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

MARCELO HIDEMASSA ANAMI

Atributos químicos, físicos e mineralógicos de magnetitas magnesianas e suas alterações aos diferentes estresses físicos

MARINGÁ
2012

MARCELO HIDEMASSA ANAMI

Atributos químicos, físicos e mineralógicos de magnetitas magnesianas e suas alterações aos diferentes estresses físicos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Centro de Ciências Agrárias da universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Agronomia.

Área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa

MARINGÁ
2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Sandra Gomes de Oliveira Reis – CRB 9/1287)

A533a Anami, Marcelo Hidemassa
Atributos químicos, físicos e mineralógicos de magnetitas magnesianas e suas alterações aos diferentes estresses físicos / Marcelo Hidemassa Anami - Maringá: [s.n.], 2012.
XIII, 122 f.; il.; 30 cm

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Dep. de Agronomia. Maringá, 2012.
Orientador: Prof Dr Antonio Carlos Saraiva da Costa

1. Mineralogia. 2. Síntese. 3. Magnesioferrita. 4. Óxidos de ferro. 5. Substituição isomórfica. 6. Rietveld. I. Costa, Antônio Carlos Saraiva da orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Departamento de Agronomia, Programa de Pós-Graduação em Agronomia. IV. Título.

CDD 22. ed.: 549

FOLHA DE APROVAÇÃO

MARCELO HIDEMASSA ANAMI

Atributos químicos, físicos e mineralógicos de magnetitas magnesianas e suas alterações aos diferentes estresses físicos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia do Departamento de Agronomia, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial obtenção do título de Doutor em Agronomia pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Antonio Carlos Saraiva da Costa, Ph.D.
Universidade Estadual de Maringá (Presidente)

Prof. Dr. Marcos Rafael Nanni
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Antonio Saraiva Muniz
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Fabio Cezar Ferreira
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Campus* Londrina

Prof. Dr. Ricardo Fiori Zara
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Campus* Toledo

Aprovada em: 18 de dezembro de 2012.
Local de defesa: Anfiteatro 2, Bloco J 45, *Campus* da Universidade Estadual de Maringá.

Ao meu pai Kiyoshi e minha mãe Sadako pelo apoio e compreensão nos momentos difíceis e aos meus filhos Beatriz e Rafael pela compreensão nas horas de ausência.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa, pela orientação, incentivo, confiança, amizade e paciência durante a realização deste trabalho.

À Universidade Estadual de Maringá, pela oportunidade de realizar este curso de Pós-Graduação.

A todos os professores do Curso de Pós-Graduação em Agronomia, que colaboraram para a realização deste trabalho e para minha formação.

Aos amigos, Dr. Ivan Granemann Souza Junior, César Crispim Villar e sua esposa Flávia, e ao colega, Mateus J. F. Silva, pelo apoio, ajuda e convivência.

A todos os funcionários da PGA, pelo atendimento prestado, em especial à Erika C. T. Sato.

Aos colegas do Curso de Pós-Graduação e aos bolsistas de iniciação científica do Laboratório de Química e Mineralogia de Solos, pela convivência e ajuda prestada.

Aos amigos, Silvia, Anderson e Reinaldo, pela ajuda nas atividades de laboratório e no uso dos equipamentos.

Ao CNPq (Processos 475030/2008 e 485221/2012) e à Fundação Araucária (Protocolo 19008/2011), pelo financiamento da pesquisa.

Ao COMCAP- Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa, pela seção de uso dos equipamentos de difração de raios-X, microscópio eletrônico de varredura, microscópio eletrônico de transmissão.

Aos Departamentos de Química e Física da Universidade Estadual de Maringá, e ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, pelo apoio na realização de análises importantes para realização da tese.

BIOGRAFIA

MARCELO HIDEMASSA ANAMI, graduou-se em Agronomia em julho de 1988, pela Universidade Estadual de Londrina. Em março de 2002, foi admitido como aluno regular no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus Cascavel, onde, em dezembro de 2003, defendeu sua dissertação de mestrado. Em março de 2009, iniciou, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Estadual de Maringá, o doutorado. Trabalha atualmente como Professor de Ensino Básico, Técnico e Tecnológico na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina.

Atributos químicos, físicos e mineralógicos de magnetitas magnesianas submetidas aos diferentes estresses físicos.

RESUMO GERAL

Os estudos envolvendo os óxidos de ferro têm se tornado importante devido os seus mais variados usos. Além de serem componentes de sistemas naturais, estes minerais têm sido utilizados nas áreas de engenharia civil, sanitária e química, mais recentemente nas áreas de biologia e ciências médicas. Este trabalho tem por objetivo sintetizar magnetita e magnetita magnesiana com diferentes graus de substituição isomórfica e submetê-las a diferentes estresses físicos. Para tanto, a síntese foi feita utilizando sulfato ferroso e sulfato de magnésio em frações molares que variaram de 0,00 até 33,0mol% de magnésio substituindo ferro, na presença de hidróxido de potássio e nitrato de potássio. A análise dos minerais sintetizados foi baseada em metodologias descritas na literatura, tendo realizado também a dissolução seletiva de produtos indesejáveis utilizando extrator Mehlich-1. Foi feito também o tratamento térmico de todas as frações sintetizadas para conversão em maghemita e hematita. Os resultados mostraram que ocorreu a síntese de magnetita, magnesioferrita e os outros minerais que precipitaram durante a síntese, proporcionais à quantidade de magnésio e sulfato adicionados. Os outros minerais precipitados foram a arcanita, yavapaiita e uma inédita muskoxita, coexistindo com a magnetita. A muskoxita foi formada a partir do aumento dos teores de ferro e magnésio por ter maior solubilidade do que a magnesioferrita, competindo com a magnesioferrita pelo ferro e magnésio em solução. Outros resultados obtidos mostram que nem todo magnésio adicionado estava na estrutura cristalina das magnetitas, e que parte foi dissolvida pelo extrator Mehlich-1. Os minerais yavapaiita e muskoxita não foram dissolvidos ao contrário do que ocorreu com a arcanita. Os resultados do tratamento térmico mostram que o aumento do teor de magnésio elevou a transformação das magnetitas magnesianas em magnesioferrita e reduziu na mesma proporção a produção de hematita na temperatura de 800ºC. Foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e transmissão obtendo imagens de elevada qualidade, além de ter utilizado o método Rietveld para refinamento das estruturas cristalográficas, obtendo-se resultados satisfatórios nos ajustes.

Palavras-chave: Mineralogia. Síntese. Magnesioferrita. Óxidos de ferro. Substituição isomórfica. Rietveld.

Chemical, physical and mineralogical attributes of magnesium magnetites under different physical stresses

ABSTRACT

The studies involving iron oxides have become important because of their several uses. Besides being part of natural systems, these minerals have been used in the areas of civil engineering, chemistry and health, most recently in the areas of biology and medical sciences. The iron oxides and hydroxides are also important because they are abundant in soils of the tropics and subtropics regions. This work aims to synthesize magnetite and magnesium magnetites with different degrees of isomorphic substitution and submit them to different physical and chemical environments. For this synthesis ferrous sulfate and magnesium sulfate were used in molar fractions ranging from 0.00 mol% to 33.0 mol% magnesium replacing iron in the presence of potassium hydroxide and potassium nitrate. The analyses of the synthesized minerals were based on methodologies described in the literature, having also carried out the selective dissolution of undesirable products using Mehlich-1 extractor. It was also made heat treatment of all synthesized fractions for the conversion to hematite and maghemite. The results showed that besides the synthesis of magnetite, magnesioferrite and other minerals were precipitated during the synthesis procedure proportional to the amount of magnesium sulphate added. The other mineral precipitates were arcanite, yavapaiita and an unprecedented muskoxite, coexisting with magnetite and magnesioferrite. The muskoxite was formed from increased levels of iron and magnesium and have greater solubility than magnesioferrite, competing with magnesioferrite by the iron and magnesium in solution. Other results showed that not all magnesium was added to the crystalline structure of magnetite, and it was removed by the acid extractor. Yavapaiite and muskoxite minerals were not dissolved unlikely what happened with arcanite. The results of the heat treatment show that increasing magnesium substitution within the synthetic minerals increased the temperature of magnesioferrite formation and reduced, in the same proportions, the formation of hematite at 800°C. It was used scanning electron and transmission microscopies to obtain high-quality images, and the Rietveld method for refining of the crystallographic structures, achieving satisfactory adjustments.

Keywords: Mineralogy. Synthesis. Magnesioferrite. Iron oxides. Isomorphic substitution. Rietveld

LISTA DE TABELA

Tabela 1 Proporções de Fe e Mg (mol%) e as quantidades de sulfato ferroso e sulfato de magnésio correspondente às frações molares 12

Tabela 2 Resultados da análise química total mostrando o grau de substituição isomórfica (SI) esperada e realizada de ferro (Fe) pelo magnésio (Mg) nos minerais sintetizados 17

Tabela 3 Teor total de potássio nos materiais sintetizados utilizando extrato da dissolução total com ácido sulfúrico (H_2SO_4) 20 % (v v^{-1})..... 18

Tabela 4 Percentagem de áreas correspondentes aos reflexos mais intensos dos diferentes minerais sintetizados 18

Tabela 5 Resultados da análise química total mostrando o grau de substituição isomórfica (SI) esperada e realizada de ferro (Fe) pelo magnésio (Mg) após subtração dos valores de ferro e magnésio presentes nos outros minerais 20

Tabela 6 Resultados dos reflexos mais intensos dos elementos sintetizados, representados pelos valores do ângulo $^{o}2\theta$ Co Kα, corrigidos pelo reflexo d_{111} do silício 22

Tabela 7 Resultados dos reflexos mais intensos da magnetita sintetizadas, representados pelos valores e $^{o}2\theta$, CoKα, corrigidos pelos 3 reflexos mais intensos do silício, com o seu respectivo tamanho de cela unitária, área superficial específica e diâmetro médio do cristalito 23

Tabela 8 Proporções dos minerais sintetizados com substituição isomórfica de ferro por magnésio, submetidas ao aquecimento, 250, 550 e 800ºC 31

Tabela 9 Resultado da susceptibilidade magnética-χ_{BF} em ($10^{-8}m^3kg^{-1}$) 32

Tabela 10 Resultados da susceptibilidade magnética-χ_{BF} (10^{-8} m^3 kg^{-1}), após aquecimento a temperaturas de 250, 550 e 800ºC 33

Tabela 11 Valores de susceptibilidade magnética-χ_{BF} (10^{-8} m^3 kg^{-1}), após aquecimento a temperaturas de 250, 550 e 800ºC, proporcional à quantidade de materiais magnéticos (magnetita, maghemita e magnesioferrita) 34

Tabela 12 Resultados da frequência dependente-χ_{FD} (%), amostra inicial a 25ºC e após aquecimento a temperaturas de 250, 550 e 800ºC 35

Tabela 13 Métodos de dissolução seletiva para as diferentes formas de óxidos de Fe da fração argila de solos 47

Tabela 14 Resultados da análise química total mostrando o grau de substituição isomórfica (SI) antes do tratamento com Mehlich-1 e a realizada de ferro (Fe) pelo magnésio (Mg) nos minerais sintetizados, após tratamento com Mehlich-1 54

Tabela 15 Resultados dos reflexos mais intensos da magnetita sintetizadas, representados pelos valores e $^{o}2\theta$, CoKα, corrigidos pelos 3 reflexos mais intensos do silício, com o seu respectivo tamanho de cela unitária, área superficial específica e diâmetro médio do cristalito 57

Tabela 16 Parâmetros hiperfinos para magnetita magnesiana ($Mg_xFe_{3-x}O_4$) 61

Tabela 17 Proporção de substituição isomórfica calculada em função dos resultados da análise química 84

Tabela 18 Parâmetros de cela unitária dos minerais 87

Tabela 19 Proporção dos minerais sintetizados calculados com base no programa GRAMS®8,0 88

Tabela 20 Susceptibilidade magnética (χ_{BF}) e frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD}) por unidade de massa dos minerais de ferro sintetizados por coprecipitação 88

Tabela 21 Parâmetros de qualidade dos ajustes do método de Rietveld 95

Tabela 22 Parâmetros de cela unitária gerados pelo método de Rietveld em comparação com os valores padrões, com magnesioferrita e hematita coexistindo na mesma amostra 96

Tabela 23 Cartões dos minerais identificados e respectivas características químicas, físicas e mineralógicas 106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Representação estrutural da magnesioferrita 7

Figura 2 Representação estrutural da magnetita 8

Figura 3 Difratogramas de raios-X para os materiais sintetizados de magnetitas substituídas de ferro por magnésio. At – arcanita; Mt – magnetita; Mf – magnetita magnesiana; Si – silício; Mx – muscoxita; Yp – yavapaiita 19

Figura 4 Difratogramas de raios-X para os materiais sintetizados de magnetitas substituídas de ferro por magnésio, mostrando detalhes dos reflexos d_{220} da magnetita/magnetita magnesiana (Mt) e o reflexo d_{111} do silício (Si) 21

Figura 5 Difratogramas de raios-X para os materiais sintetizados de magnetitas substituídas de ferro por magnésio, nos tratamentos 0,00(a); 1,01(b); 2,6(c); 3,97(d); 4,99(e); 7,77(f); 10,39(g); 11,57(h); 17,69(i); 25,09(j); 21,24(k), submetidas a tratamento térmico, nas temperaturas 25; 250; 550 e 800ºC..... 25

Figura 6 Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os tratamentos: (a) 0,00; (b) 4,99; (c) 10,39; (d) 17,69; (e) 25,09 mol% Mg..... 36

Figura 7 Ilustração esquemática de um experimento mössbauer em cinco etapas 49

Figura 8 Difratogramas de raios-X para os materiais sintetizados de magnetitas substituídas de ferro por magnésio; Mt – magnetita; Mf – magnesioferrita; Si – silício; Mx – muscoxita; Yp – yavapaiita 55

Figura 9 Difratogramas de raios-X para os materiais sintetizados de magnetitas substituídas de ferro por magnésio, mostrando detalhes dos reflexos d_{220} da magnetita/magnesioferrita, d_{111} do silício 56

Figura 10 Susceptibilidade magnética – χ_{BF} (10^{-8} m^3 kg^{-1}) antes e após tratamento com solução Mehlich-1 58

Figura 11 Espectros Mössbauer para os tratamentos 0,78 (0,030), 6,73 (0,145), 10,12 (0,351) e 13,74 (0,539) mol%Mg 60

Figura 12 Espectros Raman em número de ondas.cm^{-1}, para os tratamentos 0,0; 3,61; 10,12; 13,74 e 21,36 mol% Mg 62

Figura 13 Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os tratamentos: (a) 0,00; (b) 3,61; (c) 6,5; (d) 13,74; (e) 24,98 mol% Mg 64

Figura 14 Representação esquemática das reações químicas envolvidas na formação e transformação dos óxidos de ferro segundo variáveis ambientais. M.O. – matéria orgânica 76

Figura 15 Difratograma de raios-X de magnetita pura sem substituição isomórfica com padrão interno silício 85

Figura 16 Difratograma de raios-X de magnetita-magnesiana e muskoxita, antes do aquecimento 86
Figura 17 Difratograma de raios-X de magnesioferrita e hematita após aquecimento a 800ºC por 4 horas..... 86
Figura 18 Imagem magnetita magnesiana por (a) MEV; (b) MET (escala 50 nm) 89
Figura 19 Imagem de magnesioferrita e hematita após aquecimento a 800ºC por 4 horas por (a) MEV e (b) MET (escala 0,2 µm) 91
Figura 20 Imagem de hematita com formato hexagonal após aquecimento a 800ºC por 4 horas por MET (escala 50 nm) 93
Figura 21 Difratograma de raios-x de magnetita pura 94
Figura 22 Difratograma de raios-x de magnesioferrita e hematita 94

LISTA DE ABREVIATURAS

SI	-	Substituição isomórfica
DRX	-	Difração de raios-X
ASE	-	Área superficial específica
Mt	-	Magnetita
Mk	-	Muskoxita
Yp	-	Yavapaiita
Mh	-	Maghemita
Mf	-	Magnesioferrita
Hm	-	Hematita
M.O.	-	Matéria orgânica
Si	-	Silício
Fe	-	Ferro
Mg	-	Magnésio
Co	-	Cobalto
Cu	-	Cobre
$^{o}2\theta$	-	Ângulo de incidência dos Raios-X
$K\alpha$	-	Raios-X característicos
χ_{BF}	-	Susceptibilidade magnética por unidade de massa em baixa frequência
χ_{FD}	-	Frequência dependente da Susceptibilidade magnética por unidade de massa
IS	-	Deslocamento isomérico
QS	-	Interação quadrupolar
B_{hf}	-	Interação magnética
MEV	-	Microscopia eletrônica de varredura
MET	-	Microscopia eletrônica de transmissão
R	-	Índice de qualidade do ajuste estatístico pelo método de refinamento Rietveld
R_B	-	Fator R de Bragg
R_F	-	Fator R estrutural
R_P	-	Fator R padrão
R_{WP}	-	Fator R padrão ponderado
S_{GOF}	-	Parâmetro de melhor ajuste

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL 1

2 Capítulo 1 - Síntese e caracterização de magnesioferrita a partir de magnetita substituída parcialmente de ferro por magnésio e submetida ao tratamento térmico 3

2.1 RESUMO 4

2.2 ABSTRACT 5

2.3 INTRODUÇÃO 6

2.4 MATERIAIS E MÉTODOS 7

2.4.1 Síntese dos materiais 11

2.4.2 Tratamento térmico 12

2.4.3 Análise química dos materiais 12

2.4.4 Difração de raios-X 13

2.4.5 Área superficial específica 14

2.4.6 Susceptibilidade magnética (χ_{BF}) e frequência dependente (χ_{FD}) dos materiais por unidade de massa 14

4.7 Microscopia eletrônica de varredura 15

2.5 RESULTADOS E DISCUSÃO 16

2.5.1 Análise química total 17

2.5.2 Difração de raios-X 19

2.5.3 Tratamento térmico 24

2.5.4 Susceptibilidade magnética (χ_{BF}) dos materiais por unidade de massa 32

2.5.5 Microscopia eletrônica de varredura 35

2.6 CONCLUSÕES 39

2.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 40

3 Capítulo 2 – Dissolução seletiva de arcanita em amostras multiminerálicas sintetizadas na produção de magnetitas magnesianas 43

3.1 RESUMO 44

3.2 ABSTRACT 45

3.3 INTRODUÇÃO 46

3.4 MATERIAIS E MÉTODOS 51

3.4.1 Síntese dos materiais e uso da solução Mehlich-1 51
3.4.2 Análise química dos materiais 51
3.4.3 Difração de Raios-X 51
3.4.4 Área superficial específica externa 52
3.4.5 Susceptibilidade magnética (χ_{BF}) dos materiais por unidade de massa 52
3.4.6 Espectroscopia mössbauer 52
3.4.7 Espectroscopia raman 52
3.4.8 Microscopia eletrônica de varredura 53
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 54
3.5.1 Análise química total 54
3.5.2 Difração de raios-X 55
3.5.3 Susceptibilidade magnética (χ_{BF}) dos materiais por unidade de massa 57
3.5.4 Espectroscopia mössbauer 59
3.5.5 Espectroscopia raman 62
3.5.6 Microscopia eletrônica de varredura 63
3.6 CONCLUSÕES 67
3.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 68
4 Capítulo 3 – Uso do refinamento Rietveld para caracterizar magnesioferrita e hematita formadas a partir de magnetitas-magnesianas 72
4.1 RESUMO 73
4.2 ABSTRACT 74
4.3 INTRODUÇÃO 75
4.4 MATERIAIS E MÉTODOS 80
4.4.1 Síntese dos materiais 80
4.4.2 Análise química do material 80
4.4.3 Difração de raios-X 80
4.4.4 Susceptibilidade magnética (χ_{BF}) dos materiais por unidade de massa 81
4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura 81
4.4.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) 82
4.4.7 Difração de raios-X e refinamento estrutural pelo método Rietveld 82
4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 84

4.5.1 Síntese dos materiais e análise química 84
4.5.2 Difração de raios-X 85
4.5.3 Susceptibilidade magnética (χ_{BF}) dos materiais por unidade de massa 88
4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)..... 89
4.5.5 Difração de raios-X e refinamento estrutural pelo método rietveld 93
4.6 CONCLUSÕES 97
4.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 98
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS..... 103
6 PERSPECTIVAS FUTURAS..... 104
7 ANEXOS 105

INTRODUÇÃO GERAL

Os estudos envolvendo os óxidos de ferro têm se tornado importante devido os seus mais variados usos pelo fato que, além de ser componente de sistemas naturais, tem sido utilizado nas áreas de engenharia civil, sanitária e química, mais recentemente nas áreas de biologia e ciências médicas.

De um grupo de quinze óxidos e hidróxidos de ferro, oito são de importância nos estudo de ciência do solo, geologia e mineralogia: Lepidocrocita (γ-FeOOH), ferridrita ($5Fe_2O_3.9H_2O$), goethita (α-FeOOH), akaganeita (β-FeOOH), feroxita (δ'-FeOOH), magnetita (Fe_3O_4), maghemita (γ-Fe_2O_3) e hematita (α-Fe_2O_3).

A magnetita é um mineral primário acessório presente nos solos e sedimentos nas frações mais grosseiras, sendo facilmente identificado no campo devido a sua forte atração magnética a um imã e caracteriza-se por ter na sua estrutura cristalina Fe(II) e Fe(III). A magnetita, em particular, tem sido estudada pela sua importância não só em ciência do solo, como também em outras áreas do conhecimento a citar a área de engenharia, física e recentemente na área médica e farmacêutica, pelas suas aplicações em nanociência.

Os óxidos e hidróxidos de ferro não ocorrem na forma pura, pois, no processo de formação desses minerais em meio aquoso (solução do solo, rios, lagos, oceanos, etc.) ou diretamente no magma das rochas magmáticas, o ferro pode ser substituído por outros elementos químicos em sua estrutura. Este fenômeno é denominado de substituição isomórfica (SI).

A substituição isomórfica é comum e o número de elementos que substituem o Fe na estrutura cristalina é grande e obedecem algumas regras, como a relação de neutralidade do balanço final de cargas, a valência dos cátions que varia de 2+ a 4+, apresentam número de coordenação 6 ou octaédrica e o raio iônico similar ao do Fe.

Um dos elementos substituintes do ferro na estrutura cristalina é o magnésio, pois possui valência 2+, raio iônico 0,072 nm, que está entre os raios iônicos do Fe(II) = 0,078 nm e Fe(III) = 0,065 nm, e possui estrutura cristalina sob condições normais de empacotamento

compacto hexagonal. O mineral formado pela substituição do ferro por magnésio denomina-se magnesioferrita.

Segundo Gaspar e Willie (1983) e Mitchell (1978), a magnesioferrita foi observada em intrusões de carbonatita em Jacupiranga – SP, sendo que os resultados encontrados conduziram a determinar que a série pertença a magnesioferrita-magnetita, com teores de óxido de magnésio (MgO) nas magnetitas ao redor de 10% em massa. Também foi identificada em solos derivado de tufito na região do Alto Paranaíba – MG, onde se propõe que esta seja o precursor pedogenético de maghemita e hematita (SILVA et al., 2005a, b).

A magnesioferrita é sintetizada de diversas formas, sendo que as mais comuns envolvem elevado gasto de energia, com altas temperaturas acima de 1200 ^{o}C e tempo síntese que pode chegar a 4 dias, utilizando proporções de 1/3 de óxido de magnésio (MgO) e 2/3 de óxido de ferro (Fe_2O_3).

A magnesioferrita tem muitas aplicações em função do seu caráter magnético estável a elevadas temperaturas, sendo utilizado em diferentes aplicações biomédicas, sensores de umidade e temperatura, e propriedades fotoelétricas, é utilizada também como pigmento além de outras aplicações industriais.

O trabalho com material sintetizado em laboratório permite avaliar de forma sistemática vários parâmetros na formação dos óxidos de ferro com diferentes graus de substituição isomórfica em condições controladas. Os resultados podem levar a um entendimento como o processo de síntese dos minerais ocorre na natureza.

Considerando que a magnesioferrita pode ser sintetizada por processo de coprecipitação a partir de magnetita com substituição isomórfica de ferro por magnésio, denominada magnetita magnesiana, e que quando submetida aos diferentes estresses físicos pode ser intemperizada à maghemita e hematita, coexistindo com magnesioferrita.

Este trabalho teve por objetivo estudar os atributos químicos, físicos e mineralógicos de magnetita com diferentes graus de substituição isomórfica de ferro por magnésio, avaliando a quantidade de magnésio que substitui o ferro na estrutura cristalina da magnetita, antes e após submetê-las aos diferentes estresses físicos.

2 CAPÍTULO 1

Síntese e caracterização de magnesioferrita a partir de magnetita substituída por magnésio e submetida a tratamento térmico

Síntese e caracterização de magnesioferrita a partir de magnetita substituída por magnésio e submetida a tratamento térmico

2.1 RESUMO

Os óxidos e hidróxidos de ferro são minerais importantes devido as suas numerosas aplicações, e pelo fato de que são abundantes em solos das regiões tropicais e subtropicais. Magnesioferrita foi identificada no solo como sendo precursora de maghemita e hematita no processo de intemperismo. Este trabalho teve por objetivo sintetizar magnesioferrita utilizando sulfato de magnésio em frações molares que variaram de 0,00 até 33,0mol% de magnésio substituindo ferro, na presença de hidróxido de potássio e nitrato de potássio, e submetê-la ao tratamento térmico, além de utilizar diversas técnicas químicas e espectroscópicas para a sua caracterização. A síntese dos minerais sintetizados foi baseada no método de coprecipitação, os produtos da síntese foram caracterizados utilizando diferentes técnicas como a dissolução total, difração de raios-x, susceptibilidade magnética, microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que ocorreu a síntese de magnetita, magnetita magnesiana e outros minerais que precipitaram durante a síntese, proporcionais à quantidade de magnésio e sulfato adicionados. Os outros minerais precipitados foram a arcanita, yavapaiita e uma inédita muskoxita, coexistindo com a magnetita e magnetita magnesiana. A muskoxita foi formada a partir do aumento dos teores de ferro e magnésio por ter maior solubilidade do que a magnetita magnesiana, competindo com a mesma pelo ferro e magnésio em solução. Os tratamentos térmicos aplicados mostraram evolução dos minerais de magnetita e magnetita magnesiana para maghemita, hematita e magnesioferrita.

Palavras-chave: Magnetitas magnesianas. Arcanita. Yavapaiita. Muskoxita. Mineralogia.

Synthesis and characterization of magnesioferrite from magnesium substituted magnetites submitted to heat treatment

2.2 ABSTRACT

The iron oxides and hydroxides minerals are important due to their numerous applications and the fact that they are abundant in soils of the tropics and subtropics. Magnesioferrite was identified in soil as a precursor of maghemite and hematite in the weathering process. This study aimed to synthesize magnesioferrita using magnesium sulphate in molar fractions ranging from 0.00 mol% to 33.0 mol% magnesium replacing iron in the presence of potassium hydroxide and potassium nitrate, and submitting them to heat treatment, besides using several chemical and spectroscopic techniques for their characterization. The synthesis of minerals were based on the coprecipitation method, the products of synthesis were characterized using various techniques such as total dissolution, x-rays diffraction, mass specific magnetic susceptibility and scanning electron microscopy. The results showed that magnetite, magnesium magnetite and other minerals were synthesized during synthesis proportional to the amount of magnesium sulphate added. Other minerals precipitated were arcanite, yavapaiite and an unprecedented muskoxite, coexisting with magnetite and magnesium magnetite. The muskoxite was formed with increasing levels of iron and magnesium and has greater solubility than the magnesium magnetite, competing with the iron and magnesium in solution. The heat treatments applied showed the formation development of maghemite, hematite and magnesioferrite minerals, from magnetite and magnesium magnetite.

Keywords: Magnesium magnetites. Arcanite. Yavapaiite. Muskoxite. Mineralogy.

2.3 INTRODUÇÃO

O elemento ferro (Fe), na crosta terrestre, é o quarto elemento mais abundante, correspondendo entre 4 a 5 % em massa, sendo a sua participação menor que o oxigênio (O), o silício (Si) e o alumínio (Al). O elemento ferro encontra-se nas rochas magmáticas, nas formas reduzida (Fe(II)) e oxidada (Fe(III)), fazendo parte de minerais primários, como olivinas, piroxênios, anfibólios e micas como a biotita (BOHN et al., 2001).

Nano partículas magnéticas de ferro, como as magnetitas, apresentam propriedades químicas e mineralógicas de interesse e importância em estudos de geologia e mineralogia, além de aplicações nas áreas de engenharia civil, sanitária e química e mais recentemente nas áreas de biologia e ciência médicas (COSTA e BIGHAM, 2009).

Os óxidos de ferro com caráter magnético, denominados de ferrimagnéticos, podem ocorrer nos solos na forma de minerais primários, como a magnetita litogênica, encontrada, frequentemente, nas frações silte e areia dos solos, assim como a ilmenita ($FeTiO_4$) (WECHSLER e PREWITT, 1984), ou ainda, como mineral secundário, maghemita, resultado da transformação de outros óxidos de ferro (COSTA e BIGHAM, 2009).

Os óxidos de ferro têm numerosas aplicações que vão desde o uso como pigmentos, joalheria, catalisadores, abrasivos, produtos farmacêuticos adsorventes para purificação do ar e da água até a indústria de ferro e aço (BIGHAM et al., 2002).

É comum nos óxidos de ferro a presença de cátions metálicos que substituem o ferro em configurações tetraedrais e/ou octaedrais. A substituição isomórfica do ferro por um cátion metálico pode não afetar sua estrutura, mas pode afetar o tamanho da cela unitária e vários atributos químicos, físicos e mineralógicos. A substituição isomórfica está associada à disponibilidade dos diferentes cátions no processo de formação destes minerais (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

A substituição de ferro por magnésio na magnetita pode causar alterações em vários atributos físicos, químicos e mineralógicos dependendo, principalmente, da quantidade de Mg substituinte. Pradhan et al., (2005) reportam que as alterações físicas estão relacionadas às variações no tamanho da cela unitária (a_0 = 0,83998 nm) da magnesioferrita (ICDD PDF 88-

1943, tabela 23 em anexo) em relação ao tamanho da cela unitária da magnetita (a_0 = 0,83960 nm, ICDD PDF 19-0629, tabela 23 2). Estas variações estão relacionadas aos materiais utilizados na síntese além do método utilizado.

Gaspar e Willie (1983) e Mitchell (1978) descreveram a presença de magnetitas em intrusões de carbonatita em Jacupiranga – SP. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que a série pertence a magnetita magnesiana-magnetita, com teores de MgO nas magnetitas ao redor de 10% em massa.

A quantidade limite de substituição do Fe por Mg é de, aparentemente, 33 mol % e o mineral é denominado de magnesioferrita ($Fe(III)_2MgO_4$). Esta substituição é possível, pois o raio iônico do magnésio (0,072nm) é muito próximo do ferro tanto na forma oxidada (Fe(III) = 0,065nm) como na forma reduzida (Fe(II) = 0,078nm) (SPOSITO, 2008) e a entrada do magnésio mantém a estrutura do espinélio e não modifica os parâmetros da cela unitária (ALEJOS et al., 2001).

A magnesioferrita (Figura 1), de fórmula variável $Fe(III)_{3-x}\ Mg_x\ O_4$, onde $0 \leq x \leq 1$, foi identificada em solos derivados de tufito na região do Alto Paranaíba – MG (SILVA et al., 2005ª, b) . Neste trabalho, os autores propõem que a magnesioferrita seja o precursor pedogenético de maghemita e hematita, encontradas nos solos da região.

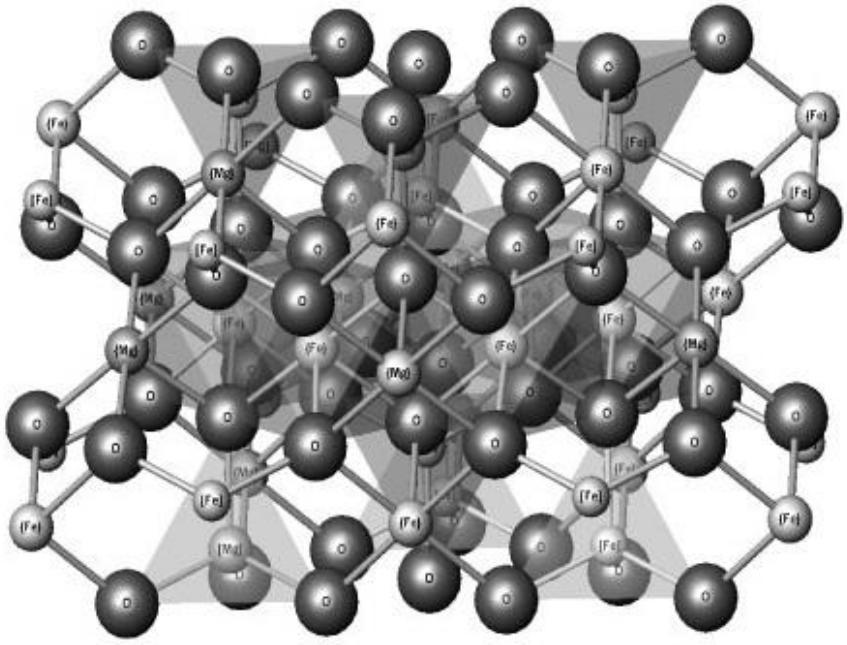


Figura 1. Representação estrutural da magnesioferrita (SILVA et al., 2005).

Os óxidos de ferro podem ser sintetizados em laboratório e sua utilização na forma pura ou com diferentes tipos e graus de substituição isomórfica de ferro por cátions metálicos permite a condução de numerosos estudos difíceis de serem realizados com minerais naturais devido à dificuldade de isolá-los bem como controlar as condições ambientais em que foram formados.

A síntese de magnetitas (Figura 2) com diferentes graus de substituição isomórfica de ferro por magnésio pode ser feita utilizando a metodologia de coprecipitação (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000) na qual os produtos indesejáveis formados são removidos por lavagens sucessivas. Um dos métodos mais utilizados para a síntese de magnetita, que se caracteriza por ter Fe(II) na sua estrutura cristalina, utiliza solução de sulfato ferroso, neutralizadas por KOH, na presença de nitrato de potássio (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000). Nesta síntese, é possível a formação de outros minerais como a arcanita (K_2SO_4), um sal solúvel facilmente removido do sistema com lavagens seguidas utilizando água deionizada.

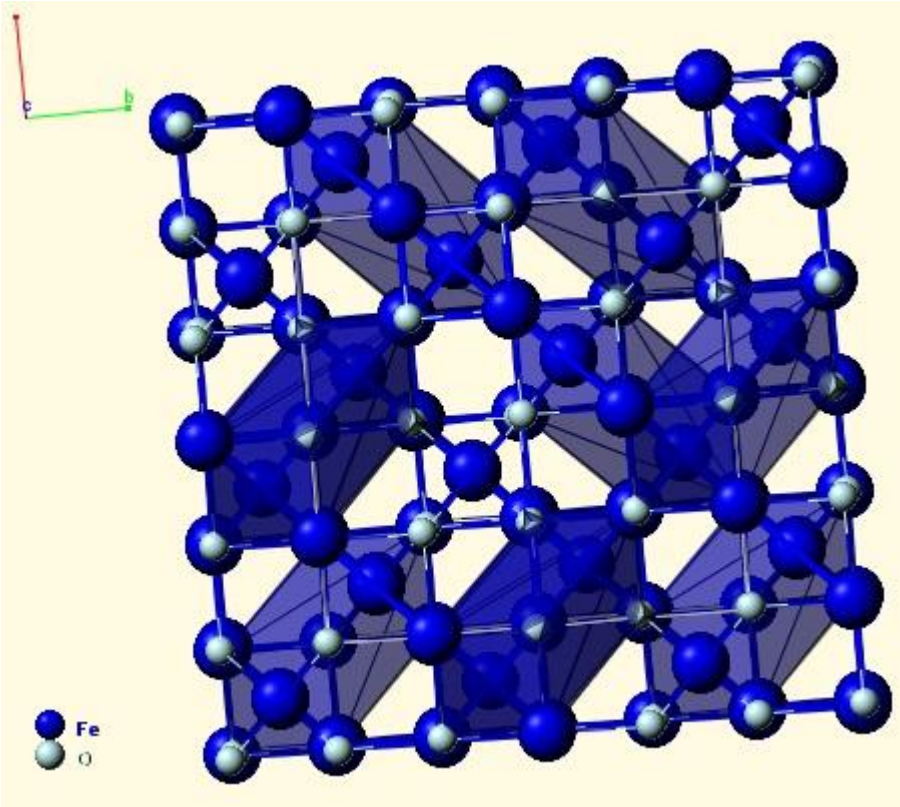


Figura 2. Representação estrutural da magnetita (WEBMINERAL, 2012).

Modificações do método descrito por Schwertmann e Cornell (2000) para a síntese de magnetitas magnesianas e magnesioferrita utilizando soluções de sulfato de magnésio podem criar condições químicas suficientes para que outras fases sólidas estáveis sejam formadas simultaneamente à magnetita magnesiana.

Exemplos destas fases seriam a formação de arcanita substituída (K_{2-x} Mg_x SO_4) (MARION e FARREN 1999; DENG et al., 2009; WOLLMANN e VOIGT, 2010), yavapaiita [$KFe(SO_4)_2$] (FORRAY et al., 2005), e a muskoxita (JAMBOR, 1969) que apresenta fórmula química $Mg_{3,41}Fe_2O_{6,41}.5,1H_2O$.

A identificação e a caracterização dos diferentes minerais formados nos processos de síntese podem ser feitas utilizando-se um conjunto de técnicas químicas (dissolução total e seletiva), mineralógicas (microscopia eletrônica de varredura), difração de raios-X, susceptibilidade magnética por unidade de massa (COSTA e BIGHAM, 2009).

A análise química através da dissolução total descrita no manual de métodos de análise de solo (EMBRAPA, 1987) com adaptações foi utilizada por diversos autores (COSTA et al., 2007, CURI et al., 2008, BATISTA et al., 2008, SAMBATTI et al., 2008) empregando ácido sulfúrico em concentrações que variaram de 20% a 50%, em temperatura de aproximadamente 70ºC, em banho maria.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento versátil capaz de produzir imagens de alta ampliação, quando comparada com microscopia óptica convencional. É uma ferramenta utilizada em diversas áreas de pesquisa, sendo que, em solos, tem grande utilidade na visualização de agregados e/ou grãos minerais individuais em seções finas desde que os procedimentos de preparo do material sejam cuidadosamente respeitados (FABRIS et al., 2009).

O MEV tem como princípio de funcionamento a emissão de feixes de elétrons que são gerados em uma coluna de alto vácuo por um filamento capilar de tungstênio mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de voltagem permite que ocorra a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. O eletrodo positivo atrai fortemente os elétrons gerados resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo.

O MEV possui um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, mas apesar disto apresenta uma vantagem de visualizar em profundidade a amostra dando um caráter tridimensional, resultado direto da grande profundidade de campo. (DEDAVID et al., 2007).

Silva et al. (2005ª,b) utilizaram a técnica da microscopia eletrônica de varredura para caracterizar magnesioferrita de solo, e Hankare et al. (2009) utilizaram a técnica da microscopia eletrônica de varredura para caracterizar magnesioferrita substituída por cromo, demonstrando a importância desta técnica para caracterização de materiais tanto do solo como sintéticos.

A difratometria de raios-x (DRX) é atualmente a técnica padrão na identificação e no estudo de minerais e materiais sintéticos. É utilizada rotineiramente nos laboratórios de mineralogia, de engenharia de materiais e de física. E sua importância ultrapassa a aparente simplicidade do método, tendo sido fundamental para identificação e caracterização de estruturas cristalinas no começo do século XX (FABRIS et al., 2009).

Na identificação de óxidos de ferro em amostras monominerálicas, minerais sintetizados ou após concentração destes minerais por técnicas de dissolução seletiva em solos e sedimentos, a difração de raios-x é amplamente utilizada, sendo que a presença dos três principais reflexos de determinada espécie mineral nas suas respectivas posições e intensidades é a forma mais positiva de identificação dos óxidos de ferro (COSTA e BIGHAM, 2009).

A susceptibilidade magnética por unidade de massa constitui uma técnica qualitativa e, ou quantitativa da presença de óxidos de ferro ferrimagnéticos em solos, sedimentos e óxidos de ferro sintéticos, por apresentar grande vantagem como a elevada sensibilidade e a rápida determinação, sendo que a presença de minerais ferrimagnéticos (20.000 a 70.000 x 10^{-8} m^3 kg^{-1}) torna as medidas incontestáveis em qualquer solo (COSTA e BIGHAM, 2009).

Este trabalho teve por objetivos: avaliar a quantidade de magnésio que substitui o ferro em magnetitas sintetizadas na presença de proporções crescentes de 0,00 mol% de magnésio até 33,0 mol% e aquecê-las a temperaturas de 250, 550 e 800ºC, para transformação em maghemitas magnesianas, hematitas magnesianas e magnesioferrita, respectivamente.

2.4 MATERIAIS E MÉTODOS

2.4.1 Síntese dos materiais

A síntese de magnetitas seguiu método descrito por Schwertmann e Cornell (2000), com modificações, e consistiu em dissolver 80g de uma solução de sulfato ferroso hepta hidratado ($FeSO_4.7H_2O$) em 560 mL de água deionizada com fluxo prévio de nitrogênio (N_2), em frasco de vidro com capacidade de 1,0 L coberto com película plástica, onde foram inseridos um termômetro e um funil dosador. O sistema ficou aquecido a 90°C e agitado com agitador magnético.

Quando a solução atingiu a temperatura de 90°C foram adicionados 240mL de uma solução com água deionizada e livre de oxigênio contendo 6,46g de nitrato de potássio (KNO_3) e 44,9g hidróxido de potássio (KOH) em aproximadamente 5 minutos.

O sistema ficou por aproximadamente 120 minutos no aquecimento e em repouso por uma noite. Após resfriamento, foi lavado o precipitado formado (negro). Após o término da reação não foi necessário manter o mineral formado isolado do contato com o ar devido a sua estabilidade.

A produção de óxidos de ferro com diferentes graus de substituição isomórfica do ferro por magnésio foi realizada adicionando sal solúvel de magnésio para facilitar a formação dos respectivos materiais. Após a síntese, os produtos foram lavados em água deionizada para remoção do excesso de sais, congelados em nitrogênio líquido e liofilizados para determinação de seus atributos químicos, físicos e mineralógicos. Foi preparada cerca de 80 gramas de cada óxido de ferro puro ou com substituição isomórfica.

As proporções de magnésio substituindo ferro foram preparadas nos seguintes tratamentos iniciais: 0,00; 1,25; 2,50; 3,75; 5,00; 10,00; 20,00; 30,00; 33,00 mol% de Mg. As quantidades de sulfato ferroso e sulfato de magnésio com as respectivas proporções molares são mostrada na tabela 1. As proporções nominais de x na fórmula química $Fe_{3-x}Mg_xO_4$ foram: 0,00; 0,038; 0,076; 0,11; 0,15; 0,23; 0,30; 0,45; 0,60; 0,90; 1,0.

Tabela 1. Proporções de Fe e Mg em mol% e as quantidades de sulfato ferroso e sulfato de magnésio correspondente às frações molares

Fe	Mg	$FeSO_4$ $7H_2O$	$MgSO_4$ $7H_2O$
mol %		g	
0,000	100,0	80,00	0,000
1,250	98,75	79,00	0,887
2,500	97,50	78,00	1,773
3,750	96,25	77,00	2,660
5,000	95,00	76,00	3,547
7,500	92,50	74,00	3,520
10,00	90,00	72,00	7,094
15,00	85,00	68,00	10,64
20,00	80,00	64,00	14,19
30,00	70,00	56,00	21,28
33,00	67,00	53,60	23,41

2.4.2 Tratamento térmico

O tratamento térmico foi realizado em mufla, tendo utilizado as temperaturas 250, 550 e 800ºC por 4 horas (a cada temperatura). Estas temperaturas foram escolhidas em função de que a 250ºC a magnetita evolui para maghemita, acima de 500ºC as maghemitas evoluem para hematitas e a temperatura de 800ºC outros compostos de Fe evoluem para hematita. (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

2.4.3 Análise química dos materiais

Duplicatas do material, na forma de pó (aproximadamente 100 mg), foram colocadas em tubos de vidro borossilicato com 15 mL de H_2SO_4 (20 % v/v), e colocados em bloco digestor a uma temperatura constante de 70°C até a dissolução total. A solução foi armazenada e os conteúdos de ferro e magnésio foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica e os de potássio foram determinados por fotometria de chama.

Os valores de Mg(II) e Fe(III) esperados e obtidos foram calculados em função das quantidades utilizadas na síntese em comparação com os valores obtidos na análise química (EMBRAPA, 1987).

2.4.4 Difração de raios-X

O material sintetizado na forma de pó foi analisado em um difratômetro de raios-X, em equipamento Shimadzu XRD 6000, pertencente ao COMCAP – Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa. Foi utilizada radiação Co Kα em passo de varredura (0,02 º2θ, 2s) com aproximadamente 3% de Si, adicionado como um padrão interno para corrigir a determinação dos valores de espaços entre planos conforme a Lei de Bragg (equação 1):

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \qquad (1)$$

onde: n = várias ordens de reflexão, λ = comprimento de onda da radiação utilizada, d = distância interplanar, e θ = ângulo de incidência.

Estes padrões foram exportados para software GRAMS®8,0 e determinadas as áreas, alturas e posição e posteriormente calculados os diâmetros a meia altura. A dimensão a_0 da cela unitária cúbica das magnetitas foi calculada da posição d_{311} utilizando a equação de Scherrer (equação 2) com um valor de K igual a 0,9 (KLUG e ALEXANDER, 1954).

$$DMC = K\lambda/\beta\cos\theta \qquad (2)$$

Onde: DMC = diâmetro médio do cristalito, K = constante que depende da forma das partículas, λ = comprimento de onda da radiação utilizada, β = distância a metade da altura do pico de difração, e θ = ângulo de incidência.

2.4.5 Área superficial específica externa

Foram efetuadas determinações dos valores de área superficial específica (ASE) das diferentes espécies minerais sintetizadas. A ASE foi determinada pela adsorção de N_2 através do método BET como originalmente descrito por Brunauer et al. (1938). As determinações foram feitas em um Quantasorb Surface Area Unit utilizando uma combinação de gases N_2 e He. A área superficial específica externa foi calculada pela equação (3):

$$At = \left(\frac{xm}{M}\right) NAm \qquad (3)$$

Onde: At é a área superficial específica externa; xm é a massa de gás adsorvida; M é o peso molecular do nitrogênio; N é o número de Avogadro e Am é a área transversal da molécula de nitrogênio na monocamada formada.

2.4.6 Susceptibilidade magnética (χ_{BF}) e frequência dependente (χ_{FD}) dos materiais por unidade de massa

Para determinação da susceptibilidade magnética por unidade de massa, amostras dos materiais sintetizadas foram pesadas (aproximadamente 150 mg) e separadas em recipientes plásticos de 10 cm^3 completadas para este volume com material inerte magneticamente. A susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF} = 10^{-8} m^3 kg^{-1}) foi determinada

utilizando-se um sistema Bartington MS2 (Bartington Instruments LTD, Oxford, England) acoplado a um sensor MS2B.

A sensibilidade deste sensor é elevada podendo detectar em pequenas quantidades elementos ferrimagnéticos (DEARING, 1994). A susceptibilidade magnética por unidade de massa foi determinada em baixa freqüência (χ_{BF}), utilizando os valores da massa da amostra (m) e da susceptibilidade magnética volumétrica (κ_{BF} = adimensional) à partir da equação (4):

$$\chi_{BF} = (10\ \kappa_{BF}\ m^{-1}) \qquad (4)$$

No mesmo equipamento foi determinada a frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD}) que é uma medida qualitativa da presença de minerais de domínio magnético simples como a maghemita pedogenética. Esta determinação se baseia no fato de que a presença de maghemita ocorre como cristais pequenos (<0,002mm), superparamagnéticos, em oposição aos cristais de magnetita que se concentram nas frações mais grosseiras (silte e areia) e possuem domínios magnéticos simples ou poucos domínios magnéticos.

Esta determinação utiliza a relação entre os valores obtidos em baixa frequência (0,46 KHz – χ_{BF}) e alta frequência (4,6 KHz – χ_{AF}) que foram aplicados na seguinte equação 5 (DEARING, 1994):

$$\chi_{FD}\,(\%) = [(\chi_{BF} - \chi_{AF})/\ \chi_{BF}]\ 100 \qquad (5)$$

2.4.7 Microscopia eletrônica de varredura

Uma suspensão com o material sintetizado foi disperso em dispersor ultrassônico modelo Bandelin sonopuls, por 2 minutos, gotejado sobre porta-amostra e deixadas para secar ao ar para evaporação do solvente. Após a secagem do solvente, o sistema foi metalizado com

ouro (FABRIS et al., 2009). A superfície das partículas foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura, modelo SSX-550 Shimadzu, operando a 15 - 20 kV, pertencente ao COMCAP – Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa.

2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.5.1 Análise química total

Os resultados da análise química total são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados da análise química total mostrando o grau de substituição isomórfica (SI) esperada e realizada de ferro (Fe) pelo magnésio (Mg) nos minerais sintetizados

SI(esperado) mol % Mg	Fe	Mg	SI(obtido) mol % Mg
	g $100g^{-1}$		
0,00	55,97	0,00	0,00
1,25	53,78	0,24	1,02
2,50	42,94	0,50	2,59
3,75	55,51	1,00	3,98
5,00	53,82	1,23	4,99
7,50	48,26	1,77	7,77
10,0	43,78	2,21	10,4
15,0	47,72	3,93	15,9
20,0	39,25	4,70	21,6
30,0	30,01	6,37	32,8
33,0	28,55	6,90	35,7

SI={(%Mg/24,3)/[(%Mg/24,3)+(%Fe/55,8)]}*100

A análise química total mostrou que houve a precipitação de materiais sólidos com quantidades crescentes de magnésio muito próximas dos valores calculados. No entanto, uma melhor análise dos dados mostra que houve uma superestimativa (~9%) nos valores de SI determinados, sendo que os valores a partir de 15,0 mol% Mg apresentaram maiores diferenças, de 0,9 a 2,8 mol% Mg.

Estes dados mostram que alterações na metodologia preconizada por Schwertmann e Cornell (2000) para a síntese de magnetitas puras pode ser utilizada, com alterações, para a síntese de magnetitas substituídas. Dados da análise química em nenhum momento podem assegurar que o mineral formado foi a magnetita e que todo o magnésio determinado constitui parte de sua composição química.

Os teores de potássio (tabela 3) confirmam a presença dos minerais arcanita (K_2SO_4), e yavapaiita [$KFe(SO_4)_2$], que tem potássio na sua estrutura química.

Tabela 3. Teor total de potássio nos materiais sintetizados utilizando extrato da dissolução total com ácido sulfúrico (H_2SO_4) 20 % (v v^{-1})

Tratamento	Teor de Potássio
mol% Mg	g $100g^{-1}$
0	2,27
1,01	2,43
2,6	14,25
3,97	0,28
4,99	1,36
7,77	5,77
10,39	9,97
11,57	1,58
17,69	10,68
25,09	16,15
21,24	16,04

Após a subtração dos minerais que precipitaram juntamente com a magnetita, os valores de substituição isomórfica reduziram e estão apresentadas na tabela 4.

Tabela 4. Resultados da análise química total mostrando o grau de substituição isomórfica (SI) esperada e realizada de ferro (Fe) pelo magnésio (Mg) após subtração dos valores de ferro e magnésio presentes nos outros minerais

SI(esperado)	Fe	Mg	SI(obtido)
mol % Mg	g $100g^{-1}$		mol % Mg
0,00	55,97	0,000	0,00
1,25	53,78	0,240	1,01
2,50	42,94	0,500	2,60
3,75	55,51	1,000	3,97
5,00	53,82	1,230	4,99
7,50	48,26	1,770	7,77
10,0	43,78	2,210	10,4
15,0	45,95	2,618	11,6
20,0	37,46	3,507	17,7
30,0	23,61	3,444	25,1
33,0	19,21	2,257	21,2

Estes resultados mostram as quantidades líquidas de magnésio substitui o ferro na estrutura cristalina das magnetitas, que neste caso, é denominada de magnetita magnesiana.

2.5.2 Difração de Raios-X

Os resultados da difração de raios-X apresentados na Figura 3 mostram que a síntese produziu, além da magnetita e magnetita magnesiana, arcanita, muskoxita e yavapaiita, proporcional ao aumento do teor de magnésio adicionado. Os percentuais de cada mineral sintetizado, calculados a partir dos reflexos mais intensos, são apresentados na tabela 5.

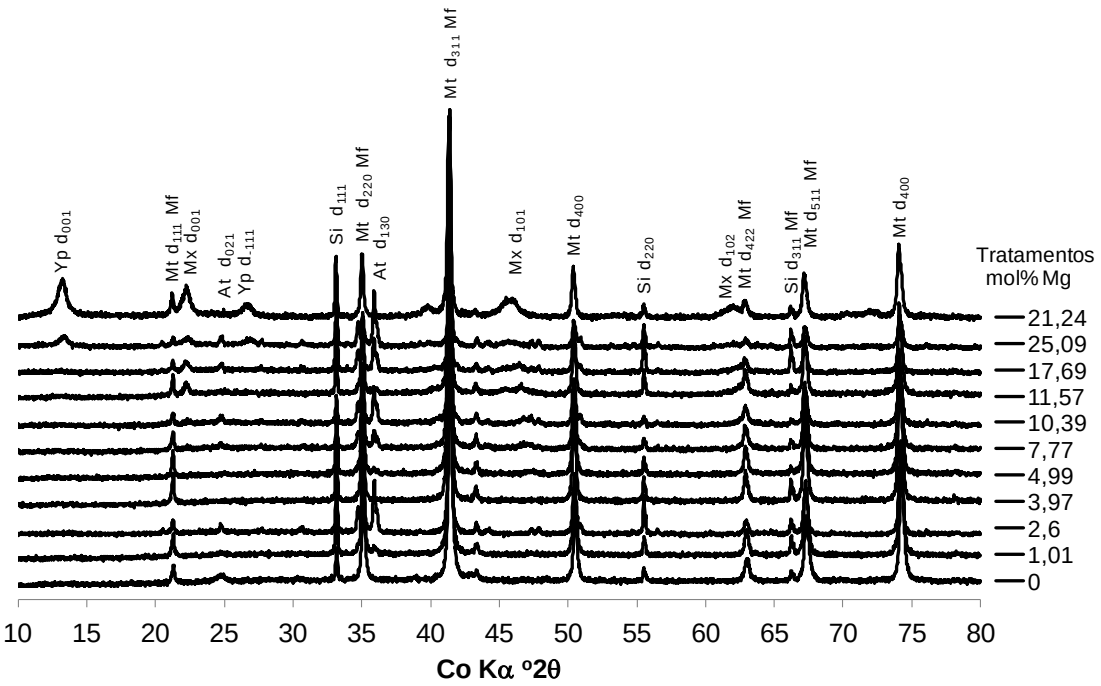


Figura 3. Difratogramas de raios-X para os materiais sintetizados de magnetitas substituídas de ferro por magnésio. At – arcanita; Mt – magnetita; Mf – magnetita magnesiana; Si – silício; Mx – muscoxita; Yp – yavapaiita.

A presença de arcanita não obedeceu a um padrão relacionado ao aumento do teor de magnésio; porém, a muskoxita aumentou a partir do tratamento acima de 15 até 33 e a yavapaiita precipitou nos teores de 20, 30 e 33 com 1,2%, 15,1% e 24,4%, respectivamente. A presença destes minerais é confirmada com a análise dos teores de potássio mostrados na tabela 5, isto é, ocorreu substituição isomórfica do potássio pelo ferro da arcanita para

yavapaiita, apesar de que o raio iônico do potássio (0,138nm) é o dobro do raio iônico do ferro oxidado (0,065nm). Este fato é comprovado pelos parâmetros da cela unitária da arcanita descrita em ICDD-PDF: 05-0613 (tabela 23 em anexo), (a=5,7720 Å; b=10,0720 Å; c=7,4830 Å) em comparação com os parâmetros da cela unitária da yavapaiita; e descrita em ICDD-PDF: 73-0288 (tabela 23 em anexo) (a=8,1520 Å; b=5,1530 Å; c=7,8770 Å) onde se observa uma redução do tamanho da cela unitária com a substituição do ferro pelo potássio.

Tabela 5. Percentagem de áreas correspondentes aos reflexos mais intensos dos diferentes minerais sintetizados

Tratamentos mol% Mg	Área Magnetita $<d_{311}>$	Área Arcanita $<d_{130}>$	Área Muskoxita $<d_{101}>$	Área Yavapaiita $<d_{001}>$
	%			
0,00	100	0,00	0,00	0,00
1,01	98,8	1,20	0,00	0,00
2,60	81,2	18,8	0,00	0,00
3,97	100	0,00	0,00	0,00
4,99	100	0,00	0,00	0,00
7,77	95,6	4,40	0,00	0,00
10,4	87,9	12,1	0,00	0,00
11,6	93,0	1,60	5,40	0,00
17,7	80,7	12,9	5,20	1,20
21,2	50,8	0,00	24,8	24,4
25,1	48,2	24,7	12,1	15,1

A estabilidade da arcanita se deve ao fato de que a região de cristalização ocorre a temperaturas entre 15ºC e 35ºC, sendo que nesta ocorre uma maior cristalização, ainda que a concentração molar do sulfato de magnésio (utilizado como fonte de magnésio na síntese) seja reduzida (DENG, et al., 2009).

Marrion e Farren (1999), estudando a solubilidade de minerais em um sistema aquoso, contendo sódio, potássio, magnésio, cálcio, cloro e sulfato, observaram que a estabilidade da arcanita ocorre quando a concentração de sulfato de magnésio tem um máximo de 1,25 mol kg^{-1} a 25ºC e 0,80 mol kg^{-1} a 0ºC.

Wollmann e Voigt (2010), estudando o equilíbrio de fase sólido-líquido K_2SO_4-$MgSO_4$-H_2O a 45ºC, observaram que a estabilidade da arcanita nesta temperatura ocorre quando a concentração de sulfato de magnésio tem um máximo de 1,489 mol kg^{-1}.

A presença da muskoxita (ICDD-PDF: 22-0709, tabela 23 em anexo), descrita por Jambor (1969), mostra que o magnésio e ferro não estão integralmente na estrutura da magnetita e da magnetita magnesiana.

A presença da magnetita magnesiana é confirmada com os difratogramas mostrados na Figura 4, onde se observa o deslocamento para esquerda do reflexo d_{220}. Esse valor aproxima-se dos valores de cela unitária neste mineral (a_0=8,402 Å), que é maior do que a cela unitária da magnetita (a_0= 8,396 Å) (ICDD-PDF 19-0629), apesar de que o raio iônico do magnésio (Mg(II) = 0,072 nm) é menor do que os raios iônicos do Fe(II) = 0,078 nm e maior do que o do Fe(II)= 0,065 nm. Isto confirma que o magnésio está substituindo o Ferro na forma reduzida; porém, parcialmente, na forma oxidada.

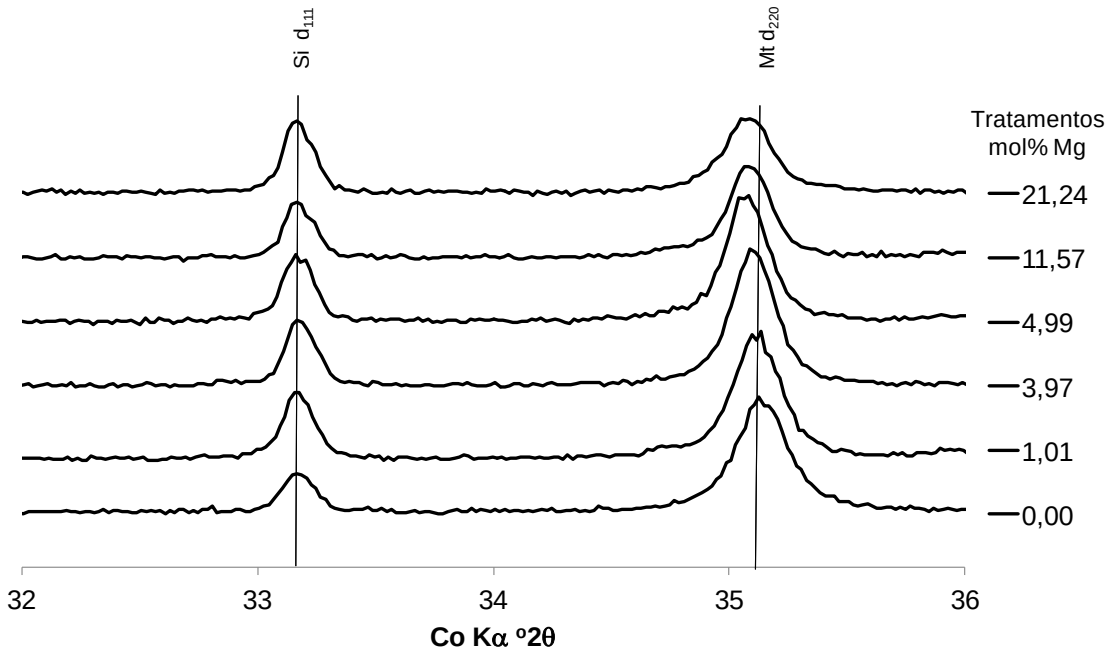


Figura 4. Difratogramas de raios-X para os materiais sintetizados de magnetitas substituídas de ferro por magnésio, mostrando detalhes dos reflexos d_{220} da magnetita/magnetita magnesiana (Mt) e o reflexo d_{111} do silício (Si).

Silva et al. (2005a,b) estudaram os solos magnéticos da região do Alto Paranaíba (MG) encontraram uma inédita magnesioferrita, que, após um refinamento estrutural de Rietveld, os autores estabeleceram uma distribuição iônica e proporção das duas fases ficando a fórmula estimada para magnetita magnesiana, com uma vacância catiônica ($\otimes_{0,010}$): $[Mg^{2+}_{0,096}\ Fe^{3+}_{0,909}]\ \{Mg^{2+}_{0,864}\ Fe^{3+}_{1,111}\ \otimes_{0,010}\}\ O_4$.

Nesta fórmula química, observa-se que o magnésio está substituindo em maior proporção o ferro na forma reduzida do que na forma oxidada.

Para os resultados apresentados na tabela 6 dos reflexos mais intensos dos elementos sintetizados, para fonte de cobalto (CoKα), foram utilizados os seguintes padrões: magnetita (ICDD-PDF 19-0629) d_{311}= 41,376 $^{o}2\theta$; arcanita (ICDD-PDF 05-0613) d_{130}= 35,893 $^{o}2\theta$; muskoxita (ICDD-PDF 22-0709) d_{101}= 45,606 $^{o}2\theta$; yavapaiita (ICDD-PDF 73-0288) d_{001}= 13,089 $^{o}2\theta$.

A presença dos outros minerais (arcanita, muskoxita e yavapaiita) que precipitaram durante a síntese juntamente com a magnetita pode estar deslocando os planos de difração da magnetita e magnetita magnesiana, ocasionando as diferenças observadas na tabela 6.

Tabela 6. Resultados dos reflexos mais intensos dos elementos sintetizados, representados pelos valores do ângulo $^{o}2\theta$ Co Kα, corrigidos pelo reflexo d_{111} do silício (ICDD-PDF 27-1402)

Tratamento mol% Mg	Magnetita* <d_{311}>	Arcanita <d_{130}>	Muskoxita <d_{101}>	Yavapaiita <d_{001}>
	$^{o}2\theta$ Co Kα (Corrigido)			
0,00	41,437	-	-	-
1,01	41,411	35,937	-	-
2,60	41,389	35,912	-	-
3,97	41,373	-	-	-
4,99	41,373	-	-	-
7,77	41,375	35,905	-	-
10,4	41,373	35,901	-	-
11,6	41,375	35,975	45,407	-
17,7	41,369	35,886	45,464	12,932
21,2	41,366	-	45,778	13,219
25,1	41,386	35,914	45,811	13,279

* magnetita para o tratamento 0,00 e magnetita magnesiana para os demais tratamentos

As equações de formação dos minerais estão apresentadas abaixo. Magnetita e arcanita com 0,0mol% Mg (equação 6), os minerais muskoxita e yavapaiita com 30,0mol% Mg (equação 7) e para magnesioferrita com 33,0mol% Mg (equação 8).

Formação da magnetita e da arcanita:

$$0{,}288FeSO_4\ 7H_2O + 0{,}8KOH + 0{,}06KNO_3 + 0{,}192O_2 \rightarrow 0{,}096Fe_3O_4 + 0{,}288K_2SO_4 + 0{,}8OH^- + 0{,}06NO_3^- + 0{,}284K^+ + 2{,}016H_2O \quad (6)$$

Formação magnetita magnesiana + arcanita + muskoxita + yavapaiita:

$$0{,}20FeSO_4\ 7H_2O + 0{,}086MgSO_4\ 7H_2O + 0{,}8KOH + 0{,}06KNO_3 + 0{,}203O_2 \rightarrow 0{,}043Fe_3O_4 + 0{,}031MgO + 0{,}072K_2SO_4 + 0{,}016Mg_{3,41}Fe_2O_{6,41}.5{,}1H_2O + 0{,}04KFe(SO_4)_2 + 0{,}8OH^- + 0{,}06NO_3^- + 0{,}134SO_4^{2-} + 0{,}676K^+ + 1{,}920H_2O \quad (7)$$

Formação de magnesioferrita (fórmula ideal):

$$0{,}19FeSO_4\ 7H_2O + 0{,}095MgSO_4\ 7H_2O + 0{,}8KOH + 0{,}06KNO_3 + 0{,}19O_2 \rightarrow 0{,}095MgFe_2O_4 + 0{,}8OH^- + 0{,}06NO_3^- + 0{,}86K^+ + 0{,}285SO_4 + 2H_2O \quad (8)$$

A tabela 7 apresenta respectivamente o plano de difração mais intenso da magnetita e magnetita magnesiana sintetizados com os valores de cela unitária (a_0) e área superficial específica externa e o diâmetro médio do cristalito.

Tabela 7. Resultados dos reflexos mais intensos da magnetita sintetizadas, representados pelos valores e $^o2\theta$ Co Kα, corrigidos pelos 3 reflexos mais intensos do Silício, com o seu respectivo tamanho de cela unitária, área superficial específica e diâmetro médio do cristalito

Tratamento	magnetita d_{311}	Tamanho da cela unitária a_0	Área superficial específica	Diâmetro médio do cristalito
	$^o2\theta$ Co Kα (Corrigido)	Å	$m^2\ g^{-1}$	Nm
0,00	41,437	8,394	17,94	36,192
1,01	41,411	8,396	12,74	40,861
2,60	41,389	8,400	9,02	39,742
3,97	41,373	8,403	8,38	48,560
4,99	41,373	8,403	8,39	48,805
7,77	41,375	8,403	9,00	48,437
10,4	41,373	8,404	11,42	47,229
11,6	41,375	8,403	15,99	46,589
17,7	41,369	8,404	11,33	51,060
21,2	41,366	8,405	16,43	38,716
25,1	41,386	8,402	16,36	52,376

Na tabela 7, o aumento no tamanho da cela unitária se deve ao fato constatado anteriormente, da substituição do magnésio pelo ferro na forma oxidada que tem um raio iônico menor em relação ao magnésio. A área superficial específica teve uma redução até o tratamento 5,0 mol% Mg elevando-se até chegar próximo ao valor inicial, e o diâmetro médio do cristalito sofreu pequena variação demonstrando que a entrada do magnésio parcialmente substituindo o ferro na estrutura alterou pouco o tamanho dos cristalitos da magnetita.

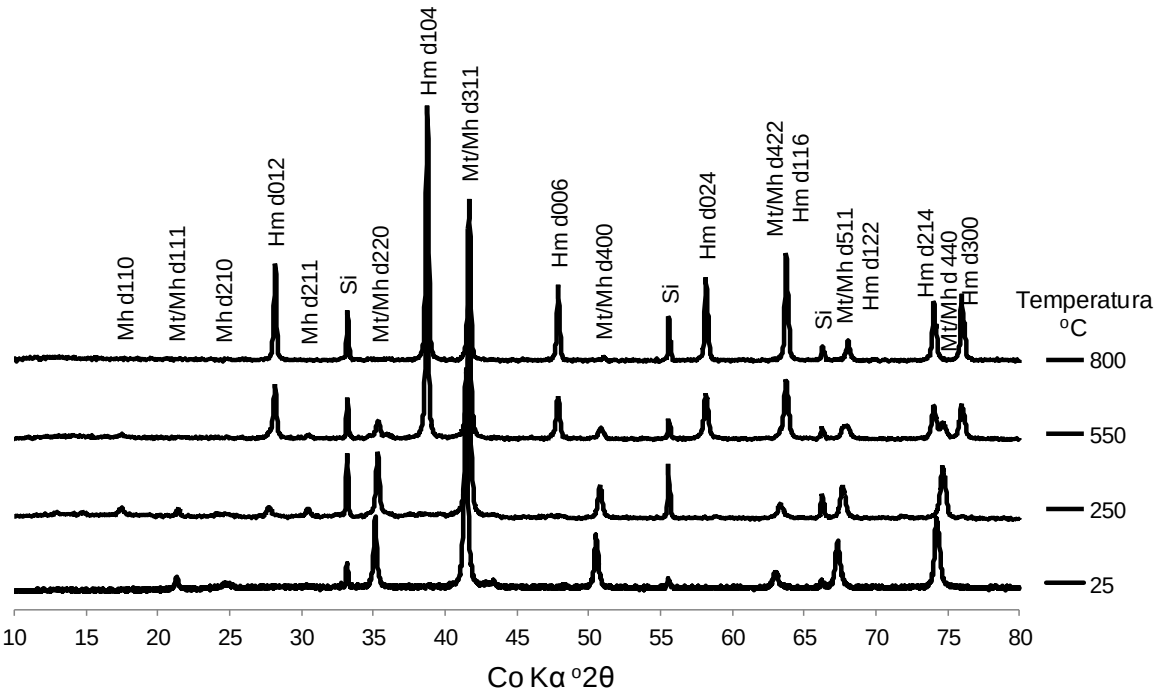
As alterações nos parâmetros de rede também foram observados por Costa et al. (2007), Batista et al. (2008) e Sambati et al. (2008), trabalhando com magnetita substituída por zinco, maghemita substituída por zinco e hematita substituída por alumínio, respectivamente.

Os valores de a_0 ficaram constantes, demonstrando que a magnetita magnesiana foi formada e se manteve estável mesmo na presença de outros minerais que precipitaram durante a síntese.

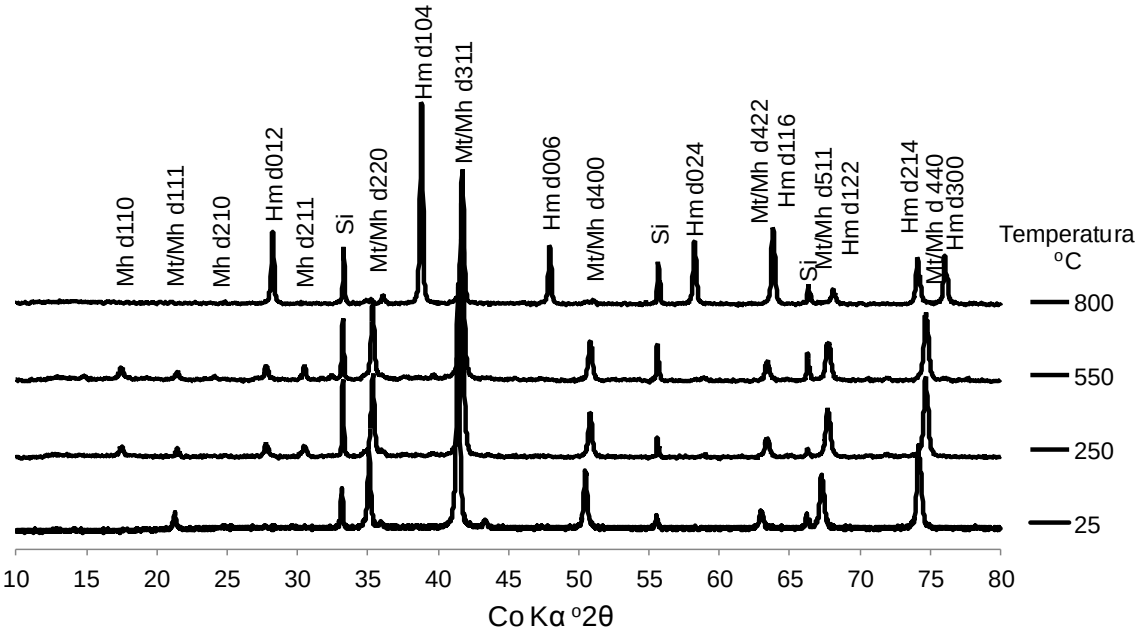
2.5.3 Tratamento térmico

Os resultados do tratamento térmico são apresentados através dos difratogramas de raios-x (figura 5) e mostram a transformação dos minerais em maghemita a 250ºC, hematita coexistindo com maghemita a 550ºC e hematita a 800ºC.

Na medida em que ocorre o aumento dos teores de magnésio em substituição isomórfica ao ferro, na temperatura de 800ºC, é possível observar que as quantidade de hematita formada reduzem aumentando as quantidade de magnesioferrita.



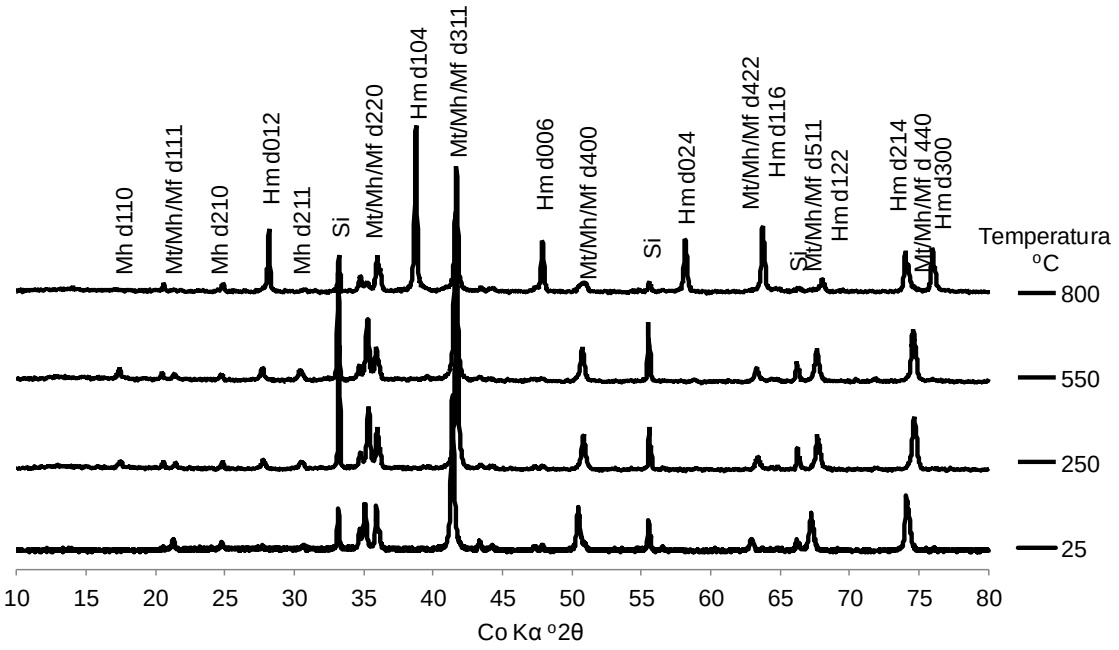
0,00 (a)



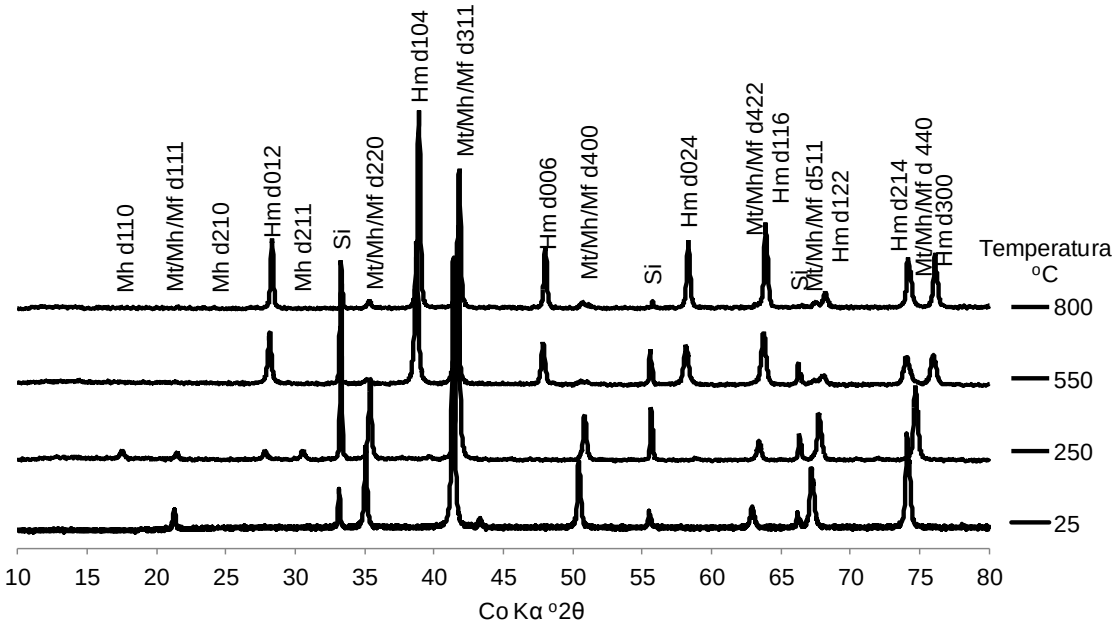
1,01 (b)

Figura 5. Difratogramas de raios-X para os materiais sintetizados de magnetitas substituídas de ferro por magnésio, nos tratamentos (mol% Mg): 0,00(a); 1,01(b); 2,6(c); 3,97(d); 4,99(e); 7,77(f); 10,39(g); 11,57(h); 17,69(i); 25,09(j); 21,24(k), submetidas ao tratamento térmico, nas temperaturas 25; 250; 550 e 800ºC.

Figura 5. Cont.

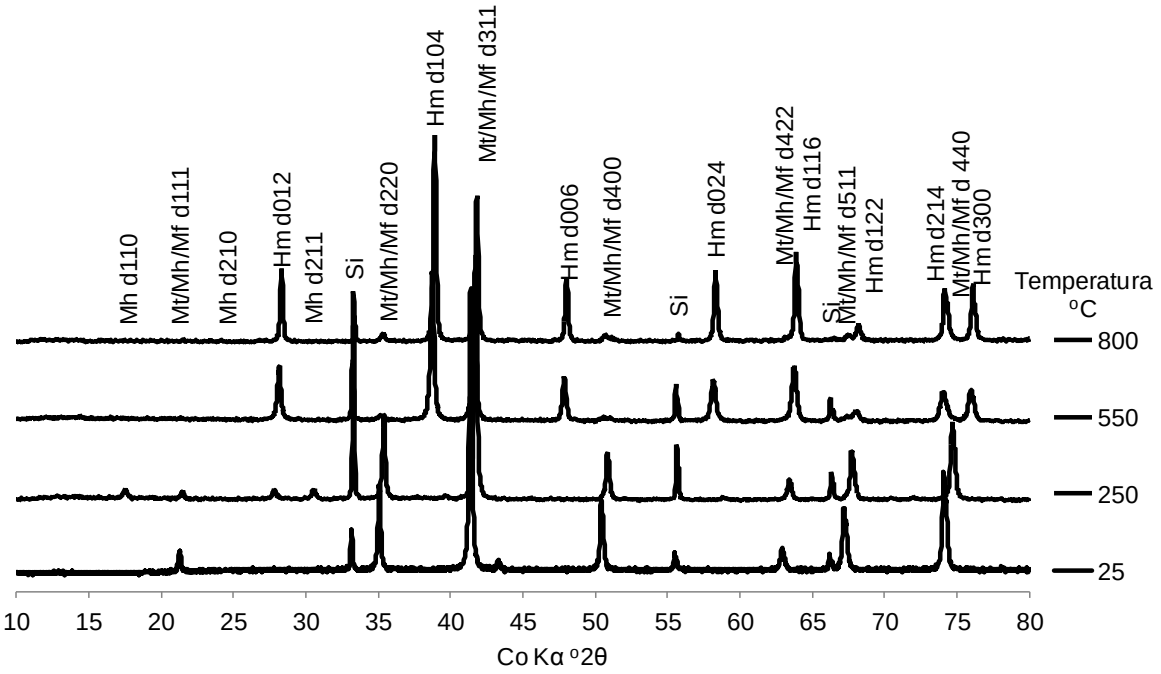


2,60 (c)

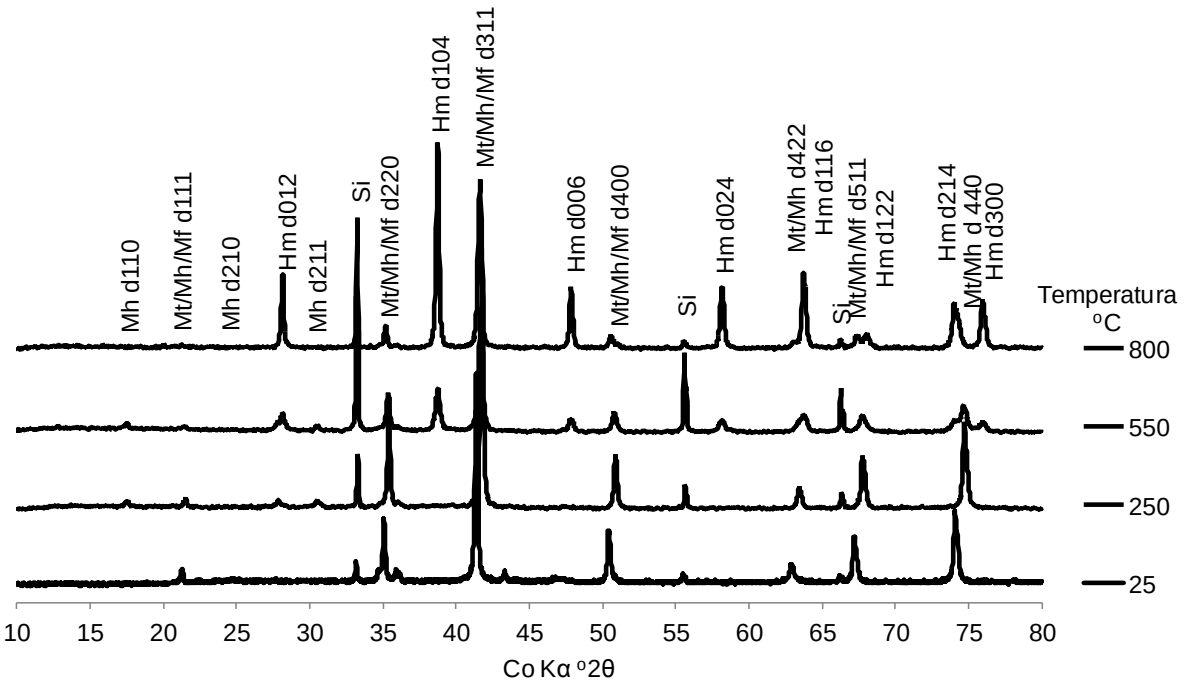


3,97 (d)

Figura 5. Cont.

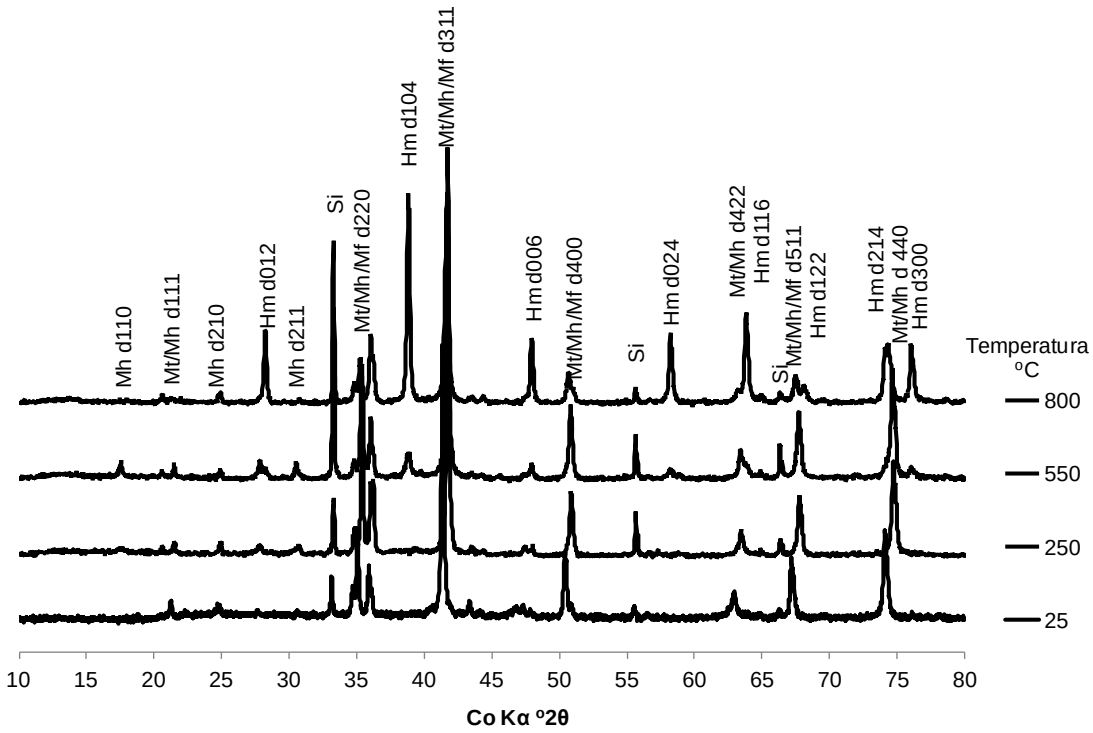


4,99 (e)

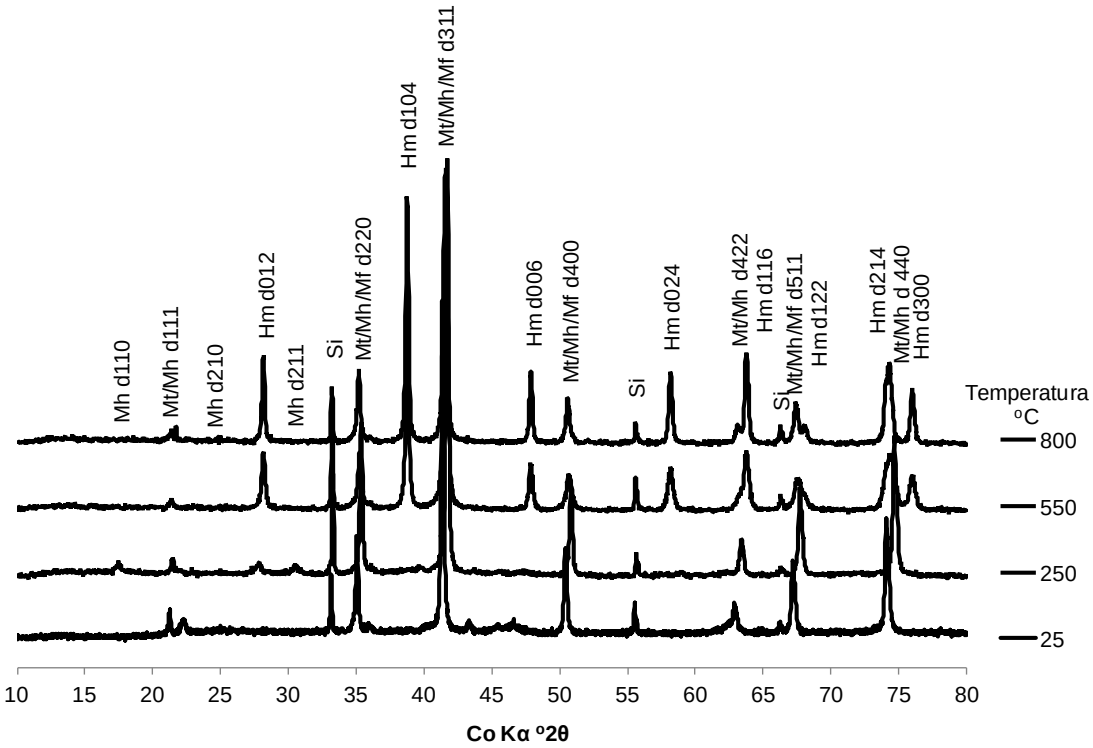


7,77 (f)

Figura 5. Cont.

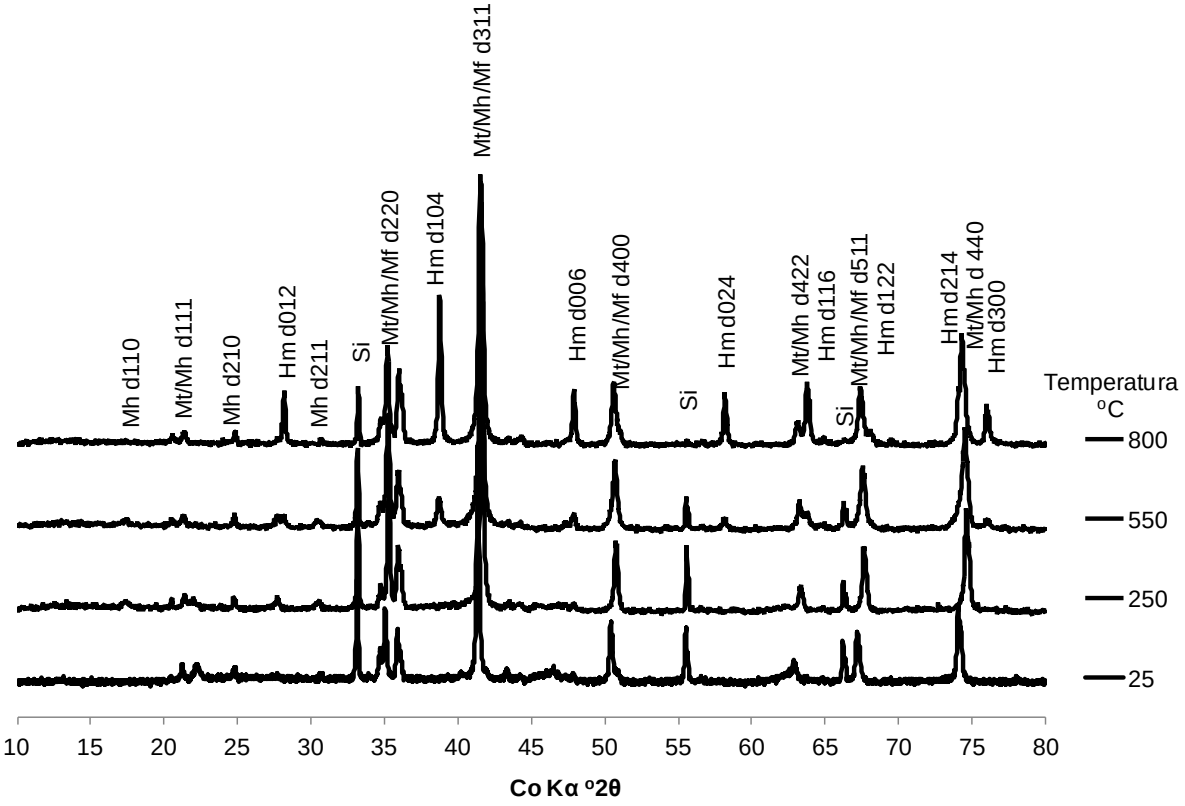


10,39 (g)

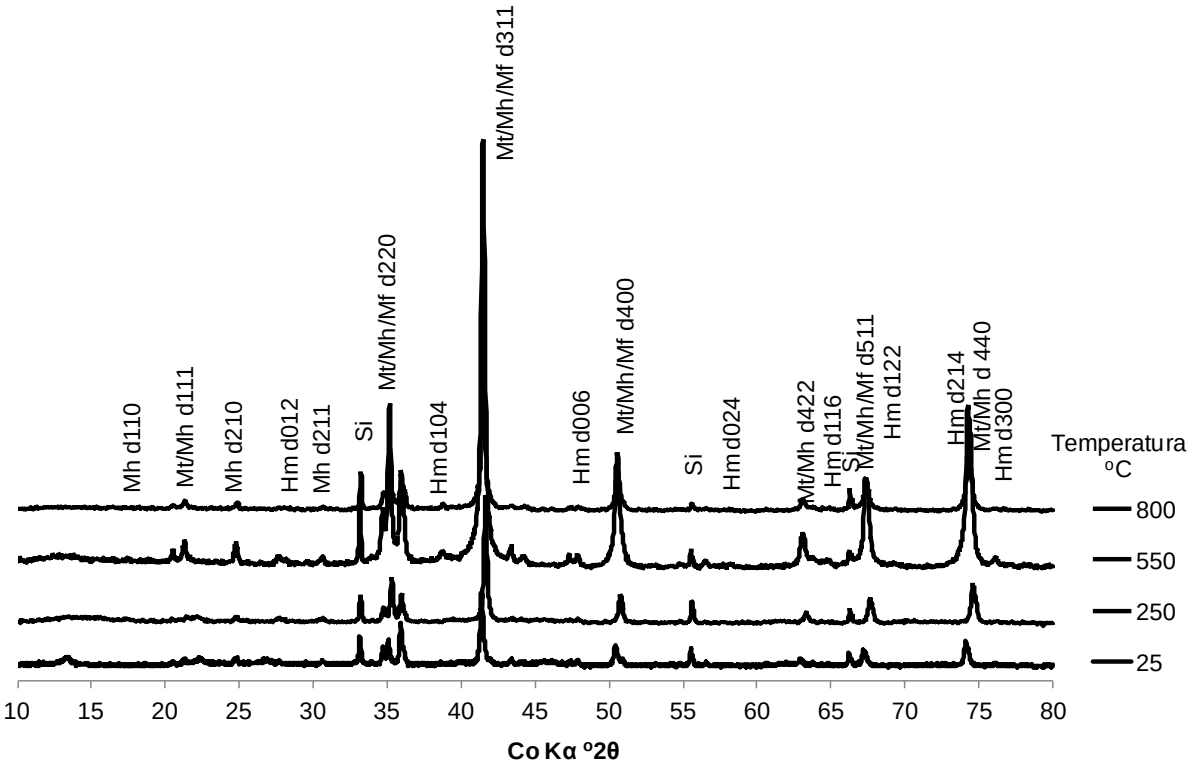


11,57 (h)

Figura 5. Cont.

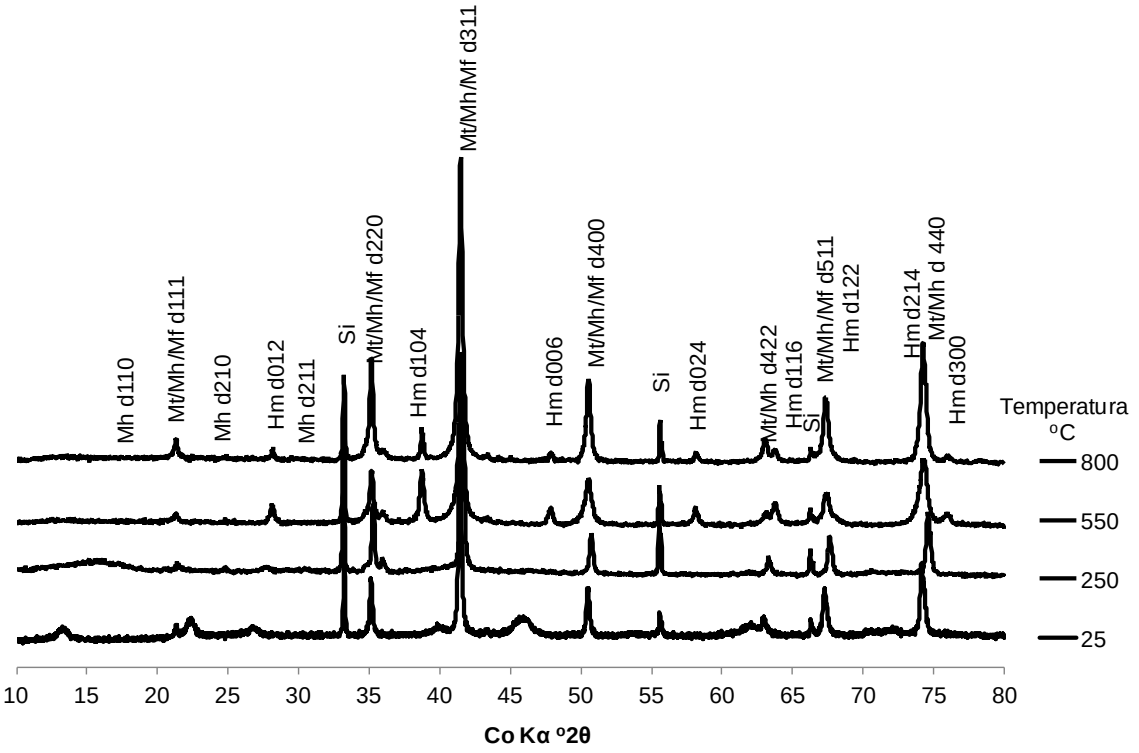


17,69 (i)



25,09 (j)

Figura 5. Cont.



21,24 (k)

Nos tratamentos em que a arcanita está presente, na temperatura a 550ºC, onde deveria estar formando hematita não ocorreu esta transformação, permanecendo de forma estável maghemita, conforme mostrados na Figura 5 (g), (i), (j) e (k). Isto pode ser devido à elevada estabilidade da arcanita a elevadas temperaturas (acima de 1000ºC), conforme descrito por Kubisz (1971), citado por Forray (2005).

Outra constatação mostrada na figura 3 (b) é que pequena quantidade de magnésio na estrutura da magnetita (1,01 mol% Mg) também manteve estável a maghemita a 550ºC.

Utilizando os difratogramas da Figura 5, foram calculadas as proporções dos minerais presentes em cada tratamento (tabela 8). Os cartões utilizados para indexar magnetita (ICDD PDF 19-0629 – tabela 23 em anexo), magnesioferrita (ICDD PDF 88-1943 – tabela 23 em anexo), maghemita (ICDD PDF 39-1346 - tabela 23 em anexo) e hematita (ICDD PDF 33-0664 - tabela 23 em anexo).

Tabela 8. Proporções dos minerais sintetizados com substituição isomórfica de ferro por magnésio, submetidas ao aquecimento, 250, 550 e 800ºC

Tratamento mol% Mg	0,00	1,01	2,60	3,97	4,99	7,77	10,4	11,6	17,7	25,09	21,24
Minerais	%										
	250ºC										
Maghemita/ Magnesioferrita	100,0	100,0	82,0	100,0	100,0	98,7	79,3	97,3	83,2	72,5	95,3
Arcanita	0,0	0,0	18,0	0,0	0,0	1,3	10,2	1,2	11,5	16,1	3,7
Muskoxita	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,5	1,6	5,3	11,3	1,0
	550ºC										
Maghemita/ Magnesioferrita	33,7	97,4	84,6	19,4	30,7	70,7	77,5	59,4	76,9	68,6	72,0
Arcanita	0,0	0,0	15,4	0,0	0,0	0,0	12,2	0,0	14,2	14,5	5,2
Hematita	66,3	2,6	0,0	80,6	69,3	29,3	10,3	40,6	8,9	16,9	22,8
	800ºC										
Magnesioferrita	0,0	16,6	12,7	19,1	21,5	30,8	32,4	54,3	57,3	77,4	90,9
Arcanita	0,0	0,0	23,4	0,0	0,0	0,0	20,5	0,0	18,2	16,6	2,9
Hematita	100,0	83,4	63,9	80,9	78,5	69,2	47,2	45,7	24,5	6,0	6,2

Os resultados mostraram que a presença de arcanita aumentou a estabilidade da maghemita nos tratamentos em que ela estava presente, pois em temperaturas acima de 500ºC, segundo Costa e Bigham (2009), Cornell e Schwertmann (2003) e Bigham et al., (2002), maghemita é convertida em hematita.

Segundo Forray et al. (2005), que sintetizaram yavapaiita com a fórmula $KFe(SO_4)_2$, a partir de hidróxido de potássio + goethita + ácido sulfúrico, com aquecimento a 70ºC, na presença de etanol, estabeleceram que a região de estabilidade térmica está na faixa de 0ºC a 300ºC, onde jarosita dá origem a yavapaiita e hematita. A partir de 100ºC a 300ºC, a yavapaiita se transforma em formas mais estáveis de arcanita e hematita, explicando o aumento da arcanita em temperaturas acima de 550ºC para alguns dos tratamentos onde este mineral está presente.

A reação provável (equação 9) com o tratamento 21,36 mol% Mg exposta a temperatura de 800ºC é:

$$Fe_3O_4 + 0{,}14MgFe_2O_4 + 0{,}7KFe(SO_4)_2 + 0{,}7Mg_{3,41}Fe_2O_{6,41} + 0{,}8O_2 \rightarrow 0{,}17Fe_2O_3 + 2{,}5MgFe_2O_4 + 0{,}11K_2(SO_4) + 1{,}29(SO_4)^{2-} + 0{,}48K^+ \quad (9)$$

Esta reação é provável em função de que a fórmula da muskoxita pode ter pequenas variações dos teores de ferro e magnésio, pois nos difratogramas de raios-x existem deslocamentos por vezes para maior ou para menor do ângulo (º2θ) em relação ao reflexo considerado de máxima intensidade, conforme mostrado na Tabela 5.

2.5.4 Susceptibilidade magnética (χ_{BF}) dos materiais por unidade de massa

Os resultados da susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) apresentados na Tabela 9 mostram que o aumento do teor de magnésio provocou uma redução na susceptibilidade magnética dos minerais reduzindo seu caráter ferrimagnéticos, em função do aumento da concentração do elemento magnésio, um elemento diamagnético (DEARING, 1994).

Tabela 9. Valores de susceptibilidade magnética por unidade de massa para os diferentes minerais sintetizados

Tratamentos	χ_{BF} inicial	χ_{BF} corrigida [(1)]
	10^{-8} m^3 kg^{-1}	
0	48025,04	48025,04
1,01	57513,80	57513,80
2,6	46783,86	46783,86
3,97	60986,12	60986,12
4,99	52838,66	52838,66
7,77	38416,63	38416,63
10,39	29789,45	29789,45
11,57	32898,44	34162,45
17,69	23281,70	24394,07
25,09	18279,96	23236,26
21,24	13706,23	20368,90

[(1)] Valores de χ_{BF} proporcional à quantidade de magnetita magnesiana calculada por difratometria de raios-X

A Tabela 9 mostra também que, após a correção dos valores de susceptibilidade magnética pelos percentuais do reflexo d_{311} da tabela 3, os valores obtidos ficam na faixa de minerais ferrimagnéticos (DEARING, 1994).

A Tabela 10 mostra os resultados da susceptibilidade magnética para os tratamentos em cada temperatura de aquecimento, estes valores corroboram com os dados apresentados na Tabela 8.

Tabela 10. Resultados da susceptibilidade magnética χ_{BF} (10^{-8} m^3 kg^{-1}) após aquecimento a temperatura de 250ºC, 550ºC e 800ºC

Tratamentos	Temperatura de aquecimento		
	250ºC	550ºC	800ºC
	(χ_{BF} = 10^{-8} m^3 kg^{-1})		
0	34402,08	11102,24	100,00
1,01	38281,71	31987,46	2227,27
2,6	31252,64	28793,93	1518,90
3,97	39931,74	1288,66	2505,05
4,99	47129,27	3520,46	3521,13
7,77	42641,05	23598,70	4862,48
10,39	33478,61	29420,97	7541,48
11,57	35128,64	8001,18	9586,32
17,69	27586,21	21204,72	11293,44
25,09	21519,74	16636,66	13409,26
21,24	21140,35	6972,54	19073,32

A Tabela 11 mostra os resultados de susceptibilidade magnética descontados os valores dos outros minerais sintetizados, considerando somente os percentuais dos minerais magnéticos, e estes se situam dentro da faixa dos minerais ferrimagnéticos (DEARING, 1994).

Tabela 11. Valores de susceptibilidade magnética por unidade de massa, (χ_{BF}), após aquecimento a temperaturas de 250, 550 e 800ºC, proporcional à quantidade de materiais magnéticos (magnetita, maghemita e magnesioferrita)

Tratamentos mol% Mg	Temperatura de aquecimento		
	250ºC	550ºC	800ºC
	(10^{-8} m^3 kg^{-1})		
0	34402,08	32971,63	100,00
1,01	38281,71	32848,61	13392,79
2,6	38127,99	34056,24	11964,97
3,97	39931,74	6652,093	13115,43
4,99	47129,27	11464,02	16405,94
7,77	43215,82	33363,61	15802,33
10,39	42194,84	37962,61	23310,58
11,57	36123,81	13459,44	17649,68
17,69	33150,95	27590,19	19714,02
21,24	22172,55	9685,111	20986,83
25,09	29667,07	24249,24	17331,02

Os resultados de frequência dependente mostrados na tabela 12 indicam que os minerais formados, predominantemente, são de domínios múltiplos, pois os resultados, a exceção do tratamento 0,0 mol% Mg nas temperaturas de 250ºC e 550ºC e do tratamento 3,97 mol% Mg na temperatura a 550ºC, que tem mistura de minerais antiferromagnéticos com minerais de domínios simples, como é o caso da hematita (COSTA e BIGHAM, 2009).

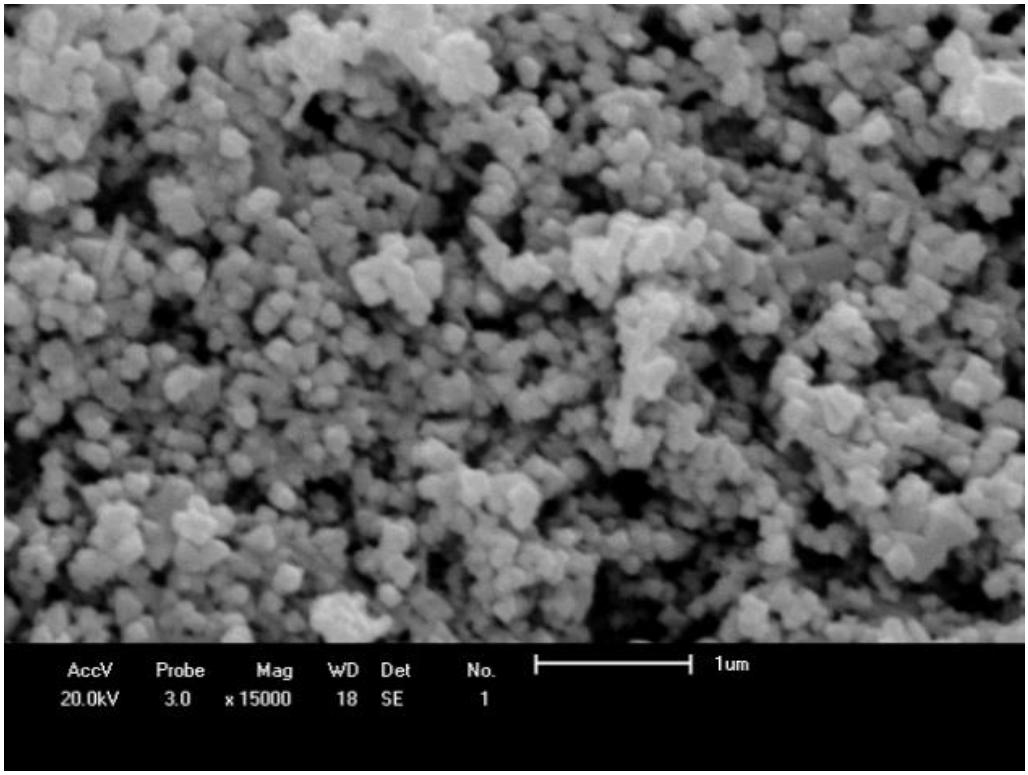
Tabela 12. Resultados da frequência dependente χ_{FD} (%), amostra inicial a 25ºC e após aquecimento a temperatura de 250ºC, 550ºC e 800ºC

Tratamentos	Temperatura de aquecimento			
	25ºC	250ºC	550ºC	800ºC
	(%)			
0,00	0,08	4,53	6,47	50,0
1,01	0,54	0,31	0,49	2,04
2,60	1,00	0,54	0,42	2,33
3,97	2,28	0,32	5,71	3,17
4,99	1,13	0,30	1,80	0,91
7,77	0,53	0,67	0,52	2,02
10,4	0,98	0,95	0,66	0,45
11,6	0,26	0,29	2,95	0,83
17,7	0,36	0,45	0,58	0,43
25,1	1,36	1,38	1,08	1,92
21,2	2,22	0,41	0,52	2,36

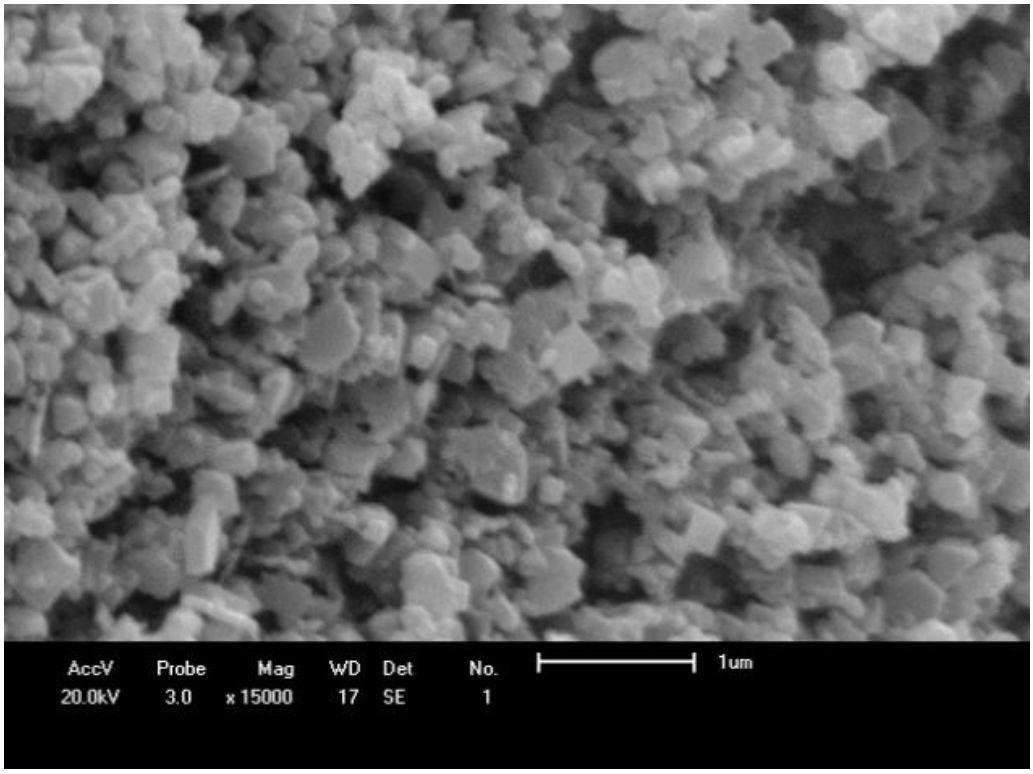
Estes resultados não corroboraram com os obtidos por Costa et al., 2007, que estudaram a síntese de magnetitas substituídas por zinco, onde os resultados de frequência dependente aumentam com o aumento da substituição de zinco por ferro.

2.4.5 Microscopia eletrônica de varredura

Foram selecionadas 5 imagens (figura 6), feitas no microscópio eletrônico de varredura, mostrando formatos e tamanhos das partículas dos minerais sintetizados.



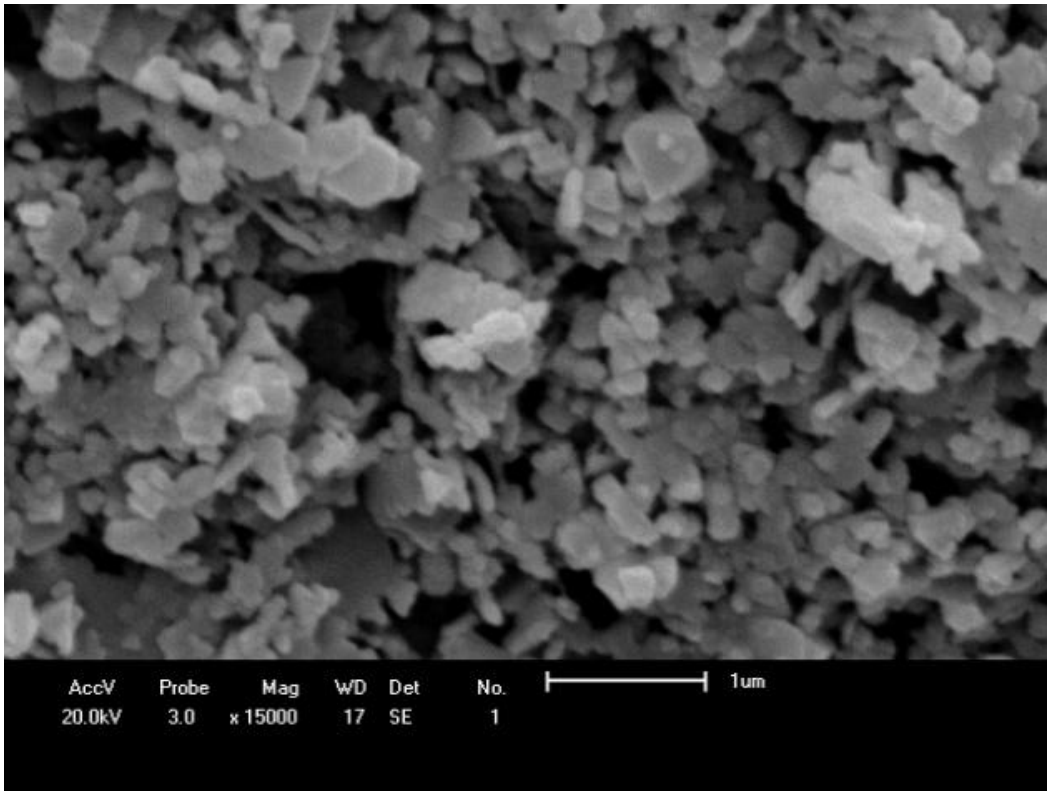
(a)



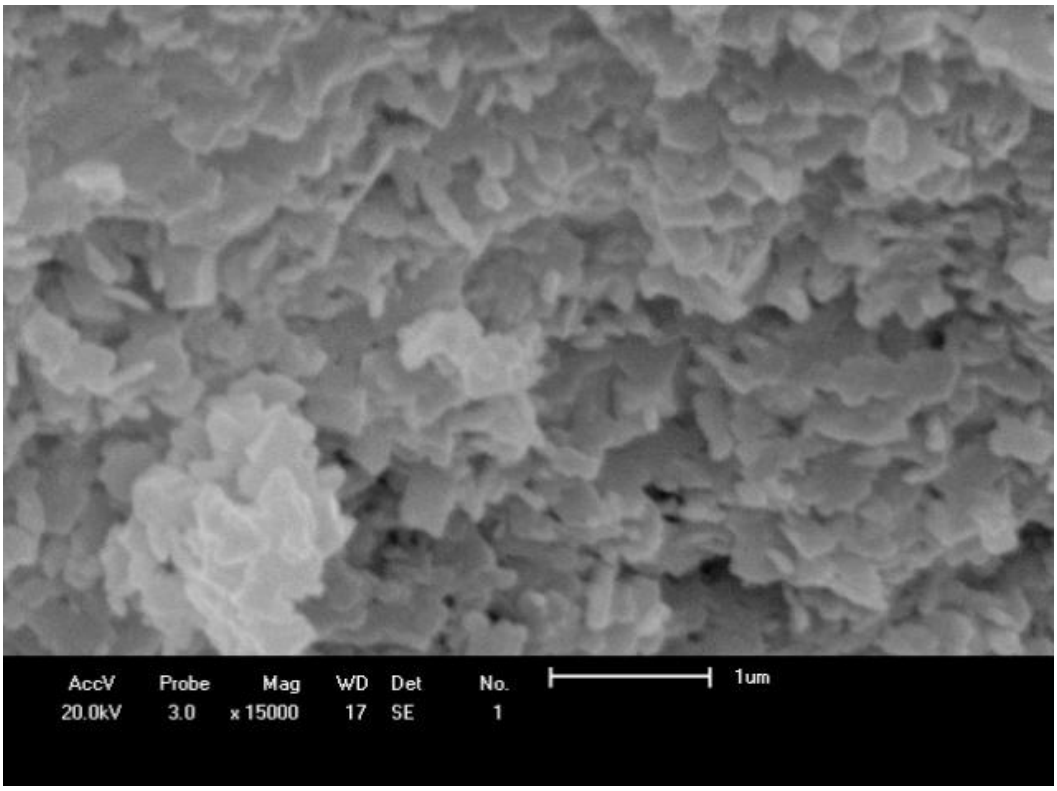
(b)

Figura 6. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os tratamentos: (a) 0,00; (b) 4,99; (c) 10,39; (d) 17,69; (e) 25,09 mol% Mg

Figura 6. Cont.

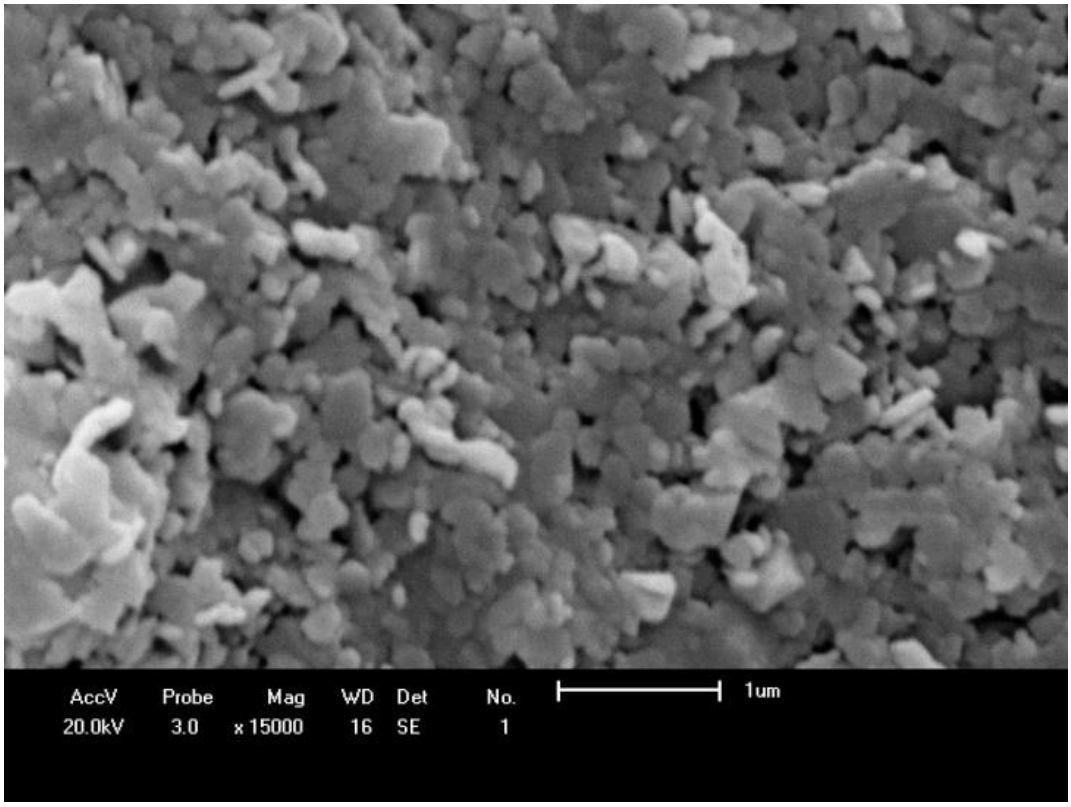


(c)



(d)

Figura 6. Cont.



(e)

Observa-se que o tratamento 0,00 mol% Mg apresenta formato arredondado das partículas e tamanho micrométrico.

O formato irregular apresentado nos tratamentos 4,99 10,39 17,69 25,09 mol% Mg é devido à desordem estrutural provocado pela entrada do magnésio na estrutura das magnetitas. À medida que os teores ficam maiores o estado de agregação das partículas aumenta conforme descrito por Grimes et al., (1968), Hankare et al., (2009) e Hoque et al., (2011); porém, este estado de agregação não altera o tamanho da cela unitária, conforme Alejos et al., (2001).

Outro fato a ser considerado é a presença da arcanita que pode estar recobrindo as magnetitas magnesianas.

2.5 CONCLUSÕES

1. Ocorreu a síntese da magnesioferrita a partir de magnetita substituída de ferro por magnésio, após aquecimento a 800ºC.
2. Outros minerais precipitaram durante a síntese proporcionalmente ao aumento da quantidade de magnésio e sulfato nos tratamentos.
3. A ordem de precipitação na síntese foi magnetita, magnetita magnesiana + arcanita, magnetita magnesiana + arcanita + muskoxita, magnestita magnesiana + arcanita + muskoxita + yavapaiita e magnetita magnesiana + arcanita + muskoxita.
4. O excesso de sulfato e potássio em solução primeiramente levou a formação da arcanita, que permaneceu em todos os tratamentos. Embora apresente a maior solubilidade em água entre os minerais sintetizados, sua permanência no sistema, mesmo depois de seguidas lavagens com água deionizada, é devido a sua estabilidade resultante da adição do sulfato de magnésio.
5. A muskoxita foi formada a partir do aumento dos teores de ferro e magnésio por ter maior solubilidade do que a magnetita magnesiana (competindo com a magnetita magnesiana pelo ferro e magnésio em solução).
6. Os tratamentos térmicos aplicados transformaram magnetita em maghemita e hematita. magnetita magnesiana foi convertida em maghemita magnesiana e magnesioferrita, coexistindo com hematita.
7. As imagens do MEV mostram que as partículas são menores do que 1,0 µm, e que o aparente estado de agregação corrobora com as imagens obtidas por outros autores, também devido à presença de arcanita pode estar recobrindo as partículas de magnetita magnesiana, pois estas imagens são do material que não sofreu aquecimento.

2.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEJOS, O.; FRANCISCO, C.; MUÑOZ, J. M.; HERNÁNDEZ-GÓMEZ, P.; TORRES, C.; HISATAKE, K.; MATSUBARA, I. Magnetic effects in magnesium ferrites. **IEEE Transactions on magnetics**, v. 37, n.4, 2001.

BATISTA, M. A.; COSTA, A. C. S.; SOUZA JUNIOR, I. G.; BIGHAM, J. M. Cristalochemical characterization of synthetic Zn-substituted maghemites (γ-$Fe_{2-x}Zn_xO_3$). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p.561-568, 2008.

BIGHAM J. M.; FITZPATRICK R. W.; SCHULZE D. G. Iron oxides. In: DIXON J. B.; SCHULZE D. G. **Soil mineralogy with environmental applications.** v. 7. Soil Science Society of America, Madison, p. 323–366, 2002.

BOHN, H. L.; MCNEAL, B. L.; O'CONNOR, G. A. **Soil Chemistry.** John Wiley & Sons, 2001, 320p.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemical Society**, v.60, p.309-319, 1938

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence, and uses**. WILEY-VCH Verlag GmbH e Co. KgaA, 2003, 664p.

COSTA. A. C. S.; BIGHAM, J. M. Óxidos de ferro. In: MELO, V. F.; ALLEONI, R. F. (eds.) **Quimica e mineralogia do solo, parte 1.** Viçosa, SBCS, p.505-572, 2009.

COSTA, A. C. S.; SOUZA JR, I. G.; BATISTA, M. A.; SILVA, K. L.; BELLINI, J. V.; PAESANO JR, A. Structural, magnetic and hyperfine characterization of zinc-substituted magnetites. **Hyperfine Interaction**, v.175, p.103-111, 2007.

CURI, N.; MOTTA, P. E. F.; FABRIS, J. D.; OLIVEIRA, L. C. A. Espectroscopia Mössbauer na caracterização de compostos ferrosos em solos e sua relação com retenção de fósforo. **Química Nova**, v.31, n.6, p.1467-1471, 2008.

DEARING, J. **Environmental magnetic susceptibility. Using the Bartington MS2 system.** Kenilworth: Chi Publ., 1994, 54p.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores** – Porto Alegre: EDIPUCRS, 60p. 2007.

DENG, T.; YU, X.; LI, D. Metastable phase equilibrium in the aqueous ternary system K_2SO_4 +$MgSO_4$ +H_2O at (288.15K and 308.15K). **Journal of Solution Chemistry**. v. 38, p. 27–34, 2009.

EMBRAPA. CNPS. **Manual de métodos de análise de solos**. Rio de Janeiro, (EMBRAPA – CNPS. Documentos, 1), 1987, 211p.

FABRIS, J. D.; VIANA, J. H. M.; SCHAEFER, C. E. G. R.; WYPYCH, F.; STUCKI, J. W. Métodos físicos de análises em mineralogia do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, R. F. (eds.) **Quimica e mineralogia do solo, parte 1.** Viçosa, SBCS, p. 611-695, 2009.

FORRAY, F. L.; DROUET, C.; NAVROTSKY, A. Thermochemistry of yavapaiite $KFe(SO_4)_2$: formation and decomposition. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 69, n. 8, p. 2133–2140, 2005

GASPAR, J. C.; WYLLIE, P. J. Magnetite in the carbonatites from the Jacupiranga Complex, Brazil. **American Mineralogist**, v. 68, p. 195-213, 1983.

GRIMES, N. W.; HILLEARD, R. J.; WATERS, J.; YERKESS, J. An X-ray diffraction study of disorder in $MgFe_2O_4$ and $Mg(Cr, Al)O_4$. **Journal Physics C: Solid State Physics**, v. 1, p. 663-672, 1968.

HANKARE, P. P.; VADER, V. T.; PATIL, N. M.; JADHAV, S. D.; SANKPAL, U. B.; KADAM, M. R.; CHOUGULE, B. K.; GAJBHIYE, N. S. Synthesis, characterization and studies on magnetic and electrical properties of Mg ferrite with Cr substitution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, p.233–238, 2009.

HOQUE, S. M.; HAKIM, M. A.; MAMUN, A.; AKHTER, S.; HASAN M. T.; PAUL, D. P.; CHATTOPADHAYAY, K. Study of the bulk magnetic and electrical properties of $MgFe_2O_4$ synthesized by chemical method. **Materials Sciences and Applications**, v. 2, p. 1564-1571, 2011.

JAMBOR, J. L., Muskoxite, a new hydrous magnesium-ferric iron oxide from the muskox intrusion, northwest territories. Canada. **The American Mineralogist**, v. 54, p. 684-696, 1969.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials.** New York: Wiley, 966p. 1954.

MARION, G. M; FARREN, R. E. Mineral solubilities in the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO_4-H_2O system: A re-evaluation of the sulfate chemistry in the Spencer-Moller-Weare model. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, n. 9, p. 1305–1318, 1999.

MITCHELL, R. H. Manganoan magnesian ilmenite and titanian clinohumite from the Jacupiranga carbonatite, São Paulo. Brazil. **American Mineralogist**, v. 63, p. 544-547, 1978.

PRADHAN, S.K.; BID, S.; GATESHKI, M.; PETKOV, V. Microstructure characterization and cation distribution of nanocrystalline magnesium ferrite prepared by ball milling. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, p.224–230, 2005.

SAMBATTI, J. A.; COSTA, A. C. S.; MUNIZ, A. .S.; SENGIK, E.; SOUZA JUNIOR, I. G.; BIGHAM, J. M. Relação entre a substituição isomórifca de Fe por Al e as características químicas e mineralógicas de hematitas sintéticas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p.561-568, 2008.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory - Preparation and characterization.** Weinheim: Verlagsgesellschaft, 2000, 188p.

SILVA, F. D.; COUCEIRO. P. R. C.; FABRIS, J. D.; GOULART, A. T.; KER, J. C. Magnesioferrita 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**, v. 29, p.763-775, 2005a.

SILVA, F. D.;COUREIRO. P. R. C.; FABRIS, J. D.; GOULART, A. T.; KER, J. C. Óxidos de ferro magnéticos de um tufito da região do Alto Paranaíba, MG. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 5-9, 2005b.

SPOSITO, G. **The chemistry of soil.** Oxford University Press, 2008, 329p.

WECHSLER, B. A.; PREWITT, C. T. Crystal structure of ilmenite ($FeTiO_3$) at high temperature and at high pressure. **American Mineralogist**, v. 69, p.176-185, 1984.

WOLLMANN, G.; VOIGT. W. Solid–liquid phase equilibria in the system K_2SO_4–$MgSO_4$–H_2O at 318K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 291, p. 151–153, 2010.

3 CAPÍTULO 2

Dissolução seletiva de arcanita em amostras multiminerálicas sintetizadas na produção de magnetitas magnesianas

Dissolução seletiva de arcanita em amostras multiminerálicas sintetizadas na produção de magnetitas magnesianas

3.1 RESUMO

A síntese de magnetita com diferentes graus de substituição isomórfica de Fe por Mg produz subprodutos indesejáveis que devem ser removidos para se ter minerais com elevado grau de pureza. Este trabalho teve por objetivo submeter os materiais produzidos na síntese de magnetitas magnesianas à solução Mehlich-1 para dissolução seletiva dos subprodutos indesejáveis. A síntese de magnetitas magnesianas foi feita pelo processo de coprecipitação e a dissolução dos subprodutos indesejáveis foi feita utilizando extrator Mehlich-1. Após, foi feita a análise química total, difração de raios-x, susceptibilidade magnética, espectroscopia Raman, espectroscopia Mössbauer e microscopia eletrônica de varredura, para caracterização dos minerais e das soluções. Os resultados obtidos mostram que nem todo magnésio adicionado estava na estrutura cristalina das magnetitas, e que parte foi removida pelo extrator. Os minerais yavapaiita e muskoxita não foram dissolvidos ao contrário do que ocorreu com a arcanita. A presença do ferro na forma reduzida [Fe(II)], indica que magnetita magnesiana e não magnesioferrita foi sintetizada, e que esta apresenta somente ferro na forma oxidada [Fe(III)]. A solução Mehlich-1 pode ser utilizada em uma das etapas da lavagem para remover os sais precipitados indesejáveis, facilitando e reduzindo o tempo de preparação do material.

Palavras-chave: Magnesioferrita. Mineralogia. Difração de raios-x. Mehlich-1.

Arcanite selective dissolution in multimineralic samples synthesized in the production of magnesium magnetite

3.2 ABSTRACT

The synthesis of magnetite with varying degrees of isomorphic substitution of Fe by Mg, produce undesirable subproducts which must be removed to produce minerals with high purity. This study aimed to submit the materials produced in the synthesis of magnesium magnetite to the Mehlich-1 solution to selective dissolution of the undesirable products. The synthesis were done through the coprecipitation process and the removal of undesirable solids using the Mehlich-1 extractor. After, it was made total chemical analysis, x-ray diffraction, magnetic susceptibility, Raman spectroscopy, Mössbauer spectroscopy and scanning electron microscopy characterization of the minerals. The results show that not all magnesium was added to the crystalline structure of magnetite, and that part was removed by the extractor. Yavapaiita minerals were dissolved but not muskoxita unlike what happened with the arcanita. The presence of iron in the reduced form [Fe (II)] indicates that magnesium magnetite and not magnesioferrite were synthesized because iron was present in the oxidized form [Fe (III)]. The Mehlich-1 solution might be used in one of the steps to remove undesirable precipitated salts facilitating and reducing the time of preparation of the material.

Keywords: magnesioferrite, mineralogy, X-ray diffraction, Mehlich-1.

3.3 INTRODUÇÃO

Estudos utilizando minerais, em particular os óxidos de ferro, presentes no solo são difíceis pela complexidade, mesmo utilizando-se de técnicas de dissolução seletiva, por causa do grande número de variáveis que influenciam na sua formação e deposição. Assim, o uso de material sintético tem grande vantagem pela facilidade no controle das condições que influenciam na sua formação. (COSTA e BIGHAM, 2009).

A síntese de magnetita em condições de laboratório é efetuada de diversas formas, sendo que a mais simples envolve a oxidação e hidrólise de uma solução de sulfato ferroso ($FeSO_4$) em meio alcalino (pH > 7,0) que é obtido adicionando-se hidróxido de potássio. A reação tem como produto a formação de magnetita (Fe_3O_4) e eventualmente sulfato de potássio (K_2SO_4).

O magnésio pode ser utilizado como substituinte do ferro na estrutura da magnetita que, se aquecidas a temperaturas que podem variar de 500ºC a 1400ºC, forma um mineral conhecido como magnesioferrita.

Existem várias metodologias para sintetizar a magnesioferrita, sendo que um dos mais utilizados envolve a moagem de óxido de magnésio com hematita, denominado mecanosíntese (SEPELAK et al., 2007; SEPELAK et al., 2003; SEPELAK et al., 2001; SEPELAK et al., 2006; SEPELAK e BECKER, 2000; PRADHAN et al., 2011; PRADHAN et al., 2005; PAVLOVIC et al., 2009; e BERGMANN et al., 2006).

Outras metodologias são utilizadas para sintetizar magnesioferrita, o método sol-gel (CANDEIA et al., 2006), hidrólise de microemulsão (HOLEC et al., 2009), combustão a temperatura de 1260ºC (KULKARNI e JOSHI, 1986, WANG et al., 2002 e NAKAGOMI et al., 2009), método hidrotérmico (VERMA et al., 2004), e o método de coprecipitação (CHEN et al., 1999; HANKARE et al, 2009a,b; HOQUE et al., 2011).

A síntese de magnetita com diferentes graus de substituição isomórfica de ferro por magnésio produz outros materiais indesejáveis que devem ser removidos para se ter a magnetita-magnesiana sintética com elevada pureza. Para isso, utiliza-se de técnicas de dissolução seletiva para eliminar outros minerais precipitados durante a síntese.

Processos de dissolução seletiva partem do princípio de que a fase sólida é decomposta em elementos que ficam dispersos em solução (van OORSCHOT, 2001).

Até meados da década de 60, os óxidos de Fe nos solos eram considerados minerais de baixo grau de cristalinidade, e deveriam ser removidos dos estudos mineralógicos. Assim, técnicas de dissolução seletiva baseados na redução do Fe(III) para Fe(II) solúvel foram desenvolvidos, conforme mostrado na Tabela 13 (COSTA e BIGHAM, 2009).

Tabela 13. Métodos de dissolução seletiva para as diferentes formas de óxidos de Fe da fração argila de solos

Solução extratora	Óxidos cristalinos	Formas de Ferro extraídas	
		Material amorfo	Material complexado
DCB	Sim	Sim	Sim
HCl	Sim	Sim	Sim
OAA, pH 3,0		Sim	Sim
EDTA, pH 9-10			Sim
Acetil Acetona			Sim
Tetraborato, pH 8-9			Sim

DCB = Ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; OAA = Oxalato ácido de amônio; EDTA = Ethylenediamine tretraacetic acid (ácido etilenodiamino tetra-acético)
Fonte: Modificado de Oades (1989), apud Costa e Bigham (2009).

Costa et al. (1999) desenvolveram método de dissolução seletiva utilizando solução de H_2SO_4 1,8 $Mol.L^{-1}$ a quente (~75ºC) por uma hora para dissolver, preferencialmente, a maghemita sobre hematita e a goethita.

A dissolução seletiva de material magnético com solução de oxalato ácido de amônio foi utilizada por van Oorschot (2001), para estudar marcadores paleoclimáticos em solos e sedimentos, na região sul da Moravia, República Checa.

Outra forma de dissolução é a utilização de solução extratora Mehlich-1 ou duplo ácido, ou Carolina do Norte, de elementos (fósforo, potássio, sódio e micronutrientes) do solo. Esta se baseia no princípio da dissolução de minerais ou o deslocamento dos elementos retidos na superfície sólida do solo para solução pela ação do pH que pode variar de 2 a 3 (RAIJ, 1978).

Os minerais sintetizados podem ser caracterizados utilizando-se de um conjunto de técnicas químicas (dissolução total e seletiva), mineralógicas (microscopia eletrônica de varredura) (FABRIS et al., 2009), difração de raios-x, susceptibilidade magnética por unidade de massa (COSTA e BIGHAM, 2009), todas estas mencionadas no capítulo anterior.

Outras técnicas a citar podem também ser utilizadas para caracterização dos materiais, como a espectroscopia Mössbauer (COSTA e BIGHAM, 2009) e espectroscopia Raman (SANTANA et al., 2006, SALA, 2008).

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo que um dos principais objetivos é a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas, sendo que os espectros fornecem as transições, ou seja, a diferença de energia entre os níveis, e a partir destas medidas determinam-se as posições relativas dos níveis energéticos (SALA, 2008).

No caso de moléculas, a região espectral onde estas transições são observadas depende do tipo de níveis envolvidos: eletrônico, vibracionais e rotacionais. Uma maneira indireta de observar os espectros vibracionais, transferindo para a região do visível as informações que seriam obtidas no infravermelho, é através do espalhamento Raman, ou seja, o espalhamento inelástico de radiação eletromagnética monocromática que interage com as moléculas. As frequências vibracionais são determinadas pelas diferenças entre as frequências das radiações espalhadas e a da radiação incidente. (SALA, 2008).

A espectroscopia Raman apresenta a vantagem de ser uma técnica de fácil execução em tempos relativamente curtos. Requer pouca preparação de amostras, pode ser feita em soluções aquosas, visto que a água tem pouca interferência e permite a identificação e quantificação de espécies uma vez que os conjuntos dos modos vibracionais das amostras estão relacionados unicamente com a sua identidade química (SANTANA et al., 2006).

Esta técnica foi utilizada por Busca et al. (1995), Wang et al. (2002), Nakagomi et al. (2009), para caracterização de magnesioferrita.

A espectroscopia Mössbauer é mais amplamente utilizada na caracterização de óxidos de ferro, em particular, associada à difração de raios-X, em função de que os espectros Mössbauer de um mineral é único, resultado de um fenômeno nuclear que envolve a absorção ressonante de raios-γ pelo ^{57}Fe, que é um isótopo natural do ^{55}Fe. Neste caso, a técnica é

específica para o elemento Fe detectando concentrações muito baixas (COSTA e BIGHAM, 2009).

Para montagem de um experimento Mössbauer, o procedimento mais comum é expor uma fina amostra sólida contendo núcleos potencialmente absorvedores em seu estado fundamental à emissão da radiação γ emitida por outra amostra contendo os mesmos núcleos inicialmente em seus estados excitados, conforme mostrado na Figura 7 (GUTLICH et al., 2011).

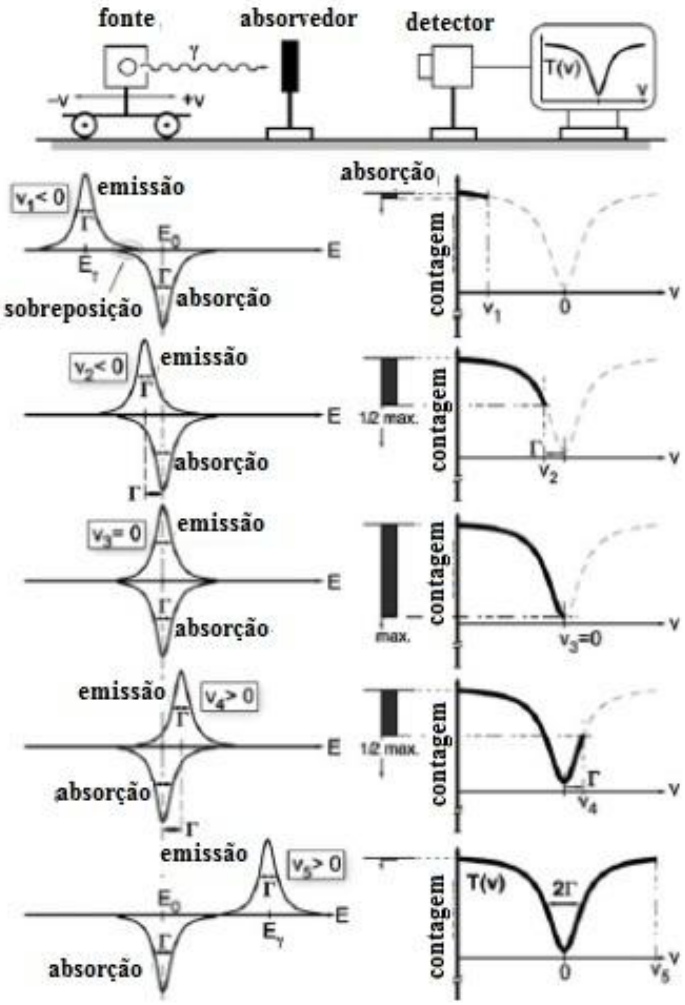


Figura 7. Ilustração esquemática de um experimento Mössbauer em cinco etapas (GUTLICH et al., 2011)

Programas computacionais específicos são utilizados para obter três parâmetros característicos de um espectro Mössbauer: deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e campo magnético hiperfino. O deslocamento isomérico é utilizado para identificar o estado de oxidação do ferro [Fe(II)] ou [Fe(III)]. O desdobramento quadrupolar é utilizado para intensificar os sítios (tetraedrais e octaedrais) onde os átomos de Fe ocorrem, e o campo magnético hiperfino fornece informações sobre a valência e propriedades magnéticas do ferro no mineral analisado (COSTA e BIGHAM, 2009).

Diversos autores (GIBSON e HIGHTOWER, 1976; OH et al., 1998; SEPELAK et al., 2003; SILVA et al., 2005a,b; NAKAGOMI et al., 2009;) utilizaram a técnica de espectroscopia Mössbauer, associada a técnica de difração de raios-x e, ou a espectroscopia Raman, demonstrando a importância do uso de técnicas combinadas para caracterização de minerais.

O método de coprecipitação preconizado por Schwertmann e Cornell (2000), que utilizou alumínio como substituinte do ferro na estrutura cristalina do mineral, pode ser utilizado para produção de magnetita magnesiana, e técnicas de dissolução podem ser utilizadas para remover outros minerais produzidos na síntese.

Este trabalho teve por objetivo submeter o material sintetizado para produção de magnetitas magnesianas à solução de Mehlich-1 para dissolução de produtos indesejáveis da síntese.

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1 Síntese dos materiais e uso da solução Mehlich-1

A síntese de magnetitas seguiu método descrito por Schwertmann e Cornell (2000), conforme descrito no item 1.2.1 do capítulo 1.

A solução extratora de Mehlich-1 é constituída por uma mistura de HCl 0,05M + H_2SO_4 0,0125M. Uma massa aproximada de 5 g dos diferentes materiais sintetizados foi adicionada em 50mL de solução Mehlich-1, agitado por 10 minutos e centrifugado por 5 minutos a 1500 RPM, a solução sobrenadante foi descartada. A massa resultante foi lavada e centrifugada com água deionizada por três vezes, congelada e liofizada, para realização das outras análises (EMBRAPA, 1987).

3.4.2 Análise química dos materiais

A análise química seguiu metodologia descrita pela EMBRAPA (1987), descrita no item 1.2.3 do capítulo 1.

3.4.3 Difração de raios-X

O material sintetizado na forma de pó foi analisado em um difratômetro de raios-X, em equipamento Shimadzu XRD 6000, pertencente ao COMCAP – Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa. Foi utilizado radiação Co Kα em passo de varredura (0,02 º2θ, 2s) com aproximadamente 3% de Si, conforme descrito no item 1.2.4 do capítulo 1.

3.4.4 Área superficial específica externa

Foram efetuadas determinações dos valores de área superficial específica (ASE) pelo método descrito por Brunnauer et al. (1938), descrito no item 1.2.5 do capítulo 1.

3.4.5 Susceptibilidade magnética (χ_{BF}) dos materiais por unidade de massa

A determinação da susceptibilidade magnética por unidade de massa foi realizada conforme descrita no item 1.2.6 do capítulo 1 (DEARING, 1994).

3.4.6 Espectroscopia Mössbauer

A caracterização dos materiais sintetizados através da espectroscopia Mössbauer foi realizada utilizando um espectrômetro convencional, operando na geometria de transmissão, com a fonte radioativa movimentada por um transdutor de velocidade em função triangular do tempo. A fonte radioativa (Raios Gama) empregada na análise é de ^{57}Co em uma matriz de Rh com uma atividade inicial de 50 mCi. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente. A análise dos dados foi feita utilizando uma rotina de mínimos quadrados não lineares, com um bom ajuste numérico. O deslocamento isomérico, a interação quadrupolar e a interação magnética são designados por IS, QS e B_{hf}, respectivamente.

3.4.7 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para analisar o material sintetizado, utilizando um espectrômetro Raman systems R-2001 Spectra – Ocean Optics, com leituras de 200 a 3400 ondas cm^{-1}.

3.4.8 Microscopia eletrônica de varredura

A análise das partículas foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura modelo SSX-550 Shimadzu, operando a 15 - 25 kV, pertencente ao COMCAP – Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa, conforme descrito no item 1.2.7 do capítulo 1.

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1 Análise química total

Os resultados da análise química total após dissolução utilizando a solução Mehlich-1 são apresentados na tabela 14. Observa-se que parte do magnésio que foi adicionado inicialmente reduziu proporcionalmente. Isto porque o magnésio provavelmente, não estava ligado fortemente na estrutura cristalina da magnetita, sendo assim dissolvido.

Tabela 14. Resultados da análise química total mostrando o grau de substituição isomórfica (SI) calculada antes do tratamento com Mehlich-1 e a realizada de ferro (Fe) pelo magnésio (Mg) nos minerais sintetizados, após tratamento com Mehlich-1

SI(esperada) mol % Mg	SI(antes) mol % Mg	Fe	Mg	SI(obtido) mol %Mg
		g $100g^{-1}$		
0,00	0,00	65,71	0,000	0,000
1,25	1,01	67,30	0,229	0,775
2,50	2,60	67,13	0,679	2,270
3,75	3,97	69,02	0,785	2,545
5,00	4,99	67,80	1,107	3,613
7,50	7,77	64,36	2,021	6,727
10,0	10,39	62,67	1,897	6,498
15,0	11,57	62,14	3,048	10,12
20,0	17,69	57,27	3,972	13,74
30,0	25,09	47,66	6,911	24,98
33,0	21,24	49,69	5,878	21,36

Os resultados apresentados na tabela 14 mostram que parte do magnésio foi dissolvida ou ainda não fazia parte da estrutura cristalina das magnetitas, portanto não formou magnetita magnesiana. Estes resultados se aproximam com os resultados apresentados no capítulo 1 na primeira coluna da tabela (antes), onde pequenas diferenças podem estar relacionadas à diferença de densidade dos minerais dissolvidos, a exemplo da arcanita que tem uma densidade de 2,66 g cm^{-3} (PDF-05-0613) menor do que a densidade de magnetita 5,20 g cm^{-3} (PDF 88-0315).

Estes dados confirmam que alterações na metodologia preconizada por Schwertmann e Cornell (2000) para a síntese de magnetitas puras podem ser utilizadas, com alterações, para a síntese de magnetitas substituídas. Dados da análise química confirmam que nem todo mineral formado foi a magnetita magnesiana e que nem todo o magnésio determinado constitui parte de sua composição química, conforme observado no capítulo 1.

3.5.2 Difração de Raios-X

Os resultados da difração de raios-X apresentados na figura 8 mostram que a uso do extrator Mehlich-1 não foi suficiente para dissolver a muskoxita e yavapaiita, porém a arcanita foi totalmente eliminada.

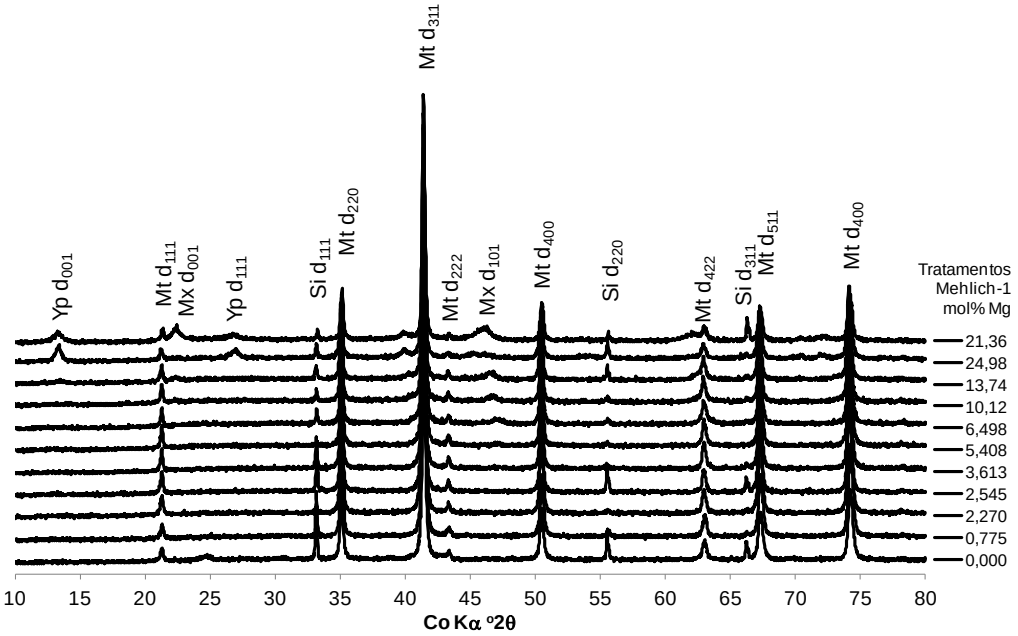


Figura 8. Difratogramas de raios-X para os materiais sintetizados de magnetitas substituídas de ferro por magnésio; Mt – magnetita; Mf – magnesioferrita; Si – silício; Mx – muscoxita; Yp – yavapaiita

Os difratogramas confirmam que nem todo magnésio está presente na estrutura cristalina das magnetitas, pois após o tratamento com a solução Mehlich-1 ainda constata-se a presença dos minerais muskoxita e yavapaiita, como constatado no capítulo anterior.

A presença da magnetita magnesiana é confirmada com os difratogramas mostrados na figura 9, onde se observa o deslocamento para esquerda do reflexo d_{220}. Esse valor aproxima-se dos valores de cela unitária neste mineral (a_0=8,406 Å), que é maior do que a cela unitária da magnetita (a_0= 8,396 Å) (PDF 19-0629), apesar do raio iônico do magnésio (Mg(II) = 0,072 nm) ser menor do que o raio iônico do Fe(II) = 0,078 nm e maior do que o do Fe(III)= 0,065 nm. Isto confirma que o magnésio está substituindo o ferro na forma reduzida; porém, parcialmente na forma oxidada.

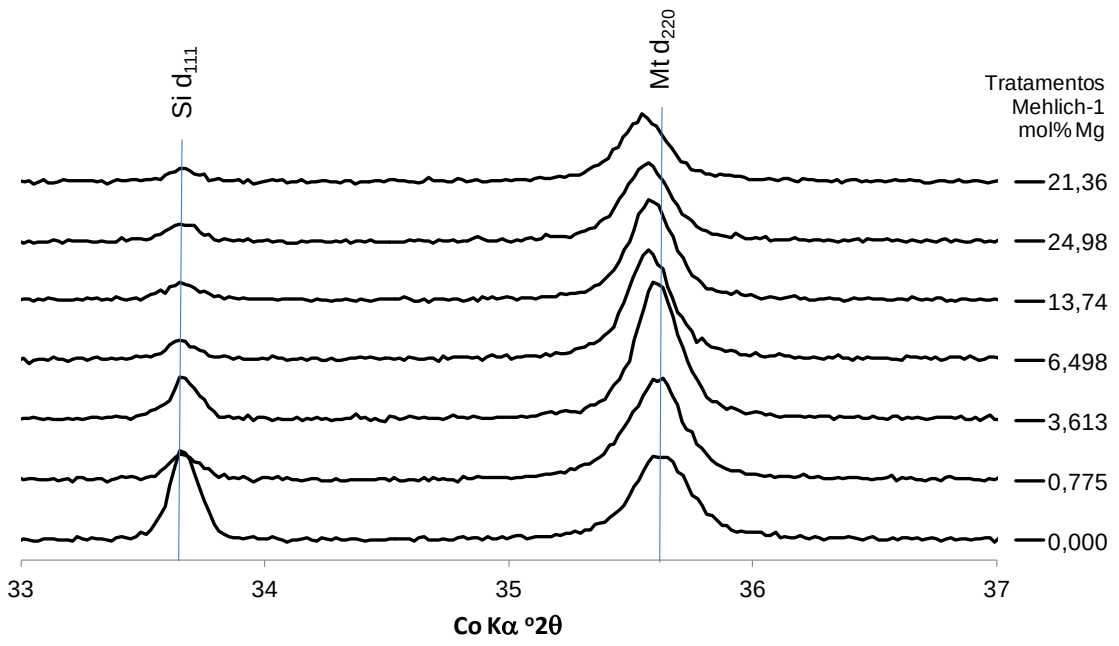


Figura 9. – Difratogramas de raios-X para os materiais sintetizados de magnetitas substituídas de ferro por magnésio, mostrando detalhes dos reflexos d_{220} da magnetita/magnesioferrita, d_{111} do silício

Esta constatação é a mesma do capítulo anterior, ou seja, o uso da solução Mehlich-1, alterou pouco os parâmetros de tamanho da cela unitária, diâmetro médio do cristalito e a área superficial externa.

A tabela 15 apresenta os resultados de tamanho de cela unitária, área superficial específica e diâmetro médio do cristalito, que indica um aumento do tamanho da cela unitária e, consequentemente, do diâmetro médio do cristalito, porém sem uma correlação com a área superficial específica externa.

Observa-se que o magnésio pode estar substituindo, em maior proporção, o ferro na forma reduzida do que na forma oxidada, mesma constatação do capítulo anterior.

Tabela 15. Resultados dos reflexos mais intensos da magnetita sintetizadas, representados pelos valores e $^{o}2\theta$ Co Kα, corrigidos pelos 3 reflexos mais intensos do silício, com o seu respectivo tamanho de cela unitária, área superficial específica e diâmetro médio do cristalito

Tratamento mol% Mg	Tamanho da cela unitária a_0 (médio)	Área superficial específica	Diâmetro médio do cristalito
	Å	$m^2 g^{-1}$	nm
0,000	8,392	22,75	32,68
0,775	8,397	12,13	35,95
2,270	8,399	16,63	35,92
2,545	8,403	9,583	45,16
3,613	8,398	11,41	44,31
6,727	8,398	12,31	37,90
6,498	8,401	13,08	41,93
10,12	8,402	16,88	43,79
13,74	8,401	18,42	59,08
24,98	8,404	19,73	41,56
21,36	8,406	33,06	40,30

3.5.3 Susceptibilidade magnética (χ_{BF}) dos materiais por unidade de massa

Os resultados da susceptibilidade magnética são apresentados na figura 10 e mostram que o aumento do teor de magnésio provocou uma redução na susceptibilidade magnética dos minerais passando reduzindo o caráter ferrimagnético em função de que o elemento magnésio é um elemento paramagnético. A formação da magnetita magnesiana mantém relativa estabilidade nos valores de susceptibilidade magnética, em função de que este mineral possui elevado caráter magnético e resistência desta característica a elevadas temperaturas.

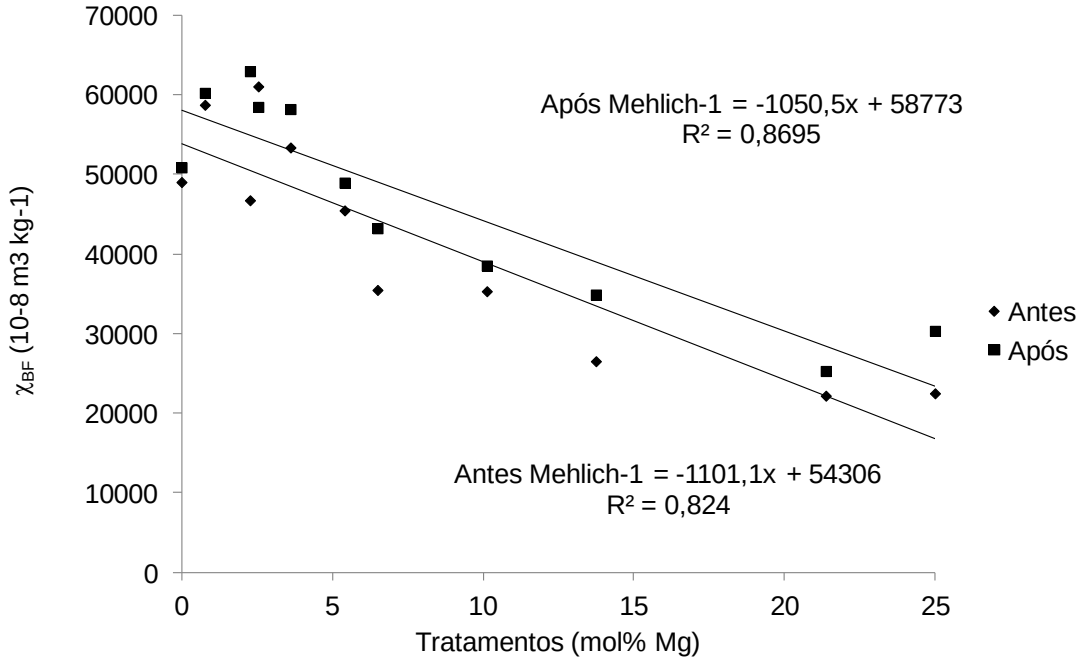


Figura 10. Susceptibilidade magnética – χ_{BF} (10^{-8} m^3 kg^{-1}) antes e após tratamento com solução Mehlich-1.

A figura 10 mostra que a utilização da solução Mehlich-1 dissolveu a arcanita, aumentando a susceptibilidade magnética, mantendo-se a proporção com os resultados apresentados no capítulo 1, porém reduzindo os valores com o aumento da quantidade de magnésio presente. Estes dados corroboram com os observados por Costa et al. (2007), que trabalharam com magnetitas substituídas por zinco, e Batista et al. (2008) e Batista et al. (2010), que trabalharam com maghemitas substituídas por zinco e alumínio, respectivamente, pois ambas mantiveram o caráter ferrimagnético (χ_{BF} = 28.600 – 71.600 10^{-8} m^3 kg^{-1}), segundo Dearing (1994).

3.5.4 Espectroscopia Mössbauer

O melhor ajuste para os espectros Mössbauer foi obtido utilizando dois sextetos e um dubleto, conforme mostrado na figura 11. A incorporação do magnésio na estrutura das magnetitas não alterou significativamente os parâmetros hiperfinos para os sítios A (tetraedral) e B (octaedral), nas faixas de concentrações de magnésio avaliadas. Os componentes paramagnéticos (dubletos) mostraram aumento, com aumento de X, embora a taxa da área subespectral entre o sexteto B e o um dos sextetos A é menor do que 2, para todas as concentrações de magnésio, conforme mostrado no tabela 16.

Estes resultados se aproximam com os obtidos por Sepelak e Becker (2000), e Sepelak et al. (2006) que estudaram espectroscopia Mössbauer para espinélios de ferrita sintetizados pelo método de mecanossíntese, que utiliza elevada energia e utiliza na síntese óxido de magnésio e hematita.

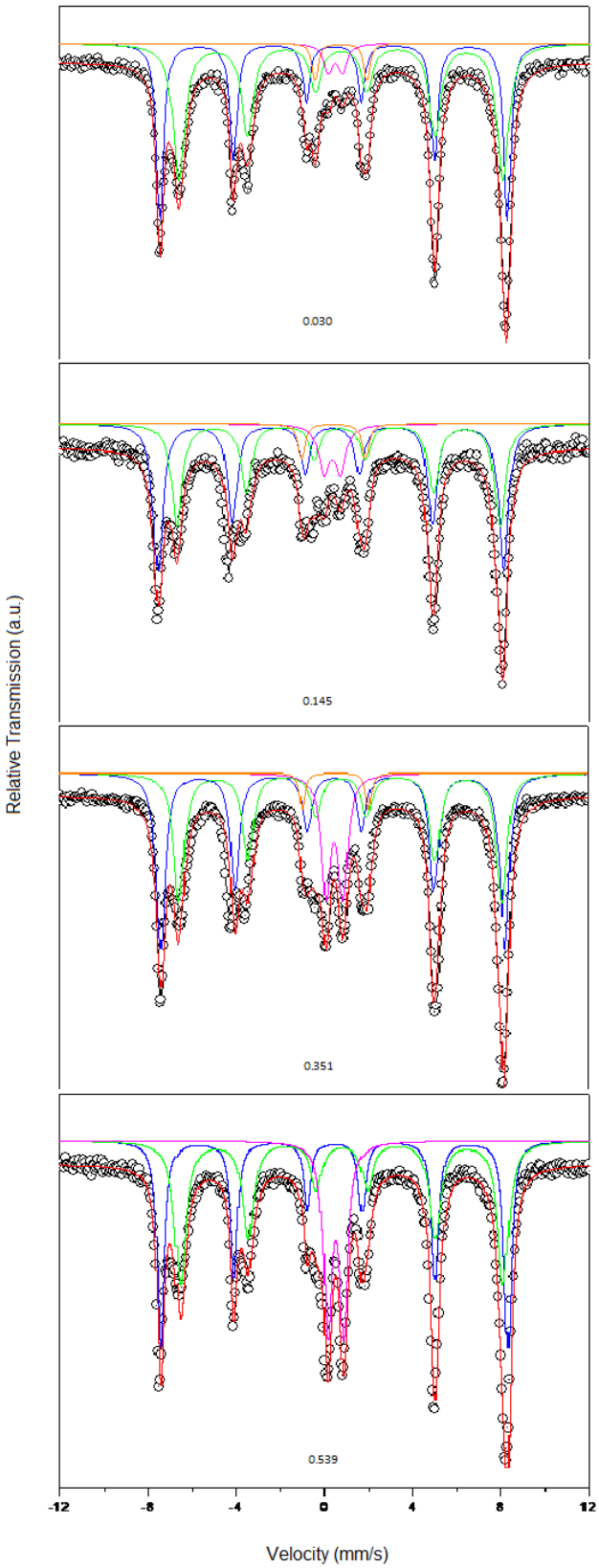


Figura 11. Espectros Mössbauer para os tratamentos 0,78 (0,030), 6,73 (0,145), 10,12 (0,351) e 13,74 (0,539) mol% Mg

O magnésio entra preferencialmente no sitio B e converte gradativamente o espinélio em um sistema paramagnético, e os resultados corroboram com os obtidos por Silva et al. (2005a,b).

Tabela 16. Parâmetros hiperfinos para magnetita magnesiana ($Mg_xFe_{3-x}O_4$)

Tratamento mol% Mg	Valores (x)		B_{hf} (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	Area (%)
		Sítio A	48,8	0,30	-0,02	0,39	42,1
0,78	0,03	Sítio B	45,4	0,63	-0,01	0,61	52,3
		Dubleto	-	0,09	1,11	0,50	5,6
		Sítio A	48,5	0,32	-0,06	0,50	52,7
6,73	0,145	Sítio B	45,4	0,65	-0,07	0,55	40,2
		Dubleto		0,37	0,72	0,30	7,1
		Sítio A	48,4	0,32	-0,09	0,50	46,0
10,12	0,351	Sítio B	45,4	0,66	-0,05	0,55	37,7
		Dubleto	-	0,37	0,78	0,55	16,3
		Sítio A	48,8	0,30	-0,01	0,38	38,5
13,74	0,539	Sítio B	45,4	0,63	-0,00	0,60	41,5
		Dubleto	-	0,36	0,73	0,44	20,0

B_{hf} = interação magnética; IS = deslocamento isomérico; QS = interação quadrupolar; Γ= largura da linha a meia altura.

Os valores de deslocamento isomérico (Isomer shift – IS) mantêm os valores semelhantes aos da magnetita, obtidos por Costa et al. (2007), para os sítios A e B, 0,28 e 0,65, respectivamente, enquanto que os obtidos neste trabalho têm os valores 0,30-0,32 e 0,63-0,66 para os sítios A e B, respectivamente.

Mesmo com a entrada do magnésio na estrutura das magnetitas, mostrada pelo aumento da área dos dubletos que está relacionada à fração não magnética, esta ainda mantêm parcialmente o ferro na forma reduzida [Fe(II)], que está relacionada ao sítio B (octaedral) (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

3.5.5 Espectroscopia Raman

Foram selecionados 5 espectros Raman que são apresentados na figura 12. Nestas estão destacadas 2 linhas, sendo que a linha 667 número de ondas/min^{-1} é atribuída ao mineral magnetita e a linha 646, é atribuída ao mineral magnesioferrita, conforme descritos por Wang et al. (2002) e Nakagomi et al. (2009) para magnesioferrita e Legodi e Waal (2007) e Oh et al. (1998) para magnetita.

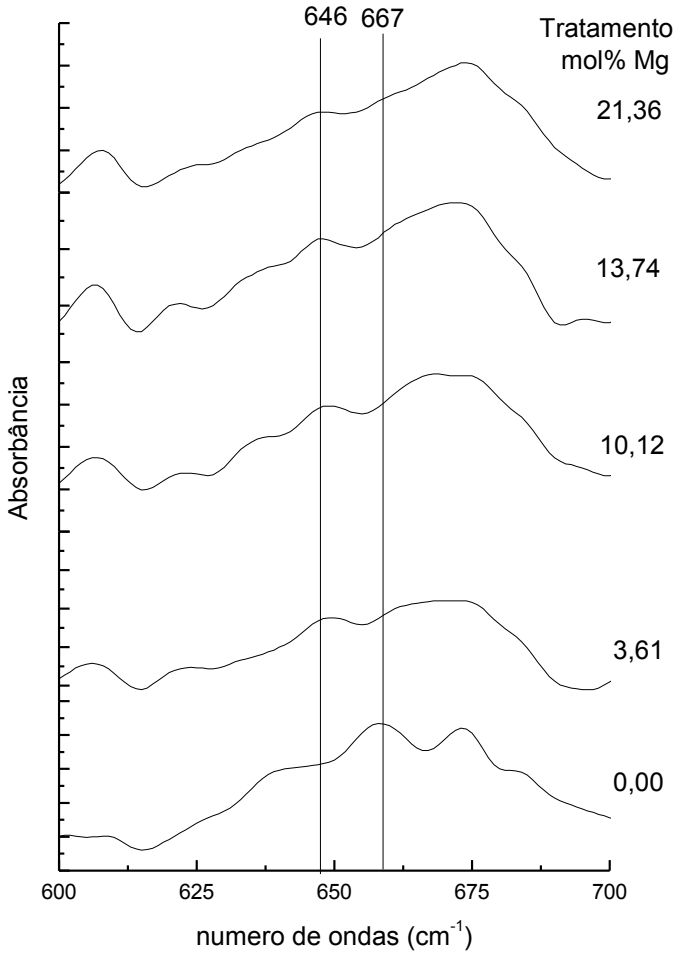


Figura 12. Espectros Raman em número de ondas cm^{-1}, para os tratamentos 0,0 3,61 10,12 13,74 e 21,36 mol% Mg.

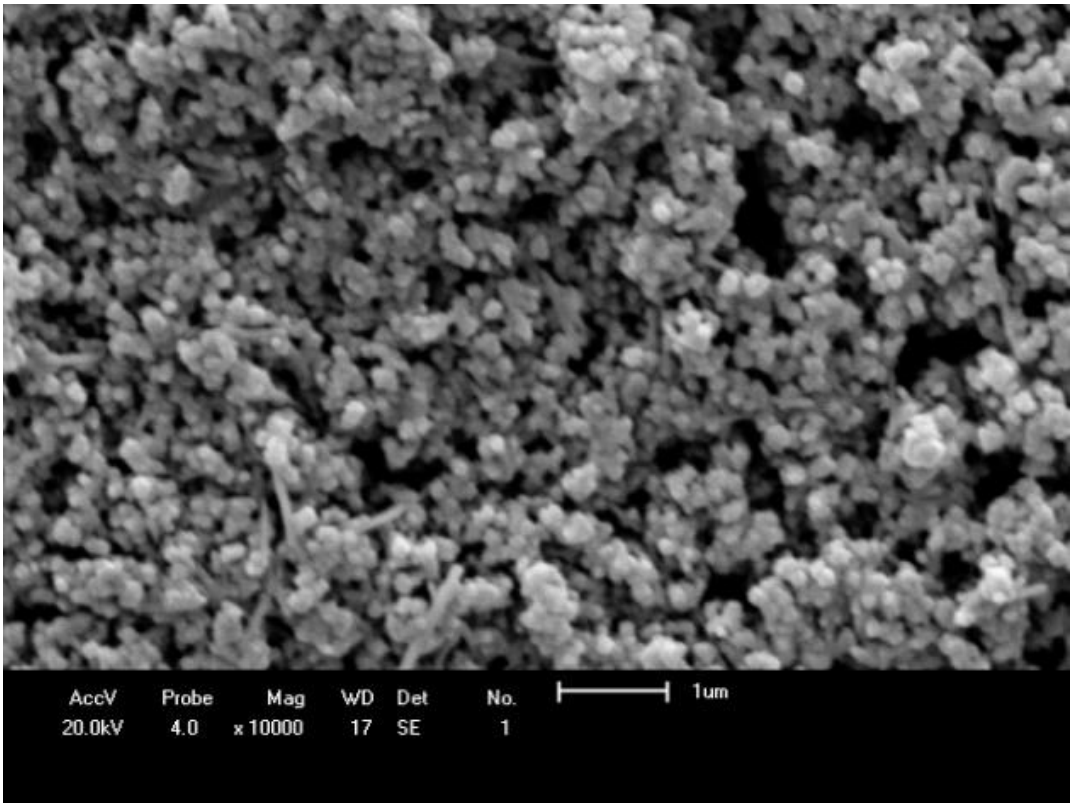
Os resultados mostram que magnetita e magnetita magnesiana coexistem nos tratamentos a partir de 0,78 de magnésio adicionado, além de que os picos da magnetita são

reduzidos com o aumento do teor de magnésio a partir de 3,61 mol% Mg, conforme mostrado na figura 12.

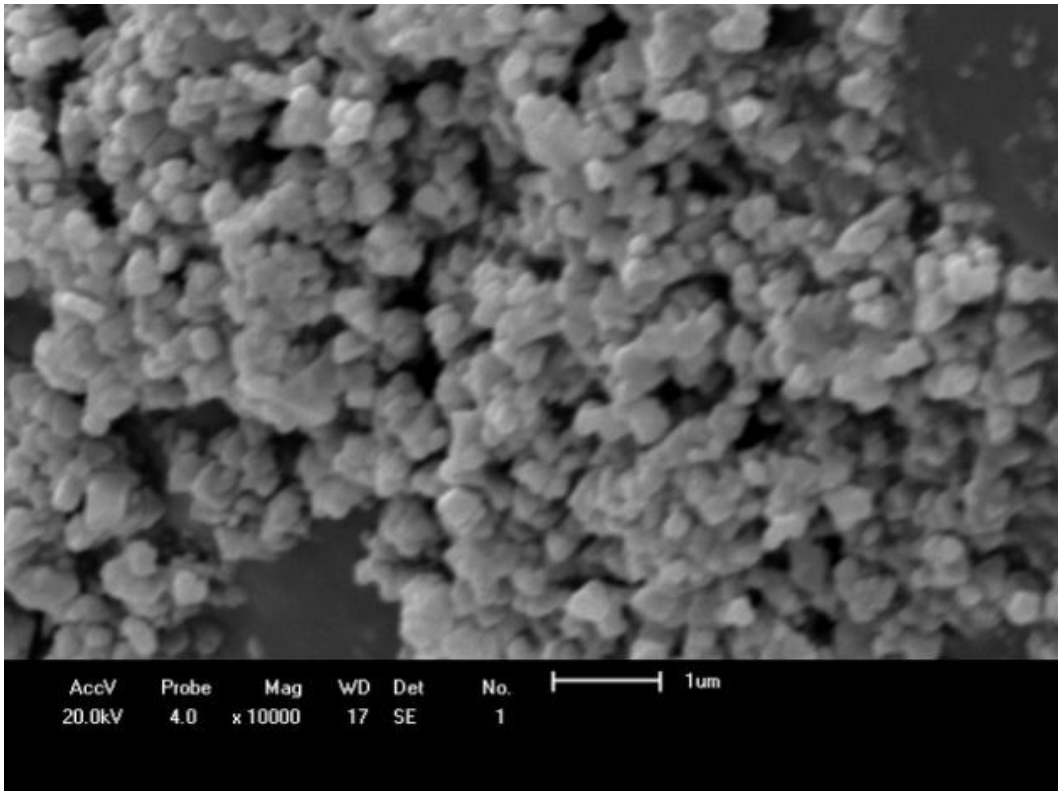
3.5.6 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens mostradas na figura 13 são semelhantes às mostradas na figura 4, com a diferença de que nesta podemos observar que algumas formas alongadas (aciculares) são características do mineral goethita (figura 13 – a), porém a quantidade presente não foi detectada na difração de raios-X, pois esta quantidade está abaixo da sensibilidade do método para sua detecção (~5%).

O formato irregular apresentado na figura 13 é devido à desordem estrutural provocado pela entrada do magnésio na estrutura das magnetitas. À medida que os teores ficam maiores, o estado de agregação das partículas aumenta, conforme descrito por Grimes et al., (1968), Hankare et al., (2009) e Hoque et al., (2011); porém, este estado de agregação não altera o tamanho da cela unitária, conforme Alejos et al., (2001).



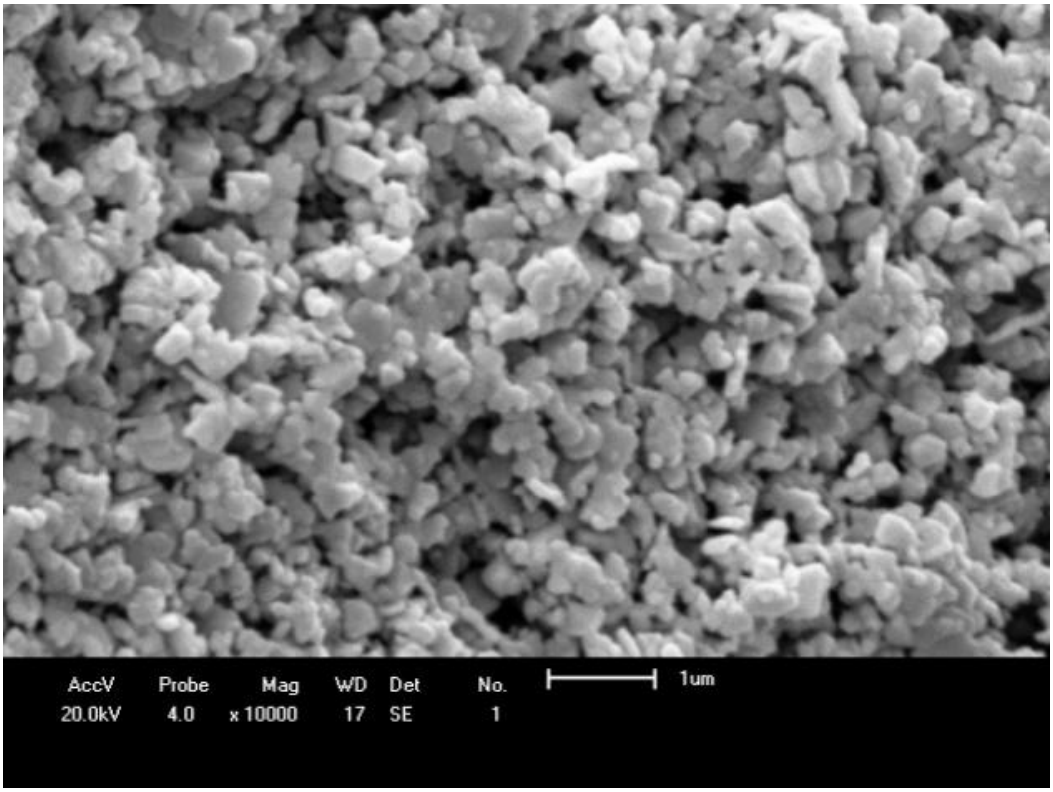
(a)



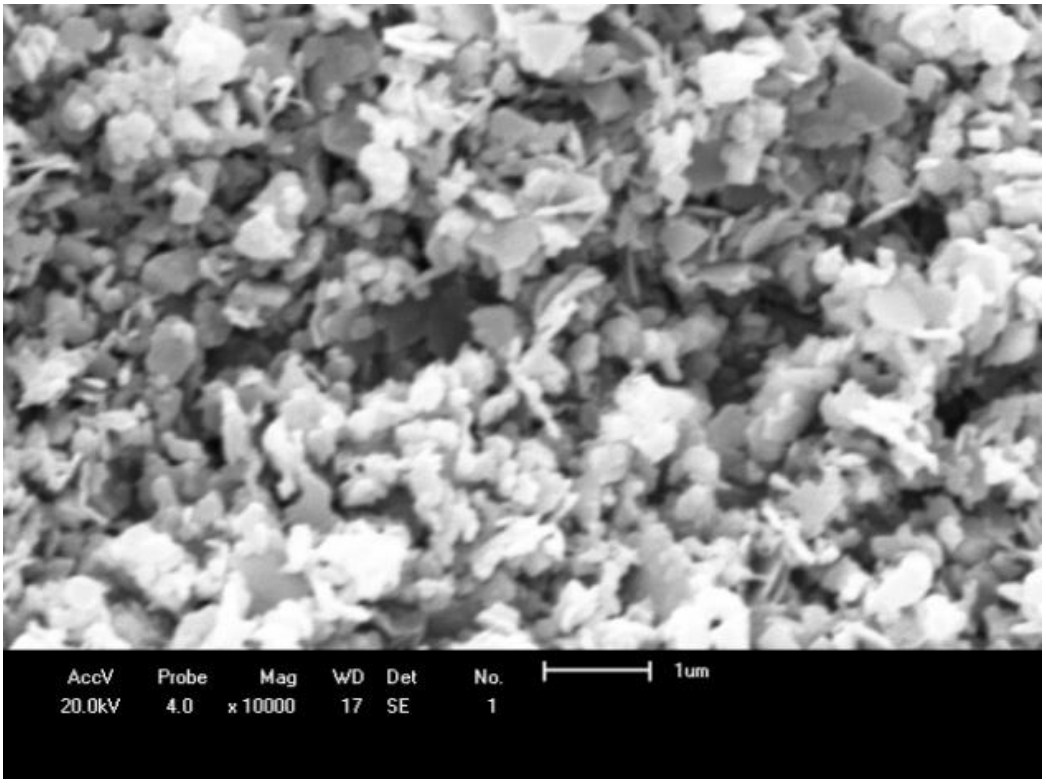
(b)

Figura 13. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os tratamentos: (a) 0,00; (b) 3,61; (c) 6,5; (d) 13,74; (e) 24,98.

Figura 13. Cont.

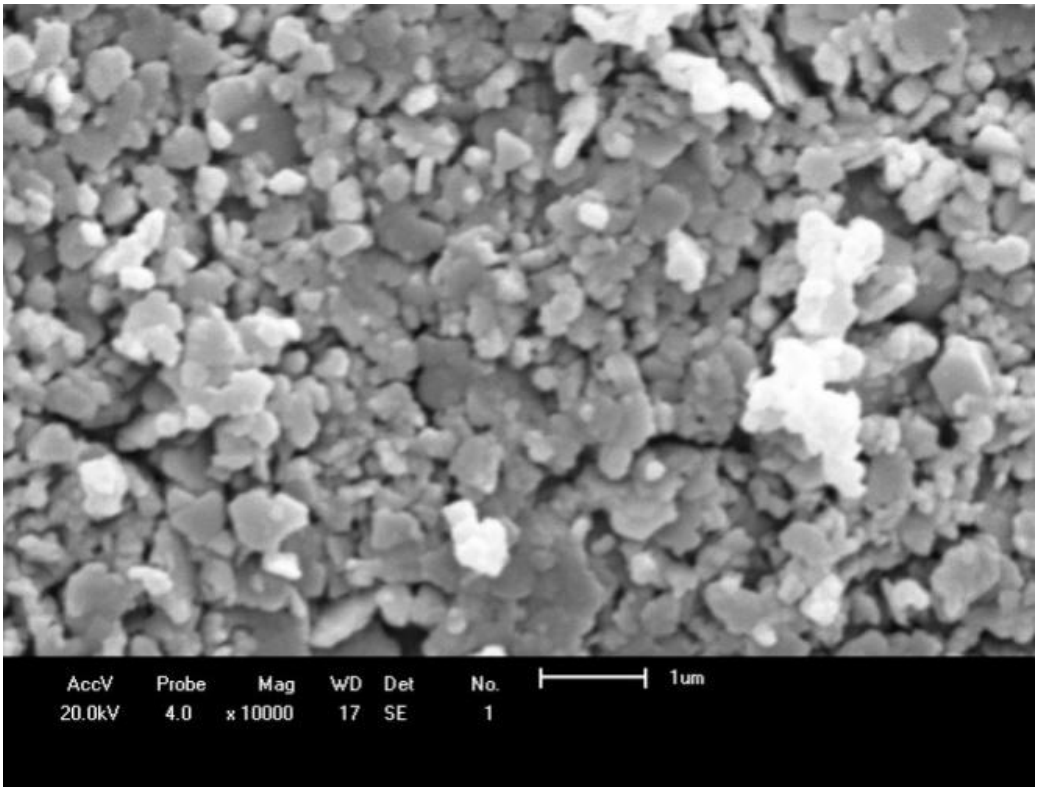


(c)



(d)

Figura 13. Cont.



(e)

3.6 CONCLUSÕES

1. O extrator Mehlich-1 foi eficaz na dissolução da arcanita, porém yavapaiita e muskoxita não foram dissolvidas.
2. Nem todo magnésio adicionado está presente na estrutura cristalina das magnetitas.
3. A coloração negra e os espectros Mössbauer indicam que ainda tem Fe(II) na estrutura dos minerais sintetizados, assim temos magnetitas magnesianas e não magnesioferrita, que só tem Fe(III) na sua estrutura cristalina.

3.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BATISTA, M. A.; COSTA, A. C. S.; BIGHAM, J. M.; SANTANA, H.; ZAIA, D. A. M.; SOUZA JUNIOR, I. G. Mineralogical, chemical, and physical characterization of synthetic Al-substituted maghemites. **Clays and Clay Minerals**, v. 58, p. 451-461, 2010.

BATISTA, M.A.; COSTA, A.C.S.; SOUZA JUNIOR, I.G.; BIGHAM, J.M. Cristallochemical characterization of synthetic Zn-substituted maghemite (γ-$Fe_{2-x}Zn_xO_3$). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p.561-568, 2008.

BERGMANN, I.; SEPELAK, V.; BECKER, K.D.; Preparation of nanoscale $MgFe_2O_4$ via non-conventional mechanochemical route. **Solid State Ionics**, v.177, p. 1865 – 1868, 2006.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemical Society**, v.60, p.309-319, 1938

BUSCA, G.; DATURI, M.; KOTUR, E.; OLIVER, G.; P, WILLEY, R. J. Characterization and reactivity of Mg_x Fe $_{2-2x}$ O_{3-2x}. and $Mg_yZn_{l-y}Fe_2O$ $_4$ solid solution spinels prepared through the supercritical drying method. In: PONCELET, et al., (editors). **Preparation of Catalysts VI: Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts**, p.667-676, 1995.

CANDEIA, R. A.; SOUZA, M. A. F.; BERNARDI, M. I. B.; MAESTRELLI, S. C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; LONGO, E. $MgFe_2O_4$ pigment obtained at low temperature. **Materials Research Bulletin**, v. 41, p. 183–190, 2006.

CHEN, Q.; RONDINONE, A. J., CHAKOUMAKOS, B. C.; ZHANG, Z. J. Synthesis of superparamagnetic $MgFe_2O_4$ nanoparticles by coprecipitation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials,** v. 194, p. 1-7, 1999.

COSTA, A. C. S. ; BIGHAM, J. M ; RHOTON, F. E. ; TRAINA, S. J. . Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, n. 4, p. 466-473, 1999.

COSTA, A. C. S.; SOUZA JR, I. G.; BATISTA, M. A.; SILVA, K. L.; BELLINI, J. V.; PAESANO JR, A. Structural, magnetic and hyperfine characterization of zinc-substituted magnetites. **Hyperfine Interaction**, v.175, p.103-111, 2007.

COSTA. A. C. S.; BIGHAM, J. M. Óxidos de ferro. In: MELO, V. F.; ALLEONI, R. F. (Eds.) **Quimica e mineralogia do solo, parte 1**, Viçosa, SBCS, p. 505-572, 2009.

DEARING, J. **Environmental magnetic susceptibility. Using the Bartington MS2 system.** Kenilworth: Chi Publ., 1994, 54p.

EMBRAPA. CNPS. **Manual de métodos de análise de solos**. Rio de Janeiro, (EMBRAPA – CNPS. Documentos, 1), 1987, 211p.

FABRIS, J. D.; VIANA, J. H. M.; SCHAEFER, C. E. G. R.; WYPYCH, F.; STUCKI, J. W. Métodos físicos de análises em mineralogia do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, R. F. (Eds.) **Quimica e mineralogia do solo, parte 1.** Viçosa, SBCS, p. 611-695, 2009.

GIBSON, M. A.; HIGHTOWER, J. W. Oxidative dehydrogenation of butenes over magnesium ferrite catalyst deactivation studies. **Journal of Catalysis**, v.41, p.431-439, 1976.

GUTLICH, P.; BILL, E.; TRAUTWEIN, A. X. **Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry: Fundamentals and applications**. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg,568p. 2011.

HANKARE, P.P.; JADHAVA, S.D.; SANKPALA, U.B.; PATIL, R.P.; SASIKALA, R.; MULLAC, I. S. Gas sensing properties of magnesium ferrite prepared by co-precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, p. 270–272, 2009a.

HANKARE, P. P., VADER, V. T., PATIL, N. M. , JADHAV, S .D., SANKPAL, U. B., KADAM, M. R., CHOUGULE, B. K., GAJBHIYE, N. S.. Synthesis, characterization and studies on magnetic and electrical properties of Mg ferrite with Cr substitution. **Materials Chemistry and Physics,** v. 113, p. 233–238, 2009b.

HOLEC, P.; PLOCEK, J.; NIZNANSKY, D.; VEJPRAVOVA, J. P. Preparation of $MgFe_2O_4$ nanoparticles by microemulsion method and their characterization. **Journal of Sol-Gel Science Technology,** v. 51, p. 301–305, 2009.

HOQUE, S. M.; HAKIM, M. A.; MAMUN, A.; AKHTER, S. HASAN, T.; PAUL, D. P.; CHATTOPADHAYAY, K. Study of the bulk magnetic and electrical properties of MgFe2O4 synthesized by chemical method**. Materials Sciences and Applications,** v. 2, p. 1564-1571, 2011.

KULKARNI, R. G.; JOSHI, H. H. Comparison of magnetic properties of $MgFe_20_4$ prepared by wet-chemical and ceramic methods. **Journal Of Solid State Chemistry**, v. 64, p. 141-147 ,1986.

LEGODI M.; WAAL, D. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 1, p. 161-168, 2007.

NAKAGOMI, F.; SILVA, S. W.; GARG, V. K.; OLIVEIRA, A. C.; MORAIS, P. C.; FRANCO JR, A. Influence of the Mg-content on the cation distribution in cubic $Mg_xFe_{3-x}O_4$ nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p. 2423–2429, 2009.

OH, S. J.; COOK, D. C.; TOWNSEND, H. E. Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel. **Hyperfine interactions**, v. 112, n. 1-4, p. 59-66, 1998.

PAVLOVIC, M.; JOVALEKIC, C.; NIKOLIC, A. S.; MANOJLOVIC, D.; SOJIC, N. Mechanochemical synthesis of stoichiometric $MgFe_2O_4$ spinel**. Journal of Materials Science: Material in Electronics,** v. 2, p. 782–787, 2009.

PRADHAN, S.K.; SAIN, S.; DUTTA, H. Microstructure characterization of nanocrystalline magnesium ferrite annealed at elevated temperatures by Rietveld method**. International Scholarly Research Network Ceramics**, v. 2011, p. 1-8, 2011.

PRADHAN, S.K.; BID, S.; GATESHKI, M.; PETKOV, V. Microstructure characterization and cation distribution of nanocrystalline magnesium ferrite prepared by ball milling. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, p. 224–230, 2005.

RAIJ, B. van. Seleção de métodos de laboratório para avaliar a disponibilidade de fósforo em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 2, p.1-9, 1978.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. Editora Unesp, 276p. 2008.

SANTANA, H.; ZAIA, D. A. M.; CORIO, P.; HABER, F. E.; LOUARN G. Preparação e caracterização de substratos SERS ativos: um estudo da adsorção do cristal violeta sobre nanopartículas de prata. **Química Nova**, v. 29, n.2, p. 194-199, 2006

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in laboratory: preparation and characterization**. WILEY-VCH Verlag GmbH e Co. KGaA, 2000, 189p.

SEPELAK, V.; FELDHOFF, A.; HEITJANS, P.; RUMEICH, F.; MENZEL, D.; LITTERST, F. J.; BERGMANN, I.; BECKER, K. D. Nonequilibrium cation distribution, canted spin arrangement, and enhanced magnetization in nanosized $MgFe_2O_4$ prepared by a one-step mechanochemical route. **Chemistry of Materials**, v. 18, p. 3057-3067. 2006.

SEPELAK, V; BECKER, K. D.. Mössbauer Studies in the Mechanochemistry of Spinel Ferrites, **Journal of Materials Synthesis and Processing**, v. 8, N. 3/4, p. 155-166, 2000.

SEPELAK, V.; BAABE D.; MIENERT D.; LITTERST F.J.; BECKER K.D. Enhanced magnetisation in nanocrystalline high-energy milled $MgFe_2O_4$. **Scripta Materialia**, v. 48, p. 961–966, 2003.

SEPELAK, V.; BERGMANN, I.; MENZEL, D.; FELDHOFF, A.; HEITJANS, P.; LITTERST, F.J.; BECKER, K.D. Magnetization enhancement in nanosized $MgFe_2O_4$ prepared by mechanosynthesis. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 316, p. 764-767, 2007.

SEPELAK, V.; SCHULTZE, D.; KRUMEICH, F.; STEINIKE, U.; BECKER, K.D. Mechanically induced cation redistribution in magnesium ferrite and its thermal stability. **Solid State Ionics,** v.141–142, p. 677–682, 2001.

SILVA, F. D.; COUCEIRO. P. R. C.; FABRIS, J. D.; GOULART, A. T.; KER, J. C. Magnesioferrita 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**, v. 29, p. 763-775, 2005a.

SILVA, F. D.;COUREIRO. P. R. C.; FABRIS, J. D.; GOULART, A. T.; KER, J. C. Óxidos de ferro magnéticos de um tufito da região do Alto Paranaíba, MG. **Quimica Nova**, v. 28, n. 1, p. 5-9, 2005b.

van OORSCHOT, I. H. M. **Chemical distinction between lithogenic and pedogenic iron oxide in environmental magnetism: a search for the perfect solution**. Utrecht University, Palaeomagnetic laboratory Fort Hoofddijk, Budapestlaan, Netherlands. Thesis, 2001, 199p.

VERMA, S.; JOY, P.A.; KHOLLAM, Y.B.; POTDAR, H.S.; DESHPANDE, S.B. Synthesis of nanosized $MgFe_2O_4$ powders by microwave hydrothermal method. **Materials Letters**, v. 58, p. 1092–1095, 2004.

WANG, Z.; LAZOR, P.; SAXENA, S. K.; O'NEIL, H. S. C. High pressure raman spectroscopy of ferrite $MgFe_2O_4$. **Material Research Bulletin**, v. 37, p. 1589 – 1602, 2002.

4 CAPÍTULO 3

Uso do refinamento Rietveld para caracterizar magnesioferrita e hematita formadas a partir de magnetitas-magnesianas

Uso do refinamento Rietveld para caracterizar magnesioferrita e hematita formadas a partir de magnetitas-magnesianas

4.1 RESUMO

Magnesioferrita é um importante mineral devido a sua utilização em diferentes campos da ciência e pelo fato de que no solo, pela ação do intemperismo, pode ser fonte de nutrientes essenciais ao desenvolvimento das plantas. Este trabalho teve por objetivo sintetizar magnesioferrita e hematita a partir de magnetita-magnesiana pelo método de coprecipitação e utilizar a técnica do refinamento estrutural pelo método de Rietveld para caracterização dos materiais sintetizados. A metodologia utilizada é uma adaptação do método de síntese de magnetita pura, substituindo parcialmente os sais solúveis de ferro por sais solúveis de magnésio na proporção de 30,0mol%. Para caracterização dos materiais, foram utilizadas as técnicas de difração de raios-x, análise química total, susceptibilidade magnética por unidade de massa, refinamento estrutural pelo método de Rietveld e uso de microscopia eletrônica de varredura e transmissão. Os resultados mostraram que, além de magnetita-magnesiana, foi sintetizada muskoxita também. Após o tratamento térmico, foi convertida a magnesioferrita e hematita na proporção de 93,1% e 6,9%, respectivamente. A utilização do refinamento estrutural pelo método de Rietveld mostrou que a distribuição percentual de magnesioferrita e hematita foram de 98,83 e 1,17%, respectivamente, diferindo dos resultados obtidos pelo cálculo das áreas dos reflexos mais intensos dos minerais. Os métodos analíticos utilizados são adequados para a caracterização dos materiais sintetizados.

Palavras-chave: Óxidos de ferro. Ferrimagnetismo. Susceptibilidade magnética. Maghemita. Solos tropicais..

Rietveld refinement to characterize magnesioferrite and hematite formed from magnesium-magnetites

4.3 ABSTRACT

Magnesioferrite is an important mineral because of its use in different fields of science and by the fact that in the soil, by the action of weathering, it might be a source of essential nutrients for plant growth. This study aimed to synthesize magnesioferrite and hematite from magnesium magnetite by the coprecipitation method and use the Rietveld structural refinement technique to characterize the synthesized materials. The methodology used is an adaptation of the synthesis method for pure magnetite, partially replacing the soluble salts of iron, with soluble magnesium salts in the proportion of 30.0 mol%. For the characterization of the materials different techniques were used such as x-ray diffraction, total chemical analysis, mass specific magnetic susceptibility, structural refinement by the Rietveld method and scanning and transmission electron microscopy. The results showed that besides magnesian-magnetite it was also synthesized muskoxita. After the heat treatment magnesioferrite was converted to hematite in a proportion of 93.1% and 6.9% respectively. The use of structural refinement by the Rietveld method presented results for magnesioferrite and hematite in the ratio of 98.83 and 1.17% respectively, differing from the results obtained by calculating the areas of the most intense reflections of the minerals. The used analytical methods were suitable for the characterization of the synthesized materials.

Key words: Iron oxides. Ferrimagnetism. Magnetic susceptibility. Maghemite. Tropical soils.

4.3 INTRODUÇÃO

Os trabalhos com óxidos e hidróxidos de ferro a campo são complexos, pelo grande número de variáveis que influenciam na formação, Assim, a síntese em condições de laboratório permite o controle das mesmas, impossíveis a campo.

A magnetita é um mineral acessório em rochas magmáticas ferromagnesianas (dioritos, gabros, peridotitos e equivalentes vulcânicos) e de rochas metamórficas. Este mineral possui em sua estrutura, em substituição isomórfica ao ferro, os elementos Mg(II), Mn(II) e Zn(II), em proporções variadas e de forma muito comum na natureza. Devido as características químicas, no processo de intemperismo, a magnetita se torna importante fonte de micronutrientes às plantas (MELO et al., 2009).

No processo de formação dos minerais secundários de ferro no solo, a liberação de Fe(II) dos minerais primários, incluindo a magnetita, pode seguir diferentes rotas. O esquema das reações químicas envolvidas na formação e evolução desses minerais em diferentes condições ambientais é representado na Figura 12.

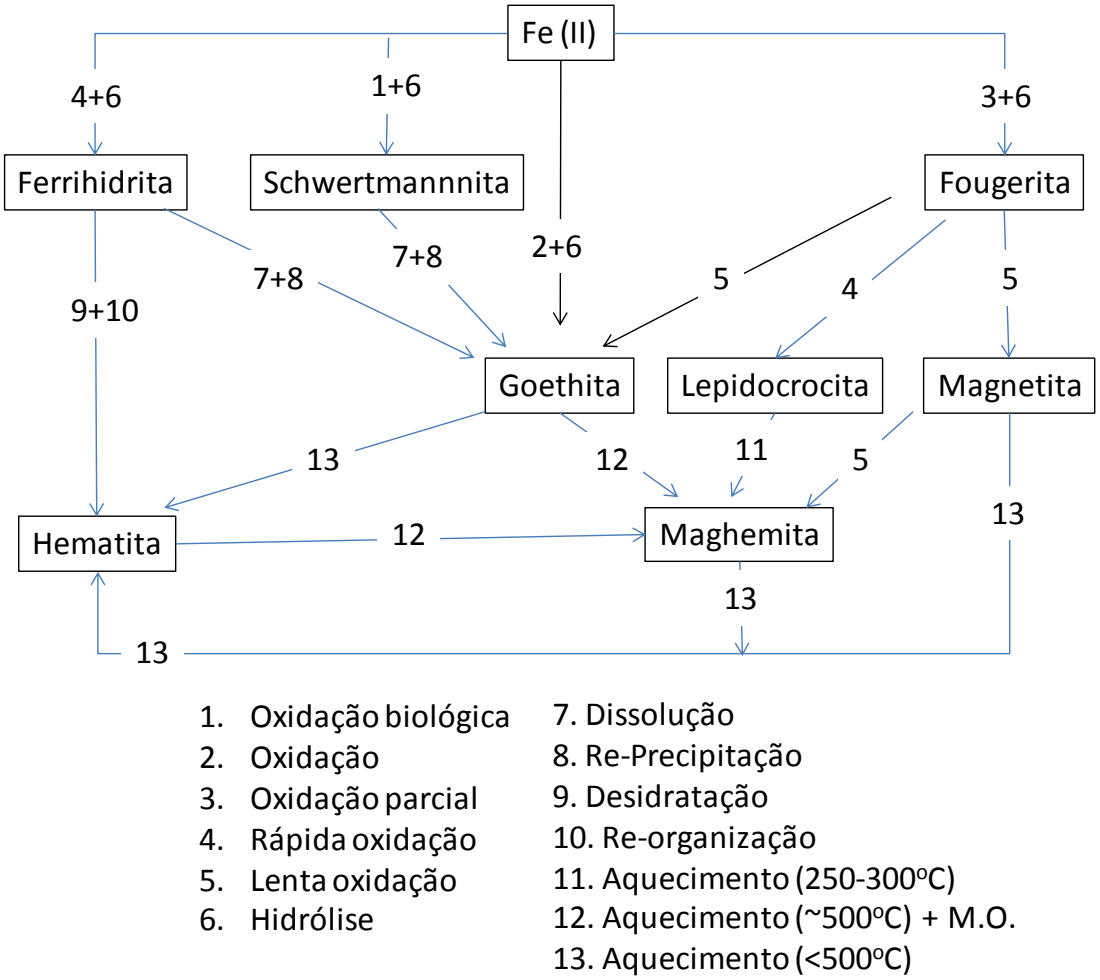


Figura 14. Representação esquemática das reações químicas envolvidas na formação e transformação dos óxidos de ferro segundo variáveis ambientais. M.O. – matéria orgânica (COSTA e BIGHAM, 2009)

A presença do magnésio durante o processo de formação dos minerais de ferro, em substituição isomórfica, como descritos por Gaspar e Wyllie, (1983), Mitchell (1978), Silva et al. (2005a,b), forma a magnesioferrita ($MgFe_2O_4$), que, no processo de intemperismo, pode ser precursora de maghemita (γ-Fe_2O_3) e ou hematita (α-Fe_2O_3).

Além da presença no solo, a magnesioferrita tem importância em outras áreas do conhecimento como no campo de catálise heterogênea, adsorção, fabricação de sensores e tecnologias magnéticas (WILLEY et al., 1993).

A síntese de hematita, seguindo-se a rota magnetita → hematita, é semelhante à síntese de magnesioferrita que pode ser realizada por diferentes métodos, tendo todos em comum o aquecimento a temperatura que varia de 80ºC a 1260ºC.

Candeia et al. (2006) utilizaram o método sol-gel para sintetizar magnesioferrita que consiste, basicamente, na utilização de nitrato de ferro (III) e carbonato de magnésio além de ácido cítrico e etileno-glicol, para promover a esterificação, sendo que o final da reação é a formação de um gel polimérico.

Holec et al. (2009) sintetizaram magnesioferrita através da hidrólise de microemulsão contendo solução de alkóxidos por adição de água, sendo que a solução de alkóxidos foi preparada utilizando metóxido de magnésio e etóxido de ferro em etanol.

Kulkarni e Joshi (1986), Wang et al. (2006) e Nakagomi et al. (2009) utilizaram o método da reação de combustão, com a mistura de MgO e Fe_2O_3 em aquecimento por um tempo de até 12 horas a uma temperatura de 1260ºC para sintetizar magnesioferrita.

Para Verma et al. (2004), a síntese de magnesioferrita pode ser efetuada pelo método hidrotérmico em micro-ondas, com aquecimento a 150ºC e pressão de 50psi por 25 minutos, em frascos de teflon.

Diversos autores (SEPELAK et al., 2007, SEPELAK et al., 2003, SEPELAK et al., 2001, SEPELAK et al., 2006; SEPELAK e BECKER, 2000; PRADHAN et al., 2011; PRADHAN et al., 2005; PAVLOVIC et al., 2009) utilizaram o método de mecanossíntese que consiste na moagem a elevadas rotações de misturas de óxidos de ferro e magnésio utilizando-se esferas de aço de elevada dureza.

O último método a citar é o que utiliza a coprecipitação (CHEN et al., 1999; HANKARE et al., 2009a,b; HOQUE et al., 2011) e consiste na mistura de soluções de Fe(II) e Mg(II), em proporção molar 2:1, respectivamente, na presença de uma base forte (NaOH ou KOH), com aquecimento a aproximadamente 100ºC. O precipitado formado é lavado para retirada do excesso de sais, secados em estufa e aquecidos de 400 a 900ºC por 3 horas.

O método de coprecipitação preconizado por Schwertmann e Cornell (2000), para síntese de magnetita, pode ser também utilizado para a síntese de magnesioferrita e hematita.

Os minerais sintetizados podem ser caracterizados utilizando-se de um conjunto de técnicas químicas (dissolução total e seletiva), mineralógicas (microscopia eletrônica de varredura) (FABRIS et al., 2009), difração de raios-x, susceptibilidade magnética por unidade de massa (COSTA e BIGHAM, 2009), microscopia eletrônica de varredura (DEDAVID et al., 2007), todas mencionadas nos capítulos anteriores.

Outras técnicas a citar podem também ser utilizadas para caracterização dos materiais, como a microscopia eletrônica de transmissão e o refinamento estrutural pelo método de Rietveld (FABRIS et al., 2009).

A microscopia eletrônica de transmissão é a técnica mais adequada para obter imagens de nanopartículas. Esta pode ser entendida de uma forma simplificada como um microscópio óptico utilizado em modo de projeção, sendo que o seu interior é mantido sob alto vácuo para reduzir a degradação da imagem e contaminação das amostras em análise.

As amostras são irradiadas por um feixe de elétrons produzidos por um filamento de tungstênio ou um cristal de hexaboreto de lantânio (LaB_6), mantidas em voltagem de até 300 kV, cujo valor é denominado de potencial de aceleração.

Em estudos de solo, as amostras são suspensões de argilas que são aplicadas em micrograde metálicas ou ainda analisadas diretamente em seções ultrafinas de solo impregnado em resinas especiais.

O feixe de elétrons transmitido através da amostra é imageado e magnificado (aproximado) por uma série de lentes magnéticas gerando uma imagem final em uma tela fluorescente ou sobre um filme fotográfico ou ainda através de um programa computacional que gera as imagens e as grava em formato compatível com qualquer programa de visualização de imagens (FABRIS et al., 2009).

Outra técnica, o refinamento estrutural pelo método de Rietveld, foi desenvolvido por Hugo M. Rietveld no final da década de 60 e tinha por objetivo extrair toda informação contida no difratograma completo, por meio da análise do perfil de difração com auxílio de computadores, e se tornou popular devido a sua divulgação em caráter de domínio público (FABRIS et al., 2009).

O refinamento estrutural pelo método de Rietveld utiliza o método estatístico de quadrados mínimos que o faz em comparação com um modelo teórico calculado da estrutura em estudo. Os critérios numéricos de qualidade dos ajustes incluem os fatores R, (fator R_B de Bragg, fator R_F estrutural, padrão R_P, e padrão ponderado R_{WP}), fator de qualidade do ajuste S_{GOF} e a estatística de Durbin-Watson (FABRIS et al., 2009).

Este trabalho teve por objetivos sintetizar magnetita, magnetita-magnesiana, magnesioferrita e hematita, pelo método de coprecipitação fazendo o refinamento estrutural pelo método de Rietveld para caracterização dos materiais produzidos.

4.4 MATERIAL E MÉTODOS

4.4.1 Síntese dos materiais

A síntese de magnetitas seguiu método descrito por Schwertmann e Cornell (2000), conforme descrito no item 1.2.1 do capítulo 1.

No processo de lavagem dos materiais sintetizados, foi utilizada água deionizada aquecida a aproximadamente de 80 a 90ºC, para eliminação dos sais que precipitaram durante a síntese.

Para que ocorresse a transformação da magnetita magnesiana em magnesioferrita e hematita, as amostras foram aquecidas em mufla a 800ºC por 4 horas.

Para efeito de comparação, uma amostra de magnetita pura foi utilizada e sintetizada conforme descrito no item 1.2.1, porém esta amostra não foi aquecida a 800ºC.

4.4.2 Análise química do material

A análise química seguiu metodologia descrita pela EMBRAPA (1987), descrita no item 1.2.3 do capítulo 1.

4.4.3 Difração de raios-X

O material sintetizado na forma de pó foi analisado em um difratômetro de raios-X, em equipamento Shimadzu XRD 6000 pertencente ao COMCAP – Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa. Foi utilizada radiação Cu Kα em passo de varredura (0,02 º2θ, 2s) com aproximadamente 3% de Si, conforme descrito no item 1.2.4 do capítulo 1, e os parâmetros de

cela unitária foram calculados conforme descrito por Klug e Alexander (1954), para amostra de magnetita pura, não tendo colocado nas amostras de magnetitas magnesianas e magnesioferrita e hematita.

A participação da magnesioferrita (Mf) e hematita (Hm) em relação ao total dos óxidos de Fe foi determinada utilizando-se as áreas dos reflexos referentes aos planos de reflexão d_{220} e d_{012}, respectivamente (COSTA et al., 1999). Para o cálculo da percentagem das fases cristalinas formadas, a área referente ao plano d_{220} da magnesioferrita foi multiplicada por 2,5, a área referente ao plano d_{012} da hematita foi multiplicada por 3,5. O cálculo foi, então, realizado utilizando as proporções a partir das equações (10) e (11):

$$Mf(\%)=(2{,}5\text{Área Mf } d_{220}/(2{,}5\text{Área Mf } d_{220}+3{,}5\text{Área Hm } d_{012}))100 \qquad (10)$$

$$Hm(\%)=(3{,}5\text{Area Hm } d_{012}/(2{,}5\text{Area Mf } d_{220}+3{,}5\text{Area Hm } d_{012}))100 \qquad (11)$$

4.4.4 Susceptibilidade magnética (χ_{BF}) dos materiais por unidade de massa

A determinação da susceptibilidade magnética por unidade de massa foi realizada conforme descrita no item 1.2.6 do capítulo 1 (DEARING, 1994).

4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura

A análise das partículas foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura, modelo SSX-550 Shimadzu, operando a 15 - 25 kV, pertencente ao COMCAP – Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa, conforme descrito no item 1.2.7 do capítulo 1.

4.4.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A MET foi usada para estudar a morfologia das magnetitas magnesianas e a magnesioferrita e hematitas. O preparo foi realizado através da adição da amostra em álcool isopropílico com posterior dispersão em dispersor ultra-sônico durante 5-7 min. Uma gota de cada material foi colocada em grides de carbono sobre cobre de 400 mesh e seco ao ar.

A análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-1400, com filamento de tungstênio a 120kV pertencente ao COMCAP – Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa.

4.4.7 Difração de raios-X e refinamento estrutural pelo método Rietveld

O material sintetizado na forma de pó foi analisado em um difratômetro de raios-X, em equipamento Shimadzu XRD 6000, pertencente ao COMCAP – Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa. Foi utilizada radiação Co ou Cu Kα em passo de varredura 0,02 º2 θ, 5s (LEITE, 2012), com ou sem a colocação do silício como padrão interno, como descrito no item 1.2.4 do capítulo 1.

Para a análise de Rietveld, foi utilizado o programa DBWS tools 2.3 (YOUNG et al., 2000), e para simular o padrão teórico das difrações de raios-x contendo ambas as fases de magnesioferrita e hematita, além de simular a magnetita pura, foram consideradas as seguintes padrões:

a) Magnetita: sistema cristalino: Cúbico, grupo espacial: Fd-3m (227); a:8,3960 Å (ICDD PDF 019-0629 – tabela 23 em anexo) ICSD 75627;
b) Magnesioferrita: sistema cristalino: Cúbico, grupo espacial: Fd-3m (227); a: 8,3873 Å (ICDD PDF 036-0398 – tabela 23 em anexo) ICSD 40672; e
c) Hematita: sistema cristalino: Romboédrico, grupo espacial: R-3c (167); a: 5,0356 Å; c: 13,7489 Å (ICDD PDF 033-0664, tabela 23 em anexo) ICSD 64599.

Os parâmetros foram considerados para o ajuste: R_P; R_{WP}, R_{EXP}; S_{GOF}, além destes, foram considerados densidade, volume e os valores do tamanho da cela unitária *a*(Å), para magnetita e magnesioferrita, e *a*(Å) e *c*(Å), para hematita.

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.5.1 Síntese dos materiais e análise química

Os resultados da análise química total (Tabela 17) mostram que o magnésio adicionado substituiu o ferro próximo da proporção calculada. Isto é, independente das formas minerais coprecipitadas, Mg está presente ou em superfície ou fazendo parte da estrutura cristalina das formas de ferro sintetizadas.

Os resultados de difração de raios-X mostram, que além da magnetita-magnesiana, formou muskoxita que é um mineral trigonal com valores de a_0= 0,307 nm e c_0= 0,460 nm.

Tabela 17. Proporção de substituição isomórfica calculada em função dos resultados da análise química

Mineral	SI (projetado) mol% Mg	Fe	Mg	SI (obtido) mol% Mg
		g $100g^{-1}$		
Magnetita	0,00	55,97	0,00	0,00
Magnetita-magnesiana	30,0	42,46	7,26	28,21
Magnesioferrita	30,0	48,61	9,22	30,34

Na magnetita-magnesiana a presença da muskoxita que é um óxido de ferro magnesiano hidratado, influenciou na pequena redução do valor obtido. Isto não ocorreu na magnesioferrita, pois, no aquecimento a 800ºC, houve a completa perda de água de hidratação e, provavelmente, a muskoxita foi convertida à magnesioferrita. Jambor (1969) descreveu este novo mineral, a muskoxita, encontrado na região noroeste do Canadá, que apresenta fórmula química [$Mg_{3,41}Fe_2O_{6,41}.5,1H_2O$].

Os resultados apresentados assim como constatado no capítulo 1, não mostram que todo o magnésio faz parte da estrutura cristalina das magnetitas magnesianas, porém para a magnesioferrita o aquecimento a 800ºC incorporou o magnésio na estrutura deste mineral,

assim como constatado por CHEN et al. (1999); HANKARE et al. (2009a,b); HOQUE et al. (2011), que utilizaram o método de coprecipitação com aquecimento das amostras a 900ºC.

4.5.2 Difração de raios-X

Os resultados de difração de raios-x são apresentados nas figuras 15, 16 e 17.

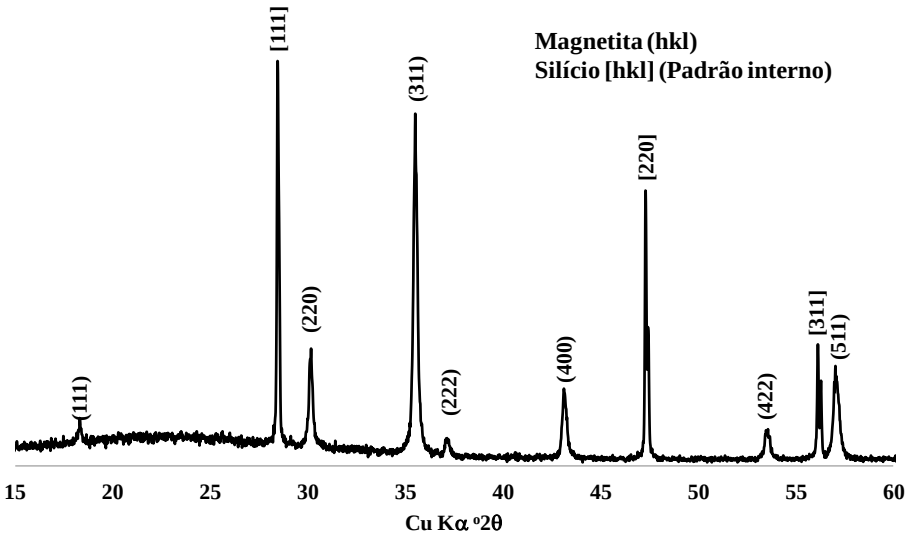


Figura 15. Difratograma de raios-X de magnetita pura com substituição isomórfica com padrão interno silício.

As intensidades dos picos da magnetita sintética experimental coincidem com o padrão do cartão ICDD PDF 19-0629 – tabela 23 em anexo (JCPDS, 2003), conforme mostrado na Figura 13.

A Figura 16 mostra a magnetita-magnesiana e a muskoxita que tem as posições e o índices de Müller confirmados com o cartão ICDD PDF 22-0709 – tabela 23 em anexo, (JCPDS, 2003). A denominação de magnetita-magnesiana se deve ao fato de que a coloração negra do material sintetizado é devida à magnetita que tem esta coloração.

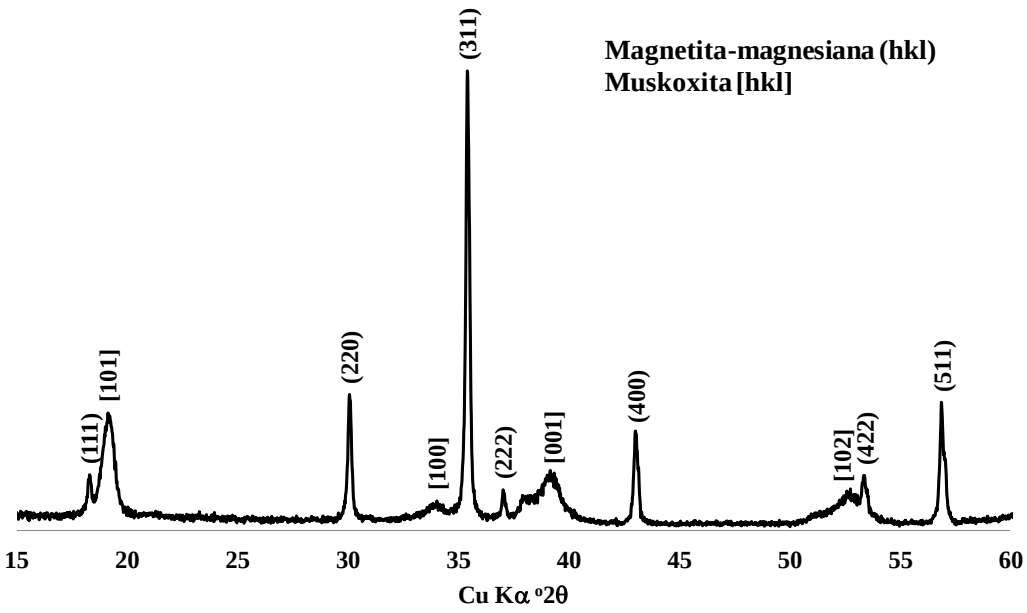


Figura 16. Difratograma de raios-X de magnetita-magnesiana e muskoxita, antes do aquecimento sem a adição de silício como padrão interno.

A Figura 17 mostra os óxidos de ferro formados no processo de aquecimento da magnesioferrita aquecida a 800ºC por 4 horas. Nestas condições, foram detectados os reflexos dos minerais magnesioferrita e hematita confirmadas pelos cartões ICDD PDF 36-0398 – tabela 23 em anexo, e ICDD PDF 33-0664 – tabela 23 em anexo, (JCPDS, 2003), respectivamente.

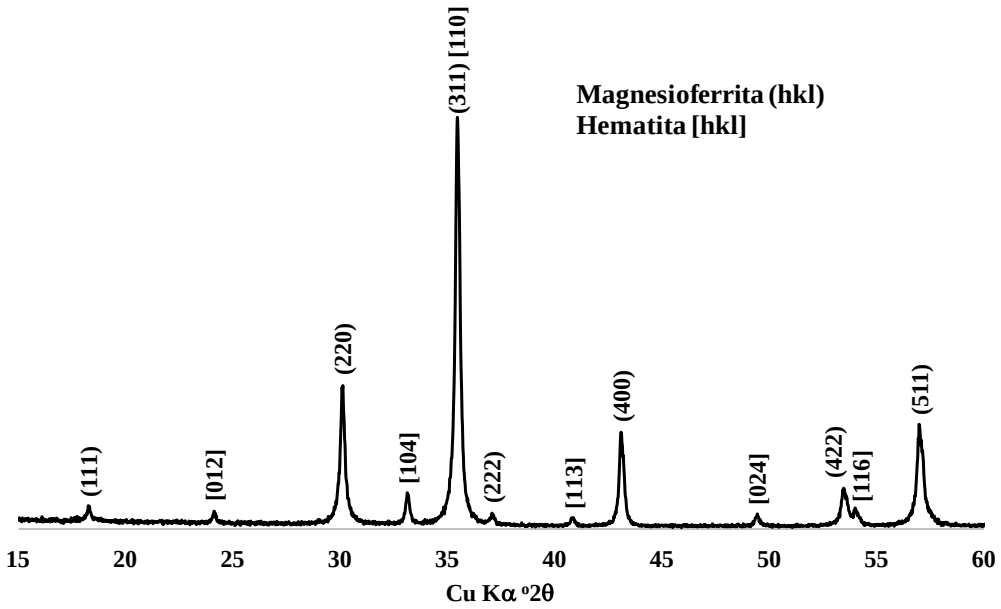


Figura 17. DRX de magnesioferrita e hematita após aquecimento a 800ºC por 4 horas

Os parâmetros de rede dos minerais sintetizados em comparação com os minerais padrões do sistema cúbico são apresentados na Tabela 18. Os valores obtidos experimentalmente são próximos dos valores padrões e que o aumento no tamanho da cela unitária pode estar relacionado à ocupação dos sítios tetraedrais e octaedrais onde estão alocados Fe(III) e Fe(II) respectivamente. Isto pode denotar que o Mg(II) está substituindo parcialmente o Fe(III) que tem os respectivos raios iônicos 0,072nm e 0,065nm.

Estes resultados são confirmados por Sepelak (2003), que encontrou, para este mineral, a fórmula química $(Mg_{0,24}Fe_{0,76})^{T}[Mg_{0,76}Fe_{1,24}]^{O}O_4$, onde os elementos entre parênteses (T) representam o sítio tetraedral e entre colchetes [O] o sítio octaedral.

Tabela 18. Parâmetros de cela unitária dos minerais sintetizados

Mineral	a_0 (nm)	DMC (nm)	Volume (nm^3)
Magnetita Padrão	0,8396	-	0,592
Magnetita experimental	0,8393	36,19	0,591
Magnesioferrita Padrão	0,8387	-	0,590
Magnesioferrita experimental	0,8397	32,23	0,592

DMC = Diâmetro médio do cristalito

Com os dados obtidos pelos difratogramas de raios-X, utilizando-se o programa GRAMS®8.0, foi possível calcular a proporção de cada mineral sintetizado na amostra conforme mostrado na Tabela 19.

A predominância de magnesioferrita (93,1%) sobre a hematita (6,9%) mostra que a formação deste último mineral pode ser a partir de óxidos hidratados de ferro pobremente cristalinos (Ex. Ferrihidrita) que somente são identificados em amostras com outros óxidos de ferro quando em concentrações acima de 50% e que por perda de água formam hematita (COSTA e BIGHAN, 2009).

Tabela 19. Proporção dos minerais sintetizados calculados com base no programa GRAMS®8,0

Mineral	(%)
Magnesioferrita	93,1
Hematita	6,9

4.5.3 Susceptibilidade magnética (χ_{BF}) dos materiais por unidade de massa

Os valores de susceptibilidade magnética por unidade de massa confirmam a formação da magnetita pura e que a substituição do ferro pelo magnésio na magnesioferrita reduz o magnetismo do mineral (Tabela 20).

Os resultados corroboram com o descrito por Costa e Bigham (2009), que atribuem aos minerais ferrimagnéticos valores de χ_{BF} que variam numa faixa de 16.900 (titanomagnetitas) a 111.600 x 10^{-8} m^3 kg^{-1} (magnetitas).

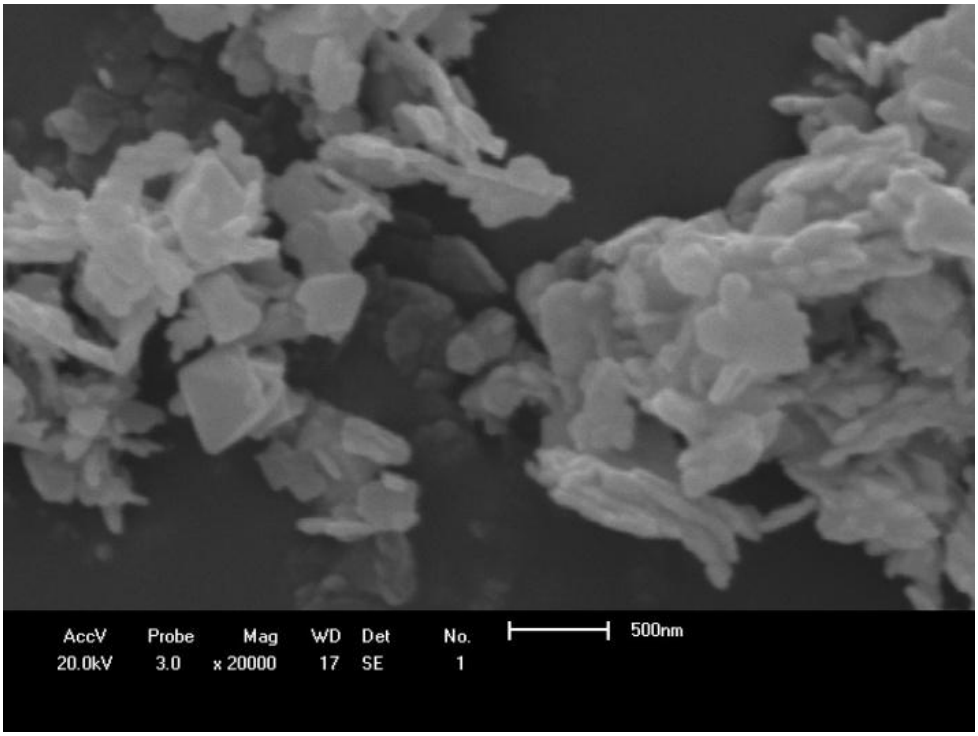
Se dividirmos o valor da susceptibilidade magnética da magnesioferrita pelo valor da magnetita magnesiana, vamos encontrar um valor que é 6,53% menor, isto é devido ao fato de que a hematita é um mineral antiferromagnético (COSTA e BIGHAM, 2009), ou seja, a sua contribuição é desprezível. Este valor coincide com os resultados calculados pela análise das difrações de raios-x, com a utilização do programa GRAMS®8,0.

Tabela 20. Susceptibilidade magnética (χ_{BF}) e frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD}) por unidade de massa dos minerais de ferro sintetizados por coprecipitação

Mineral	χ_{BF} 10^{-8} m^3 kg^{-1}	χ_{FD} %
Magnetita	48025	0,19
Magnetita-magnesiana	19558	2,57
Magnesioferrita	18280	2,13

4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)

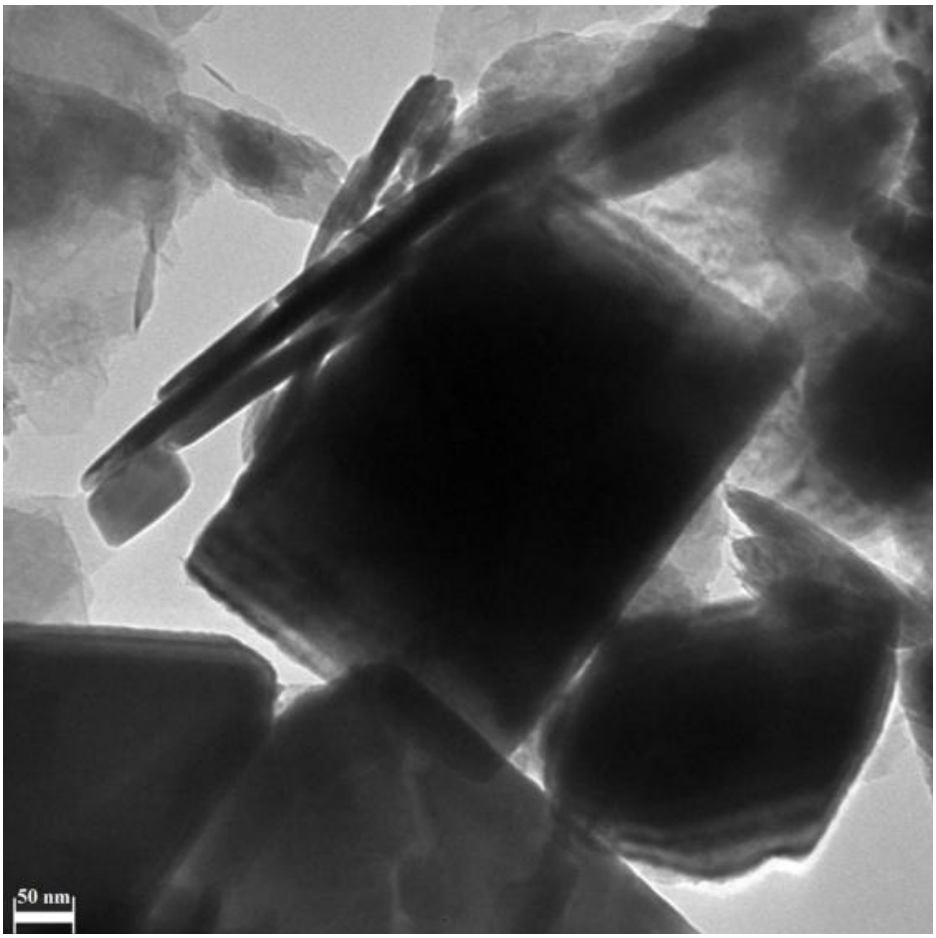
As imagens para magnetita magnesiana, magnesioferrita e hematita são apresentadas nas Figuras 18, 19 e 20, respectivamente.



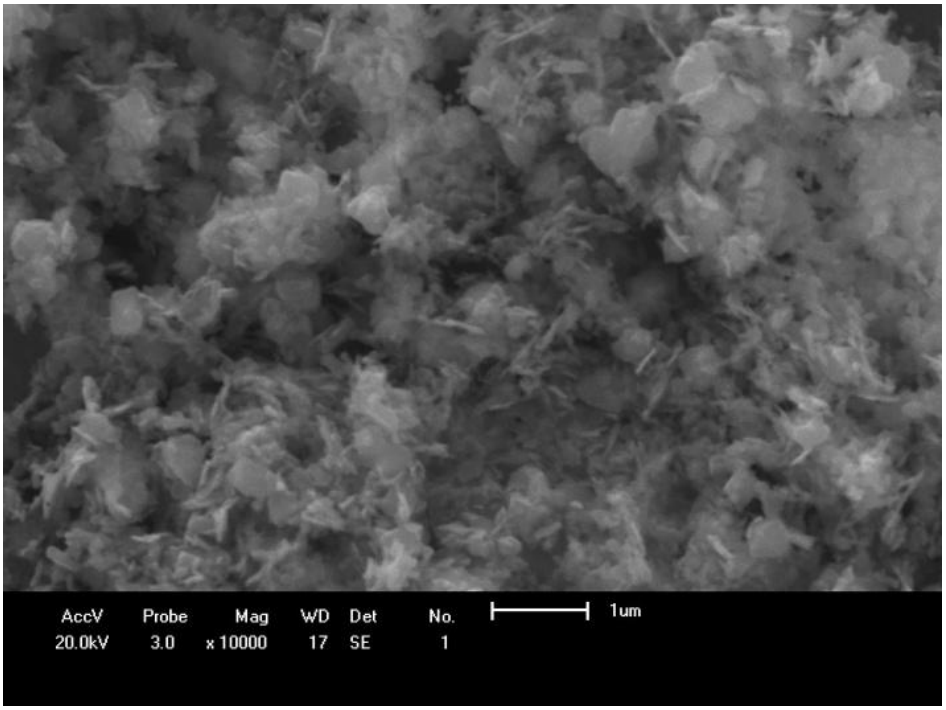
(a)

Figura 18. Imagem magnetita magnesiana por (a) MEV; (b) MET

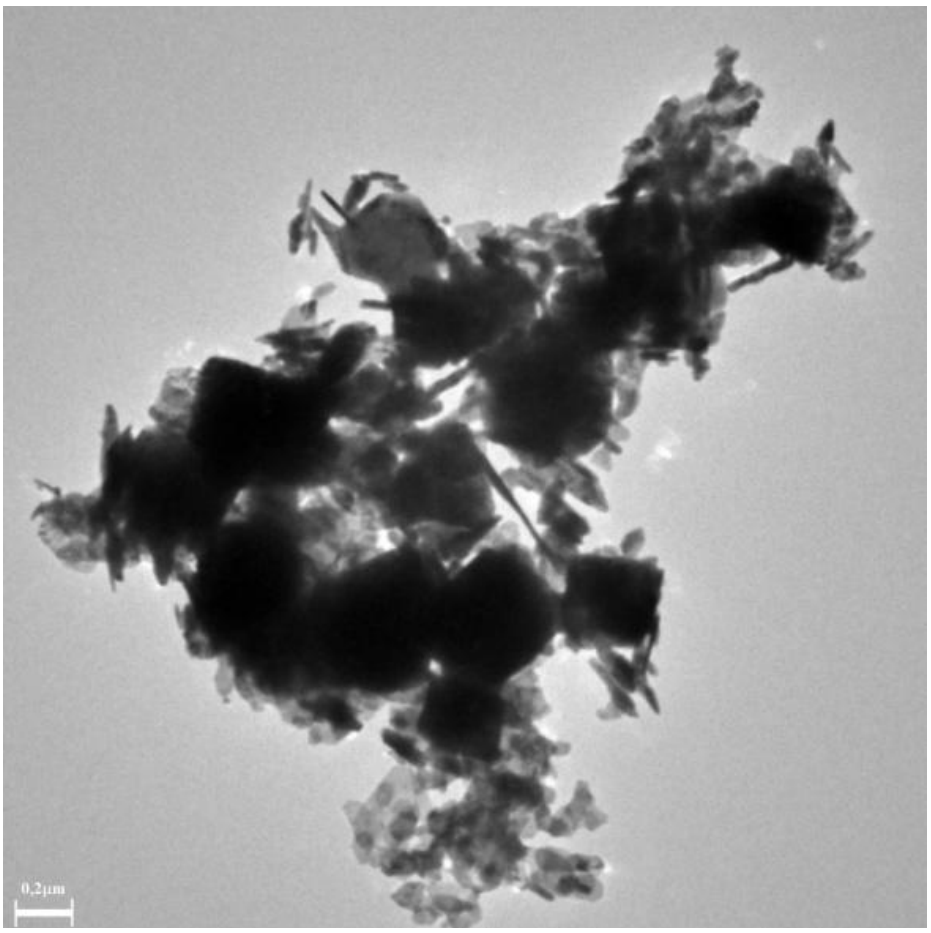
Figura 18. Cont.



(b)



(a)



(b)

Figura 19. Imagem de magnesioferrita e hematita após aquecimento a 800ºC por 4 horas por (a) MEV e (b) MET

O formato irregular apresentado nas figuras obtidas pelo MEV (figuras 19-a e 20-a) é devido à desordem estrutural provocado pela entrada do magnésio na estrutura das magnetitas. À medida que os teores ficam maiores, o estado de agregação das partículas aumenta conforme descrito por Grimes et al. (1968), Hankare et al. (2009) e Hoque et al. (2011), porém este estado de agregação não altera o tamanho da cela unitária, conforme Alejos et al. (2001).

Já as figuras obtidas pelo MET mostram que existem estruturas regulares quadradas e retangulares, corroborando com os autores Dutta et al. (2007); Chandradass e Kim (2011) e Huang et al. (2006), demonstrando que estas apresentam tamanhos nanométricos.

A Figura 19 (b) apresenta formas regulares quadradas e hexagonais, confirmando a presença de magnesioferrita (NAKAGOMI et al., 2009; SHEYKHAN et al., 2012; HOLEC et al., 2009) e hematita (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003), respectivamente, que possuem estes formatos.

A Figura 20 apresenta uma estrutura de hematita, em formato idêntico ao apresentado por Cornell e Schwertmann (2003) (p. 90 fig. 4.23-c), porém produzida a partir de goethita pobremente cristalina a 180ºC.

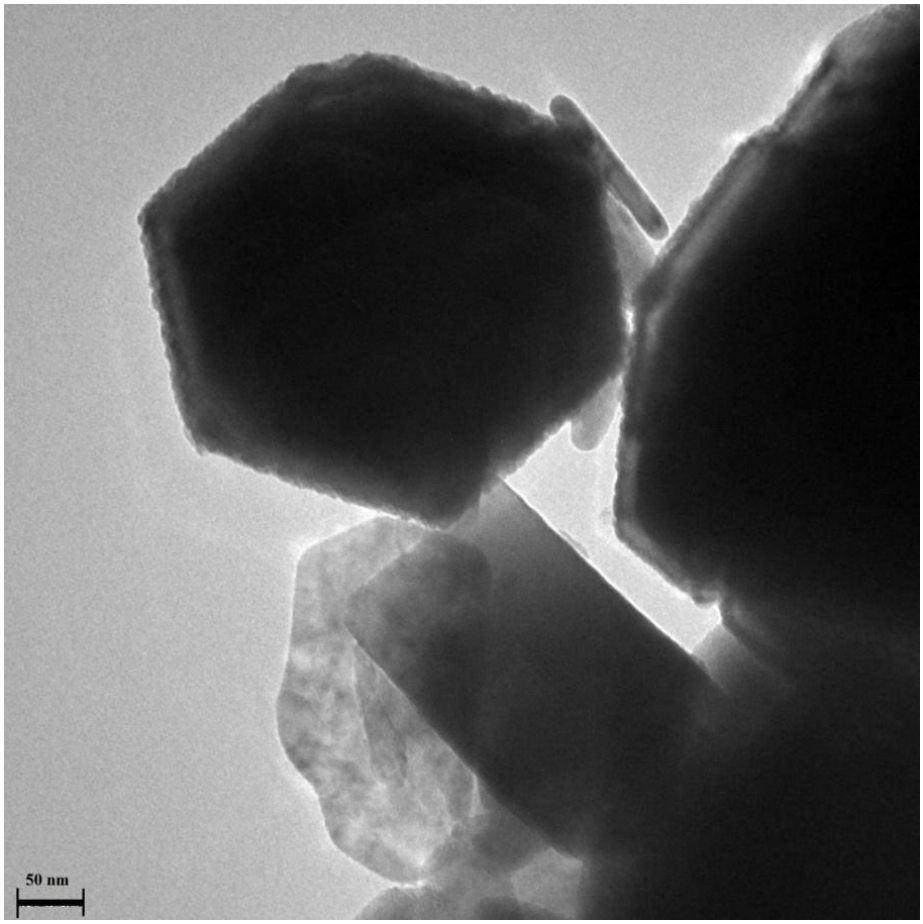


Figura 20. Imagem de hematita com formato hexagonal após aquecimento a 800ºC por 4 horas por MET

4.5.5 Difração de Raios-X e refinamento estrutural pelo método Rietveld

A difração de raios-x dos refinamentos é apresentada nas figuras 21 e 22 para magnetita e magnesioferrita + hematita, respectivamente.

Nas figuras 21 e 22, podemos observar nas linhas de baixo para cima diferenças entre os valores observados experimentalmente e os valores ajustados pelo programa DBWS tools. Nesta linha, podemos observar quais os reflexos que não foram ajustados de forma ideal, pois a diferença entre o valor observado e o valor ajustado deveria ser igual a zero, ou seja, valor observado igual ao valor ajustado.

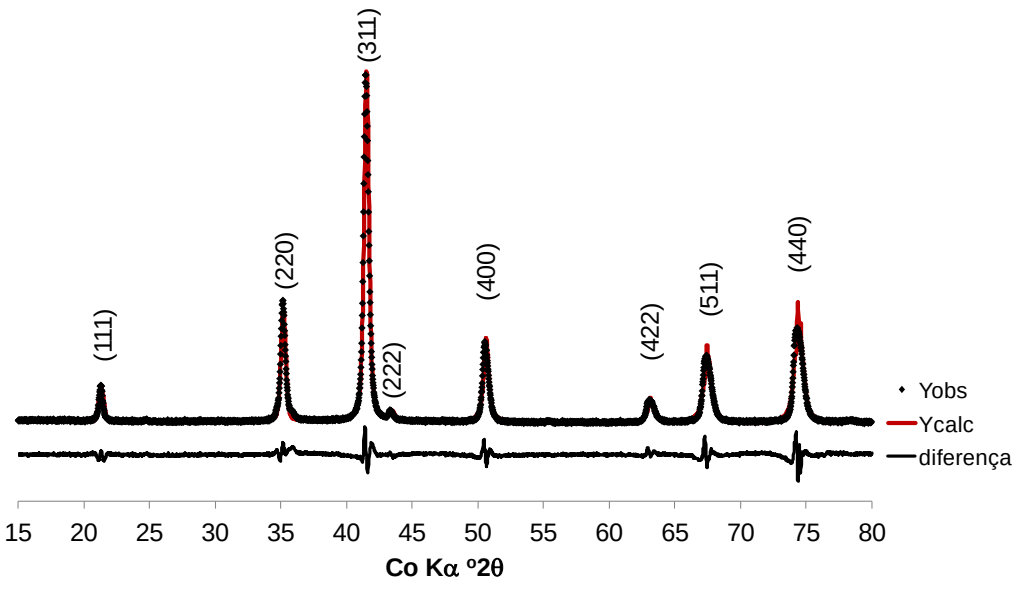


Figura 21. Difratograma de raios-x de magnetita pura

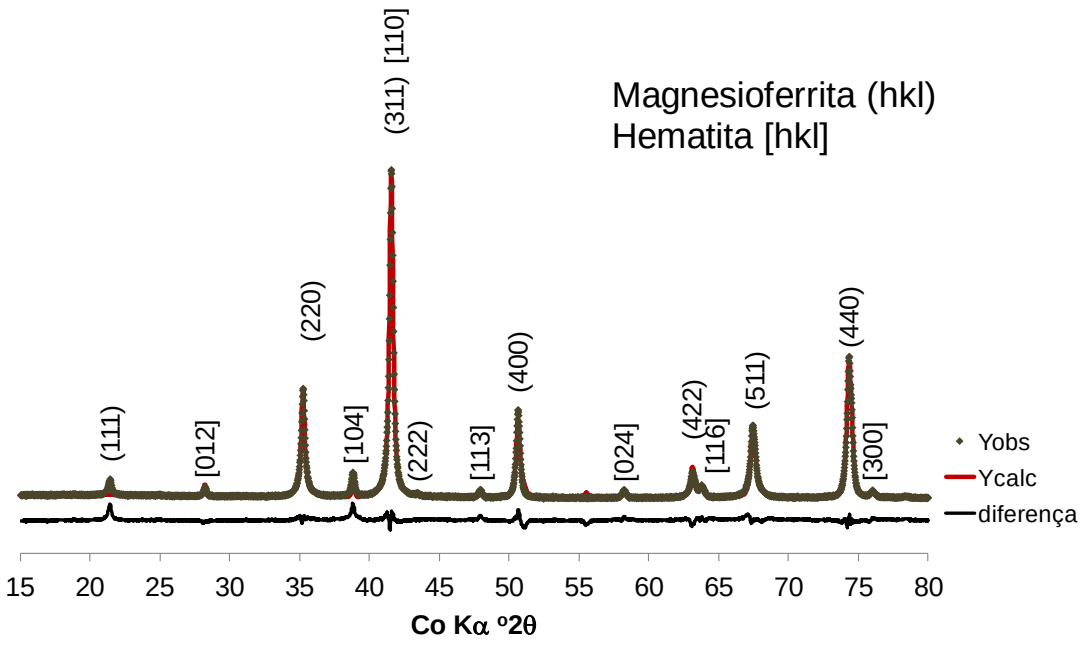


Figura 22. Difratograma de raios-x de magnesioferrita e hematita

Estas diferenças mostradas na Figura 22 são visíveis nos reflexos (111) e (400) da magnesioferrita e no reflexo [104] da hematita e podem estar relacionados ao tempo por

passo, que, neste caso, foi de 5s (LEITE, 2012), enquanto outros autores (SILVA et al., 2005a,b; Pradhan et al., 2011; Dutta et al., 2007) utilizaram um passo de 10s.

Tabela 21. Parâmetros de qualidade dos ajustes do método de Rietveld

Mineral	R_P	R_{WP}	R_{EXP}	S_{GOF}
			%	
Magnetita	3,42	4,87	1,50	3,23
Magnesioferrita e Hematita	3,73	5,75	1,52	3,77

Os resultados dos parâmetros de qualidade dos ajustes apresentados na Tabela 21 são adequados considerando os valores de R_{WP}, menores do que 10% (LEITE, 2012). Outros autores obtiveram resultados mais satisfatórios, com valores de R_{WP}, menores do que 1,0% gerando um $S_{GOF} = R_{WP} / R_{EXP}$ (parâmetro S *"goodness of fit"*) (PRADHAN et al., 2005; DUTTA et al., 2007; PRADHAN et al., 2011) abaixo de 1,0%

Os resultados R_{WP} abaixo de 1,0% estão relacionados ao passo de 10s, como mencionado anteriormente.

Sasaki et al. (2010) sintetizaram magnesioferrita nanopartícula por reação hidrotermal supercrítica. A reação com proporção Mg/Fe=1,0 e 1,5 formaram magnesioferrita, proporção Mg/Fe=0,5 formou hematita e magnesioferrita, corroborando com os resultados obtidos neste trabalho que utilizou a mesma proporção Mg/Fe.

Os resultados apresentados na Tabela 22 com os parâmetros de cela unitária obtidos pelo método de Rietveld são próximos do valor padrão e também se aproximam dos valores obtidos pelo ajuste feito utilizando o software GRAMS®8,0 apresentado na Tabela 18; porém, os dados de proporção para quantificação de magnesioferrita e hematita, apresentado na Tabela 19, mostram grande diferença.

Tabela 22. Parâmetros de cela unitária gerados pelo método de Rietveld em comparação com os valores padrões da magnesioferrita e hematita coexistindo na mesma amostra

Mineral		Volume	Densidade	a	c	Proporção em massa
		$Å^3$	$g\ dm^{-3}$	Å		%
Magnetita	Exp.	586,14	5,25	8,3688	-	100
	Pad.	591,86	5,20	8,3960	-	-
Magnesioferrita	Exp.	589,63	4,51	8,3855	-	98,83
	Pad.	590,02	4,50	8,3873	-	-
Hematita	Exp.	302,50	5,26	5,0428	13,7356	1,17
	Pad.	301,93	5,27	5,0356	13,7489	-

Esta diferença pode estar relacionada aos erros no ajuste realizado pelo método Rietveld, podendo ser visualizado na diferença mostrada na Figura 23, para o reflexo [104], que é o mais intenso da hematita.

Harrison e Putnis (1999) encontraram tamanho da cela unitária a_0 = 0,8399 nm determinada pela posição de 8 picos da DRX tendo sido colocado padrão interno de Si. Gaudon et al. (2009) encontraram o valor de cela unitária a_0=0,83930 nm.

Gerward e Olsen (1995) caracterizaram magnetita e magnesioferrita usando radiação synchrotron e observaram que sob condições normais o tamanho da cela unitária para a magnetita é 0,8397 nm e para magnesioferrita é 0,8387 nm.

Os resultados de tamanho de cela unitária encontrados pelos diversos autores têm pequenas variações que estão ligadas ao método de síntese que foi utilizado, porém não possuem grandes discrepâncias de valores ficando próxima do valor padrão.

4.6 CONCLUSÕES

1. A magnesioferrita pode ser sintetizada pelo método de coprecipitação de magnetitas magnesianas aquecidas a 800º.
2. Os métodos analíticos empregados são suficientes para caracterizar os minerais sintetizados.
3. As imagens produzidas por MEV não são conclusivas, porém acessórias para identificação dos materiais sintetizados. Já as imagens produzidas pelo MET, mostram as estruturas cristalinas sintetizadas com formas coincidentes com os minerais em estudo (magnetita, magnesioferrita, hematita).
4. O refinamento pelo método de Rietveld produziu parâmetros de qualidade do ajuste adequados, porém diferiram na quantificação das fases (magnesioferrita e hematita).

4.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEJOS, O.; FRANCISCO, C.; MUÑOZ, J. M.; HERNÁNDEZ-GÓMEZ, P.; TORRES, C.; HISATAKE, K.; MATSUBARA, I. Magnetic effects in magnesium ferrites. **IEEE Transactions on magnetics**, v. 37, n.4, 2001.

BATISTA, M. A.; COSTA, A. C. S.; SOUZA JUNIOR, I. G.; BIGHAM, J. M. Cristalochemical characterization of synthetic Zn-substituted maghemites (γ-$Fe_{2-x}Zn_xO_3$). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v.32, p.561-568, 2008.

CANDEIA, R.A.; SOUZA, M.A.F.; BERNARDI, M.I.B.; MAESTRELLI, S.C.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G.; LONGO, E. $MgFe_2O_4$ pigment obtained at low temperature. **Materials Research Bulletin**, v. 41, p. 183–190, 2006.

CHANDRADASS, J.; KIM, K. H. Solvent effects in the synthesis of $MgFe_2O_4$ nanopowders by reverse micelle processing. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 509, p.59–62, 2011.

CHEN, Q.; RONDINONE, A. J.; CHAKOUMAKOS, B. C.; ZHANG, Z. J. Synthesis of superparamagnetic $MgFe_2O_4$ nanoparticles by coprecipitation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 194, p. 1-7, 1999.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence, and uses**. WILEY-VCH Verlag GmbH e Co. KgaA, 2003, 664p.

COSTA, A.C.S.; BIGHAM, J.M.; RHOTON, F.E.; TRAINA, S.J. Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, n. 4, p. 466-473, 1999.

COSTA. A. C. S.; BIGHAM, J. M. **Óxidos de ferro**. In: MELO, V. F.; ALLEONI, R. F. (Eds.) Quimica e mineralogia do solo, parte 1**.** Viçosa, SBCS, p. 505-572, 2009.

DEARING, J. **Environmental magnetic susceptibility. Using the Bartington MS2 system.** Kenilworth: Chi Publ., 1994, 54p.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. – Porto Alegre: EDIPUCRS, 60p. 2007.

DUTTA, H.; SINHA, M.; LEE, Y.C.; PRADHAN, S. K. Microstructure characterization and phase transformation kinetics of ball-mill prepared nanocrystalline Mg–Zn-ferrite by Rietveld's analysis and electron microscopy **Materials Chemistry and Physics**, v.105, p.31–37, 2007.

EMBRAPA. CNPS. **Manual de métodos de análise de solos**. Rio de Janeiro, (EMBRAPA – CNPS. Documentos, 1), 1987, 211p.

FABRIS, J. D., VIANA, J. H. M., SCHAEFER, C. E. G. R., WYPYCH, F., STUCKI, J. W. **Métodos físicos de análises em mineralogia do solo**. In: MELO, V. F.; ALLEONI, R. F. (Eds.) Quimica e mineralogia do solo, parte 1. Viçosa, SBCS, p. 611-695, 2009.

GASPAR, J. C.; WYLLIE, P. J. Magnetite in the carbonatites from the Jacupiranga Complex, Brazil. **American Mineralogist**, v. 68, p. 195-213, 1983.

GAUDON, M.; PAILHE, N.; WATTIAUX, A.; DEMOURGUES, A. Structural defects in AFe_2O_4 (A = Zn, Mg) spinels. **Materials Research Bulletin**, No. 44, p. 479–484, 2009.

GERWARD, L.; OLSEN, J. S. High-pressure studies of magnetite and magnesioferrite using synchrotron radiation. **Applied Radiation and lsotopes**, v. 46, p. 553-554, 1995.

GRIMES, N. W.; HILLEARD, R. J.; WATERS, J.; YERKESS, J. An X-ray diffraction study of disorder in $MgFe_2O_4$ and $Mg(Cr, Al)O_4$. **Journal Physics C: Solid State Physics**, v. 1, p. 663-672, 1968

HANKARE, P.P.; JADHAVA, S.D.; SANKPALA, U.B.; PATIL, R.P.; SASIKALA, R.; MULLAC, I.S. Gas sensing properties of magnesium ferrite prepared by co-precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, n. 1, p. 270–272, 2009a.

HANKARE, P. P.; VADER, V. T.; PATIL, N. M.; JADHAV, S. D.; SANKPAL, U. B.; KADAM, M. R.; CHOUGULE, B. K.; GAJBHIYE, N. S. Synthesis, characterization and studies on magnetic and electrical properties of Mg ferrite with Cr substitution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, p.233–238, 2009b.

HARRISON, R. J.; PUTNIS, A. Determination of the mechanism of cation ordering in magnesioferrite ($MgFe_2O_4$) from the time and temperature-dependence of magnetic susceptibility. **Physical Chemical Minerals,** v.26, p.322-332, 1999.

HOLEC, P.J.; PLOCEK, D.; NIZNANSKY, J.; POLTIEROVA, V. Preparation of $MgFe_2O_4$ nanoparticles by microemulsion method and their characterization, **Journal of Sol-Gel Science Technology,** n. 51:p. 301–305, 2009.

HOQUE, S. M.; HAKIM, M. A.; MAMUN, A.; AKHTER, S.; HASAN M. T.; PAUL, D. P.; CHATTOPADHAYAY, K. Study of the bulk magnetic and electrical properties of $MgFe_2O_4$ synthesized by chemical method. **Materials Sciences and Applications**, v. 2, p. 1564-1571, 2011.

HUANG, Y.; TANG, Y.; WANG, J.; CHEN Q. Synthesis of $MgFe_2O_4$ nanocrystallites under mild conditions. **Materials Chemistry and Physics,** v. 97, p.394–397, 2006

JAMBOR, J. L. Muskoxite, a new hydrous magnesium-ferric iron oxide from the muskox intrusion, northwest territories. Canada. **The American Mineralogist**, v. 54, may-june, p. 684-696, 1969.

JOINT COMMITEE ON POWER DIFFRACTION STANDARDS – JCPDS. **International Center for Diffraction Data**, 22-0709, 33-0664, 36-0398, 88-0315, 2003.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials.** New York: Wiley, 966p. 1954.

KULKARNI, R. G.; JOSHI, H. H. Comparison of magnetic properties of MgFe204 prepared by wet-chemical and ceramic methods. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 64, p. 141-147, 1986.

LEITE, W. C., **Qualidade do refinamento do método de rietveld em amostras de solo**. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Dissertação (Mestrado em Ciências – Área de Concentração Física), 112p. 2012.

MELO, V.F.; CASTILHOS, R.M.V.; PINTO, L.F.S. **Reserva mineral do solo.** In: MELO, V.F.; ALLEONI, R.F. (Eds.) Química e mineralogia do solo, parte 1, Viçosa, SBCS, p. 251-332, 2009.

MITCHELL, R. H. Manganoan magnesian ilmenite and titanian clinohumite from the Jacupiranga carbonatite, São Paulo. Brazil. **American Mineralogist**, v. 63, p. 544-547, 1978.

NAKAGOMI, F.; SILVA, S.W.; GARG, V.K.; OLIVEIRA, A. C.; MORAIS, P.C.; FRANCO JR, A. Influence of the Mg-content on the cation distribution in cubic $Mg_xFe_{3-x}O_4$ nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p.2423–2429, 2009.

PAVLOVIC, M.; JOVALEKIC, C.; NIKOLIC, A. S.; MANOJLOVIC, D.; SOJIC, N. Mechanochemical synthesis of stoichiometric $MgFe_2O_4$ spinel**. Journal of Materials Science: Material in Electronics,** v. 2, p. 782–787, 2009.

PRADHAN, S.K.; BID, S.; GATESHKI, M.; PETKOV, V. Microstructure characterization and cation distribution of nanocrystalline magnesium ferrite prepared by ball milling. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, p.224–230, 2005.

PRADHAN, S.K.; SAIN, S.; DUTTA, H. Microstructure characterization of nanocrystalline magnesium ferrite annealed at elevated temperatures by Rietveld method**. International Scholarly Research Network Ceramics**, v. 2011, p. 1-8, 2011.

SASAKI, T.; OHARA, S.; NAKA, T., VEJPRAVOVA, J.; SECHOVSKY, V.; UMETSU, M.; TAKAMI, S.; JEYADEVAN, B.; ADSCHIRI, T. Continuous synthesis of fine $MgFe_2O_4$ nanoparticles by supercritical hydrothermal reaction. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 53, p. 92–94, 2010.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory - Preparation and characterization.** Weinheim: Verlagsgesellschaft, 188p. 2000

SEPELAK V.; FELDHOFF, A.; HEITJANS, P.; KRUMEICH, F.; MENZEL, D.; LITTERST, F. J.; BERGMANN, I.; BECKER, K. D. Nonequilibrium cation distribution, canted spin arrangement, and enhanced magnetization in nanosized $MgFe_2O_4$ prepared by a one-step mechanochemical route. **Chemistry of Materials**, v. 18, p. 3057-3067. 2006.

SEPELAK, V.; BECKER, K. D.. Mössbauer studies in the mechanochemistry of spinel ferrites, **Journal of Materials Synthesis and Processing**, v. 8, n. 3/4, p. 155-166, 2000.

SEPELAK, V.; BAABE D.; MIENERT D.; LITTERST F.J.; BECKER K.D.; Enhanced magnetisation in nanocrystalline high-energy milled $MgFe_2O_4$, **Scripta Materialia**, v. 48, p. 961–966, 2003.

SEPELAK, V.; BERGMANN, I.; MENZEL, D.; FELDHOFF, A.; HEITJANS, P.; LITTERST, F. J.; BECKER, K. D. Magnetization enhancement in nanosized $MgFe_2O_4$ prepared by mechanosynthesis. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 316, p. 764-767, 2007.

SEPELAK, V.; SCHULTZE, D.; KRUMEICH, F.; STEINIKE, U.; BECKER, K.D. Mechanically induced cation redistribution in magnesium ferrite and its thermal stability. **Solid State Ionics,** v.141–142, p. 677–682, 2001.

SHEYKHAN, M.; MOHAMMADNEJAD, H.; AKBARI, J.; HEYDARI, A. Superparamagnetic magnesium ferrite nanoparticles: a magnetically reusable and clean heterogeneous catalyst. **Tetrahedron Letters**, v.53, p.2959–2964, 2012.

SILVA, F. D.;COUCEIRO. P. R. C.; FABRIS, J. D.; GOULART, A. T.; KER, J. C. Magnesioferrita 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**, v. 29, p. 763-775, 2005a.

SILVA, F. D.;COUREIRO. P. R. C.; FABRIS, J. D.; GOULART, A. T.; KER, J. C. Óxidos de ferro magnéticos de um tufito da região do Alto Paranaíba, MG. **Quimica Nova**, v. 28, n. 1, p. 5-9, 2005b.

VERMA, S.; JOY, P.A.; KHOLLAM, Y.B.; POTDAR, H.S.; DESHPANDE, S.B. Synthesis of nanosized MgFe2O4 powders by microwave hydrothermal method. **Materials Letters,** v. 58, p. 1092–1095, 2004.

WANG, Z.; LAZOR, P.; SAXENA, S. K.; O'NEIL, H.S.C. High pressure raman spectroscopy of ferrite $MgFe_2O_4$. **Material Research Bulletin,** v. 37, p. 1589 – 1602, 2006.

WILLEY, R. J.; NOIRCLERC, P. BUSCA, G. Preparation and chacterization of magnesium cromite and magnesium ferrita aerogels. **Chemical Enginnering Communication**, v. 123, p. 1 – 16, 1993.

YOUNG, R. A.; LARSON, A. C.; PAIVA-SANTOS, C. O. **User's guide to program dbws-9807a for rietveld analysis of x-ray and neutron powder diffraction patterns with a `PC' and various other computers**. Georgia Institute of Technology, Atlanta, 74p. 2000.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese inicialmente transcorreu como descrita na metodologia preconizada por Schwertmann e Cornell (2000) com adaptações, formando o precipitado negro e mantendo a estabilidade após o resfriamento e durante as lavagens sucessivas.

As primeiras análises dos difratogramas de raios-X mostravam que além da magnetita, outros minerais se precipitaram durante a síntese, como a arcanita, yavapaiita e muskoxita, porém ainda não tinha sido identificada a magnesioferrita pela coloração negra do material denotando a presença de Fe(II) da magnetita, assim, nesta fase, denominamos o material formado de magnetita magnesiana, pela presença do Mg detectado nas análises químicas.

A magnesioferrita foi sintetizada a partir dos tratamentos térmicos a 550 e 800ºC produzindo também hematita. Após esta fase foi necessária incluir uma outra que foi o tratamento com a solução de Mehlich-1 para dissolver os outros materiais que precipitaram junto com a magnetita magnesiana. Arcanita foi dissolvida, porém yavapaiita e muskoxita não foram, mostrando-se estáveis à redução do pH.

Para confirmar os resultados, uma nova síntese, com uma das frações molares de magnésio, foi feita a 30 mol% de Mg. Esta fração foi escolhida, pois hematita seria formada parcialmente em função de que parte do ferro não estaria ligada ao magnésio. Foi incluído na caracterização deste material o refinamento estrutural pelo método de Rietveld. Os resultados mostraram que os parâmetros do ajuste do método de Rietveld foram adequados, porém diferiram na quantificação dos minerais formados.

A síntese em laboratório de minerais é possível e interessante do ponto de vista ambiental, pois simula a formação dos minerais no solo. A colocação do magnésio em quantidades crescentes durante a síntese, em substituição isomórfica, é possível e o tratamento térmico a 800ºC permitiu determinar a quantidade de magnesioferrita formada.

A técnica de difração de raios-x é uma ferramenta poderosa e extremamente importante em estudos de óxidos de ferro sintéticos e naturais, além de outros minerais, complementada com técnicas de análise química (análise química total, dissolução seletiva).

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

No processo de síntese, inserir uma etapa de lavagem do material com água quente (temperatura abaixo de 100ºC e acima de 70ºC) para facilitar a solubilização dos sais formados durante a síntese, ou ainda, a primeira retirada do líquido sobrenadante deve ser realizada com a solução ainda quente, logo que o precipitado negro formado decante.

Inserir uma etapa de lavagem com solução Mehlich-1 e, ou utilização da solução de oxalato ácido de amônio para eliminar os óxidos de ferro de baixa cristalinidade e os elementos que não entraram na estrutura cristalina do mineral sintetizado.

Transformar todas as frações em maghemita, pois são de ocorrência no solo na fração argila, ao contrário do que acontece com a magnetita que ocorre nas frações mais grosseiras (areia e silte).

Utilizar um magneto permanente (imã) para separar as frações magnéticas, no caso, a magnesioferrita (produzida pelo aquecimento da magnetita magnesiana a temperatura de 800ºC) da hematita.

Utilizar a magnesioferrita (separada por imãs) e caracterizá-la pelas técnicas disponíveis, em ensaios de capacidade máxima de adsorção de ions (cátions e, ou ânions).

Submeter a magnesioferrita ao ambiente redutivo na presença de atividade biológica.

Existe um potencial muito grande de estudo e uso da magnesioferrita, não só em ciência do solo como em outras áreas da ciência. Este fato deve ser explorado.

7 ANEXO

Tabela 23. Cartões dos minerais identificados e respectivas características químicas, físicas e mineralógicas

Mineral	Fórmula química	ICDD PDF	Sistema cristalográfico	Cela unitária						D[1]	V[2]	Reflexos		
				a_0	b_0	c_0	α	β	γ			d_{hkl} I/I_0	d_{hkl} I/I_0	d_{hkl} I/I_0
				(Å)			(^{o})			(g cm^{-3})	(Å^3)			
Arcanita, syn	K_2SO_4	00-005-0613	Ortorrômbico	5,7720	10,072	7,4830	90	90	90	2,66	435,03	d_{021} 28,0%	d_{022} 77,0%	d_{130} 100,0%
Hematita, syn	Fe_2O_3	00-033-0664	Hexagonal	5,0356	5,0356	13,7489	90	90	120	5,27	301,93	d_{104} 100,0%	d_{024} 40,0%	d_{116} 45,0%
Maghemita-C, syn	Fe_2O_3	00-039-1346	Cúbico	8,3515	8,3515	8,3515	90	90	90	4,86	582,50	d_{220} 35,0%	d_{311} 100,0%	d_{440} 34,0%
Magnesioferrita, syn	$MgFe_2O_4$	01-088-1943	Cúbico	8,3998	8,3998	8,3998	90	90	90	4,48	592,66	d_{220} 31,35%	d_{311} 100,0%	d_{440} 41,4%
Magnesioferrita	$MgFe_2O_4$	00-036-0398	Cúbico	8,3873	8,3873	8,3873	90	90	90	4,50	590,02	d_{220} 40,0%	d_{311} 100,0%	d_{440} 35,0%
Magnetita, syn	Fe_3O_4	00-019-0629	Cúbico	8,3960	8,3960	8,3960	90	90	90	5,20	591,86	d_{220} 30,0%	d_{311} 100,0%	d_{440} 40,0%
Muskoxita	$Mg_{0,7}Fe_{0,4}O_{1,3}\ H_2O$	00-022-0709	Hexagonal	3,0700	3,0700	4,6000	90	90	120	3,10	37,55	d_{001} 80,0%	d_{101} 100,0%	d_{102} 60,0%
Yavapaiita, syn	$KFe(SO_4)_2$	01-073-0288	Monoclínico	8,1520	5,1530	7,8770	90	95	90	2,89	329,68	d_{001} 100,0%	d_{-111} 52,9%	d_{-112} 71,7%

(1) Densidade
(2) Volume