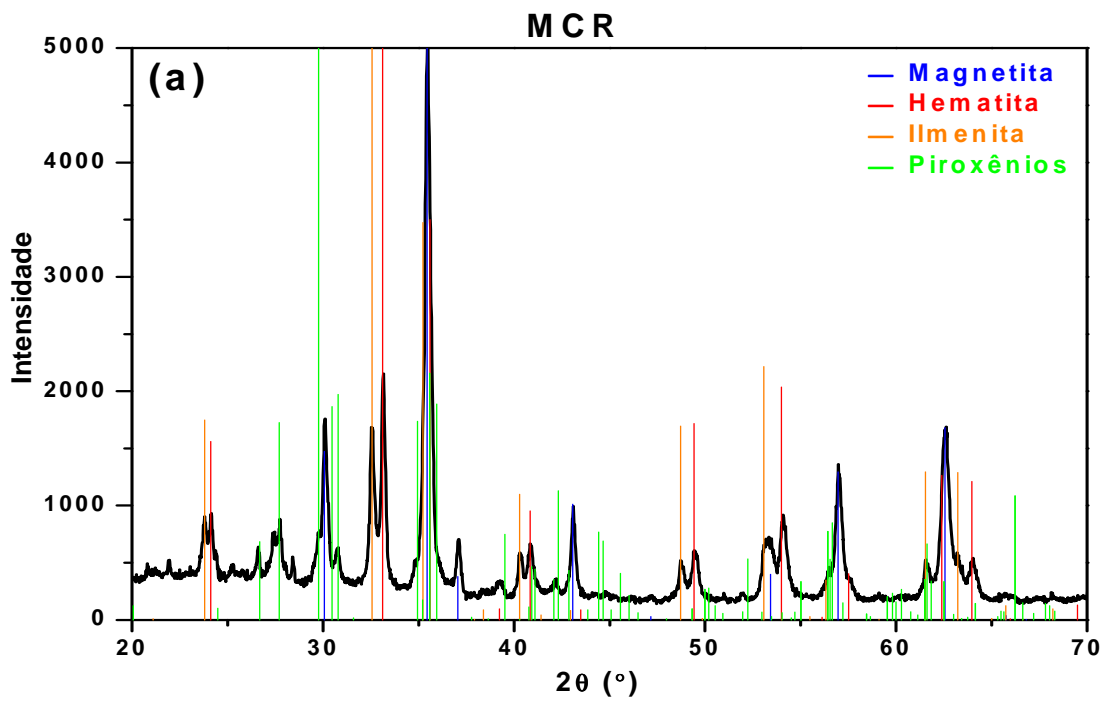


Figura 4.9 – Difratoograma de raios-X (a) e espectro Mössbauer (b) da amostra MCR.

Tabela 4.2: Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais da amostra MCR.

Subespectro	IS (mm/s) (± 0,02)	QS (mm/s) (± 0,02)	B _{hf} (T) (± 1,1)	Γ (mm/s)	Área (%)
Sexteto 1 (Fe³⁺)	0,37	- 0,18	51,3	0,32	30
Sexteto 2 (Fe³⁺)	0,29	- 0,04	48,8	0,41	21
Sexteto 3 (Fe^{2+/3+})	0,66	0,02	45,6	0,52	26
Dubleto 1 (Fe²⁺)	0,90	2,01		1,17	9
Dubleto 2 (Fe²⁺)	1,00	0,76		0,37	10
Dubleto 3 (Fe³⁺)	0,44	0,64		0,28	4

O espectro desta amostra foi ajustado com três sextetos e três dubletos, todos discretos. O sexteto de maior intensidade (**S1**) pertence à hematita. Os outros sextetos representam o sítio A (**S2**) e o sítio B (**S3**) da magnetita. Note-se que foi possível obter um bom ajuste sem o uso da distribuição de campo magnético. Certamente que, neste caso, a substituição do ferro pelos outros elementos no sítio B da estrutura do espinélio é menor. Assim, como esperado, o campo hiperfino da componente em questão é maior que o valor médio do caso anterior (i.e. amostra FBL).

Os parâmetros hiperfinos para os dubletos indicam, novamente, a presença de estruturas do tipo ulvöspinel / piroxênio (**D1**) e da ilmenita (**D2** e **D3**).

- MGA

A Figura 4.7 mostra o difratograma de raios-X e o espectro Mössbauer obtidos a partir da amostra MGA. Na Tabela 4.3 estão os parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais ajustados.

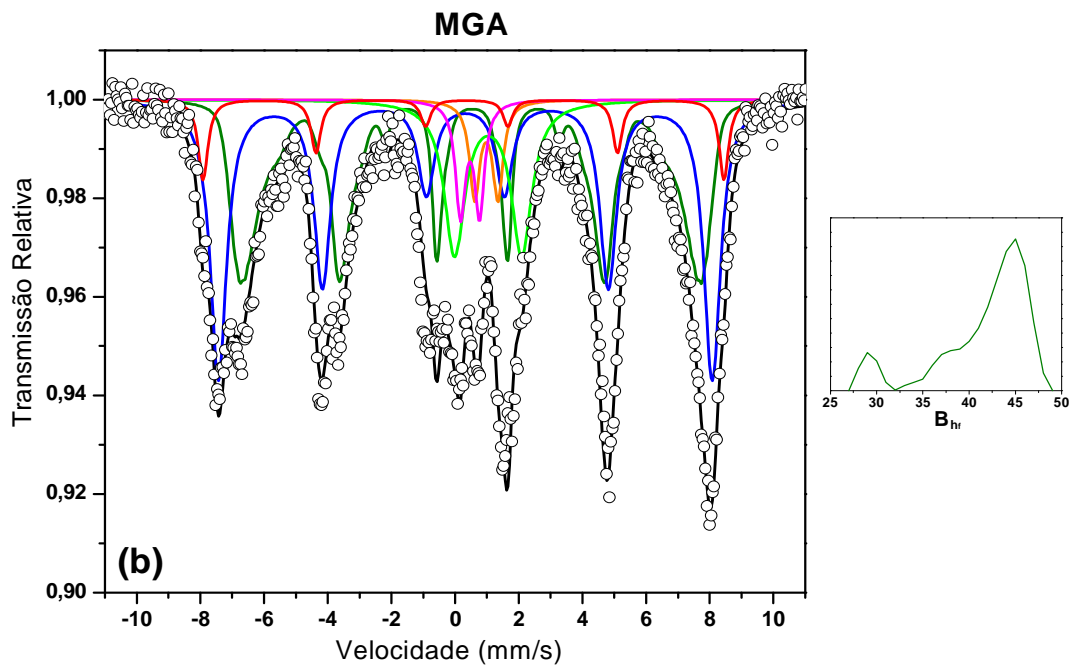
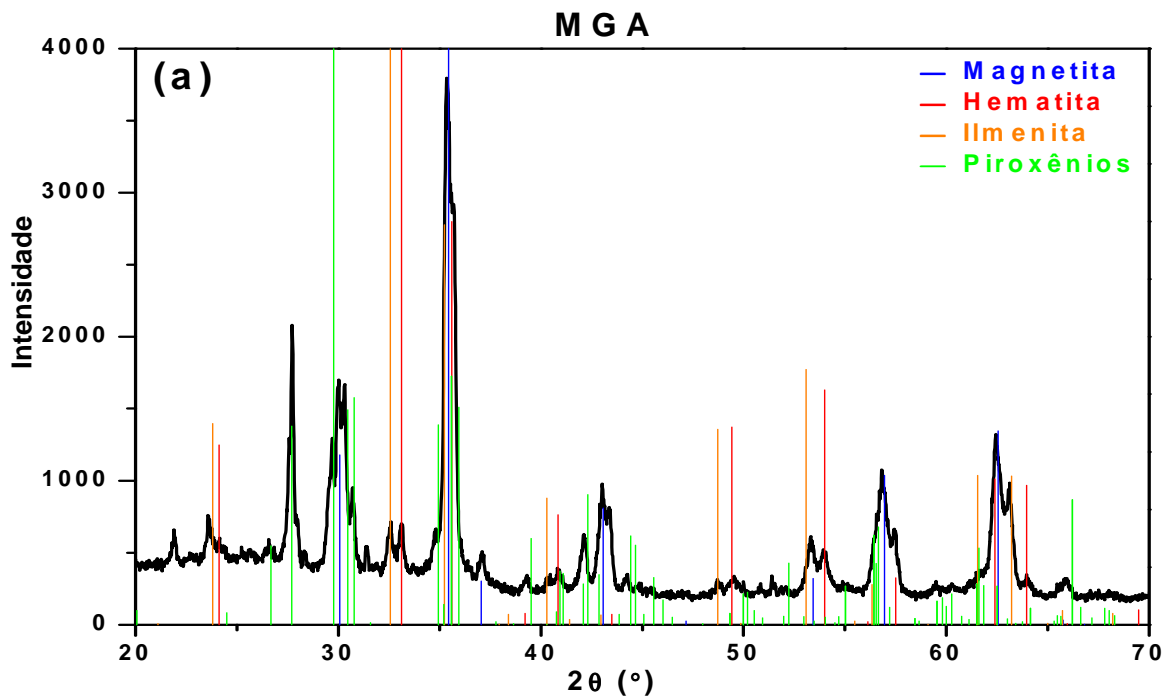


Figura 4.10 – Difratoograma de raios-X (a) e espectro Mössbauer (b) da amostra MGA. O *insert* representa a distribuição de campo magnético hiperfino referente à contribuição espectral de cor igual.

Tabela 4.3 – Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais da amostra MGA.

Subespectro	IS (mm/s) (± 0,02)	QS (mm/s) (± 0,02)	B _{hf} (T) (± 1,1)	Γ (mm/s)	Área (%)
Sexteto 1 (Fe³⁺)	0,31*	- 0,10*	50,7*	0,35*	6
Sexteto 2 (Fe³⁺)	0,32	- 0,02	48,1	0,63	36
Dist B_{hf} (Fe^{2+/3+})	0,52	- 0,03	43,2**	0,28	37
Dubleto 1 (Fe²⁺)	1,02	2,11		0,78	13
Dubleto 2 (Fe²⁺)	0,98 *	0,73*		0,39*	4
Dubleto 3 (Fe³⁺)	0,47*	0,60*		0,37*	4

* Parâmetros fixados no ajuste

** valor médio da distribuição de campo magnético.

Mais uma vez, foi possível identificar no difratograma a ocorrência das estruturas cristalinas respectivas à magnetita, à ilmenita, à hematita e aos piroxênios.

Como para FBL, aqui também foram utilizados para ajustar o espectro dois sextetos discretos, uma distribuição de campo magnético e três dubletos. O sexteto discreto, de menor área, refere-se à hematita (**S1**). O sítio A (**S2**) e o sítio B da magnetita novamente aparecem, como, respectivamente, um sexteto discreto e uma distribuição de campo. Os dubletos novamente são correspondentes aos compostos tipo ulvöspinel / piroxênios (**D1**) e à ilmenita (**D2** e **D3**).

Algumas considerações sobre os difratogramas

Conforme antecipado na seção 2.1, amostras oriundas de rochas básicas, em particular do basalto, apresentam em relação a outros tipos de rochas quantidades consideráveis de titânio [83]. Por isto é possível, como já descrito, a presença, não somente, da magnetita estequiométrica (i.e., Fe_3O_4), mas, também, daquela que apresenta substituição em algum grau do ferro pelo titânio, isto é, da titanomagnetita ($\text{Fe}_{2,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_4$). E ainda, pode-se esperar igualmente a presença de outros substitucionais como o magnésio, titânio, e alumínio, ocorrendo em uma estrutura isomórfica à magnetita (por exemplo, $\text{Fe}_{2,46}\text{Mg}_{0,42}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_4$).

Contendo cátions diferentes, os parâmetros de rede dos três compostos são diferentes. Isto explica o deslocamento angular ou, mesmo, o alargamento dos picos de reflexão observado em todos os difratogramas com relação à posição dos picos da magnetita estequiométrica.

Para ilustrar o que ocorre, a região angular adjacente aos planos 311 das “três magnetitas” estão indicadas na Figura 4.11 (com “zoom” dos difratogramas das amostras das três municípios). Pode-se observar que não há resolução suficiente nesta parte dos espectros para garantir a presença de apenas uma ou outra magnetita. Assim, por questão de simplicidade, ao longo deste trabalho apenas as posições angulares dos picos da magnetita estequiométrica estarão indicadas nos espectros, apesar de plausível e esperada a presença de cátions substitucionais ao ferro na estrutura cúbica do espinélio.

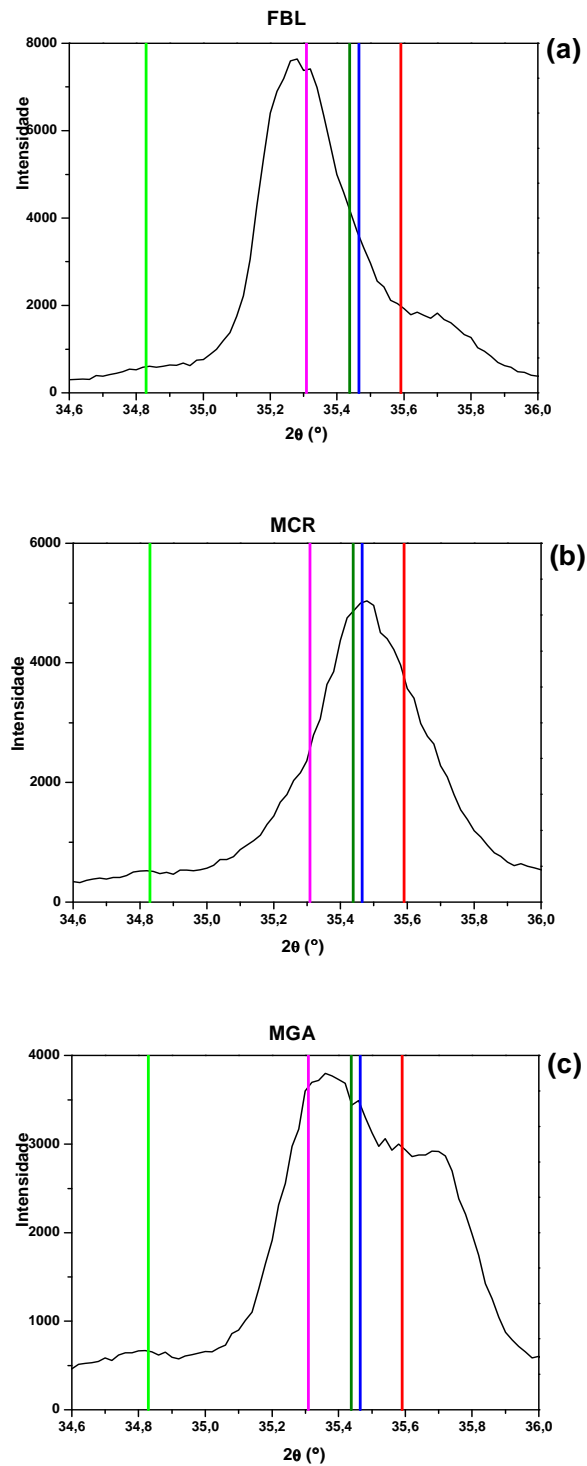


Figura 4.11 – Varreduras do pico correspondente ao plano 311 da magnetita, a partir dos difratogramas das amostras FBL (a), MCR (b) e MGA (c). As barras mostram as posições do pico para o ulvöspinel (—), titanomagnetita (—), magnetita estequiométrica (—), magnetita com substitucionais (—) e maghemita (—).

Outra consideração de certa forma, relacionada à anterior, refere-se à possível presença da maghemita, que apresenta um padrão de difração bastante semelhante ao da magnetita [15]. Assim, embora sem estar representada nos difratogramas, a possibilidade de ocorrência desta fase nas amostras como-separadas deve ser considerada. A revelação inequívoca da presença desta fase pela espectroscopia Mössbauer também não é possível devido à proximidade entre os parâmetros hiperfinos desta e da hematita. No entanto, quando a hematita aparece fortemente (em MCR) através da espectroscopia Mössbauer, também o faz pela difração de raios-X. Assim, é mais plausível considerar em todas as amostras apenas uma ocorrência residual de maghemita.

Análise comparativa dos resultados

Os padrões de raios-X de todas as amostras apresentam picos bem definidos, considerando-se a origem mineral das amostras e são bastante semelhantes entre si. No entanto, a amostra MGA apresenta picos menos resolvidos em relação aos das amostras FBL e MCR. Observa-se, também que a amostra MCR exibe maior concentração de hematita e de ilmenita, e maior dos piroxênios, comparativamente às amostras FBL e MGA.

Chama a atenção que a área subspectral da hematita revelada pela espectroscopia Mössbauer, na amostra MCR, é muito maior do que nas outras dois municípios. Esta menor ocorrência também pode ser observada pelo respectivo difratograma de raios-X. Verifica-se, ainda, que nos espectros Mössbauer das amostras FBL e MGA foi necessário ajustar o subspectro relativo ao sítio B da magnetita com uma distribuição de campo magnético

hiperfino. A existência da distribuição de campo comprova que o ferro não ocupa sozinho as posições catiônicas do espinélio, mas está acompanhado de cátions que podem enfraquecer o campo magnético hiperfino.

5.4 – TRATADAS QUIMICAMENTE

- FBL

Os difratogramas de raios-X e os espectros Mössbauer obtidos para as amostras FBL, MCR e MGA tratadas quimicamente (Q) são apresentados na Figura 4.12, 4.13 e 4.14. Os parâmetros hiperfinos e as áreas subespectrais constam na Tabela 4.4.

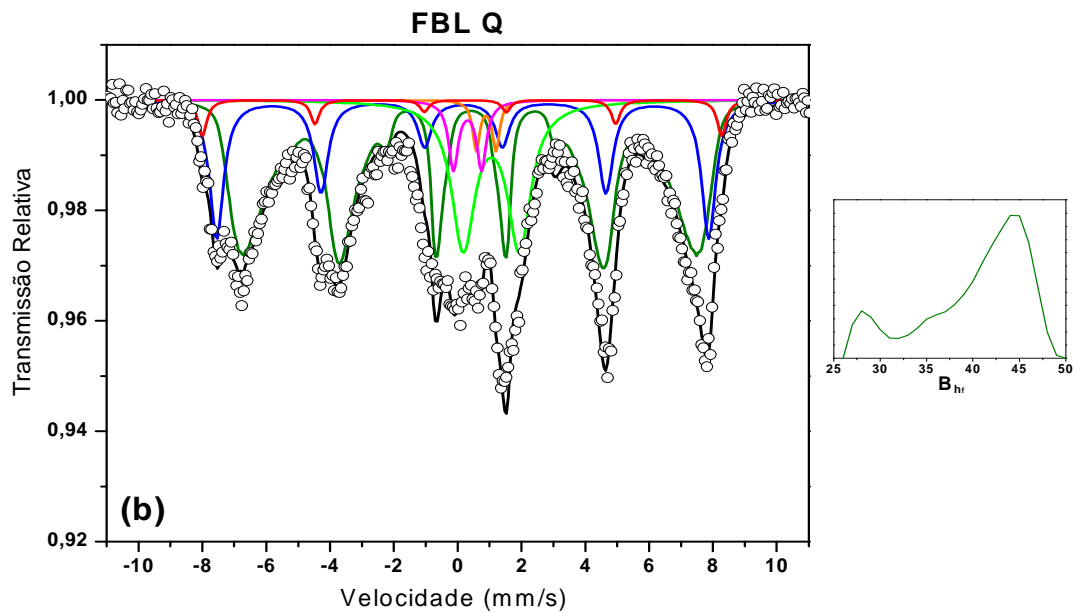
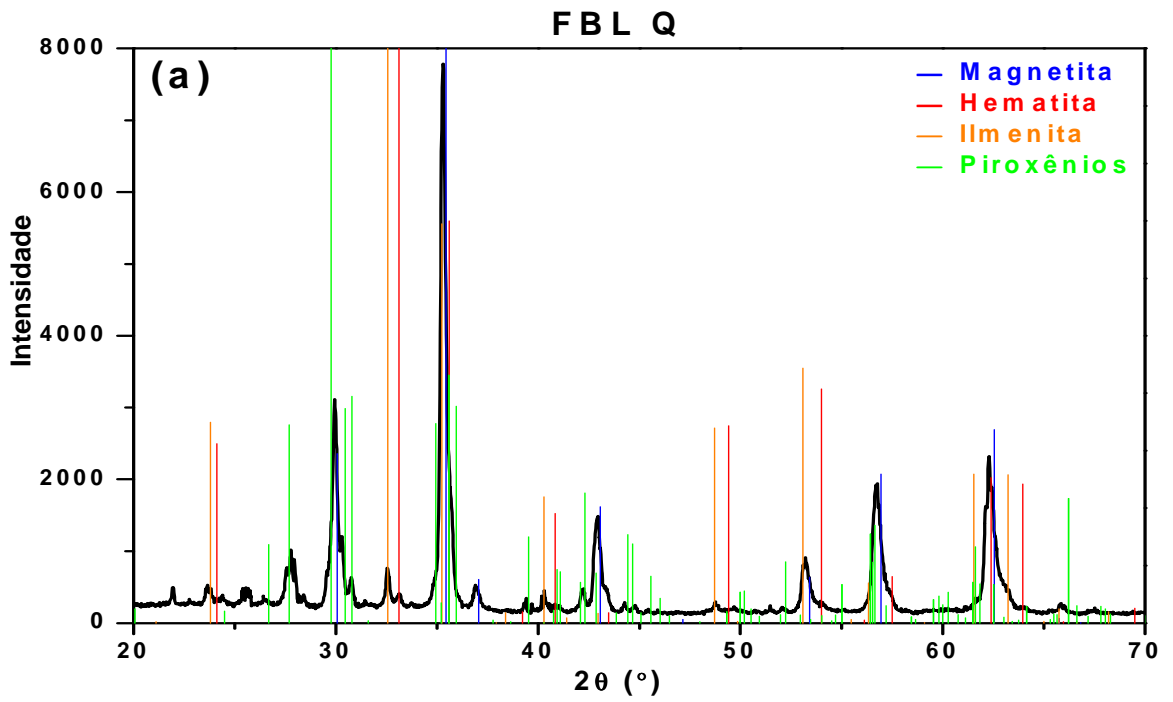


Figura 4.12 – Difratoograma de raios-X (a) e espectro Mössbauer (b) da amostra FBL Q. O *insert* representa a distribuição de campo magnético hiperfino referente à contribuição espectral de cor igual.

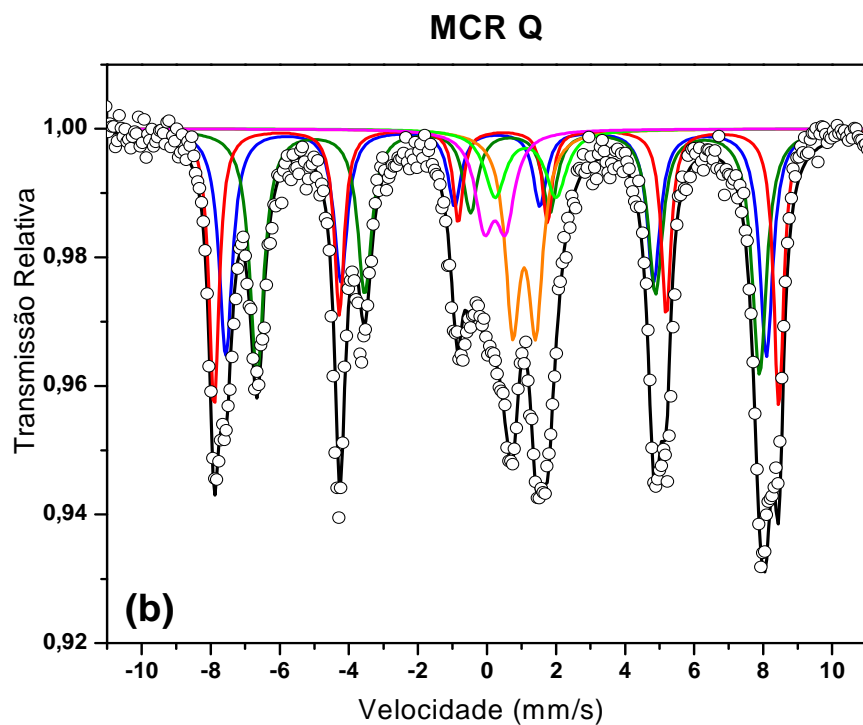
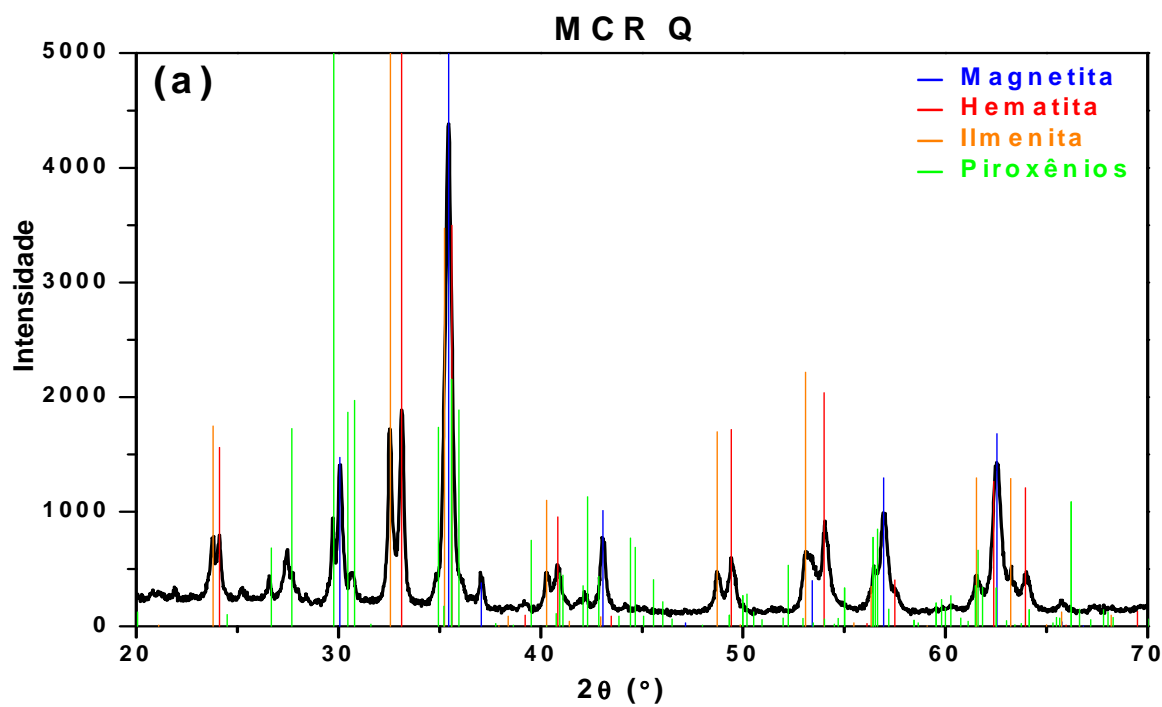


Figura 4.13 – Difratoograma de raios-X (a) e espectro Mössbauer (b) da amostras MCR Q.

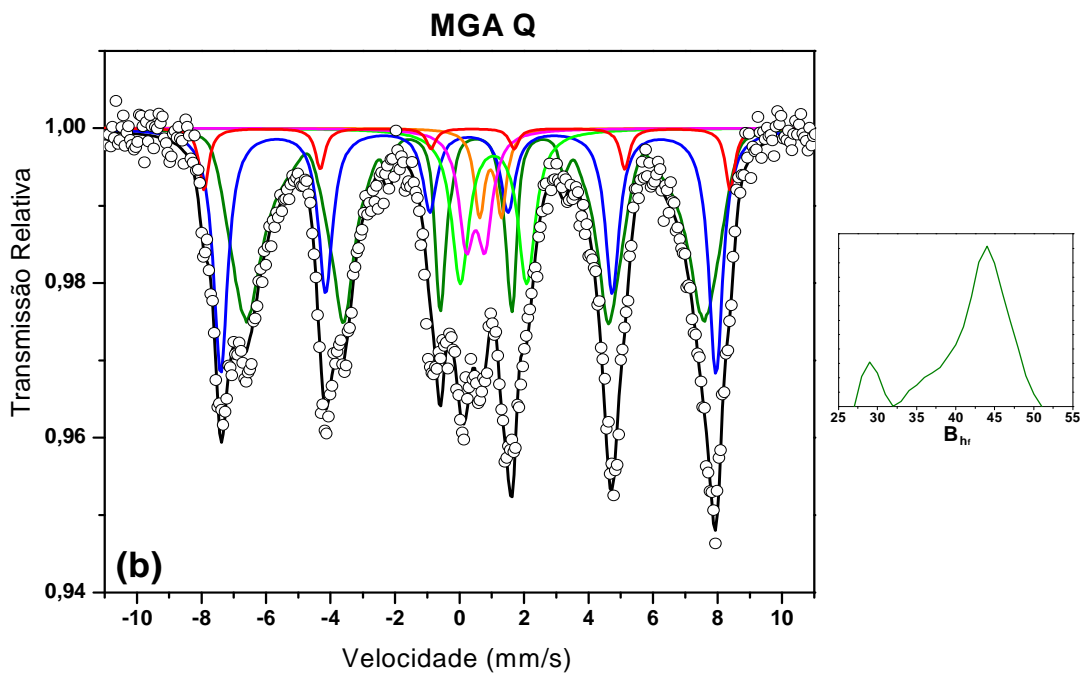
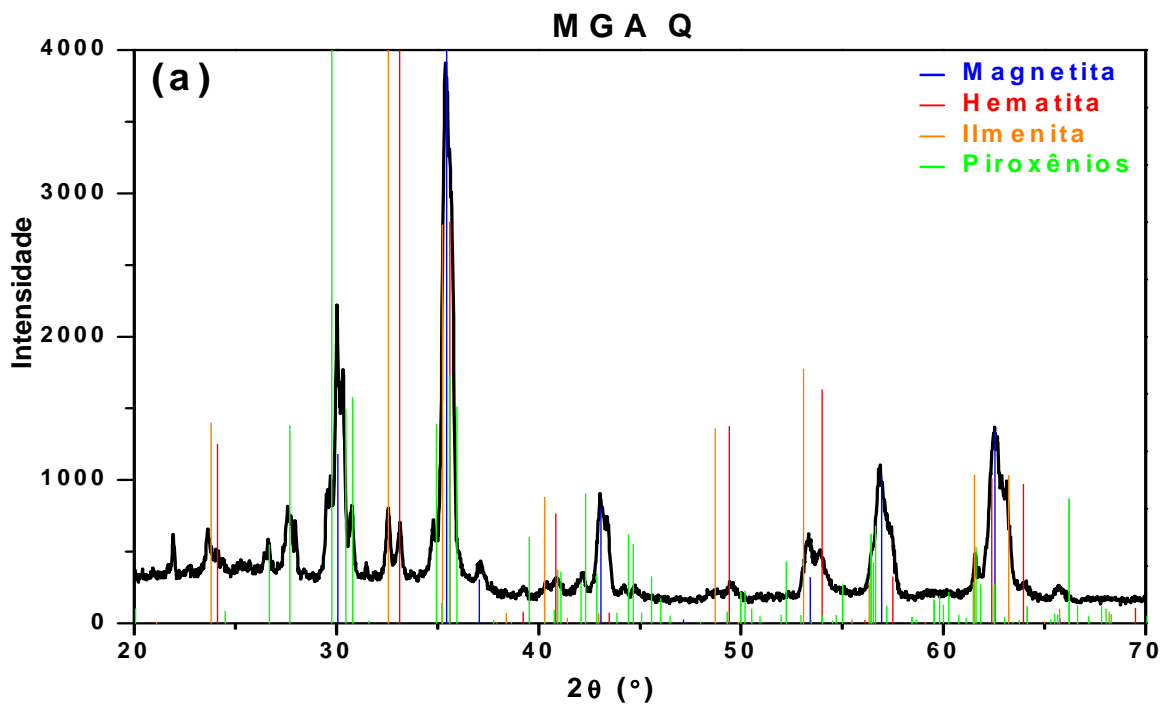


Figura 4.14– Difratoograma de raios-X (a) e espectro Mössbauer (b) da amostra MGA Q. O *insert* representa a distribuição de campo magnético hiperfino referente à contribuição espectral de cor igual.

Os difratogramas continuam a apresentar picos de reflexão bem definidos e que ainda, indicam a presença magnetita, da hematita, da ilmenita e dos piroxênios, além de outras fases que, por não conterem ferro, como antes, não são indicadas.

Os espectros Mössbauer foram ajustados de forma idêntica aos correspondentes não-tratados.

Análise comparativa dos resultados das amostras como-separadas e tratadas quimicamente

Para a amostra MCR Q, em relação a MCR, os picos de reflexão tornaram-se mais definidos, tendo diminuído a intensidade dos picos característicos dos piroxênios e da hematita, em contrapartida ao aumento da intensidade dos picos da ilmenita.

Apesar dos picos serem ainda mais alargados para a amostra MGA Q, pode-se reconhecer evolução semelhante com relação ao comportamento das amostras intemperizadas procedentes de outros municípios, o que manifesta-se pela diminuição dos picos de reflexão dos piroxênios.

Na Tabela 4.4 são apresentados os parâmetros Mössbauer das três municípios, comparando os valores entre como-coletadas e tratadas quimicamente.

Tabela 4.4 – Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais das amostras FBL, MCR e MGA como-separadas e tratadas quimicamente.

Amostras	Municípios	IS (mm/s) (± 0,02)	QS (mm/s) (± 0,02)	B _{hf} (T) (± 1,1)	B _{hf} (T)	Γ (mm/s)	Área (%)
Como-coletadas / Tratadas quimicamente	FBL	Sexteto 1 (Fe ³⁺)	0,30* / 0,30*	-0,10* / -0,10	50,6* / 50,5*	0,33* / 0,33*	3 / 3
	MCR	Sexteto 1 (Fe ³⁺)	0,37 / 0,37	-0,18 / -0,19	51,3 / 51,0	0,32 / 0,35	30 / 21
	MGA	Sexteto 1 (Fe ³⁺)	0,31* / 0,32*	-0,10* / - 0,17*	50,7* / 50,6*	0,35* / 0,35*	6 / 5
	FBL	Sexteto 2 (Fe ³⁺)	0,29 / 0,28	-0,01 / -0,02	48,1 / 47,8	0,44 / 0,53	24 / 21
	MCR	Sexteto 2 (Fe ³⁺)	0,29 / 0,28	-0,04 / -0,03	48,8 / 48,8	0,41 / 0,47	21 / 27
	MGA	Sexteto 2 (Fe ³⁺)	0,32 / 0,29	-0,02 / - 0,02	48,1 / 47,8	0,63 / 0,53	36 / 29
	FBL	Dist B _{hf} (Fe ^{2+/3+})	0,54 / 0,51	-0,04 / -0,04	42,0** / 41,8**	0,28* / 0,28*	49 / 53
	MCR	Sexteto 3 (Fe ^{2+/3+})	0,66 / 0,65	0,02 / -0,06	45,6 / 45,4	0,52 / 0,50	26 / 29
	MGA	Dist B _{hf} (Fe ^{2+/3+})	0,52 / 0,50	-0,03 / - 0,03	43,2** / 43,3**	0,28* / 0,28*	37 / 45
	FBL	Dubleto 1 (Fe ²⁺)	1,10 / 1,26	2,09 / 1,75		0,57 / 0,88	17 / 17
	MCR	Dubleto 1 (Fe ²⁺)	0,90 / 1,12	2,01 / 1,79		1,17 / 0,73*	9 / 5
	MGA	Dubleto 1 (Fe ²⁺)	1,02 / 1,06	2,11 / 0,07		0,78 / 0,64	13 / 11
	FBL	Dubleto 2 (Fe ²⁺)	0,97* / 1,00*	0,79* / 0,62*		0,36* / 0,27*	4 / 2
	MCR	Dubleto 2 (Fe ²⁺)	1,00 / 1,08	0,76 / 0,67		0,37 / 0,51	10 / 11
	MGA	Dubleto 2 (Fe ²⁺)	0,98* / 0,96*	0,73* / 0,68*		0,39* / 0,39*	4 / 4
	FBL	Dubleto 3 (Fe ³⁺)	0,49* / 0,42*	0,65* / 0,88*		0,37* / 0,37*	3 / 4
	MCR	Dubleto 3 (Fe ³⁺)	0,44 / 0,23	0,64 / 0,60		0,28 / 0,64*	4 / 7
	MGA	Dubleto 3 (Fe ³⁺)	0,47* / 0,50*	0,60* / 0,56*		0,37* / 0,58*	4 / 6

Todos os espectros Mössbauer e os difratogramas são muito parecidos para amostras como-separadas e tratadas quimicamente. Existem pequenas diferenças entre os valores dos parâmetros hiperfinos nas amostras como-separadas com relação às tratadas quimicamente, referem-se especialmente aos dubletos e aos picos de reflexão dos compostos que apresentam silício na estrutura.

Em resumo, verifica-se através da difração de raios-X e de espectroscopia Mössbauer que a ação da solução de HCl com pH 5 nas amostras não foi significativa para produzir alguma transformação observável no material original ou as técnicas não se mostraram suficientemente sensíveis para detectar estas alterações.

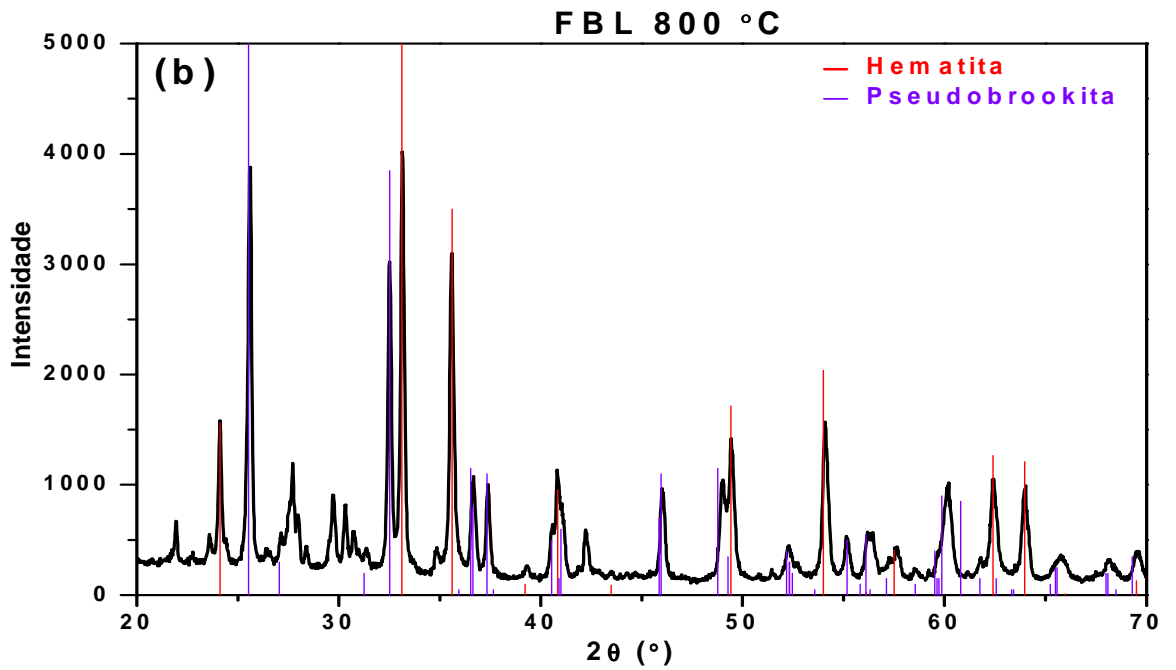
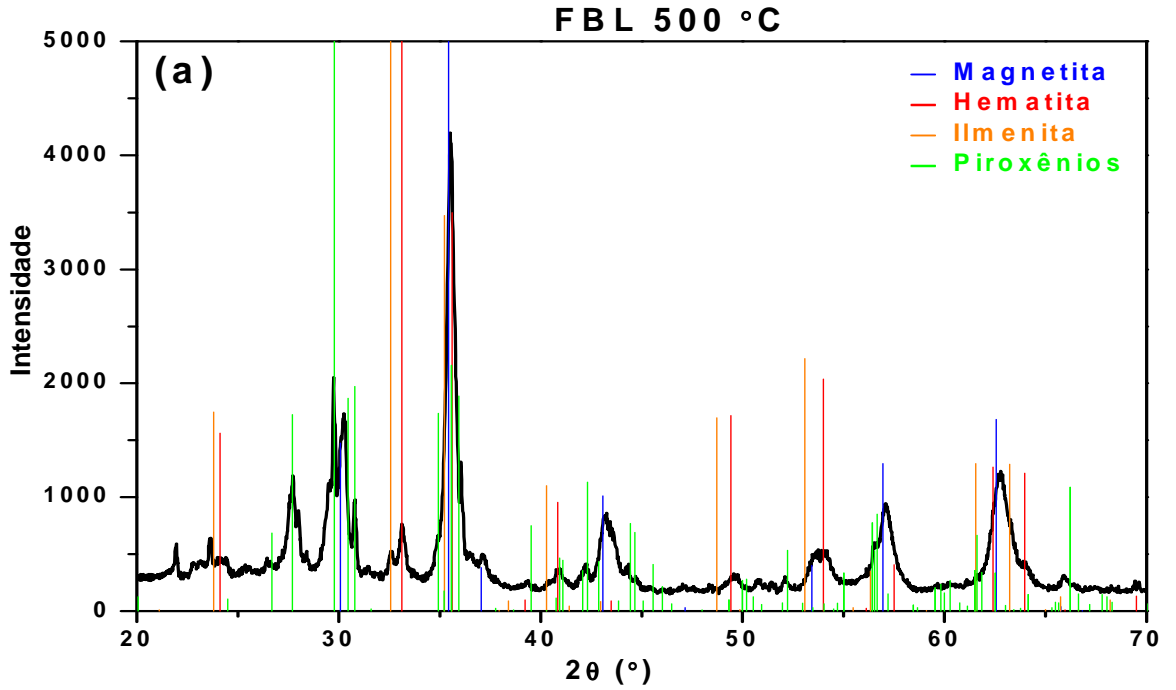
4.5 – AMOSTRAS TRATADAS A 500 °C E 800 °C

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

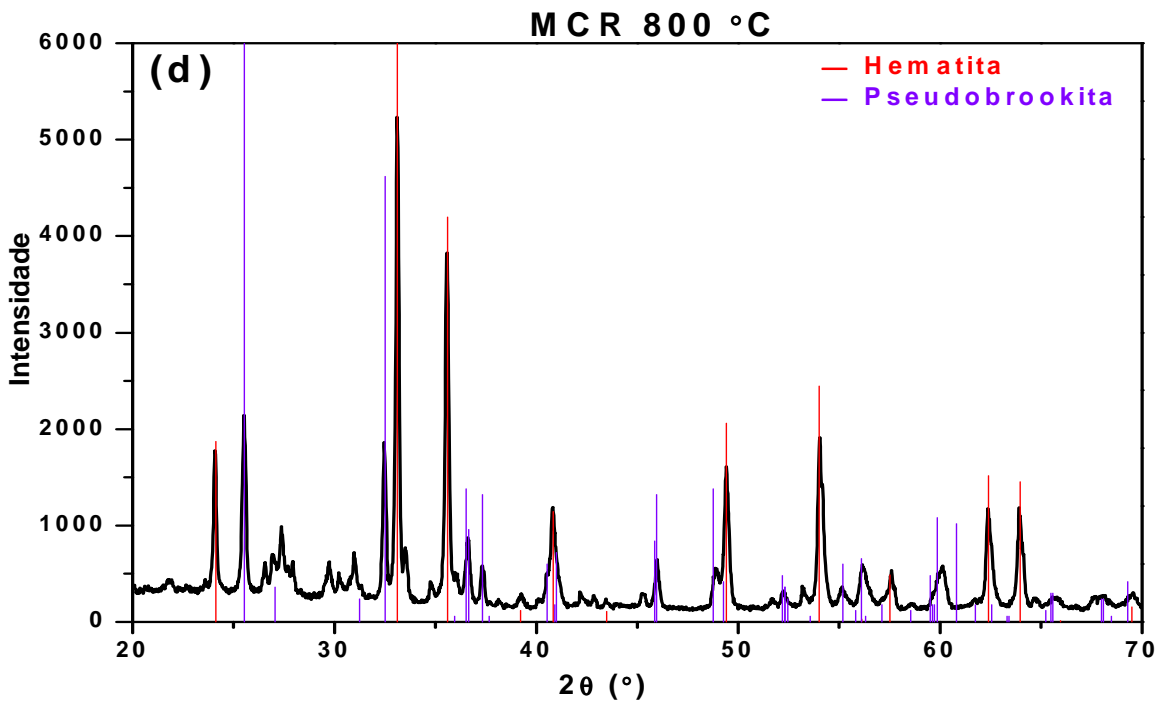
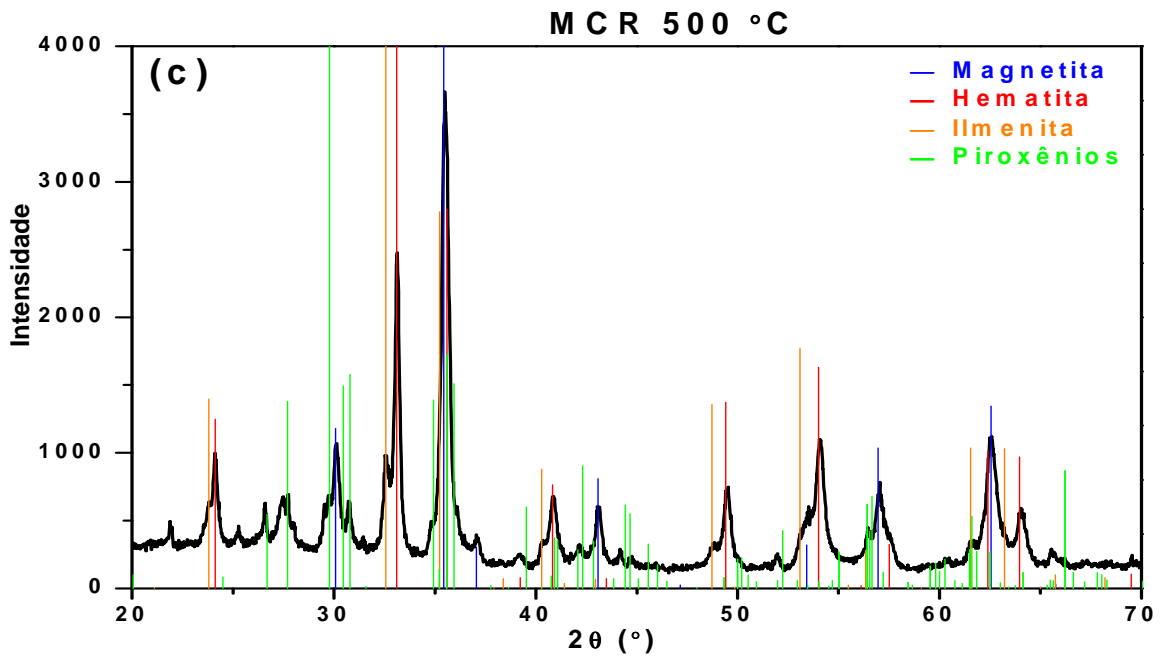
Os difratogramas de raios-X das amostras FBL, MCR e MGA tratadas a 500 °C e a 800 °C são mostrados na Figura 4.15.

Em todas as amostras tratadas a 500 °C existe a presença das estruturas cristalinas da hematita, da magnetita, da ilmenita e dos piroxênios, as quais exibem picos de reflexão mais alargados do que as amostras como-separadas mostrando, assim, que existe a ocorrência de algum tipo de transformação acontecendo nos compostos. Isso é atestado, por exemplo, pelo aumento da intensidade dos picos pertencentes à da hematita e pela diminuição daqueles referentes à magnetita e à ilmenita, em relação aos dos difratogramas correspondentes das amostras como-separadas.

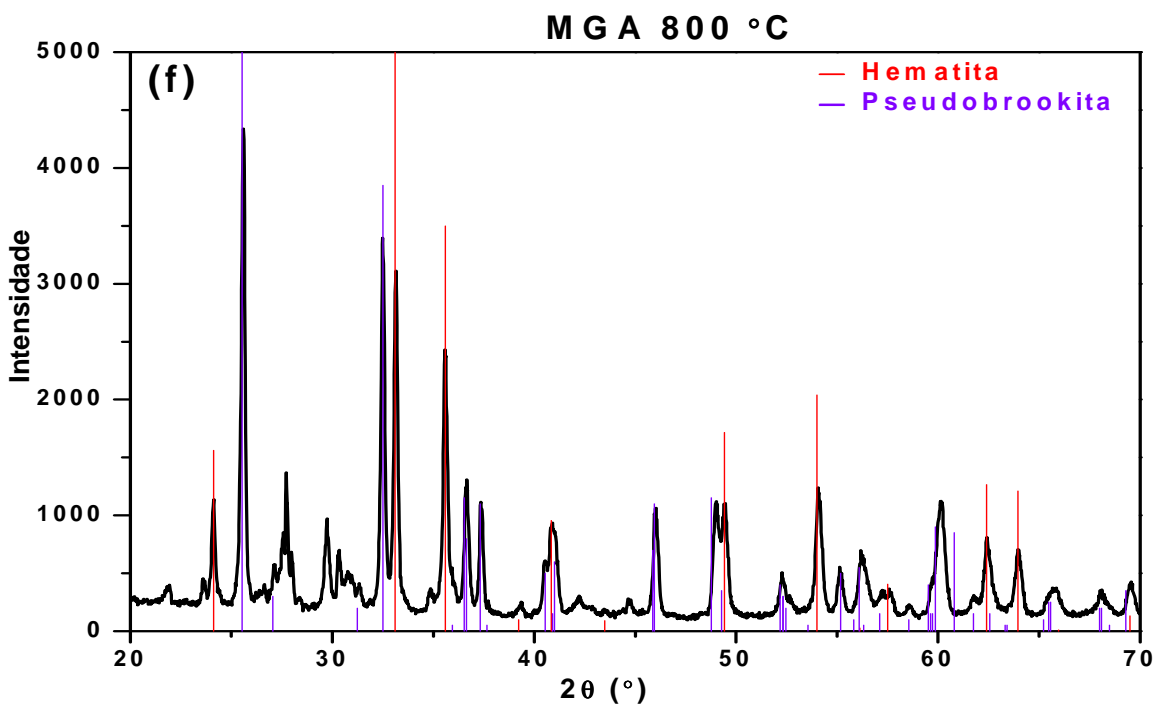
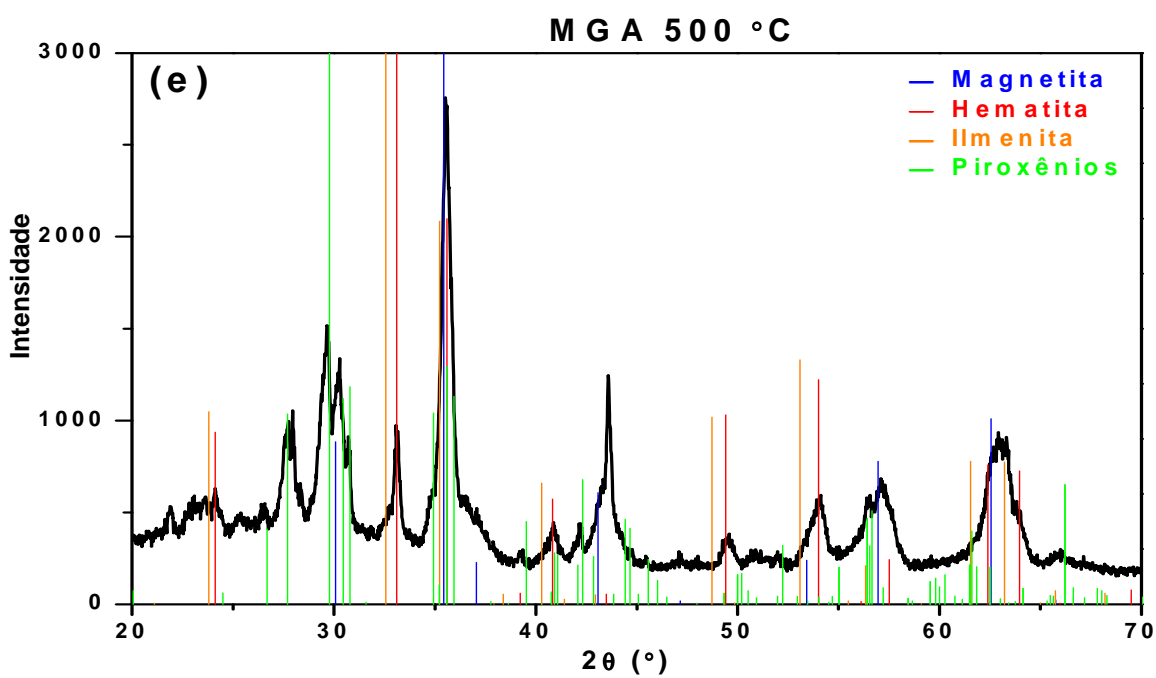
Figura 4.15 – Difratogramas de raios-X das amostras FBL (a, b), MCR (c, d) e MGA (e, f) tratadas a 500 °C e 800 °C, respectivamente.



(Continuação da Figura 4.15),



(Continuação da Figura 4.15),



Os difratogramas das amostras tratadas a 800 °C, comparativamente aos das amostras tratadas a 500 °C, apresentam as linhas de reflexão bem mais resolvidas. Para as amostras das três municípios, identifica-se a presença majoritária da hematita e da pseudobrookita. Conjuntos de picos de menor intensidade (não designados na figura) podem ser atribuídos a compostos com silício.

Por meio de uma inspeção mais cuidadosa verifica-se, adicionalmente, que os difratogramas das amostras tratadas a 500 °C ou 800 °C apresentam conjuntos de picos deslocados relativamente ao padrão do JCPDS (ver Figura 4.15). Revela-se, deste modo, que os compostos resultantes do tratamento térmico também não são estritamente aqueles apresentados pelas fichas do JCPDS usados na identificação. Como ocorre naturalmente para as amostras como-separadas, as substituições catiônicas peculiares resultam do tratamento térmico.

Além disto, por comparação entre as amostras de diferentes origens, verifica-se que para MCR há menos pseudobrookita e mais hematita (Figura 4.16). Conclui-se que as amostras MCR apresentam menor porcentagem de titânio na sua composição química original, em desacordo com os dados obtidos por EDX.

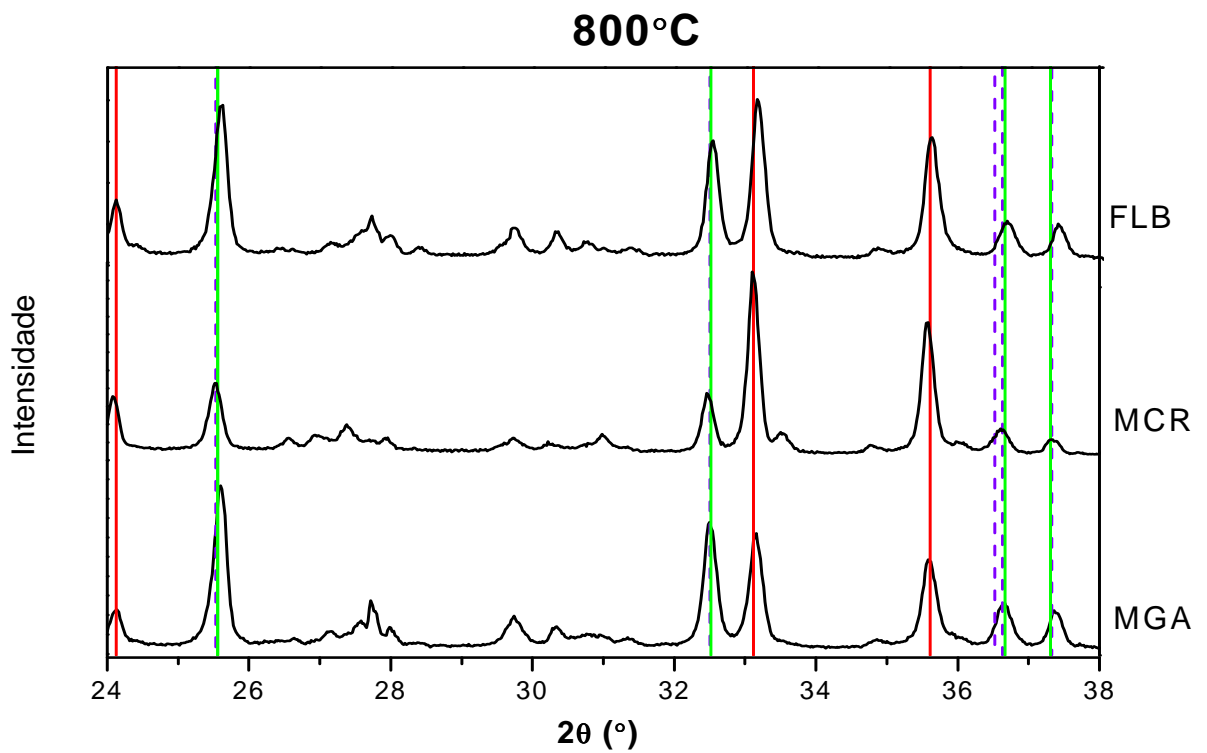
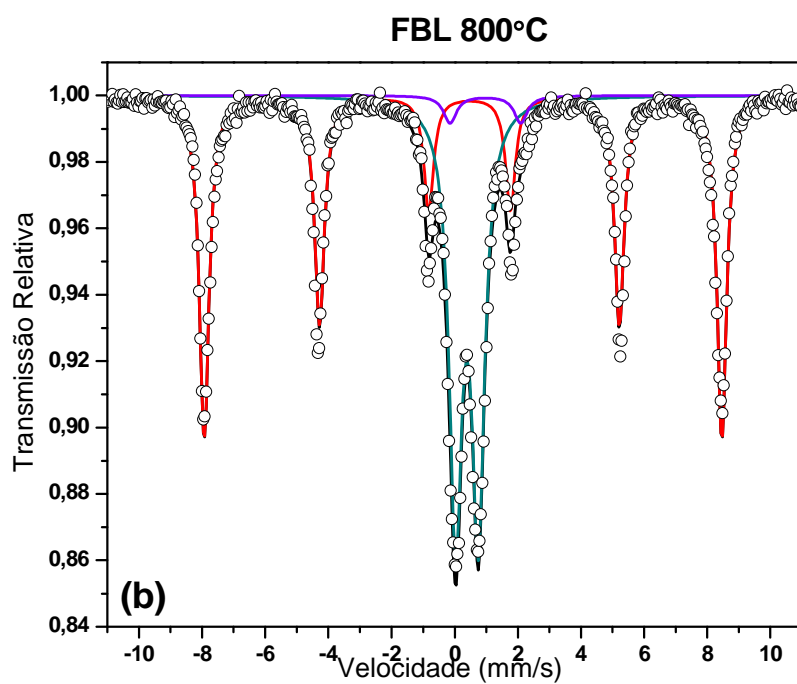
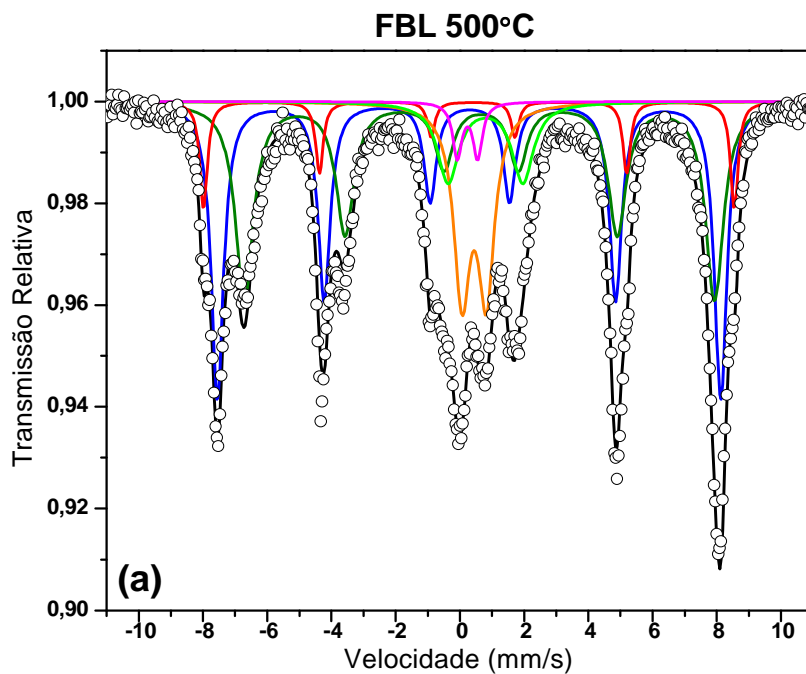


Figura 4.16 –Difratogramas das amostras das amostras FBL, MCR e MGA tratadas a 800 °C. (—) Hematita, (---) pseudobrookita e (—) armalcolita.

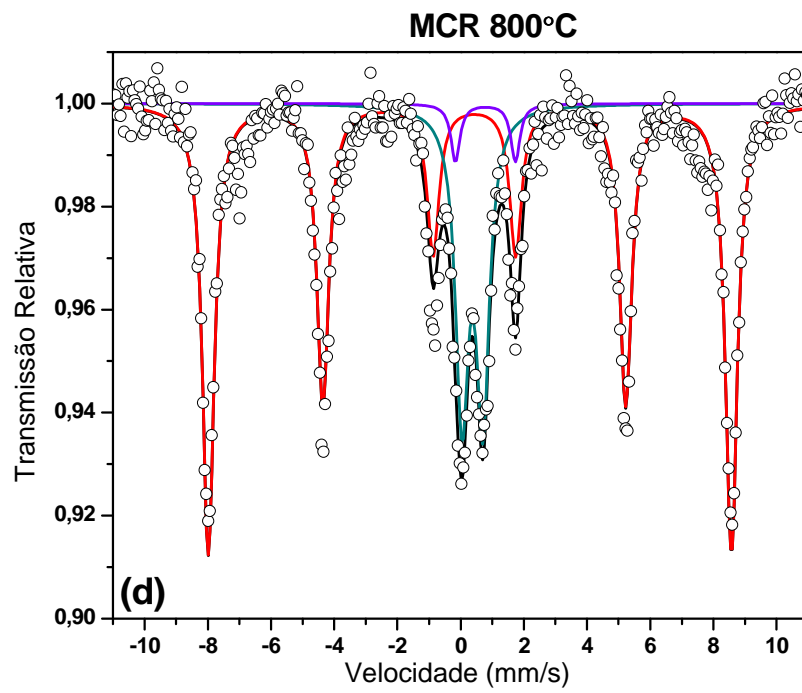
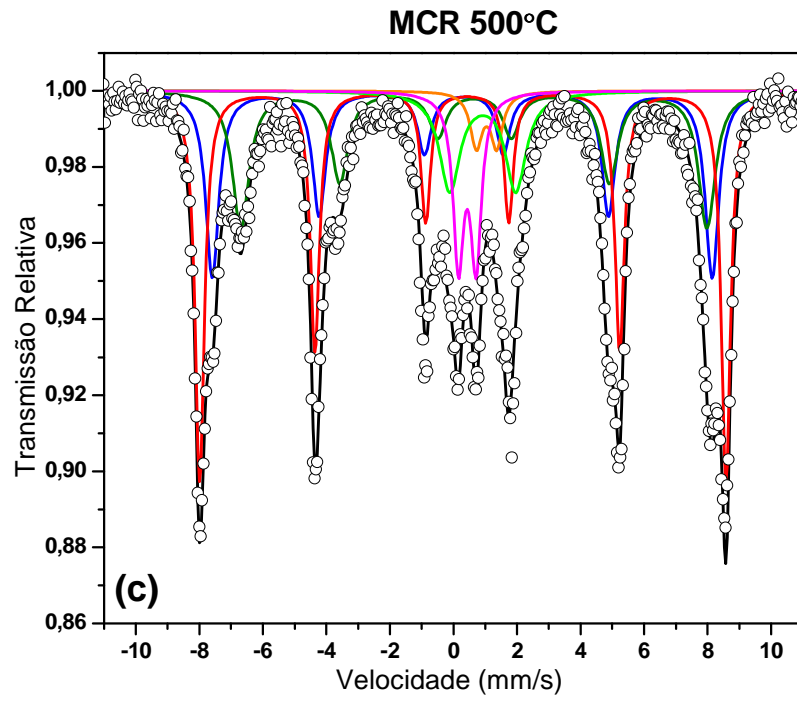
ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Os espectros Mössbauer para as amostras FBL, MCR e MGA tratadas a 500 °C e a 800°C são mostrados na Figura 4.17, e os respectivos parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais constam na Tabela 4.5.

Figura 4.17 – Espectros das amostras das amostras FBL (a e b), MCR (c e d) e MGA (e e f) tratadas a 500 °C e 800 °C, respectivamente.



(Continuação da Figura 4.17)



(Continuação da Figura 4.17).

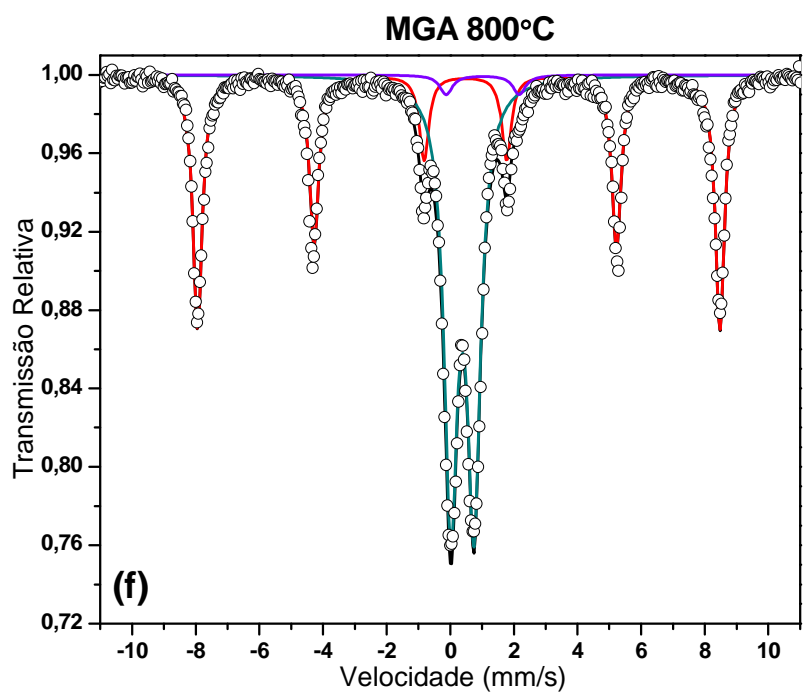
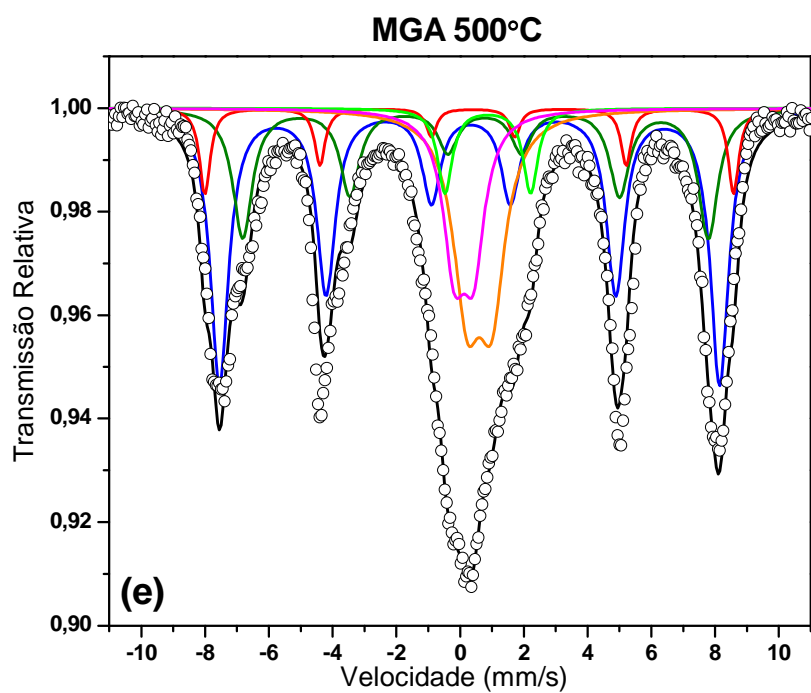


Tabela 4.5 – Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais das amostras FBL, MCR e MGA tratadas a 500°C e a 800°C.

Amostras	Subespectro	IS (mm/s) (± 0,02)	QS (mm/s) (± 0,02)	B _{hf} (T) (± 1,1)	Γ (mm/s)	Área (%)
500°C FBL / MCR / MGA	Sexteto 1 (Fe ³⁺)	0,34 / 0,36 / 0,34	- 0,13 / - 0,14 / -0,11	51,2 / 51,4 / 51,8	0,28 / 0,36 / 0,30	8 / 34 / 7
	Sexteto 2 (Fe ³⁺)	0,30 / 0,29 / 0,34	- 0,02 / - 0,04 / -0,05	48,6 / 48,8 / 48,8	0,46 / 0,50 / 0,71	35 / 23 / 20
	Sexteto 3 (Fe ^{2+/3+})	0,63 / 0,66 / 0,57	- 0,05 / - 0,02 / -0,24	45,4 / 45,5 / 45,5	0,66 / 0,63 / 0,85	33 / 21 / 39
	Dubleto 1 (Fe ²⁺)	0,80 / 0,93 / 0,88	2,32 / 2,04 / 2,66		0,78 / 0,78 / 0,61	8 / 10 / 12
	Dubleto 2 (Fe ²⁺)	0,44 / 1,03 / 0,69	0,76 / 0,64 / 0,85		0,33 / 0,44 / 0,68	14 / 3 / 18
	Dubleto 3 (Fe ³⁺)	0,24 / 0,44 / 0,25	0,62 / 0,55 / 0,70		0,34 / 0,34 / 0,84	2 / 9 / 4
800°C FBL / MCR / MGA	Sexteto 1 (Fe ³⁺)	0,37 / 0,37 / 0,37	- 0,20 / - 0,21 / - 0,20	50,8 / 51,0 / 50,9	0,37 / 0,37 / 0,35	54 / 67 / 44
	Dubleto 4 (Fe ²⁺)	0,97 / 0,99 / 1,03	2,24* / 1,75 / 2,24		0,50* / 0,47* / 0,49*	3 / 5 / 2
	Dubleto 5 (Fe ³⁺)	0,38 / 0,37 / 0,38	0,72 / 0,74 / 0,72		0,49 / 0,49 / 0,50	43 / 28 / 54

Os espectros das amostras tratadas a 500 °C foram ajustados de maneira análoga às amostras como-separadas, isto é, com três contribuições magnéticas discretas e três dubletos. Verificou-se a persistência sextetos ser relativos à hematita (**S1**) e à magnetita (**S2** / sítio A, **S3** / sítio B). O mesmo pode-se afirmar dos dubletos, correspondem ao binômio ulvöspinel / piroxênios (**D1**) e a ilmenita (**D2** e **D3**).

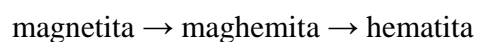
Os espectros Mössbauer da amostra tratada a 800°C foram ajustados considerando apenas três contribuições discretas: um sexteto e dois dubletos. O sexteto (**B1**) tem parâmetros hiperfinos inequivocamente correspondentes à hematita, e os dubletos (**D4** e **D5**) podem ser atribuídos à pseudobrookita com, possivelmente, algumas substituições nos sítios catiônicos.

Com o tratamento térmico não houve mais a necessidade de ajustar o espectro com distribuição magnética, como para as amostras tratadas a 500 °C, sustentando, assim, a hipótese de que aconteceu algum processo de transformação mais definitivo, gerando estruturas mais bem cristalizadas.

Reafirmando os resultados encontrados pela difração de raios-X para as amostras, das três municípios, tratadas a 800 °C e as tratadas a 500 °C, e analisadas pela espectroscopia Mössbauer, percebe-se que houve significativas alterações nas estruturas cristalinas. As estruturas da hematita, da magnetita, da ilmenita e da augita, encontradas nas amostras como-separadas e nas submetidas ao tratamento térmico a 500 °C, transformaram-se em hematita, pseudobrookita e armalcolita. Certamente, existem presentes mais alguns compostos que não apresentam ferro na estrutura (por isso não representados na Figura 5.11) e restaram minoritários depois tratamento a 800 °C.

As áreas subspectrais das diferentes fases, como obtidas por espectroscopia Mössbauer para os três municípios, são mostradas na Figura 4.18 para cada temperatura de tratamento térmico.

Assim, apesar de não ter sido constatado, neste trabalho, a formação de maghemita, percebe-se claramente a transformação da magnetita para a hematita quando as amostras foram tratadas a 800 °C. Confirma-se, ao menos parcialmente, os caminhos das transformações dos óxidos de ferro quando tratados termicamente, como apontado nos esquemas das Figuras 2.10 e 2.11 e Tabela 2.6, isto é [15, 74, 75]:



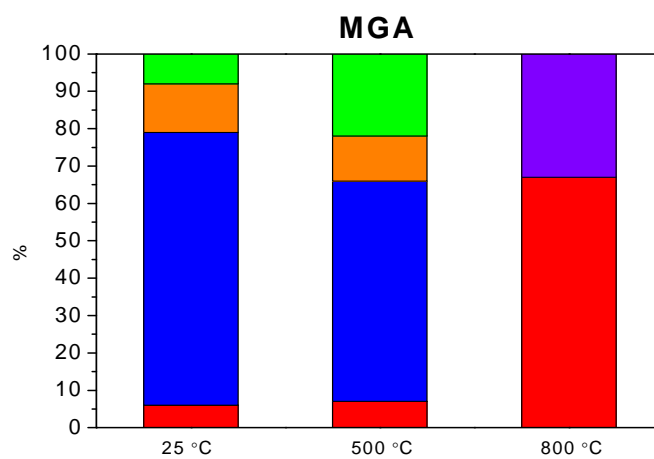
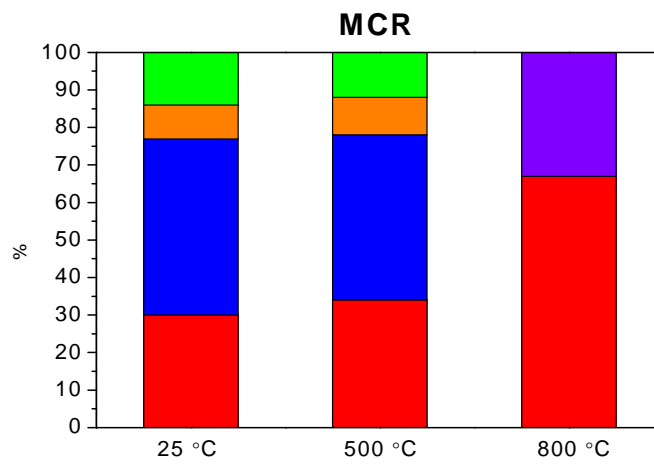
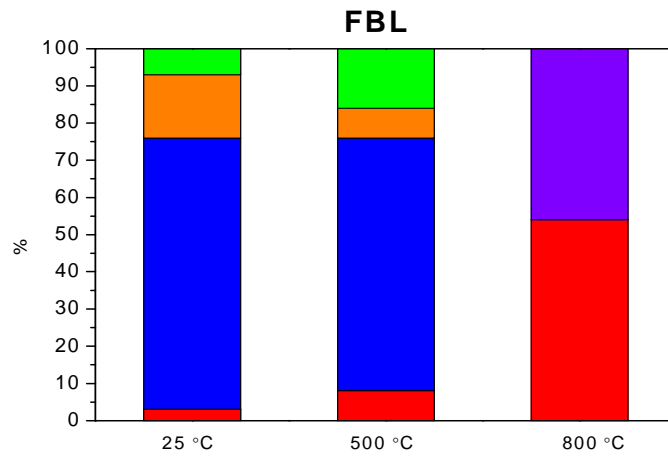
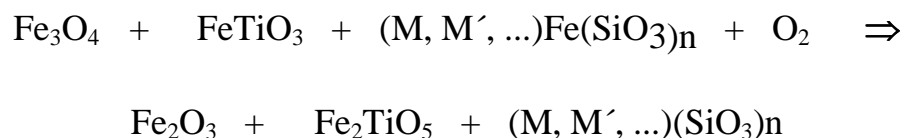


Figura 4.18: Relação das áreas subspectrais dos três municípios em diferentes temperaturas. Hematita, Magnetita, Ilmenita, Ulvöspinel/ Piroxênio e Pseudobrookita.

5 CONCLUSÃO

- As rochas basálticas das três regiões pesquisadas podem ser classificadas como rochas básicas e apresentam composição química semelhante entre si, contendo $\text{Si} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Ti}$;
- Através de separação magnética, os pós de rochas aumentaram consideravelmente a concentração de ferro e titânio, e diminuíram o percentual de silício, alumínio, magnésio, cálcio e potássio ($\text{Fe} > \text{Si} > \text{Ti} > \text{Al} \approx \text{Mg} > \text{Ca}$);
- Os compostos, estequiométricos ou com cátions substitucionais, identificados nos pós de rochas como-coletados, nos como-separados, nos tratados quimicamente e tratados termicamente a 500 °C foram magnetita, ilmenita, piroxênios (augita e pigeonita), ulvöspinel, labradorita, andesina e albita;
- As amostras tratadas a 800 °C revelaram a presença, apenas, da hematita e da pseudobrookita, entre os compostos contendo ferro, além de andesina, diopsida e rutilo, entre os que não contém ferro; a equação simplificada da transformação ocorrida nesta temperatura escreve-se como (a menos dos coeficientes estequiométricos):



- O tratamento químico específico empregado para acelerar o intemperismo das amostras não revelou efeito significativo, dentro da resolução das técnicas de caracterização empregadas.

Perspectivas

- Analisar e caracterizar os demais tamanhos de grãos, submetendo-as a tratamento térmico e químico, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDX), difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer de transmissão;
- Utilizar outras técnicas de análise para a caracterização das amostras, mais sensíveis ao intemperismo que aconteceu na superfície das amostras, por exemplo, espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS) em temperatura ambiente.
- Simular outros processos de intemperismo químico;

ANEXOS

ANEXO A

A.1 ÓXIDOS DE FERRO – PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E HIPERFINAS

Ferro α - É o que se encontra na temperatura ambiente, até os 788 °C. O sistema cristalino é uma rede cúbica de corpo centrada e é ferromagnético (Figura A.1).

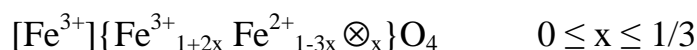
Magnetita (Fe₃O₄) - Apresenta estrutura de espinel inverso com estequiometria do tipo AB₂O₄, representada por [Fe³⁺]{Fe²⁺Fe³⁺}O₄, onde a metade dos Fe³⁺ estão situados no sítio A nas posições tetraédricas [] e o Fe²⁺ e a outra metade dos Fe³⁺ estão situados no sítio B ocupando as posições octaédricas { }. Todos os sítios são completamente ocupados [98].

Quando pura apresenta características ferrimagnéticas entre $\Theta_C = 580$ °C e temperatura de transição $\Theta_M = -153$ °C. Neste estado os momentos magnéticos dos átomos de ferro nos dois sítios são alinhados antiparalelamente. No entanto, no sítio octaédrico há duas vezes mais átomos de ferro que no sítio tetraédrico, o que induz o aparecimento magnético líquido [15].

Em temperatura ambiente o espectro Mössbauer apresenta dois componentes magnéticos (sextetos), um para cada sítio A e B, como mostra a Figura A.1. O sexteto de campo magnético maior corresponde ao sítio A e o com o campo magnético menor o sítio

B, cujas linhas são notadamente mais largas do que as do sítio A. Isso acontece devido a existência tanto de Fe^{2+} e Fe^{3+} no sítio octaedral. Alguns elementos como o Al^{3+} , Ti^{4+} , etc, podem substituir o ferro alterando os subspectros. Isso ocorre, pois estes não possuem propriedades magnéticas, logo, estas misturas são capazes de induzir alterações nos momentos magnéticos [99].

Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) - Possui estrutura de espinel inversa, os sítios são semelhantes aos da magnetita, conforme mostra a fórmula química:



onde \otimes = vacância catiônica, entre magnetita ($x = 0$) e maghemita ($x = 1/3$).

As vacâncias, como aqui representadas, ocupam preferencialmente os sítios octaédricos. Parte dos íons ferro também pode ser isomorficamente substituído por outros cátions, como Ti^{4+} e Mg^{2+} . É também ferrimagnética, $\Theta_C = 647 - 713$ °C [80].

Apresenta-se no espectro Mössbauer por dois sextetos, sítios A e B, que são muito semelhantes em magnitude (Figura A.1) [100]. As vacâncias existentes na maghemita produzem uma diferença no campo magnético hiperfino menor. Isso ocorre, pois a diferença nos valores do momento magnético do sítio A e B diminuí.

Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) – O Fe^{3+} ocupa os sítios com coordenação octaédrica. Apresenta-se como um sexteto em temperatura ambiente (Figura A.1), o seu espectro não se altera muito com a substituição do Alumínio. Em altas pressões a hematita caracterizada por um espectro constituído de um dubleto. Magneticamente se caracteriza como pouco

ferromagnética ($\Theta_C = 683^\circ\text{C}$) ou antiferromagnética (temperatura de transição $T_M = -13^\circ\text{C}$) [101].

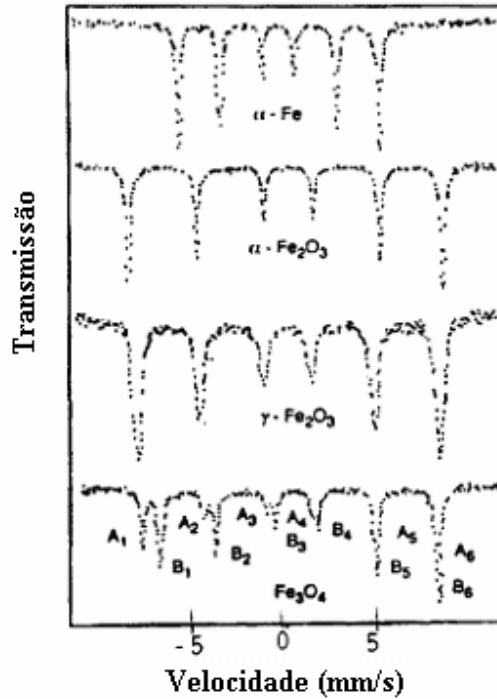


Figura A.1 - Modelos padrões de diferentes compostos de ferro [102].

Ilmenita (FeTiO_3) – Possui uma estrutura cristalina derivada da hematita, mas com dois elementos (Fe e Ti) ocupando os sítios octaédricos (Figura A.2). O espectro da ilmenita natural pode ser ajustado com dois dubletos; um sendo ocupado por Fe^{2+} e um por Fe^{3+} [101, 103].

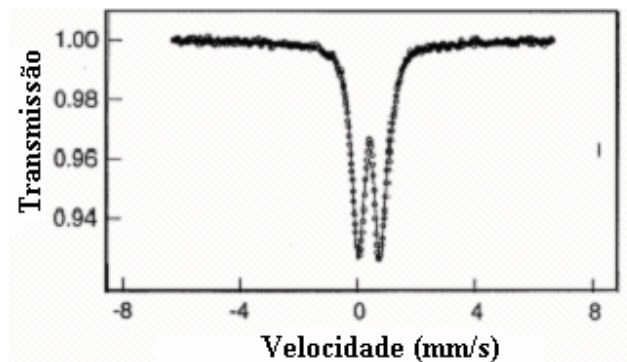


Figura A.2 - Espectro Mössbauer em temperatura ambiente da ilmenita natural [104].

Pseudobrookita (Fe_2TiO_5) – Consiste de um dubleto alto e acentuado juntamente com um dubleto amplo e mais fraco (ombros no interior de cada uma das linhas laterais), com deslocamento quadrupolar menor, como mostrado na Figura A.3 [105].

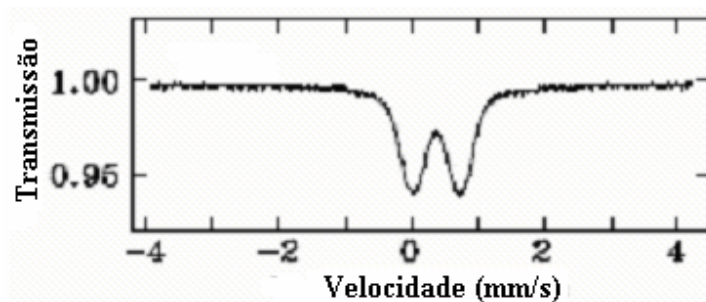


Figura A.3 - Espectro Mössbauer da Fe_2TiO_5 em temperatura ambiente [105].

Ulvöspinel (Fe_2TiO_4) - Idealmente possui estrutura de espinel inversa, apresenta ferro nos dois sítios, um está no sitio tetraedral e os outros no sítio octaedral, onde são necessários dois dubletos para a justar o espectro [97, 103, 106].

Titanomagnetita – Possui a estrutura de um espinel inverso. São soluções sólidas entre a estrutura de magnetita e ulvöspinelio (Fe_2TiO_4), ou seja, $\text{Ti}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 1$). A série solução sólida das titanomagnetita é formada pela substituição $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{3+}$ [103, 107, 108 109]. Quando um íon Ti^{4+} é substituído por um íon Fe^{3+} , outro íon Fe^{3+} deve ser convertido em íon Fe^{2+} , visando retornar ao equilíbrio. A temperatura Curie ($\Theta_C = 200$ °C) e os parâmetros célula unitária dependem da distribuição dos cátions. O espectro Mössbauer da titanomagnetita é muito sensível a sua composição [41, 110, 111].

Realizou-se uma pesquisa na literatura sobre os principais óxidos e hidróxidos de ferro mais comuns, o resultado está resumidamente apresentado na Tabela A.1.

Tabela A.1 - Dados obtidos na literatura para os óxidos de ferro.

	T (K)	δ (mm/s)	$\epsilon, \epsilon\Delta$ (mm/s)	B_{hf} (T)	Referências
α-Fe	295	0	0	33,0	3, 28, 124.
Hematita α -Fe ₂ O ₃	4	0,48	- 0,17	53,4	113, 114, 117, 125, 126.
	85	0,52	- 0,17	52,8	11, 13, 80, 102, 113, 125, 126,
	295	0,35	- 0,18	51,1	3, 28, 11, 13, 102, 112, 113, 118, 120, 124, 125, 126, 127, 130.
	570/870	0,37	-0,19	53,7	113.
Magnetita Fe ₃ O ₄	4	0,28	-0,04	51,3	102, 113,
	110 []	0,36	- 0,06	50,1	102, 112, 113,
	{ }	0,37	0,02	51,4	
	298 []	0,31	~0	48,4	3, 28, 13, 102, 112, 113, 114,
	{ }	0,67	- 0,18 / ~0	45,2	115, 120, 123, 125, 126, 129.
Maghemita γ -Fe ₂ O ₃	4,2	0,4	--	52,6	3, 28, 125, 126.
	85	0,41	- 0,02	51,3	11, 13, 125, 126.
	110	0,41	- 0,01	49,1	80.
	295	0,30	- 0,03	47,5	3, 28, 11, 13, 102, 112, 116, 118, 120, 124, 125, 126, 127.
Ilmenita FeTiO ₃	4	1,43	1,22	4,8	3, 125, 126.
	77	1,2	1,15		11, 13.
	295	1,01	0,66		3, 11, 13, 114, 115, 120, 124, 125, 126.
		0,32	0,52		
Pseudobrookita Fe ₂ TiO ₅	295	0,38	0,60		105, 120.
		0,37	0,92		
Ulvöspinel Fe ₂ TiO ₄	295	1,07	1,85		124, 120, 125.
Goethita α -FeOOH	4	0,48	- 0,20	49,5	3, 28, 117, 125, 126.
	85	0,52	- 0,26	48,7	11, 102, 126.
	295	0,36	- 0,29	38,3	3, 28, 102, 112, 115, 119, 120, 121, 124, 126.
Lepidocrocita γ -FeOOH	4	0,47	0,02	45,8	3, 28, 102, 125, 126.
	77	--	--	46,9	116, 102, 126.
	295	1,06	0,53	--	3, 28, 102, 112, 120, 124, 126.
	295*	0,35	0,57	0	
Ferrihidrita Fe ₅ OH ₈ 4H ₂ O	4	0,32	0,04	50,8	3, 28, 125, 126, 130.
		0,33	0,07	46,4	
	77	0,47	0,81	45,1	126.
	295	0,35	0,62		3, 28, 116, 120, 126.
	300*	+0.37	0.64		102.

* Outra composição química, -- não encontrado.

A.2 – DADOS CRISTALOGRAFICOS

Tabela A.2 Compostos utilizados encontrados durante o estudo [93].

Composto	Estrutura	Parâmetros de rede (Å)			Ficha JCPDS
		a	b	c	
Albita $\text{AlNaSi}_3\text{O}_8$	Triclínico	8,1610	12,8750	7,1100	83-1605
Andesina $\text{Na}_{0,63}\text{Ca}_{0,36}\text{Al}_{1,29}\text{Si}_{2,71}\text{O}_8$	Triclínico	8,1780	12,8650	7,1090	83-1938
Armalcolita $(\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Ti}_2\text{O}_5$	Ortorrômbica	9,7430	10,0010	3,7280	74-1507
Augita $\text{Ca}_{0,61}\text{Mg}_{0,76}\text{Fe}_{0,49}(\text{SiO}_3)_2$	Monoclínica	9,7260	8,9090	5,2680	76-0544
Diopsida $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	Monoclínica	9,7760	8,9790	5,2670	71-1494
Ilmenita $\text{Fe}_{1,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_3$	Romboedral	5,0910		14,0560	73-1256
Hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Romboedral	5,0380		13,7720	72-0469
Labradorita $\text{Al}_{1,62}\text{Ca}_{0,65}\text{Na}_{0,32}\text{Si}_{2,38}\text{O}_8$	Triclínico	8,1736	12,8736	7,1022	83-1368
Magnetita Fe_3O_4	Cúbica	8,3940			75-1610
Magnetita $\text{Fe}_{1,46}\text{Mg}_{0,42}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,03}$	Cúbica	8,3878			80-0390
Maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Cúbica	8,3500			04-0755
Pigeonita $(\text{Fe},\text{Mg},\text{Ca})\text{SiO}_3$	Monoclínica	9,7120	8,9590	5,2510	13-0421
Pseudobrookita Fe_2TiO_5	Ortorrômbica	9,7965	9,9805	3,7301	41-1432
Quartzo SiO_2	Hexagonal	4,7050		5,2500	79-1912
Rutilo TiO_2	Tetragonal	4,6017		2,9647	77-0441
Titanomagnetita $\text{Fe}_{2,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_4$	Cúbica	8,4237			75-1373
Ulvöspinel Fe_2TiO_4	Cúbica	8,5337			82-1292

ANEXO B

B.1 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Em 1958, Rudolph Ludwig Mössbauer fez uma descoberta que permitiu o uso de razões extremamente pequenas entre largura de linha dos primeiros estados excitados de um núcleo com espectrômetro de alta resolução – a técnica de absorção nuclear ressonante de radiação gama ou, simplesmente, Efeito Mössbauer [124, 125, 132, 133, 134]. Esta técnica vem sendo amplamente utilizada como uma ferramenta no estudo de diversos fenômenos físicos nas mais diversas áreas de conhecimento, por exemplo, na análise de minerais [03, 122, 123]. Para uma descrição mais completa pode-se consultar bibliografia específica [135, 136, 137, 138].

B.1.1 CONCEITOS BÁSICOS

Um núcleo se encontra num estado excitado e nas proximidades existe um sistema idêntico, porém no estado fundamental. Ao decair espontaneamente, o primeiro sistema emite um fóton de energia E_0 , o qual é absorvido pelo segundo sistema, que passará ao nível do estado excitado. Tal fenômeno é conhecido como absorção ressonante de raios gama nucleares (Figura B.1a).

Numa situação real, considerar-se o princípio de incerteza de Heisenberg, onde Δt é o tempo de vida médio do nível de energia, τ , e no limite inferior da desigualdade, a incerteza de energia, ou largura de linha, Γ , então: $\Gamma \cdot \tau = \hbar$. A probabilidade de transição é, dada por uma linha espectral centrada na energia de transição mais provável (Figura B.1a).

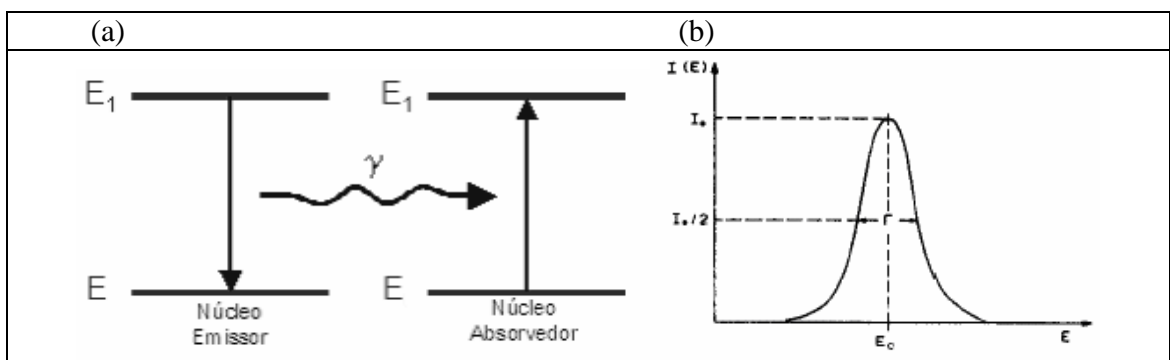


Figura B.1 – (a) Representação esquemática da absorção ressonante de raios gama nucleares e (b) Intensidade $I(E)$ como função da energia de transição E .

Um núcleo emite, uma linha espectral de probabilidade relativa (I) de emissão ou absorção descrita pela lei de Breit-Wigner, dada pela equação:

$$I(E) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}$$

Pela conversão de energia, o átomo sofre recuo quando emite o fóton, deslocando a centróide da linha de emissão (E_0). Esta energia de ser necessariamente compensada pelo absorvedor, ocorrendo, assim, o fenômeno de absorção ressonante. O grau de sobreposição reflete na porcentagem de eventos ressonante gama da emissão e da absorção (Figura B.2).

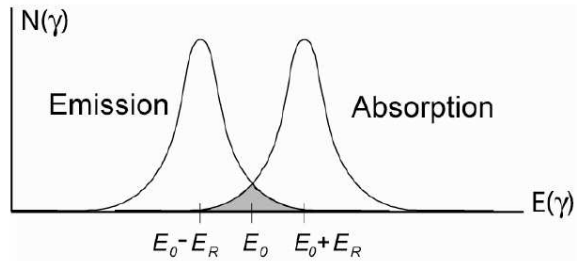


Figure B.2 – Distribuições da curva dos núcleos emissor e absorvedor. Note que o grau de sobreposição extremamente exagerado.

Se o átomo emissor estiver inicialmente em repouso, então por conservação de momento ele possuirá energia de recuo:

$$E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2}$$

onde E_0 é a energia de transição, c a velocidade da luz e M a massa do átomo.

B.1.2 O EFEITO MÖSSBAUER

O efeito Mössbauer elimina os efeitos “destrutivos” das energias, de recuo e térmica, considerando que o núcleo não está mais isolado, mas sim fixo em uma rede cristalina quando analisado em temperaturas suficientemente baixas. A probabilidade de ocorrer uma emissão sem recuo é definida como fator f , o qual é dada pela expressão:

$$f = \exp\left(\frac{-4\pi^2}{\lambda^2 \langle x^2 \rangle}\right)$$

onde λ é o comprimento de onda do fóton gama emitido e $\langle x^2 \rangle$ é o deslocamento quadrático médio de vibração do núcleo emissor no sólido, na direção de emissão do fóton gama.

As características do ^{57}Fe fizeram com que se tornasse o núcleo de Mössbauer utilizado atualmente por cerca de 66% dos trabalhos publicados [135], são: a sua abundância isotrópica = 2,2% na natureza; $\Gamma \approx 10^{-8}$ eV e $E_R \approx 10^{-3}$ eV. O esquema do decaimento do ^{57}Co para o ^{57}Fe é representado na Figura B.3:

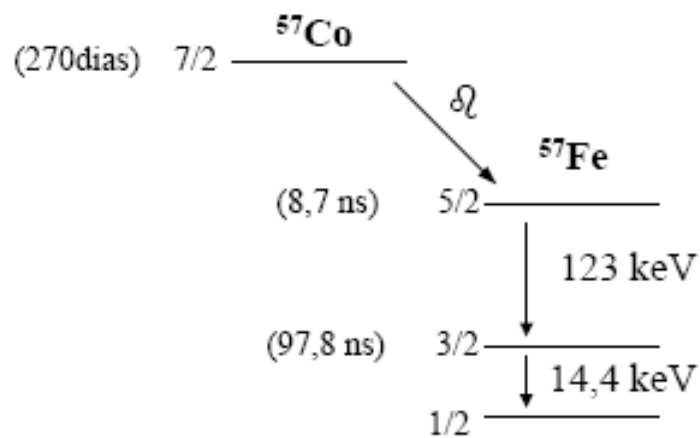


Figura B.3 – Esquema do decaimento do ^{57}Co em ^{57}Fe indicando a meia vida, o spin e a diferença de energia para cada estado.

B.1.3 INTERAÇÕES HIPERFINAS

Os núcleos são positivamente carregados e podem ter vários tipos de momentos nucleares, os quais interagem com o campo magnético e elétrico na região nuclear provocando perturbações nos níveis de energia do átomo considerado. A tais perturbações denomina-se Interação Hiperfina Nuclear. Onde os principais tipos são: Deslocamento Isomérico (δ); Desdobramento Quadrupolar (ΔEQ); Interação Magnética (H_{hf}).

- Deslocamento Isomérico (δ)

O deslocamento isomérico provém da interação energética entre a nuvem eletrônica e o monopólo da carga nuclear. Pode ser entendido como a interação eletrostática coulombiana entre a carga nuclear e elétrons que estejam dentro da região nuclear. O deslocamento isomérico, δ , entre a fonte (A) e do absorvedor (S) pode ser representado por:

$$\delta = \frac{4}{5} \pi Z e^2 \left[|\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2 \right] \left(\frac{\delta R}{R} \right) R^2$$

onde $|\psi(0)|^2$ é a densidade de carga eletrônica no núcleo, raio R e $\delta R/R$ é a mudança relativa no raio nuclear entre o estado excitado e o estado fundamental, para o ^{57}Fe os valores propostos estão em torno de -1×10^{-3} [54].

Portanto, δ é uma medida de densidade eletrônica no absorvedor (amostra), das quais podem ser extraída informações químicas com relação à valência do átomo. Graficamente pode-se mostrar este efeito na Figura B.4.

Para o deslocamento isomérico do ferro, temos dois estados de valência +2 e +3 ($3d^6$ e $3d^5$). Os elétrons da camada 3d produzem um efeito de blindagem nos elétrons da camada 3s, deste modo, para o ferro com valência +2 o efeito de blindagem é maior. Como menos elétrons da camada 3s interferem no núcleo, a diferença de energia entre o emissor e o absorvedor aumenta e, conseqüentemente o deslocamento isomérico é maior. Experimentalmente, o desvio isomérico da grande maioria dos compostos bi e trivalente do ferro se distribui em duas faixas bem definidas: para Fe^{2+} , $\delta \sim 0,8$ a $1,5$ mm/s, e para o Fe^{3+} $\delta \sim 0,2$ a $0,7$ mm/s. Normalmente, o zero do deslocamento isomérico é atribuído ao ^{57}Fe no α -Fe metálico na temperatura ambiente.

- Desdobramento Quadrupolar (QS)

Quando a distribuição nuclear de carga não for uniforme e esfericamente simétrica, existe um momento de quadrupolo observável e simultaneamente um gradiente de campo elétrico não-nulo no núcleo, verifica-se uma separação de origem do desdobramento quadrupolar. Basicamente, consideram-se as seguintes fontes que podem contribuir para o valor do gradiente de campo elétrico: as cargas dos íons vizinhos da rede do átomo; a distribuição dos elétrons da camada de valência do átomo; e contribuições das camadas eletrônicas internas, que são polarizadas pelos íons vizinhos e/ou elétrons da camada de valência do próprio átomo.

A diferença de energia entre dois subestados pode ser descrita como:

$$\Delta E_Q = E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2) = \frac{eQV_{zz}}{2}$$

Essa diferença de energia entre os níveis desdobrados é denominada por desdobramento quadrupolar (Figura B.4), o qual é utilizado para sondar a configuração eletrônica e os íons vizinhos do átomo estudado.

Para o ^{57}Fe , onde $I = 1/2$ para o estado fundamental e $I = 3/2$ para o primeiro estado excitado, ocorre o desdobramento somente com $I = 3/2$. O deslocamento quadrupolar o valor de Fe^{3+} é menor do que a do Fe^{+2} . Esta diferença está relacionada com o fato, da configuração $3d^5$ ter uma simetria de cargas quase esférica, e a presença do elétron extra da configuração $3d^6$ destrói essa simetria, criando uma variação de energia maior [90].

- Interação Magnética Hiperfina (B_{hf})

O desdobramento magnético hiperfino é o resultado entre o dipolo nuclear e o campo magnético eventualmente existente na região nuclear possibilitando, assim, determinar o campo magnético efetivo que atua sobre o núcleo.

Núcleos atômicos com spin $I > 0$ e momento de dipolo magnético são capazes de interagir com o campo magnético que eventualmente existe na região nuclear, originado pela vizinhança eletrônica. Esta interação é conhecida como interação magnética hiperfina ou, efeito Zeeman nuclear. O resultado desta interação eleva totalmente a degenerescência dos níveis de energia dos estados nucleares, dando origem a um desdobramento magnético.

Para o ^{57}Fe , o nível fundamental (spin $I = 1/2$) desdobra-se em dois subníveis, e o estado excitado (spin $I = 3/2$) em quatro subníveis, todos correspondendo a níveis de energia diferente. Isto resulta em um espectro de transmissão, observado com seis linhas (sexteto), conforme mostrado na Figura B.4. Geralmente a amostra absorvedora é policristalina e cujos domínios não possuem a mesma direção, fazendo com que as

intensidades obtidas sejam uma média sobre todas direções, resultando em intensidades relativas do tipo 3:2:1:1:2:3. Os valores da interação magnética dependem muito do elemento que está ligado com o ferro, ou seja, é uma característica de cada composto químico.

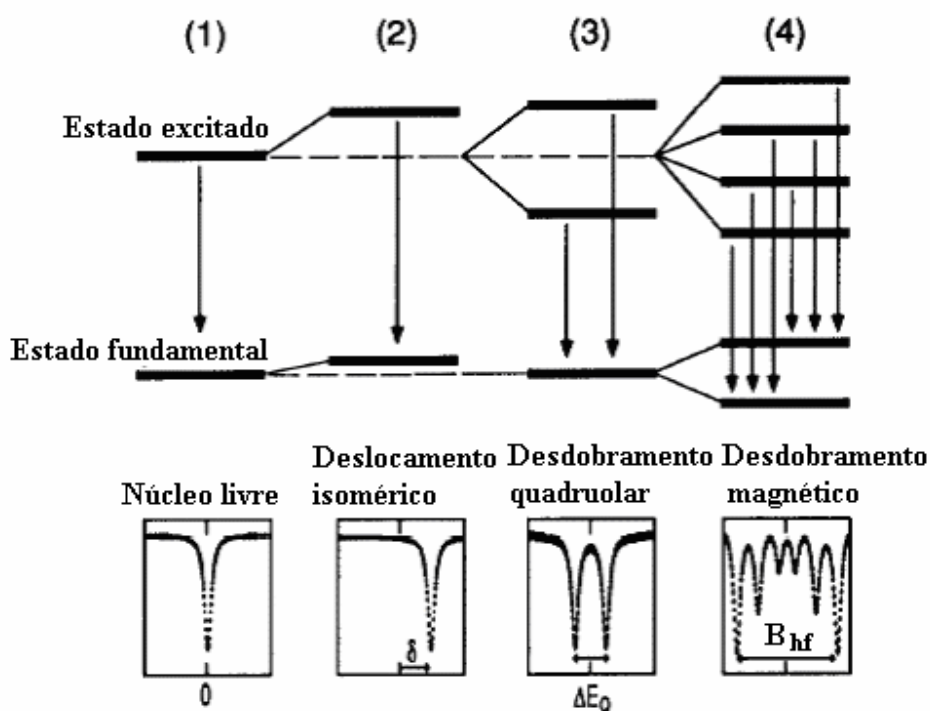


Figura B.4 – Ilustração das interações hiperfinas para núcleos de ^{57}Fe , mostrando o nível de energia nuclear para cada diagrama: (1) um núcleo livre; (2) deslocamento isomérico dos níveis de energia; (3) níveis de energia nuclear desdobrados devido a Interação Quadrupolar; e (4) desdobramento de níveis nucleares sob efeito da interação magnética. Cada interação é mostrada individualmente, acompanhado do espectro resultante Mössbauer [120].

- Interações Hiperfinas Combinadas

Freqüentemente, o estado nuclear apresenta-se perturbado pelos três tipos de interações hiperfinas, as quais combinadas causam um “deslocamento” nos níveis de

energia, cujas linhas apresentam pequenas alterações na posição do centróide em relação ao eixo de velocidade (Figura B.5).

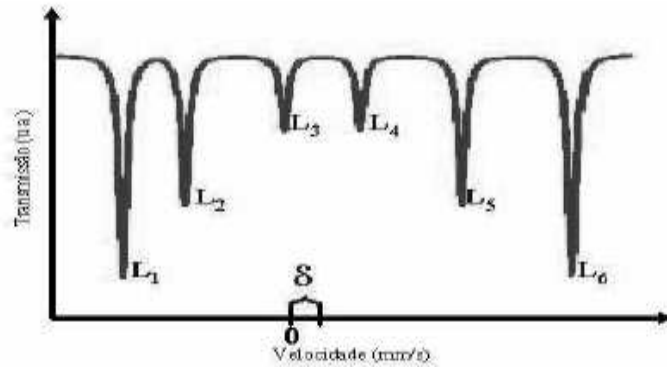


Figura B.5 – Espectro Mössbauer com desdobramento quadrupolar e magnético combinado.

B.1.4 ESPECTRÔMETRO MÖSSBAUER

O esquema de funcionamento do espectrômetro Mössbauer de transmissão (Figura B.6) possui uma fonte radioativa fixada na ponta de um eixo ligado a um transdutor que executa um movimento oscilatório longitudinal. O fóton γ que é emitido pela fonte sofre uma modulação de energia por efeito Doppler. Quando esse fóton atinge a amostra contendo o elemento com núcleo idêntico ao emissor, ela pode ser absorvida ou não, dependendo das condições da ressonância. Quando o fóton não é absorvido, ele atravessa a amostra e atinge o detector. Quando é absorvida, o fóton é re-emitido não necessariamente na direção do detector. Assim quando há ressonância, a taxa de contagem de fótons lida pelo detector é sensivelmente menor do que o observado quando a amostra não absorve os fótons.

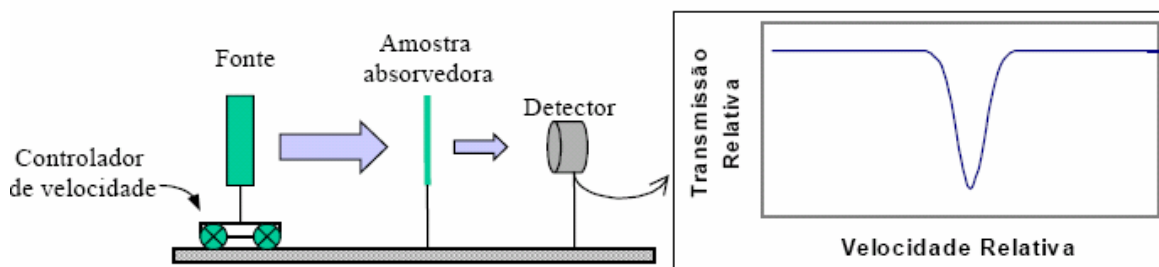


Figure B.6 – Esquema de um arranjo experimental de transmissão do espectrômetro Mössbauer e o espectro formado.

B.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os raios-X são radiações eletromagnéticas da mesma natureza que as radiações da luz visível. Porém, ocupam somente uma pequena parcela do espectro eletromagnético, onde o comprimento de onda varia entre 100Å e $0,02\text{Å}$. Os raios-X empregados na investigação dos cristais possuem, geralmente, comprimento de onda na ordem de 1Å , e pode ser produzido quando se faz incidir um feixe de elétrons com energia adequada sobre uma superfície metálica. As interações dos elétrons com os átomos do metal provocam transições eletrônicas que envolvem orbitais internos, onde os fótons emitidos nestas transições constituem os raios-X característicos cujas frequências são típicas do elemento emissor [139].

A difração de raios-X é a técnica mais empregada para análise indireta de partículas microscópicas apresentando-se como uma das principais ferramentas para a identificação das fases presentes nos materiais policristalinos [140, 141, 142, 143].

A técnica baseia-se no fenômeno de difração observado quando raios-X, de mesmo comprimento de onda, são refletidos pelos planos dos átomos (ou moléculas) que formam o cristal, após percorrerem diferentes distâncias dentro dele, como o ilustrado na Figura B.7.

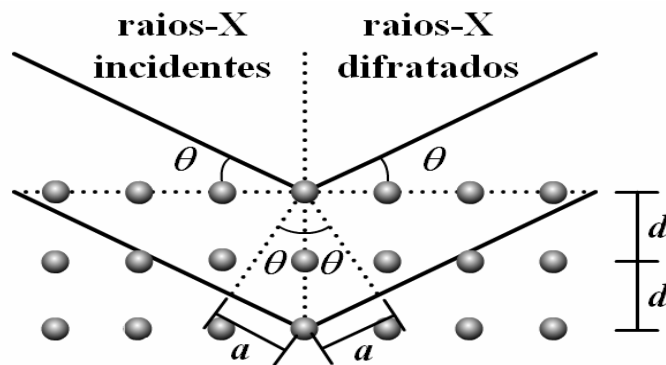


Figura B.7 – Difração por planos cristalográficos.

Em geral, só ocorre difração quando o comprimento de onda da radiação é de mesma ordem de magnitude de distância entre centros espalhados [144]. Esta condição segue da lei de Bragg que estabelece que para certos ângulos de incidência, o feixe de raios-X difratados pela rede cristalina estará em fase dando origem à interferência construtiva. Esta definição pode ser descrita conforme equação:

$$\text{sen } \theta = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot d}$$

Onde n é um número inteiro, λ é o comprimento da onda incidente (geralmente ondas de raios X) e d é a distância entre planos de espalhamento (no átomo do cristal).

De acordo com a Figura B.7, se “ d ” for a separação de planos consecutivos, o máximo da intensidade de ondas espalhadas, resulta da interferência construtiva, que ocorre quando “ n ” for inteiro validando a lei de Bragg [145]. Quando os feixes de raios-X de comprimento de onda conhecidos incidiram no cristal, e variando o seu ângulo de incidência, obtém-se um difratograma com as linhas localizadas em determinados ângulos que irão caracterizar o tipo de arranjo cristalino (cúbica de face centrada, cúbica de corpo centrado, ortogonal, etc.) da amostra.

Existem basicamente três métodos para o estudo experimental da difração de raios-X: o método de Laue, onde raios-X com uma quantidade contínua de comprimento de onda incidem sobre um cristal imóvel; o método do cristal rotativo, no qual o cristal gira durante a exposição à radiação; e o método de pó que será descrito com maiores detalhes devido a sua enorme utilização [146].

No método de pó o material a ser analisado encontra-se na forma de partículas finas orientadas ao acaso que são expostas à radiação-X monocromática. O grande número de partículas com orientação diferente assegura que a lei de Bragg seja satisfeita para alguns planos cristalográficos. O equipamento empregado para este tipo de experimento utiliza uma geometria tipo θ - 2θ , esquematicamente ilustrado na Figura B.8(a). Neste caso o feixe de raios-X é gerado pela fonte T, incide na amostra S, que está sobre um suporte. A amostra sofre movimento de rotação em torno de eixo O. O feixe difratado incide no detector C, que está sobre um outro suporte. Os suportes são acoplados mecanicamente de modo que o movimento de 2θ graus do detector é acompanhado pela rotação de θ graus da amostra. Este acoplamento assegura que o ângulo de incidência e o ângulo de reflexão sejam iguais. Assim, a amostra é submetida ao processo de difração desde um certo ângulo

inicial até um certo ângulo final, gerando um padrão de difração típico, o difratograma, como o que está graficamente ilustrado na Figura B.8(b).

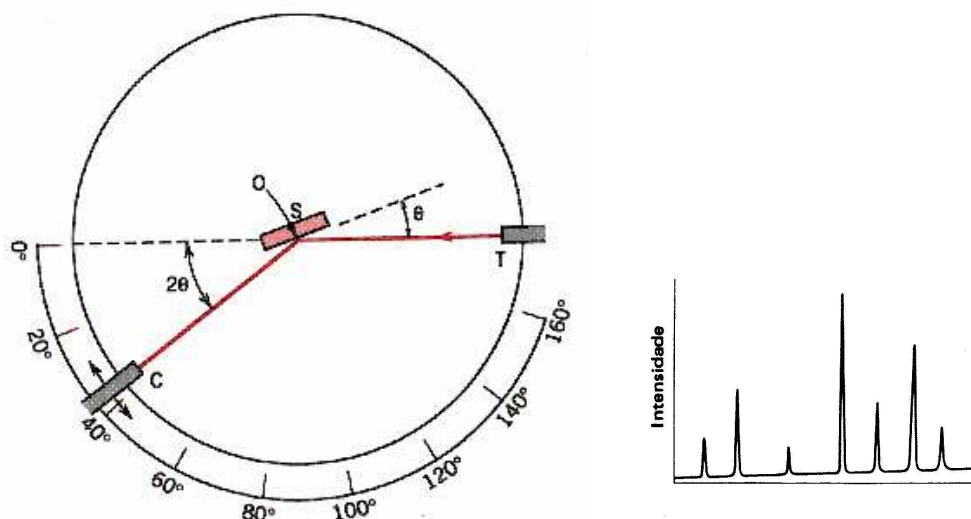


Figura B.8 – (a) Esquema do difratômetro; (b) Resultado de uma medida de difração.

Cada composto apresenta um difratograma característico, isso garante sua identificação através da comparação com o padrão difratométrico das fases ou compostos individuais [28, 147], os quais são organizados (coletados, editados, publicados e distribuídos) e mantidos pelo International Center for Diffraction Data/ Joint Committee for Powder Diffraction Studies (ICDD/JCPDS).

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X, destaca-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos, a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

B.3 MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (Scanning Electron Microscopy - MEV) tem sido amplamente empregada em várias áreas do conhecimento, incluindo a mineralogia. O uso desta técnica vem se tornando mais freqüente, pois fornece imagens de detalhadas, com aumentos de até 300.000 vezes. Sua grande vantagem consiste na observação direta de bordas ou contornos de grãos, que são importantes na caracterização de minerais [148 - 152].

Os MEVs podem estar equipados com detectores de energia dispersiva de raios-X (Energy Dispersive x-ray Spectrometer - EDS ou EDX), os quais são de fundamental importância na determinação da composição química das amostras.

O funcionamento desta técnica é relativamente simples. Dentro da coluna de alto vácuo, os elétrons gerados a partir de um filamento termiônico de tungstênio, por aplicação de corrente, são acelerados por uma diferença de potencial entre cátodo e ânodo entre 0,3 keV a 30 keV. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. Conforme mostra a Figura B.9.

O feixe interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de $\sim 1 \mu\text{m}$ a $\sim 6 \mu\text{m}$, dependendo da natureza da amostra. Esta região é conhecida por volume de interação, o qual gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem e para micro-análise. Uma amostra submetida a um feixe de elétrons apresenta diversos tipos de sinais, propiciando a cada um deles um modo

particular de operação. A incidência do feixe de elétrons no mineral promove a emissão de elétrons secundários, retro-espalhados e raios-X.

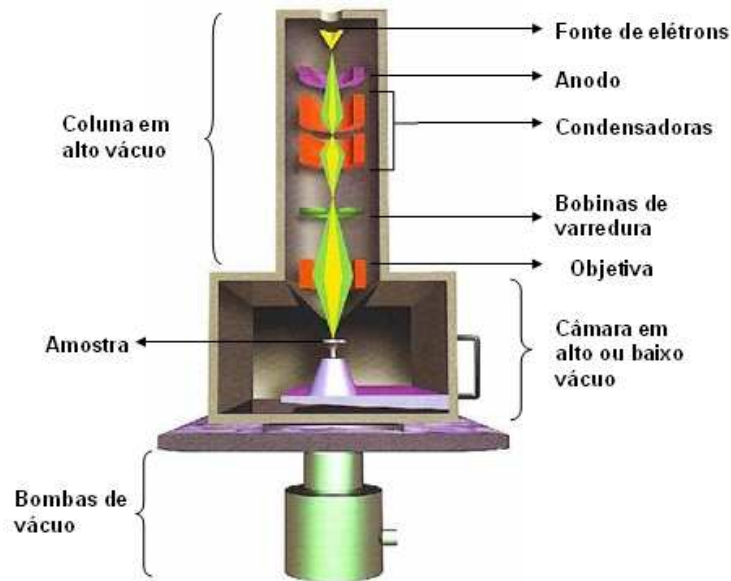


Figura B.9 – Desenho esquemático da coluna da microscopia eletrônica de varredura [148].

Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição de minerais nas amostras com tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual. Os fótons são assim identificados em termos de sua energia

e contados pelo detector de raios-X localizado dentro da câmara de vácuo. Um conjunto hardware e software do sistema recebem e geram o espectro relativo ao número de contagens em função da energia, em keV, identificando os elementos químicos presentes na amostra Figura B.10(a).

Além dos espectros, o sistema realiza análise de pontos, linhas e regiões definidas sobre a imagem, ainda que virtuais, pois o que se vê no monitor do computador é a transcodificação da energia emitida pelas partículas, ao invés da radiação emitida pela luz, ao qual estamos habitualmente acostumados. Onde a imagem representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários e retro-espalhados emitidos pelo material analisado. Esta medida permite uma definição qualitativa da morfologia e topografia da amostra. O número de elétrons secundários emitidos varia de acordo com a geometria e outras propriedades da amostra. Um exemplo desse tipo de imagem é mostrado na Figura B.10(b).

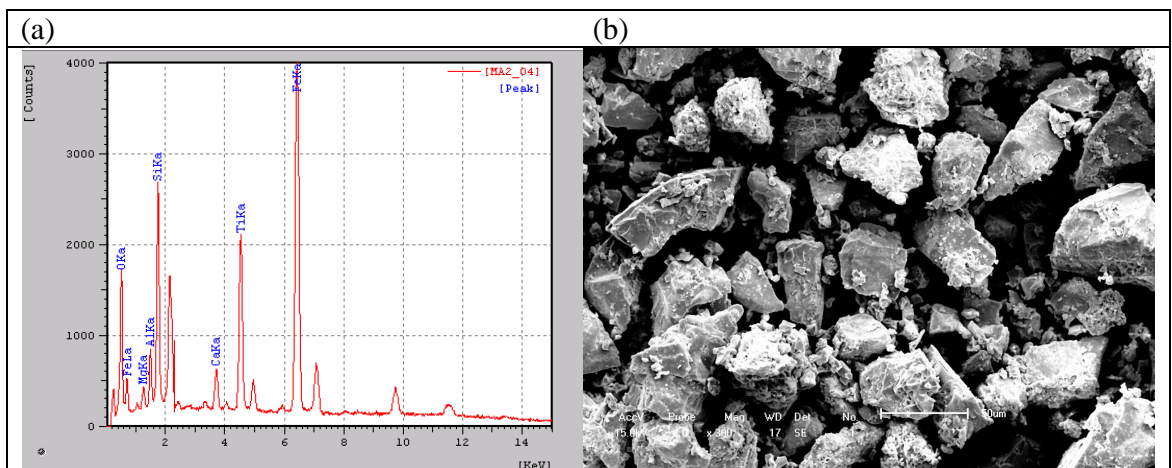


Figura B.10 – (a) O gráfico formado foi obtido por um detector de energia dispersiva de raios-x (EDS) e (b) imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

No entanto, para os minerais não condutores de corrente elétrica, para serem analisados, devem ser previamente metalizados. A metalização consiste na precipitação, a vácuo, de uma película micrométrica de material condutor (ouro ou carbono) sobre a superfície do mineral, possibilitando a condução da corrente elétrica.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] A. A. GHIDIN, V. F. MELO, V. C. LIMA, J. C. J. M. LIMA. Topossequência de latossolos originados de rochas basálticas no Paraná: I - Mineralogia da fração argila. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 30, p. 293-306, 2006.
- [02] C. C. MUGGLER, P. BUURMAN E J. D.J. VAN DOESBURG. Weathering trends and parent material characteristics of polygenetic oxisols from Minas Gerais, Brazil: I. *Mineralogy. Geoderma* 138. p. 39-48, 2007.
- [03] J. D. FABRIS, J. M. D. COEY. Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe e Medidas Magnéticas na Análise de Geomateriais. In: V.H. ALVAREZ, C. E. G. R. SCHAEFER, N. F. de BARROS, J. W. V. de MELLO, L.M. da COSTA, (eds). *Tópicos em Ciências do Solo*. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2, p. 47-102, 2002.
- [04] C. C. MUGGLER, J.J. VAN LOEF, P. BUURMAN, J.D.J. VAN DOESBURG. Mineralogical and (sub)microscopic aspects of iron oxides in polygenetic Oxisols from Minas Gerais, Brazil. *Geoderma*, v.100, p.147-171, 2001.
- [05] A. V. INDA JUNIOR & N. KÄMPF. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionitocitrato-bicarbonato de sódio. *NOTA. R. Bras. Ci. Solo*, 27. p. 1139-1147, 2003.
- [06] U. SCHWERTMANN. The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals. In: Stewart, B.A., Editor. *Advances in Soil Science* vol. 1, Springer-Verlag, New York, p. 171-200, 1985.
- [07] A. B. de H. FERREIRA. *Novo dicionário Aurélio da língua portuguesa*. 3.ed.. Curitiba: Positivo, p. 2120, 2004.
- [08] Minerais. Disponível em: <<http://www.unb.br/ig/glossario>>. Acessado 21 de fevereiro de 2008.
- [09] M. B. McBRIDE. *Environmental chemistry of soil*. Oxford, New York, USA. Oxford University Press, p. 406, 1994.
- [10] A. J. MELFI, G. PEDRO, B. VOLKOFF. Natureza e distribuição dos compostos ferríferos nos solos do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.3, p. 47-54, 1979.
- [11] B. A. FERREIRA, J. D. FABRIS, D. P. SANTANA & N. CURI. Óxidos de ferro das frações areia e silte de um nitossolo desenvolvido de basalto. *R. Bras. Ci. Solo*, 27. p. 405-413, 2003.
- [12] A. C. S. da COSTA. *Iron oxide mineralogy of soils derived from volcanic rocks in the Paraná River*. Tese de Doutorado em Agronomia. Ohio State University, O.S.U., USA. 1996.
- [13] A.T. GOULART, J.D. FABRIS, M.F. de JESUS FILHO, J.M.D. COEY, G.M. da COSTA, E. De GRAVE. Iron oxides in a soil developed from basalt. *Clays and Clay Minerals*, 46(4), p. 369-378, 1998.

- [14] A. K. PENDIAS, H. K. PENDIAS. Trace elements in Soil and plants. Florida, USA. CRC Press, p. 315, 1984.
- [15] U. SCHWERTMANN, R.M. CORNELL. Iron Oxides in the Laboratory - Preparation and Characterization (second ed.), Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [16] S. A. SIRADZ. Mineralogy and Chemistry of Red Soils of Indonesia: VI. Iron in soil kaolin. Depart. Soil Sci. Fac. Agriculture, Gadjah Mada University, Bulaksumur, Yogyakarta 55281, Indonésia. Disponível em: <<http://soil.faperta.ugm.ac.id/sas/red/6.pdf>> Acessado: 18 de dezembro de 2007.
- [17] J. C. MARTINS, E. de S. MARTINS, A. REATTO. Revisão de intemperismo de micas. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2004. 48 p. (Embrapa Cerrados. Documentos, 123). Disponível em: <http://bbeletronica.cpac.embrapa.br/versaomodelo/html/2004/doc/doc_123.shtml>Acessado: 03 de dezembro de 2007.
- [18] J. C. KER. Latossolos do Brasil: uma revisão. Geonomos, 5 (1), p. 17-40, 1997.
- [19] J. P. GAVIRÍA, A. BOHÉ, A. PASQUEVICH, D. M. PASQUEVICH. Hematite to magnetite reduction monitored by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction. Physica B 389, p. 198–201, 2007.
- [20] Y. SUN, M. MA, Y. ZHANG e N. GU. Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Volume 245, Issues 1-3, p. 15-19, 2004.
- [21] Y. CUDENNEC, A. LECERF,. Topotactic transformations of goethite and lepidocrocite into hematite and maghemite. Solid State Sciences 7, p. 520–529, 2005.
- [22] T. OTAKE, D. J. WESOŁOWSKI, L. M. ANOVITZ, L. F. ALLARD, H. OHMOTO. Experimental evidence for non-redox transformations between magnetite and hematite under H₂-rich hydrothermal conditions. Earth and Planetary Science Letters 257, p. 60–70, 2007.
- [23] N. KAMPF, N. CURI. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: R. F. NOVAIS, V. ALVAREZ, C. E. G. R. SCHAEFER. Tópicos em ciência do solo. 1. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. V.1, p. 108-138, 2000.
- [24] A. V. INDA, N. KAMPF. Variabilidade de goethita e hematita via dissolução redutiva em solos de região tropical e subtropical. Rev. Bras. Ciênc. Solo, vol.29, no. 6, p.851-866, 2005.
- [25] EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília: Embrapa Produção da Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, p. 412, 1999.
- [26] N. CURI, J.O.I. LARACH, N. KÄMPF, A.C. MONIZ, L.E.F. FONTES. Vocabulário de ciência do solo. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 89, 1993.
- [27] G. KLINGELHSFER, B. FEGLEY JR, R. V. MORRIS, E. KANKELEIT, P. HELD, E. EVLANOV e D. PRILOUTSKII. Mineralogical analysis of Martian soil and rock by a miniaturized backscattering Mössbauer spectrometer. Planet. Space Sci., Vol. 44, No. 11, p. 1277-1288, 1996.

- [28] R. M. CORNELL, U. SCHWERTMANN. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses. 1. ed. Weinheim – Alemanha: VHC, p. 573, 1996.
- [29] A. MONIZ. Elementos de pedologia. Ed. Polígono, São Paulo, SP, p. 459, 1972.
- [30] U. SCHWERTMANN, R. M. TAYLOR. Iron Oxides. In: Dixon, J. B.; Weed, S. B.(eds). Minerals in soil environments. Madison:Soil Science Society of America Book Series, p. 379-438, 1989.
- [31] Translocação. Disponível em: <<http://coralx.ufsm.br/msrs/Textos%20download/Apresentacoes%20aulas%20palestras/Processos%20de%20formacao%20do%20solo%20-%20Reichert.pdf>> Acessado: 22 de janeiro de 2008.
- [32] A. C. DE AZEVEDO. O solo no ambiente. (2005). Disponível em: <w3.ufsm.br/fisica_e_genese/Graduacao/Solos_Prod_Animal/Transparencias/funcoes_spa_2006_1.pdf> Acessado: 17 de dezembro de 2007.
- [33] J. B. COSTA. Caracterização e constituição do solo. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, Portugal, p. 527, 1985.
- [34] C. A. STILES, C. I MORA, S. G. DRIESE. Pedogenic processes and domain boundaries in a Vertisol climosequence: evidence from titanium and zirconium distribution and morphology. Geoderma, v. 116, p. 279–299, 2003.
- [35] N. C. BRADY. Natureza e propriedades dos solos. 7 ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos. p. 878, 1989.
- [36] C. A. B. BASTOS. Noções de geologia aplicada à engenharia – FURG. Disponível em: <<http://www.dmc.furg.br/~disp04084/apostila/geologia.pdf>>. Acessado: 15 de janeiro de 2008.
- [37] S. F. M. FIGUEIRÔA. Processos de formação de rochas. Disponível em: <www.ige.unicamp.br/site/aulas/120/Processos%20de%20forma%E7%E3o%20de%20rochas.ppt> Acessado: 15 de janeiro de 2008.
- [38] W. TEIXEIRA, M. C. M. de TOLEDO, T. R. FAIRCHILD, F. TAIOLI. Decifrando a Terra. São Paulo: Oficina de Textos, 2000.
- [39] C. A. CLEMENTE. Apontamentos de aula da disciplina - Geologia. USP (2004). Disponível em: <<http://www.ceset.unicamp.br/~hiroshiy/Gerais/apostila%20minerais%20e%20rochas.pdf>>. Acessado: 14 de agosto de 2007
- [40] R. PERONI, Rochas ígneas. UFRG (2003). disponível em: <http://www.lapes.ufrgs.br/demin/discipl_grad/geologia1/apostilas/4rocha%20ignea%202007.pdf>. Acessado: 18 de novembro de 2007.
- [41] E. B. LUCHESE, L. O. B. FAVERO, E. LENZI. Fundamentos da Química do Solo. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, p. 159, 2002.
- [42] E. GOEKE. Chapter 5. Minerals. 2002. Disponível em: <snebulos.mit.edu/~egoeke/lectures/min/crystal_chemistry.pdf> Acessado 30 de novembro de 2007.
- [43] F. GARLAND, C. J. HAWKESWORTH, M. S. M. MANTOVANI, Description and Petrogenesis of the Paraná Rhyolites, Southern Brazil. Journal of Petrology, v. 36, n. 5, p. 1193-1227, 1995.

- [44] E. GOEKE. Igneous Rocks, Chapter 6, Lectures in Geology. Western Kentucky University. 2002. Disponível em: <[snebulos.mit.edu/egoeke/lectures/phys/chp6.pdf](http://web.mit.edu/egoeke/lectures/phys/chp6.pdf)> Acessado: 10 de outubro de 2007.
- [45] E. TAMRAT, M. ERNESTO. Magnetic fabric and rock-magnetic character of the Mesozoic Flood basalts of the Paraná Basin, Brazil. *Journal of Geodynamics* 28, p. 419-437, 1999.
- [46] M. A. RICHARDS, R. A. DUNCAN, V. E. COURTILOT. Flood basalts and hotspot tracks: plume heads and tails. *Science*, 246, p. 103-107, 1989.
- [47] D. A. JERRAM, M. WIDDOWSON. The anatomy of Continental Flood Basalt Provinces: geological constraints on the processes and products of flood volcanism, *Lithos*, v. 79, p. 385-405, 2005.
- [48] F. A. Pedron. Introdução à geologia. Disponível em: <http://w3.ufsm.br/fisica_e_genese/Graduacao/Tansparencias/Aula%20geologia%20v4.pdf>. Acessado: 15 de dezembro de 2007.
- [49] T. OHTA, E. H. ARAI. Statistical empirical index of chemical weathering in igneous rocks: A new tool for evaluating the degree of weathering. *Chemical Geology* 240, p. 280–297, 2007.
- [50] R. A. EGGLETON, C. FOUDOULIS, D. VARKEVISSER. Weathering of basalt: change in rock chemistry and mineralogy: *Clays and Clay Minerals*, 35, p. 161-169, 1987.
- [51] A. STEFANSSON, S.R. GYLASON, S. ARNORSSON. Dissolution of primary minerals in natural waters - II. Mineral saturation state *Chemical Geology*, Volume 172, Number 3, p. 251-276, 2001.
- [52] A. V. INDA; N. KÄMPF; E. GIASSON; J. A. L. SILVA. Cinética da dissolução redutiva da goethita e hematita em solos poligenéticos. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 35, n. 3, p. 553-561, 2005.
- [53] M. WIKE. Fe in magma – An overview. *Annals of Geophysics*, Vol. 48, N. 4/5, 2005.
- [54] OLIVEIRA, M.T.G. FORMOSO, M.L.L. COSTA Jr., M.I. & MEUNIER, A. The titanomagnetite to titanomaghemite conversion in a weathered basalt profile from southern Paraná basin, Brazil. *Clays Clay Miner.*, 50, p. 478-493, 2002.
- [55] A. V. A. JACQUES. A queima das pastagens naturais: efeitos sobre o solo e a vegetação. *Cienc. Rural*, vol.33, no. 1, p.177-181, 2003.
- [56] Queimadas. Disponível em: <<http://www.dge.uem.br//geonotas/vol8-2/nelson.shtml>> Acessado: 13 de fevereiro de 2008.
- [57] P. A. BRÂNCIO e D. do NASCIMENTO JR. Queima das pastagens (2001). Disponível em: <www.forragicultura.com.br/arquivos/queima_pastagens.pdf> Acessado: 13 de fevereiro de 2008.
- [58] J. AINSWORTH e T. A. DOSS. Natural History of Fire and Flood Cycles. 1995 Disponível em: <<http://www.coastal.ca.gov/fire/ucsbfire.html>> Acessado: 13 de fevereiro de 2008.

- [59] S. HAUSER. Soil Temperatures During Burning of Large Amounts of Wood in a Humid Forest Agro-eco System: Effects on Soil pH and Subsequent Maize Yields. Conference on International Agricultural Research for Development University of Bonn, Tropentag, p. 11-13, 2006.
- [60] N. MCKENZIE. Notes (CSIRO Land and Water, Canberra- 2007). Disponível em: <www.ewatercrc.com.au/newbushfire/downloads/1000003.pdf> 06 de fevereiro de 2008.
- [61] Q. M. KETTERINGS, J. M. BIGHAM, e V. LAPERCHE. Changes in soil mineralogy and texture caused by slash-and-burn fires in Sumatra, Indonesia. *Soil Science Society of America Journal* 64, p. 1108-1117, 2000a.
- [62] Q. M. KETTERINGS e J. M. BIGHAM. Soil color as an indicator of slash-and-burn fire severity and soil fertility in Sumatra, Indonesia. *Soil Science Society of America Journal* 64, p. 1826-1833, 2000b.
- [63] Slash And Burn. Disponível em: <<http://www.tiscali.co.uk/reference/encyclopaedia/hutchinson/m0031767.html>>. Acessado 24 de fevereiro de 2008.
- [64] V. M. FERREIRA; C. E. G. R. SCHAEFER, L. E. F. FONTES, A. C. CHAGAS, J. LEMOS JR, R. P. ANDRADE. Caracterização física, química e mineralógica de solos da colônia agrícola do Apiaú (Roraima, Amazônia), sob diferentes usos e após queima. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, vol. 30, 2006.
- [65] R. A. SHAKESBY, E S.H. DOERR. Wildfire as a hydrological and geomorphological agent. *Earth-Science Reviews* 74, p. 269-307, 2006.
- [66] G. S. HUMPHREYS, R. A. SHAKESBY, S. H. DOERR, W. H. BLAKE, P. WALLBRINK E D. M. HART. Some effects of fire on the regolith. In, I.C. Roach (ed) *Advances in Regolith*, CRC Leme, p. 216-220, 2003.
- [67] J. A. GONZÁLEZ-PÉREZ, F. J. GONZÁLEZ-VILA, G. ALMENDROS e H. KNICKER. The effect of fire on soil organic matter - A review. *Environment International*, Volume 30, Issue 6, p. 855-870, 2004.
- [68] G. CERTINI. Effects of fire on properties of forest soils: a review, *Oecologia* 143, p. 1-10, 2005.
- [69] S. A. M. CRITTER, C. AIROLDI. Thermal analysis of Brazilian tropical soils originating from different sources. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Vol. 17, Fac. 7, pp.1250-1258, São Paulo, SP, Brasil, 2006.
- [70] T. IGLESIAS, V. CALA e J. GONZÁLEZ. Mineralogical and chemical modifications in soils affected by a forest fire in the Mediterranean area, *The Science of the Total Environment* 204, p. 89-96, 1997.
- [71] R. NÚÑEZ e L. CALVO. Effect of high temperatures on seed germination of *Pinus halepensis* and *Pinus sylvestris*, *Forest Ecology and Management* 131, p. 183-190, 2000
- [72] L. F. DEBANO. The role of fire and soil heating on water repellency in wildland environments: a review. *Journal of Hydrology*, Volumes 231-232, 29, p. 195-206, 2000.
- [73] T. TEREFE, I. MARISCAL-SANCHO, F. PEREGRINA, R. ESPEJO. Influence of heating on various properties of six Mediterranean soils. A laboratory study. *Geoderma* 143, p. 273-280, 2008.

- [74] J. D. FABRIS, M.F. JESUS FILHO, J.M.D. COEY, W.N. MUSSEL, A.T. GOULART, Iron-rich spinels from Brazilian soils. *Hyperf. Inter.*, 110, p. 23-32, 1997.
- [75] A. C. S. Da COSTA, J. M. BIGHAN. Capítulo VIII – Óxidos e hidróxidos de ferro. (Dados não publicados).
- [76] J. DEARING. *Environmental Magnetic Susceptibility. Using the Bartington MS2 System*. Second ed. British Library Cataloguing in Publication Data (1999). Disponível em: <www.bartington.com/media/1f7a0815/Om0409%20J_Dearing_Handbook_iss7.pdf> Acessado: 06 de outubro de 2007.
- [77] J. R. CORREA, D. CANETTI, R. CASTILLO, J. C. LOPIZ, J. DUFOUR. Influence of the precipitation pH of magnetite in the oxidation process to maghemite. *Materials research bulletin. Mater. res. bull.* vol. 41, no 4, p. 703-713, 2006.
- [78] S. F. LOMAYEVA, A. N. MARATKANOVA, O. M. NEMTSOVA, A. A. CHULKINA, E. P. YELSUKOV. Formation of iron oxides during mechanical activation in water. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 575, p. 99–104, 2007.
- [79] Rochas: Disponível em: <<http://www.museumin.ufrgs.br/ROTextoRochas.htm>> Acessado: 29 de fevereiro de 2008.
- [80] F. D. SILVA, P. R. C. COUCEIRO E J. D. FABRIS. Óxidos de ferro magnéticos de um tufito da região do Alto Paranaíba, MG. Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, UFMG, *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 1, p. 5-9, 2005.
- [81] A. C. DORIGUETTO, A. T. GOULART, M. F. JESUS FILHO, J.D. FABRIS, G. P. SANTANA. Ilmenite of a pedosystem developing on amphibolite. *Eur. J. Soil Sci.*, v.49, p.541-546, 1998.
- [82] D. W. PEATE. The Paraná-Etendeka province, in *Large Igneous Provinces: Continental, Oceanic, and Planetary Flood Volcanism* edited by J. J. Mahoney, and M. F. Coffin, American Geophysical Union Monograph PETRINI, R., L. CIVETTA, E. M. PICCIRILLO, G. BELLINI, P. COMIN-CHIARAMONTI, L. S. MARQUES, AND A. J., Washington DC, p. 217-245, 1997.
- [83] G. BELLINI, P. COMIN-CHIARAMONTI, L. S. MARQUES, L. A. MARTINEZ, A. J. MELFI, A. J. R. NARDY, C. PAPATRECHAS, E. M. PICCIRILLO, A. ROISENBERG, D. STOLFA. Petrogenetic aspects of acid and basaltic lavas from the Paraná Plateau (Brazil): geological, mineralogical and petrochemical relationships. *Journal of Petrology*, 27, p. 915-944, 1986.
- [84] F. B. MACHADO, A. J. R. NARDY, R. P. MELO, M. A. F. OLIVEIRA, E. SQUISATO, As Rochas Intrusivas da Formação Serra Geral na porção Leste da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo: Aspectos Petrográficos e Geoquímicos – Resultados Preliminares. São Paulo, UNESP, *Geociências*, v. 24, n. 1, p. 5-17, 2005.
- [85] M. C. L. QUINTAS, M.S.M. MANTOVANI, P.V. ZALÁN. Contribuição ao estudo da evolução mecânica da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*. V. 29 (2), p.217-226, 1999.
- [86] G. BELLINI, P. BROTZU, M. ERNESTO, A.J. MELFI, I.G. PACCA, E.M. PICCIRILLO. Flood basalt to rhyolite suites in the southern Paraná plateau (Brazil):

paleomagnetism, petrogenesis and geodynamic implications, *Journal of Petrology* 25, p. 579-618, 1984.

[87] E. M. PICCIRILLO, A. MELFI, P. COMIN-CHIARAMONTI, G. BELLINI, M. ERNESTO, L. S. MARQUES, A. J. R. NARDY, I. G. PACCA, A. ROISENBERG, D. STOLFA. Continental flood volcanism from the Paraná basin (Brazil). In: Maccougall, J.D. (ed.) *Continental Flood Basalts*. Dordrecht: Kluwer Academic, p. 195-238, 1988.

[88] G. BELLINI, P.C. CHIARAMONTI, L.B. MARQUES, L.A. MARTINEZ, A.J. MELFI, A.J.R. NARDI, E.M. PICCIRILLO, D. STOLFA. - *Continental Flood Basalts from the Central-Western regions of the Paraná Plateau (Paraguay and Argentina): Petrology and Petrogenetic Aspects*. *Neues Jahrbuch Miner. Abh.*, 154(2), p. 111-139, 1986.

[89] G. BELLINI, P. COMIN-CHIARAMONTI, L.S. MARQUES, A.J. MELFI, E.M. PICCIRILO, A.J.R. NARDY, A. ROISENBERG. High- and low-Ti flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*, v. 150, p. 272-306, 1984.

[90] Mapa do Paraná Disponível em: <<http://portal.rpc.com.br/gazetadopovo/tempo/>> . Acessado: 16 de janeiro de 2008.

[91] Tamizador da marca SOLOTEST[®], de Solotest aparelhos de mecânica do solo, São Paulo – SP.

[92] TEGAPE, material para serigrafia. Disponível em <<http://www.tegape.com.br/portugues/index.htm>> Acessado: 25 de fevereiro de 2008.

[93] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDF), International Centre for Diffraction Data (ICDD). *JCPDFW in Data Base 1.30* (1997).

[94] R. A. Brand. Normos-90 Mössbauer Fitting Program Package. *Laboratorium für Angewandte Physik - Universität Duisburg*, 1994.

[95] J. W. MILLER, K. M. WHATLEY, J. E. CALLAHAN e J. R. CRAIG. Ballast stone studies from North Carolina shipwreck 003BUI, *The Queen Anne's Revenge: Mössbauer spectroscopy*, *Southeastern Geology* 40.1, p. 59–64, 2001.

[96] L. VISTISEN, D. PETERSEN AND M. B. MADSEN. Mössbauer spectroscopy showing large-scale inhomogeneity in the presumed martian meteorite Zagami. *Phys. Scr.* 46, p. 94-96, 1992.

[97] K. ONO, L. CHANDLER, A. ITO, Mössbauer study of the ulvöspinel Fe_2TiO_4 , *Journal of the Physical Society of Japan*, 25, p. 174–176, 1968.

[98] G. P. SANTANA, A.M. RAMOS, J. D. FABRIS. Uma estratégia adaptada para síntese de magnetita. *Química Nova*, Vol. XY, No. 00, 1-x, p. 200, 2007.

[99] GEOCHEMISTRY OF IRON-TITANIUM OXIDES. Disponível em: <storrick.cnchost.com/Resume/DissertationFiles/Chapter4.pdf> Acessado: 19 de janeiro de 2008.

[100] G. M. DA COSTA, A. E. DE GRAVEB, R. E. VANDENBERGHE. Mössbauer studies of magnetite and Al-substituted Maghemites. *Hyperfine Interactions* 117, p. 207–243 207, 1998.

- [101] J. D. FABRIS: Espectroscopia MÖSSBAUER - Técnica espectroscópica nuclear, Internet Electron. J. Nanocs. Moletrón, Vol. 5, Nº 2, p. 1047-1072, 2007.
- [102] E. KUZMANN, S. NAGY, AND A. VÉRTES. Critical Review of Analytical Applications of Mössbauer Spectroscopy Illustrated by Mineralogical and Geological Examples (IUPAC Technical Report) Pure and Applied Chemistry. Vol. 75, No. 6, p. 801-858, 2003.
- [103] C. E. RODRÍGUEZ TORRES, A. F. CABRERA, M. B. FERNÁNDEZ VAN RAAP, F. H. SÁNCHEZ. Mössbauer study of mechanical alloyed Fe-doped TiO₂ compounds. Physica B: Condensed Matter, Volume 354, Issues 1-4, p. 67-70, 2004.
- [104] Y. CHEN, J. S. WILLIAMS, S. J. CAMPBELL AND G. M. WANG. Increased dissolution of ilmenite induced by high-energy ball milling. Materials Science and Engineering A, Volume 271, Issues 1-2, p. 485-490, 1999.
- [105] W. Q. GUO, S. MALUS, D. H. RYAN, Z. ALTOUNIAN. Crystal structure and cation distributions in the FeTi₂O₅-Fe₂TiO₅ solid solution series. J. Phys.: Condens. Matter 11, p. 6337- 6346, 1999.
- [106] G. J. LONG, Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, vol. 2, (Ed.), Plenum Publishing Corporation, New York, p. 507, 1987.
- [107] E. CRUZ-SÁNCHEZ, J. F. ÁLVAREZ-CASTRO, J. A. RAMÍREZ-PICADO AND J. A. MATUTES-AQUINO. Study of titanomagnetite sands from Costa Rica Journal of Alloys and Compounds, Volume 369, Issues 1-2, p. 265-268, 2004.
- [108] Minerais magnéticos. Disponível em: www.trincoll.edu/~cgeiss/GEOS_312/Rock_mag_2.ppt Avessado: 15 de fevereiro de 2008.
- [109] H. H. HAMDEH., K. BARGHOUT., J. C. HO, P. M. SHAND, L. L. MILLER. A Mossbauer evaluation of cation distribution in titanomagnetites . Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 191, Number 1, p. 72-78, 1999.
- [110] B. A. WECHSLER, D. H. LINDSLEY, AND C. T. PREWITT. Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites (Fe_(3-x)Ti_xO₄). American Mineralogist; v. 69; no. 7-8; p. 754-770, 1984.
- [111] J. LIPKA, M. B. MADSEN, D. ORLICKY, C. J. W. KOCH e S. MØRUP. A study of titanomagnetites in basaltic rocks from Nigeria. Phys. Scr. 38, p. 508-512, 1988.
- [112] P. GÜTLICH, Mössbauer Spectroscopy – Principles and Applications. Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie Johannes Gutenberg – Universität Mainz, 2006.
- [113] J. H. M. VIANA, P. R. C. COUCEIRO, M. C. PEREIRA, J. D. FABRIS, E. I. FILHO FERNANDES; C. E. G. R. SCHAEFER, H. R. RECHENBERG, W. A. P. ABRAHAO, E. C. MANTOVANI. Occurrence of magnetite in the sand fraction of an oxisol in the Brazilian savanna ecosystem, developed from a magnetite-free lithology. Australian Journal of Soil Research, 44, p. 71-83, 2006.
- [114] F. dos S. Coelho, P. R. da C. Couceiro, A. L. Lopes, J. D. Fabris. Óxidos de Ferro e Monazita de Areias de Praias do Espírito Santo. Quim. Nova, Vol. 28, No. 2, 233-237, 2005

- [115] C. B. KOCH, S. MCRUP, M.B. MADSEN, L. VISTISEN. Iron-containing weathering products of basalt in a cold, dry climate. *Chemical Geology* 122 109-119, 1995.
- [116] E. MURAD, J. H. JOHNSTON. Mössbauer spectroscopy applied to inorganic. Chemistry, Plenum: New York, vol. 2, 1987.
- [117] M. A. FIGUEIREDO, J. D. FABRIS, A. F. D. C. VARAJÃO, P. R. C. COUCEIRO, I. S. LOUTFI, I. S. AZEVEDO E V. K. GARG. Óxidos de ferro de solos formados sobre gnaisse do complexo Bação, Quadrilátero Ferrífero, MG. *Pesquisa. Agropecuária brasileira, Brasília*, v.41, n.2, p. 313-321, 2006.
- [118] F. D. SILVA, P. R. C. COUCEIRO, J. D. FABRIS, A. T. GOULART & J. C. KER. Magnisioferrita e caminho pedogenético de transformação de óxidos de ferro magnéticos em dois perfis de solo derivados de tufito da região do Alto Paranaíba (MG). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 29, p. 763-775, 2005.
- [119] J. S. BOCQUET. Superparamagnetism and the Mössbauer spectrum of goethite: a comment on a recent proposal by Coey et al. *Phys.: Condens. Matter* 8, p. 111–113, 1996.
- [120] C. MC CAMMON. Mössbauer Spectroscopy of Minerals. *Mineral Physics and Crystallography A. Handbook of Physical Constants*, 1995.
- [121] C. E. JOHNSON. Antiferromagnetism of γ FeOOH: a Mossbauer effect study. *J. Phys. C (Solid St. Phys.)*, Ser. 2, Vol. 2, 1969.
- [122] B. FEGLEY JR., G. KLINGELHÖFER, R. A. BRACKETT, N. IZENBERG, D. T. KREMSER, K. LODDERS. Basalt oxidation and hematite formation on the surface of Venus. *Icarus* 118, p. 373–383, 1995.
- [123] G. P. Santana e A. M. Ramos. UMA ESTRATÉGIA ADAPTADA PARA SÍNTESE DE MAGNETITA. *Quim. Nova*, Vol. XY, No. 00, 1-x, 2007.
- [124] M. D. DYAR, D. G. AGRESTI, M. W. SCHAEFER, C. A. GRANT, E. C. SKLUTE. Mössbauer spectroscopy of earth and planetary materials. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* Vol. 34, p. 83-125, 2006.
- [125] S. MØRUP. Mössbauer spectroscopy and its applications in materials science. Department of Physics, Bldg. 307, Technical University of Denmark. 2004. Disponível em: <<http://isis.ku.dk/kurser/blob.aspx?feltid=94630>>. Acessado: 04 de dezembro de 2007.
- [126] M. L. C. LOAYZA Estudio Mineralogico de Suelos Agrícolas por Espectroscopia Mossbauer Facultad De Ciencias Fisicas, E.A.P. de Física. Lima- Peru, 2001.
- [127] D. ORTEGA, J. S. GARITAONANDIA, C. BARRERA-SOLANO, M. RAMIREZ-DEL-SOLAR, E. BLANCO, M. DOMINGUEZ. γ -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposites for magneto-optical applications: Nanostructural and magnetic properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352, p. 2801–2810, 2006.
- [128] A THOMPSON, A. OLIVER, B. CHADWICK, G. DENIS, C. RANCOURT, J. CHOROVER. Iron-oxide crystallinity increases during soil redox oscillations *Aron. Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, p. 1710–1727, 2006.

- [129] T. M. CLARK, B. J. EVANS. Influence of Chemical Composition on the Crystalline Morphologies of Magnetite. IEEE Transactions on Magnetics, VOL. 33, NO. 5, p. 4257-7259, 1997.
- [130] V. BARRÓN, J. TORRENT, E. DE GRAVE. Hydromaghemite, an intermediate in the hydrothermal transformation of 2-line ferrihydrite into hematite American Mineralogist, Volume 88, p. 1679–1688, 2003.
- [131] J. D. FABRIS. Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe na análise de geomateriais: desafios metodológicos. Departamento de Química.pdf. Disponível em: <<http://csi.unmsm.edu.pe/esafi2004/Notas/>> Acessado: 25 de setembro de 2006.
- [132] A. PAESANO JR.. Epidoto: Estudo de suas propriedades estruturais e de Campo Hiperfinos. Dissertação de Mestrado – UFRGS - Porto Alegre – RS, 1982.
- [133] Mössbauer Effect. Disponível em <<http://www.mossbauer.org/history.html>> Acessado em 08 de junho, 2005.
- [134] Mössbauer Spectroscopy. Disponível em <<http://www.cmp.liv.ac.uk/techniques/mossbauer.php>>. Acessado em 12 de maio, 2005.
- [135] H. R. RECHENBERG. Introdução à Espectroscopia Mössbauer. Notas de curso – IFUSP, 1995.
- [136] G. K. WERTHEIM. Mössbauer Effect: Principles and Applications. Academic Press New York and London, 1965.
- [137] V. I. GOLDANSKII, R. H. HERBER. Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy. Academic Press New York and London, 1968.
- [138] T. C. GIBB, Principles of Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall Ltd, London, 1976.
- [139] D. C. SARAVIA, H. HAMAGUCHI, L. K. ONO. Reprodução do Experimento de Raios-X : Difração, Emissão, Fluorescência e Absorção. USP, Instituto de Física. Disponível em: < <http://socrates.if.usp.br/~lkono/grad/fnc313/raios-x.pdf>>. Acessado: 20 de fevereiro de 2008.
- [140] P. J. MCCARTHY, I. P. MARTINI e D. A. LECKIE. Pedogenic and genetic influences on void coating formation in Lower Cretaceous paleosols of the Mill Creek Formation, southwestern Alberta, Canada. Geoderma, Volume 87, Issues 3-4, p. 209-237, 1999.
- [141] V. PEURANIEMI, R. AARIO e P. PULKKINEN. Mineralogy and geochemistry of the clay fraction of till in northern Finland. Sedimentary Geology, Volume 111, Issues 1-4, p. 313-327, 1997.
- [142] M. ANDA, J. SHAMSHUDDIN, C.I. FAUZIAH e S.R. S. OMAR. Mineralogy and factors controlling charge development of three Oxisols developed from different parent materials. Geoderma, Volume 143, Issues 1-2, 15, p. 153-167, 2008.
- [143] A. S. GUPTA AND K. SESHAGIRI RAO. Weathering effects on the strength and deformational behaviour of crystalline rocks under uniaxial compression state. Engineering Geology, Volume 56, Issues 3-4, p. 257-274, 2000.

- [144] C. Kittel. Introduction to Solid State Physics – 7a edição. John Wiley & Sons, 1996.
- [145] J. AMOREIRA, M. DE. JESUS. Apontamentos de Física do Estado Sólido. Departamento de Física - Universidade da Beira Interior, ed. 2001/2002.
- [146] Difração de raios-x. Disponível em <http://www.ufv.br/dpf/320/RaiosX.pdf> Acessado: 20 de fevereiro de 2008.
- [147] B. D. Cullity. Elements of X-ray diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, 1967.
- [148] MEV. Disponível em <http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html>. Acessado: 18 de setembro de 2007.
- [149] MEV. Disponível em <http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>. Acessado: 18 de setembro de 2007.
- [150] A. M. MALISKA. Microscopia eletrônica de varredura. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Departamento De Engenharia Mecânica – EMC, 1998. Disponível em: www.fisica.ufsc.br/~lffs/MLMunford.pdf Acessado 14 de maio de 2007.
- [151] P. R. BARBAROTO; F. DAMIANI; P. J. TATSCH. Microscópio eletrônico de varredura - S E M (Scanning Electron Microscopy). Medidas para Caracterização e Análise de Materiais. UNICAMP. 2000. Disponível em: www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/SEM.pdf. Acessado: 15 de maio de 2007.
- [152] L. C. DUARTE, P. L. JUCHEM, G. M. PULZ, T. M. M. BRUM, N. CHODUR, A. LICCARDO, A. C. FISCHER, R. B. ACAUAN. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. Instituto de Geociências, UFRGS, RS. Pesquisas em Geociências, 30(2), p. 3-15, 2003.