



UNIVERSIDADE FEDERAL DE RORAIMA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

GILMAR ALVES SILVA

ESTUDOS DE ÓXIDOS MAGNÉTICOS EM SOLOS DE RORAIMA

BOA VISTA, RR

2013

GILMAR ALVES SILVA

ESTUDOS DE ÓXIDOS MAGNÉTICOS EM SOLOS DE RORAIMA

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Física, da Universidade Federal de Roraima, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. DSc. Roberto Câmara de Araújo.

BOA VISTA, RR

2013.

GILMAR ALVES SILVA

ESTUDOS DE ÓXIDOS MAGNÉTICOS EM SOLOS DE RORAIMA

Dissertação apresentada como pré-requisito para conclusão do curso de mestrado do Programa de Pós Graduação em Física da Universidade Federal de Roraima. Área de concentração: Física da Matéria Condensada. Defendida em 20 de fevereiro de 2013 pela seguinte banca examinadora:

Prof. DSc. Roberto Câmara de Araújo (UFRR)
Orientador / Curso de Física-UFRR

Prof. DSc. Cassio Sanguini Sergio
Curso de Física-UFRR

Prof^a DSc. Josimara Cristina de Carvalho Oliveira
Curso de Química-UERR

BOA VISTA, RR

2013.

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)

Biblioteca Central da Universidade Federal de Roraima

S586e Silva, Gilmar Alves.

Estudos de óxidos magnéticos em solos de Roraima / Gilmar Alves Silva. – Boa Vista, 2013.

84 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Câmara de Araújo.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Roraima, Programa de Pós-Graduação em Física.

Dedico esta pesquisa ao meu filho Fransuah, aos meus irmãos Conrado, Gilberto, Laurenilde, Luzanira, Luzanilde, tia Raimunda, tia e prima Maria Alves Feitosa, cunhados Erinalva, José Feitosa, Luis Mota. Em memória aos meus pais José Pereira e Maria Alves, irmão Lourimar e aos meus sobrinhos André Silva, Sérgio, Flávio e Geanny.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me concedido saúde, determinação e oportunidade de trabalhar junto a pessoas maravilhosas que muito me ensinaram.

Ao meu orientador Roberto Câmara pela confiança e paciência depositada em mim e pela dedicação demonstrada durante a realização deste trabalho.

Ao prof. DSc. Cássio Sanguini Sérgio, meu co-orientador, por me “socorrer” iluminando com brilhantes ideias e por me receber em seu gabinete e me direcionar no laboratório.

Ao professor João Maria Soares (UERN), pela colaboração na medida e análise dos espectros Mössbauer deste trabalho.

Ao professor Eliel, pela paciência e contribuição em confeccionar os invólucros das bobinas do analisador termomagnético. Seu trabalho foi muito importante.

À Cláudia (UFS) pelas horas e horas me auxiliando com a DRX, mesmo de forma virtual, mas de grande valia.

Aos professores e amigos José Eugênio, Ijanilio Araújo, Oscar Tintorer Delgado, Walter Paulo e aos companheiros de laboratório Albanira, Elenilda (química), Melanie, e Jailson pela ajuda agradável, que cada um deu para a realização deste trabalho.

Ao meu filho Nego (Fransuah), pela colaboração em ajudar no laboratório e me incentivar durante momentos de desânimo.

RESUMO

A pesquisa foi principalmente dedicada à caracterização de óxidos de ferro (fases magnéticas) presentes em solos de quatro municípios de Roraima, compreendidos em cinco pontos distintos localizados no Centro Leste de Estado. As técnicas utilizadas foram Difractometria de Raios X (DRX), Análise Termomagnética (ATM) e Espectroscopia Mössbauer (EM). Resultados de DRX mostram a ocorrência de fases de óxidos de ferro, silício, alumínio e outras fases em menor quantidade. A ATM comprova que as fases magnéticas presentes são a magnetita, maghemita e hematita. A EM comprova os resultados de ATM e DRX, com as fases apresentando parâmetros hiperfino típicos de óxidos de ferro (Fe). A partir do resultados de EM quantificamos os óxidos de ferro presentes como 35% de magnetita (Fe_3O_4); 27% de maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$); 16% de hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$); 12% de goethita (2FeOOH) e 10% ilmenita (FeTiO_3), pelo resultado acima a magnetita é o óxido de ferro majoritário.

Palavras chaves: Difractometria de Raios. Análise Termomagnética. Espectroscopia Mössbauer, Óxidos de ferro, Solo de Roraima.

ABSTRACT

The research was mainly devoted to the characterization of iron oxides (magnetic phases) present in soils in four municipalities of Roraima, included five different points located in the East Central State. The techniques used were X-ray diffraction (RDX), thermomagnetic analyzes (ATM) and Mössbauer spectroscopy (MS). XRD results showed the occurrence of phases of iron oxides, silicon, aluminum and other stages fewer. The ATM proves that the magnetic phases are magnetite, maghemite and hematite. The MS confirms the results of XRD and ATM, with phases having hyperfine parameters typical of oxides of iron (Fe). From the results of MS quantify the iron oxides present as 35% magnetite (Fe_3O_4), maghemite 27% ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$); 16% hematite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$); 12% goethite (2FeOOH) and 10% ilmenite (FeTiO_3), the above result is magnetite iron oxide majority.

Keywords: Mössbauer spectroscopy. X-ray diffraction. Thermomagnetic Analyzes. Iron oxide. Soils of Roraima,

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.2 ÓXIDOS DE FERRO.....	17
2.3 TRANSFORMAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO.....	19
2.4 MAGNETISMO DA MATÉRIA.....	21
2.4.1 Diamagnetismo	21
2.4.2 Paramagnetismo.....	23
2.4.3 Ferromagnetismo	24
2.4.4 Antiferromagnetismo	26
2.4.5 Ferrimagnetismo.....	27
2.5 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS ÓXIDOS DE FERRO.....	29
2.5.1 Magnetita	29
2.5.2 Maghemita	32
2.4.3 Hematita.....	34
2.4.4 Goethita.....	36
3 MATERIAS E MÉTODOS	37
3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	37
3.2 ANÁLISE TERMOMAGNÉTICA (ATM)	43
3.3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	48
3.4 COLETA DAS AMOSTRAS	56
3.5 A LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DOS PONTOS DE COLETA.....	57
3.6 NOMENCLATURAS E CARACTERÍSTICAS DO SOLO COLETADO.....	59
4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	61
4.1 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS.....	61
4.2 ANÁLISE TERMOMAGNÉTICA.....	67

4.3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.	72
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
5.1 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X	80
5.2 ANÁLISE TERMOMAGNÉTICA.....	81
5.3 ESPECTROS MÖSSBAUER	83
6 CONCLUSÃO	88
REFERÊNCIAS	Erro! Indicador não definido.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Redistribuição dos óxidos de ferro no globo terrestre	18
Figura 2- Caminhos mineralógicos representativos que envolvem óxidos do ferro.	20
Figura 3 - Representação esquemática dos momentos magnéticos dentro de um material.....	22
Figura 4 - Variação da magnetização (M) em função do campo aplicado H em materiais diamagnéticos.....	22
Figura 5 - Variação da magnetização (M) em função do campo aplicado (H) em materiais paramagnéticos.....	24
Figura 6 - Representa um material com multi-domínios.....	25
Figura 7- Curva de magnetização M (H) de materiais ferromagnéticos	26
Figura 8 - Representação da variação do inverso da susceptibilidade em função à temperatura.	27
Figura 9 - Dependência da temperatura com o inverso da susceptibilidade magnética de um material ferromagnético, antiferromagnético e ferrimagnético.....	28
Figura 10 - Esquema de unidade da célula da magnetita onde é representada sua estrutura cristalina: Tetraédrica (sítio A) e octaédrica (sítio B).....	31
Figura 11 - Dados experimentais e o ajuste teórico da variação da magnetização espontânea (MS) com a temperatura para a magnetita.....	32
Figura 12 - Arranjo dos íons metálicos em sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) na estrutura espinélio (AB ₂ O ₄) apresentada pela magnetita e maghemita.	33
Figura 13 - Difratoogramas padrão dos óxidos de ferro.	34
Figura 14 - Representação da estrutura cristalina da hematita.	36
Figura 15 - Representação da estrutura cristalina da goethita.....	37
Figura 16 - Esquema do difratômetro de Raios X.....	40
Figura 17 - Interferência construtiva e destrutiva.	40
Figura 18 - Para termos interferência construtiva, a diferença de caminhos $\Delta 1 + \Delta 2$ deve ser igual a múltiplos de λ	41
Figura 19 - Goniômetro do Difrátômetro de Raios X (Laboratório de Raios X Física/UFRR).	42
Figura 20 - Difrátômetro de Raios X (Laboratório de Raios X Física/UFRR).	42
Figura 21 - Análise termomagnética de uma amostra constituída de duas pequenas barras: uma de níquel e uma de ferro.....	43

Figura 22 - Ilustração do Analisador Termomagnético composto por forno, transformador e em seu núcleo mais interno encontra-se a amostra.....	44
Figura 23 - O conjunto completo.	47
Figura 24 - Detalhes de cada equipamento.	47
Figura 25 - Conjunto de bobinas, porta amostra e amostra.	47
Figura 26 - Imagem transversal do forno tubular.	47
Figura 27 - Linhas de emissão e absorção correspondentes.....	49
Figura 28 - esquema do decaimento nuclear do ^{57}Co no ^{57}Fe	51
Figura 29 - Ilustração e espectro observado para o desvio isomérico.....	52
Figura 30 - Ilustração e espectro observado para a interação quadropolar elétrica.....	53
Figura 31 - Espectro observado para a interação quadropolar elétrica.	54
Figura 32 - Esquema de um arranjo experimental de transmissão do espectrômetro Mössbauer e o espectro formado.	54
Figura 33 - desdobramento de níveis devido ao efeito Zeeman nuclear para o estado fundamental. ...	55
Figura 34 - Espectrômetro Mössbauer do Laboratório de Física da UERN.....	56
Figura 35 - Localização dos pontos de coleta.	58
Figura 36 - Difratoogramas de Raios X, B1_0_10.....	62
Figura 37 - Difratoogramas de Raios X, B2_0_10.....	62
Figura 38 - Difratoogramas de Raios X, B3_0_10.....	63
Figura 39 - Difratoogramas de Raios X, P1_0_10.	63
Figura 40 - Difratoogramas de Raios X, P1_0_10.	64
Figura 41 - Difratoogramas de Raios X, B1_60_100.....	64
Figura 42 - Difratoogramas de Raios X, B3_80_100.....	65
Figura 43 - Difratoogramas de Raios X, P1_80_100.	65
Figura 44 - Difratoogramas de Raios X, P2_80_100.	66
Figura 45 - Concentrado magnético B1_0_10.	67
Figura 46 - Concentrado magnético B1_60_100.	68
Figura 47 - Concentrado magnético B2_0_10.	68
Figura 48 - Concentrado magnético B3_0_10.	69
Figura 49 - Concentrado magnético B3_80_100.	69
Figura 50 - Concentrado magnético P1_0_10.....	70
Figura 51 - Concentrado magnético P1_80_100.....	70
Figura 52 - Concentrado magnético P2_0_10.....	71
Figura 53 - Concentrado magnético P2_80_100.....	71
Figura 54 - Concentrado magnético B1_0_10.	74
Figura 55 - Concentrado magnético B1_60_100.	74
Figura 56 - Concentrado magnético B2_0_10.	75
Figura 57 - Concentrado magnético B3_0_10.	76
Figura 58 - Concentrado magnético B3_80_100.	76
Figura 59 - Concentrado magnético P1_0_10.....	77
Figura 60 - Concentrado magnético P1_80_100.....	77
Figura 61 - Concentrado magnético P2_0_10.....	78
Figura 62 - Concentrado magnético P2_80_100.....	78
Figura 63 - Representação percentual dos compostos de ferro do perfil raso.	85
Figura 64 - Representação percentual dos compostos de ferro do perfil profundo.....	85

Figura 65 - Representação percentual dos compostos de ferro presentes em B3 e P1.....	86
Figura 66 - Representação percentual dos compostos de ferro presentes em B1, B2 e P2.	86
Figura 67 - Representação percentual dos compostos de ferro presentes nas nove amostras analisadas.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Representação dos dezessete óxidos de ferro.....	17
Tabela 2 - Profundidade, em relação a superfície.	56
Tabela 3 - Compostos mais frequentes nas nove amostras analisadas.	61
Tabela 4 - Nome e abreviaturas de cada fase.	66
Tabela 5 - Parâmetros Mössbauer	73
Tabela 6 - Fases determinadas na Análise Termomagnética.	82

1 INTRODUÇÃO

Óxidos de Ferro, como a hematita, magnetita, maghemita e goethita, estão intimamente relacionados com os fenômenos de estruturação e agregação dos solos, podendo conferir-lhes características desejáveis, tais como maior permeabilidade à água e maior resistência à erosão. Podem, ainda, estar vinculadas a outras propriedades dos solos, como a cor, capacidades de troca catiônica e aniônica (CTC e CTA). Dentre essas, a cor mostra-se a mais visível e utilizada para caracterizar e diferenciar os solos, onde as cores vermelhas e amarelas resultam da presença de hematita e goethita, respectivamente (MURAD e SCHWERTMANN, 1983).

Os óxidos de Ferro têm grande variação na cor, na forma e na própria constituição, que podem estar relacionadas com os ambientes de sua formação e até mesmo com a gênese de formação (FEY e DIXON, 1981; SCHULZE, 1984; SCHWERTMANN e CARLSON, 1994). Além de ferro, oxigênio e hidrogênio, esses minerais podem apresentar o Alumínio. Conforme Schwertmann & Taylor (1989) e Cornell & Schwertmann (1996), a substituição de ferro (Fe) por alumínio (Al) é um fenômeno natural e comum nas goethitas e hematitas, podendo constituir mais uma regra que uma exceção na natureza, principalmente para as goethitas de clima tropical.

Os minerais óxidos de ferro são componentes importantes em solos tropicais e subtropicais, pois se caracterizam como indicadores pedoambientais sensíveis (KÄMPF e CURI, 2000; BIGHAM et. al, 2002). Em procedimentos aeróbicos, o modelo de formação dos óxidos de ferro prevê que estes minerais apresentam alta estabilidade termodinâmica e baixa solubilidade, persistindo no solo por longo período (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989). Entretanto, o aumento no teor de matéria orgânica, umidade e atividade microbiana favorecem os principais mecanismos de dissolução e remobilização dos óxidos de ferro no ambiente pedogênico, os quais incluem reações de redução e de atividades compostas por elementos de naturezas distintas, cuja intensidade está diretamente relacionada às condições meteorológicas, principalmente chuva e temperatura (SCHWERTMANN, 1991). Os compostos de ferro mais comumente encontrados nos solos brasileiros são hematita, goethita, maghemita, ilmenita e magnetita, e considerando as condições de intensa lixiviação, típicas das regiões tropicais e subtropicais, alguns desses óxidos podem ter dominância quantitativamente relevante no pedossistema, conforme a litologia dominante no material de origem e os mecanismos de pedogênese (JESUS FILHO et. al, 1995; FABRIS et. al, 1998).

Atualmente, em qualquer dispositivo eletroeletrônico que requeira em sua composição um magneto permanente, os óxidos de ferro, têm seu papel fundamental, devido à sua alta coercividade e baixo custo de produção em comparação com outros materiais desempenhando a mesma função. Podemos citar, por exemplo, as ferritas que tem valor bem menor em relação ao samário. Esse baixo custo é devido ao fácil acesso à matéria-prima, constituída por óxidos de elementos abundantes, e da relativa facilidade de fabricação. Vários exemplos da utilização dos derivados de óxidos de ferro usam sistemas magnéticos em seu funcionamento, como é o caso dos alto-falantes, pequenos motores elétricos, componentes de microfones, telefones, circuitos de TV e rádio, etc. Pode atuar, também, como magneto purificador de água, eliminando certas impurezas metálicas; separador de minerais paramagnéticos em minérios; alinhamento de objetos (bússolas) e direcionamento de feixes de partículas eletricamente carregadas (aceleradores de partículas) (WOHLFARTH, 1987).

Os óxidos de ferro estão intimamente relacionados no processo da formação natural do Planeta. Suas características mineralógicas e propriedades da composição são fatores que correspondem às condições físico-químicas do desgaste, sedimentação e processos de alteração por meio dos quais os óxidos estão associados dando diferentes tipos de compostos de ferro.

Desde o homem primitivo, materiais como os óxidos de ferro e outros foram adotados como pigmentos minerais. Suas características estruturais e mineralógicas estão diretamente relacionadas com a sua gênese natural e proveniência que nos auxilia nas descobertas históricas.

Nessa pesquisa desenvolvemos estudo de fases magnéticas presente em alguns solos do estado de Roraima, especificamente os óxidos de ferro. Para a caracterização usamos as técnicas de Difractometria de Raios X, Análise Termomagnética e Espectroscopia Mössbauer.

Esta dissertação está dividida em seis sessões. Na seção dois faz-se uma revisão bibliográfica sobre a formação de óxidos de ferro analisando aspectos importantes para o trabalho.

Na seção três descrevemos as técnicas utilizadas no trabalho, entrando em detalhes a respeito do Analisador Termomagnético, tendo em vista que esse equipamento foi montado na UFRR. Ainda na seção três apresentamos os procedimentos para coleta e preparação das amostras.

Na seção quatro descrevemos a caracterização das amostras, pontos de coletas e resultados da Difractometria de Raios X, Espectroscopia Mössbauer e Análise Termomagnética.

Na seção cinco apresentamos os resultados obtidos e fazemos uma discussão dos mesmos, onde seguimos como linha de raciocínio a comparação entre as três técnicas utilizadas, visto que consideramos que as mesmas são complementares, conforme discutido no trabalho.

No capítulo seis apresentamos algumas conclusões e sugestões para trabalhos futuros, encerrando com o capítulo com referências utilizadas no trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica serão abordados alguns conceitos, definições e histórias de elementos os quais serão estudados no decorrer desta pesquisa.

2.1 ÓXIDOS DE SILÍCIO E TITÂNIO

O elemento mais abundante da crosta terrestre depois do Oxigênio é o Silício. Sua grande aplicabilidade na indústria é de extrema importância (MENGEL e KIRKBY, 1987).

O óxido de silício (SiO_2) é o mineral mais abundante nos solos, constituindo a base da estrutura da maioria dos argilominerais; entretanto, em razão do avançado grau de intemperização em que se encontram os solos tropicais, o silício (Si) é encontrado basicamente na forma de quartzo, opala ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), em todas as regiões tropicais (BARBOSA FILHO et al., 2001).

O titânio (Ti) foi descoberto, em 1791, por William Gregor ao realizar experiências de tratamento da ilmenita com ácido sulfúrico e ácido clorídrico concentrado. O nome titânio tem origem na palavra grega *titanes*, que na mitologia grega é um dos filhos de Urano (Céu) e Gaia (Terra) (FERREIRA, 2006). Na crosta terrestre o titânio é o nono elemento mais abundante, ocorrendo na natureza na forma de combinações químicas, geralmente, com oxigênio e ferro. Os principais minerais economicamente importantes são: ilmenita, rutilo e anatásio (PAULA, 1984). A produção de titânio é obtida com base em depósitos primários ou secundários. As principais fontes comerciais de titânio são a ilmenita (FeTiO_3), o rutilo (TiO_2), o anatásio (TiO_2) (MAIA, 2004).

De acordo com o Anuário Mineral Brasileiro (DNPM, 2001), o Brasil possui reservas medidas de 23,7 milhões de toneladas de ilmenita e 78,7 mil toneladas de rutilo, além de possuir a maior reserva mundial de anatásio com 438,2 milhões de toneladas. O mercado engloba o titânio metálico e o dióxido de titânio (TiO_2). O titânio metálico é usado em indústrias metalúrgicas, químicas, elétricas, cerâmicas, etc. (Froes, 1987). Por sua vez, o dióxido de titânio (TiO_2), devido às suas características, resistência ao ataque químico, poder de cobertura, é amplamente utilizado na fabricação de pigmento empregado nas indústrias de tinta, papel, plástico, borracha, fibras, vernizes e prótese e outros materiais médico hospital.(ELLIS, 1987).

2.2 ÓXIDOS DE FERRO.

O ferro é o metal de transição mais presente na crosta terrestre, ele está em quarto lugar no ranque de todos os elementos, ficando atrás do oxigênio, silício e alumínio (INDA, 2005; LUCHESE, FAVERO, LENZI 2002; GOEKE 2007).

Óxidos são compostos binários onde o elemento oxigênio é o elemento que tem maior eletronegatividade. Em um óxido, existe a ligação entre o oxigênio e outro elemento. No caso dos óxidos de ferro, a ligação é entre oxigênio e o ferro.

Na natureza existem óxido de Fe II e óxido de Fe III. Suas fórmulas são, respectivamente, FeO e Fe₂O₃. Na mesma ordem de classificação, são também conhecidos como óxido ferroso e óxido férrico. Essas substâncias são diatômicas, onde um dos átomos é o oxigênio (O). O mais encontrado na natureza é o Fe₂O₃ (hematita), que é o principal minério de ferro. Estipula-se que, ele contém 70% de Fe. A hematita encontrada nos solos do Brasil é tão rica que pode chegar a 69,5% de Fe (quase pura). As impurezas frequentemente encontradas são Si, P, Mn, S, em pequenas concentrações (HOFFBRAND, PETTIT, MOSS, 2004).

Cornell e Schwertmann 1996, afirmam que existem dezessete tipos de óxidos binários de ferro, sendo naturais e sintéticos (tabela 1). Esses óxidos de ferro são diferentes entre si devidos sua composição química, valência do ferro e, principalmente, quanto à estrutura cristalina.

Tabela 1 - Representação dos dezessete óxidos de ferro.

Óxido de Fe	Fórmula Química	Óxido de Fe	Fórmula Química	Óxido de Fe	Fórmula Química
Hematita	α -Fe ₂ O ₃	Wüstita	FeO	Alta Pressão	FeOOH
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Lepidocrocita	γ -FeOOH	Ferrihydrita	Fe ₅ HO ₈ . 4H ₂ O
Maghemita	γ -Fe ₂ O ₃	Akaganéita	β -FeOOH	Bernalita	Fe(OH) ₃
Maghemita	β -Fe ₂ O ₃	Schwertmannita	Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _z . nH ₂ O	Bernalita	Fe(OH) ₂
Maghemita	ϵ -Fe ₂ O ₃	Schwertmannita	δ -FeOOH	Fougerita	Fe _x ³⁺ Fe _y ²⁺ (OH) _{3x+2y-z} (A ⁻) _z ; A ⁻ = Cl ⁻ ; ½ SO ₄ ²⁻
Goethita	α -FeOOH	Feroxyhita	δ' -FeOOH		

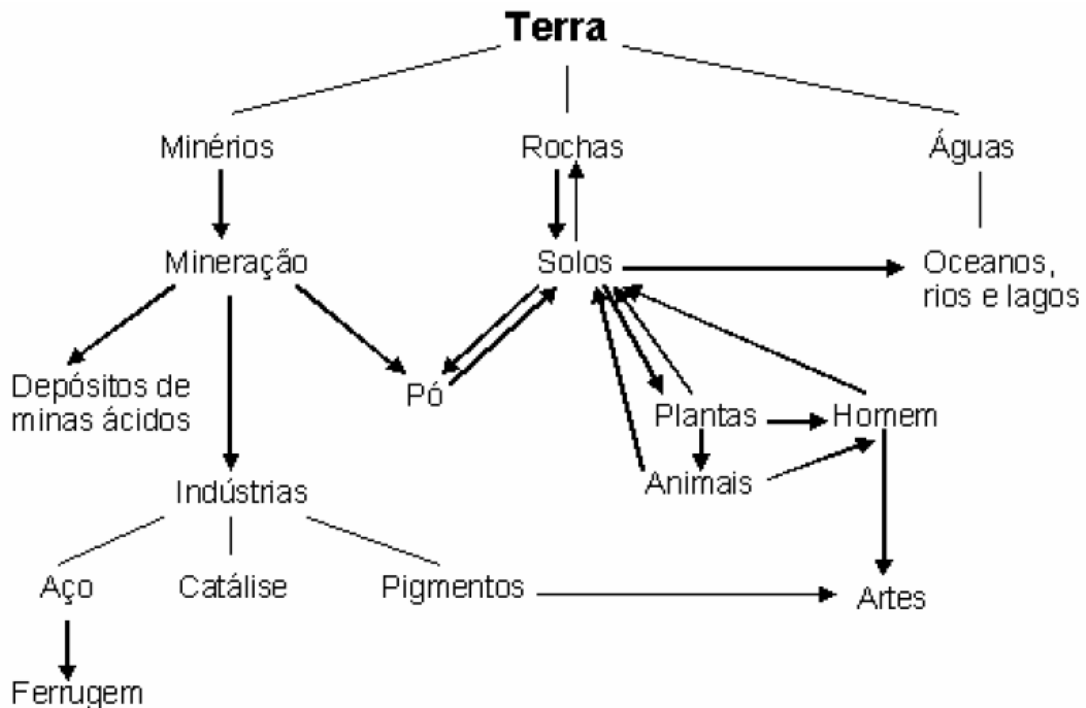
Fonte: (CORNELL, SCHWERTMANN, 1996).

Das diferentes fases de óxidos de ferro já identificadas, neste trabalho serão abordadas para estudo apenas quatro (magnetita, hematita, maghemitas e goetita). Em outro tópico será detalhado, comportamento magnético e estrutural das quatro fases mencionadas.

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

A formação dos óxidos de ferro ocorre em especial através do intemperismo aeróbico na superfície das rochas magmáticas. Dessa forma os óxidos se redistribuem por vários caminhos, pelos diversos compartimentos do sistema global. Esta redistribuição dar-se por meio de mecanismos de transporte como a erosão através de vento e/ou água, da pedosfera para a hidrosfera ou, ainda, e mais importante, pela dissolução redutiva seguida de oxidação e re-precipitação, produzindo novas estruturas. Como exemplos, tem-se a formação do minério de ferro, a utilização de compostos com ferro pelas plantas e o consumo e transformações de óxidos pelo homem (BERNDT, 2008). Na figura 2.1 é ilustrado como ocorre esse processo.

Figura 1 - Redistribuição dos óxidos de ferro no globo terrestre

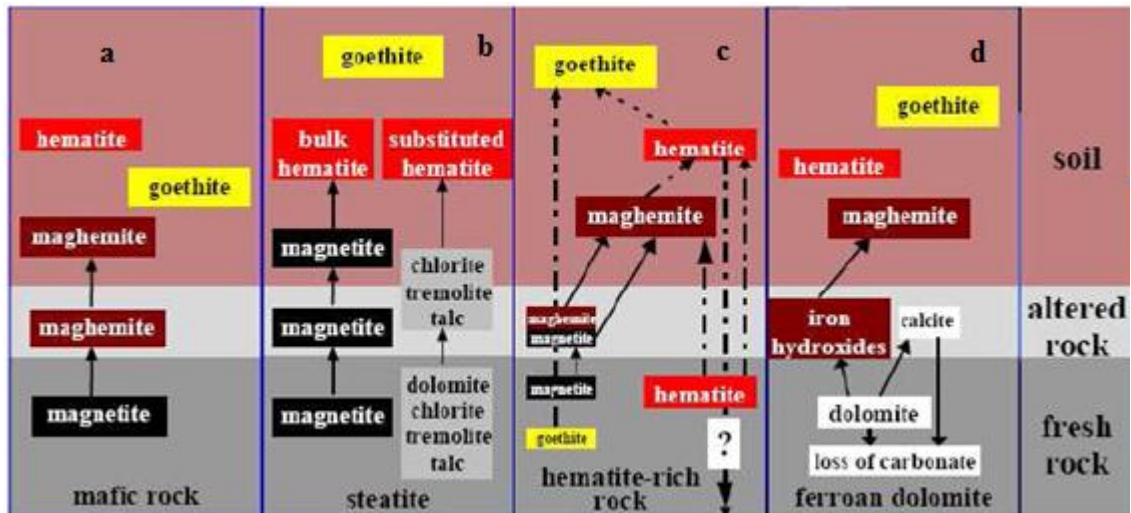


Fonte: (CORNELL, SCHWERTMANN, 1996).

2.3 TRANSFORMAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO

O processo de transformação dos óxidos de ferro ocorre, em geral, de duas maneiras fundamentais. A primeira, de forma natural, espontânea e lenta acontece diretamente a partir de solos e rochas, em especial rochas basálticas, devido à grande presença de compostos de ferro em sua composição. Dessa forma, analisando os compostos de ferro já formados, pode-se estimar quais as condições ambientais que atuaram através do intemperismo ao longo de milhares de anos e que vieram a formar os solos (COSTA, 1985). O intemperismo é um fenômeno muito importante e determinante na caracterização do solo, quanto maior o intemperismo menores são as chances de se estimar a idade do solo. Ao contrário, se houver pouco intemperismo no solo, mais fáceis são as possibilidades de uma boa caracterização geológica e morfológica, ou seja, a idade de formação do solo estudado é algo possível de estimar. Mesmo assim nem sempre é fácil, pois, junto aos compostos de ferro, estão agregados vários outros minerais que podem afetar os resultados ou dificultar sua obtenção. O segundo caminho, induzida e rápida é verificada em amostras sintéticas, preparadas sob condições específicas em laboratório, principalmente através de tratamentos térmicos e/ou químicos. Na figura 2 estão descritas as diferentes vias de formação e transformações dos óxidos de ferro sob condições naturais, até que eles se tornarem estáveis. Em (a) alteração da magnetita na litologia máfica; (b) magnetita herdada em um pedosistema desenvolvidos na esteatita; (c) transformação óxido de ferro numa litologia rica em hematita e (d) neoformação de óxidos do ferro em dolomita ferrosa.

Figura 2- Caminhos mineralógicos representativos que envolvem óxidos do ferro.



Fonte: (FABRIS, 1997).

Na figura 2, tem-se um esquema de transformação da magnetita em maghemita de basalto toleítico que ocorre ainda na rocha (PINTO et al., 1997; PINTO et al., 1998), mas especula-se que essa instabilidade seja influenciada pelo clima (MIJOVILOVICH et al., 1998; OLIVEIRA et al., 1998).

Os produtos da oxidação da magnetita (Figura 2.2) têm sido tema de debate. Magnetitas presentes em perfis de solo muito intemperizados, desenvolvidos de rochas graníticas ocorrentes no oeste da Austrália, progressivamente se transformaram em hematita, não sendo notada a presença de maghemitas ou de soluções sólidas magnetita-maghemita (GILKES & SUDDHIPRAKARN, 1979). No entanto, amostras parcialmente alteradas de rocha granítica (adamelita) e do corresponde saprólito, obtidas em corte de estrada, na região oeste da Austrália, mostrou uma sequência de alteração, onde foram determinadas as espécies, magnetita fresca, magnetita parcialmente alterada e maghemita, sendo também comum soluções sólidas de magnetita-maghemita (ANAND & GILKES, 1984).

Magnetitas que ocorrem em rochas máficas tais como basaltos e tufitos (rochas resultantes da compactação e cimentação de materiais piroclásticos como cinzas e poeiras vulcânicas), alteram-se na sequência magnetita → maghemita → hematita (GOULART et al., 1997, 1998), enquanto as ocorrentes em rochas metamórficas tais como esteatito (pedra sabão), Itabirito e rochas calcárias evoluem diretamente para hematita (SANTANA et al., 2001, DORIGUETTO et al., 2003, VIANA et al., 2004, LAGOEIRO, 1998). Núcleos iniciais

de hematita podem levar magnetitas microcristalinas diretamente à hematita (DA COSTA et al., 1995).

A forma como óxidos de ferro são formados e transformados em solos tropicais depende profundamente da litologia dominante. De maneira geral, os óxidos de ferro mais comumente encontrados em solos brasileiros são a hematita, a goethita, a maghemita, a magnetita e a ilmenita (CORNELL e SCHWERTMANN, 1996). A hematita e a goethita são, normalmente, fases residuais da decomposição de silicatos. A maghemita e a magnetita podem ser herdadas diretamente do material de origem, ou serem formadas ou alteradas durante a pedogênese. A ilmenita tende a ter origem na rocha mãe e, migrar para as rochas e solo de origens magmáticas (FABRIS, 2003; DORIGUETTO, et. al. 1998).

2.4 MAGNETISMO DA MATÉRIA

Os materiais apresentam diferentes tipos de comportamentos magnéticos e são classificados de acordo com a resposta que apresentam diante da aplicação de um campo magnético externo. Os principais tipos de magnetismo são o diamagnetismo, o paramagnetismo, o ferromagnetismo, antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo.

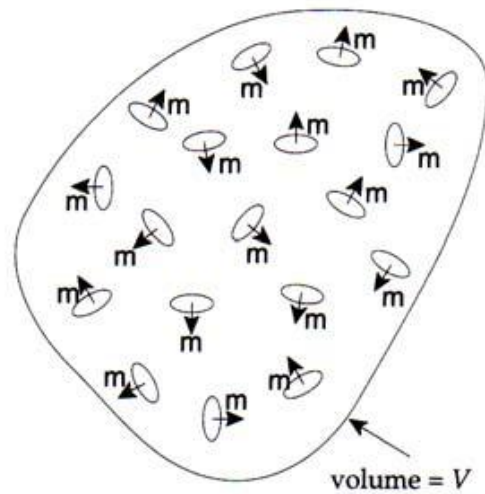
2.4.1 Diamagnetismo

Michael Faraday descobriu que ao aproximar um determinado material a um ímã, o mesmo era repellido e tal substância passou a ser chamada de diamagnética. Isso acontece porque elas adquirem magnetização antiparalela ao campo magnético indutor. Quando um campo magnético externo H é aplicado a um material, seus momentos magnéticos tendem a se alinhar com o campo, dando origem a uma magnetização M dada por:

$$M = \chi_m H$$

onde χ_m representa a susceptibilidade magnética, H é o campo aplicado, e M a magnetização.

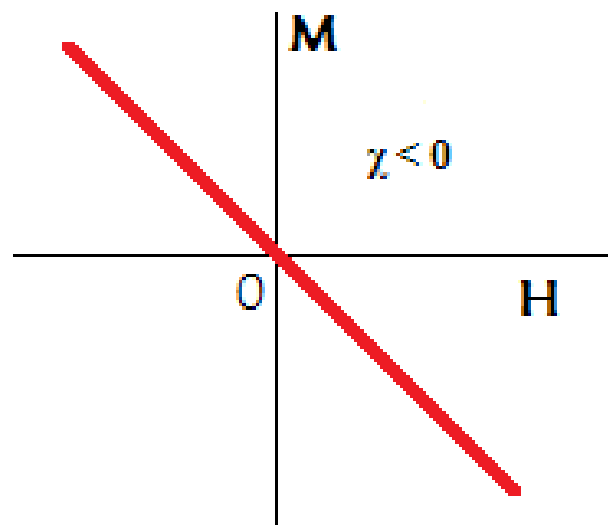
Figura 3 - Representação esquemática dos momentos magnéticos dentro de um material.



Fonte: (LOWRIE, 1997)

A susceptibilidade magnética para materiais diamagnéticos é fraca e negativa. Outra característica para tais materiais é que a magnetização desaparece logo após a retirada do campo, como pode ser visto pela figura 4.

Figura 4 - Variação da magnetização (M) em função do campo aplicado H em materiais diamagnéticos.



Fonte: (KITTEL, 2006; CALLISTER, 2002).

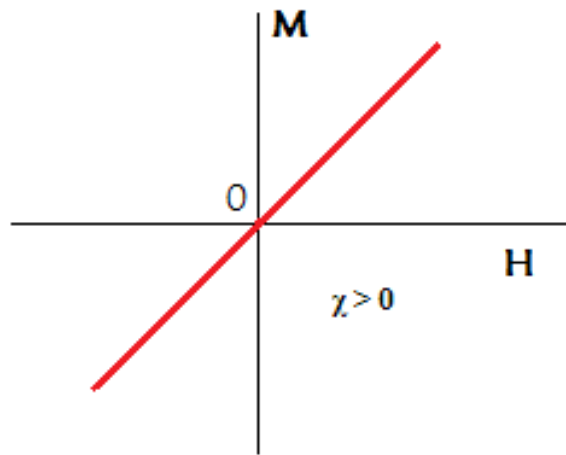
Essa propriedade magnética não apresenta muitas evidências práticas (KITTEL, 2006; CALLISTER, 2002).

2.4.2 Paramagnetismo

O paramagnetismo é uma propriedade de materiais que apresentam momentos magnéticos com fraca interação uns com os outros. Na ausência de um campo magnético externo os domínios ficam dispostos aleatoriamente. Com a aproximação de um campo magnético, os momentos magnéticos tendem a se alinhar, apresentando uma magnetização pequena, mas no mesmo sentido àquela aplicada pelo campo externo. Esse alinhamento dos momentos magnéticos com o campo externo aumenta a intensidade do campo resultante. Nos materiais paramagnéticos, a energia magnética é pequena comparada com a energia térmica, de modo que, na ausência de campo magnético externo, os momentos magnéticos são orientados ao acaso. A agitação térmica dos átomos se opõe a esta tendência, fazendo com que os domínios permaneçam dispostos ao acaso, com isto a magnetização é nula. Com o aumento da temperatura, a tendência é aumentar a desordem dos momentos, reduzindo a magnetização. Os materiais cujas propriedades são diamagnéticos e paramagnéticos são considerados como materiais não-magnéticos (KITTEL, 2006; CALLISTER, 2002).

Ao contrário dos materiais diamagnéticos, os materiais paramagnéticos possuem como característica principal susceptibilidade magnética fraca e positiva, cujo inverso varia linearmente com a temperatura. Um gráfico ilustrativo de um material paramagnético é apresentado na figura 5. Ao aplicar um campo magnético nestes materiais, surge uma fraca magnetização no mesmo sentido do campo aplicado e quando retirado esse campo externo a magnetização volta a ser zero. Ou seja, na ausência de um campo magnético externo os dipolos magnéticos individuais, em um material paramagnético, são aleatoriamente orientados tendo como resultado um momento magnético total nulo.

Figura 5 - Variação da magnetização (M) em função do campo aplicado (H) em materiais paramagnéticos.



Fonte: (KITTEL, 2006; CALLISTER, 2002).

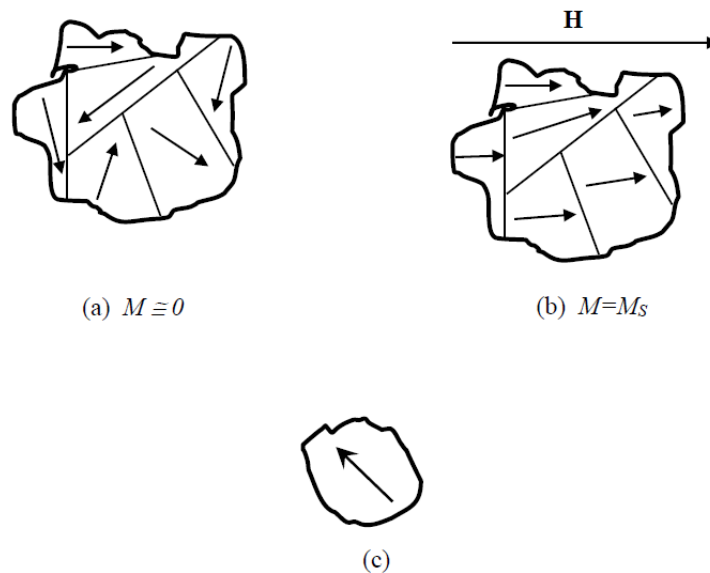
É importante salientar que existe outro tipo de paramagnetismo, conhecido com paramagnetismo de Pauli. O mesmo surge dos momentos magnéticos dos elétrons de condução, e neste caso a susceptibilidade é praticamente constante com a temperatura.

2.4.3 Ferromagnetismo

O ferromagnetismo é uma propriedade característica de substâncias que apresentam dipolo magnético alinhado paralelamente uns com os outros, quando se aproxima de um campo magnético extremamente fraco. Quando uma substância apresenta uma magnetização espontânea mesmo na ausência de um campo externo, é chamado de ferromagnético. Nela, os momentos magnéticos existem devido aos momentos de spin que não atuam independentemente. Esse alinhamento faz com que o material permaneça magnético, mesmo depois da remoção do campo magnético externo. Quando em estado desmagnetizado, o material apresenta pequenas regiões chamadas de domínio, que estão desalinhadas, devido ao alinhamento estocástico. Esta orientação que ocorre ao acaso, faz com que o momento magnético líquido do material seja nulo, mostrado na figura 6. A figura 6b, representa uma amostra colocada num campo magnético externo, os domínios tendem a se alinhar, alcançando um valor máximo de magnetização. na figura 6c, o campo magnético externo é removido, a amostra mantém a magnetização, permanecendo os domínios alinhados na mesma direção. Esta propriedade é apresentada, à temperatura ambiente, nos metais de

transição, ferro, cobalto e níquel; e em alguns metais terras-raras como o gadolínio (KITTEL, 2006; CALLISTER, 2002).

Figura 6 - Representa um material com multi-domínios.

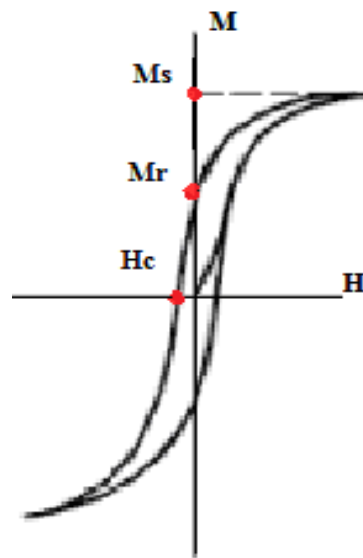


Legenda: Material desmagnetizado (a), e na presença de campo magnético externo (b). Representação de uma partícula com um monodomínio (c)

Fonte: (DUARTE, 2005).

O comportamento de um material ferromagnético pode ser caracterizado pela curva de histerese, como mostra a figura 7. Nesta curva é possível visualizar que, quando o campo induzido H volta a zero, a amostra guarda uma magnetização residual conhecida de magnetização remanescente (M_R). Em materiais com comportamento ferromagnético é preciso aplicar um campo suficiente para obter a magnetização resultante nula de tais substâncias, chamado de campo coercitivo (H_C). No entanto, os materiais ferromagnéticos apresentam a característica de perder as propriedades ferromagnéticas acima da temperatura de Curie (T_C) (ANDRADE, 2011).

Figura 7- Curva de magnetização $M(H)$ de materiais ferromagnéticos



Fonte: (ANDRADE, 2011)

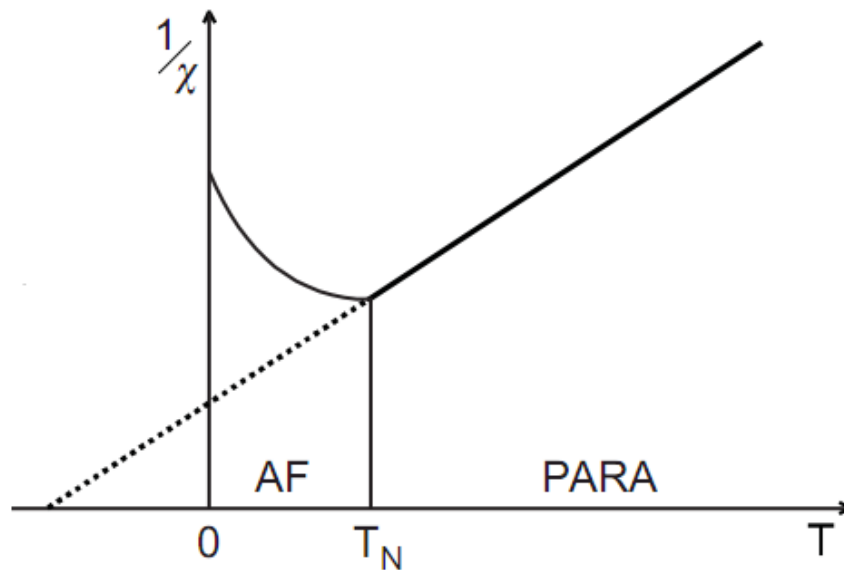
Aumentando o campo magnético aplicado ao material, a magnetização correspondente aumenta até atingir o campo de saturação. A partir desse ponto, um aumento do campo não produz mais aumento da magnetização, daí então a amostra atinge a saturação, esse valor denomina-se magnetização de saturação (M_s).

2.4.4 Antiferromagnetismo

Antiferromagnetismo surge quando ocorre um pareamento do momento magnético de materiais com ligações iônicas. O alinhamento dos momentos de dois íons adjacentes em direções opostas promove o cancelamento total dos momentos de spin. Com isto, o sólido não apresenta qualquer momento magnético resultante. O óxido de manganês (MnO) apresenta esta propriedade (CALLISTER, 2002).

Como mostra a figura 8, acima da temperatura de ordenamento, chamada de temperatura de Néel (T_N), o inverso da susceptibilidade segue uma dependência linear, baixa e positiva. Quando uma amostra antiferromagnética contém defeitos, lacunas ou impurezas na rede cristalina, alguns spins antiparalelos tornam-se desprovidos de seus pares e uma fraca magnetização pode resultar destas imperfeições.

Figura 8 - Representação da variação do inverso da susceptibilidade em função à temperatura.



Fonte: (ANDRADE, 2011).

Como no ferromagnetismo, a interação antiferromagnética se destrói a alta temperatura por efeito da entropia. Acima da temperatura de Neel uma substância antiferromagnética deixa de existir e passa ser um composto tipicamente paramagnético.

Ao submeter um material antiferromagnético a um campo magnético intenso, alguns de seus domínios se alinham paralelamente a ele, mas ao mesmo tempo em que se alinham em paralelo com os domínios vizinhos. Geralmente é necessário um campo magnético muito intenso para alinhar todo o material. Em alguns casos pode até haver imantação devido a um campo magnético muito forte. Alguns exemplos de materiais antiferromagnéticos são: o Cromo (Cr), Manganês (Mn) e Ilmenita (FeTiO_3). No caso da (FeTiO_3) a sua temperatura de Néel é ($T_N = 50 \text{ K}$) e na temperatura ambiente a ilmenita é paramagnética.

2.4.5 Ferrimagnetismo.

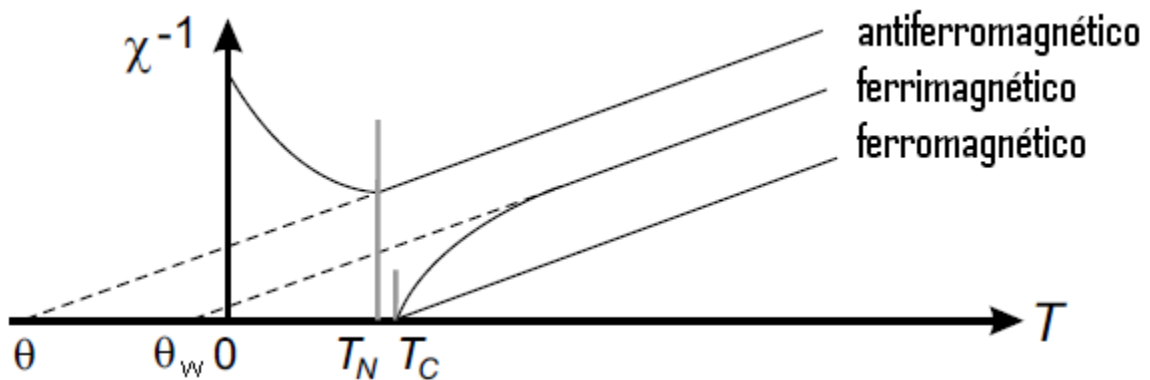
O ferrimagnetismo apresenta uma magnetização alta e permanente, com características macroscópicas semelhantes as do ferromagnetismo, mas diferindo na origem da

magnetização. O fenômeno de ferrimagnetismo é observado nas ferritas, que apresentam estrutura do tipo espinélio inverso. A magnetita (Fe_3O_4) pode ser escrita como: $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-} - (\text{Fe}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$, sendo que 50% dos íons Fe^{3+} que estão presentes no sítio octaédrico cancelam o momento magnético de spin dos outros 50% dos íons Fe^{3+} que estão presentes no sítio tetraédrico, em um fenômeno similar ao antiferrimagnetismo. Com isto, a magnetização de saturação total do sistema pode ser calculada somando-se apenas as contribuições dos momentos provenientes dos íons Fe^{2+} (CALLISTER, 2002).

Substâncias ferrimagnéticas por sua vez representa uma posição intermediária entre aniterromagnetismo e ferromagnetismo. O fenômeno da magnetização ocorre espontaneamente abaixo da temperatura de Curie (T_C). Em temperaturas elevadas a susceptibilidade magnética apresenta um comportamento Curie-Weiss (eq. 2) com uma temperatura de Curie paramagnética (θ_w) negativa. A caracterização é dada pela superposição de duas subredes magnéticas com orientação antiparalela, com diferentes magnitudes de cada magnetização. Assim, a magnetização total não desaparece como acontece com antiferromagnético.

Na figura 9 é ilustrada a dependência da temperatura pelo inverso da susceptibilidade. Considerando que no caso ferromagnético e antiferromagnético, o inverso da susceptibilidade magnética se comporta como uma função linear da temperatura. Esta situação se altera para um comportamento hiperbólico de um sistema ferrimagnético (STEJSKAL et al. 2006),

Figura 9 - Dependência da temperatura com o inverso da susceptibilidade magnética de um material ferromagnético, antiferromagnético e ferrimagnético.



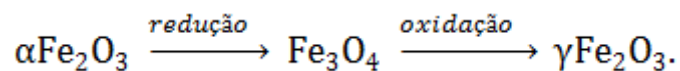
Fonte: (ANDRADE, 2011).

2.5 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS ÓXIDOS DE FERRO

As primeiras descrições de propriedades magnéticas dos óxidos de ferro foram baseadas em minerais preparados sinteticamente e em maghemita de ocorrência natural (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

Com intuito de descobrir os processos de formação dos óxidos de ferro nos solos, foram realizados alguns estudos que se basearam principalmente em análises químicas, cor e medidas de magnetização. Estes estudos levaram a estabelecer que a lepidocrocita (γFeOOH) natural é desidratada a maghemita, enquanto goethita forma hematita (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

Estudos de frações do solo mostram que a fração argila tem a maior magnetização (BORGNE, 1963). Esta é explicada pela formação de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita), através de um processo de oxi-redução do tipo:



O processo de decomposição da matéria orgânica transforma um ambiente redutor e, a maioria do ferro no solo passa ao estado ferroso. Devido às alterações climáticas e mesmo topográficas ocorrem oscilação entre as fases de redução e oxidação que correspondem a períodos úmidos e secos podendo assim consolidar a formação de substâncias.

2.5.1 Magnetita

A magnetita (Fe_3O_4) é um mineral bastante estudado, por vários métodos químicos e físicos de análise, devido à suas propriedades magnéticas, ópticas e dielétricas. A magnetita ocorre naturalmente em rochas máficas e acredita-se que ela, juntamente com seu produto de intemperismo, a maghemita, possua correlação com a fertilidade natural de solos tropicais desenvolvidos a partir desse tipo de rocha (SIDHU et al., 1977; CURI e FRANZMEIER,

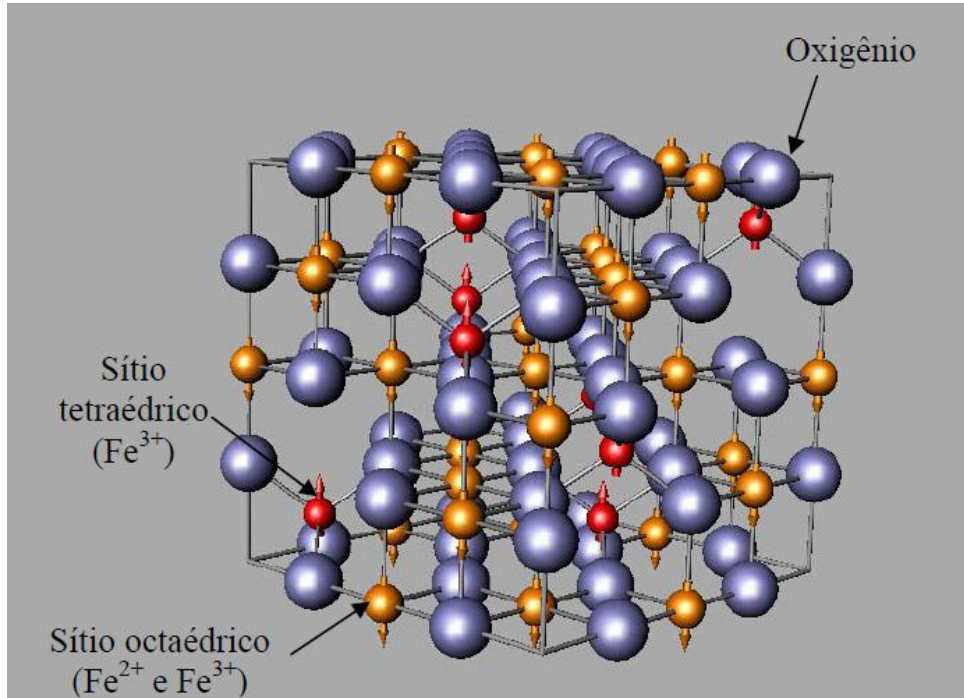
1987). A estrutura da magnetita foi determinada por Bragg (1915), constituindo-se assim numa das primeiras estruturas minerais na qual a difração de Raios X foi aplicada.

A magnetita é um mineral de cor e traço negro, dureza entre 5,5 e 6 (escala de Mohs) e densidade entre 5,1 e 5,2 g/cm³. Não possui clivagem e fratura-se de forma sub-conchoidal. Possui brilho metálico, diafanidade opaca e nenhuma luminescência. O arranjo mais comum é o octaédrico (CORNEL; SCHWERTMANN, 1996). Os parâmetros característicos são os momentos magnéticos, a permeabilidade, a magnetização de saturação e os campos hiperfinos magnéticos (COEY, 1998).

Magnetita é um mineral primário, isto é, participa como constituinte de agrupamentos mineralógicos de diferentes tipos de rochas, sendo, porém, mais abundante nas máficas, onde tem origem autigênica (TAYLOR et al., 1974). Magnetitas naturais são frequentemente intercrescidas com outros minerais tais como cromita (FeCr₂O₄), ulvöespinélio (Fe₂TiO₄), ilmenita (FeTiO₃), tornando sua completa separação de amostras de rochas e de solos muito difícil (SIDHU et al., 1978). A fórmula química ideal para a magnetita é Fe₃O₄. O óxido tem uma estrutura de espinélio invertido, onde os Fe²⁺ e metade dos Fe³⁺ ocupam os sítios octaédricos, enquanto os Fe³⁺ restantes ocupam os sítios tetraédricos (SHIDHU et al., 1978; BANERJEE, 1991). O sistema de cristalização é cúbico, com parâmetro de rede, $a = 0,8394 \pm 0,005$ nm (CORNELL e SCHWERTMANN, 1996). O composto Fe₃O₄ é um dos minerais ferrimagnético mais importante da natureza e está presente em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas, apresentando estrutura espinélio inversa formando uma rede cúbica de face centrada. A cela unitária é formada por um conjunto de quatro unidades figura 2.15. Cada célula é composta por sítios A [tetraédricos (Fe³⁺)] e sítios B [octaédricos (Fe²⁺ e Fe³⁺)]. Nos sítios tetraédricos encontramos oito íons de Fe³⁺ cada um fazendo ligações com quatro íons de oxigênio na forma de tetraedros e nos sítios octaédricos encontramos 16 íons de ferro (8 Fe²⁺ e 8 Fe³⁺), cada íon fazendo ligações com 6 íons de oxigênio na forma de octaedros.

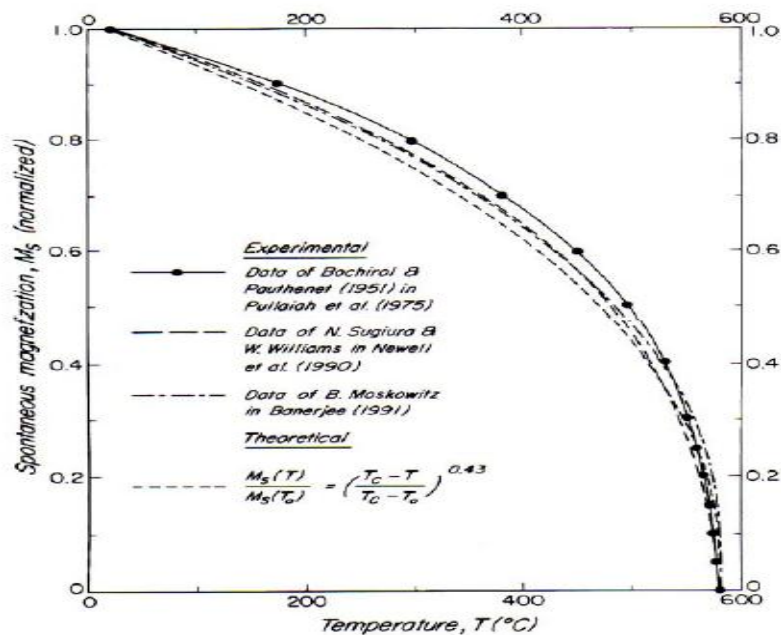
A magnetita apresenta magnetização de saturação $M_S = 480$ KA/m na temperatura ambiente, sua variação com a temperatura ($M_S \times T$) está ilustrada na figura 10, onde a curva define a temperatura de Curie da magnetita como sendo aproximadamente 580°C. À temperatura ambiente, o campo hiperfino $B_{hf} = 49$ T e 46 T para os respectivos sítios tetraédricos e octaédricos (MURAD e JOHNSTON, 1987).

Figura 10 - Esquema de unidade da célula da magnetita onde é representada sua estrutura cristalina: Tetraédrica (sítio A) e octaédrica (sítio B).



Fonte: (DUNLOP, 1997).

Figura 11 - Dados experimentais e o ajuste teórico da variação da magnetização espontânea (MS) com a temperatura para a magnetita.



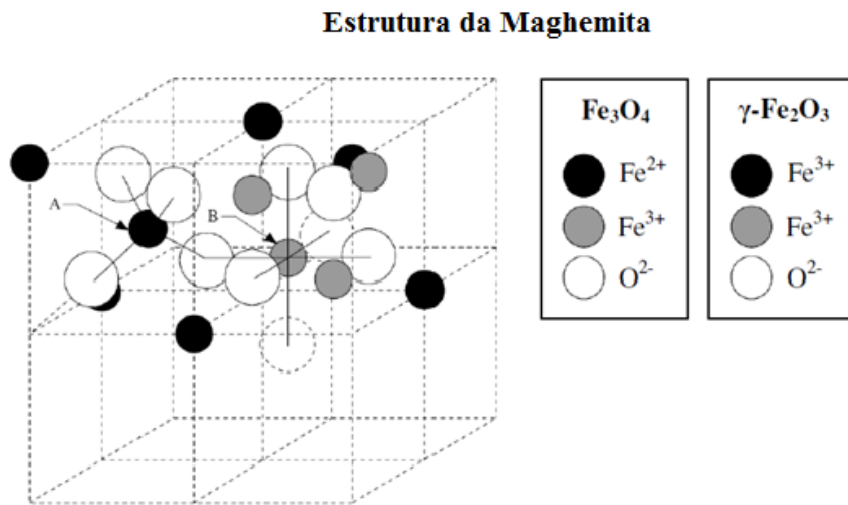
Fonte: (DUNLOP, 1997).

2.5.2 Maghemita

A maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é o equivalente oxidado da magnetita. A letra γ é usada para diferenciá-la da hematita, a qual apresenta a mesma fórmula química. Tal como a magnetita, ela apresenta estrutura espinélio inversa formando uma rede cúbica de face centrada. Durante o processo de oxidação um íon de Fe^{2+} sai do sítio B (figura 12) deixando uma vacância na rede cristalina e outro íon de Fe^{2+} se transforma em Fe^{3+} . Em cada célula unitária (cúbica) contém em média 32 íons O^{2-} , 21,33 íons Fe^{3+} e 2,66 vacâncias, sendo que os cátions estão distribuídos em oito sítios tetraédricos e 16 octaédricos. As vacâncias estão localizadas nos sítios octaédricos figura 12.

Esse composto é um óxido ferrimagnético a temperatura ambiente e suas propriedades magnéticas dependem do tamanho de partículas e dos efeitos de superfície. Ocorre principalmente em solos tropicais derivados de rochas básicas (CURI, 1983; GOULART et al., 1997; FABRIS et al., 1997), podendo ser encontrada também em solos de regiões de clima temperado (TAYLOR; SCHWERTMANN, 1974).

Figura 12 - Arranjo dos íons metálicos em sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) na estrutura espinélio (AB_2O_4) apresentada pela magnetita e maghemita.

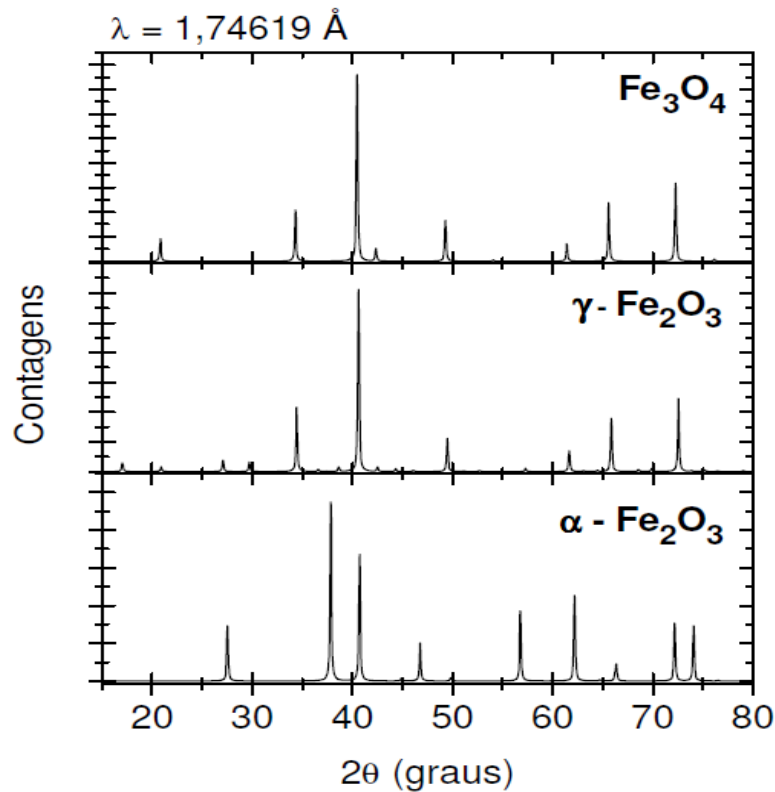


Fonte: (McCURRIE, 1994).

A magnetização de saturação da maghemita é de 380 kA/m. A temperatura de Curie (T_C) mais aceita para este mineral é de 645°C, embora na literatura existam determinações entre 470 °C e 695 °C (DUNLOP, 1997). Esta variação decorre da dificuldade em se determinar a temperatura de Curie para a maghemita, pois ela é metaestável. Ela inverte para a estrutura da hematita ($\alpha\text{-}Fe_2O_3$) quando aquecida no vácuo ou no ar. O campo hiperfino da maghemita é $B_{hf} = 50,2$ T.

Pelo fato da magnetita e maghemita serem materiais que apresentam acoplamentos ferrimagnéticos, é importante destacar que, devido a essa semelhança na estrutura cristalina desses dois óxidos de ferro, é difícil distinguir entre uma fase e outra apenas utilizando a técnica de XRD, principalmente em sistemas nanométricos (figura 13).

Figura 13 - Difratomogramas padrão dos óxidos de ferro.



Legenda: magnetita (Fe_3O_4 , JCPDS 85-1436) (FLEET, 1982), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, JCPDS 39-1346) (HULZ, MCCARTHY, 1987) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, JCPDS 87-1166) (SAWASA, MATER, 1996).

Em muitos casos, se a proporção de magnetita e maghemita são semelhantes, são necessários experimentos complementares com absorção de Raios X ou espectroscopia Mössbauer, para auxiliar na determinação de cada um desses óxidos (WHISTON, 1987).

2.4.3 Hematita

Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é o mais abundante dos óxidos de ferro em solos e sedimentos. Ocorre particularmente em regiões de clima temperado (VANDENBERGHE et al., 2001). Normalmente é encontrada nos solos dispersa na forma de pequenos grãos com diâmetro inferior a $2 \mu\text{m}$, característicos da fração argila e possui grande poder pigmentante (RESENDE, 1986).

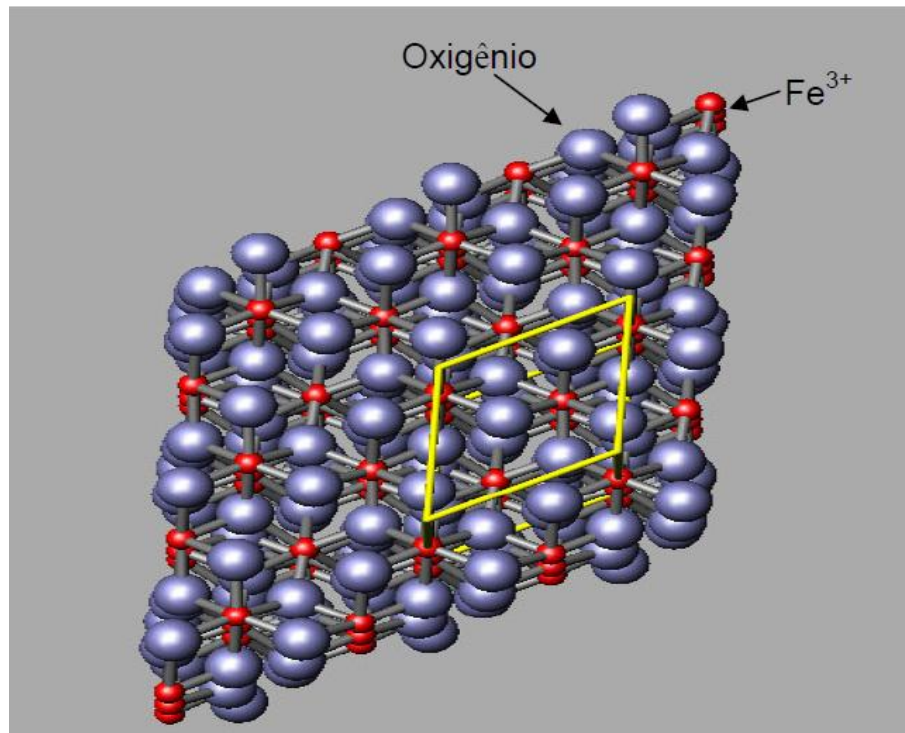
O sistema cristalino da hematita é trigonal. Sua estrutura cristalina é romboédrica, podendo ser descrita como sendo um arranjo compacto de ânions oxigênio com os íons Fe^{3+} ocupando $2/3$ dos interstícios octaédricos. Nessa estrutura, seis átomos de oxigênio circundam cada átomo de ferro, com três desses mais próximos do ferro, formando octaedros assimétricos que levam à formação de uma estrutura romboédrica (DORIGUETO, 2003).

O comportamento magnético da hematita é relativamente complexo: acima da temperatura de Curie ($T_C \sim 680^\circ\text{C}$) é paramagnética; entre T_C e a Temperatura de Morin ($T_M \sim 13^\circ\text{C}$) apresenta uma fase fracamente ferromagnética; finalmente, abaixo de T_M ocorre a reorientação dos spins dos elétrons, o que leva a uma fase antiferromagnética (VANDENBERG ET AL, 2001).

Hematitas puras sofrem a transição de Morin (T_M) a $T_M = 260\text{ K}$. Em temperaturas menores, os spins férricos (Fe^{3+}) estão ordenados em um alinhamento colinear antiferromagnético, acima de 260 K (temperatura da transição de Morin), os spins que estão no plano basal são arranjados em uma estrutura antiferromagnética declinada, correspondendo a um ferromagnetismo fraco (MURAD e SCHWERTMANN, 1983).

Na figura 14 é ilustrada a estrutura cristalina da hematita a qual possui a mesma fórmula que a maghemita, porém com estruturas diferentes. A $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresenta célula unitária hexagonal formada por pares de sítio tetraédrico (Fe^{3+}) Sítio octaédrico (Fe^{2+} e Fe^{3+}) Oxigênio $\text{Fe}(\text{O})_6$ octaédricos ligados. Ela é muito instável e pode ser obtida a partir do tratamento térmico da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que provoca a mudança da estrutura cúbica para hexagonal. A hematita é diferente da magnetita e da maghemita, por ser um óxido fracamente ferromagnético a temperatura ambiente. O campo hiperfino da hematita em temperatura ambiente é próximo de $51,8\text{ T}$ (FYSH e CLARK, 1982).

Figura 14 - Representação da estrutura cristalina da hematita.

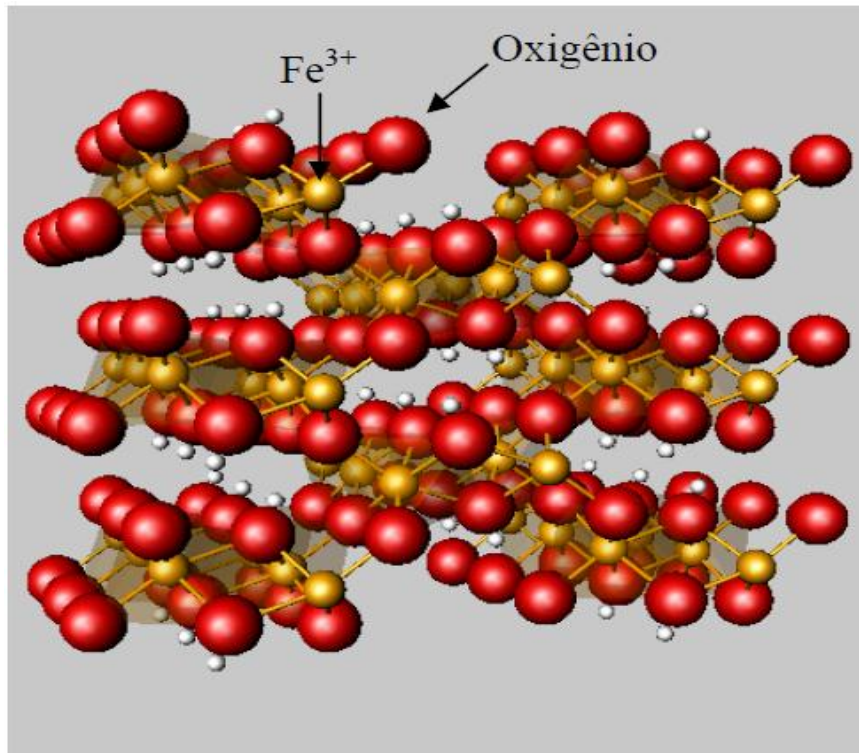


Fonte: (MAGALHÃES, 2008).

2.4.4 Goethita

A goethita (FeOOH) é um mineral do grupo dos oxi-hidróxi. Ela possui estrutura ortorrômbica com cada íon Fe^{3+} coordenado com três O^{2-} e três OH^- , formando octaédricos. A goethita é uma substância antiferromagnética e termicamente estável, mas quando aquecida a temperaturas superiores a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, sofre desidroxilação formando hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). A goethita apresenta campo hiperfino $B_{\text{hf}} = 49,5\text{ T}$, temperatura de Curie (T_C) variando entre $200\text{ }^{\circ}\text{C} - 290\text{ }^{\circ}\text{C}$, goethita tem magnetização (T_C) nula (COEY; CUGAT; MCCAULEY; FABRIS, 1992). Na figura 2.16 é ilustrada sua estrutura.

Figura 15 - Representação da estrutura cristalina da goethita.



Fonte: (MAGALHÃES, 2008).

3 MATERIAS E MÉTODOS

Nessa sessão serão abordados os métodos pelos quais as amostras foram submetidas análises e, os passos seguidos no manuseio das mesmas.

3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.

A radiação, conhecida como Raios X é constituída de uma parte do espectro eletromagnético com comprimentos de onda no intervalo de 0,01 nm a 10 nm, dessa forma têm-se distâncias intra-atômicas num cristal. A faixa de frequências é compreendida entre 3×10^{16} Hz e 3×10^{19} Hz, (energias desde 0,124 KeV até 124 KeV), está radiação situa-se entre a radiação gama e a região ultravioleta.

Em 1895, Wilhelm Röntgen descobriu os Raios X. Alguns anos depois, em 1912, Max Von Laue propôs que um feixe de Raios X poderia ser espalhado pelos átomos individuais de um

crystal e as ondas espalhadas poderiam interferir de modo análogo ao das ondas provenientes de uma rede de difração. Assim, um cristal poderia servir como uma espécie de rede de difração tridimensional para Raios X (YOUNG, FREEDMAN, 2003). Röntgen foi condecorado com prêmio Nobel de Física em 1901 pela descoberta da radiação X em 1895.

A difração de Raios X (XRD, *X-ray Diffraction*) aplicada à cristalografia está relacionada com a natureza da dualidade onda-partícula dos Raios X para se tirar informações acerca da estrutura de materiais cristalinos. É uma ferramenta importante na quantificação de parâmetros de células cristalinas, dimensões cristalográficas e outros parâmetros estruturais, na determinação do grupo espacial e coordenadas atômicas de materiais desconhecidos, na identificação de fases por comparação com dados de estruturas conhecidas.

Para o uso da técnica de difração de Raios X é necessário dispor de um feixe monocromático de comprimento de onda conhecido. Num tubo de Raios X, elétrons emitidos por um cátodo aquecido, um filamento de tungstênio, e acelerados por uma diferença de potencial de algumas dezenas de KV incidem num ânodo de um metal escolhido, geralmente Cobre, Molibdênio, Ferro, Cobalto ou Crômio (CORRÉ, 1999). Dependendo do comprimento de onda desejada para o trabalho de difração, é que escolhemos o tipo do ânodo. Os ânodos de Cobre são mais usados, para trabalhos de XRD em materiais inorgânicos. O comprimento de onda que corresponde ao pico mais intenso, $K\alpha$, no cobre é aproximadamente 1,54 angstroms (Å). Para os outros ânodos temos Cr ($K\alpha$ 2,29 Å), Fe ($K\alpha$ 1,94 Å), Co ($K\alpha$ 1,79 Å), e Mo ($K\alpha$ 0,71 Å). A radiação produzida pelo cobre inclui além da radiação branca, *radiação de Bremsstrahlung*, os picos $K\alpha 1$ (1,54056 Å), $K\alpha 2$ (1,54433 Å), e $K\beta$ ($\lambda_{K\beta} = 1,39217$ Å), na proporção de intensidades de 10 para 5 para 2, respectivamente. Geralmente usa-se a radiação $K\alpha 1$ no trabalho de difração. A radiação $K\beta$ é usualmente removida pelo uso de um filtro de Ni, ou por um monocromador, ou ainda por um detector seletor de energia (ou λ). $K\alpha 2$ pode ser removido eletronicamente no processamento de dados. No entanto, como os picos $K\alpha 1$ e $K\alpha 2$ estão bastante próximos, também se pode usar o pico $CuK\alpha$ (1,54182 Å) que é a média ponderada dos dois, de acordo com a relação $(2\alpha 1 + \alpha 2)/3$.

As amostras para usar na técnica de difração de Raios X são policristalinas, cujo nome deriva do fato destas serem constituídas por minúsculos grãos que podem estar aglomerados numa pastilha ('bola') ou serem reduzidas a pó (como é o caso para as amostras usadas neste trabalho). Nos dois casos os cristais constituintes do material estarão orientados

aleatoriamente e direcionarão todas as possíveis orientações de planos cristalográficos contribuindo assim para difração.

Na incidência do feixe de Raios X sobre uma determinada família de planos $\{hkl\}$ o feixe é difratado segundo um ângulo 2θ em relação à direção do feixe incidente, figura 16, segundo a lei de Bragg:

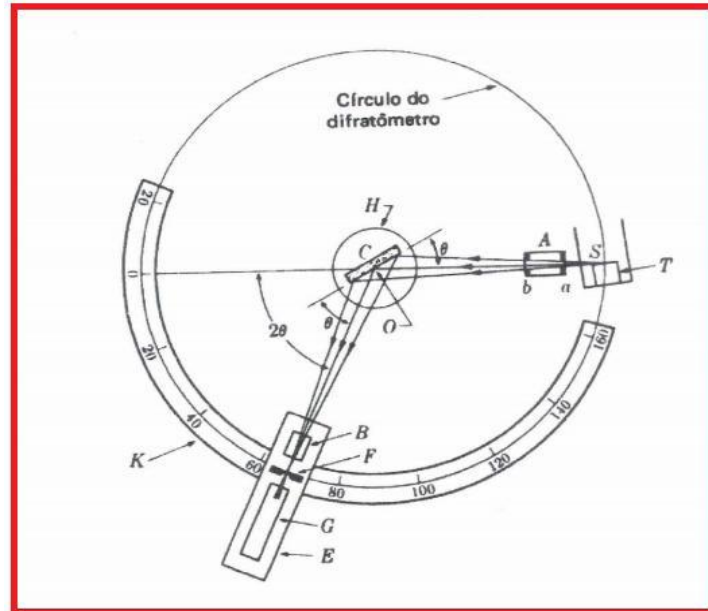
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

onde λ é o comprimento de onda dos fótons X, d é a distância interplanar da família de planos hkl (índices de Miller), θ é o ângulo entre o feixe incidente e os planos de difração, e n é um inteiro. Portanto, para um feixe de raios-X monocromático incidente, algumas das direções entre o detector e o feixe incidente vão corresponder a ângulos corretos de Bragg para os diversos planos da rede cristalográfica e assim difratar, figura 3.4. Num material policristalino, haverá apenas uma fração de grãos que têm a orientação correta para a difração por cada plano cristalográfico, o que altera a intensidade dos picos num difratograma em relação ao observado quando o material é monocristalino.

Segundo Menezes (2004) um Difrátometro de Raios X, funciona da seguinte forma: feixe de Raios X tem sua origem em S (ver figura 16), passa pelo colimador A e incide na amostra C que se encontra no suporte H. Durante a medida a amostra sofre rotações em torno de seu eixo O, que é perpendicular ao plano da figura 16. Em seguida o feixe difratado passa pelos colimadores B e F e incide no detector G, fixo no suporte E. São acoplados mecanicamente os suportes E e H para que o movimento de 2θ graus do detector seja acompanhado pela rotação de θ graus da amostra. O acoplamento assegura que o ângulo de incidência (θ) seja metade do ângulo de difração (2θ) com relação ao feixe incidente. Nessas condições a amostra deve ter a superfície plana (ANDRADE, 2011).

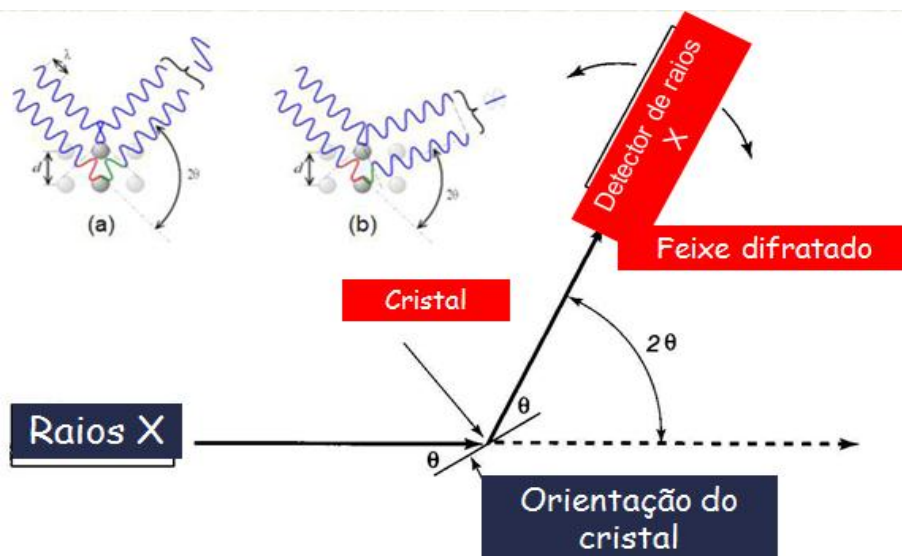
Todos os átomos no caminho do feixe incidente dispersam simultaneamente os Raios X, e em geral as ondas difundidas interferem e destroem-se mutuamente, mas em certas direções específicas elas combinam-se de modo a formar novas frentes de onda, formando assim uma interferência construtiva. Na figura 17 é mostrado que, para λ e d determinados, em (a) uma direção para a qual temos um feixe difratado (direção de interferência construtiva), e em (b) outra direção para a qual não se tem feixe difratado (interferência destrutiva).

Figura 16 - Esquema do difratômetro de Raios X.



Fonte: (Padilha, Filho, 1985).

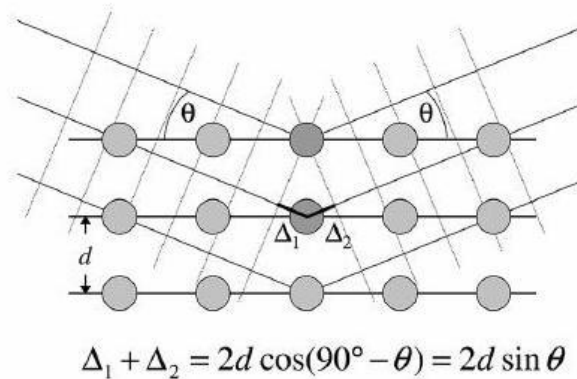
Figura 17 - Interferência construtiva e destrutiva.



Fonte: (Adaptado de ALEFELD, VÖLKL, 1978).

Na figura 18 mostra-se a condição para a lei de Bragg, a máxima intensidade de dispersão é apenas observada quando os “desvios de fase” são múltiplos do comprimento de onda incidente: $n \lambda$

Figura 18 - Para termos interferência construtiva, a diferença de caminhos $\Delta_1 + \Delta_2$ deve ser igual a múltiplos de λ .



Fonte: (DOMINGOS, 2008).

A técnica de difração de Raios X tem sido ultimamente uma das técnicas mais utilizada para determinar fases cristalinas presentes nos materiais. Através da DRX é possível identificar a simetria da rede cristalina da estrutura, as possíveis fases diferentes, fazer cálculos de parâmetros de rede da célula cristalina, verificar se um material é cristalino ou amorfo, medir o tamanho de grão, etc.

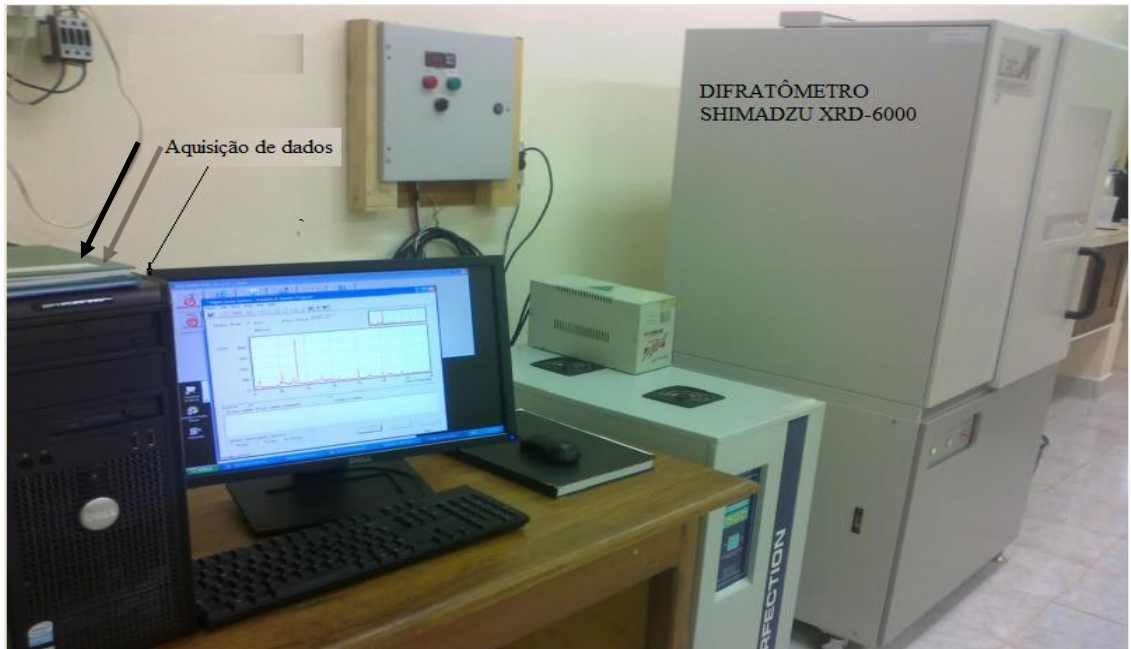
Neste trabalho as medidas de DRX foram obtidas à temperatura ambiente, utilizando-se um difratômetro de Raios X, marca Shimadzu, modelo XRD-6000. Figura 19 detalhes do goniômetro e na figura 20 equipamento completo. A fonte utilizada nas medidas foi a de radiação $K\alpha$ de Cu em $1,54060 \text{ \AA}$, operando em θ - 2θ com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$, aplicando uma potência de $1,5 \text{ kW}$ e ($30 \text{ kV}/30 \text{ mA}$). As amostras foram depositadas em porta amostra de alumínio, identificando as fases cristalinas utilizando o difratômetro na geometria Bragg-Bretano na faixa de $10^\circ - 70^\circ$.

Figura 19 - Goniômetro do Difratorômetro de Raios X (Laboratório de Raios X Física/UFRR).



Fonte: O autor

Figura 20 - Difratorômetro de Raios X (Laboratório de Raios X Física/UFRR).



Fonte: O autor

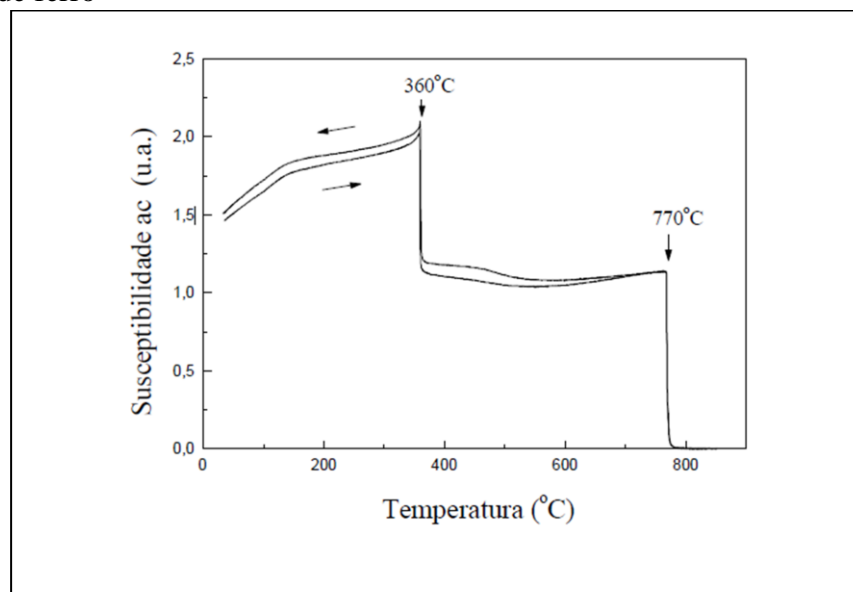
3.2 ANÁLISE TERMOMAGNÉTICA (ATM)

O uso da Análise Termomagnética tem como objetivo básico, a determinação das temperaturas críticas de desordenamento de fases magnéticas eventualmente presentes nas amostras. Nos experimentos registra-se um sinal (em milivolts) proporcional à susceptibilidade magnética

$$\left(X = \frac{H}{M} \right)$$

da amostra, enquanto a temperatura da mesma varia num intervalo e a uma taxa previamente estabelecidos. Na figura 21 são mostradas curvas aquecimento e resfriamento do níquel e ferro. Dessa forma é observado como a curva de aquecimento e as curvas de resfriamento se comportam durante o experimento. Os picos de inclinações e declinações na figura representam as temperaturas características 360 °C e 770 °C para o níquel e o ferro respectivamente. Esses valores de temperatura (desordenamento magnético) são característicos de cada material magnético.

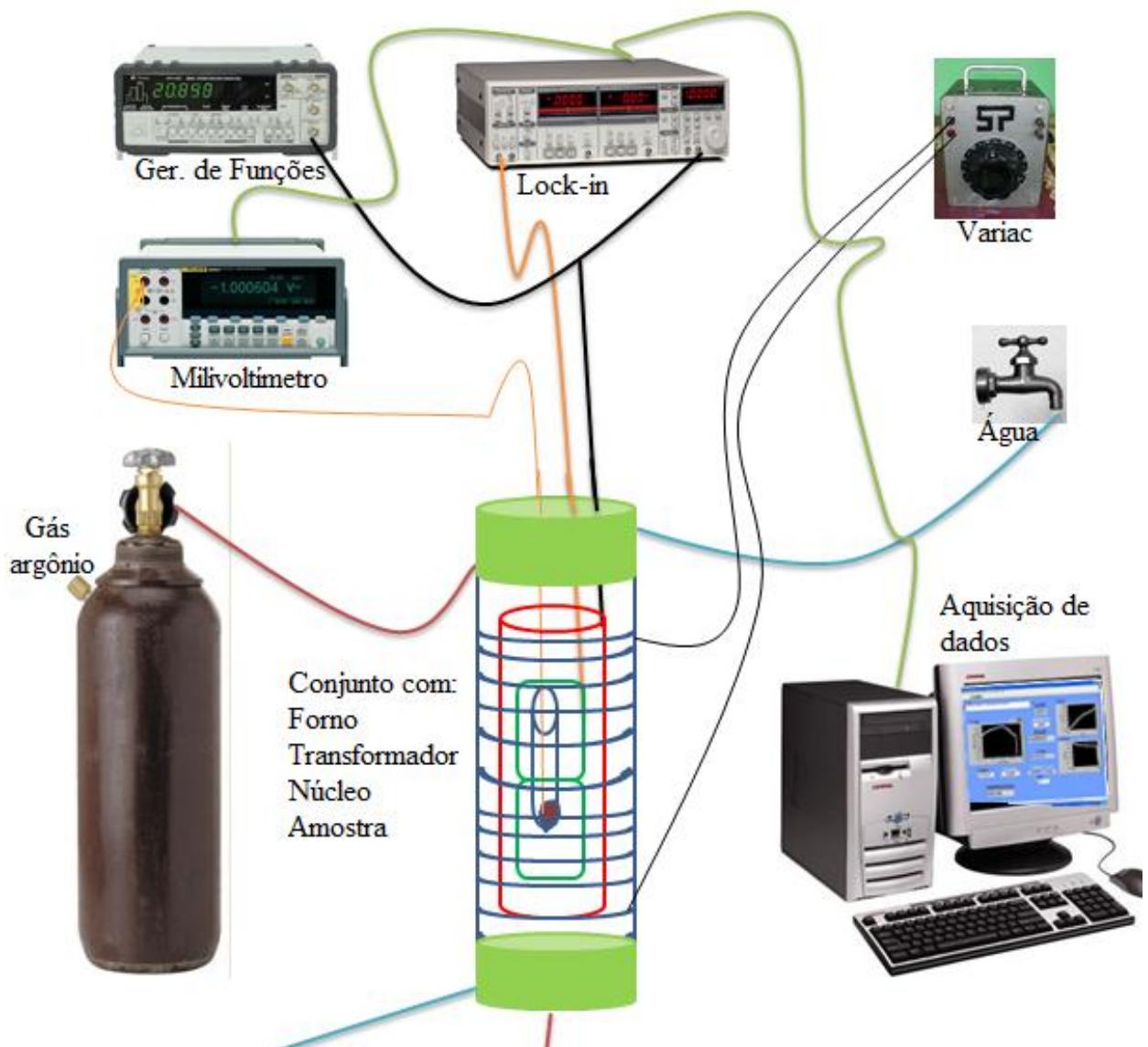
Figura 21 - Análise termomagnética de uma amostra constituída de duas pequenas barras: uma de níquel e uma de ferro



Fonte: (MORAES, 1999).

Quando se estuda fases ferromagnéticas ou ferrimagnéticas, o valor absoluto de χ não tem muita utilidade, pois ele depende fortemente da história magnética, térmica e mecânica da amostra. No entanto, podem-se tirar informações importantes a partir da forma da curva da ATM, ou da evolução na forma da curva, numa sequência de corridas relativas a uma mesma amostra. Para isso, apenas o registro de um sinal proporcional a χ é suficiente e isso é o que se tem no eixo vertical da figura 22.

Figura 22 - Ilustração do Analisador Termomagnético composto por forno, transformador e em seu núcleo mais interno encontra-se a amostra.



Nas figuras 23 a 26, vê-se uma representação esquemática do ATM, montado na UFRR. O princípio de funcionamento é o mesmo de um transformador: consiste no acoplamento indutivo entre uma bobina excitadora (primário) e duas bobinas coletoras (secundário). As bobinas coletoras são geometricamente idênticas e enroladas em sentido oposto, de modo que as forças eletromotrizes (f.e.m) induzidas nas mesmas se cancelam mutuamente, quando uma corrente senoidal é aplicada na bobina excitadora. Portanto, quando uma amostra magnética é introduzida nas bobinas coletoras, o equilíbrio é rompido e uma f.e.m aparece através do conjunto das bobinas coletoras. Essa f.e.m é proporcional à indutância mútua entre a bobina excitadora e cada e as coletoras, que por sua vez é proporcional à susceptibilidade magnética da amostra.

Nas medidas o material foi colocado num porta amostra e o conjunto introduzido no centro das bobinas secundárias. A temperatura da amostra variava de acordo com a tensão aplicada ao solenoide. O conjunto amostra e bobinas é colocado num forno tubular resistivo no qual circula argônio, a temperatura varia de ambiente até 1000 °C por meio de um variac com saída de tensão regulável de 0 V à 100 V. Um termopar de cobre-constantan foi usado para medir e controlar a temperatura da amostra em todo o intervalo de operação do equipamento (de 26 °C a 830 °C): a ponta do termopar se encontrava no interior do forno, em contato com a amostra.

A alimentação da bobina primária, para gerar o campo de excitação senoidal no centro do conjunto de bobinas, e a medida da força eletromotriz induzida nas secundárias se deu por meio um *lock-in* digital da marca SRS (Stanford Research Systems), modelo RS810. Na saída do oscilador do *lock-in*, foi conectada em paralelo a saída de um gerador de funções marca Mímipa, modelo MFG-4220. O gerador foi ajustado em 1kHz com onda senoidal e ligado na bobina primaria do transformado. A saída das bobinas secundárias foi ligada na entrada A do amplificador *lock-in*.

Todas as medidas experimentais realizadas com o ATM foram automaticamente registradas por um microcomputador (interfaceado por uma placa IEEE 488) conectado ao *lock-in* e a um multímetro digital de precisão marca Fluke, modelo 8846A, com resolução de 6 dígitos em escala de milivolts, usado para medir a temperatura da amostra por meio do termopar nele conectado, as corridas sendo mostradas em tempo real na tela do computador. Toda montagem e programação para a aquisição de dados teve a participação fundamental também do professor Cássio S. Sergio (Física/UFRR).

O solenoide ligado ao variac tem em seu interior um tubo de quartzo, por onde circula gás argônio (evitando assim oxidação do material) e na parte externa do tubo exatamente nas extremidades tem água movimentando para garantir a refrigeração do mesmo. Um pouco mais para o centro encontra-se o transformador, com bobina primária, bobinas secundárias e o núcleo, respectivamente, especialmente nesse caso o núcleo é o porta amostras, o qual é um pequeno tubo cilíndrico constituindo de quartzo.

A ordem para realização de experimento com uma amostra foi a seguinte:

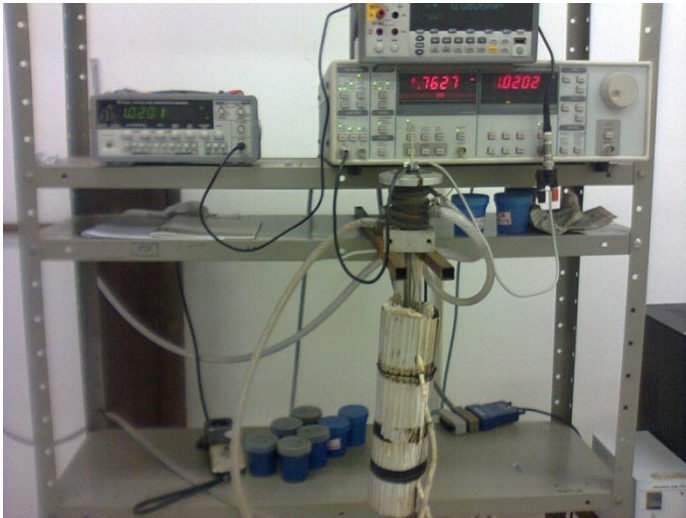
- a) Carregar o porta amostras com o material a ser medida.
- b) O porta amostras era devidamente posicionado no centro de uma das bobinas secundárias (sempre a mesma em todas as medidas).
- c) Preparação do programa de aquisição de dados executado no microcomputador. Nesta etapa, o programa fazia ajustes de escala no lock-in e no voltímetro FLUKE e pedia alguns parâmetros para inicial o processo, assim como, o nome do arquivo, onde seria gravado.
- d) Iniciava o processo de medida através do programa do computador.

O tempo para o aquecimento de cada amostra foi de aproximadamente 50 minutos. Tempo esse necessário para amostra atingir 800°C . Nessa etapa foi variado a tensão do variac entre 10v e 60v. O processo de resfriamento demorava em torno de 3 horas. A massa de cada amostra depositada para ser medida foi de aproximadamente 5g.

As curvas de aquecimento e de resfriamento foram obtidas por meio do programa utilizado onde, se obteve a transição magnética de cada fase presente nas amostras durante o aumento de temperatura. Numa medida registramos a curva de aquecimento e resfriamento, como ocorre transformação de fase nos óxidos de ferro devido o aquecido, destruir (transformar) estruturas cristalinas que por suas vez, por meio de entropia são irreversíveis, não se pode obter a mesmas fases no processo de resfriamento na maioria dos casos. Dessa forma, usou apenas as curvas de aquecimentos como estão ilustradas nas figuras para caracterizar as fases compostas de ferro.

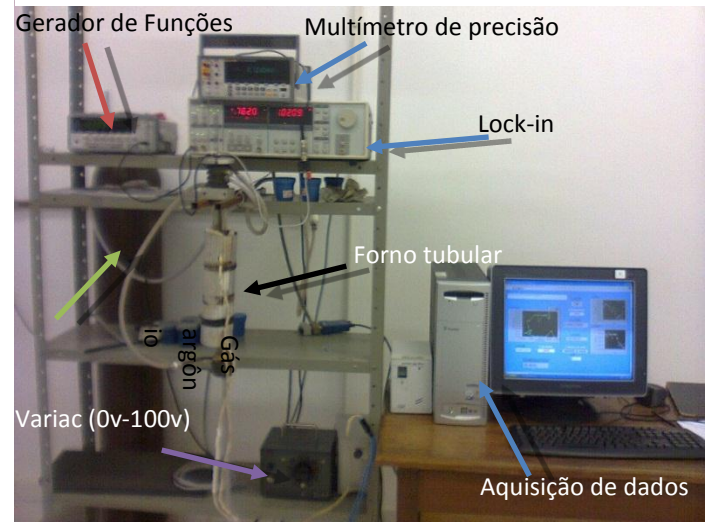
Nas figuras (23, 24, 25 e 26) são ilustradas fotos do equipamento analisador termomagnético em vários perfis. Assim é possível observar cada detalhe de como o conjunto completo na figura 23, detalhes de cada equipamento (figura 24), conjunto de bobinas, porta amostra e amostra (figura 25) e na figura 26 uma imagem transversal do forno tubular em processo de análise de um material ferro magnético.

Figura 23 - O conjunto completo.



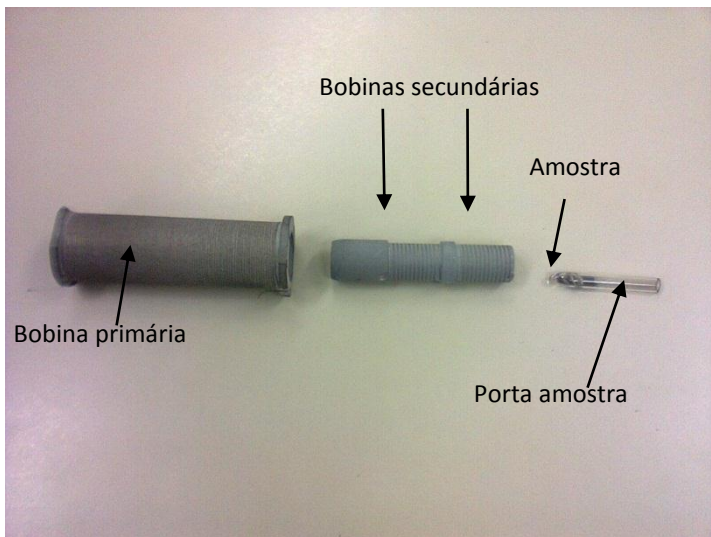
Fonte: o autor

Figura 24 - Detalhes de cada equipamento.



Fonte: autor

Figura 25 - Conjunto de bobinas, porta amostra e amostra.



Fonte: o Autor

Figura 26 - Imagem transversal do forno tubular.



Fonte: o Autor

3.3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Os núcleos dos átomos podem transitar numa série de níveis de energia, muitas vezes associadas com a emissão ou absorção de raios gama. Estes níveis de energia são influenciados pelo ambiente elétrico ou magnético onde se encontra o núcleo, o qual pode provocar a alteração ou o levantamento de degenerescência destes níveis de energia. Essas alterações podem fornecer informações acerca do ambiente local do átomo. Há, no entanto, duas grandes barreiras na obtenção destas informações: as interações hiperfinas entre os núcleos e o seu ambiente que são extremamente pequenas, e o recuo do núcleo quando da absorção ou emissão dos fótons gama impedem a observação de ressonância.

Num núcleo livre de forças, há algum recuo devido à conservação do momento, durante a emissão ou absorção de um fóton γ .

No decaimento de um núcleo de massa M , em repouso, de um estado inicial E_i para um estado final E_f , de modo a conservar o momento linear, o núcleo tem um momento de recuo P_R e uma correspondente energia cinética E_R , que se assume na forma não relativística:

$$E_R = \frac{P_R^2}{2M}$$

Na emissão de um fóton pelo núcleo, a energia do fóton E_γ é dada pela equação:

$$E_\gamma = \Delta E - \frac{(\Delta E)^2}{2MC^2}$$

onde $\Delta E = E_i - E_f$, é a energia da transição nuclear e o segundo termo a energia de recuo, sendo c é a velocidade da luz.

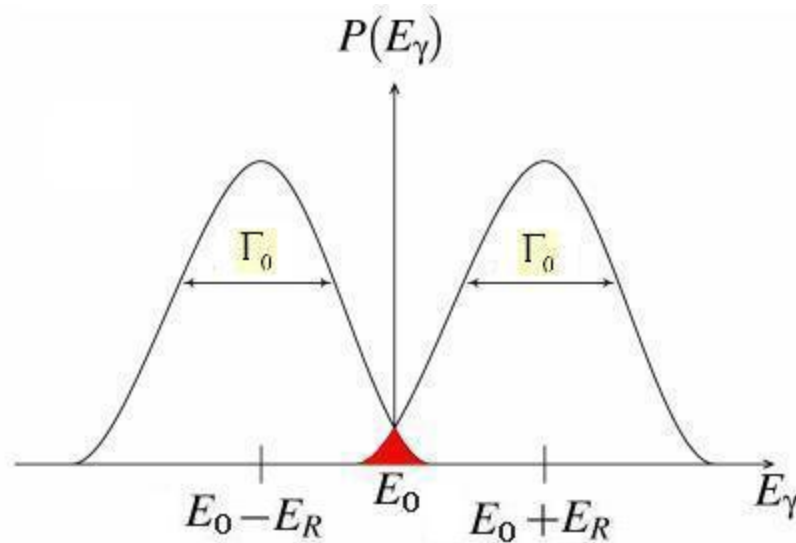
No processo de absorção γ , um núcleo em repouso no estado fundamental absorve um fóton γ de energia E_γ e salta para um estado excitado com uma energia ΔE acima do estado fundamental. A energia do fóton necessária à transição é dada pela equação:

$$E_{\gamma} = \Delta E + \frac{(\Delta E)^2}{2Mc^2}$$

onde a diferença entre ΔE e E_{γ} é devida ao recuo do núcleo após absorver o fóton (LEE, PERNG, 1999).

O fóton- γ tem E_R menos energia que a transição nuclear na emissão, mas para ser ressonante na absorção, o fóton terá que ter E_R mais energia que a da transição devido ao recuo do núcleo absorvente. À temperatura ambiente, a agitação térmica e o recuo associado com ambos, o átomo emissor- γ e o átomo receptor- γ , informa a fluorescência de ressonância mínima. A energia dos fótons- γ tem um espalhamento de valor Γ_0 causado pelo efeito Doppler, figura 27.

Figura 27 - Linhas de emissão e absorção correspondentes.



Fonte: (KRANE, 1988).

A energia de recuo devida à absorção ou emissão de um fóton γ por um núcleo que está relacionado à rede é na sua maioria transferida para as (ou das) vibrações da rede cristalina (estas vibrações são quantizadas e têm o nome de *fônon*). Mas há certa probabilidade f , chamada fator de Lamb-Mössbauer, de que não haja excitação da rede na interação com o fóton γ (*zero-phonon processes*), onde f é a fração das transições nucleares que ocorrem sem recuo do núcleo. Apenas para esta fração é o efeito de Mössbauer observável (GÉRARD, 1986; PEREIRA, 1999; ANDREAS, 2008). Este processo está

relacionado com a quantização das energias dos fônons, onde a rede tem comportamento de um sistema quântico, não pode ser excitada com energia inferior à do seu quantum de excitação. Dessa forma, para os processos de emissão/absorção sem excitação dos fônons do cristal, é como se o sólido recuasse em bloco, mas de maneira desprezível dado que a massa do sólido é virtualmente infinita, a energia de recuo é então muito pequena, e deste modo à área de sobreposição no gráfico da figura 3.8 aumenta consideravelmente (LEE & PERNG, 1999). Esta fração f é mais elevada a baixas temperaturas, daí que muitas vezes recorre-se à criogenia para a espectroscopia Mössbauer.

As interações hiperfinas entre o núcleo e a sua vizinhança alteram a energia das transições nucleares, e estas alterações são muito pequenas, da ordem dos bilionésimos de eV. Tais variações minúsculas são detectadas através da alteração da energia dos fótons- γ incidentes usando o efeito Doppler, um movimento periódico da fonte que se move relativamente à amostra, e podemos assim ‘modular’ a energia dos γ . Quando a energia dos fótons- γ coincide com a energia da transição nuclear no material absorvente, os γ são absorvidos e assim tem-se um pico de absorção (LEE & PERNG, 1999).

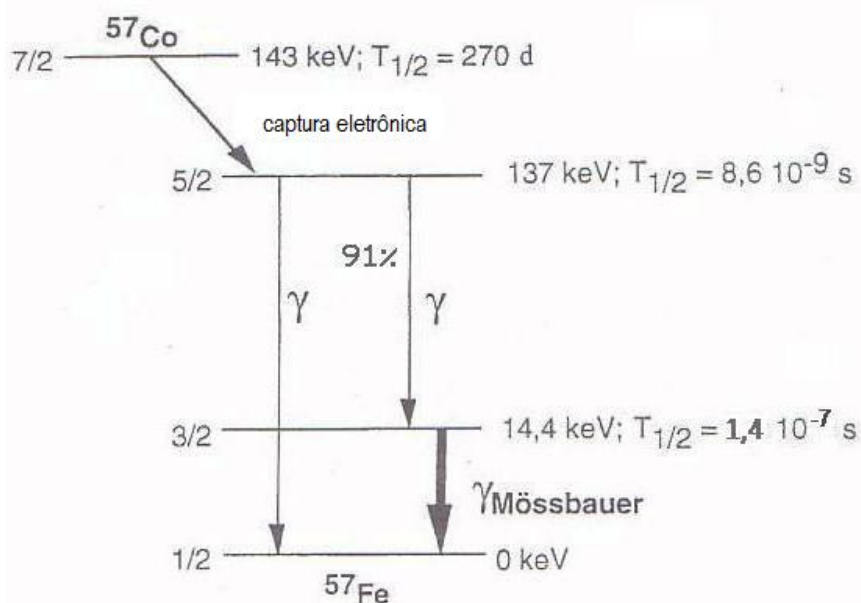
Um espectro de Mössbauer implica então uma série de medidas a diferentes velocidades (energias) na região ressonante. Na montagem experimental usa-se um sistema de varrimento de velocidade, onde esta varia entre 2 valores extremos $+V_{\max}$ e $-V_{\max}$, sendo que a função temporal $v(t)$ é uma onda triangular. Dando assim um varrimento com aceleração constante em direções opostas, e daqui resultando em um espectro duplo, semelhante à imagem em espelho, sendo que se podem adicionar os dois para um espectro único e obter assim o dobro das contagens do que se obteria se usasse apenas uma onda não senoidal (dente de serra).

As contagens correspondentes à radiação detectada são recolhidas num analisador multicanal de modo que a cada canal corresponde um pequeno intervalo de velocidades, ΔV . A velocidade Doppler da fonte necessária ao aparecimento dos sinais de ressonância hiperfina para o caso da espectroscopia com o ^{57}Fe é da ordem dos mm/s (± 10 mm/s), e esta velocidade do movimento é usualmente calibrada com o espectro de absorção do Fe^{57} no ferro metálico. Para fazer medidas de espectroscopia mössbauer usual, a montagem deve consistir num sistema de transmissão- γ , onde os fótons- γ passam através de uma amostra de espessura apropriada. A fonte para a espectroscopia sobre o Fe^{57} é uma fonte contendo núcleos de Co^{57} , usualmente difundida numa matriz de Rh, ou Cu, Cr, Pd e Pt. A fonte é mantida à temperatura ambiente, mas a amostra em estudo (absorvente) pode ser arrefecida num criostato a

temperaturas muito baixas, azoto (Nitrogênio) líquido ou hélio líquido ou aquecido num forno, para estudos de variações de parâmetros com a temperatura.

O decaimento para a ressonância Mössbauer no ^{57}Fe é ilustrado na figura 3.9. O isótopo radioativo ^{57}Co com uma meia-vida de 270 dias decai para ^{57}Fe por captura eletrônica (um elétron capturado da camada K, reduz assim o número de prótons de 27 para 26, correspondente ao ^{57}Fe e inicialmente povoa o nível nuclear de 137 KeV do ^{57}Fe com o número quântico de spin $I=5/2$. Este estado decai após 10 ns e povoa, com 91% de probabilidade o nível de 14.4 KeV emitindo um quanta- γ de 122 KeV. O estado nuclear de 14.4 KeV tem um tempo de meia vida de cerca de $10 \mu\text{s}$. Ambos a meia-vida e o gama emitido com esta energia adequam-se bem à espectroscopia de Mössbauer no ^{57}Fe .

Figura 28 - esquema do decaimento nuclear do ^{57}Co no ^{57}Fe .



Fonte: (LEE, PERNG, 1999)

A resolução em energia da espectroscopia Mössbauer é dada pela relação Γ_0 / E_γ . Para o ferro temos $\Gamma_0 \sim 10^{-9} \text{ eV}$ (SAITA, & AKIYAMAA, 2007) e a relação anterior é da ordem de 10^{-13} eV , (LEE & PERNG, 1999). Como as diferenças de energia entre os sub níveis são da ordem de 10^{-7} eV , estas podem ser observadas facilmente.

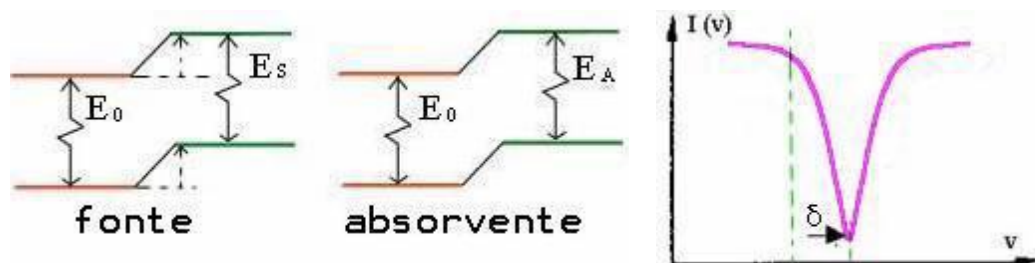
Para melhor compreensão, de acordo com o Princípio de Incerteza de Heisenberg o tempo médio de vida do estado excitado, $\Delta t = 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ s}$, determina a largura das linhas de ressonância, E_D , logo, $\Gamma_0 = \hbar/\Delta t = 4,7 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$, e assim $\Gamma_0/E\gamma \sim 10^{-13}$.

As interações hiperfinas, devidas às perturbações criadas pelo ambiente no núcleo sonda, na amostra, observáveis pela espectroscopia Mössbauer são:

a) **Desvio nuclear isomérico (δ) - Interação monopolar elétrica:**

O desvio Isomérico δ tem origem na interação Coulombiana entre a distribuição de carga nuclear no estado fundamental e excitado e a densidade de carga eletrônica no núcleo. Resultando num deslocamento do espectro como um todo em relação ao centro definido por $V = 0 \text{ mm/s}$, valor de referência do Fe- α . O desvio Isomérico depende do estado de ionização do átomo, já que os efeitos de blindagem dos elétrons exteriores (valência) influenciam na densidade dos elétrons-s no núcleo, figura 29.

Figura 29 - Ilustração e espectro observado para o desvio isomérico.

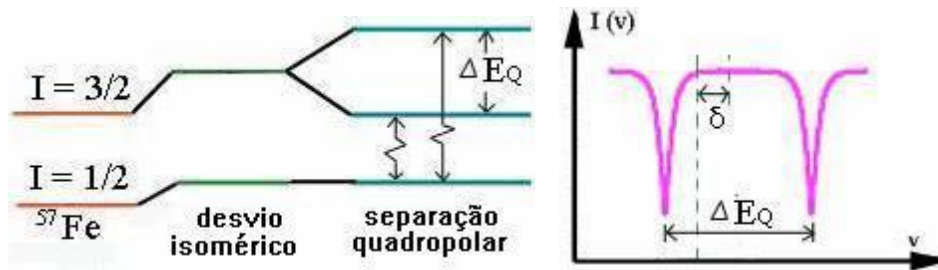


Fonte: (SCHLAPBACH, 1992)

b) **Separação quadrupolar nuclear – Interação quadrupolar elétrica:**

A separação quadrupolar resulta da interação entre o Gradiente de Campo Elétrico no núcleo e o momento quadrupolar elétrico do próprio núcleo. Mas em especial, o Gradiente de Campo Elétrico do núcleo separa o estado excitado do Fe⁵⁷. O estado $I=3/2$, num par de dubletos: $I_z = \pm 1/2$ e $\pm 3/2$, como é ilustrado na figura 30.

Figura 30 - Ilustração e espectro observado para a interação quadropolar elétrica.



Fonte: SCHLAPBACH, 1992.

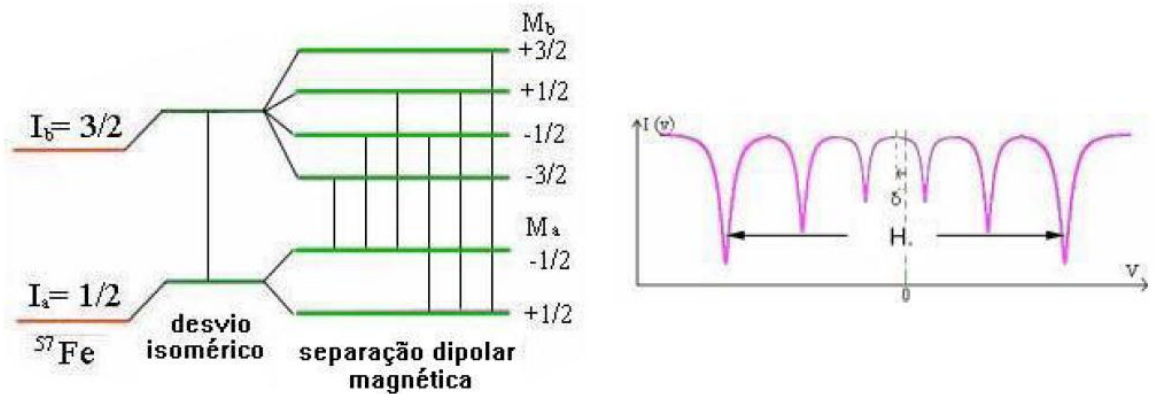
c) **O efeito Zeeman nuclear – Interação dipolar magnética:**

O momento dipolar magnético nuclear interage com o campo magnético aplicado B e separa o nível nuclear de spin em $(2I+1)$ sub-estados não degenerados igualmente espaçados. Isto e a regra de seleção $\Delta m_I = 0, \pm 1$ produz a separação de níveis e o espectro resultante (KENNETH, 1998) . A energia dos níveis nucleares é modificada por:

$$\Delta E = -g\mu_n B m_I$$

onde μ_n é o magnéton de Bohr, g é o fator de Landé, m_I é o número quântico magnético do núcleo representando a componente Z de I , ($m_I = I, I-1, \dots, -I$) , ver figura 31.

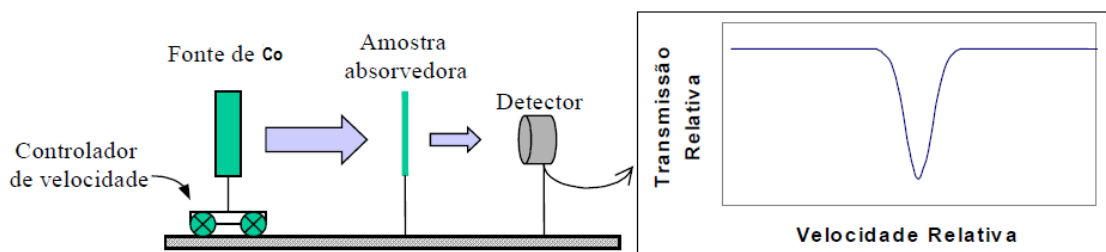
Figura 31 - Espectro observado para a interação quadropolar elétrica.



Fonte: (SCHLAPBACH, 1992).

Na figura 32 é ilustrado o esquema de um arranjo experimental típico Mössbauer, sendo o esquema, de um arranjo experimental de transmissão do espectrômetro Mössbauer e o espectro formado.

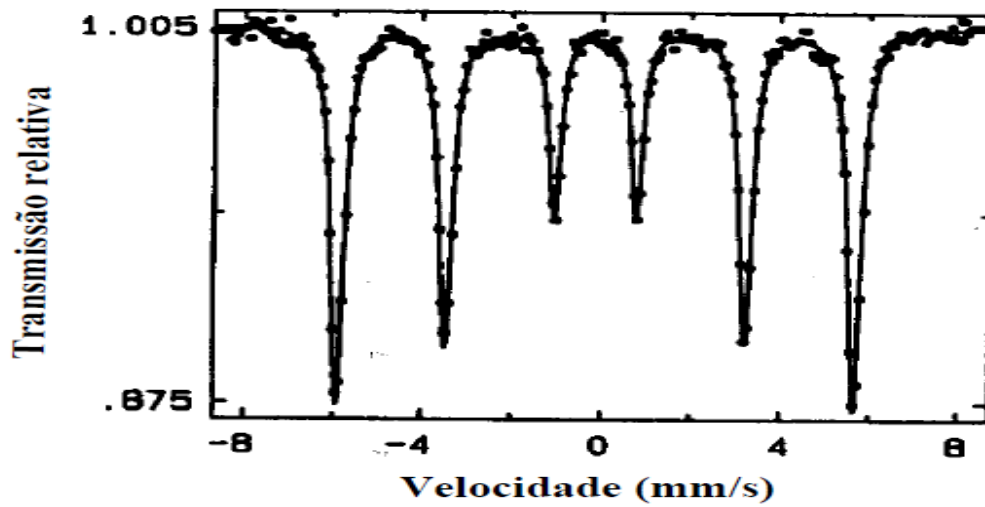
Figura 32 - Esquema de um arranjo experimental de transmissão do espectrômetro Mössbauer e o espectro formado.



Fonte: (BERNDT, 2008)

Na figura 33 mostra o desdobramento de níveis devido ao efeito Zeeman nuclear para o estado fundamental e o primeiro estado excitado do ^{57}Fe . No espectro experimental, além do desdobramento, nota-se um pequeno (HEINRICH, BLAND, 1994).

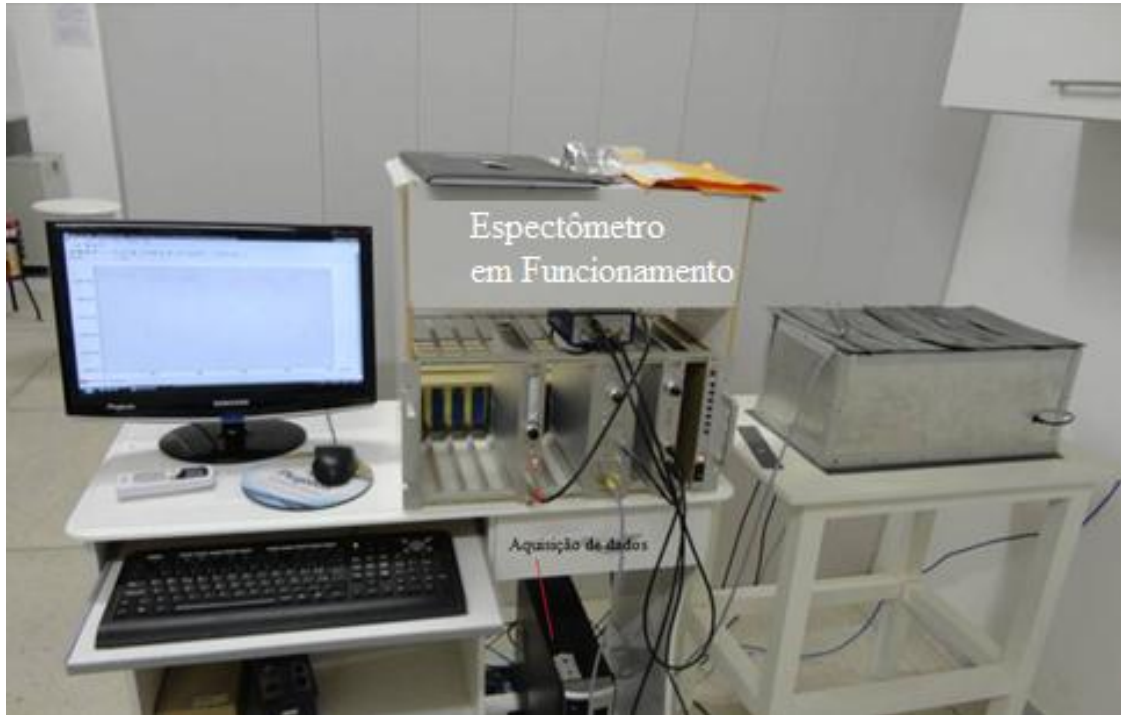
Figura 33 - desdobramento de níveis devido ao efeito Zeeman nuclear para o estado fundamental.



Fonte: (HEINRICH, BLAND, 1994).

Neste Trabalho os espectros Mössbauer de nove amostras foram obtidos usando espectrômetro da Universidade Estadual do Rio Grande do Norte (figura 34). O Espectrômetro Mössbauer com modo de transmissão com aceleração constante e fonte de Co^{57} de atividade 50mCi. O espectrômetro é equipado com um transdutor (Wissenschaftliche elektronik modelo MR 260) que varia a velocidade gerando um sinal de geometria triangular (figura 3.15). Os deslocamentos isoméricos são corrigidos em relação à folha de $\alpha\text{-Fe}$, padrão também utilizado para a calibração da escala de velocidade Doppler. O multicanal utilizado é um CMCA 550, operando com 1024 canais. O detector do espectrômetro é alimentado com uma tensão em torno de 1900 V. O programa utilizado para o ajuste dos espectros é o Fit, desenvolvido por Jari í Hjöllum, University of Copenhagen and Risoe National Laboratory, Denmark.

Figura 34 - Espectrômetro Mössbauer do Laboratório de Física da UERN.



Fonte: O autor

3.4 COLETA DAS AMOSTRAS

A coleta das amostras de solo estudadas neste trabalho foi realizada em agosto de 2009 por Lindolfo Renda. Em primeira etapa as amostras foram coletadas em horizontes superficiais e subsuperficiais sendo definidos em 0 a 10 cm; 40 cm a 60 cm; 60 cm a 100 cm e 80 cm a 100 cm e levadas ao laboratório de Manejo de Solos no Centro de Ciências Agrárias da UFRR, onde foi realizado o tratamento de afinamento das amostras para uniformizar os grãos e, em segunda foi feita a separação do concentrado magnético através de um ímã permanente.

Os cinco pontos de coleta foram identificados como B1, B2, B3, P1 e P2. Os perfis das amostras estão listados tabela 3.

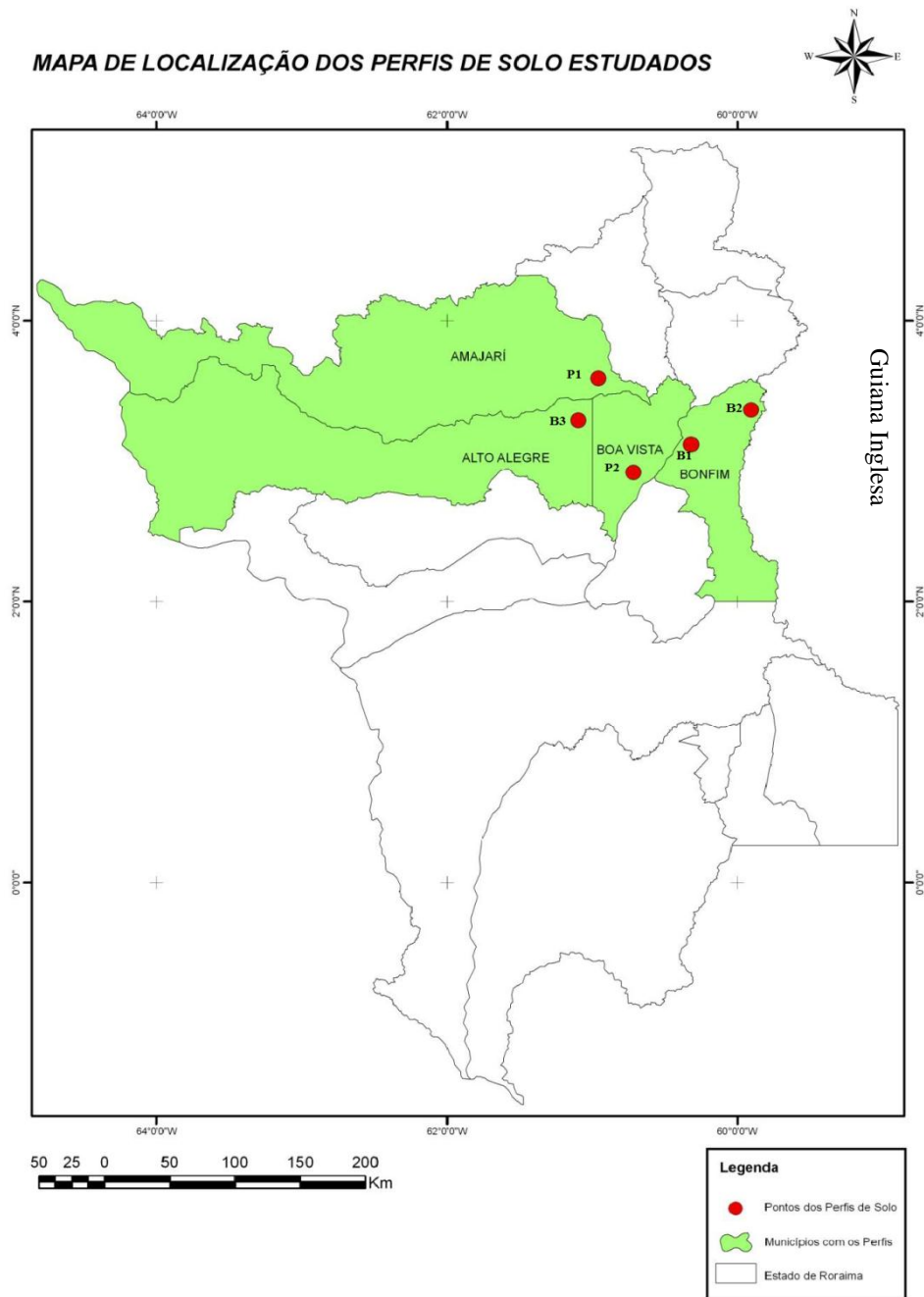
Tabela 2 - Profundidade, em relação a superfície.

B1		B2	B3		P1		P2	
0-10 cm	60-100 cm	0-10 cm	0-10 cm	80-100 cm	0-10 cm	80-100 cm	0-10 cm	80-100 cm

3.5 A LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DOS PONTOS DE COLETA.

As amostras analisada foram coletas em cinco pontos distintos numa região composta por quatro municípios de Roraima. A região está localização no Centro Leste roraimense onde integra os municípios: Boa Vista, Alto Alegre, Amajari e Bonfim. Sendo extraído solo de um ponto de cada município, com exceção de Bom fim, onde foram coletados solo de dois pontos, um ponto próximo ao município de Boa Vista e o outro ponto na fronteira com Guiana Inglesa (figura 35).

Figura 35 - Localização dos pontos de coleta.



Fonte: (Adaptado de RENDA, 2010).

3.6 NOMENCLATURAS E CARACTERÍSTICAS DO SOLO COLETADO.

De acordo com Renda (2010), as amostras de solos coletados têm as seguintes características:

Amostra B1

- Formação: Vermelho Distrófico formado de material da formação geológica Boa Vista.
- Localização: Próximo do Km 61, nas margens da BR401, região do Município de Bonfim.
- Coordenadas geográficas: 03°07'4" ao Norte; e 60°18'4,5" ao Leste.
- Horizontes: superficial (0 – 10 cm) e subsuperficial (60 – 100 cm).

Amostra B2

- Formação: Cambissolo Háplico Tb Eutrófico, também localizado no município de Bonfim.
- Localização: Próximo do igarapé do Arraia, Km 114, nas margens da BR401, região do Município de Bonfim.
- Coordenadas geográficas: 03°21'47,1" ao Norte; e 59°54'11,1" ao Leste.
- Horizontes: superficial (0 – 10 cm) e subsuperficial (40 – 60 cm).

Amostra B3

- Formação: Argissolo Vermelho Eutrófico, formado de diabásio da região do Taiano.
- Localização: Km 40 da BR174, região do Taiano, Município de Alto Alegre.
- Coordenadas geográficas: 3°17'20,2" Norte; e 61°05'17,6" Oeste.
- Horizontes: superficial (0 – 10 cm) e subsuperficial (80 – 100 cm).

Amostra P1

- Formação: Latossolo Vermelho Distroférico formado de sedimentos da formação cauarane.
- Localização: Km 594 da BR 174, município de Amajari.
- Coordenadas geográficas: 03°35'34,2" Norte; e 60°57'5,3" Oeste.
- Horizontes: superficial (0 – 10 cm) e subsuperficial (80 – 100 cm).

Amostra P2

- Formação: Latossolo Vermelho Distrófico formado de material da formação geológica Boa Vista.
- Localização: Próximo do Km 519, nas margens da BR 174, região do Município de Boa Vista.
- Coordenadas geográficas: 02°55'36,3", Norte; e 60°42'43,5", Leste.
- Horizontes: superficial (0 – 10 cm) e subsuperficial (80 – 100 cm).

4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.

4.1 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS.

Na tabela 4 estão listadas as fases presentes das nove amostras de concentrado magnético analisado.

Tabela 3 - Compostos mais frequentes nas nove amostras analisadas.

COMPOSTO	F. QUÍMICA	B1_0_10	B1_60_100	B2_0_10	B3_0_10	B3_80_100	P1_0_10	P1_80_100	P2_0_10	P2_80_100
Anatásio	TiO ₂	X		X	X		X	X	X	X
Goethita	2FeOOH		X		X	X		X		X
Hematita	Fe ₂ O ₃	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Caulinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Quartzo	SiO ₂	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Maghemita	γ- Fe ₂ O ₃	X	X	X	X		X		X	X
Magnetita	Fe ₃ O ₄	X	X	X	X		X	X	X	X
Sílica	SiO ₂			X	X	X		X		X
Ilmenita	FeTiO ₃	X	X	X	X	X	X		X	

Nas figuras 36 a 44 são ilustrados os difratogramas de Raios X obtidos do concentrado magnético das nove amostras analisadas. Os difratogramas apresentam resultados das medidas das amostras dos perfis rasos e profundos (figuras 36 a 40 e 41 a 44 respectivamente). Foi observada a presença de hematita, quartzo e caulinita em todas as amostras, sendo a hematita o óxido de ferro predominante no solo da região estudada. Das amostras analisadas, a que contém mais fases presentes é B3 (0 cm a 10 cm).

Figura 36 - Difratomogramas de Raios X, B1_0_10.

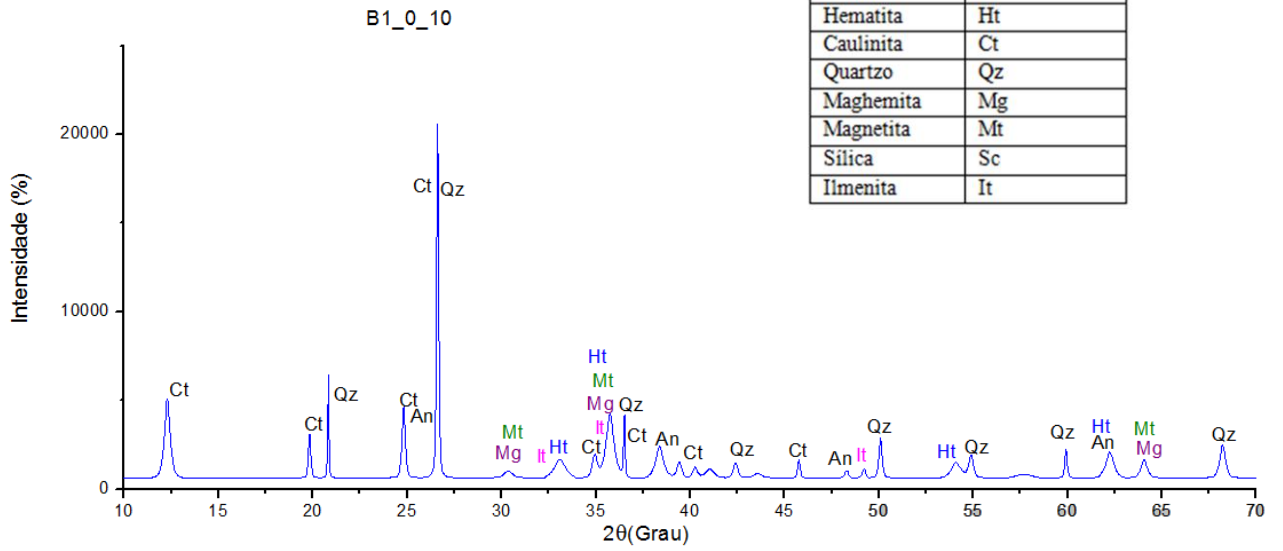


Figura 37 - Difratomogramas de Raios X, B2_0_10.

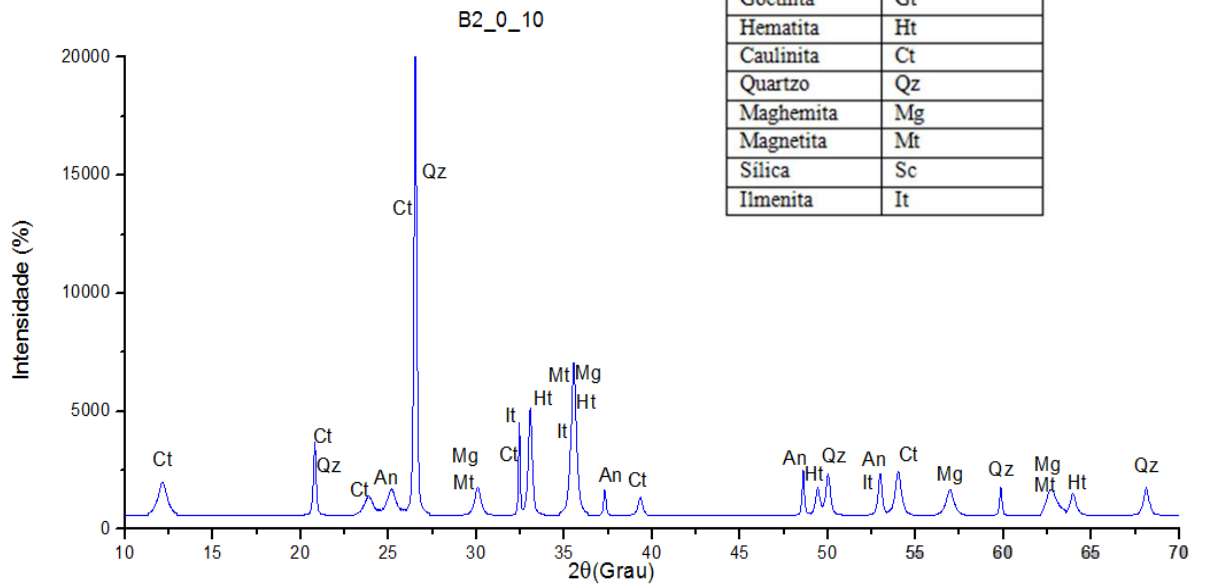


Figura 38 - Difratomogramas de Raios X, B3_0_10.

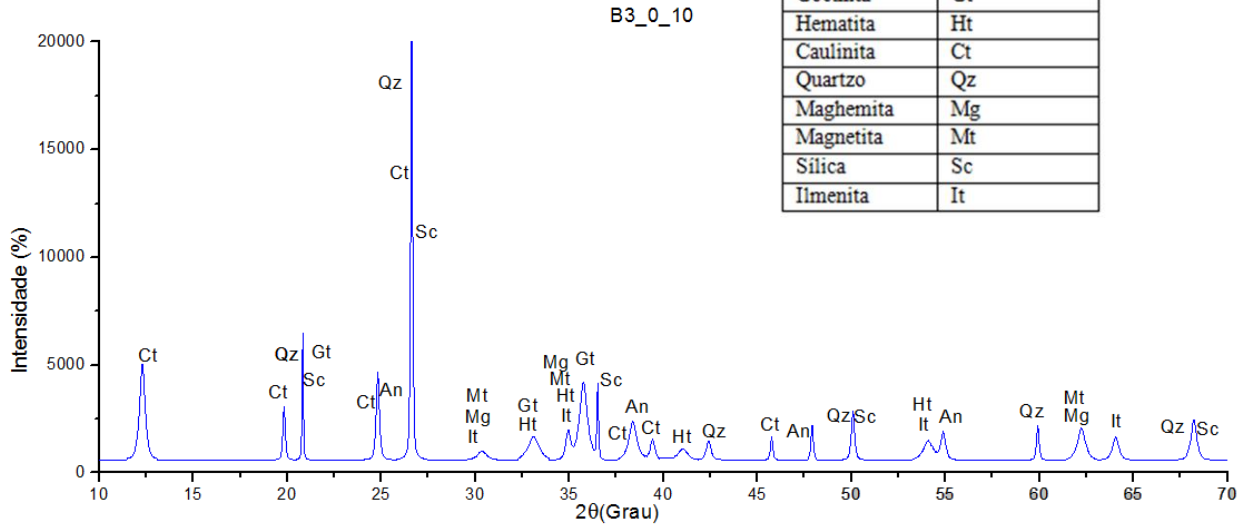


Figura 39 - Difratomogramas de Raios X, P1_0_10.

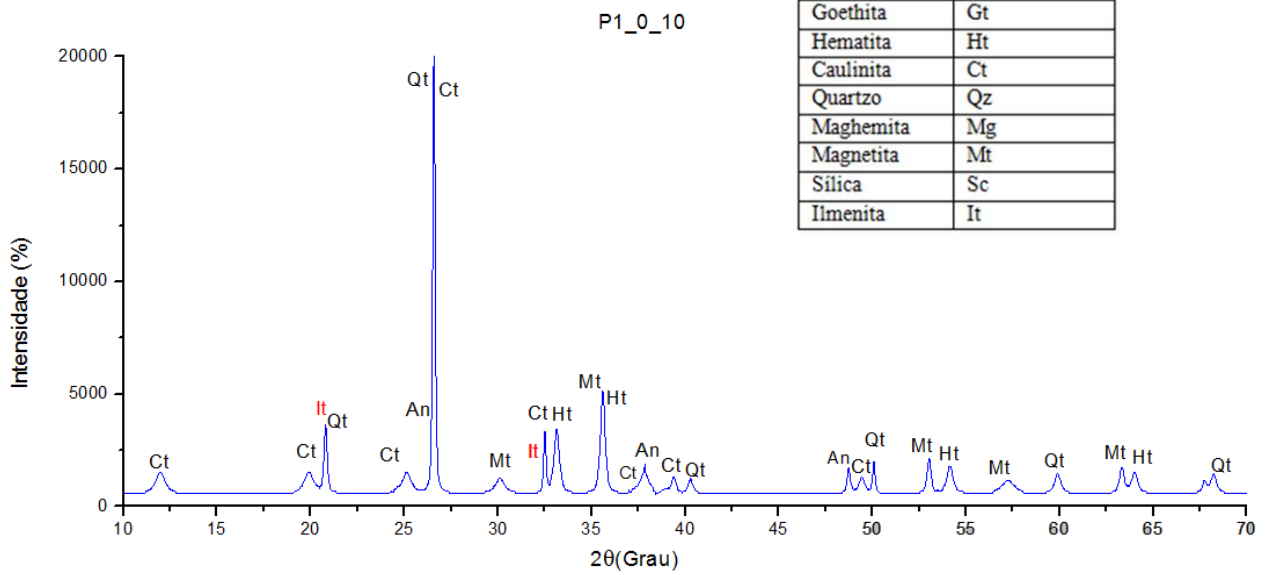


Figura 40 - Difratoformas de Raios X, P1_0_10.

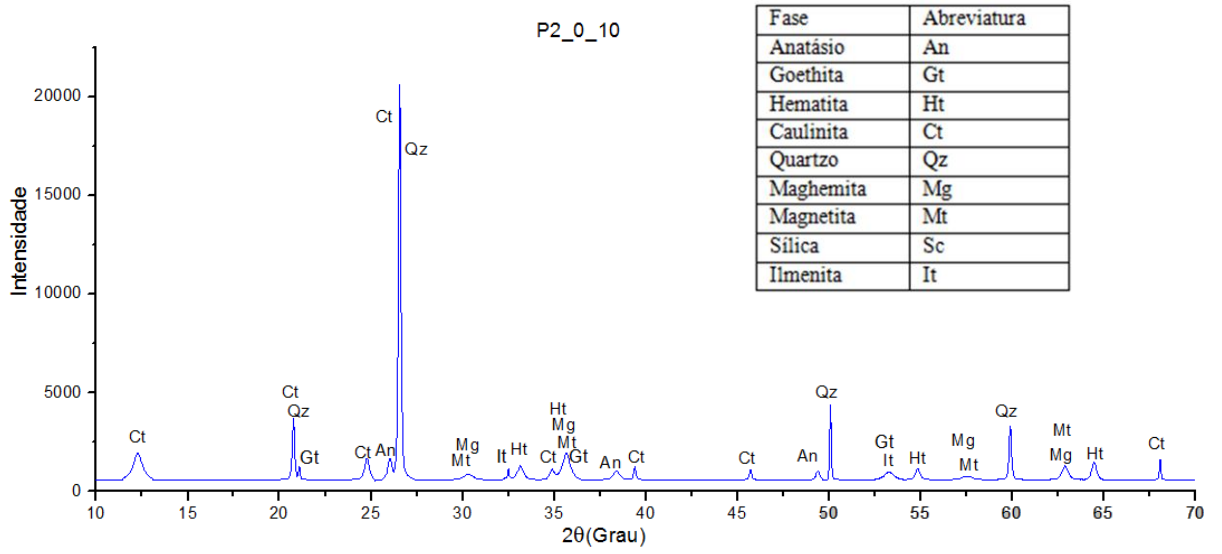


Figura 41 - Difratoformas de Raios X, B1_60_100.

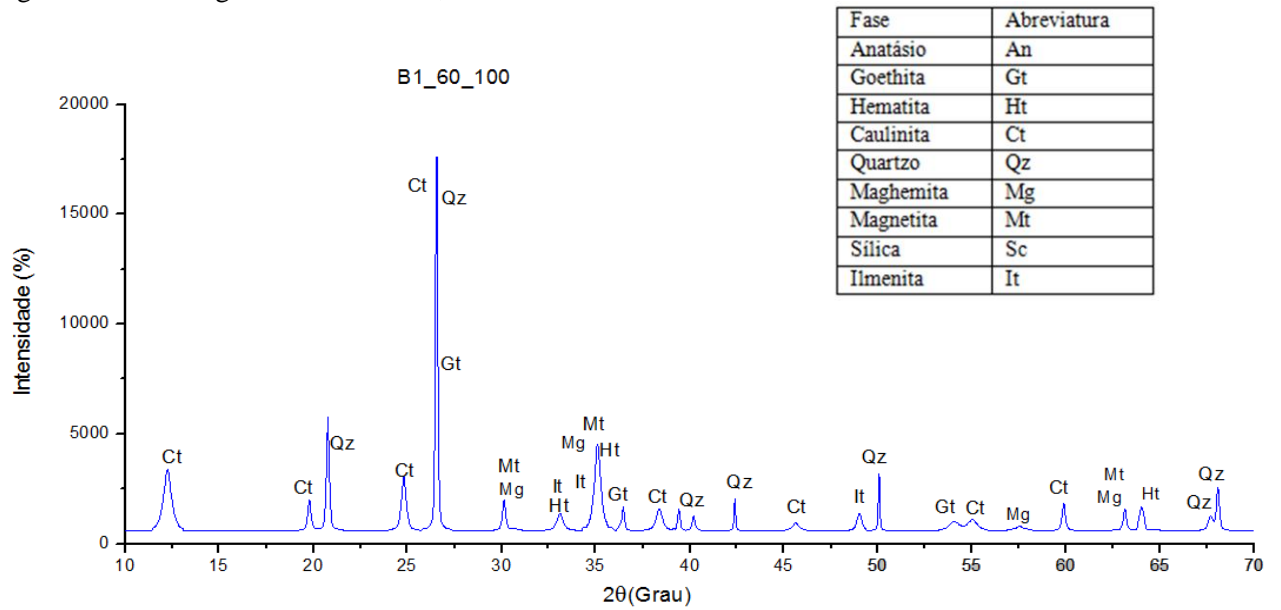


Figura 42 - Difratoogramas de Raios X, B3_80_100.

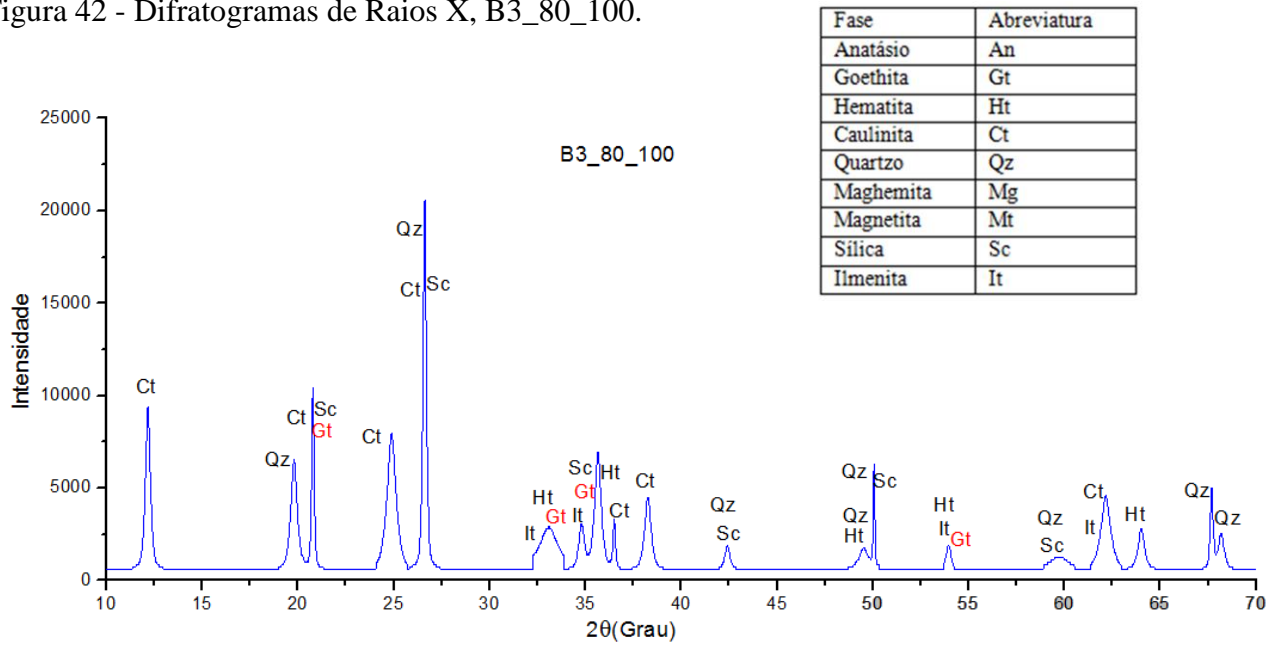


Figura 43 - Difratoogramas de Raios X, P1_80_100.

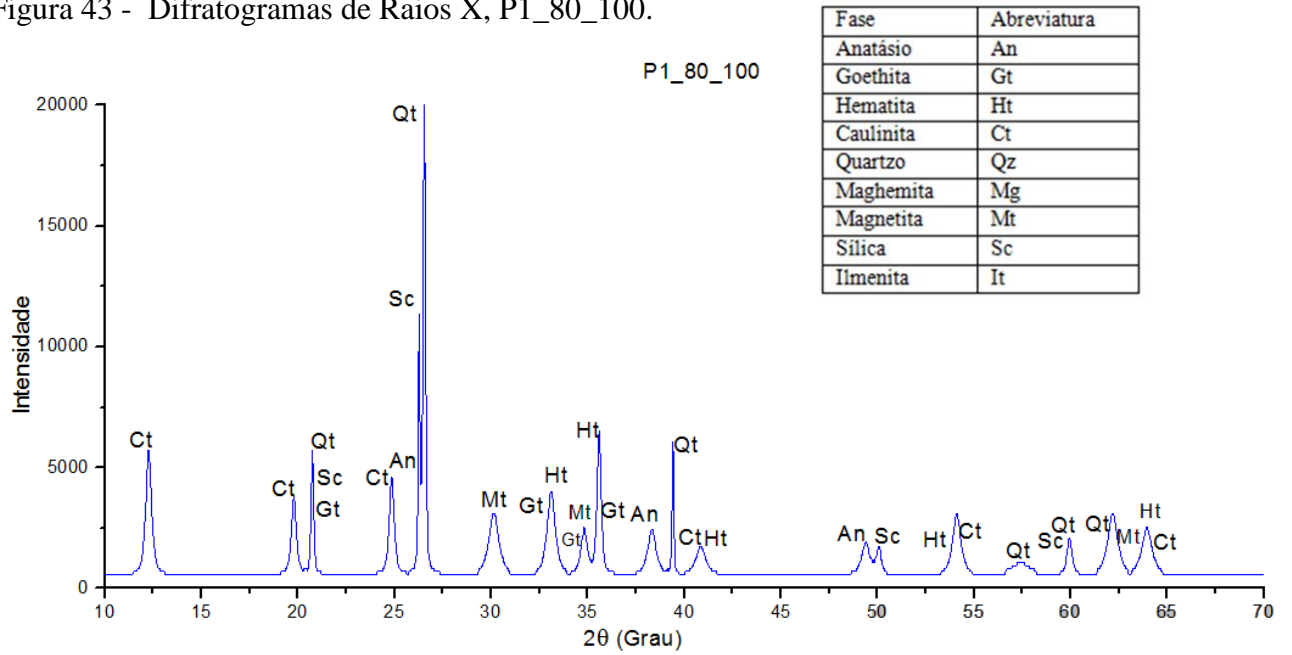
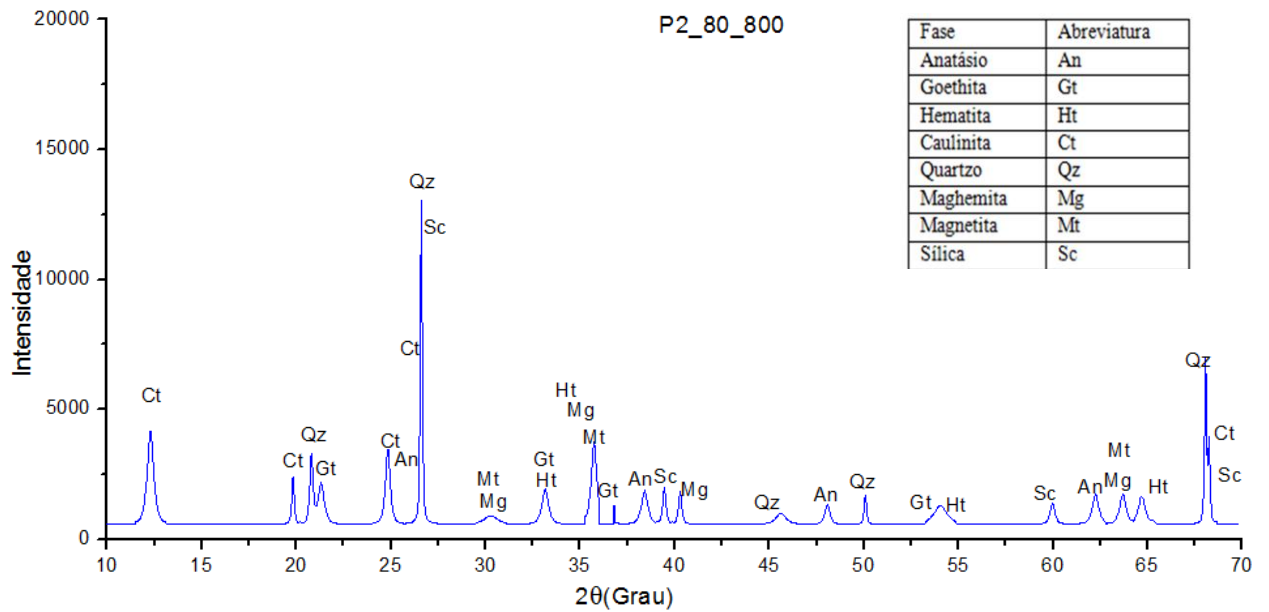


Figura 44 - Difratomogramas de Raios X, P2_80_100.



Na tabela 4 são informadas as abreviaturas de cada fase encontrada por meio da Difractometria de Raios X.

Tabela 4 - Nome e abreviaturas de cada fase.

Fase	Abreviatura
Anatásio	An
Goethita	Gt
Hematita	Ht
Caulinita	Ct
Quartzo	Qz
Maghemita	Mg
Magnetita	Mt
Sílica	Sc
Ilmenita	It

Conforme podemos observar dos difratogramas apresentados acima, bem como da tabela 4, as amostras apresentam uma composição extremamente semelhante, havendo variação na quantidade das fases.

4.2 ANÁLISE TERMOMAGNÉTICA

Resultados das análises termomagnéticas das amostras são mostrados nas figuras 4.2 a 4.10 onde, as fases identificadas são de óxido de ferro (Hematita, Goethita Magnetita e Maghemita). Segundo a literatura (AULOCK, 1965), Hematita apresenta uma transição magnética por volta de 680°C , Magnetita 580°C e Maghemita 645°C , embora haja variação na temperatura crítica da Maghemite entre 450°C e 750°C , pois ela é instável e se converte espontaneamente em hematita entre 250°C e 500°C (PANKHURST et al., 2003; VALENZUELA, 1994).

Figura 45 - Concentrado magnético B1_0_10.

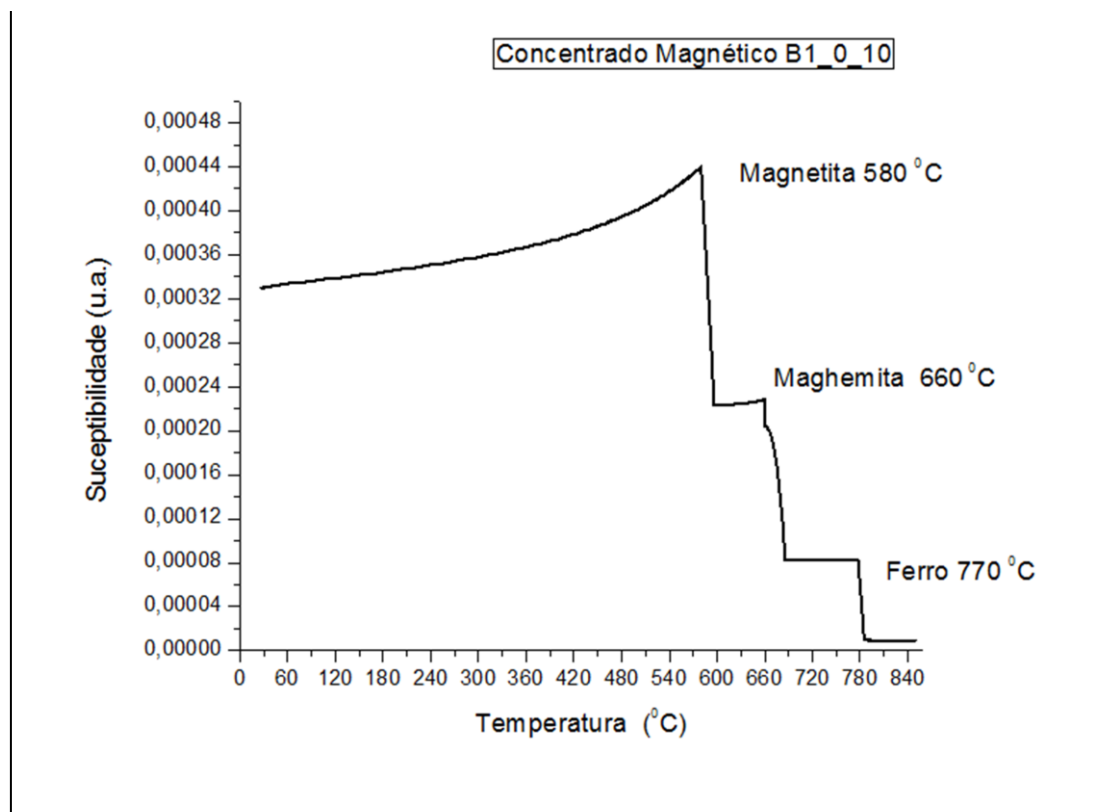


Figura 46 - Concentrado magnético B1_60_100.

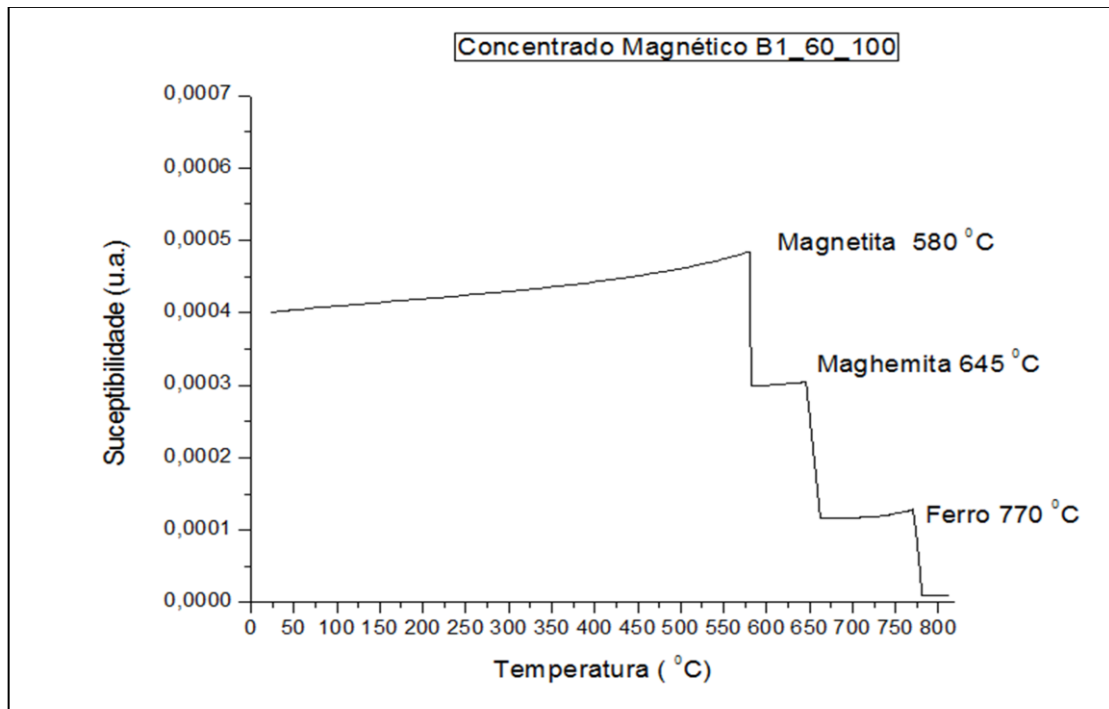


Figura 47 - Concentrado magnético B2_0_10.

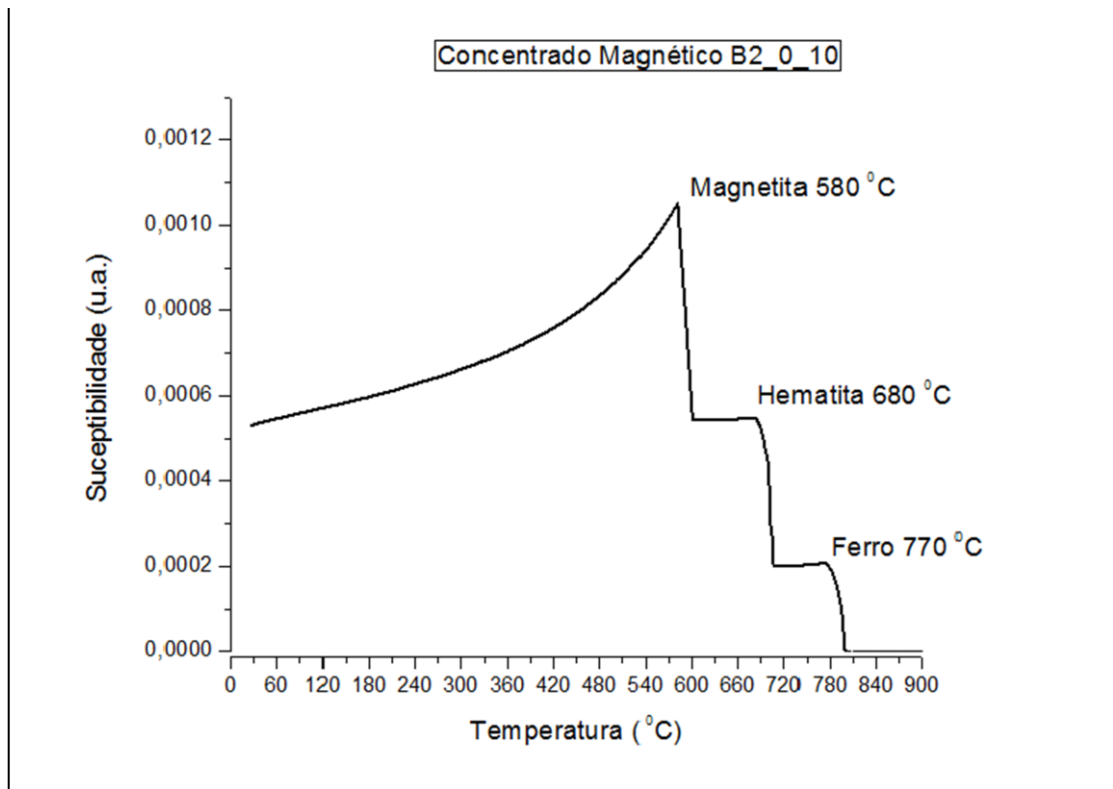


Figura 48 - Concentrado magnético B3_0_10.

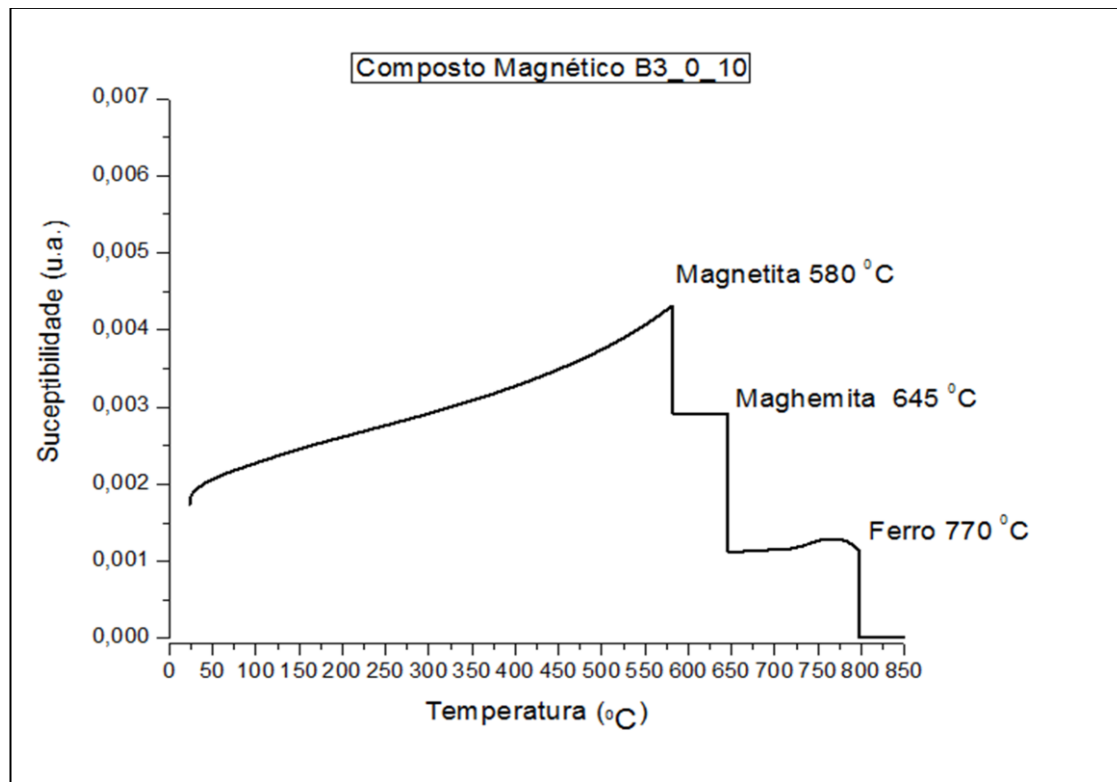


Figura 49 - Concentrado magnético B3_80_100.

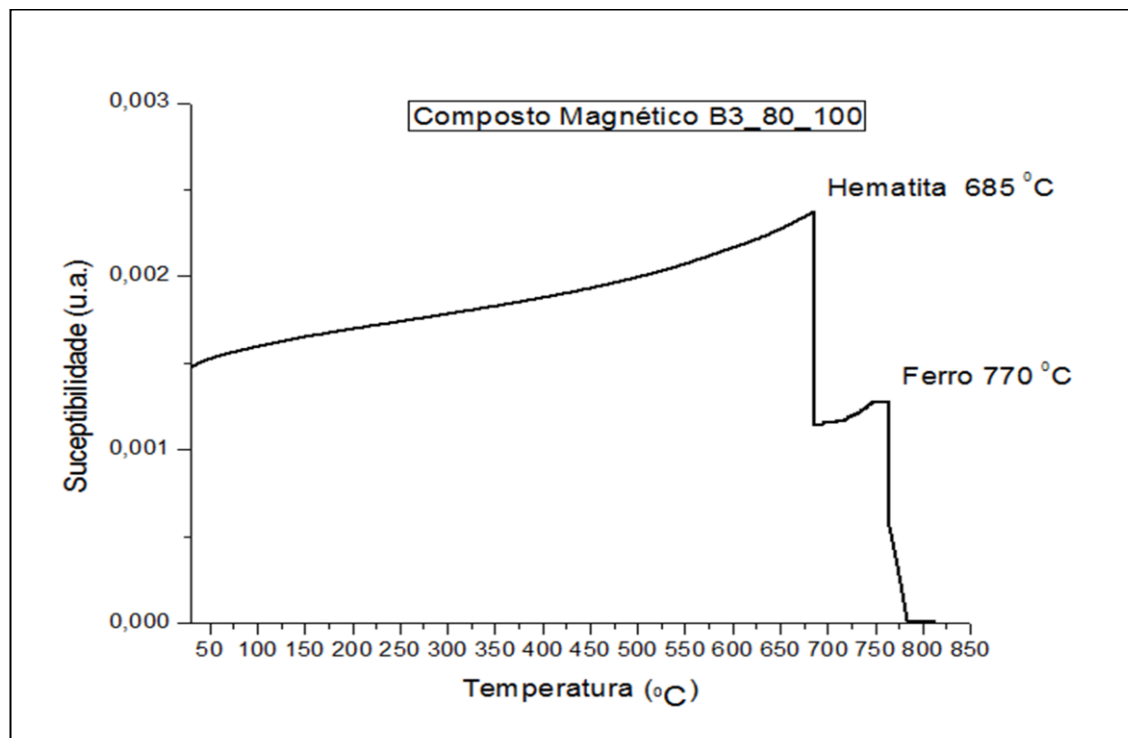


Figura 50 - Concentrado magnético P1_0_10.

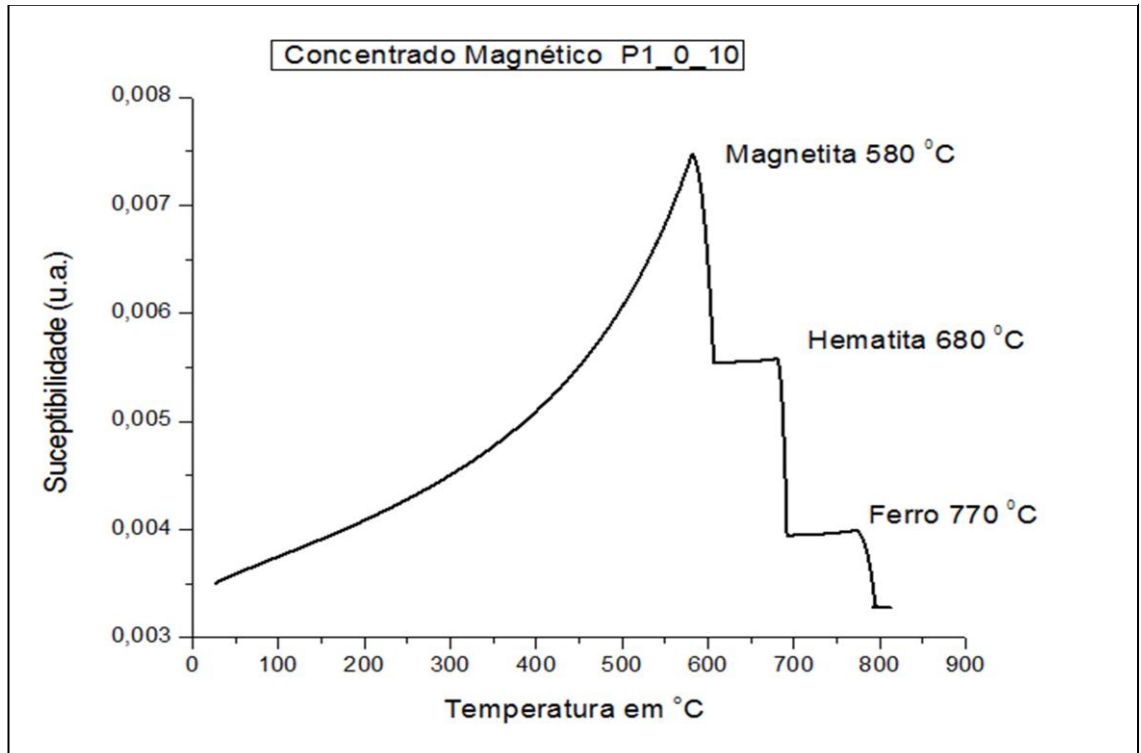


Figura 51 - Concentrado magnético P1_80_100.

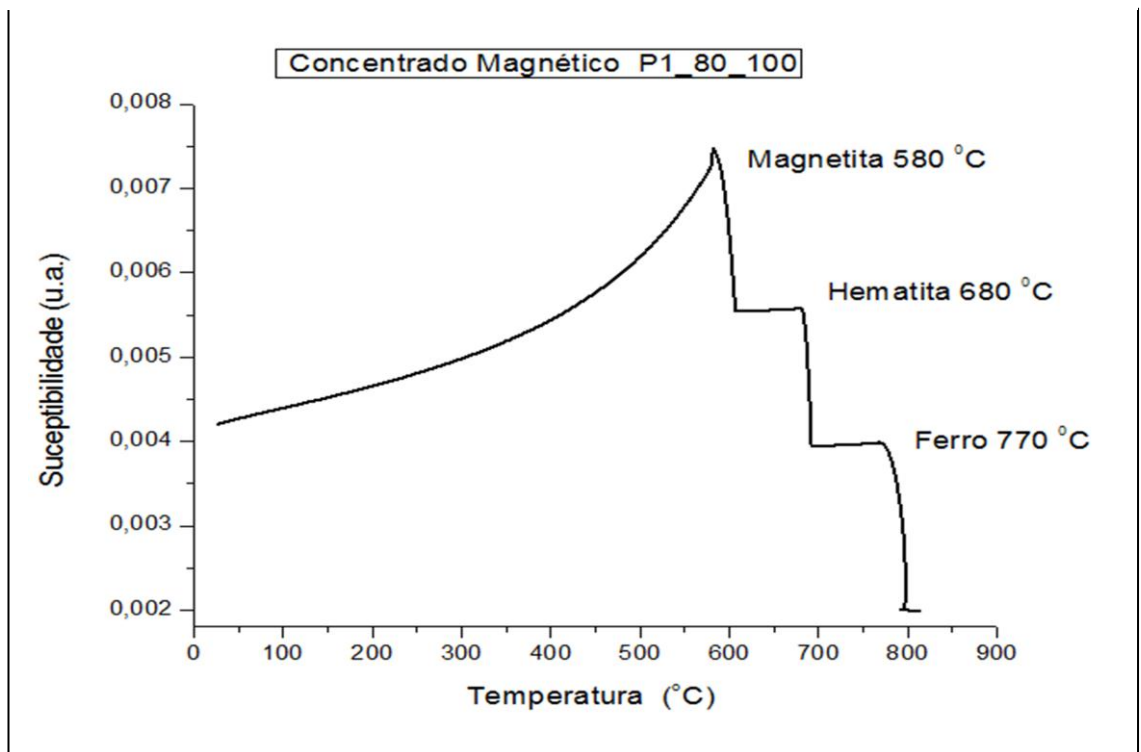


Figura 52 - Concentrado magnético P2_0_10.

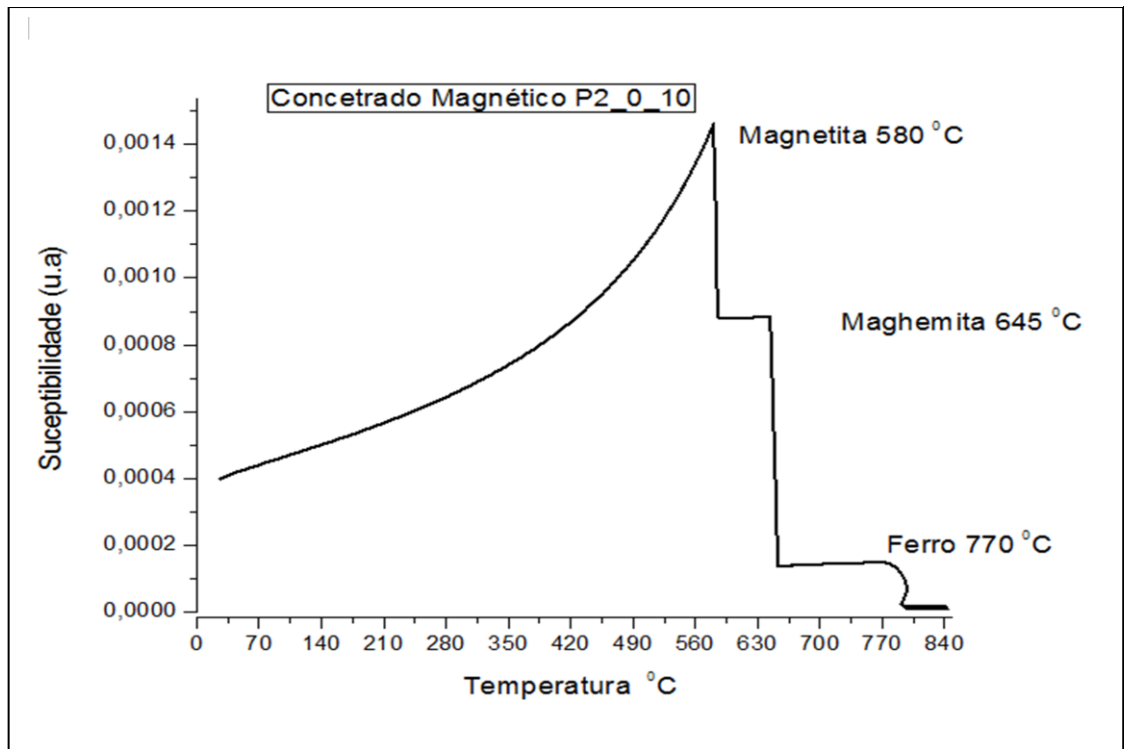
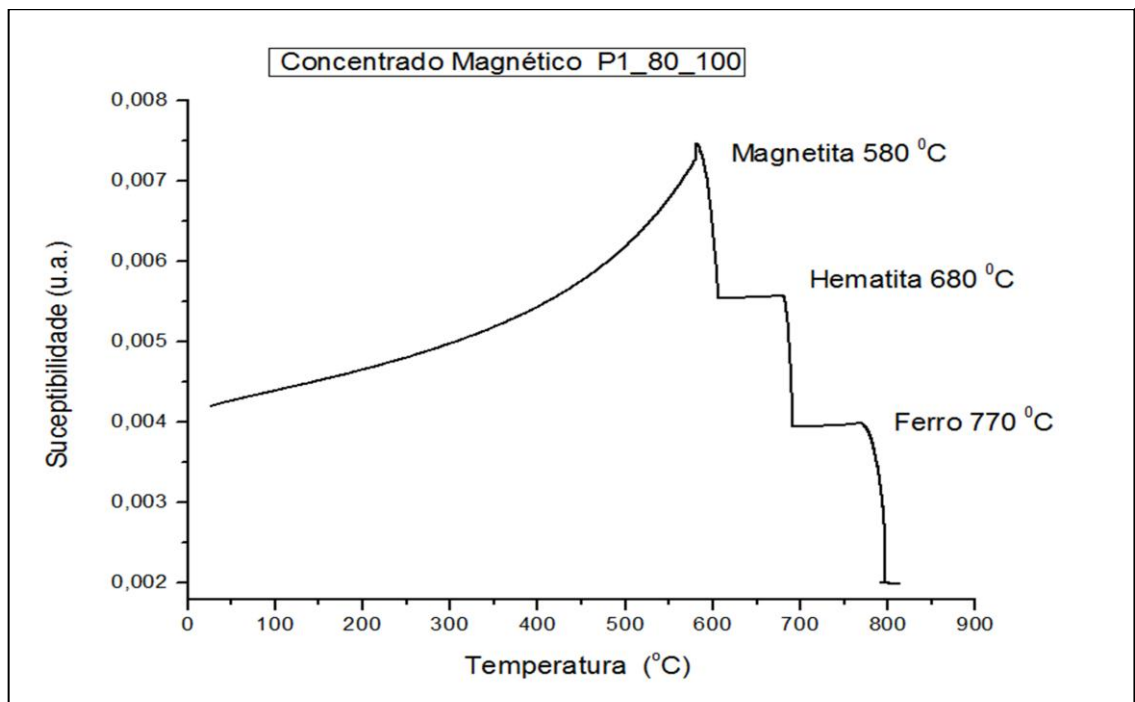


Figura 53 - Concentrado magnético P2_80_100.



É importante salientar que nessa técnica conseguimos detectar apenas as fases magnéticas, conforme mostrado na seção 3.2.

Em temperatura maior que 300 °C a magnetita é oxidada via aérea à maghemita ou hematita, num processo longo (durante anos) e natural, dependendo da cristalinidade do material (MURAD & SCHWERTMANN, 1993). Se oxidação ocorre por meios artificiais, e o processo é rápido, não se sabe exatamente em que fase a magnetita se converterá (maghemita ou hematita) devido a maghemita ser instável. Mesmo que o material analisado possua as três fases (magnetita, maghemita e hematita) durante o aquecimento brusco raramente todas as fases serão detectadas pelo Analisador Termomagnético devido o FeII, FeIII e mais as vacâncias de cátions que tem a magnetita, (FEITKNECHT & LEH MANN, 1959.; FEITKNECHT, 1965).

4.3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.

Os resultados das análises da espectroscopia Mössbauer e parâmetros hiperfinos estão listados na tabela 5.

Nas figuras 54 a 62 os gráficos mostram os espectros Mössbauer das amostras analisados à temperatura ambiente.

AMOSTRA: B1-0-10					
Name	Type	HF	QS	IS	Area Ratio

Doublet 1	Doublet		0,9932	0,4856	8,04%
Maghemite	Sextet	49,9233	-0,1485	0,3685	43,70%
MagnetiteA	Sextet	48,4568	0,0032	0,3233	25,37%
MagnetiteB	Sextet	45,6609	-0,0357	0,3323	22,89%

AMOSTRA: B1-60-100					
Name	Type	HF	QS	IS	Area ratio

Doublet 2	Doublet		0,5785	0,3340	7,82%
Doublet 1	Doublet		-0,6103	0,3591	3,45%
Maghemite	Sextet	49,7408	-0,1324	0,3837	57,28%
MagnetiteA	Sextet	49,0834	-0,2153	0,1298	11,83%
MagnetiteB	Sextet	45,6005	-0,0055	0,3558	19,63%

AMOSTRA: B2-0-10					
Name	Type	HF	QS	IS	Area ratio

Hematite	Sextet	51,7124	-0,1835	0,3639	47,92%
Doublet 1	Doublet		-0,6200	0,3589	8,78%
MagnetiteB	Sextet	46,0204	0,0576	0,6631	15,38%
MagnetiteA	Sextet	49,1438	-0,0607	0,3236	27,92%

AMOSTRA: B3-0-10					
Name	Type	HF	QS	IS	Area ratio

MagnetiteA	Sextet	48,8926	-0,1422	0,1204	20,79%
Maghemite	Sextet	49,7835	-0,0300	0,4128	17,64%
MagnetiteB	Sextet	46,0134	0,0351	0,6705	11,35%
Doublet 1	Doublet		0,5709	0,3429	34,03%
Doublet 2	Doublet		0,7673	1,0031	16,19%

AMOSTRA: B3-80-100					
Name	Type	HF	QS	IS	Area ratio

Maghemite	Sextet	49,6955	-0,0670	0,3437	32,50%
Doublet 1	Doublet		0,7658	0,8129	18,38%
Doublet 2	Doublet		0,5705	0,3361	49,13%

AMOSTRA: P1-0-10					
Name	Type	HF	QS	IS	Area ratio

Hematite	Sextet	52,0835	-0,1633	0,3936	55,02%
MagnetiteB	Sextet	45,8695	0,0205	0,6517	26,08%
MagnetiteA	Sextet	49,2340	-0,0826	0,3435	15,02%
Doublet 1	Doublet			0,8103	3,88%

AMOSTRA: P1-80-100					
Name	Type	HF	QS	IS	Area ratio

MagnetiteA	Sextet	49,7770	-0,1085	0,3204	33,23%
MagnetiteB	Sextet	46,1964	0,0453	0,6447	24,91%
Hematite	Sextet	52,1858	-0,1690	0,3744	39,98%
Doublet 2	Doublet		-0,5181	0,3349	1,88%

AMOSTRA: P2-0-10					
Name	Type	HF	QS	IS	Area ratio

Doublet 1	Doublet		0,6298	0,3861	8,75%
Magnetite A	Sextet	48,9148	-0,0010	0,3128	26,58%
Magnetite B	Sextet	45,7555	0,0716	0,3457	19,15%
Maghemite	Sextet	50,3966	-0,1848	0,3763	45,52%

AMOSTRA: P2-80-100					
Name	Type	HF	QS	IS	Area ratio

Doublet 2	Doublet		0,6226	0,3460	25,46%
Maghemite	Sextet	50,3358	-0,1881	0,3671	44,41%
MagnetiteA	Sextet	48,8282	-0,0175	0,3517	14,64%
MagnetiteB	Sextet	45,8744	-0,0498	0,3155	15,49%

Legenda:

HF: Campo hiperfino;

QS: Desdobramento quadrupolar;

IS: Deslocamento isomérico;

Área Ratio: Contribuição percentual de cada fase.

Figura 54 - Concentrado magnético B1_0_10.

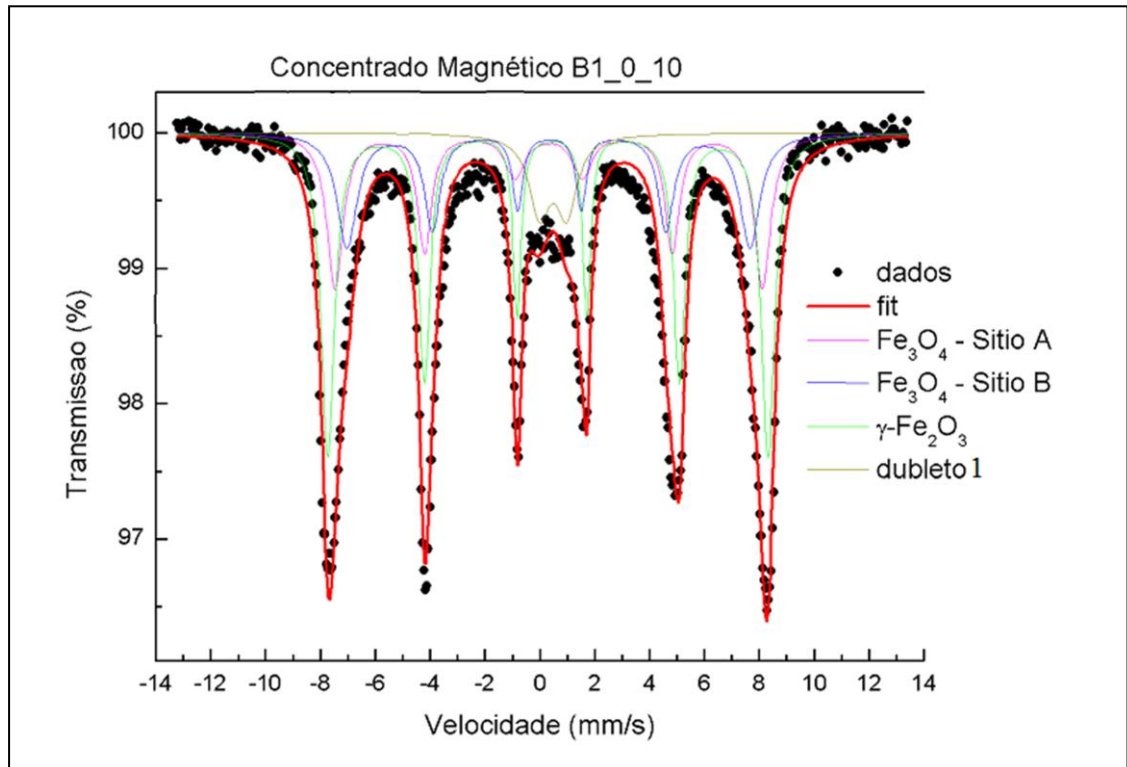


Figura 55 - Concentrado magnético B1_60_100.

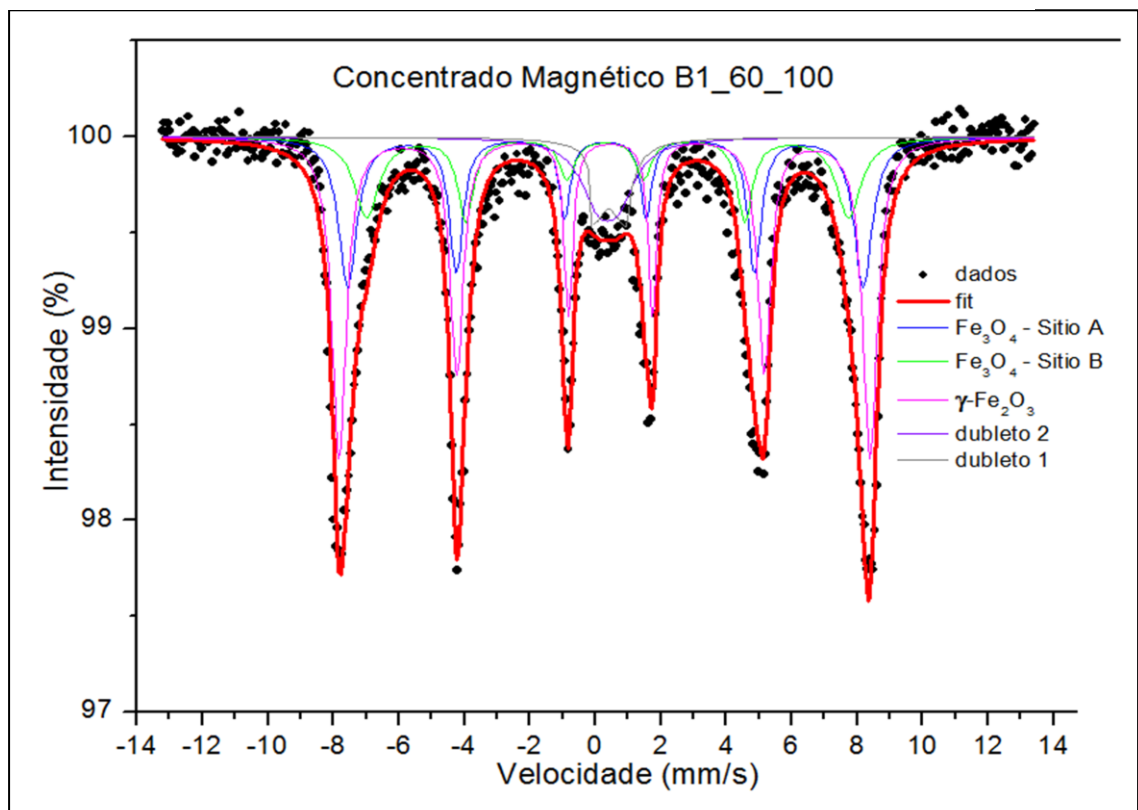


Figura 56 - Concentrado magnético B2_0_10.

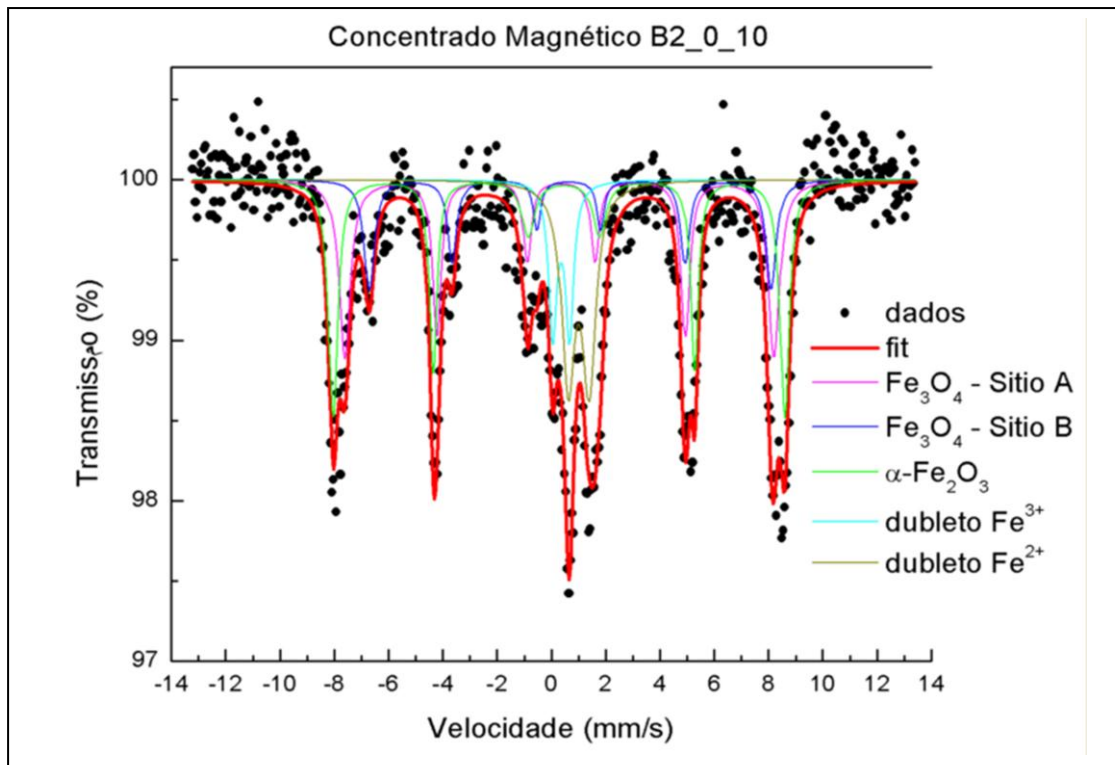


Figura 57 - Concentrado magnético B3_0_10.

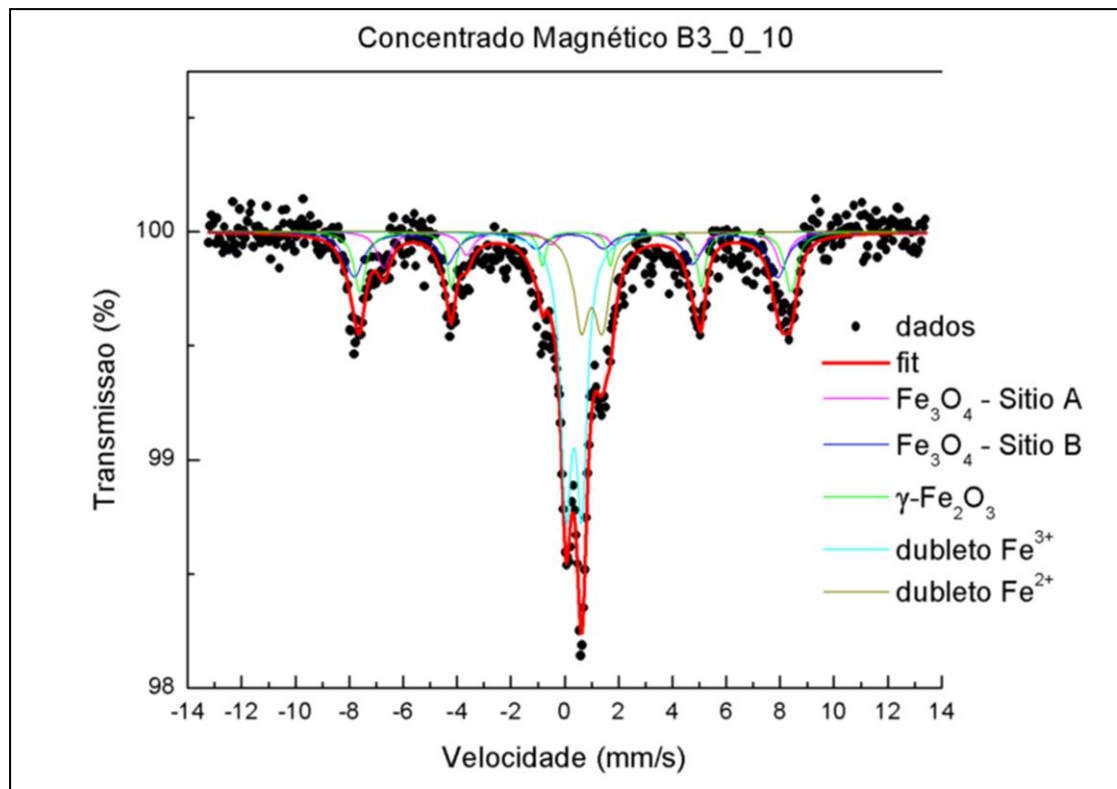


Figura 58 - Concentrado magnético B3_80_100.

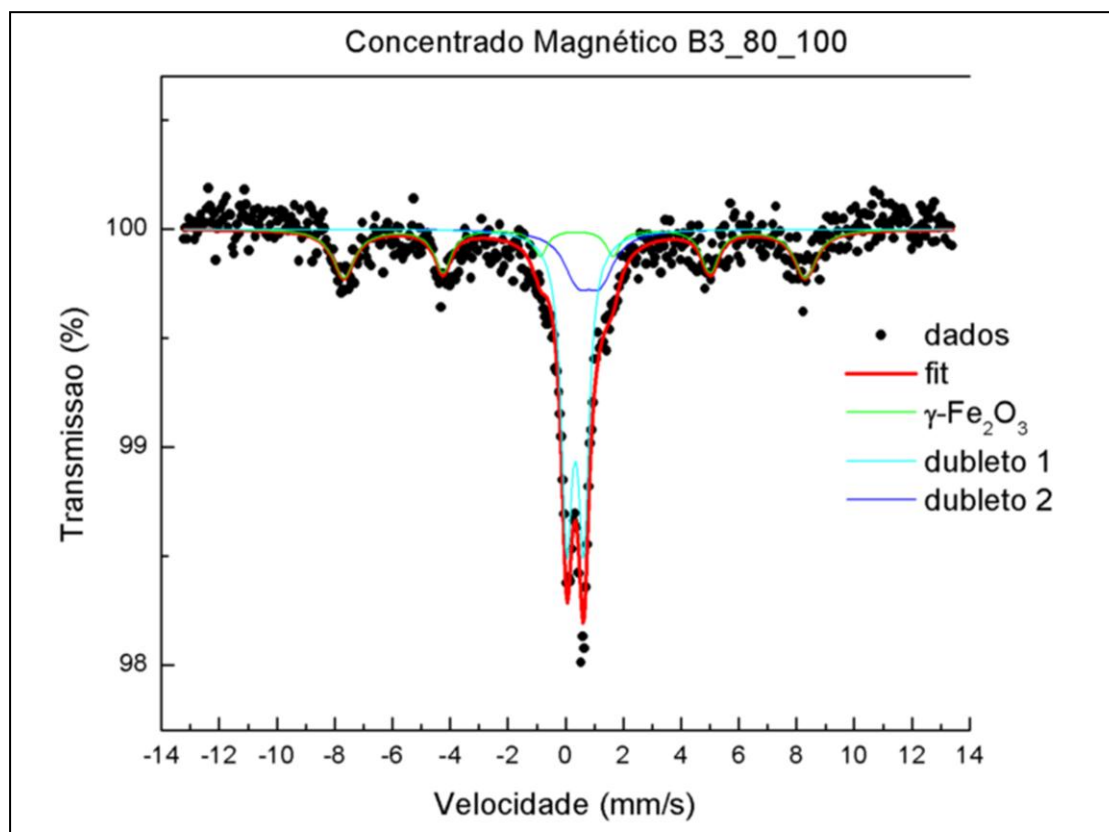


Figura 59 - Concentrado magnético P1_0_10.

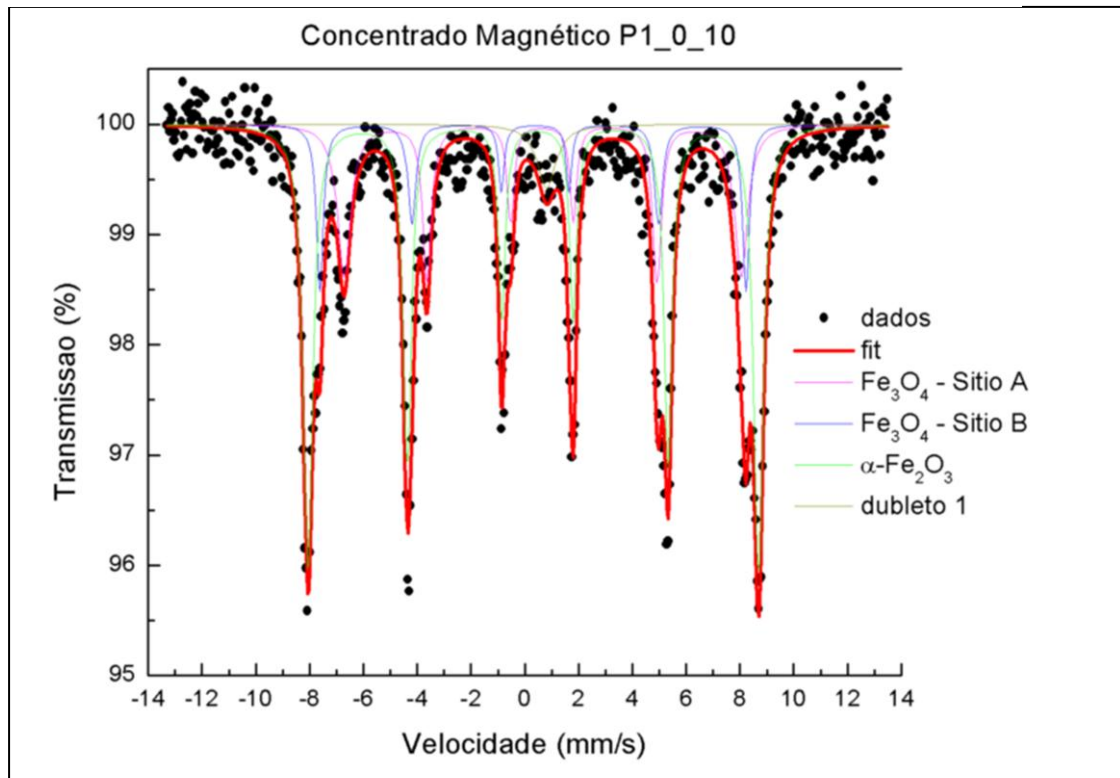


Figura 60 - Concentrado magnético P1_80_100.

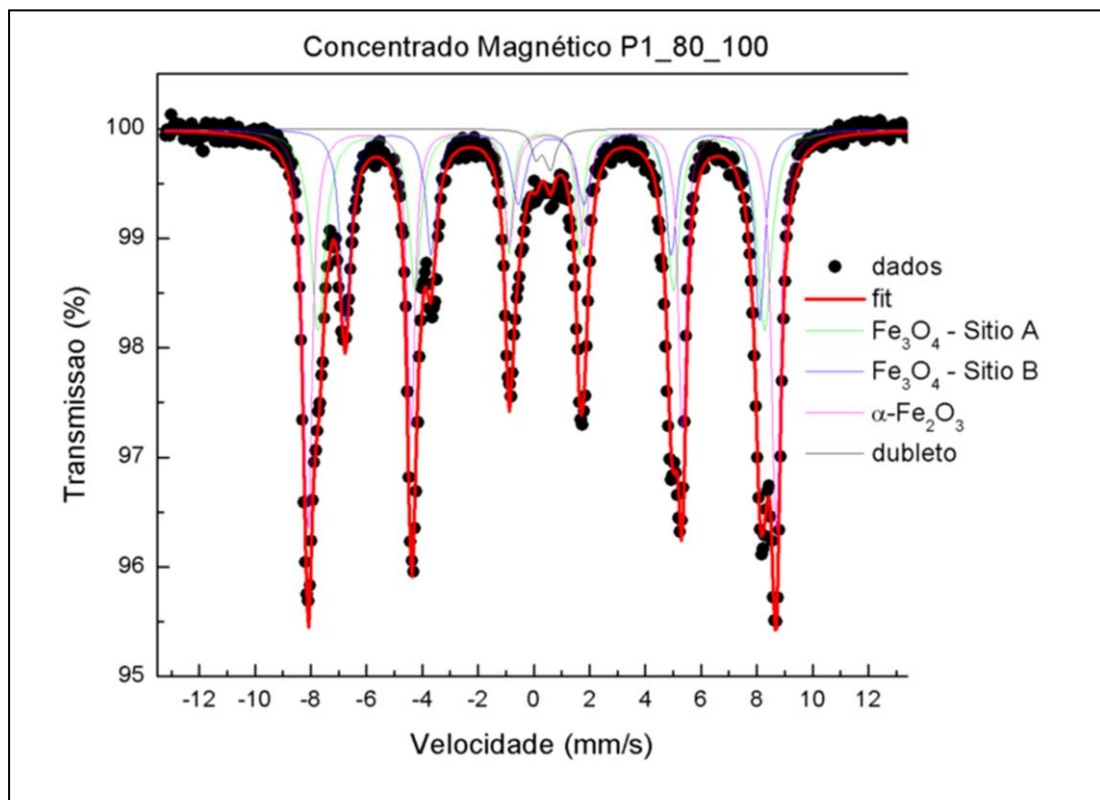


Figura 61 - Concentrado magnético P2_0_10.

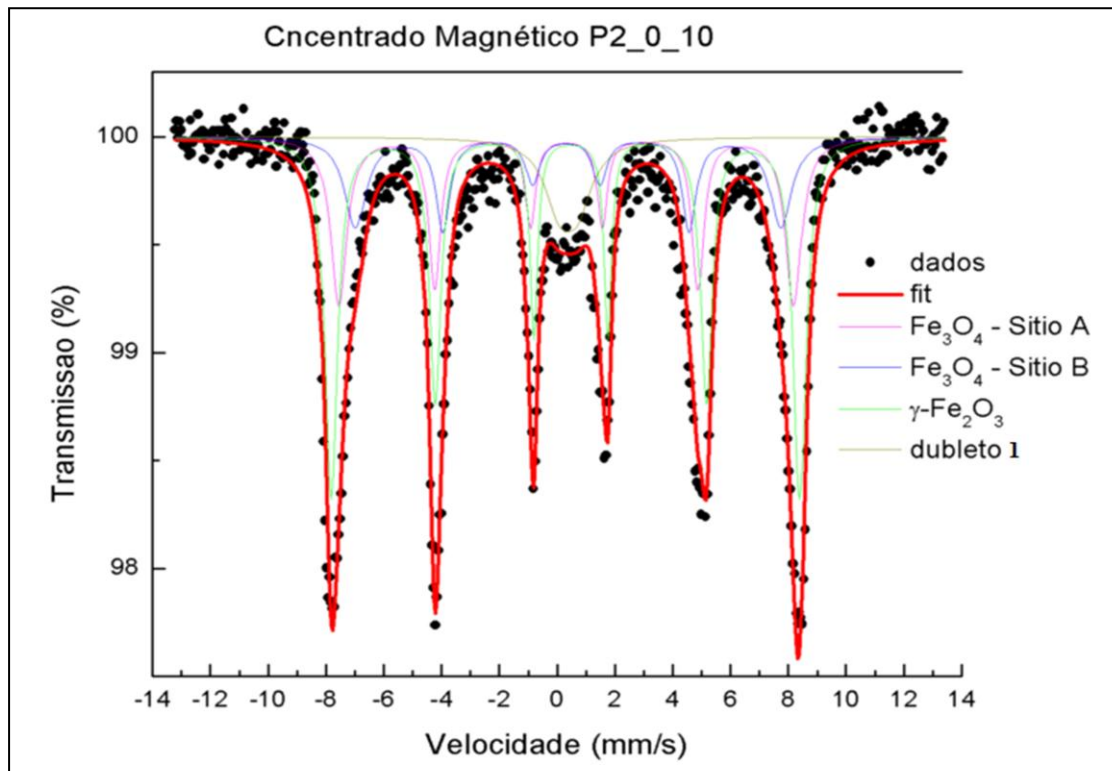
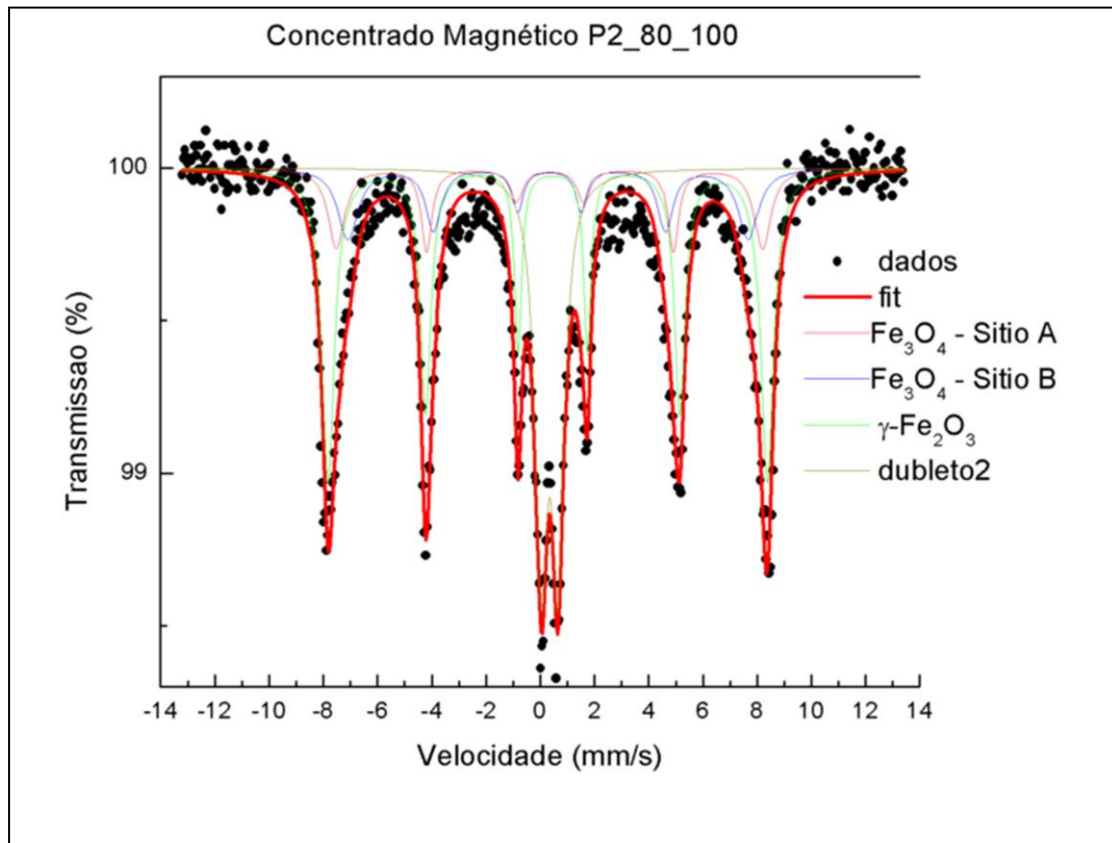


Figura 62 - Concentrado magnético P2_80_100.



No resultados de DRX, os óxidos de ferro (magnetita, hematita e maghemita) e óxidos de ferro e titânio (ilmenita) são identificados. Na ATM, compostos contendo ferro são detectados pelo analisador termomagnético onde as fases encontradas são magnetita, hematita e maghemita conforme temperaturas de transição de cada composto. A EM, confirma as fases encontradas, magnetita (sítios A e B), hematita e maghemita, sendo o duplete 1 é associado à ilmenita, enquanto o duplete 2 está associado à goethita. Nos espectros Mössbauer, os dubletos que representam a goethita e a ilmenita, podem ser atribuídos aos Fe^{3+} e Fe^{2+} respectivamente. Esses dubletos sugerem a presença de partículas de magnetita muito dispersa e pequena na superfície do TiO_2 (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

Numa visão mais ampla que envolvendo as três técnicas é importante destacar que tanto a magnetita, hematita e maghemita são os óxidos de ferro que predominam os solos estudados, com isso resultados das análises são bastantes confiáveis.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão comentados os resultados da Difractometria de Raios X, Análise Termomagnética e da Espectroscopia Mössbauer obtidos na presente pesquisa referente ao concentrado magnético estudado.

5.1 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X

Nos difratogramas de Raios X, (figuras 36 a 44) considerando apenas os picos cuja intensidade é maior que 3%, em relação ao pico mais intenso, é possível identificar as semelhanças entre as nove amostras analisadas, ou seja, existem fases em comum em todo material estudado. As fases majoritárias identificadas são relativas a minerais contendo silício, como o quartzo, alumínio e silício como a caulinita, material contendo titânio como anatásio e fases de dióxidos de titânio (ilmenita). Dessa forma, o concentrado magnético do solo coletado apresenta porcentagem considerável de compostos com SiO_2 , confirmando o descrito na revisão bibliográfica. Por outro lado, compostos que possuem ferro apresentam picos pouco intensos nos nove difratogramas, mas com grande importância para serem considerados como material de estudo. A presença dos minerais identificados pela difração de Raios X é condizente com o descrito na literatura (tabela 5)

Nas figuras 36 a 44 são ilustrados resultados das amostras analisadas com as respectivas fases presentes, para efeitos de clareza, nos difratogramas estão localizadas, picos de todas as fases (de acordo com as respectivas fichas do JCPDS).

Os difratogramas de Raios X (figuras 36 a 44), são resultados da análise do concentrado magnético encontrado em perfil raso (0 cm a 10 cm) e perfil profundo (80 cm a 100 cm, exceto em B1 que foi estudando o perfil de 60 cm a 100 cm). Resultados do perfil raso aponta fase de anatásio e ilmenita em todas as amostras. Já nos difratogramas do perfil profundo é notável a presença da goethita. Dessa forma fazendo uma análise geral dos dois perfis estudados notar-se, a presença de quartzo, caulinita e hematita em todo material.

Os compostos contendo ferro são verificados através das fases presentes como a hematita, magnetita, maghemita, goethita e ilmenita. Sendo que entre essas, a hematita e magnetita se destacam majoritariamente.

A goethita pode ser convertida em hematita (Fe_2O_3) por desidroxilação térmica em temperatura de aproximadamente 350 °C. A reação química ocorrida no processo é,

representada por $2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. O produto formado é majoritariamente a hematita (Fe_2O_3), entretanto podem ocorrer também lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como fases intermediárias (SCHWERTMANN e CORNEL, 1991).

Assim então é justificada que, na superfície do solo estudado (perfil raso) é pouco notado a presença de fase da goethita, enquanto que, no perfil profundo esse mineral (goethita) é abundante em todas as amostras.

Anatásio e ilmenita estão presentes em número bastante considerado nas amostras analisadas. Em depósitos de magnetita, hematita e maghemita é comum a presença de ilmenita, pois esse composto na maioria das vezes está associado pela presença de magnetita (DERR et al, 1966).

Fases de magnetita, hematita e maghemita foram encontradas na maioria das amostras e, como era de se esperar, pois o solo estudado se trata de concentrado magnético. Entre as três fases presentes destaca-se a hematita, pois, segundo Lane et. al, (2002) a hematita predomina na maior parte da região equatorial da América Latina.

5.2 ANÁLISE TERMOMAGNÉTICA

Os resultados de análise termomagnética mostrados nas figuras 45 a 53 revelam que para as amostras B1_0-10, B1_60-100, P1_0-10, P2_0-10 e P2_80-100 é notada a transição da fase referente à magnetita a $580\text{ }^\circ\text{C}$ e em $645\text{ }^\circ\text{C}$ para maghemita. Mas vale salientar que a temperatura crítica para maghemita varia conforme comentado na revisão bibliográfica. A hematita é identificada em B2_0-10, B2_80-100, B3_80-100 e P1_80-100, sendo seu ponto crítico igual a $680\text{ }^\circ\text{C}$.

O ponto de transição de fase do ferro aparece em todas as medidas das amostras realizadas, pois, durante o aquecimento a magnetita se converte em maghemita e na sequência em hematita. Por sua vez quando a hematita atinge a temperatura crítica, o fenômeno seguinte é, todo material se converter em ferro a $770\text{ }^\circ\text{C}$. Sendo essa a temperatura que o ferro perde suas propriedades magnéticas. Onde calor é responsável pelo desarranjo na disposição das suas partículas.

O fato da transição normalmente não reaparecer na etapa de resfriamento significa que a fase é consumida em temperaturas acima de certos valores. Como exemplo disso tem a magnetita que acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$, se converte em outras substâncias formando outras fases.

5.3 ESPECTROS MÖSSBAUER

Nas figuras 54 a 62 encontram-se os espectros Mössbauer das amostras descritas anteriormente. Os parâmetros hiperfino foram ajustados com três sextetos (exceto em B3_80-100), uma distribuição de campo magnético e dois dubletos (em alguns casos). Analisando os valores dos parâmetros hiperfinos listados na tabela 4 e considerando os resultados de Raios X, conclui-se que uma das contribuições magnéticas discretas, que aparece é a maghemita indispensável para um bom ajuste dos espectros. A outra contribuição magnética discreta, bem mais significativa, é a magnetita, corresponde aos sítios A e B, enquanto o dubleto 2 representa a goethita e o dubleto 1 tem parâmetros hiperfinos compatíveis com a ilmenita o qual é ilustrado com maior frequência nos espectros Mössbauer dos perfis rasos.

Nas amostras P1, a espectroscopia Mössbauer revela fase de hematita como majoritária, seguida por magnetitas (sítios A e B). A hematita, em temperatura ambiente, possui campo hiperfino de 51,8 T (FYSH e CLARK, 1982), Mas este parâmetro varia com a cristalinidade e a impureza do Fe^{3+} (KÜDING et. al, 1996; JANOT e GILBERT, 1970). Em geral, tanto a pouca cristalinidade, como as impurezas possuem uma influência similar nas propriedades magnéticas da hematita. O espectro Mössbauer de uma maghemita bem cristalizada é composto de pelo menos dois sextetos coincidentes, com campos hiperfinos idênticos de 50,1 T com variação de $\pm 0,3$ e o espectro Mössbauer da magnetita pode ser ajustado com dois sextetos correspondentes aos Sítios A e B com campos hiperfinos de aproximadamente 49,1 T e 46,1 T (BAUMINGER et. al, 1961) respectivamente. Assim o valor dos campos magnéticos hiperfinos atribuídos à hematita, maghemita e a magnetita nos espectros Mössbauer obtidos em nossos experimentos estão de acordo com a literatura, pois não foram realizadas medidas de substâncias puras.

Uma observação relevante é que, a goetita constituinte comum em solos e sedimentos apresenta característica antiferromagnética. Tal como a hematita, mas com ferromagnetismo superimposto e de menor intensidade. Quando aquecida a temperaturas entre 250°C e 400°C, a goetita desidrata para formar hematita. A forma em agulha da goetita é conservada, mas cada cristal contém muitos cristalitos de hematita, produzindo tamanhos de grãos extremamente finos. Neste caso, a hematita formada é geralmente superparamagnética e não é capaz de preservar magnetização remanente. Dai pode ser justificada a presença de fases de goethita em todas as amostras de perfil profundo e a ausência de fases da goethita no perfil

raso em quatro das cinco amostras medidas. O que pode ser observado pela forma química da goethita ($2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$). Quando a temperatura aumenta a partir do valor citado anteriormente a porção H_2O evapora o que ocorre nos perfis rasos dos solos estudados devido incêndios frequentes há décadas.

Nas figuras 63 a 67, são apresentadas as contribuições percentuais referentes às fases presentes de compostos que contêm ferro. Os gráficos das figuras estão ilustrados com resultados do perfil raso, perfil profundo, centro de Roraima (B3 e P1), Leste de Roraima (B1, B2 e P2) e distribuição total de todas as amostras de solo analisadas através da espectroscopia Mössbauer. Assim observa-se que a magnetita é o óxido de ferro predominando, nos perfil raso, perfil profundo, Leste de Roraima e centro de Roraima. Mas nota-se que no centro de Roraima compreendido pelos pontos B3 e P1, a hematita tem proporções próximas à magnetita.

Figura 63 - Representação percentual dos compostos de ferro do perfil raso.

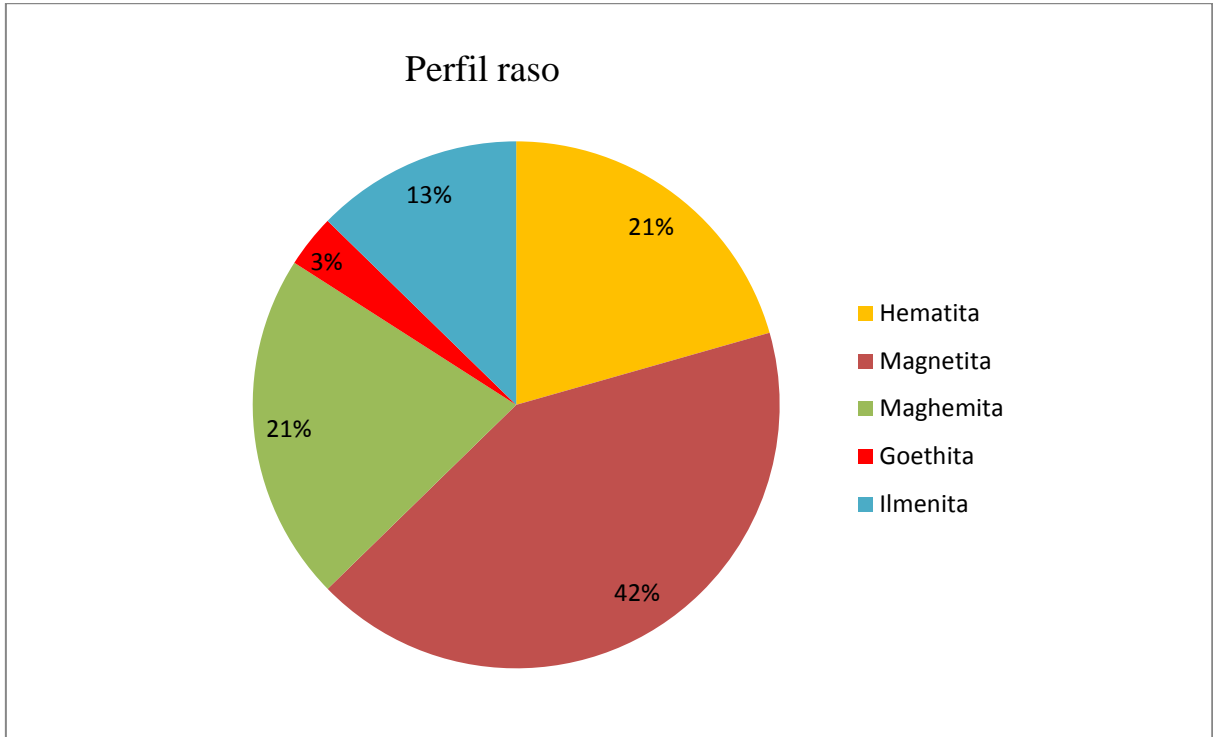


Figura 64 - Representação percentual dos compostos de ferro do perfil profundo.

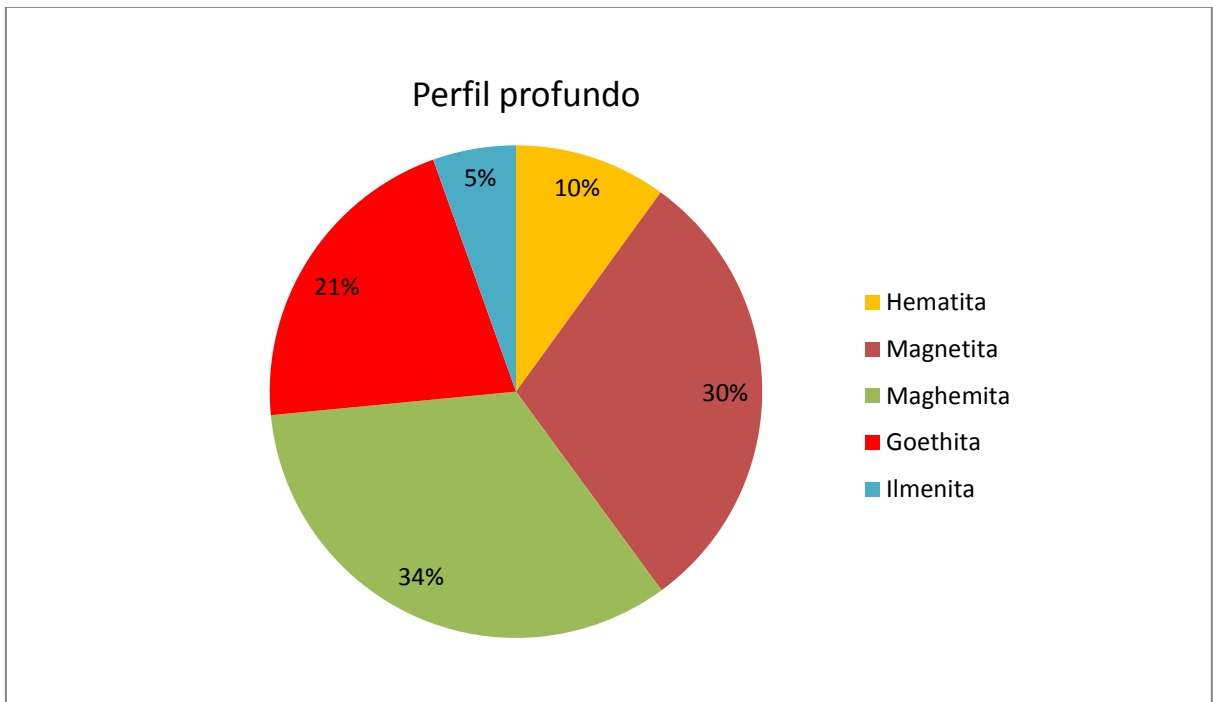


Figura 65 - Representação percentual dos compostos de ferro presentes em B3 e P1.

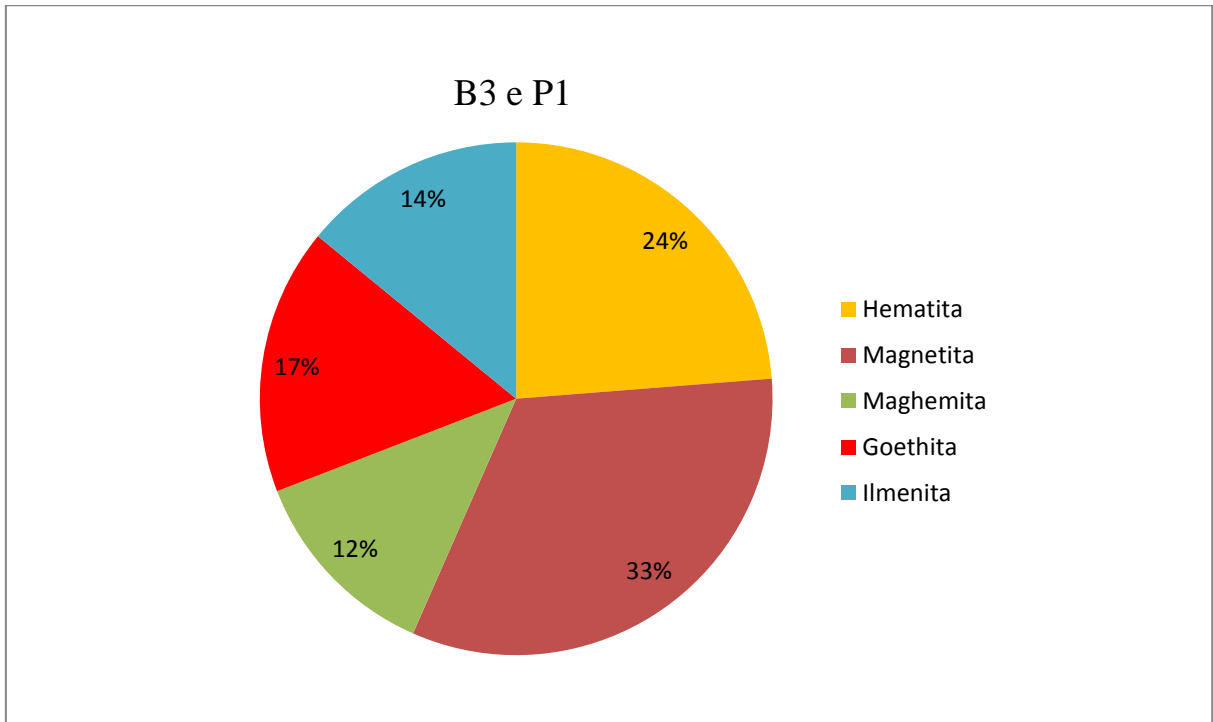


Figura 66 - Representação percentual dos compostos de ferro presentes em B1, B2 e P2.

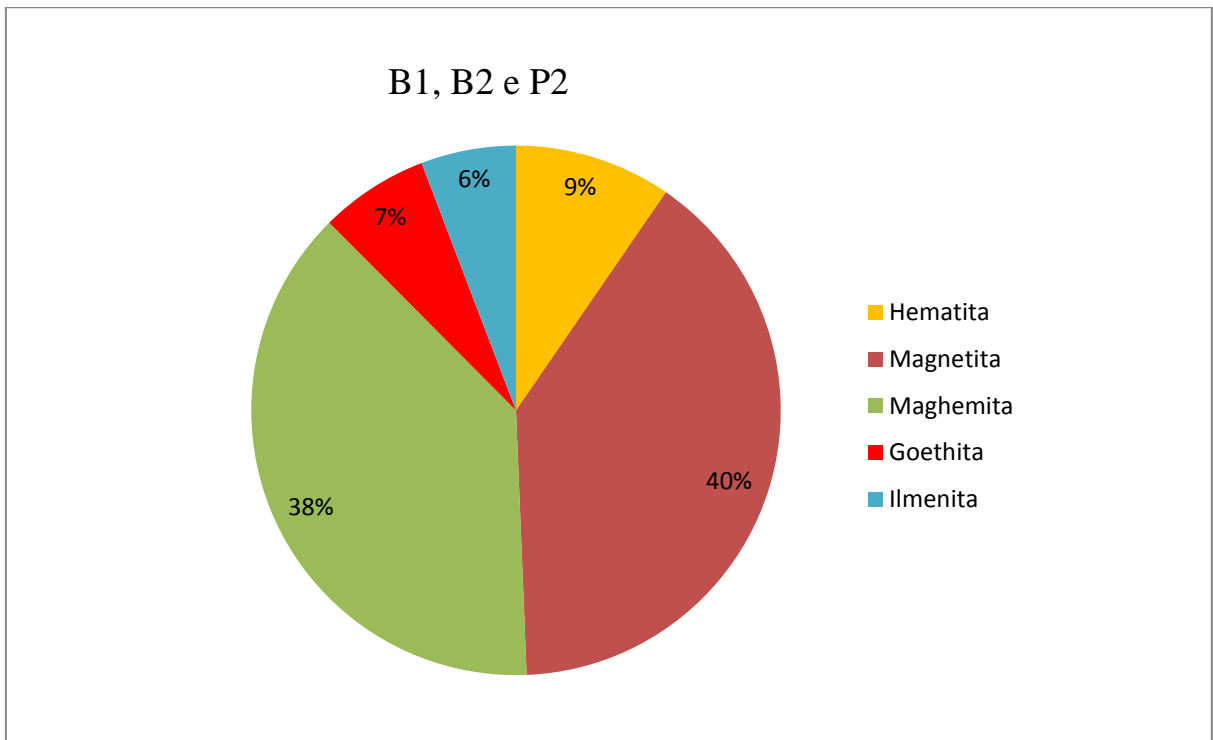
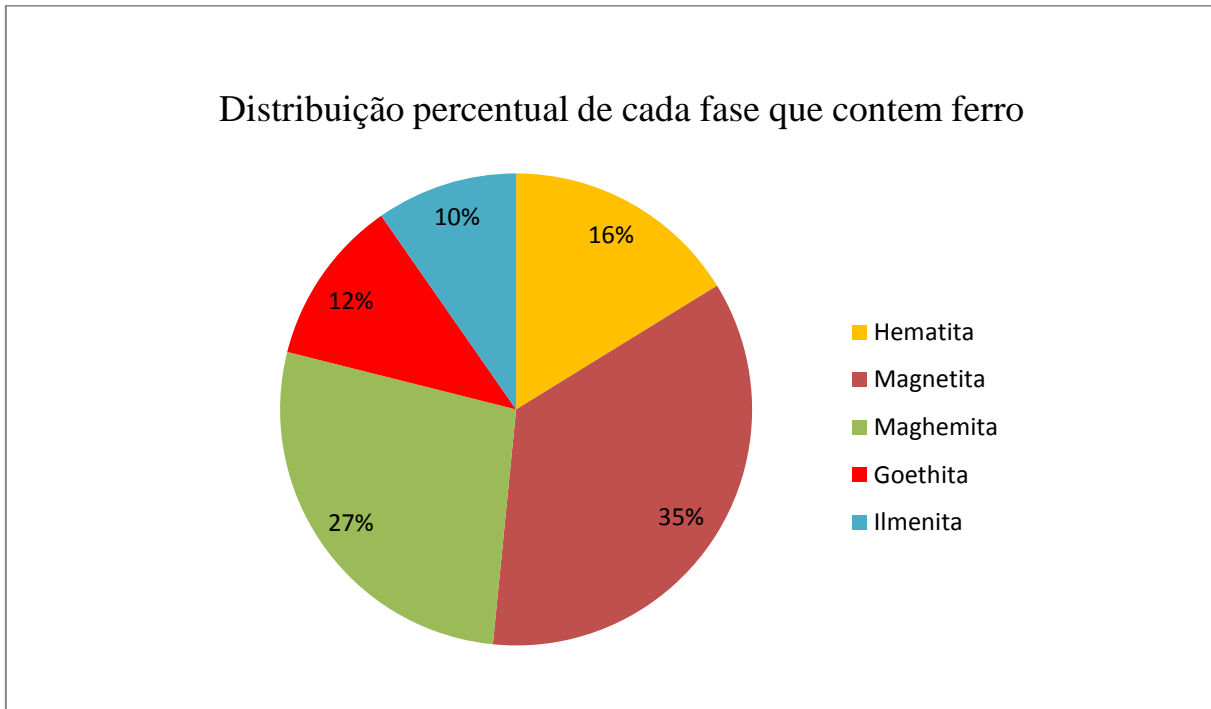


Figura 67 - Representação percentual dos compostos de ferro presentes nas nove amostras analisadas.



6 CONCLUSÃO

A difratometria de Raios X é de grande importância na determinação de fases presentes em material cristalino, permitindo com isso que se possam determinar os elementos presentes nos materiais bem como transformações de estrutura que os mesmos possam sofrer quando submetidos a vários processos físicos e/ou químicos. A pesquisa efetuada caracterizou concentrado magnético de solos do Centro Leste de Roraima e tendo como resultado óxidos de ferro, de silício, de alumínio e outros minerais por meios de difratometria de Raios X. Os pontos onde as amostras foram coletadas são de quatro municípios do estado de Roraima. Foram analisadas amostras dos cinco pontos a partir da coleta do solo natural nos locais citados durante este trabalho. A análise termomagnética e espectroscopia Mössbauer comprovaram os resultados Difratometria de Raios X (DRX). Sendo que na análise termomagnética as fases magnéticas presentes foram magnetita, maghemita e a hematita. Os resultados da espectroscopia Mössbauer indicam a confiabilidade nas duas técnicas anteriores e confirmam a presença das fases de óxidos de ferro no solo analisado. A hematita foi o óxido de ferro que esteve presente em todas as amostras analisadas, porém em termo percentual a magnetita foi majoritária.

Numa visão geral, as amostras analisadas tem óxidos de ferro como predominante em todas as técnicas utilizadas. Entre os óxidos hidróxidos, a goetita foi única fase presente nos resultados da Difratometria de Raios X e espectroscopia Mössbauer.

Vale destacar que a DRX revelou a presença de magnetita, maghemita, hematita, goethita e ilmenita. Com isso, a espectroscopia Mössbauer possibilitou a quantificação das fases minerais portadoras do ferro conforme figuras 63 a 67. É notável que no perfil profundo a goethita tenha maior percentual do que no perfil raso. Pois a goethita na superfície rasa, deve ter se convertido em hematita ao longo de centenas de anos por meio de intemperismo, envolvendo desidroxilação mecânica e em maghemita por meio de desidroxilação térmica (SCHWERTMANN e CORNEL, 1991).

Óxidos de ferro e titânio foram caracterizados pela ilmenita, pois, como se trata de solo, esse mineral está presente sempre que se têm grandes depósitos magnetita (ALLEN e HAJEK, 1989). Vale também destacar que nos solos, a ilmenita é um mineral considerado primário (KÄMPF; CURI, 2000).

As amostras que foram identificadas como compostos de ferro, foram quantificadas através da Espectroscopia Mössbauer da seguinte forma, 35% de magnetita (Fe_3O_4); 27% de

maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$); 16% de hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$); 12% de goethita (2FeOOH) e 10% ilmenita (FeTiO_3). A magnetita foi a fase de óxido de ferro majoritária em todos os perfis analisados (figuras 63 a 67).

No entanto através dos resultados obtidos e analisados, as amostras de solos apresentam predominância de composto de silício, com relevância ao quartzo, já como composto de alumínio destaca-se a caulinita e em seguida de compostos de ferro e de titânio. Isso devido o material ser solo natural e não foi submetido a tratamento químico para retirar impurezas.

A partir dos resultados obtidos podemos concluir que os objetivos do projeto foram atingidos. Tendo em vista que ainda devem ser melhorados os métodos de DRX para analisar solos com impurezas.

Desta forma, esta dissertação abre um leque de pesquisa que amplia a atuação de pesquisadores, bem como, contribui para a formação de estudantes nesta área voltada para interesses e aplicações tecnológicas.

REFERÊNCIAS

- ALLEN, B.L; HAJEK, B.F. Mineral occurrence in soil environments. In: DIXON, J.B. and WEED, D.B. (Ed.). **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of American, 1989. Cap 4, p.122-199.
- ANAND, R.R; GILKES, R. J. Mineralogical and chemical properties of weaghered magnetite grains from lateritic saprolite, **Journal of Soil Science**, v. 35, p. 559-567, 1984.
- ANDENBERGHE, R.E; et. al. Influence of nonstoichiometry and the presence of maghemite on the Mössbauer spectrum of magnetite, **Clays & Clay Minerals**, v. 43, p. 656-668, 1995.
- ANDRADE, B.C, **Propriedades Magnéticas e Estruturais dos Argilominerais Provenientes da Praia do Robalo-Aracaju-Sergipe-Brasil**, 2011. 78 p. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Sergipe. 2011.
- AULOCK, W. H. **Microwave ferrite materials**. 2. ed. New York: Academic Press, 1965. 67 p.
- BARBOSA F. M. P. **Nutrição e adubação do arroz**. Piracicaba, Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do fosfato, 1987. 127p.
- BRASIL. **Anuário Mineral Brasileiro**, 2001, p.378-391.
- BRASIL. **Anuário Mineral Brasileiro**, 2008 a 2010, p. 231-134.
- BUTLER, R. B. Paleomagnetism: Magnetic Domains to Geologic Terranes, **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 3, p. 43-45, 1992.
- CALLISTER, D. W. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. 5. ed. LTC: Rio de Janeiro, p. 35-35, 2002.
- Chemistry of Minerals**, New York, v. 8, n. 6, p. 257-267, 1982.

COEY, J.M.D.; CUGAT, O.; MCCAULEY, J.; FABRIS, J.D. A portable soil magnetometer, **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 71, p. 25-30, 1992.

CORNELL, R. M; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**, Berlin, 2. Ed., VCH Publishers, KGaA, Weinheim Chapter 3, p. 70-79, 2003.

CORNELL, R. M; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses**. 1. ed. Weinheim – Alemanha: VHC, p. 573, 1996.

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrence and uses**. 2 ed. Weinheim, 1996. p. 573-582.

CORRÉ, S. **Estude et stabilization des hydrures d'alliages substitués $La_{1-x}R_xNi_5-yMy$ (R = Ce ou Nd, et M = Al ou Zr) par empoisonnement des surfaces**, 1999. 53p. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 1999.

COSTA, J. B. **Caracterização e constituição do solo**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p. 527, 1985.

CULLITY, B.D. **Elements of X-ray diffraction**. 3. ed. Massachusetts: Addison-Wesley, 1959. 220-234 p.

DAVID J. DUNLOP, ÖZDEN Ö. Rock Magnetism, Fundamentals and Frontiers, **European Journal Soil Science**, v.44, p.431-433, 1997.

DOMINGOS, V. C. F. **Caracterização de ligas metálicas para armazenagem de hidrogénio: $FeTi_{1.1}$ e $FeTi_{1.1}Al_{0.135}$** . 2008. 56p. Dissertação (Mestrado em Física) Departamento de Física da Universidade de Coimbra, 2008.

DORIGUETTO, A.C.; et. al. Characterization of a natural magnetite. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 30, p. 249-255, 2003.

DORIGUETTO, A. C., et al. Ilmenite of a pedosystem developing on amphibolite. **European Journal Soil Science**, v.49, p.541-546, 1998.

DUARTE, E. L. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Baseadas em Óxido de Ferro**. 2005, Tese de Doutorado, IF/USP, São Paulo, 2005.

WOHLFARTH, E. P. "Historical Development and Present Role in Industry and Technology in Ferromagnetic Materials", **Magnetism and Magnetic Materials**, North-Holland, v.3, p. 23-56, may. 1987.

EARNSHAW, A. **Introduction to magnetochemistry**. London: Springer, 1968. 98 p.

ELLIS, B.A. Light Metals Titanium. **Mining Annual Review**, v. 7, p. 47-48, 1984.

FABRIS, J. D. et. al. Iron-rich spinels from Brazilian soils, **Spogli Riviste**, v. 110, p. 23-32, 1997.

FEY, M.V. DIXON, J.B. Synthesis and properties of poorly crystalline hydrated aluminous goethites. **Clays Clay Miner**, New York, v. 29, p. 91-100, 1981.

FHYDRIDE INFORMATION CENTER, **Sandia National Laboratories**, *Information Center for Metal-Hydrogen Systems, Properties, Applications and Activitive*. Disponível em: <<http://hydpark.ca.sandia.gov/>>. Acesso em: 09 de Julho de 2011.

FLEET, M. E. **The Structure of Magnetite**. London, p. 38, 1982.

FYSH, S A; CLARK, P E. Aluminous hematite - a Mössbauer study. **Physics and**

G. ALEFELD AND J. VÖLKL (ed.), **Topics in Applied Physics, Hydrogen in Metals II**, Berlin, v.29, p.35-37. Springer-Verlag, 1978;

- GAMBOGI, J. **Geological Survey Minerals Yearbook**. v. 33, p.78-1 a 78-8, 1987
- Gérard M. **X-Ray Diffraction and Stress Measurement**, 2^a ed. *Chemica Scripta*, 1986, 26 p.
- GILKES, R.J; SUDDHIPRAKARN, A. 1979. Magnetite alteration in deeply weathered adamellite, **Journal of Soil Science**, v. 30, p. 357-361, 1979.
- GOEKE, E. Chapter 5. **Minerals**. 2002. Disponível em: <snebulos.mit.edu/~egoeke/lectures/min/crystal_chemistry.pdf> Acessado 29 de março de 2012.
- GOULART, A.T.; et. al. **Multiple iron-rich spinel phases and hematite in a magnetic soil developing on tuffite**. *Physics and Chemistry of Minerals*, 25(1):63-69, 1997.
- HEINRICH B.; BLAND J. A. C. **Ultrathin Magnetic Structures II**, Los Angeles, Springer-Verlag, v. 2, p.43-45, 1994.
- HOFFBRAND, A. V; PETTIT, J. E; MOSS, P. A. H. **Fundamentos em hematologia**. Porto Alegre: Artmed, p.234, 2004.
- INDA, A. V. KAMPF, N. Variabilidade de goethita e hematita via dissolução redutiva em solos de região tropical e subtropical, **Revista Brasileira de Ciência dos Solos**, v.29, n. 6, p.851-866, 2005.
- JANOT, C; GILBERT, H. A Mössbauer study of iron minerals in certain bauxites. **Bulletin de la Societe Francaise Mineralogie et de Cristallographie**, Paris, v. 93, n. 2, p. 213-223, 1970.
- JEROME, LAWRENCE E. Crystal Power. **The Ultimate Placebo Effect** , New York: Prometheus, p. 67-73, 1996.
- JESUS, F. M. F. et al. Ilmenite and maghemite in a tholeiitic basalt. **Clays Clay Miner**, New York, v. 43, p.641 – 642, 1925.

KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: Tópicos em ciência do solo. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 1, p. 107-138, 2000.

KAZANTSEVA, N. E.; et. al. Magnetic Materials Based on Manganese–zinc Ferrite with Surface-organized Polyaniline Coating, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 301, p. 155–165, 2006.

KENNETH, S. K. **Introductory Nuclear Physics**, John Wiley & Sons, p. 45, 1988.

KITTEL, C. **Introdução a Física do Estado Sólido**. Tradução: Ronaldo Sérgio de Biasi. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 204 p.

KÜDING, W. et. al. Some properties of supported small α -Fe₂O₃ particles determined with Mössbauer effect. **Physical Review**, College PK, v. 142, n. 2, p. 327-333, 1966.

LAGOEIRO, L.E. Transformation of magnetite to hematite and its influence on the dissolution of iron oxide minerals, **Journal of Metamorphic Geology**, 16:415-423, 1998.

Lane, M. D. et. al. Evidence for platy hematite grains in Sinus Meridiani, **Mars, J. Geophys**, v. 37, p.34-36, 2002.

LEE S. M.; PERNG T. P. Correlation of substitutional solid solution with hydrogenation properties of TiFe_{1-x}M_x (M = Ni, Co, Al) alloys, **Journal of Alloys and Compounds**, Londres, v. 291, 1999, p. 265–267.

LEE. S. M; PERNG. T. P. “Correlation of substitutional solid solution with hydrogenation properties of TiFe_{1-x}M_x (M = Ni, Co, Al) alloys, **Journal of Alloys and Compounds**, Londres, v. 291, 1999, p. 254–261.

LUCHESE, E. B. L; FAVERO, O. B. E. **Fundamentos da Química do Solo**. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, p. 159, 2002.

MAIA, A. Titânio. **Sumário Mineral Brasileiro**, p. 123-124, 2004.

McCURRIE, R. A. **Ferromagnetic Materials**, New York, Academic Press, p. 251, 1994.

MENEZES, J. C. A, **Filmes Finos de LiMn₂O₄ Via Processo Sol-Gel Protéico**, 2004. 67p. (Dissertação) Mestrado Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe. 2004.

MENGEL, K.E; KIRKBY, G.A. **Further elements of importance**. In: PRINCIPLES of plant. 4.ed. Worblaufen-Bern, International Potash Institute, p.573-588, 1987.

MJOVILOVICH, A.; et. al. Magnetic fraction of an Ultisol from Misiones, **Spogli Riviste**, v. 2, p. 51-53, 1998.

OLIVEIRA, C.V.; KER, J.C; FABRIS, J.D. Abstract inscrito na LACAME'98, **Sixth Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer effect**, Setembro, 13 e 19, Cartagena de Indias, Colômbia, 1998.

PADILHA, A. F.; FILHO, F. A. **Técnicas de análise micro estrutural**. 3ª ed. São Paulo: Hemus, 1985. 56p.

PANKHURST, Q. A.; CONNOLLY, J. J; DOBSON, S. K. J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **Journal of Physics D**, v. 36, p. 167-181, 2003.

PAULA, P. R. Titânio. **Balanço Mineral Brasileiro**, Brasília, p. 278 – 293, 1984.

PEREIRA. P. S. **Atropisomerismo em Compostos de Difenilguanidina: Estudo Estrutural por Difracção de Raios-X**. 1999. 34 p. Dissertação (Mestrado em Física) Departamento de Física da universidade de Coimbra, 1999.

PINTO, M. C. F; et. al. Pedogenetic instability of magnetite in mafic lithology, **Australian Journal of Soil Research**, v. 3 p. 325–327, 1998.

PINTO, M. C. F; et. al. Pedogenic instability of magnetite from amphibolite, **Australian Journal of Soil Research**, v. 2, p. 61-66, 1997.

RENDA, JOSÉ LINDOLFO CARVALHO. **Comportamento Térmico de Óxidos de Ferro presentes em Solos da Savana de Roraima**. 2010. 45 p. Dissertação (Mestrado, em Física), Universidade Federal de Roraima, Boa Vista, 2010.

SAITA, M. S.; UESUGI H.; AKIYAMAA T. Hydriding combustion synthesis of TiFe, **Journal of Alloys and Compounds**, Londres, v. 291, 1999, p. 280–282.

SANTANA, G.P.; et. al. Magnetite and its transformation to hematite in a soil derived from steatite, **Revista Brasileira de Ciência dos Solos**, v. 25, p. 33-42, 2001.

SAWASA, H. The Structure of Ferromagnetic, **Journal of Alloys and Compounds**, Londres, v. 31, p. 141, 1996.

SCHLAPBACH L. Hydrogen in Intermetallic Compounds II, **Topics in Applied Physics**, Arizona, v. 67, 1992, p. 23-28.

SCHULZ, D.; MCCARTHY G. **Ferromagnetic Materials**, Fargo: p. 234, 1987.

SCHULZE, D.G. The Influence of aluminum on iron oxides. VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. **Clays Clay Miner.** New York, v.32, p.36-44, 1984.

SCHWERTMANN, U. Solubility and dissolution of oxides iron. Plant Soil, **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, São Paulo, v.130 p. 1 – 25, 1991.

SCHWERTMANN, U.; CARLSON, L. Aluminum influence on iron oxides: XVII. Unit-cell parameters and aluminum substitution of natural goethites. **Soil Sci. Soc., Am. J.**, 58:256-261, 1994.

SILVA F.K.R, 2006, **Caracterização do concentrado de ilmenita produzido na Mina de Guaju, Paraíba, visando identificar inclusões de monazita e outros contaminantes**, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais), Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

VALENZUELA, R. Magnetic Ceramics, Cambridge University Press, **Journal of Applied Physics**, v. 79, p. 174, 1994.

VIANA, J. H. M.; et. al. Occurrence of magnetite and its transformation to hematite in the sand fraction of a Brazilian Oxisol, **Geoderma**, v. 4, p. 23-25, 2004.

WHISTON, C.; X-Ray Methods: analytical chemistry by open learning, **John Wiley & Sons**: Chichester, p. 23, 1987.

WILLIAM L. Fundamentals of Geophysics, **Journal of Applied Physics**, Cambridge, v. 5, p. 24-25, 1997.

YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. SEARS e ZEMANSKY **Física IV. Ótica e Física Moderna**. 10. ed. São Paulo: Pearson Addison Wesley, 2003. 156 p.

ZÜTTEL A.; BORGSCHULTE. A; SCHLAPBACH L., Hydrogen as Future Energy Carrier, **Wiley-VCH**, v. 12, p. 25-25, 2008.