

# UNIVERSIDADE FEDERAL DE RORAIMA PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUAÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ADUAN LUIZ DA SILVA

# CARACTERIZAÇÃO DE FASES MAGNÉTICAS DE SOLOS DE RORAIMA

Boa Vista, RR

2016

# ADUAN LUIZ DA SILVA

# CARACTERIZAÇÃO DE FASES MAGNÉTICAS DE SOLOS DE RORAIMA

Texto dissertativo apresentado como prérequisito para obtenção de título de Mestre em Física pelo Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Roraima. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Câmara de Araújo Coorientador: Prof. Dr. Valdinar Ferreira Melo

Boa Vista, RR

2016

### Dados Internacionais de Catalogação na publicação (CIP) Biblioteca Central Universidade Federal de Roraima

S586c	Silva, Aduan Luiz da. Caracterização de fases magnéticas de solos de Roraima / Aduan Luiz da Silva. – Boa Vista, 2015. 90 f.: il.
	Orientador: Prof. Dr. Roberto Câmara de Araújo. Coorientador: Prof. Dr. Valdinar Ferreira Melo.
	Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Roraima, Programa de Pós-Graduação em Física.
	1 – Caracterização. 2 – Fases magnéticas. 3 – Solos Roraimense. 4 – Método de Rietveld. I – Título. II – Araújo, Roberto Câmara de (orientador). III – Melo, Valdinar Ferreira (coorientador).
	CDU – 537.67

## ADUAN LUIZ DA SILVA

# CARACTERIZAÇÃO DE FASES MAGNÉTICAS DE SOLOS DE RORAIMA

Texto dissertativo apresentado como prérequesito para obtenção de título de Mestre em Física pelo Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Roraima. Área de Concentração: Física da Materia Condensada. Apresentada em 10 de Agosto de 2016 e avaliada pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Roberto Câmara de Araújo (Presidente) Universidade Federal de Roraima

Prof. Dr. Cássio Sanguini Sergio (Membro) Universidade Federal de Roraima

Dr. Adelino de Aguiar Coelho (Membro) Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Ijanílio Gabriel de Araújo (Membro) Universidade Federal de Roraima

Boa Vista, RR

2016

Aos meus pais Cicero da Silva e Adeilda da silva, a toda minha família, à minha companheira de todas as horas Ellis Maria, e todos os amigos que diretamente ou indiretamente me apoiaram no desenvolvimento e conclusão desse trabalho... .

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me guiar, me proteger e me iluminar em toda a trajetória de dedicação a este trabalho, fruto de muitas horas de trabalho.

Agradeço também aos meus pais, Cicero da Silva e Adeilda da silva, e meus irmão Cindy Amanda e Allan Vinicius que mesmo estando longe, sempre me apoiaram e me consolaram, para que eu jamais desistisse. Obrigado!

À minha companheira de todas as horas, Ellis Maria, pela partilha de bons momentos, maus momentos e pelo incentivo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Roberto Câmara de Araújo pela paciência, por ter aceito o meu pedido de orientação, por ter cedido seu espaço e ainda por ter me guiado na organização das ideias durante todo trabalho.

Ao técnico de laboratório, Dr. Adelino Aguiar Coelho do instituto de Física Gleb Wataghin, pela paciência em me ajudar na obtenção das medidas da magnetização deste trabalho.

Ao prof. Dr. Valdinar Ferreira Melo do departamento de Ciências Agrárias-CCA, pelo auxílio com o manejo e informações referentes as amostras.

Ao prof. Dr. Ijanílio Gabriel de Araújo pela ajuda com os programas computacionais e pela troca de experiência com os resultados adquiridos.

Ao graduando Thiago Handerick do curso de agronomia da UFRR, que dedicou parte do seu tempo para me acompanhar no tratamento das amostras.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

E por fim, não poderia deixar de citar os meus colegas de curso: Jailson, William, Janderson, Kaique e Deny, que diretamente e indiretamente, me ajudaram e contribuíram para o desenvolvimento e término desse trabalho, e a todos aqueles que de alguma forma torceram por mim, deixo aqui o meu muito obrigado!

"A ciência não é uma ilusão, mas seria uma ilusão acreditar que poderemos encontrar noutro lugar o que ela não nos pode dar".

(Sigmund Freud)

### **RESUMO**

A caracterização das fases magnéticas dos solos possibilita o conhecimento mineralógico, qualitativo, quantitativo e o acompanhamento da constituição destes solos no meio ambiente. Como, inclusive, podem revelar informações pedológicas importantes acerca do tipo do solo, diagnóstico do ferro e sua distribuição em profundidade, uma vez que este elemento químico tem ligações direta com o magnetismo. Os estudos magnéticos realizados nesse sentido, tem apresentado relevantes resultados de interesses tecnológicos, agrário, em interpretações climáticas qualitativas de um ambiente e na reconstrução das condições ambientais antepassadas de uma região. Este trabalho tem por objetivo a caracterização mineralógica de alguns solos de Roraima, enfatizando o estudo de fases magnéticas. Para tanto, foram coletados amostras de quatro pontos distintos do estado, de intemperismo avançado ou solos pouco intemperizados. As análises foram realizadas a partir da aplicação das técnicas: fluorescência de raios X (FRX), difratometria de raios X (DRX) combinada com o método de Rietveld, e medidas de magnetização por campo e por temperatura. As análises por FRX revelam a predominância de Fe, Si, Ti, Mn, K, V, Zn, Cu e etc, nas amostras. As análises por DRX revelam a apresença das seguintes fases: albita, ankerita, bementita, caulinita, clinocloro, espinela(Zn,Fe), hematita, hausmannita, ilmenita, maghemita, magnesiohornblende, magnetita, montmorillonita, moscovita, nontronita, quartzo, sodalita e spangolita. No entanto, as fases magnéticas majoritárias são identificadas em solos de Cambissolo Háplico com (53,79%) em magnetita. As medidas de magnetização comprovam a presença das fases magnéticas: magnetita, hematita e goethita. Com valores de magnetização e temperatura de transição características dessas fases. Porém com valores próprios em função do tipo de solo, indicando diferentes processos de intemperismo. Os resultados de histerese indicam a presença de portadores de hematita e/ou goethita com comportamento de pseudo-domínios simples (PSD), e de magnetita e/ou maghemita com multí-domínios (MD) e PSD.

Palavras-chaves: Caracterização. Fases magnéticas. Solos Roraimense. Método de Rietveld.

## ABSTRACT

The caracterization of phases magnetics in soils enables mineralogical knowledge, qualitative, quantitative and monitoring of constitution these soils in environment. As even can reveal important information about type of soil, iron diagnosis and its depth distribution, since this chemical elemente is directly linked to magnetism. The magnetic study this direction, has shown significant results of technological interest, agrarian, in climatic interpretations qualitatives of environment and the reconstruction of foremothers conditions environmental of a region. This study aims to characterize mineralogical of some Roraima soil, emphasizing the study of magnetics phases. Therefore samples were collected of four point different of status advanced weathering or little weathered soils. The analysis were performed from the application of techniques: fluorescence x-ray, x-ray diffraction combined with Rietveld method, and measures of magnetization for field and temperature. The analysis of DRX reveal prodominance of Fe, Si, Ti, Mn, K, V, Zn, Cu etc, in the samples. Analysis of DRX reveal the presence of the phases following : Albite, ankerite, bementite, kaolinite, clinoclore, spinel(Zn,Fe), hematite, hausmannite, ilmenite, maghemite, magnesiohornblend, magnetite, mantmorillonit, muscovite, nontronite, quartz, sodalite and spangolite. However, the major magnetic phase it is detected in soils of Cambissolo Háplico with (53,79%) in magnetite. The magnetizatiom of measureds show the presence of magnetics phases: magnetite, hematite e goethite. With values of magnetization and transition temperature characteristics of these phases. But with values depending on the type of soil, indicating different processes weathering. The hysteresis results indicate the presence of particles of hematite and/or goethite with pseudo-single domain (PSD), and magnetite and/or maghemite with multi domains (MD) e PSD.

Keywords: characterization, magnetics phases, soils Roraimense, method Rietveld.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Orientação dos dipolos magnéticos em campo magnético nulo e em tempe-	
	ratura ambiente (a), e a curva de M x H para os materiais diamagnéticos	
	(b)	23
Figura 2 –	Orientação dos dipolos magnéticos em campo magnético nulo e em tempe-	
	ratura ambiente (a), e a curva de M x H para os materiais paramagnéticos	
	(b)	24
Figura 3 –	Orientação dos dipolos magnéticos em campo magnético nulo e em tempe-	
	ratura ambiente (a), e a curva de M x H para os materiais ferromagnéticos	
	(b)	25
Figura 4 –	Orientação dos dipolos magnéticos em campo magnético nulo e em tempera-	
	tura ambiente (a), e a curva de M x H para os materiais antiferromagnéticos	
	(b)	26
Figura 5 –	Orientação dos dipolos magnéticos em campo magnético nulo e em tempe-	
	ratura ambiente (a), e a curva de M x H para os materiais ferrimagnéticos	
	(b)	26
Figura 6 –	Esquema do sistema Ternário do $TiO_2 - FeO - Fe_2O_3$ , mostrando as séries	
	da Titanomagnetitas e Titanohematitas	29
Figura 7 –	Curva termomagnética obtida durante o aquecimento na conversão da maghe-	
	mita para hematita. Intensidade de magnetização $(M_s)$ x Campo magnético	
	(H)	31
Figura 8 –	Ilustração da parte física do goniômetro: 1-Tubo de raios X; 2-Fenda diver-	
	gente; 3-Fenda anti-espalhamento; 4-Detector de cintilação; 5-Braço $(2\theta)$ ;	
	6-Porta amostra; 7-Fenda receptora; 8-Fenda soller	36
Figura 9 –	Difração de Raios X causada por um material cristalino	37
Figura 10 –	Detalhes de um Magnetômetro com Amostra Vibrante (VSM)	42
Figura 11 –	Detalhes de um sensor SQUID com duas junções josephson geometricamente	
	em posições opostas.	44
Figura 12 –	Mapa de localização dos pontos em estudo no estado de Roraima (região	
	norte do país)	46
Figura 13 –	(a) Porção do material magnético com a presença do ímã; (b) Porção do	
	material magnético na ausência do ímã	48
Figura 14 –	Difratômetro disponível no laborátorio de raios X – CCT/UFRR	49
Figura 15 –	Espectrômetro de fluorescência de raios X utilizado para determinar os ele-	
	mentos químicos presentes nas amostras	51
Figura 16 –	Magnetômetro VSM utilizado para as medidas magnéticas em função da	
	temperatura.	52

Figura 17 – Magnetômetro SQUID utilizado nas medidas da magnetização em função do campo magnético aplicado.	. 53
Figura 18 – Ilustração típica da curva magnética da magnetização em função da tem-	
peratura para uma amostra de níquel (linha azul) e outra de ferro (linha	
vermelha)	54
Figure 10 Difratograme de raios V e resultado do refinamento para a amostra Argissolo	
An	. 50
$\mathbf{F}_{\mathbf{r}} = 2 0  \mathbf{D}_{\mathbf{r}}^{\mathbf{r}} \mathbf{f}_{\mathbf{r}} = 1 1 1 1 1 1 1 1$	. 38
Figura $20 - Diffratograma de raios X e resultado do refinamento para a amostra Argissolo-$	
BI	. 38
Figura 21 – Difratograma de raios X e resultado do refinamento para a amostra Argissolo	<b>-</b>
B2	. 59
Figura 22 – Difratograma de raios X e resultado do refinamento para a amostra Argissolo-	
B3	. 59
Figura 23 – Medidas da magnetização normalizada obtidas por VSM para as amostras de	
Argissolos Amarelo Distrófico.	. 62
Figura 24 - Curvas de histerese dos horizontes de Argissolo Amarelo Distrófico, com os	
principais parâmetros: Hc, Hcr, Ms e Mrs	. 63
Figura 25 – Difratograma de raios X e resultado do refinamento para a amostra Nitossolo-	-
Ap	. 65
Figura 26 – Difratograma de raios X e resultado do refinamento para a amostra Nitossolo-	-
B1	. 66
Figura 27 – Difratograma de raios X e resultado do refinamento para a amostra Nitossolo	-
B2	. 66
Figura 28 – Difratograma de raios X e resultado do refinamento para a amostra Nitossolo	-
B3	. 67
Figura 29 – Medidas da magnetização normalizada obtidas por VSM para as amostras de	
Nitossolo Vermelho	. 69
Figura 30 – Curvas de histerese dos horizontes de Nitossolo Vermelho, com os principais	
narâmetros: Ho. Hor. Ms.e. Mrs	70
Figura 31 – Diagrama (Hcr/Hc versus Mrs/MS) de Day para todas as amostras em es	
tudo, classificando os grãos conforme o comportamento de pseudo-domínios	
simples (PSD) ou multi-domínios (MD)	71
Eigure 22 Difratograme de raios V e resultade de refinemente pare e emostre Combissel	. /1
rigura 52 – Diffatografila de fatos A e resultado do refinamento para a amostra Camoissor	- 72
$\mathbf{F}_{\mathbf{r}} = 2 2 \mathbf{D}_{\mathbf{r}} \mathbf{f}_{\mathbf{r}} \mathbf{f}$	. 75
Figura 33 – Difratograma de raios X e resultado do rennamento para a amostra Cambissolo	)-
BI	. /4
Figura 34 – Difratograma de raios X e resultado do refinamento para a amostra Cambissolo	)-
B2	. 74
Figura 35 – Difratograma de raios X e resultado do refinamento para a amostra Cambissolo	)-
B3	. 75

Figura 36 – Medidas da magnetização normalizada obtidas por VSM para as amostras de	
Cambissolo Háplico.	77
Figura 37 – Curvas de histerese dos horizontes de Cambissolo Háplico, com os principais	
parâmetros: Hc, Hcr, Ms e Mrs	78
Figura 38 – Difratograma de raios X e resultado do refinamento para a amostra superficial	
de Vertissolo Ebânico	80
Figura 39 – Medidas da magnetização em função da temperatura, obtidas por VSM para	
a amostra de Vertissolo Ebânico	81
Figura 40 – Curva de histerese da amostra de Vertissolo Hebânico, com os principais	
parâmetros: Hc, Hcr, Ms e Mrs	82

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Tipos de solos com as localizações e as respectivas coordenadas geográficas.	47
Tabela 2 –	Tipos de solos com as respectivas coletas por horizontes (superficiais e	
	subsuperficiais)	47
Tabela 3 –	Propriedades dos principais minerais ferromagnéticos	55
Tabela 4 –	Resultado semi-quantitativo obtido através da FRX para as amostras de	
	Argissolo Amarelo Distrófico	56
Tabela 5 –	Análises químicas semi-quantitativas obtidas a partir da FRX nas amostras	
	de Nitossolo Vermelho.	64
Tabela 6 –	Resultados semi-quantitativos obtidos a partir da FRX dos horizontes de	
	Cambissolo Háplico.	72
Tabela 7 –	Resultados semi-quantitativos obtidos a partir da FRX para a amostra do	
	horizonte superficial de Vertissolo Ebânico.	79
Tabela 8 –	Fases ferromagnéticas detectadas por DRX em comparação com as fases	
	ferromagnéticas detectadas por VSM	83

# LISTA DE SÍMBOLOS

Н	Vetor Campo Externo
$m_i$	Momento Magnético
V	Volume
Μ	Magnetização
χ	Susceptibilidade ( $/cm^3$ )
$\mu$	Permebealidade Magnética
В	Vetor Campo Indução
$\mu_o$	Permeabilidade no vacúo
$Y_{ci}$	Intensidade no i-ésima ponto calculado.
$Y_{oi}$	Intensidade no i-ésimo ponto observado
$w_i$	Peso
8	Fator de Escala
Ν	Número de Pontos
Р	Número de Parâmetros
$W_p$	Teor Fracionário em Peso
$ ho_p$	Densidade de Célula Unitária
$V_p$	Volume da Célula da Fase
$(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$	) Parâmetros de Cela
n	Número de Fases que apresentam Picos
$\phi$	Fluxo de Campo Magnético
G(r)	função de geometria das bobinas de detecção
А	Amplitude de vibração
t	Tempo
f	Frequência de Vibração

# SUMÁRIO

1	INT	RODUÇÃO	17
	1.1	RELEVÂNCIA DA PESQUISA E MOTIVAÇÃO	18
	1.2	OBJETIVOS	19
	1.3	ORGANIZAÇÃO DA PESQUISA	19
2	REI	ERENCIAL TEÓRICO	21
	2.1	AS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS MATERIAIS	21
		2.1.1 Diamagnéticos	22
		2.1.2 Paramagnéticos	23
		2.1.3 Ferromagnéticos	24
		2.1.4 Antiferromagnéticos	25
		2.1.5 Ferrimagnéticos	26
		2.1.6 A Temperatura de Curie	27
	2.2	OS PRINCIPAIS MINERAIS MAGNÉTICOS	28
		<b>2.2.1</b> Óxidos de Ferro	28
		<b>2.2.2</b> Sulfato de Ferro	33
	2.3	MINERAIS MAGNÉTICOS EM SOLOS	33
3	TÉ(	NICAS EMPREGADAS	36
	3.1	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	36
	3.2	MAGNETOMETRIA	41
	3.3	ESPECTROSCOPIA COM FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX) 4	44
4	ME	FODOLOGIA EXPERIMENTAL       · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	45
	4.1	LOCALIZAÇÃO E DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS	45
	4.2	TRATAMENTO E SEPARAÇÃO	47
	4.3	DIFRAÇÃO POR RAIOS X (DRX)	48
	4.4	O REFINAMENTO	49
	4.5	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	50
	4.6	MAGNETOMETRIA	51
		4.6.1 Os Princípios para Análises Magnetotérmicas	53
		4.6.2 As Curvas de Histerese	54
5	RES	ULTADOS E DISCUSSÕES	56
	5.1	CARACTERIZAÇÃO DE FASES MAGNÉTICAS EM ARGISSOLOS AMA-	
		RELOS DISTRÓFICOS	56
	5.2	CARACTERIZAÇÃO DE FASES MAGNÉTICAS EM NITOSSOLOS VER-	
		MELHOS	64
	5.3	CARACTERIZAÇÃO DE FASES MAGNÉTICAS EM CAMBISSOLOS HÁ-	
		PLICOS	71

RF	CFER	ÊNCIAS	86
	6.1	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	85
6	CON	ICLUSÕES	84
	5.5	COMPARAÇÃO ENTRE DRX E ANÁLISES POR VSM	82
	5.4	CARACTERIZAÇÃO DE FASES MAGNÉTICAS EM VERTISSOLO EBÂNICO	78

# 1 INTRODUÇÃO

O magnetismo dos solos é uma importante propriedade intrínseca especificamente dos solos tropicais e subtropicais. Estes solos são formados em vários processos químicos e físicos durante milhares de anos. O desenvolvimento destas propriedades magnéticas resultam do intemperismo natural das rochas parentais e dos minerais com composição cristalina de ferro.

No geral, os minerais de maior interesse magnético pertencem aos grupos dos óxidos de ferro, óxi-hidróxidos de ferro e alguns sulfatos de ferro. No entanto, as propriedades magnéticas dos minerais do solo dependem essencialmente da sua constituição de ferro. A maior parcela de ferro responsável por esse comportamento, encontra-se na composição da maghemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ) e magnetita ( $Fe_3O_4$ ), devido as propriedades relativas ao ferrimagnetismo (COSTA et al., 1999). Pois, encontrar ferro puro naturalmente em rochas ou solo, é extremamente esporádico, apesar que este elemento ocupa a quarta posição dos elementos mais abundantes na crosta terrestre. Minerais férricos podem ser encontrados em rochas ígneas como o basalto, gabro, granito, rochas metamórficas e sedimentares. Segundo Dunlop e Ozdemir (1997), minerais magnéticos são dispersos em solos na forma de partículas finas entre minerais paramagnéticos e diamagnéticos, argila e minerais de silicatos. Os fatores que controlam os minerais magnéticos no solo são os mesmos para solos com outras propriedades, tais como o clima, a ação biológica, os processos de drenagem, os processos pedogênicos e a temperatura ambiente (MAHER, 1986).

As propriedades dos solos magnéticos têm sido amplamente utilizadas para caracterizar a estabilidade da superfície em muitos ambientes diferentes, pois mostram mudanças sistemáticas na morfologia e no perfil desses solos ao longo do tempo. Estas propriedades também podem ser utilizada para caracterizar a quantidade de erosão ou de deposição que um solo sofreu (HENDRICKX et al., 2005). O estudo das características magnéticas dos solos podem revelar informações valiosas sobre o tipo do solo, o diagnóstico do ferro e sua distribuição em profundidade, isto sem falar na determinação da relação existente entre a diferenciação magnética e os diferentes ambientes de solo (MAHER, 1986).

Em 2005, Koch, Borggaard e Gafur (2005), identificaram a mudança da estrutura cristalina causada por incêndios naturais controlados pelo homem no ecossistema terrestre. Neste trabalho, os autores relatam a formação de sais minerais que podem contribuir significativamente para algumas propriedades do solo, tais como a textura, cor e o magnetismo. Estes estudos levaram a identificar fases magnéticas de hematita, maghemita e goethita, em solos expostos a altas temperaturas a partir do carvão vegetal resultante do aquecimento.

As principais fases magnéticas encontradas em solos são: hematita (responsável pela coloração vermelha); goethita (responsável pela coloração amarelada); lepidocrocita ( responsável pela coloração alaranjada dos solos gleizados); da ferrihidrita (responsável por cores

bruno-avermelhadas, encontrada em canais e raízes ou paredes e drinos); maghemita responsável por cores vermelhas a brunas, principalmente nos solos derivados de rochas ricas em magnetita (RAUEN, 1980), ou de alguns calcários ricos em ankeritas - carbonato de cálcio, magnésio e ferro (MOUKARIKA et al., 1991). Outras fases adicionais são de magnetita e ilmenita (Óxido de ferro e titânio), bastante encontradas em solos brasileiros ou mesmo derivados de rochas máficas (RESENDE et al., 2005).

Recentemente, foram publicados uma gama considerada de trabalhos voltados a caracterização mineralógica de minerais magnéticos (PATI; PHILIP, 2013; CRUZ; URRUTIA, 2010; LU; QING-FENG; JIN-YAN, 2014; JELENSKA; HASSO; KOPCEWICZ, 2010). Estas pesquisas revelaram que dos solos brasileiros das regiões tropicais, 5% tem caráter magnético.

# 1.1 RELEVÂNCIA DA PESQUISA E MOTIVAÇÃO

Os estudos microscópicos da matéria, ou mesmo, de suas propriedades magnéticas tem sido amplamente alvo de interesses na atualidade. Geologicamente, permitem identificar a composição mineralógica magnética aglomerada nos solos, e acompanhar todo o processo evolutivo desde o princípio de sua formação. Para tanto, é necessário a caracterização mineralógica do solo em estudo. Hoje, as técnicas empregadas para estas caracterizações tem revelado grandes avanços no mundo científico. Isto é motivacional, pois, por meio de cálculos, equipamentos e programas computacionais têm-se possibilitado análises da matéria.

A importância do conhecimento mineralógico magnético dos solos é de interesse nacional e mundial, uma vez que estende-se desde a avaliação técnica por meio da engenharia de materiais até os benefícios econômicos obtidos pela indústria mineral. Atualmente, os estudos dos minérios magnéticos tem favorecido tanto as implicações ambientais como a maximização do aproveitamento destes minerais para a fabricação de produtos de consumo. Entretanto, a busca incessante por resultados que caracterizam minerais magnéticos oriundos em processos naturais, considerando a forma com que estão distribuídos nos solos, a pedogênese e os elementos responsáveis por tal propriedade, revelam-se com uma vasta gama de complexidade.

Os estudos indicam que alguns solos de Roraima apresentam alto grau de intemperismo e solos pouco intemperizados (MELO et al., 2001). Estes solos são decorrentes do material de origem e da exposição ao clima subtropical/tropical, em resposta ao conjunto de processos pedogênicos sensíveis às características físicas, químicas e as condições biológicas. Entretanto, ainda tem-se pouca compreensão das fases magnéticas constituintes na concentração dos minérios magnéticos e dos solos altamente magnéticos formados com materiais fracos magnéticos ou não-magnéticos. A aplicação das técnicas de difratometria de raios X (DRX) e as análises comportamentais da magnetização de compostos magnéticos por meio da magnetometria, garantem uma boa eficiência na caracterização mineralógica destes solos. Neste contexto, o estudo da magnetização torna-se relevante por se tratar de uma propriedade intrínseca aos minerais magnéticos, podendo ser estudada em temperaturas e campos magnéticos suficientemente altos. Assim, o propósito do presente estudo é determinar e quantificar as fases magnéticas de alguns solos de Roraima.

## 1.2 OBJETIVOS

#### **OBJETIVO GERAL**

Caracterizar fases magnéticas em solos do estado de Roraima, por meio de técnicas de fluorescência de Raios X (FRX) e difração de Raios X (DRX), e comparar os resultados estabelecidos pela DRX com os obtidos pelas medidas da magnetização em função da temperatura e campo.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Realizar o levantamento dos elementos químicos presentes nas amostras por meio da fluorescência de raios X (FRX).
- Caracterizar as fases magnéticas e não magnéticas, quanto a mineralogia e perfil coletado, através da DRX.
- Avaliar a abundância das fases magnéticas identificadas por perfil a partir do método de Rietveld.
- Caracterizar as fases ferromagnéticas, quanto à mineralogia, através da magnetometria.

# 1.3 ORGANIZAÇÃO DA PESQUISA

Para alcançar os objetivos, esta pesquisa foi dividida:

No segundo capítulo, é feito uma revisão bibliográfica da literatura, apresentando alguns conceitos relevantes sobre as propriedades e comportamento magnéticos dos materiais, e ainda neste, apresentamos uma visão geral dos principais minerais magnéticos encontrados em solos, levando em consideração os processos pedogênicos que levam a formação e transformação destes minerais no solo.

No terceiro capítulo, relata-se as técnicas empregadas para o alcance dos objetivos, assim como o seu funcionamento.

A metodologia experimental é descrita no capítulo 4, o qual é dividido em três partes. A primeira delas apresenta a coleta, localização e extração das amostras. A segunda descreve a realização das medidas por difratometria de raios X (DRX) no Laboratório de Difratometria de Raios X - CCT/UFRR, disponível na universidade Federal de Roraima (UFRR). E a terceira e última, apresenta a realização das medidas químicas e magnéticas que foram realizadas na Universidade Estadual de Campinas (Unicamp).

No quinto capítulo apresentamos os resultados com as análises, assim como, as caracterizações, quantificações e transições de estado das fases magnéticas, por meio de tabelas e gráficos dos dados obtidos após a aplicação das técnicas empregadas. E por fim, é realizado uma comparação dos resultados obtidos.

No sexto capítulo é apresentado as conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

# 2 REFERENCIAL TEÓRICO

## MATERIAIS MAGNÉTICOS

Os solos são compostos por uma variedade imensa de materiais com comportamento magnético, em sua maioria diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos. Hoje sabemos que apenas uma parcela desses materiais respondem a um campo magnético externo. Desta forma, neste capítulo apresentaremos as propriedades magnéticas da matéria e dos principais minerais magnéticos encontrados em solos.

# 2.1 AS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS MATERIAIS

As propriedades magnéticas dos materiais tem origem na estrutura eletrônica dos átomos que os constituem, pois estes podem ser considerados dipolos magnéticos naturais que estão associados: aos momentos magnéticos dos núcleos; momentos orbitais que fazem a interligação entre os momentos de spins e a estrutura cristalina; momentos magnéticos dos elétrons (BUTLER, 1998). Os spins são definidos como orientações magnéticas do elétron, uma vez que possuem movimento rotacional em torno de si.

Em resposta a aplicação de um campo magnético externo (**H**), o momento magnético total de um material com volume (V), depende do grau de alinhamento de todos os momentos magnéticos atômicos (**m**) individuais. Desta forma, o somatório de todos os momentos em relação ao volume do material resulta no que chamamos de vetor **Magnetização** (**M**), definido por:

$$\mathbf{M} = \frac{\sum_{i} \mathbf{m}_{i}}{V} \tag{2.1}$$

A magnetização (**M**) de um material tem dimensão de momento magnético  $Am^2$  dividido por volume ( $m^3$ ). A capacidade que tem um material em magnetizar-se sob a ação de uma estimulação magnética (campo magnetizante ou campo externo aplicado **H**) ao qual é submetido, chama-se **susceptibilidade magnética** ( $\chi_m$ ) (BUTLER, 1998). Esta capacidade permite identificar qual é o mineral em estudo através de suas propriedades magnéticas. Geralmente, a susceptibilidade magnética depende do tamanho dos grãos, mineralogia e a temperatura do mineral em estudo (COEY, 1988). Quanto maior a susceptibilidade, maior será a magnetização do material. A sua representação matemática é descrita como sendo o coeficiente entre a magnetização (**M**) e o campo aplicado (**H**):

$$\mathbf{M} = \chi.\mathbf{H} \tag{2.2}$$

É importante salientar que  $\chi$  é a representação magnética tanto para materiais lineares, homogêneos e isotrópicos. A **permeabilidade magnética** ( $\mu$ ) é mensurada a partir do campo magnético induzido (**B**) em um material, devido ao campo magnético externo já existente na região onde o material é colocado. A permeabilidade magnética é definida como:

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \tag{2.3}$$

O comportamento magnético de um material depende de todos os momentos magnéticos de seus átomos ou íons (RIBEIRO, 2000). Perante a sua resposta a um campo magnético externo, esses materiais podem ser classificados em diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferromagnéticos.

Neste trabalho consideraremos os materiais com baixo comportamento magnético como fases não magnéticas, embora o termo seja inadequado, pois como veremos a seguir todos os materiais apresentam comportamentos magnéticos e apenas o vácuo é não magnético.

#### 2.1.1 Diamagnéticos

Os diamagnéticos são materiais magneticamente neutros, fracamente repelidos por ímãs. Na ausência de campo magnético, os seus momentos orbitais e de spin atômicos se anulam, devido a isso, os materiais diamagnéticos são caracterizados por momento magnético resultante nulo entre seus átomos, ou seja, não possuem momento de dipolo magnético intrínseco. Quando aplicado um campo magnético externo (**H**), induz momentos magnéticos internamente ao material que gera um campo de magnetização induzido (**B**), este campo mantém as direções dos spins. Com isto, a magnetização adquirida é antiparalela ao campo indutor, e o campo de indução gerado (**B**) é proporcional a soma de **H** e **M**, Assim:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \tag{2.4}$$

onde  $\mu_0$  é designado como fator de proporcionalidade magnética ou permeabilidade magnética no vácuo. No diamagnetismo, a magnetização (**M**) depende linearmente do campo magnético induzido, caso este seja retirado, a magnetização total retorna a 0. Nos materiais diamagnéticos, a permeabilidade magnética ( $\mu$ ) é menor que a do vácuo ( $\mu_0$ ) e a susceptibilidade é linear, negativa e da ordem de  $\chi_m \simeq 10^{-5}$  (CAMILO, 2006). A figura 1.a ilustra os átomos dos materiais diamagnéticos, que devido a ausência de campo externo, os momento magnéticos se anulam (momento resultante nulo), enquanto que a figura 1.b ilustra o decrescimento da magnetização com o aumento do campo externo aplicado ao material diamagnético (susceptibilidade negativa), devido a oposição das cargas elétricas a penetração do campo.

Figura 1 – Orientação dos dipolos magnéticos em campo magnético nulo e em temperatura ambiente (a), e a curva de M x H para os materiais diamagnéticos (b).



Fonte: Adaptada de Camilo (2006)

A oposição das cargas ao campo externo é explicada pela lei de Lenz, pois a aplicação de um campo magnético externo variável cria um outro campo interno contrário. O seu efeito é meramente diminuir o módulo do campo gerador na parte interior do material, e é presente em todo material, ou seja, todo material é diamagnético, entretanto, isto só é observado quando não existem outros tipos de comportamentos superpostos (RIBEIRO, 2000).

#### 2.1.2 Paramagnéticos

Os materiais paramagnéticos são atraídos fracamente por um ímã. Os átomos destes materiais possuem momentos de dipolos magnéticos permanentes. Na ausência de campo magnético, estes momentos se orientam de forma aléatoria, devido a magnétização nula. Quando aplica-se um campo magnético externo **H**, todos os seus dipolos magnéticos são alinhados na mesma direção gerando uma magnetização (CAMILO, 2006). Com a retirada desse campo, os momentos de dipolo retornam as orientações aleatórias, e esses materiais perdem suas propriedades magnéticas. Materiais com esse tipo de comportamento possuem permeabilidade magnética maior que a do vácuo e susceptibilidade positiva com ordem de grandeza entre  $10^{-5} < \chi_m < 10^{-7}$ . A figura 2.a ilustra o comportamento aleatório dos momentos magnéticos na ausência de campo magnético externo, ocorrendo no interior dos átomos dos materiais paramagnéticos. A figura 2.b ilustra o comportamento crescente da magnetização com o aumento do campo externo a esses materiais.

Figura 2 – Orientação dos dipolos magnéticos em campo magnético nulo e em temperatura ambiente (a), e a curva de M x H para os materiais paramagnéticos (b).



Fonte: Adaptada de Camilo (2006)

Nos materiais paramagnéticos, a magnetização é máxima quando os dipolos encontramse todos alinhados, entretanto, a agitação térmica causada pelo aumento da temperatura pode interferir nesse alinhamento e causar a regressão da magnetização. Nos materiais paramagnéticos como nos diamagnéticos, a influência do campo magnético atômico é fraca. Nos diamagnéticos, os átomos apresentam camadas totalmente preenchidas, e nos paramagnéticos apresentam elétrons desemparelhados na última camada.

#### 2.1.3 Ferromagnéticos

Os ferromagnéticos apresentam uma forte magnetização, mesmo na ausência de um campo magnético externo. Nestes materiais, os átomos ocupam posições tão próximas que possibilitam a troca de elétrons entre átomos circuvizinhos, assim há uma junção dos spins dos elétrons no mesmo sentido e direção (figura 3.a). Todo este alinhamento, é resultado da interação magnética de um campo magnético externo que ocorre em regiões denominadas Domínios, estes possuem direções próprias e dimensões com cerca de 0,001 a  $10 mm^3$ . A aplicação de um campo magnético externo, possibilita o aumento considerável dos momentos magnéticos orientados, proporcionados pelos demais domínios, e com isto ocorre uma diminuição nos desvios angulares dos momentos de dipolos magnéticos. Durante este processo, há o alinhamento com o campo magnético externo (PINHEIRO, 2007). Quando este alinhamento de momentos magnéticos não é paralelo distinguimos dois subgrupos de materiais: os ferrimagnéticos e os antiferromagnéticos, entretanto, deixaremos essas discussões para próxima seção. Na natureza os três elementos ferromagnéticos a temperatura ambiente mais conhecidos, são: o níquel, o ferro e o cobalto. A permeabilidade e a susceptibilidade magnética destes materiais apresenta valores altos. Porém, a permeabilidade magnética é cerca de centenas de vezes maior que a do vácuo, e a susceptibilidade magnética é positiva, não linear com ordem de grandeza entre  $10^{-2} < \chi_m < 10^6$ . Veja este comportamento na figura 3.b:

Figura 3 – Orientação dos dipolos magnéticos em campo magnético nulo e em temperatura ambiente (a), e a curva de M x H para os materiais ferromagnéticos (b).



Fonte: Adaptada de Camilo (2006)

Na curva da ilustração (3.b), a magnetização é uma grandeza variável. Então, aplicandose um campo magnético externo em um material desmagnetizado, este seguirá a curva pontilhada até atingir um patamar constante denominado de magnetização de saturação  $(M_s)$ . Diminuindo o campo a partir deste máximo, a magnetização decresce lentamente até atingir um valor de magnetização com campo nulo, desta forma o material adquire a magnetização remanente de saturação  $(M_r)$ , onde o material permanece magnetizado sem aplicação de um campo (Exemplos: ímã de geladeira). A aplicação de um campo crescente na direção oposta irá, eventualmente, reduzir a magnetização induzida a zero, e a força deste campo denomina-se como coercividade  $(H_c)$ . Um campo ligeiramente maior é necessário para reduzir a magnetização remanente a zero, este denomina-se *coercividade de remanescência*  $(H_{cr})$ .  $H_{cr}$  é uma medida direta do campo que deve ser aplicada para remagnetizar partículas individuais no conjunto, de tal modo que a magnetização remanente é zero. Caso continue variando o módulo do campo magnético, o sistema alcançará novamente a região de saturação. A repetição do ciclo, em sentido contrário, indica uma curva fechada chamada *ciclo de histerese* (figura 3.b). Com o alcance da  $M_r$ , os minerais magnéticos registram todo o campo magnético de um local e época. A curva da magnetização, na figura 3.b, não depende apenas do material, mas sim, do tratamento térmico ou magnético em que este sofreu ao longo de todo o seu processo histórico. Entretanto, rochas e solos também podem adquirir magnetização após a sua formação em virtude de processos químicos e físicos que são sujeitos (PINHEIRO, 2007).

#### 2.1.4 Antiferromagnéticos

Os materiais antiferromagnéticos também possuem sub-redes magnéticas antiparalelas, porém os seus momentos magnéticos são idênticos e não tem magnetização devido a este alinhamento (figura 4.a). Na presença de um campo magnético externo, os momentos magnéticos alinham-se na direção e sentido do campo aplicado. A susceptibilidade magnética desses

materiais apresenta valores reduzidos e positivos na faixa dos  $0 < \chi_m < 10^{-2}$ , ver figura 4.b:

Figura 4 – Orientação dos dipolos magnéticos em campo magnético nulo e em temperatura ambiente (a), e a curva de M x H para os materiais antiferromagnéticos (b).



Fonte: Adaptada de Camilo (2006)

#### 2.1.5 Ferrimagnéticos

Nos materiais ferrimagnéticos, os momentos de dipolos dos átomos também interagem entre si, ou seja, causando o alinhamento antiparalelo e desigual, ou seja com intensidades diferentes (figura 5.a). Na presença de um campo magnético externo, os momentos de dipolos se alinham na direção e sentido do campo aplicado. Os materiais ferrimagnéticos adquirem facilmente uma magnetização espontânea e apresentam valores altos e positivos para susceptibilidade magnética, entre  $10^3 < \chi_m < 10^6$ . Veja este comportamento na figura 5.b:

Figura 5 – Orientação dos dipolos magnéticos em campo magnético nulo e em temperatura ambiente (a), e a curva de M x H para os materiais ferrimagnéticos (b).



Fonte: Adaptada de Camilo (2006)

#### 2.1.6 A Temperatura de Curie

Os materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos podem perder a sua magnetização e tornar-se paramagnéticos, através do aquecimento em que a agitação térmica impossibilita-os de adquirir propriedades magnéticas (paramagnetismo de Curie-Weis). Durante este aquecimento, o ordenamento dos momentos magnéticos atômicos com o campo magnético externo desaparecem. Geralmente, quando isto acontece estes materiais alcançam um ponto térmico crítico chamado de *temperatura de Curie* ( $T_c$ ), nome concebido em homenagem ao físico francês Pierre Curie, ao descobrir que o magnetismo muda suas características em temperaturas críticas (magnetização nula) (MATTIAS, 1932).

Abaixo dessa temperatura, os materiais ferromagnéticos possuem *magnetização espontânea*, devido aos efeitos da agitação térmica serem pequenos em relação as forças que alinham os momentos magnéticos e os spins (aumento das forças de interação e o campo interno). O alinhamento gera um campo interno sem a presença de um campo externo (PINHEIRO, 2007). Nos materiais antiferromagnéticos esta temperatura de transição é denominada de Temperatura de Neél, recebeu esse nome em homenagem a Louis Néel (1904-2000), o primeiro a identificar o fenômeno em 1948, por isso recebeu o prêmio nobel de física em 1970 por seu trabalho sobre o ferromagnetismo (NÉEL, 1975).

A susceptibilidade mantém uma relação de dependência com a temperatura  $\chi(T)$ , que se estabelece de forma competitiva, pois, se de um lado encontra-se a tendência do alinhamento dos dipolos com o campo magnético, do outro há agitação térmica em competir no sentido de romper esse alinhamento. Nos materiais paramagnéticos, a susceptibilidade  $\chi$  varia inversamente com a temperatura (T). Assim, obedecendo a lei de Curie (RIBEIRO, 2000).

$$\chi = \frac{C}{T} \tag{2.5}$$

Nos materiais em que possuem fases paramagnéticas, em altas temperaturas, a susceptibilidade obedece a lei de Curie-Weiss ( $\chi_{cw}$ ) (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

$$\chi_{cw} = \frac{C}{T - T_c} \tag{2.6}$$

Sendo C a constante de Curie do Material; T a temperatura da amostra;  $T_c$  é a temperatura de Curie. Neste caso  $T_c$  está relacionado com os momentos de dipolos do material. Para  $T_c > 0$ , existe um interação ferromagnética, se  $T = T_c$  ocorre uma transição ferromagnética, se  $T_c < 0$ , há uma interação antiferromagnética entre os momentos. Experimentalmente, a temperatura de Curie identifica o tipo de material em análise, comparando-se o seu valor teórico com o obtido experimentalmente através da leitura de curvas da magnetização em função da temperatura (COEY, 1988). Estas curvas descrevem o crescimento e decaimento da magnetização, após a mudança de estado magnético de um mineral ferromagnético em temperatura ambiente. Conforme discutido, a magnetização é uma propriedade intrínseca dos minerais e, com isto, um melhor parâmetro para medições magnéticas.

## 2.2 OS PRINCIPAIS MINERAIS MAGNÉTICOS

#### 2.2.1 Óxidos de Ferro

Na natureza, os minerais magnéticos mais encontrados são os óxidos de ferro e titânio, pois a estrutura cristalina desses minerais é formada por uma rede de íons de oxigênio com pequenos espaços estruturais preenchido de forma regular por íons de ferro férrico  $(Fe^{+3})$ , íons de ferro ferroso  $(Fe^{+2})$  e titânio  $(Ti^{+4})$ . Estes íons determinam o comportamento magnético desses minerais (DUNLOP; OZDEMIR, 1997).

Os óxidos de ferro mais encontrados na natureza são óxidos de Fe II (FeO) e os óxidos de Fe III ( $Fe_2O_3$ ), do tipo óxido de ferro ferroso e óxido de ferro férrico. O óxido de Fe III conhecido por **Hematita** é o mais encontrado. Estima-se que esses minerais tem composição de 70% de Fe, em solos brasileiros há indícios de que chegam a 69% em grau de pureza (HOFFBRAND; PETTIT, 2004).

Minerais que apresentam óxido de titânio estão quase sempre presentes em rochas de formação ígneas, desses os de maior interesses são o rutilo, a ilmenita, a titanita (esfeno), o anatásio, a perovskita dentre outros minérios. A **Ilmenita**, de fórmula ( $FeTiO_2$ ), é o mineral de titânio mais abundante, geralmente apresenta-se na cor preta, e teoricamente subdivide-se em 53% de  $TiO_2$  e 47% de Fe; pode aparecer pequenas quantidades de magnésio e manganês, e em alguns casos encontra-se até 6% de  $Fe_2O_3$  nesses minerais (ANGELO, 1984). A ilmenita é um mineral secundário de fraco magnetismo, acessório em rochas vulcânicas e metamórficas, comumente encontrada em depósitos de areias pretas associados a: irconita, hematita, magnetita, rutilo, espinélio, albita, apatita, monazita, calcita, microclina, olivina, pirrotita, biotita e quartzo. Estes minerais são antiferromagnéticos ( $T_N = 50K$ ), porém em temperatura ambiente são paramagnéticos (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1963). A representação esquemática do sistema ternário desses minerais é ilustrada a seguir. Figura 6 – Esquema do sistema Ternário do  $TiO_2 - FeO - Fe_2O_3$ , mostrando as séries da Titanomagnetitas e Titanohematitas.



Fonte: Dunlop e Ozdemir (1997)

Os extremos do ternário é marcado pelos minerais hematita ( $Fe_2O_3$ ), rutilo ( $TiO_2$ ) e a wustita (FeO). As características fundamentais do ternário é o aumento do grau de oxidação da esquerda para direita (seta direcionada ao pseudo-broquitas (figura 6), e a regressão da concentração de ferro da base (FeO,  $\frac{1}{3}Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ ) do ternário ao topo, posição do anatásio (TiO). Na oxidação, íons de ferro ferroso ( $Fe^{+2}$ ) podem ser trocados por íons de ferro férricos ( $Fe^{3+}$ ). Citando a wustita como exemplo, onde encontra-se um íon de oxigênio com valência (-2). Então, para que haja a troca, o íon de ferro necessita de ferro com valência (+2), neste caso somente um íon ferro ferroso ( $Fe_{+2}$ ) satisfaz essa condição, um outro exemplo é a hematita, nela teremos (-6) íons de oxigênio, e para manter essa valência precisa de 2 íons de ferro férricos possuem propriedades ferromagnéticas em temperaturas ambiente, estes são as chamadas séries das titanomagnetitas e titanohematitas, e a outra parte de interesse denomina-se de série das pseudo-broquitas, que em temperatura ambiente são constituídas com alto teor de minerais paramagnéticos.

#### **MAGNETITA** ( $Fe_3O_4$ )

A magnetita é um mineral ferrimagnético muito importante, geralmente é encontrada em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. A sua fórmula estrutural é  $Fe_3O_4$ , muito semelhante aos demais minerais, classifica-se como um minério de óxido de ferro que pode conter uma mista composição de FeO e  $Fe_2O_3$ . A temperatura de Curie destes minerais é em torno dos 580 °C. Considera-se a magnetita como um mineral primário, ou seja, ela faz parte da constituição mineralógica de vários tipos de rochas, entretanto, é abundante em rochas máficas que tem origem autogênica (TAYLOR; SCHEWERTMANN, 1974).

As magnetitas naturais são geralmente encontradas com composição de outros minerais, tais como: cromita ( $FeCr_2O_4$ ), ulvoespinélio ( $Fe_2TiO_4$ ) e ilmenita ( $FeTiO_3$ ), dificultando sua separação por completo de rochas e solos (SIDHU; GILKES; POSNER, 1978).

#### **MAGHEMITA** $(\gamma - Fe_2O_3)$

A maghemita é o óxido de ferro com comportamento magnético ferrimagnético semelhante a magnetita, é conhecido por fórmula química ( $\gamma - Fe_2O_3$ ), aparentemente possui cor marrom avermelhado. A maghemita é encontrada facilmente em solos que passaram por intemperismo da magnetita ou após o aquecimento de outros óxidos de ferro. Ocorre principalmente em solos tropicais derivados de rochas básicas (CURI, 1983; GOULART et al., 1997; FABRIS et al., 1997); é um mineral metaestável, isso significa que tem origem na oxidação da magnetita, onde tal processo pode ocorrer de forma natural, induzido ou ainda provocado pela redução da hematita ( $\alpha - Fe_2O_3$ ). Geralmente, a maghemita tem estrutura muito similar a magnetita, mas a principal diferença está na deficiência de Fe no espinélio invertido da sua estrutura, causado pela ausência de cátions bivalentes localizados nos sítios octaédricos e tetraédricos (TEJA; KOH, 2009).

Indaga Dunlop e Ozdemir (1997), a temperatura de Curie  $(T_c)$  da maghemita deve ser em torno dos 645 °C, nesse ponto ela é estavelmente aceita. De acordo com a literatura, a  $(T_c)$  já foi estimada entre 470 °C e 670 °C, esta variação dificulta a determinação da temperatura de Néel, uma vez que a maghemita é metaestável. A magnetização de saturação da maghemita é de 380 kA/m, e quando aquecida no ar ou no vácuo até certa temperatura, adquiri estrutura da **hematita**  $(\alpha F e_2 O_3)$ . Os fatores que mais influenciam nessa temperatura de inversão  $(T_{inv})$  podem ser: O tamanho do grão, o grau de oxidação e a incorporação de impurezas na rede cristalina. Há determinadas variações da  $(T_{inv})$  desde 250 °C até valores superiores a 750 °C, se por acaso  $(T_N)$ for maior que  $(T_{inv})$ , a determinação da  $(T_N)$  deve seguir a forma indireta, em que a maghemita apresenta inclusão com outros compostos (por exemplo, Al ou Na) e posteriormente extrapola-se o valor de sua pureza.

A presença da maghemita em um mineral é facilmente encontrada a partir das curvas oriundas de análises termomagnéticas, pois as propriedades magnéticas do mineral em estudo variam muito conforme ele passa pela temperatura de inversão até se transformar totalmente em hematita, veja a ilustração na figura 7. Figura 7 – Curva termomagnética obtida durante o aquecimento na conversão da maghemita para hematita. Intensidade de magnetização  $(M_s)$  x Campo magnético (H).



Fonte: Adaptada de Piper (1987)

#### **HEMATITA** ( $\alpha Fe_2O_3$ )

A hematita, de formula química ( $\alpha Fe_2O_3$ ), tem comportamento antiferromagnético abaixo da temperatura de Morim ( $T_m = 250K$ ). Entretanto, a estrutura antiferromagnética é inclinada, o que resulta em um momento magnético macroscópico. A temperatura de Néel  $(T_N)$ deste mineral é cerca de 680 °C. Entre a temperatura de  $T_m$  e  $T_N$  apresenta ferromagnetismo fraco. Além disso, possui um defeito variável e uma magnetização que é insensível a transição Morin. A estrutura magnética torna-se ferrimagnética com o aumento do teor de Ti (DUNLOP; OZDEMIR, 1997). Estima-se que seja constituída de 70% de massa de ferro e 30% de massa de oxigênio. A letra  $\alpha$  em sua fórmula é usada para diferenciá-la da maghemita. A hematita pode estar presente em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas, nas quais surge como produto da oxidação de alguns óxidos de ferro. Aparenta cor vermelho sangue, onde origina o termo grego haima, que significa sangue. O óxido de sua fórmula,  $Fe_2O_3$ , é formado por lâminas octaédricas que dividem as arestas com dois terços dos sítios ocupados por  $Fe^{+2}$ , e os demais sítios são organizados regularmente formando anéis hexagonais de octaedros (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). A hematita pode ser encontrada em forma: granular, microcristalina ou lamelar, o que define é a condição de cristalização que influenciou a sua formação (TAKEHARA, 2004).

A hematita apresenta variação de anisotropia magnetocristalina com a mudança de temperatura, a partir dos -15 °C alcança a transição de Morim  $(T_s)$ , onde as propriedades magnéticas que dependem dessa anisotropia mudam abruptamente. Possui também, ferromagnetismo isotrópico produzido por irregularidades na rede (vacâncias) ou defeitos químicos ocasionados pela troca de íons de ferro por íons de outros compostos, resultando com isto o **momento de defeito**. Este momento é uma feição geral de minerais magnéticos, porém apenas é significante na produção de componentes ferromagnéticos de minerais que apresentam pequena magnetização, como por exemplo a hematita (DUNLOP; OZDEMIR, 1997). A hematita pode surgir a partir:

i) da oxidação da titanomagnetita a altas temperaturas durante o resfriamento lento do magma ou rochas ácidas como riolitos, ignimbritos e etc;

- ii) da inversão na titanomaghemita no reaquecimento da rocha;
- iii) da oxidação longa da maghemita em temperaturas baixas;
- iv) da inversão maghemita;
- v) da alteração na desidratação de minerais hidratados tais como a goethita;
- vi) da precipitação de grãos finos da hematita encontrados em soluções de ferro.

Apesar da magnetização fraca da hematita, ela é considerada estável e pode ser mantida durante os processos geológicos de metamorfismo.

#### **GOETHITA** ( $\alpha FeOOH$ )

A goethita, de fórmula química ( $\alpha FeOOH$ ), é análoga a hematita, possui estado magnético antiferromagnético, em que apresenta ferromagnetismo superimposto, porém, com fraca intensidade (DUNLOP; OZDEMIR, 1997). Origina-se da oxidação do produto resultante de intemperismo dos minerais com composição de ferro (KLEIN; HURLBUT, 1999). É encontrada em amplas condições climáticas e condições hidrológicos. É um constituinte comum em solos e sedimentos. Geralmente, aparece com brilho adamantino em tons amarronzados e variação em seus traços. A dureza desses minerais esta entre 5,0 e 5,5, e a densidade é em torno dos 4,27  $g/cm^3$ .

A goethita tem baixa magnetização espontânea  $(M_s)$ , isto faz com que campos magnéticos altos tenham que ser aplicados para mover a sua magnetização, dificultando desmagnetizá-la por campos magnéticos alternados. A goethita é um dos óxidos de ferro mais estáveis, entretanto, em porções pura a agitação térmica elimina facilmente a sua magnetização, pois a temperatura de Néel  $(T_N)$  é de 120 °C, e pode ser diminuída caso contenha pequenas quantidades de impurezas. Em temperaturas de 250 °C e 400 °C, a goethita desidrata formando a hematita (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). Neste processo, a forma da agulha da goethita é conservada, e a hematita formada possui grãos extremamente finos, mas superparamagnéticos em que não mantém a magnetização remanente (MCELHINNY; MCFADDEN, 2000).

Segundo Mohapatra, Rout e Anand (2009), a goethita é um mineral importante e pode ter função de controlar a sorção dos metais tóxicos nos solos. Metais tais como Pb, Mn, Ni, Cu,

Cd, Co, em que possuem alta afinidade com íons hidroxila. Esta sorção de metais pesados nas superfícies externas da goetita, são fortemente influenciadas por suas propriedades hidrolíticas.

#### 2.2.2 Sulfato de Ferro

#### **PIRROTITA** ( $Fe_{1-x}S$ )

A pirrotita tem comportamento magnético ferrimagnético com temperatura de Curie  $T_c = 320$  °C. Assim como a greigita, pertence ao grupo dos sulfato de ferro mais importante, a sua fórmula química generalizada é  $Fe_{1-x}S$ , onde x indica o número de vacâncias. É um mineral geralmente encontrado em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, porém dificilmente domina a remanência destas rochas. As pirrotitas naturais aparecem em mistura com minerais ferrimagnéticos de tipo  $Fe_7S_8$  apresentando estrutura monoclínica e com minerais do tipo  $Fe_9S_{10}$  e  $Fe_{11}S_{12}$ , que possuem estrutura cristalina hexagonal e são antiferromagnéticos. O ferromagnetismo na composição da pirrotita  $Fe_7S_8$  origina-se da deficiência de cátions ( $Fe^{+2}$ ), devido as vacâncias na rede cristalina. No ordenamento dessas vacâncias há quantidades diferentes de  $Fe^{+2}$  nas sub-redes próximas, esta indiferença distorce a rede tornando-a monoclínica. O forte ferrimagnetismo da pirrotita surge do acoplamento positivo (momentos magnéticos alinhados em mesmo sentido) entre os íons de ferro nos planos basais e dos acoplamentos negativos (momentos magnéticos alinhados em sentidos opostos) entre os íons de enxofre ( $S^{-2}$ ) nos planos adjacentes (DUNLOP; OZDEMIR, 1997).

# 2.3 MINERAIS MAGNÉTICOS EM SOLOS

Os solos magnéticos tem magnetização excedente a  $1JT^{-1}Kg^{-1}$ , são de particular importância em regiões tropicais e subtropicais. Os solos das regiões tropicais são os mais sujeitos a altas taxas de intemperismo e lixiviação, tendem a concentrar residualmente os óxidos (óxi-hidróxidos e hidróxidos). Os óxidos de ferro são os que comumente respondem a magnetização em uma amostra de solo, especialmente os ferrimagneticamente ordenados tais como a magnetita, encontrada na fração areia e silte, e a maghemita, na fração argila (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). A hematita contribui pouco em comparação a magnetita e maghemita, enquanto que a goethita, ilmenita e os silicatos com ferro estrutural não são magneticamente ordenados em temperatura ambiente. Entretanto, a magnetita e maghemita são tipicamente componentes menores (em volume ou em massa) dos solos magnéticos, em comparação a hematita e goethita (MAHER, 1986). Ainda assim, as titanomagnetitas e as pirrotitas são significantes em algumas formações. A pirrotita  $(Fe_7S_8 - Fe_{11}F_{12})$  é outro mineral ferro magnético que pode ser encontrado em solos mal drenados, registrados em água (FASSBINDER, 1994). O estado de hidratação desses solos encharcados é muitas vezes mais relacionada a drenagem do que ao clima, onde a produção desses minerais não está necessariamente relacionado à precipitação na maioria dos casos.

Nos solos derivados de rochas vulcânicas, a goethita e a hematita são os óxidos de ferro mais abundantes (SCHWERTMANN, 1988). Esses minerais são formados em condições distintas, de forma que o aumento da concentração de um é causado pelo detrimento do outro. Dentro do solo, estes minerais podem existir na forma de partículas finas discretas ou grãos, como agregados, ou com alguns grãos fino revestido de superfície oca. Para Resende et al. (2005), é praticamente ausente os solos com hematita exclusiva, uma vez que a goethita, ainda que em pequenas quantidades, é sempre presente.

Os fatores que influenciam a forma e as distribuições do ferro no solo podem ser semelhantes aos fatores que afetam outras propriedades: o material de origem, o clima, a ação biológica, o relevo e etc, (TAYLOR et al., 1983).

Minerais magnéticos também podem ser formados quando um solo é exposto a altas taxas de temperatura durante a sua gênese, como pela queima periódica da vegetação de cobertura na presença da matéria orgânica, o que favorece a formação da maghemita (SCHWERTMANN; FECHTER, 1984). Incêndios sazonais, de origem tanto naturais ou antrópica, presumivelmente promovem a formação de minerais magnéticos em solos derivados de materiais de origem contendo apenas precursores magnéticos ou não (MCCLEAN; KEAN, 1993).

A cor nos solos é função de diversos componentes e de suas proporções (KAMPF; SCHWERTMANN, 1983). Há uma estreita relação entre a cor do solo, o teor e os tipos de óxidos de ferro presentes nestes. Os solos com a hematita são mais vermelhos e com goethita, livre da hematita, são mais amarelados. Em casos do aparecimento dos dois óxidos, então prevalece a cor da hematita. A ausência de óxidos de ferro confere aos solos cor cinza (cor de redução). Na camada superficial essa relação pode ser identificada pela presença de matéria orgânica (cor escura) (FERNANDES et al., 2004).

Segundo Popp (1998), os solos mais ricos em óxidos de ferro tem cor escura e são denominados por Nitossolos Vermelhos e Latossolos Vermelhos, são facilmente encontrados em regiões tropicais ou subtropicais, e geralmente formados a partir de larvas vulcânicas com composição de: 30 a 80% de SiO, 3 a 25% de  $Al_2O_3$ , 0 a 13% de  $FeO - Fe_2O_3$ , 0 a 25% de MgO, 0 a 16% CaO, 0 a 16%  $Na_2O$  e 0 a 10% de  $K_2O$ . Os óxidos de ferro são considerados também como óxidos metálicos, formados por processos de intemperismo de minerais primários que apresentam atributos químicos, físicos e mineralógicos distintos (COSTA et al., 1999).

Nos solos encontra-se o produto de vários processos químicos e físicos em que tornam difícil as definições dos portadores magnéticos que o compõem. A retirada dos solos magnéticos de um campo é qualitativamente feita através de um ímã de mão. Este critério tem sido utilizado para identificar solos desenvolvidos em rochas máficas. De outro ponto de vista, por exemplo, não é fácil separar um Latossolo Vermelho-Escuro (magnetização baixa) de um Latossolo Roxo (alta magnetização) pelas características morfológicas na cor, textura e estrutura (SILVA et al., 2005).

Conforme Resende et al. (2005), o acúmulo de alguns micronutrientes (Ni, Mn, Cr, Co, Cu, Zn, Ti, etc) são facilmente acomodados pelos solos magnéticos e lhes conferem características de fertilidade natural, associadas ao material de origem.

Os solos brasileiros, assim como os roraimenses, são solos altamente intemperizados e solos pouco intempéricos, o que favorece o alojamento de constituintes de óxidos de ferro. Desta maneira, os óxidos de ferro mais facilmente encontrados são de magnetita, hematita, goethita e a maghemita. Entretanto, os mais comuns são a hematita e goethita.

O estudo de alguns solos de Roraima por Araújo (2012) apresentou partículas de magnetita e hematita concentradas nas superfícies e o acumulo da maghemita na base. Segundo a autora, a presença de hematita nestes solos pode ter ocorrido devido a transformação da magnetita em hematita durante fortes queimadas, enquanto que para explicar o acúmulo de maghemita têm que se levar em consideração o movimento de pequenos grãos destes minerais dentro do solo causado pela força da água. Segundo Renda (2010), a variabilidade e o teor destes minerais presentes em solos roraimenses depende da profundidade dos horizontes coletados.

O mais recente estudo sobre a identificação dos óxidos de ferro em solos de Roraima realizado por Silva (2013), revelou a predominância de hematita em 5 pontos distintos do estado. Em sua pesquisa, Silva constatou por meio da técnica de espectroscopia Mössbauer, a magnetita como sendo a fase majoritária nos perfis em análise.

# **3 TÉCNICAS EMPREGADAS**

## 3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica eficiente nas análises de estruturas cristalinas, em caracterizações e identificação de compostos cristalinos presentes no solo. Com a difratometria de raios X é possível obter informações precisas dessas estruturas, como por exemplo: o tamanho do grão, a cristalinidade, a textura, os substituintes isomórficos e etc, (RESENDE et al., 2005). Esta técnica faz uso de um equipamento denominado difratômetro, e interno a este encontra-se o goniômetro ilustrado na figura 8, um dispositivo que estima com precisão a intensidade e os ângulos de difração de raios X incidentes em uma amostra de pó ou policristalino.

Figura 8 – Ilustração da parte física do goniômetro: 1-Tubo de raios X; 2-Fenda divergente;
 3-Fenda anti-espalhamento; 4-Detector de cintilação; 5-Braço (2θ); 6-Porta amostra;
 7-Fenda receptora; 8-Fenda soller.



Fonte: Autor

Durante a operação, os raios X liberados do foco do tubo de raios X (1) fixo passam por uma fenda divergente (2), e logo após atingem a amostra localizada no porta amostra (6). Os raios X difratados convergem para a fenda anti-espalhamento (3), localizada numa posição simétrica ao tubo. Estes raios são levados a fenda receptora para que seja removido os ruídos (7), e logo então são capturados pelo detector de cintilação (4). No detector são contados e registrados por um analisador de altura e pulso (PHA). O produto final da difratometria são os difratogramas, que consistem em uma série de picos com a descrição de suas intensidades, larguras e posições. Normalmente, o detector de cintilação, localizado na parte direita do goniômetro, tem posição
$2\theta$  em relação aos raios X incidentes. Pois, é obrigado a rodar duas vezes mais rápido que a amostra, para permitir que o ângulo de incidência e o ângulo de reflexão dos raios X (em relação a amostra) sejam o mesmo. A intensidade dos raios X é medida a partir de um valor contado. A distância entre os planos atômicos em que os raios X são difratados é obtida a partir da Lei de Bragg.

$$2d\sin\theta = n\lambda\tag{3.1}$$

onde n é um número inteiro (1,2,3...) chamado ordem de difração,  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios X incidentes e o ângulo  $\theta$  é definido como a posição angular do pico de difração dos raios X. Segundo essa Lei, a difração só acontece devido ao espalhamento dos raios X incidentes que os planos dos átomos que compõem a amostra ocasionam. Entretanto, apenas uma parcela desse espalhamento gera uma interferência construtiva. Por isso, os raios X incidentes, ilustrados na figura 9, somente estarão em fase se a diferença de caminho entre eles ( $2d \sin \theta$ ) resultar em um múltiplo inteiro do comprimento de onda (n  $\lambda$ ).



Figura 9 – Difração de Raios X causada por um material cristalino.

Fonte: Adaptada de Resende et al. (2005)

A distância (d) entre os átomos de um material varia conforme o tipo do átomo. Entretanto, quando tabelado e conhecido essa distância planar é possível descobrir a constituição de uma amostra. Então, a medida da intensidade dos picos de raios X difratados é suficiente para descobrir o quantitativo de um componente em análise (RESENDE et al., 2005). As intensidades e os ângulos em  $(2\theta)$  são relatados nos difratogramas, em que cada pico tem o seu difratograma específico. Desta maneira, para a identificação é necessário a comparação deste com os padrões difratométricos de todos os componentes de banco de dados como o Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

#### O Método de Rietveld

O método de Rietveld é uma técnica poderosa quando se trata em refinamento e caracterização de estruturas cristalinas. O método foi proposto em 1969 por Rietveld, em um trabalho que a estrutura cristalina de óxidos de urânio foi refinada com difração de nêutrons. Posteriormente, o método foi adaptado para a difração de raios X (YOUNG, 1993). Hoje tem sido rotineiramente utilizado cientificamente devido a sua eficiência em análises de refinamento de cela unitária, refinamento de estrutura cristalina, determinação de orientação preferencial e análises quantitativa de fases de minerais presentes em solos a partir da difração de raios X. Atualmente tem sido realizado vários trabalhos de análises em solos com o método.

Os autores Zabala et al. (2007), realizaram uma comparação entre as análises de solos argentinos com o método de Rietveld e o método clássico quantitativo por DRX. Nos resultados, o método clássico apresentou-se limitado a determinações quantitativas, a sobreposições de diferente picos de fases e os processos de absorção dos constituintes, a ampla gama de distribuição do tamanho de partícula e etc. Enquanto que o método, em misturas de sais minerais, permitiu melhorar a precisão dos resultados quantitativos e estendê-lo a sistemas complexos, como solos, transformando-o em uma ferramenta significativa para investigações mineralógicas. Ainda neste, os autores relatam que no refinamento a presença de fases amorfas devem ser tomado em consideração para determinar a percentagem dos minerais presentes.

No brasil, as análises de solos com o método de Rietveld apresentou resultados bastantes satisfatórios. Por exemplo, no trabalho Alves, Mascarenhas e Vaz (2005), o método apresentou elevado potencial no estudo quantitativo mineralógico de solos tropicais. Neste estudo, os autores caracterizaram amostras de frações argila de 12 Latossolos no estado de São Paulo, desenvolvidos a partir de diferentes materiais de origens, onde é realizado a comparação entre os teores de caulinita, gibbsita, anatásio, rutilo,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $TiO_2$ , da fração argila desferrificada determinados/calculados com o método de Rietveld e por meio da análise por fluorescência de raios X (FRX).

Em Viana et al. (2006), foram quantificados os principais grãos magnéticos de óxidos de ferro na fração grosseira de areia em Latossolos Vermelhos encontrados no cerrado brasileiro. Neste trabalho, os autores encontraram grandes quantidades de minerais magnéticos de hematita e magnetita formada em solos sobre condições naturais.

No recente trabalho de Brinatti et al. (2010), foi caracterizado Latossolos da região de Ponta Grossa, estado do Paraná. O método de Rietveld foi adequado para a quantificação dos minerais, principalmente, das frações mais finas (argila e silte) contendo fases de: quartzo, gibbsita, rutílio, hematita, goethita, caulinita e haloisita. Os autores relataram que os valores dos desvios-padrão relativos das composições mineralógicas obtidas usando o método foram consistentemente menor para as fases mais abundantes e maior para as menos abundantes. O refinamento é baseado em cálculos matemáticos que ajustam um padrão calculado ao seu modelo experimental, diminuindo sempre a diferença entre os pontos calculados e experimentais por meio do método dos mínimos quadrados (PAIVA et al., 2013). O padrão calculado é obtido tendo como referência os parâmetros de cela (a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) do qual o difratograma foi medido. Iniciando-se sempre de valores semelhantes oriundos de um banco de dados cristalográfico.

O ajuste do padrão calculado ao padrão observado experimentalmente é fundamentado na aplicação de um método estatístico, que tem por fim minimizar os erros durante o processo de refinamento, e proporciona benefícios rápidos em uma precisa determinação de erros estatísticos. Todavia, o método pode apresentar divergências nos valores obtidos durante o processo, devido ao grande número de variáveis inclusas (PINTO, 2008).

Os critérios para um refinamento bem sucedido pelo método de Rietveld devem respeitar um padrão inicial próximo a estrutura cristalina real do cristal ou um modelo que descreva eficientemente a forma, altura e erros nas posições dos picos de Bragg, medidas em intensidade dos ângulos  $2\theta$  (ROCHA, 2006). Experimentalmente, para a realização do Método de Rietveld três condições iniciais devem ser consideradas: (i) um alto ângulo de contagem (Ex: 10° a 120°), permite a precisão dos fatores de temperatura envolvidos; (ii) passo angular pequeno (Ex: 0,01° ou 0,02° em  $2\theta$ ), permitindo boa definição dos perfis dos picos difratados, assim como, a precisão na determinação de parâmetros que dependem da posição e picos no difratograma; (iii) a amostra deve ser bem moída para evitar orientação preferencial. A qualidade dos difratogramas também dependem do tempo de contagem angular, de fendas e monocromadores adequados.

#### A Qualidade do Ajuste

O momento essencial em análises com método de Rietveld é saber quando deve-se finalizar o processo de refinamento. Geralmente, há um limite para que os parâmetros tornem-se invariável e a função de minimização alcance o seu mínimo. Durante o processo, a convergência deve ser acompanhada através de índices que são calculados ao término de cada refinamento. Estes índices possibilitam o controle, deixando assim o usuário decidir quando se deve continuar, pausar ou finalizar o refinamento. No refinamento alguns padrões são calculados e determinam as propriedades cristalográficas do material, exemplo os padrões da célula unitária por aproximação (GUARNIERI, 2005). Desta forma, alguns critérios para avaliação do ajuste por meio de índices são definidos.

O índice para julgar a qualidade do ajuste, R-Padrão Ponderado  $(R_{WP})$ :

$$R_{WP} = \sqrt{\frac{\sum w_i (Y_{oi} - Y_{ci})^{1/2}}{\sum w_i (Y_{oi})^2}}$$
(3.2)

onde  $w_i$  é o fator de ponderação;  $Y_{oi}$  é a intensidade no i-ésimo ponto observado;  $Y_{ci}$  é a intensidade no i-ésimo ponto calculado. Além deste, outros são reportados na literatura, entretanto, não nos deteremos, pois escapa do escopo deste trabalho. A significância do índice ponderado  $(R_{WP})$  está no fato deste carregar a função minimizadora em seu numerador, uma função do método quadrado que tem por fim minimizar as quantidades. Assim, o bom ajuste é significante quando o valor de  $R_{WP}$  tende a diminuir (GUARNIERI, 2005). Dividindo  $R_{WP}$  por seu valor estatisticamente esperado,  $R_{exp}$ , origina-se outro índice relevante em nossos estudos, S ou "goodnes of fit", assim:

$$S = \frac{R_{WP}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum w_i (Y_{oi} - Y_{ci})^{1/2}}{(N - P)}}$$
(3.3)

onde N é o número de pontos, ou seja, o número de pontos considerados no refinamento e P o número de parâmetros refinados. Os valores para S < 1,0 podem relatar um ajuste inapropriado da radiação de fundo, um tempo de contagem insuficiente ou uma grande quantidade de parâmetros refinados desnecessário. Nas proximidades de S = 1,0 indica o melhor ajuste possível para os difratogramas calculados e observados, contudo, este índice pode apresentar erros pela dependência dos valores das intensidades. Para S > 1,5 relata um modelo inadequado ou mesmo um mínimo local falso. Nos casos em que as condições instrumentais permitem altos valores de intensidades, proporciona altos valores de S, e observa-se o contrário nos casos de baixa intensidade de difração. Uma boa avaliação deve levar em consideração o aspecto comparativo entre o difratograma calculado, observado e a diferença entre estes (GUARNIERI, 2005).

#### Quantificação das Fases nas Amostras

A quantificação das fases pelo método de Rietveld baseia-se no refinamento dos fatores de escala. Tal procedimento apresenta valores precisos da abundância das múltiplas fases do componente em estudo, levando em consideração três fatores importantes: i) cada estrutura cristalina tem seu espectro caracterizado pelas intensidades e ângulos dos picos de difração; (ii) a superposição dos espectros faz por simples adição, sem interferência; (iii) a área da superfície de cada fase é proporcional a porcentagem de fase na mistura. Os dados quantitativos surgem do modelamento das fases na mistura, este é obtido após a superposição e minimização dos espectros observado e calculado (VILLEGAS; NEUMANN, 1987). Para o modelamento, os parâmetros considerados são: (i) parâmetros instrumentais: correção do zero do equipamento: (ii) parâmetros estruturais: grupo espacial, parâmetros da cela unitária, posições dos átomos, absorção e fatores térmicos; (iii) parâmetros de cristalinidade: assimetria dos picos, orientação preferencial, largura a meia-altura e forma dos picos (HILL; HOWARD, 1987).

Segundo Hill e Howard (1987), o teor fracionário  $W_p$  em peso de uma fase p presente em uma variedade de fases pode ser obtido:

$$W_{p} = \frac{S_{p}\rho_{p}V_{p}^{2}}{\sum_{i=1}^{n}S_{i}\rho_{i}V_{i}^{2}}$$
(3.4)

onde: p é o valor de i para uma fase;  $S_p$  é o fator para uma fase particular p;  $\rho_p$  é a densidade da célula unitária da fase e  $V_p$  é o volume da célula da fase, ambos obtido a partir dos parâmetros de cela (a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ); n é o número de fases que apresentam picos de difração, considerando assim as superposições. Estas análises quantitativas ignoram processos de calibrações longos.

### 3.2 MAGNETOMETRIA

#### Magnetômetro com Amostra Vibrante (VSM)

O magnetômetro com amostra vibrante (em inglês, Vibrating Sample Magnetomenter-VSM) foi inventado em 1959 por Simon Fornan. É um dos instrumentos mais utilizados em laboratórios de pesquisas para identificar as propriedades magnéticas dos materiais, devido suas características de desempenho, bom funcionamento, sensibilidade e baixo custo. Neste equipamento, a amostra é vibrada verticalmente a uma frequência f sobre a aplicação de um campo magnético transversal ou longitudinal. A oscilação provoca a variação do fluxo magnético e induz uma voltagem nas bobinas captadoras. Desta forma, a voltagem induzida é proporcional ao momento magnético da amostra (SAMPAIO; GARCIA; TAKEUCHI, 2000). A figura 10 ilustra os detalhes de um magnetômetro com amostra vibrante (VSM).



Figura 10 – Detalhes de um Magnetômetro com Amostra Vibrante (VSM).

Fonte: Adaptada de SAMPAIO, GARCIA e TAKEUCHI (2000)

Durante a operação, a amostra é fixada na parte inferior de uma haste, localizada entre os polos de um eletroímã, para que o campo magnético gerado por este possa magnetizar a amostra. A parte superior da haste é fixada ao alto-falante, que produz à frequência de vibração na amostra. As bobinas servem como sensores que captam o sinal dos campos magnéticos AC, gerados na vibração das amostras. Estas bobinas são arranjadas geometricamente em diversas formas, entretanto, a adotada deve levar em consideração a maximização do sinal induzido. Os amplificadores lock-in podem ser utilizados para aumentar a sensibilidade do sinal detectado (FONER, 1959). Os magnetômetros com amostras vibrantes possuem sensibilidades que chegam a ordem de  $10^{-5}$  emu, onde o emu (Elementary magnetic unit) é a principal unidade de medida experimental para o sinal magnético.

Na indução, a voltagem obedece a lei de indução de Faraday de modo que:

$$V(t) = -\frac{d\phi}{dt} \tag{3.5}$$

similarmente a voltagem também pode ser escrita:

$$V(t) = G(r)m_m A2\pi f \cos(2\pi f t)$$
(3.6)

em que  $m_m$  é o momento magnético da amostra; G(r) é a função de geometria das bobinas de detecção (função sensibilidade); A é a amplitude de vibração; t é o tempo de medida.

No VSM, a magnetização pode ser medida em função do campo aplicado, da temperatura e do tempo decorrido para a obtenção das medidas.

#### Magnetômetro SQUID

O SQUID, siglas de *Superconducting Quantum Interference Device*, é o elemento detector que torna sistemas de magnetômetro altamente sensíveis a pequenas variações de fluxo magnético  $(10^{-9}emu)$ . Por isso, torna-se uma ferramenta eficaz na análise de materiais magnéticos. A descrição do seu funcionamento é baseada no efeito Josephson e na quantificação do fluxo magnético fechado de um supercondutor. O efeito Josephson é definido por uma corrente crítica, abaixo da qual uma barreira de potencial (junção) é supercondutora. No estado supercondutor, o circuito apresenta medida de resistência e tensão entre seus terminais nulos. Quando a corrente é superior a crítica, a barreira de potencial passa para o estado normal, e detecta-se uma diferença de potencial não nulo. Desta forma, a corrente crítica depende do fluxo magnético aplicado (com período de um quantum do fluxo h/2e, onde h é a constante de plank e *e* a carga do elétron). A variação da corrente crítica possibilita a determinação do fluxo magnético em alta resolução, o que torna os SQUIDs conversores de fluxo magnético em corrente crítica (SAMPAIO; GARCIA; TAKEUCHI, 2000).

O SQUID é basicamente constituído por um anel supercondutor interrompido com uma ou duas junções josephson<sup>1</sup>, onde define-o respectivamente como SQUID-RF e SQUID-DC. A diferença entre ambos está no limite de detecção. O SQUID-RF apresenta uma facilidade muito grande de fabricação por ser constituído por uma junção. Todavia, a sua operação apresenta relativa complexidade, e para o seu funcionamento exige eletrônica de rádio frequência na detecção, o que vulnerabiliza as medidas a interferência. Os crescentes estudos na construção de diferentes tipos de junções tem possibilitado o aumento no uso dos SQUID-DC. Estes dispositivos possuem duas junções e funcionam a partir da aplicação de uma corrente DC ao invés de corrente RF, e acompanhando a medida da tensão em seus terminais de polarização.

Segundo SAMPAIO, GARCIA e TAKEUCHI (2000), os sistemas dos magnetômetros convencionais são compostos por uma bobina de entrada conectada a outras bobinas de detecção acopladas com a amostra, e uma terceira bobina de modulação, que possibilita as vantagens técnicas de alimentação e da detecção síncrona (*lockin*). A figura 11 ilustra o diagrama destes sistemas com um sensor do tipo SQUID DC, que possui junções josephson em posições opostas.

Junção do tipo supercondutor / isolante / supercondutor, ou mesmo supercondutor / condutor / supercondutor

Figura 11 – Detalhes de um sensor SQUID com duas junções josephson geometricamente em posições opostas.



Fonte: Adaptada de SAMPAIO, GARCIA e TAKEUCHI (2000)

## 3.3 ESPECTROSCOPIA COM FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A importância desta técnica é a sua contribuição em análises qualitativas e quantitativas dos elementos presentes em amostras, como assim, a quantificação proporcional destes elementos mesmo em pequenas quantidades. Para isto, é utilizado o espectrômetro de fluorescência de raios X (XRF), um instrumento de raios X rotineiramente utilizado em análises químicas relativamente não-destrutiva de rochas, solos, minerais, sedimentos e etc. O seu princípio de funcionamento baseia-se na iluminação da amostra por um feixe de raios X gerados em um tubo. Na iluminação uma parte da energia é dispersa e a outra é absorvida pelos átomos do material. A absorção depende da natureza atômica do material em estudo. Quando o feixe de raios X incide a amostra, excita seus átomos, isto obriga a ejeção de elétrons das camadas mais inferiores de energia (L e K), tornando-os átomos instáveis. Os elétrons ejetados são substituídos por elétrons das órbitas superiores. Quando isso acontece, a energia da radiação é libertada devido a diminuição na energia de ligação do orbital do elétron interno em comparação com um mais externo (CLAPERA, 2006). A radiação emitida possui energia menor do que a dos raios X incidentes (primários), e é denominada **radiação fluorescente**. Esta liberação de energia é característica do átomo presente na amostra, então, pode ser utilizada para detectar a sua abundância.

Mais detalhes sobre o equipamento utilizado nessa técnica é encontrado em PANalytical e Almelo (2010).

### **4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

Neste capítulo será apresentado a coleta, localização, o tratamento e as características das amostras. Será apresentado também, os procedimentos realizados para a caracterização das fases magnéticas.

# 4.1 LOCALIZAÇÃO E DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

As coletas das amostras deste trabalho foram realizadas em 4 locais distintos. As 3 primeiras delas localiza-se no município de Amajarí, um município da região norte do estado de Roraima, com uma distância de aproximadamente 156 km da capital (Boa Vista). A última destas, localiza-se na Serra Nova Olinda, uma região próxima ao município de Boa Vista, conforme pode ser verificado no mapa na figura 12. O clima de Roraima é tropical húmido e equatorial sub-úmido. A temperatura varia em mínima de 22 °C e máxima de 39 °C, e o relevo é predominantemente plano, com leves ondulações, maciços com picos isolados e dispersos, dos quais determinam bons padrões de drenagem (T., 2010). Pelo o que se infere em Embrapa (2013), os solos de Roraima abrangem as 13 classes do solo do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS), dentre eles: Latossolo Amarelo, Latossolo Vermelho Escuro, Latossolo Vermelho-Amarelo, Litólicos, Areia Quartzosa, Areia Quartzosa Hidromórfica, solos hidromórficos cinzentos e etc. Geralmente, são solos em avançado estágio de intemperismo, do qual surge do resultado de clima úmidos e da origem de compostos por sedimentos pré-intemperizados.

De acordo com o mapa geológico CPRM (1999), a área coletada é comum encontrar anfibolito, gnaisse calcissilicático com subordinados paragnaisse, muscovita-biotita leucosienogranito e biotita-muscovita leucomonzogranito, uma vez que fazem parte da formação destes solos.



Figura 12 – Mapa de localização dos pontos em estudo no estado de Roraima (região norte do país).

Fonte: Autor

Conforme Brasil (2006), os solos coletados nesta trabalho classificam-se por: Nitossolo Vermelho, Cambissolo Háplico, Argissolo Amarelo Distrófico e Vertissolo Ebânico. A tabela 1 abaixo destaca as coordenadas geográficas para todos os tipos de solos coletados.

Localização	Tipos de Solos	Coordenadas Geográficas		
Amajarí-(Am1)	Argissolo Amarelo Distrófico	3° 43' 42,76"N e 61° 47' 43,34"W		
Amajarí-(Am2)	Nitossolo Vermelho	3° 36' 01,28"N e 61° 53' 03,43"W		
Amajarí-(Am3)	Cambissolo Háplico	3° 33' 43,21"N e 61° 54' 28,64"W		
Serra Nova Olinda-( <b>Am4</b> )	Vertissolo Ebânico	2° 56' 08,40"N e 60° 45' 24,03"W		

Tabela 1 – Tipos de solos com as localizações e as respectivas coordenadas geográficas.

As amostras foram coletadas a profundidades de 0-150 cm em cada local. Assim, para cada camada, os pontos de coletas foram identificados por horizonte superficial (Ap) e subsuperficiais (B1, B2 e B3). A tabela 2 sumariza os tipos de solos coletados com os respectivos horizontes (superficiais e subsuperficiais).

Tabela 2 – Tipos de solos com as respectivas coletas por horizontes (superficiais e subsuperficiais).

Tipos de Solos	Ap(cm)	B1(cm)	B2(cm)	B3(cm)
Argissolo Amarelo Distrófico	0-15	20-44	44-75	75-120
Nitossolo Vermelho	0-10	30-67	67-100	100-150
Cambissolo Háplico	0-5	5-28	28-55	55-90
Vertissolo Ebânico	0-30	-	-	-

#### Fonte: Autor

Todas as amostras foram levadas ao departamento de Ciências Agrárias - CCA, Campus Monte Cristo-UFRR, para o possível tratamento.

### 4.2 TRATAMENTO E SEPARAÇÃO

No tratamento das amostras coletadas, quando necessário, utilizou-se o destorroamento. Neste processo, uma pequena porção da amostra foi espalhada em um recipiente com dimensões de 17 x 40 cm, para que fosse quebrado manualmente e diminuído as proporções dos grandes torrões de solos. Assim, o solo resultante foi peneirado utilizando peneiras com espessura de 5 mm. Para uma completa e eficiente separação dos minerais magnéticos do solo triturado, todo o pó foi espalhado sobre uma folha de papel cartolina. E então foi aproximado deste, um super ímã coberto com um plástico. Na medida que o material magnético fixava o ímã coberto, este era colocado dentro de um novo recipiente, para que o ímã fosse retirado do plástico e com isto permitir o aproveitamento de todo o composto magnético. Tal processo era cessado sempre que não havia mais material fixando-se ao ímã coberto. A figura 13 mostra a magnetização espontânea do composto magnético fixo ao ímã.

Figura 13 – (a) Porção do material magnético com a presença do ímã; (b) Porção do material magnético na ausência do ímã.





Fonte: Autor

O composto magnético resultante destes processos foram levados ao laboratório de Difratometria de raios X – CCT/UFRR, para a submissão por DRX.

## 4.3 DIFRAÇÃO POR RAIOS X (DRX)

Para a identificação das fases magnéticas deste trabalho, as amostras foram depositadas cuidadosamente em um porta amostra retangular de alumínio e levadas ao difratômetro, um equipamento de difração disponível no laboratório. Este equipamento de marca Shimadzu e modelo XRD-6000 (figura 14), emite radiação de cobre Cu- $K_{\alpha}$ . Na apuração dos dados (difratogramas), o equipamento foi operado aplicando-se uma corrente de 30 mA e uma voltagem de 40 kV ao tubo de raios X. Nas medidas, a velocidade de varredura foi de  $0,2^{\circ}/min$  com passos de  $0,02^{\circ}$  em um tempo de 6s por passo. A geometria Bragg-Bretano do eixo de acionamento ( $\theta/2\theta$ ) obedeceu a variação no intervalo de 8° - 70° (2 $\theta$ ).



Figura 14 – Difratômetro disponível no laborátorio de raios X – CCT/UFRR.

Fonte: Autor

Os arquivos com os dados experimentais, obtidos através do difratômetro, foram levados ao programa X' Pert High Score<sup>1</sup>, para que fossem comparados com as fichas do banco de dados JCPDS (Powder Diffraction File) e realizada a identificação das fases presentes nas amostras. Os espectros gerados com o difratômetro serão apresentados e descritos no próximo capítulo.

### 4.4 O REFINAMENTO

No refinamento dos espectros obtidos com o difratômetro, foi utilizado um programa gratuito próprio para análises de DRX, o **Maud**<sup>2</sup> (Materials Analysis using Difraction), a fim de quantificar e conhecer a estrutura cristalina das amostras. O Maud permite que o operante acompanhe o refinamento através dos critérios Sig(S) e  $R_{WP}$ , em que um bom refinamento deve obedecer as condições: S entre 1 e 2 e  $R_{WP}$  entre 10 e 20. O programa também disponibiliza várias informações cristalográficas como os parâmetros de rede, o tamanho da partícula, a densidade e etc. Inicialmente, foi realizado uma busca das fichas cristalográficas em COD (Crystallography Open Database) das fases identificadas pelo X' Pert High Score. É importante destacar, que o refinamento depende da escolha das microfichas. Para isto, neste trabalho foram realizadas buscas por diversas fichas da mesma fase, entretanto, apenas foram utilizadas aquelas que proporcionaram o melhor ajuste possível.

Os refinamentos deste trabalho obedeceram aos seguintes procedimentos:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Version 1.b da Phillips Analytical B.V., atualizado em 01/08/2002.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Versão 2.55 cvs, atualizado em 30/04/2015. Criado por Luca Lutterotti, e disponível gratuitamente em (LUTTE-ROTTI, 2003).

- 1° Parte Introdução dos difratogramas experimentais (.dat) e das fichas cristalográficas das fases identificadas no programa para o refinamento, computando sempre a cada fase diferente adicionada.
- $2^{\circ}$  Parte Ajuste do background e fatores de escala.
- 3° Parte Ajuste das intensidades através dos parâmetros de celas.
- 4° Parte Ajuste, quando necessário, dos parâmetros do equipamento como: intensidade incidente, tubo de raios X e etc.
- 5° Parte Análise do gráfico da diferença entre o espectro observado e calculado. Desta forma, para o bom refinamento a diferença de ambos os espectros tem que resultar em uma linha horizontal.

No ajuste deve-se evitar a discordância entre os espectros obtidos e calculados. O ajuste é dito perfeito sempre quando a linha calculada sobrepõem a linha observada (ROCHA, 2006).

### 4.5 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Para a determinação dos elementos químicos presentes nas amostras, foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX), de marca Shimadzu e modelo EDX-7000, equipado com colimador de 10 mm de diâmetro, disponível na universidade estadual de campinas-Unicamp. Onde a produção de raios X é realizado em um tubo com alvo TG-Rh, de tensão e corrente máximas de 50 kV e 1000  $\mu$ A. Este equipamento alcança altas velocidades, e uma análise elementar de alta precisão em várias amostras, incluindo sólidos. A figura 15 ilustra o equipamento de FRX utilizado nas análises deste trabalho.



Figura 15 – Espectrômetro de fluorescência de raios X utilizado para determinar os elementos químicos presentes nas amostras.

Fonte: Autor

As medidas por FRX foram conduzidas sobre atmosfera de ar. É importante salientar que, assim como a DRX, as análises por está técnica não necessita do preparo das amostras e nem tão pouco ocasiona a destruição das mesmas.

### 4.6 MAGNETOMETRIA

As medidas magnéticas experimentais deste trabalho foram realizadas na Universidade Estadual de Capinas-UNICAMP, Instituto de Física *Gleib Wataghin* (IFGW). Na obtenção da magnetização em função da temperatura, utilizou-se um magnetômetro com amostra vibrante (VSM), fabricado pela empresa *Lakeshore*, com campo máximo de até 2 Tesla, equipado com um forno de 27 a 1000 °C e com criostato de -193 °C a 27 °C. A figura 16 ilustra o magnetômetro VSM utilizado para obtenção das curvas da magnetização com a variação da temperatura deste trabalho.

- Figura 16 Magnetômetro VSM utilizado para as medidas magnéticas em função da temperatura.

Fonte: Autor

As amostras foram pesadas, colocadas no porta amostra e inseridas no VSM. Assim, o equipamento foi operado aplicando-se um campo magnetizador de 200 Oe nas amostras e variando-se a temperatura de  $27 \,^{\circ}$ C até os  $800 \,^{\circ}$ C.

Na obtenção das curvas da magnetização em função do campo magnético aplicado (histerese) utilizou o magnetômetro com sistema de detecção SQUID-DC de modelo MPMS7 (figura 17), fabricado pela *Quantum Design*, com temperatura de trabalho de -271 °C a 127 °C, e campo magnético máximo de até 7 Tesla.

- Figura 17 Magnetômetro SQUID utilizado nas medidas da magnetização em função do campo magnético aplicado.

Fonte: Autor

Para as medidas magnéticas utilizando o magnetômetro SQUID, as amostras foram novamente pesadas e inseridas no magnetômetro, onde aplicou-se um campo magnético de até 50 kOe. Estas medidas foram conduzidas em temperatura de  $27 \,^{\circ}$ C, com pequenas oscilações de 0,03  $^{\circ}$ C.

### 4.6.1 Os Princípios para Análises Magnetotérmicas

Na secção anterior descrevemos as especificações dos equipamentos da magnetometria. Agora, nos atentaremos a descrição das análises magnetotérmicas das quais foram conduzidas através da curva da magnetização em função da temperatura de aquecimento.

No aquecimento, o ordenamento magnético de cada fase magnética é quebrado a partir da temperatura de Curie ou de Néel (transição), como já discutido no Cap. 2 - Secção 2.1.6. Esta é a referência para a determinação dos minerais responsáveis pela mudança da magnetização. Contudo, de acordo com literatura estudada, já sabemos que esta temperatura transitória é característica morfológica de cada material. Desta forma, a figura 17 ilustra a curva magnética de aquecimento para duas amostras puras, uma de níquel e outra de ferro. Estas medidas foram realizadas apenas para aferir o equipamento. No entanto, segundo (LEGENDRE; SGHAIER, 2011; MORAIS, 1999), as temperaturas de transições dessas amostras acontecem correspondentemente aos 358 °C e 770 °C.

Figura 18 – Ilustração típica da curva magnética da magnetização em função da temperatura para uma amostra de níquel (linha azul) e outra de ferro (linha vermelha).



Fonte: Autor

O valor do sinal magnético depende fortemente da história térmica, magnética ou mecânica das amostras em estudo. Isto é suficiente para obter informações precisas a partir da progressão na forma da curva (MORAIS, 1999).

#### 4.6.2 As Curvas de Histerese

As análises através das curvas de histerese possibilitam a identificação dos portadores ferromagnéticos presentes nas amostras. Nestas curvas, as informações importantes são interpretadas pelos parâmetros calculados da magnetização de saturação  $(M_s)$ , magnetização remanente de saturação  $(M_{rs})$ , coercividade  $(H_c)$  e coercitividade do remanescência  $(H_{cr})$ . Não obstante, a natureza dos laços da histerese podem indicar a presença de minerais antiferromagnéticos, paramagnéticos e diamagnéticos. Os detalhes para obtenção dos parâmetros magnéticos citados nesta seção foram relatados na seção 2.1.3. Outro fator importante nas análises da histerese, são as informações sobre o estado dos domínios dos materiais ferromagnéticos, onde podem ser classificados conforme os valores encontrados nas razões entre os parâmetros magnéticos Mrs/Ms e Hcr/Hc. Segundo os autores Day, Fuller e Schmidt (1977), estas proporções relativas indicam a natureza dos grãos em função do seu tamanho, nos casos de grãos com um único domínio (SD) (Mrs/Ms > 0,5; Hcr/Hc < 1,5), grãos com multí-domínios (MD) (Mrs/Ms < 0,1; Hcr/Hc > 3,5). Partículas que se encontram entre estes intervalos, pseudo-domínio simples (PSD). A relação entre os parâmetros magnéticos  $M_{rs}/M_s$  versus  $H_{cr}/H_c$  podem ser interpretados no diagrama de Day, cuja a função é meramente entre indicar a região dos domínios dos grãos do material

magnético em análise.

Nos trabalhos experimentais publicados recentemente (PATI; PHILIP, 2013; GRIBOV; DOLOTOV, 2012; GUO, 2015), encontra-se as principais características dos minerais magnéticos, como por exemplo, o estado magnético em temperatura ambiente, a magnetização de saturação ( $M_s$ ), a temperatura de Curie/Neél ( $T_c|T_N$ ) e etc. Estas e outras informações estão reunidas na tabela 3.

Mineral	Composição	Estado Magnético	$T_c   T_N(^{\circ}\mathrm{C})$	$M_s(10^{-3}Am^{-1})$
Magnetita	$Fe_3O_4$	Ferrimagnético	578	480
Hematita	$\alpha Fe_2O_3$	Antiferromagnético com defeito ao ferromagne - tismo	675	≈2,5
Maghemita	$\gamma - Fe_2O_3$	Ferrimagnético	645	380
Pirrotita	$Fe_{1-x}S$	Ferrimagnético	320	$\approx 80$
Greigita	$Fe_3S_4$	Ferrimagnético	125	≈330
Goethita	$\alpha FeOOH$	Antiferromagnético	120	≈2

TT 1 1 1	D '	1 1 1	• •	•	• •	C	· .•
Tobalo 4	Uronria/	dodae de	or nrine	10010	minaroic	torromo	motione
aucia		Jaues ut	05 DI IIICI	Dais	mmerais	Terroma	encticos.
							5

Fonte: Adaptada de Guo (2015)

Observamos que a magnetização de saturação dos minerais ferrimagnéticos é considerada baixa em comparação a apresentada pelos antiferromagnéticos. Fator importante para a determinação de grãos dos minerais magnéticos das amostras analisadas.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Neste capítulo será apresentado os resultados experimentais da caracterização das amostras, após a aplicação das técnicas relativas para alcançar os objetivos do presente trabalho. Entretanto, dar-se-á ênfase as fases magnéticas. Os resultados encontrados e as demais discussões serão realizadas conforme a descrição das medidas obtidas para cada tipo de amostra. Assim, a organização deste capítulo levará em consideração a comparação das medidas obtidas pelas diferentes técnicas no sentido de maximizar a confiabilidade dos resultados adquiridos.

# 5.1 CARACTERIZAÇÃO DE FASES MAGNÉTICAS EM ARGISSOLOS AMARELOS DISTRÓFICOS

A princípio foi utilizada a FRX para a verificação dos elementos presentes nas amostras, e com isto, obter a orientação para a correta identificação das fases pela DRX, fator importante para eficácia do método de Rietveld. Na tabela 4 é relatado os resultados químicos semi-quantitativos dos elementos presentes nas amostras de Argissolo Amarelo Distrófico, nestas observamos que os minerais constituintes são caracterizados por elementos comuns de Fe, Si, Al, Ti, Mn, K e S.

Elementes	Argissolo Amarelo Distrófico				
	Ap B1		B2	B3	
Fe	35,34%	34,65%	29,04%	33,1%	
Si	42,39%	45,35%	52,05%	43,1%	
Al	9,80%	12,40%	13,23%	14,1%	
Ti	7,47%	3,11%	2,60%	1,2 %	
Mn	2,16%	2,39%	0,86%	0,45%	
Κ	1,52%	1,14%	1,16%	1,19%	
S	0,33%	0,35%	0,31%	0,34%	
V	-	0,17%	0,15%	0,14%	
Zr	0,25%	0,13%	0,17%	0,20%	
Ca	0,16%	-	0,13%	-	
Cr	0,14%	0,38%	0,10%	0,09%	
Pb	0,13%	0,13%	0,04%	0,1%	
Zn	0,057%	0,03%	0,03%	0,02%	
Cu	0,055%	0,05%	0,04%	0,02%	
Ag	0,054%	-	-	-	
Sr	0,029%	-	0,009%	-	

Tabela 4 – Resultado semi-quantitativo obtido através da FRX para as amostras de Argissolo Amarelo Distrófico.

De acordo com a FRX, os elementos químicos de maior teor, entre os horizontes destas amostras, são de silício e ferro. Outros fatores importantes é o aumento na concentração do Al seguida pela redução na concentração de Ti, em profundidade. Além destes elementos, a FRX detectou vários outros elementos metálicos na qual destacamos: V, Zr, Ca , Cr, Pb, Zn, Cu, Ag, Sr e etc. Como estudado na literatura, estes micronutrientes sugerem a presença de fases magnéticas nas amostras. Ainda assim, a pequena variação da concentração dos elementos de Fe, Si, Al, Ti, Mn, K e S, por perfil, tendem a indicar uma homogeneidade nos materiais de suas origens.

Quanto a formação da composição mineralógica e da variação dos elementos por perfil, semelhante a (SILVA et al., 2005; FILHO et al., 1995), os resultados encontrados indicam que solos expostos a intensas taxas de intemperismo tendem a concentrar residualmente o Fe e o Al, na forma de óxidos como a hematita e nos silicatos primários (plagioclásios e augita), em que estes sofrem influência pedogênica para a formação de minerais cauliníticos.

As diferenças por cor encontrada nos horizontes (superficial e subsuperficiais) destas amostras revelam traços significantes da atuação dos processos pedogenéticos dos quais foram expostos, dependente do clima, cobertura vegetal, do tipo de rocha e etc. Os horizontes mais subsuperficiais apresentaram uma tonalidade mais amarelada do que os demais. Segundo o autor Rauen (1980), cores amareladas e brunadas são atribuídas ao alto teor de óxidos de ferro, mais especificamente de goethita.

Conforme discutido, a DRX foi utilizada para a caracterização das fases presentes nas amostras. Assim, os difratogramas das amostras de Argissolos Amarelo Distrófico apresentam sobreposições de picos com pouca intensidade e picos de alta intensidade, o que acarreta uma grande dificuldade na identificação de possíveis minerais minoritários. As amostras apresentaram fases semelhantes nos perfis em estudo, apresentando picos bem definidos e característicos das fases magnéticas de magnetita ( $Fe_3O_4$ ), hematita ( $Fe_2O_3$ ), maghemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ) e goethita (FeO(OH)), além de fases não magnéticas como quartzo ( $SiO_2$ ), ilmenita ( $FeO_3Ti$ ), caulinita [ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ], moscovita [ $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH, F)_2$ ], bementita ( $H_8Mn_7O_{23}Si_6$ ) e spangolita [ $Cu_6Al(SO_4)(OH)_{12}Cl_3$  ( $H_2O$ )]. Apenas no horizonte Argissolo - B2 foram detectados pequenos picos de magnetita e maghemita. Em geral, estas fases eram esperadas, pois conforme os resultados da FRX as amostras em estudo são compostas basicamente por Fe, Si, Al, Ti e etc.

As figuras 19, 20, 21 e 22, a seguir apresentam a caracterização das fases (considerando os picos acima de 3%), a quantificação em massa e o melhor ajuste em termos dos índices (S e  $R_{wp}$ ) da qualidade, após a aplicação do refinamento. Nestas figuras, a linha preta representa a intensidade do espectro observado, a linha vermelha sobreposta a preta, representa as intensidades calculadas e a linha verde, a baixo dos espectros, representa a diferença entre o espectro calculado e observado.



Figura 19 – Difratograma de raios X e resultado do refinamento para a amostra Argissolo-Ap.

Fonte: Autor

Figura 20 – Difratograma de raios X e resultado do refinamento para a amostra Argissolo-B1.



Fonte: Autor



Figura 21 – Difratograma de raios X e resultado do refinamento para a amostra Argissolo-B2.

Fonte: Autor

Figura 22 – Difratograma de raios X e resultado do refinamento para a amostra Argissolo-B3.



Fonte: Autor

Desta maneira, os resultados do refinamento para os horizontes Argissolos demonstraram quantidades significantes das fases magnéticas de hematita 3,06 a 12,7% e goethita entre 3,64 a 16,21%. Todavia, as fases mais abundantes em todas as amostras foram de quartzo e caulinita, em que a fase com pico de maior intensidade e bem definido é de quartzo na posição 26,59° -  $2\theta$ . Isto é aceitável, uma vez que a FRX detectou uma grande concentração de Si por perfil. As amostras apresentaram também teor considerável de alumínio na forma de caulinita e spangolita. A relativa quantidade de goethita e hematita presentes nos horizontes em estudo indicam reflexos do alto intemperismo e a evolução destes solos.

A primeira vista, os difratogramas demostraram razoável concordância entre os espectros calculado e observado. Isto é facilmente verificado pelo espectro da diferença (linha verde), que apresentou-se de forma regular e com pouco ruído. Entretanto, os valores expressos por S e  $R_{wp}$  não condizem com os obtidos experimentalmente em trabalhos com o refinamento de minerais simples (ERDÓSIA, 2011; RODRIGUES, 2011), devido a estas porcentagens estarem acima do esperado. O critério S variou de 3,1% a 4,1%, enquanto que os de  $R_{wp}$  variou de 12,62% a 16,1%. Por outro lado, estes índices de ajustes comparam-se aos encontrados em outros trabalhos com o refinamento de múltiplos minerais como (PAIVA et al., 2013; HILL; TSAMBOURAKIS; MADESEN, 1993). Conforme Fancio (1999), a convergência no valor residual de  $R_{wp}$  é dificultada pelas características do perfil, em consequência o valor de S torna-se maior que 2, e o refinamento é adequado mesmo com este desvio. Durante a realização deste trabalho, o refinamento de algumas amostras de solos tornaram-se impossível, devido a dispersão desses critérios. Desta maneira deve ser realizado um estudo abrangente no sentido de descobrir as condições necessárias para o refinamento bem sucedido nestas amostras.

As referências por microfichas das fases detectadas (utilizadas nos refinamentos) nas amostras de Argissolo Amarelo Distróficos são descritas:

- Hematita COD ID. 1011240 The Structure of Hematite, Journal of the American Chemical Society. V.47, p.781-790, 1925. Autores: Pauling, L; Hendricks, S. B.
- Magnetita COD ID. 1011084 The scattering power of oxygen and iron for X-Rays Proceedings of the Physical Society, London. V.38, p.482-487, 1926. Autor: Claassen, A. A.
- Maghemita COD ID. 9006316 The infrared dielectric properties of maghemite, γ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, from reflectance measurement on pressed powders Sample: a) idealized Physics and Chemistry of Minerals. V.22, p.21-29, 1995. Autores: Pecharroman, C.; Gonzalez-Carreno T; Iglesias, J. E.
- Goethita COD ID. 1008767 Rietveld studies of the aluminium-iron substitution in synthetic goethite, Materials Science Forum. V.79, p.821-826, 1991. Autores: Hazemann, J. L; Berar, J. F; Manceau, A.

- Ilmenita COD ID. 1011033 The Crystal Structure of Ilmenite Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie (-144,1977). V.88, p.265-270, 1934. Autores: Barth, T. F. W.; Posnjak, E.
- Quartzo COD ID. 9009783 Die Kristallstruktur von Tiefquarz SiO<sub>2</sub> und Aluminiumorthoarsenat Al AsO<sub>4</sub> Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie (-144,1977). V.94, p.222-230, 1936. Autor: Machatschki, F.
- Caulinita COD ID. 1011045 The Crystal Structure of Kaolinite Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie (-144,1977), V.83, p.75-88, 1932. Autor: Gruner, W. J.
- Moscovita COD ID. 1000042 Localisation desremplacements isomorphiques dans la Muscovite Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences (1884 - 1965), V.256, p.4648-4649, 1963. Autor: Gatineau, L.
- Bementita COD ID. 9001584 Guggenheim, S. Structure and polytypism of bementite, a modulated layer silicate American Mineralogist. V.79, p.91-106, 1994. Autores: Heinrich, A. R.; Eggleton, R. A.;
- Spangolita COD ID. 9001547 The crystal structure of spangolite, a complex copper sulfate sheet mineral American Mineralogist, V.78, p.649-652, 1993. Autores: Hawthorne, F. C.; Kimata, M.; Eby, R. K.

As sobreposições apresentam-se como dificuldades das quais os autores Fabris et al. (2009), sugerem a aplicação de outras técnicas ou um possível tratamento químico para ajudar as interpretações dos espectros e a caracterização das fases. Com o objetivo de aumentar a eficiência da detecção das fases magnéticas, fizemos um novo estudo nas amostras utilizando a magnetometria com amostra vibrante (VSM).

A figura 23 a seguir apresenta as medidas da magnetização em função da temperatura obtidas por VSM das amostras de Argissolo Amarelo Distrófico, onde a partir dos valores das temperaturas críticas  $(T_c|T_N)$  dos minerais magnéticos disponíveis na tabela 3 da Seção 4.6.2 deste trabalho, detectou-se as transições das fases magnéticas presentes nestas amostras.





Fonte: Autor

Conforme a literatura estudada, as características destas curvas durante o aquecimento depende da natureza da amostra. A baixa magnetização no ínicio destas medidas indicam uma quantidade considerável de material diamagnético presente. Por outro lado, observamos um grande aumento da magnetização em cerca de 675 °C, acompanhado de um declive em torno de 770 °C, que segundo a literatura explica-se pela mudança de estado magnético da hematita. O horizonte Argissolo-B1 apresentou uma pequena transição magnética em 540 °C, de algum mineral desconhecido por nós, entretanto, neste estudo não conseguimos identificar a que fase magnética pertence. Esta amostra apresentou também uma transição magnética em 575 °C

No geral, próximo a 770 °C todas as amostras de Argissolos apresentaram decaimento da M(T), correspondente a transição magnética do ferro livre decomposto da hematita, que em altas temperaturas perde suas propriedades magnéticas. A hematita é o último óxido de ferro (antiferromagnético) a sofrer mudança de estado magnético, devido a estes minerais serem extremamente estáveis. Neste experimento não nos detemos em identificar as transições no resfriamento, pois conforme Morais (1999), durante o aquecimento algumas fases magnéticas desaparecem.

As curvas da magnetização (emu/g) em função da aplicação do campo magnético (Oe) para estas amostras são apresentadas na figura 24. Nesta figura, os principais parâmetros magnéticos das curvas de histerese como a magnetização remanente de saturação (Mrs), coercividade (Hc) e coercividade de remanescência (Hcr), são determinados.

Figura 24 – Curvas de histerese dos horizontes de Argissolo Amarelo Distrófico, com os principais parâmetros: Hc, Hcr, Ms e Mrs.



Fonte: Autor

Observamos que as amostras apresentaram diferença entre os laços de histerese, com características bem definidas revelando a presença de fases com natureza ferromagnética. Essas características comportamentais são as respostas dos estados dos domínios dos materiais ferromagnéticos, em que apenas os íons de ferro contribuem para a magnetização como descrito em (DUNLOP; OZDEMIR, 1997). A coercividade do horizonte Argissolo-B2 foi a maior com 299,37Oe, comparado com os horizontes Ap (103,01 Oe), B1 (106,32 Oe) e B3 (108,41 Oe). Segundo a literatura estudada, a diferença das coercividades de todas estas amostras podem resultar dos diferentes tipos de composição, e de minerais magnéticos presentes no solo. Ainda assim, a alta coercividade apresentada indicam a contribuição de efeitos antiferromagnéticos de fases como a hematita e/ou goethita. A presença destes minerais também foram detectados nos difratogramas das respectivas amostras. Outro fator relevante, é que estas amostras não alcançaram a magnetização de saturação, impossibilitando assim a determinação da região dos domínios de seus portadores magnéticos.

# 5.2 CARACTERIZAÇÃO DE FASES MAGNÉTICAS EM NITOSSOLOS VERMELHOS

As análises por FRX dos horizontes de Nitossolos Vermelhos demostraram alta concentração de **Fe** entre 36,22% e 54,29%, de Si entre 24,63% e 38,09% e de Al entre 11,01% e 19,88%, baixo teor de Ti (< 8%) e Mn (< 3%). A tabela 5 apresenta as concentrações dos elementos obtidos por FRX dos horizontes de Nitossolos.

Flamantas	Nitossolo Vermelho				
	Ap B1		B2	B3	
Fe	37,69%	37,53%	36,22%	54,59%	
Si	38,90%	36,4%	36,77%	24,63%	
Al	13,85%	17,82%	19,88%	11,01%	
Ti	5,60%	5,72%	4,82%	7,45%	
Mn	1,34%	0,66%	0,45%	0,59%	
Κ	1,18%	0,87%	0,92%	0,47%	
S	0,21%	0,22%	0,24%	0,17%	
V	0,33%	0,31%	0,28%	0,49%	
Zr	0,06%	0,08%	0,10%	-	
Cr	0,22%	0,19%	0,09%	0,30%	
Zn	0,10%	0,08%	0,07%	0,03%	
Cu	0,05%	0,06%	0,06%	0,04%	
Ir	0,01%	0,08%	0,10%	-	
Sr	0,01%	0,19%	0,09%	0,30%	

Tabela 5 – Análises químicas semi-quantitativas obtidas a partir da FRX nas amostras de Nitossolo Vermelho.

Fonte: Autor

Como podemos observar na tabela 5, além do alta quantidade de Si e Fe, as amostras apresentaram menores concentrações de outros elementos como potássio, enxofre, zinco, cobre e etc.

A cor avermelhada predominante nestes perfis revelam bom processo de drenagem e o alto teor de hematita, goethita (aglomerada a pigmentação da hematita) e ainda de maghemita presentes em solos derivados de rochas rica em magnetita, de acordo com (RAUEN, 1980). Como discutido, a magnetita é um mineral primário oriundo em vários tipos de rochas.

Os difratogramas das amostras de Nitossolo Vermelho apresentaram picos bem intensos das fases magnéticas de magnetita, maghemita, hematita e goethita. A DRX detectou também fases não magnéticas de quartzo, caulinita, hausmannita ( $Mn_3O_4$ ), o que torna-se relevante por se tratar de compostos contendo grandes concentrações de Fe, Si, Al e Ti. Os perfis destas amostras

apresentaram outras fases com composto de ferro como a ilmenita, espinela ( $Fe_3O_4Zn_{0,35}$ ), nontronita [ $Na_{0,3}Fe^{+2}(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2(H_2O)$ ].

A ferrita de zinco (espinela) pertence a classe dos materiais que tem estrutura de espinélio  $(MeF_3O_4)$ , onde **Me** é um metal de transição, geralmente  $(Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+})$  e  $Zn^{2+}$ ). O seu estado magnético é antiferromagnético com  $T_N = 10K$ , e em temperatura ambiente é paramagnética (AMMAR et al., 2006).

A Nontronita é um mineral de argila esmectita rico em ferro, pertencente ao sub-grupo dioctaédrica de série montmorillonita - beidellita - nontronita. Estes minerais são comumente incorporados a pequenas quantidades de óxidos de ferro, óxi-hidróxidos, em particular a goethita. É relatado como um constituinte de rochas sedimentares originando-se: no produto de intemperismo de basaltos, kimberlitos, e outras rochas ígneas ultramáficas; em solos de cinzas vulcânicas mal drenados; em alguns depósitos minerais alteração hidrotermal, e contato metamorfoseado de calcários (KOSTER et al., 1999). O alto teor do ferro e as condições de bissialitização nos horizontes subsuperficiais são fatores que podem ter contribuído para a presença desta fase.

A detecção dos picos e o resultado do refinamento com os melhores ajustes para os horizontes de Nitossolo Vermelho estão ilustrados nas figuras 25, 26, 27 e 28.



Figura 25 – Difratograma de raios X e resultado do refinamento para a amostra Nitossolo-Ap.

Fonte: Autor



Figura 26 – Difratograma de raios X e resultado do refinamento para a amostra Nitossolo-B1.

Figura 27 – Difratograma de raios X e resultado do refinamento para a amostra Nitossolo-B2.



Fonte: Autor



Figura 28 – Difratograma de raios X e resultado do refinamento para a amostra Nitossolo-B3.

Fonte: Autor

Os picos com maior intensidade foram de quartzo na posição 26,5095 ° - 2 $\theta$ , e de magnetita em 35,4307 ° - 2 $\theta$ , consequentemente apresentaram-se como fases majoritárias para algumas amostras. A fase magnética de maior teor foi de magnetita com 45,05% no perfil Nitossolo-B2. As amostras apresentaram também quantidades significantes de fases magnéticas de hematita (10,72% a 12,55%), goethita (0,23% a 6,06%) e maghemita (0,71% a 2,1%). A grande quantidade de magnetita nos horizontes subsuperficiais (B2 e B3) indicam o pouco intemperismo nestes horizontes. De modo comparativo, a mineralogia referente as fases magnéticas e não magnéticas dos compostos em estudo se estabeleceram de forma semelhantes. Os índices de qualidade dos ajustes (S e  $R_{wp}$ ) permaneceram na margem satisfatória, indicando ajustes adequados.

As referências das microfichas utilizadas para o refinamento das amostras de Nitossolo Vermelho são descritas por:

- Hematita COD ID. 1011240 The Structure of Hematite, Journal of the American Chemical Society. V.47, p.781-790, 1925. Autores: Pauling, L; Hendricks, S. B.
- Magnetita COD ID. 1011084 The scattering power of oxygen and iron for X-Rays Proceedings of the Physical Society, London. V.38, p.482-487, 1926. Autor: Claassen, A. A.
- Maghemita COD ID. 9006316 The infrared dielectric properties of maghemite,  $\gamma Fe_2O_3$ , from reflectance measurement on pressed powders Sample: a) idealized Physics

and Chemistry of Minerals. V.22, p.21-29, 1995. Autores: Pecharroman, C.; Gonzalez-Carreno T; Iglesias, J. E.

- Goethita COD ID. 1008767 Rietveld studies of the aluminium-iron substitution in synthetic goethite, Materials Science Forum. V.79, p.821-826, 1991. Autores: Hazemann, J. L; Berar, J. F; Manceau, A.
- Ilmenita COD ID. 1011033 The Crystal Structure of Ilmenite Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie (-144,1977). V.88, p.265-270, 1934. Autores: Barth, T. F. W.; Posnjak, E.
- Quartzo COD ID. 9009783 Die Kristallstruktur von Tiefquarz SiO<sub>2</sub> und Aluminiumorthoarsenat Al AsO<sub>4</sub> Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie (-144,1977). V.94, p.222-230, 1936. Autor: Machatschki, F.
- Caulinita COD ID. 1011045 The Crystal Structure of Kaolinite Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie (-144,1977), V.83, p.75-88, 1932. Autor: Gruner, W. J.
- Espinela (Zn,Fe) COD ID. 1001233 An improved X-ray structural analysis for determining cation distribution in Zn Fe2 O4 and Zn Fe2 O4 Fe3 O4 solid solutions. Shigen to Sozai. V.111, p801-p806, 1995. Autores: Shinoda, K.; Sugiyama, K.; Reynales, C.; Waseda, Y.; Jacob, K.T.
- Nontronita COD ID. 9006564 Polarized EXAFS, distance-valence least-squares modelling (DVLS), and quantitative texture analysis approaches to the structural refinement of Garfield nontronite Physics and Chemistry of Minerals. V. 25, p.347-365, 1998. Autores: Manceau, A.; Chateigner, D.; Gates, W. P.
- Hausmannite COD ID. 1514115 Crystal structure refinement and reflectance measurements of hausmannite, Mn3 O4 Mineralogy and Petrology. V.37, p.15-23, 1987. Autor: Jarosch, D.

As medidas da magnetização versus a variação da temperatura para as amostras de Nitossolo Vermelho são ilustradas na figura 29.



Figura 29 – Medidas da magnetização normalizada obtidas por VSM para as amostras de Nitossolo Vermelho.

Fonte: Autor

Nestas curvas observamos as mudanças de estado magnético da goethita em aproximadamente 120 °C. Em seguida, observa-se a transição magnética da pirrotita através do decaimento da magnetização em 320 °C. Em 575 °C, a transição magnética da magnetita acompanhada pela transição da hematita em 675 °C. E por fim, a transição magnética do ferro livre em 770 °C. A transição da pirrotita apresenta uma diminuição muito pequena quando comparada com a mudança de estado da magnetita, isto pode ter ocorrido devido a pouca quantidade de pirrotita nestas amostras. A DRX não detectou a presença da pirrotita. Entretanto, as análises semiquantitativas por FRX revelam uma pequena quantidade de enxofre, o que confirma a presença deste mineral nos horizontes de Nitossolos.

As medidas da magnetização em função da aplicação do campo para as amostras de Nitossolo Vermelho estão ilustradas na figura 30.





Fonte: Autor

De acordo com a literatura, a alta coercividade dessas amostras, 292,32 a 325,56 Oe, explica-se pelo comportamento antiferromagnético da hematita e goethita. Entretanto, o horizonte de Nitossolo-Ap apresentou uma magnetização de saturação muita alta comparada com a magnetização de saturação dos demais horizontes. Segundo Cornell e Schwertmann (2003), isto sugere grãos de maghemita concentrados na parte superior do solo, provavelmente oriundos em processos intempéricos da magnetita. Os difratogramas destas amostras concordam com a presença dessas fases. As proporções obtidas com a relação Mrs/Ms e Hcr/Hc definem características de grãos com pseudo-domínios simples (PSD) para estas amostras. O diagrama de Day na figura 31 indica o comportamento dos domínios dos grãos para as amostras de Nitossolo Vermelho e Cambissolo Háplico.

Figura 31 – Diagrama (Hcr/Hc versus Mrs/MS) de Day para todas as amostras em estudo, classificando os grãos conforme o comportamento de pseudo-domínios simples (PSD) ou multi-domínios (MD).



Fonte: Autor

# 5.3 CARACTERIZAÇÃO DE FASES MAGNÉTICAS EM CAMBISSOLOS HÁPLICOS

Os horizontes das amostras de Cambissolo Háplico apresentaram alta concentração de **Fe** (53,89% a 67,07%). A FRX detectou proporções de Si (27,2% e 32,69%), além de quantidades significantes de Ca (< 5%) e Ti (< 4%). De acordo com a literatura, o alto teor do ferro nestas amostras aumenta significativamente conforme a presença de fases magnéticas. A tabela 6 sumariza as concentrações dos elementos químicos detectados por horizontes de Cambissolo Háplico.

Flomentes	Cambissolo Háplico					
	Ap B1		B2	B3		
Fe	60,74%	60,89%	53,89%	67,07%		
Si	29,26%	28,04%	32,69%	27,2%		
Ca	4,32%	3,99%	3,21%	0,68%		
Ti	3,01%	3,96%	3,58%	3,20 %		
Κ	1,11%	0,99%	0,61%	0,40 %		
Mg	0,80%	0,8%	0,4%	0,19%		
Mn	0,71%	0,48%	0,28%	0,36%		
V	0,33%	0,36	0,32%	0,42%		
Cr	0,23%	0,29%	0,36%	0,23%		
Sr	0,10%	0,08%	0,05%	0,027%		
Zn	0,06%	0,07%	0,11%	0,06%		
Cu	0,06%	0,05%	0,07%	0,06%		
Zr	0,01%	0,02%	0,02%	-		
Ga	0,006%	0,006%	0,009%	0,009%		

Tabela 6 – Resultados semi-quantitativos obtidos a partir da FRX dos horizontes de Cambissolo Háplico.

Fonte: Autor

A FRX não detectou concentração do alumínio nos horizontes destas amostras, entretanto, semelhante aos demais solos, apresentou baixas concentrações de Mn, V, Cr, Sr, Zn e etc. O alto teor de ferro por perfil, pode indicar o diagnóstico da presença de estruturas do tipo da magnetita de origem antrópica e/ou natural de acordo com o que se infere em Gomes et al. (2010).

A coloração destes solos é análoga a apresentada pelos Argissolos Amarelos Distrófico. Com uma tonalidade amarelada, provavelmente indicando o acúmulo de hematita nestes perfis. Entretanto, os solos de tipo Argissolo Amarelo, Nitossolo Vermelho e Cambissolo Háplico, apresentaram cor mais escuras nos horizonte superficiais do que nos subsuperficiais. Como já discutido, isto é provocado pelo alto teor de matéria orgânica e pelos processos de intemperismo.

A DRX detectou fases magnéticas de magnetita e hematita, além de picos consideráveis de fases não magnéticas de quartzo, caulinita e moscovita. Destas constituições fases como sodalita  $(Al_6Na_8O_{24}Si_6)$ , albita  $(AlNaO_8Si_3)$  e outras fases que aglomeram ferro em sua composição como a ilmenita, ankerita  $(C_2CaFe_{0,6}Mg_{0,4}O_6)$  e magnesiohornblende [ $(Ca_2H_2Mg_5O_{24})Si_8$ ], foram mineralogicamente detectadas. A fase magnesiohornblende foi identificada apenas nas amostras dos horizontes Cambissolo Ap, B1 e B2, enquanto que a goethita não foi detectada em nenhum perfil.

A presença da hematita em todos os perfis destas amostras sugere a seguinte transformação: magnetita (rocha fresca)  $\longrightarrow$  hematita (solo), devido a óxidação direta e a sensibilidade ao clima (durante a pedogênese em ambientes tropicais) (SANTANA et al., 2001).
A ankerita é um mineral raro, com 20,9% de FeO, ocorre em rochas sedimentares, como produto de processos diagenético e alteração hidrotermal, em sedimentos ricos de ferro, em rochas metamórficas/metassomatizadas por  $CO_3$ , Mg e Fe. Entretanto, estes minerais podem estar associado a calcita jovem, ou mesmo, a presença de siderita ( $FeCO_3$ ) (CHANG; HOWIE; ZUSSMAN, 1998).

O clinocloro é um silicato que ocorre em rochas metamórficas. Assim como a ankerita, surge da alteração hidrotermal de minerais de silicatos de ferro, magnésio e ferro, formados de anfíboles, piroxenos e biotita a partir de rochas ígneas (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1963).

O magnesiohornblende é um mineral rico em magnésio, formando a série do grupo dos ferrohorblendes, ocorre em anfibolitos, xistos e gabro alcalino pegmatito, e a partir de tubos soldados, granodiorite, granito e tonalita (HAWTHORNE et al., 2012). Sugere-se que a presença deste mineral nos horizontes mais superficiais deve-se as grandes proporções da magnetita presente nestas amostras, em que é diretamente associada.

Os picos das fases magnéticas detectadas por DRX e o resultado do refinamento para estas amostras estão ilustrados nas figuras 32, 33, 34 e 35.



Figura 32 – Difratograma de raios X e resultado do refinamento para a amostra Cambissolo-Ap.

Fonte: Autor



Figura 33 – Difratograma de raios X e resultado do refinamento para a amostra Cambissolo-B1.

Figura 34 – Difratograma de raios X e resultado do refinamento para a amostra Cambissolo-B2.



Fonte: Autor



Figura 35 – Difratograma de raios X e resultado do refinamento para a amostra Cambissolo-B3.

Fonte: Autor

Os difratogramas para as amostras de Cambissolos apresentam um pico de alta intensidade refente a magnetita em torno de  $35,4054^{\circ} - (2\theta)$ . Além deste, a amostra de Cambissolo-B3 apresentou um pico de alta intensidade em  $31,12^{\circ} - (2\theta)$  da hematita. Desta forma, os resultados obtidos com os refinamentos indicam grandes proporções das fases magnéticas de magnetita (36,49% a 53,79%) e hematita (4,89% a 25,33%), que unidas formam de 40% a 60% da composição total. As amostras de Cambissolo Háplico apresentaram uma quantidade relativa do mineral primário (magnetita) quando comparada com os perfis dos solos do tipo Argissolos Amarelo Distrófico e Nitossolo Vermelho. Isto indica o baixo grau de intemperismo nestes solos. Outro fator relevante, é a grande quantidade de outras fases com diferentes cristalinidades, ocasionando consideráveis superposições nos padrões difratométricos, o que aumenta as possibilidades de ambiguidade nas análises. Por outro lado, os índices da qualidade dos refinamentos e a diferença dos espectros permaneceram na margem satisfatória.

As referências das microfichas utilizadas nos refinamentos das amostras de Cambissolo Háplico são descritas por:

- Hematita COD ID. 1011240 The Structure of Hematite, Journal of the American Chemical Society. V.47, p.781-790, 1925. Autores: Pauling, L; Hendricks, S. B.
- Magnetita COD ID. 1011084 The scattering power of oxygen and iron for X-Rays Proceedings of the Physical Society, London. V.38, p.482-487, 1926. Autor: Claassen, A.

A.

- Ilmenita COD ID. 1011033 The Crystal Structure of Ilmenite Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie (-144,1977). V.88, p.265-270, 1934. Autores: Barth, T. F. W.; Posnjak, E.
- Quartzo COD ID. 9009783 Die Kristallstruktur von Tiefquarz SiO<sub>2</sub> und Aluminiumorthoarsenat Al AsO<sub>4</sub> Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie (-144,1977). V.94, p.222-230, 1936. Autor: Machatschki, F.
- Caulinita COD ID. 1011045 The Crystal Structure of Kaolinite Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie (-144,1977), V.83, p.75-88, 1932. Autor: Gruner, W. J.
- Moscovita COD ID. 1000042 Localisation desremplacements isomorphiques dans la Muscovite Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences (1884 - 1965), V.256, p.4648-4649, 1963. Autor: Gatineau, L.
- Albita COD ID. 2107372 The albite structures Acta Crystallographica B (24,1968-38,1982), V.25, p.1503-1518, 1969. Autores: Ribbe, P.H.; Megaw, H.D.; Ferguson, R.B.; Taylor, W.H.; Traill, R.J.
- Clinoclore COD ID. 1011015 The Crystal Structure of the Chlorite Minerals. Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie (-144,1977). V.88, p.420-432, 1934. Autor: McMurchy, G. C.
- Ankerita COD ID. 1200014 Refinement and Comparison of the Crystal Structures of a Dolomite and an Fe-rich Ankerite Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen (-1978), V.24, p.279-286, 1977. Autores: Beran, A; Zemann, J.
- Sodalita COD ID. 1000028 The Crystal Structures of Sodalite-Group Minerals Acta Crystallographica, Section B. V.40, p.6-13, 1984. Autores: Hassan, I.; Grundy, H. D.
- Magnesiohornblende COD ID. 9005256 Temperature-dependent Al order-disorder in the tetrahedral double chain of C2/m amphiboles Sample: S(3) European Journal of Mineralogy. V.7, p.1049-1063, 1995. Autores: Oberti, R.; Ungaretti, L.; Cannillo, E.; Hawthorne, F. C.; Memmi, I.

As curvas termomagnéticas obtidas com a VSM da magnetização em função da temperatura durante o aquecimento para estas amostras estão ilustradas na figura 36.



Figura 36 – Medidas da magnetização normalizada obtidas por VSM para as amostras de Cambissolo Háplico.

Fonte: Autor

A alta magnetização destas amostras sugerem a presença de fases ferrimagnéticas. Na curva do horizonte Cambissolo - Ap, observa-se uma falha experimental do equipamento ocorrida entre os 210 °C e 510 °C. Diferentemente das amostras de Nitossolo Vermelho, os resultados obtidos por VSM dos perfis de Cambissolo Háplico não apresentaram a transição de estado da goethita e nem da pirrotita, provavelmente pela natureza deste material. Entretanto, observa-se um comportamento de decaimento da magnetização (M) próximo a 575 °C e o início de uma concavidade para baixo em 675 °C, certamente referentes as transições magnéticas correspondentes da magnetita e hematita. A amostra de Cambissolo - Ap apresentou uma transição magnética em torno de 205 °C, entretanto, em nossos estudos não conseguimos detectar qual a sua composição. Este horizonte apresentou também uma lenta transição magnética em 710 °C, sugerimos que seja a transição magnética da hematita, e que o deslocamento e a temperatura de transição deste mineral pode ter sido afetado devido a pouca quantidade de hematita na amostra e á presença de impurezas.

A figura 37 ilustra as medidas da magnetização em função do campo aplicado para todas os horizontes de Cambissolo Háplico.





Fonte: Autor

Os laços de histerese observado nestas amostras apresentam baixa coercividades 40,39 a 98,21 Oe, podendo estarem relacionadas a minerais ferrimagéticos de magnetita/maghemita. A magnetização de saturação permaneceu entre 6,929 e 22,95 emu/g, valores considerados altos, o que confirma a presença destes minerais. Conforme Araújo (2012), o valor inferior da magnetização de saturação do perfil B2 (6,929 emu/g) em comparação com os valores dos demais perfis, sugere graus de minerais ferrimagnéticos mau cristalizados, com defeitos isomórficos ocasionados por impurezas diamagnéticas. A razão entre os parâmetros Hcr/Hc e Mrs/Ms, caracterizam grãos com multi-domínios (MD) nos horizontes (Ap e B1), e grãos com pseudo-domínios simples (PSD) nos de B2 e B3.

# 5.4 CARACTERIZAÇÃO DE FASES MAGNÉTICAS EM VERTISSOLO EBÂNICO

As analises por FRX na amostra superficial do Vertissolo Ebânico indicou um alto teor de Fe (50,66%), Si (28,73%) e de Al(15,83%), e também quantidades significantes com baixa

concentração por meio dos elementos de Ca (< 2%) e Ti (< 2%). Na tabela 7 é descrito os principais teores por elemento obtidos com a técnica FRX para esta amostra.

Elementos	Vertissolo Ebânico	
Fe	40,66%	
Si	38,73%	
Ca	1,76%	
Ti	1,94%	
Κ	0,19%	
Al	15,83%	
V	0,27%	
Cr	0,03%	
Sr	0,05%	
Zn	0,04%	
Cu	0,08%	
Zr	0,07%	

Tabela 7 – Resultados semi-quantitativos obtidos a partir da FRX para a amostra do horizonte superficial de Vertissolo Ebânico.

Fonte: Autor

A FRX detectou também pequenas quantidades de elementos metálicos como V, Cr, Sr, Zn, Cu e Zr. Estes elementos são semelhantes aos detectados nas amostras de Argissolo Amarelo Distrófico, Cambissolo Háplico e Nitosso Vermelho.

A cor predominante nesta amostra é acinzentado escuro, com algumas partículas mais acinzentadas que outras, o que pode ser atribuído ao teor de argilos minerais rico em ferro, a matéria orgânica e aos más processos de drenagem. Para MELO et al. (2001), a dinâmica da água na superfície promove a concentração de ácidos húmicos favorecendo a concentração de goethita e hematita.

Os difratogramas obtidos pela DRX revelaram picos referentes as seguintes fases magnéticas: hematita e goethita, além de fases não magnéticas de quartzo, albita, montmorillonita, ilmenita e caulinita. Isto é de comum acordo com a FRX, uma vez que os elementos de alta concentração identificados por essa técnica são de **Fe**, **Si**, **Al**, **Ca**, **Ti**, **K** e etc. A presença destes minerais, de óxi-hidróxidos de ferro (hematita e goethita), é oriunda de transformações de minerais ferromagnesianos e magnetita/ maghemita na superfície destes solos, em razão das condições de hidroformismo sazonal (MARQUES et al., 2014).

A figura 38 a seguir apresenta o difratograma obtido com a DRX e o resultado do refinamento para esta amostra.



Figura 38 – Difratograma de raios X e resultado do refinamento para a amostra superficial de Vertissolo Ebânico.

Fonte: Autor

Observamos que o pico de maior intensidade e bem cristalizado é de quartzo na posição  $26,5397^{\circ} - 2\theta$  e albita em  $27,8454^{\circ} - 2\theta$ . O resultado do refinamento indica que as fases magnéticas apresentam concentrações significantes em goethita (11,69%) e hematita (8,9%). Entretanto, as fases majoritárias foram de quartzo (44,43%) e albita (14,13%). Os valores dos índices das qualidade S e  $R_{wp}$ , indicaram um bom ajuste para esta amostra. É importante salientar, que os ajustes realizados com o método de Rietveld possibilitou também, a determinação das estruturas cristalinas das fases identificadas, tal como a densidade, os parâmetros de cela, os parâmetros microestruturais (tamanho da partícula, anisotropia e distribuições) e a determinação da orientação preferencial (estrutura). Entretanto, as análises desses parâmetros fogem do escopo deste trabalho. O método de Rietveld assumiu o papel de poderosa ferramenta em análises mineralógicas magnéticas, os resultados obtidos até o momento indicam a necessidade de um melhor tratamento das amostras, pois durante o refinamento algumas amostras se estabeleceram de forma insatisfatória.

As referências das microfichas utilizadas para o refinamento da amostra de Vertissolo Ebânico são descritas como:

- Hematita COD ID. 1011240 The Structure of Hematite, Journal of the American Chemical Society. V.47, p.781-790, 1925. Autores: Pauling, L; Hendricks, S. B.
- Goethita COD ID. 1008767 Rietveld studies of the aluminium-iron substitution in synthetic goethite, Materials Science Forum. V.79, p.821-826, 1991. Autores: Hazemann,

J. L; Berar, J. F; Manceau, A.

- Ilmenita COD ID. 1011033 The Crystal Structure of Ilmenite Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie (-144,1977). V.88, p.265-270, 1934. Autores: Barth, T. F. W.; Posnjak, E.
- Quartzo COD ID. 9009783 Die Kristallstruktur von Tiefquarz SiO<sub>2</sub> und Aluminiumorthoarsenat Al AsO<sub>4</sub> Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie (-144,1977). V.94, p.222-230, 1936. Autor: Machatschki, F.
- Spangolita COD ID. 9001547 The crystal structure of spangolite, a complex copper sulfate sheet mineral American Mineralogist, V.78, p.649-652, 1993. Autores: Hawthorne, F. C.; Kimata, M.; Eby, R. K.
- Albita COD ID. 2107372 The albite structures Acta Crystallographica B (24,1968-38,1982), V.25, p.1503-1518, 1969. Autores: Ribbe, P.H.; Megaw, H.D.; Ferguson, R.B.; Taylor, W.H.; Traill, R.J.
- Montmorilonita COD ID. 9016422 Orientation relationships of carlsbergite in schreibersite and kamacite in the north Chile iron meteorite Mineralogical Magazine, V.70, p.373-382, 2006. Autores: Nolze, G.; Wagner, G.; Neumann, R.S.; Skála, R.; Geist, V.

A curva da magnetização em função da temperatura de aquecimento, obtidas por VSM, para o horizonte superficial de Vertissolo é apresentada na figura 39.





Fonte: Autor

Nesta curva observamos uma transição em 680 °C, referente a transição magnética da hematita, e posteriormente a transição do ferro livre próximo aos 770 °C. A baixa magnetização no início da medida indica a presença de material diagmagnético nesta amostra, o que concorda plenamente com a FRX e DRX, uma vez que estas apresentaram quantidades consideráveis de Si na forma de quartzo e albita.

A figura 40 abaixo apresenta a medida da magnetização em função do campo aplicado para esta amostra.

Figura 40 – Curva de histerese da amostra de Vertissolo Hebânico, com os principais parâmetros: Hc, Hcr, Ms e Mrs.



Fonte: Autor

O laço de histerese apresentado por esta amostra não alcança a magnetização de saturação, entretanto, indica a presença de minerais magnéticos com alta coercividade (353,7 Oe), característica de fases antiferromagnéticas de hematita e goethita, o que era esperado, pois como observado anteriormente, o difratograma de Vertissolo relatou picos consideráveis destas fases.

### 5.5 COMPARAÇÃO ENTRE DRX E ANÁLISES POR VSM

Nesta seção compararemos os resultados apresentados pela DRX e VSM, para inferir as peculiaridades existentes entre estas técnicas na caracterização das fases magnéticas. A tabela 8 sintetiza os resultados encontrados, onde podemos observar que ambas foram capazes de detectar a presença da hematita em todos os tipos de solo, devido a sua posição dominante. Outra fator relevante foi que a DRX apresentou-se como uma excelente ferramenta em análises magnéticas com a presença da goethita, o que a VSM não conseguiu detectar em alguns perfis. Entretanto, a

VSM foi capaz de indicar a existência de pirrotita, mesmo em pequenas quantidades, o que a DRX não foi capaz.

Tabela 8 – Fases ferromagnéticas detectadas por DRX em comparação com as fases ferromagnéticas detectadas por VSM.

Amostras	Fases Magnéticas (DRX)	Fases Magnéticas (VSM)
Argissolo - Ap	Hematita	X
	Goethita	-
Argissolo - B1	Magnetita	X
	Hematita	Х
	Maghemita	-
	Goethita	-
Argissolo - B2	Hematita	X
	Goethita	-
Argissolo - B3	Hematita	X
	Goethita	-
Nitossolo - (Ap, B1, B2, B3)	Magnetita	X
	-	Pirrotita
	Goethita	Х
	Hematita	Х
Cambissolo - (Ap, B1, B2, B3)	Magnetita	X
	Hematita	Х
Vertissolo	Hematita	X
	Goethita	-

Fonte: Autor

#### 6 CONCLUSÕES

Este trabalho permitiu concluir que:

i) Os solos altamente magnéticos são classificados por Cambissolo Háplico, solos ricos em óxidos de ferro e alguns aglomerados de ferro.

ii) Os solos análisados possuem composições de fases magnéticas relacionadas ao seu material de origem e ao clima da região, constatou-se a predominância de fases ferrimagnéticas (magnetita e maghemita), fases antiferromagnéticas (hematita e goethita) e fases de fraco magnetismo como a ilmenita.

 iii) A quantificação mineralógica das fases pelo método de Rietveld é satisfatória. Entretanto, os índices da qualidade do ajuste variam conforme a amostra analisada, indicando o bom ajuste apenas para algumas amostras.

iv) As amostras analisadas apresentam quantidades significantes das fases magnéticas, e de concentrações consideráveis de fases não magnéticas, contaminando as amostras, como a moscovita, quartzo, caulinita, albita, sodalita, spangolita, chabazita e etc. Além destas, fases com composição de ferro como a espinela(Zn,Fe), magnesioferrita, ankerita, nontronita e etc.

v) Os resultados das transições magnéticas de fases obtidas nas análises por VSM, fortaleceram a confiabilidade dos resultados estabelecidos pela DRX, uma vez que ambas estão em pleno acordo na detecção das fases de hematita e magnetita.

vi) A fase magnética de goethita foi identificada pela VSM somente nos perfis de Nitossolo Vermelho. Entretanto, esta técnica apresenta eficiência em analises com detecção de fases de magnetita, hematita e pirrotita, mesmo em pequenas quantidades.

vii) Os portadores magnéticos de hematita/goethita com grãos PSD, acumulam-se nos horizontes de Nitossolo Vermelho.

viii) Nas amostras de cambissolo háplico, os portadores de magnetita/maghemita, com grãos MD, concentram-se nos horizontes (Ap e B1) e os com grãos do tipo PSD, nos demais perfis. Provavelmente, devido a consequência histórica de formação destes solos e de diferentes processos de intemperismo.

#### 6.1 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Os trabalhos futuros deverão atingir os seguintes pontos principais:

- Submeter as amostras a equipamentos de separação magnética com sistema de vibração e alta intensidade de campo magnético aplicado, visando melhorar a qualidade das mesmas. Aplicar o método de Rietveld e comparar os resultados encontrados com os obtidos neste trabalho.
- Caracterizar as amostras utilizando a espectroscopia Mossbauer, uma vez que esta possibilita a identificação de espécies química das amostras, e com isto o grau de impureza.
- Caracterizar as fases magnéticas de outros solos da região, levando em consideração a determinação dos parâmetros estruturais obtidos por meio do método de Rietveld (parâmetros da cela, tamanho da partícula, densidade e etc.) com o auxilio da DRX, e comparar os resultados obtidos com as técnicas FRX e VSM.
- Estudar a mineralogia magnética dos solos da região com mais foco na compreensão da interação entre a associação mineralógica magnética e a umidade.

## REFERÊNCIAS

ALVES, M. E.; MASCARENHAS, Y. P.; VAZ, C. M. P. Aspectos Teóricos e Perspectivas da Aplicação do Método de Rietveld à Quantificação Mineralógica de Solos. *Embrapa, ISSN* 1678-0434, 2005. Citado na página 38.

AMMAR, S. et al. J. Phys. Cond. Matter, v. 18, p. 9055–9069, 2006. Citado na página 65.

ANGELO, S. M. A. **Titânio. Balanço Mineral Brasileiro**. Brasília, p. 286–298, 1984. Citado na página 28.

ARAÚJO, A. C. *Mineralogia e Magnetometria de Solos Roraimenses*. Dissertação (Física), 2012. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 78.

BRASIL. **Anuário Mineral brasileiro**. Desenvolvimento de Estudos para Elaboração do Plano Duodecenal (2010 - 2030) de Geologia, Mineração e Transformação Mineral, MME, versão 4, 2006. Citado na página 46.

BRINATTI, A. M. et al. Caracterização mineralógica de um solo altamente intemperizado pelo Método de Rietveld. *Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.)*, v. 67, n. 4, p. 454–464, 2010. Citado na página 38.

BUTLER, R. F. **Paleomagnetism: Magnetic Domains to Geologic Terranes**. *Departament of Chemistry and Physics University of Portland, Oregon*, p. 16–20, 1998. Citado na página 21.

CAMILO, R. L. Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de Ferrita de Cobalto Recobertas por 3-aminopropiltrietoxissilano para uso como Material Híbrido em Nanotecnologia. Tese (Doutorado) — São Paulo, 2006. Citado 5 vezes nas páginas 22, 23, 24, 25 e 26.

CHANG, L. L. Y.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. Rock Forming Minerals, Non-Silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates and Halides. *The Geological Society London*, v. 5B, 1998. Citado na página 73.

CLAPERA, R. S. Energy Dispensive X-ray Fluorescence: Measuring Elements in Solid and Liquid Materices. *Final Degree Project - Outgoing Erasmus Students*, 2006. Citado na página 44.

COEY, J. *Magnetic properties of iron oxides and clay minerals*. 397–466 p. Tese (Doutorado) — J.W. Stucki, B.A. Goodman, U. Schwertmann (Eds.), 1988. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 28.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. 2003. Citado 3 vezes nas páginas 27, 33 e 70.

COSTA, A. C. S. et al. *Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in Southern Brazil*. Tese (Doutorado) — Clays and Clays Minerals, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 34.

CPRM. Programa Levantamentos Geólogicos básicos do brasil. Roraima Central. Folha NA. 20-X/N.21-V. Escala 1:500000, 1999. Citado na página 45.

CRUZ, L. P.; URRUTIA, J. A facile Approach to Enhance the high Temperature Stability of Magnetite Nanoparticles with Improved Magnetic Property. *Stud. Geophys. Geod.*, p. 595–606, 2010. Citado na página 18.

DAY, R.; FULLER, M.; SCHMIDT, V. A. Hysteresis properties of titanomagnetites; Grain-size and compositional dependence. *Physics of the Earth planetary Interior*, n. 13, p. 260–267, 1977. Citado na página 54.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **Rock-forming minerals**. *Sheet Silicates*, v. 3, p. 131–163, 1963. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 73.

DUNLOP, D. j.; OZDEMIR, O. Rock Magnetism, Fundamentals and Frontiers. Cambridge University Press, 1997. Citado 8 vezes nas páginas 17, 28, 29, 30, 31, 32, 33 e 63.

EMBRAPA. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. *3* ° *Edi. rev. Amp.*, Brasília, DF, 2013. Citado na página 45.

ERDÓSIA, F. A. B. *Difração de Raios X em Minerais de Bauxita e Análise através de Refinamento pelo Método de Rietveld*. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Federal do Para, 2011. Citado na página 60.

FABRIS, J. D. et al. Métodos Físicos de Análises em Mineralogia do Solo. *Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, v. 1, p. 611–694, 2009. Citado na página 61.

FANCIO, E. Aplicação do Método de Rietveld para Análise Quantitativa de Fases dos Polimorfos da Zircônia por Difração de Raios X. *Instituto de Pesquisas Energérticas e Nucleares*, São Paulo, 1999. Citado na página 60.

FASSBINDER, H. S. J. Magnetic properties of biogenic soil greigite (Fe3S4). *Geophys. Res. Lett.*, v. 21, p. 2349–2352, 1994. Citado na página 33.

FERNANDES, R. B. A. et al. Quantificação de Óxidos de Ferro de Latossolos Brasileiros Por Espectroscopia de Refletância Difusa. . *R. Bras. Ci. Solo*, p. 28: 2433–257, 2004. Citado na página 34.

FILHO, M. J. et al. **Ilmenite and Magnetite of a Tholeiitic Basalt**. *Clays Clay Minerals*, p. 43:641–642, 1995. Citado na página 57.

FONER, S. Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer. *The Review of Scientific Instruments*, Rio de Janeiro, v. 22, n. 7, 1959. Citado na página 42.

GOMES, E. M. C. et al. **Parâmetros magnéticos versus teores de elementos seleccionados em folhas de Nerium oleander e solos da cidade de Viseu, Portugal Central**. *Revista Electrónica de Ciências da Terra Geosciences On-line Journal*, Vol. 9, 2010. Citado na página 72.

GRIBOV, S. K.; DOLOTOV, A. V. Experimental Study of Kinetics of Isothermal Dehydroxylation of Natural Goethite. *Vestn. Otd. nauk Zemle, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ\_ASEMPG,* 2012. Citado na página 55.

GUARNIERI, A. A. Utilização do Método de Rietveld no Estudo Estrutural dos Compostos  $K_2M0_xW_{(1-x)}O_4$ . Tese (Doutorado em Ciências) — Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 40.

GUO, W. W. Magnetic Mineralogical Characteristics of Hamersley Iron Ores in Western Australia. *Journal of Applied Mathematics and Physics, 3, 150-155.*, 2015. Citado na página 55.

HAWTHORNE, F. C. et al. Nomenclature of the amphibole supergroup. *American Mineralogist*, v. 97, p. 2031–2048, 2012. Citado na página 73.

HENDRICKX, J. M. et al. Magnetic Soil Properties in Ghana. *The International Society for Optical Engineering*, p. 23–33, 2005. Citado na página 17.

HILL, R.; HOWARD, C. Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction data Using the Rietveld Method. *journal of Applied Crystallography*, p. 20: 467–474, 1987. Citado na página 40.

HILL, R. J.; TSAMBOURAKIS, F.; MADESEN, I. C. Improved Petrological Modal Analysis from X-ray Powder Diffraction data by use of the Rietveld Method. I. Selected Igneous, Volcanic, and Metamorphic rocks. *Journal of Petrology*, p. 35, 837–901, 1993. Citado na página 60.

HOFFBRAND, A. V.; PETTIT, J. E. **Fundamentos em Hematologia**. Porto Alegre: Artmed, p. 234, 2004. Citado na página 28.

JELENSKA, M.; HASSO, A.; KOPCEWICZ, B. Thermally Induced Transformation of Magnetic Minerals in Soil Based on Rock Magnetic Study and Moessbauer Analysis. *Polish Academy of Sciences, Institute of Geophysics*, p. 164–177, 2010. Citado na página 18.

JILES, D. Recent advances and future directions in magnetic materials. *Acta Materialia*, v. 51, p. 5907–5939, 2003. Nenhuma citação no texto.

KAMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Relações entre Óxidos de Ferro e a Cor em Solos Cauliníticos do Rio Grande do Sul. *R. Bras. Ci. Solo*, p. 7: 27–31, 1983. Citado na página 34.

KLEIN, C.; HURLBUT, C. S. Manual of Mineralogy. New York, cl, p. 681, 1999. Citado na página 32.

KOCH, C. C. B.; BORGGAARD, O.; GAFUR, A. Formation of Iron Oxides in Soils Developed under Natural fires and slash-and-burn based Agriculture in a monsoonal climate (Chittagong Hill Tracts, Bangladesh). *Springer Science* + *Busines Media*, v. 166(1), p. 579–584, 2005. Citado na página 17.

KOSTER, H. M. et al. Mineralogical and chemical characteristics of five nontronites and Fe-rich smectites. *Clay Minerals*, v. 34, p. 579–599, 1999. Citado na página 65.

LEGENDRE, B.; SGHAIER, M. Curie Temperature of Nickel. J. Therm Anal Calorim, p. 2011, 2011. Citado na página 53.

LU, L. S.-G.; QING-FENG, X.; JIN-YAN, Z. L. Y. Mineral magnetic properties of a weathering sequence of soils derived from basalt in Eastern China. *ScienceDirect*, p. 23–33, 2014. Citado na página 18.

LUTTEROTTI, L. *Maud Installers*. The Maud Program, 2003. Acessado em: 27 de Nov. 2015. Disponível em: <a href="http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/lutterotti/~luttero/maud/Installers/maudInstallers.html">http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/lutterotti/~luttero/maud/Installers/maudInstallers.html</a>). Citado na página 49.

MAHER, A. Characterisation of Soils by Mineral Measurements. *Physics of the heart and Planetary Interiors*, p. 76–92, 1986. Citado na página 17.

MAHER, B. Magnetite Biomineralization in Termites. *Proceedings of the Royal Society of London B*, n. 42, p. 76–92, 1986. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 33.

MARQUES, F. A. et al. Caracterização de Vertissolos da Ilha de Fernando de Noronha, Pernambuco. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 38, p. 1051–1065, 2014. Citado na página 79.

MATTIAS, D. C. The Theory of Magnetism. *Springer Verlag Berlin Heidelberg*, New Yorg, 1932. Citado na página 27.

MCCLEAN, R. G.; KEAN, W. F. Contributions of wood ash magnetism to archaeomagnetic properties of fire pits and hearths. *Earth and Planetary Science Letters*, p. 119, 387–394, 1993. Citado na página 34.

MCELHINNY, M. W.; MCFADDEN, P. L. **Paleomagnetism: Continents and Oceans**. *Academic Press*, v. 73, 2000. Citado na página 32.

MELO, V. F. et al. **Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos**. *Bras. Ci. Solo*, p. 25:19–32, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 79.

MOHAPATRA, M.; ROUT, K.; ANAND, S. Synthesis of Mg(II) Doped Goethite and its Cation Sorption Behaviour. *Journal of Hazardous Materials*, v. 73, p. 417–423, 2009. Citado na página 32.

MORAIS, E. *Estudo da Oxigenação dos Compostos Intermetálicos*. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Estadual de Campinas-Unicamp, 1999. Citado 3 vezes nas páginas 53, 54 e 62.

MOUKARIKA, A. et al. **Development of Magnetic Soil from Ferroan Dolomite**. *Geophysical Research Letters*, p. 18: 2043–2046, 1991. Citado na página 18.

NÉEL, M. L. Propriétés Magnétiques des Ferrites: Ferrimagnétisme et Antiferromagnétisme. Ann. de Physique, p. 3:10–195, 1975. Citado na página 27.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de Ferro e suas Aplicações em Processos Catalíticos: Uma Revisão. *Quim. Nova*, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.

PAIVA, P. R. P. et al. Caracterização Quantitativa e Mineralógica de Materiais Particulados em Suspensão Utilizando a Difração de Raios-X Associada ao Método Rietveld. XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa e VIII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology, Goiania, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 60.

PANALYTICAL, B.; ALMELO. Theory of XRF. The Netherlands, 2010. Citado na página 44.

PATI, S. S.; PHILIP, J. A facile Approach to Enhance the high Temperature Stability of Magnetite Nanoparticles with Improved Magnetic Property. *Journal of Applied Phsics*, p. 113, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 55.

PINHEIRO, K. Curso: Magnetismo da Terra. Observatorio Nacional, p. 1–24, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 24, 25 e 27.

PINTO, G. B. Análise do Efeito do Tempo da Moagem de Alta Energia no Tamanho de Cristalito e Microdeformação da Rede Cristalina DO WC-Co. Dissertação (Engenharia Mecânica) — Universidade Federal do Rio Gande do Norte, Ceará, 2008. Citado na página 39.

PIPER, J. D. A. **Paleomagnetism and Continental Crust**. Open University Press, 1987. Citado na página 31.

POPP, J. H. **Geologia Geral**. 5<sup>*a*</sup> *edição, editora LTC*, Rio de Janeiro, v. 708, p. 3–36, 1998. Citado na página 34.

RAUEN, M. J. Mineralogical Identification of a Toposequence of Soils from Basaltic rock in the State of Paraná, Brazil. *West Lafayette: Purdue University*, p. 161, 1980. Citado 3 vezes nas páginas 18, 57 e 64.

RENDA, J. L. C. *Comportamento Térmico de Óxidos de Ferro Presentes em Solos da Savana de Roraima*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Roraima, 2010. Citado na página 35.

RESENDE, M. et al. **Mineralogia de Solos Brasileiros: Interpretação e Aplicações**. *Editora UFLA*, Viçosa/Lavras-Minas Gerais, 2005. Citado 5 vezes nas páginas 18, 34, 35, 36 e 37.

RIBEIRO, G. A. P. As Propriedades Magnéticas da Matéria: um Primeiro Contato. *Revista Brasileira de Ensino em Física*, v. 22, n. 3, 2000. Citado 3 vezes nas páginas 22, 23 e 27.

ROCHA, H. H. B. *Estudo das Propriedades Estruturais e de Transporte dos Compostos Magneto-Dielétricos*  $[(Fe_{\frac{5}{8}}Cr_{\frac{3}{8}})_2O_3]_X - [(Fe_{\frac{1}{4}}Cu_{\frac{3}{8}}Ti_{\frac{3}{8}})_2O_3]_{100-X}$ . Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) — Universidade Federal do Ceará, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 50.

RODRIGUES, E. C. S. Síntese de Magnetita e Ação Antibacteriana do  $Ag_2O$  em Matriz de Alginato Magnético. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade do Estado do Rio Grande do Norte-UERN, 2011. Citado na página 60.

SAMPAIO, L. C.; GARCIA, F.; TAKEUCHI, G. C. e A. Y. **Técnicas de Magnetometria**. *Revista Brasileira para o Ensino de Física*, Rio de Janeiro, v. 22, 2000. Citado 4 vezes nas páginas 41, 42, 43 e 44.

SANTANA, G. P. et al. *Magnetite and Its Transformation to Hematite in a Soil Derived from Steatite*. 25:33-42 p. Dissertação (Mestrado), 2001. Citado na página 72.

SCHWERTMANN, U. Occurrence and Formation of Iron Oxides in various Pedoenvironments. In: Iron in Soils and Clay Minerals (Eds Stucki J., Goodman B., Schwertmann U., p. 267–308, 1988. Citado na página 34.

SCHWERTMANN, U.; FECHTER, H. Aluminum-substituted maghemite in soils and its formation. *Soil Science Society of America Journal*, p. 44: 71–83, 1984. Citado na página 34.

SIDHU, P.; GILKES, R.; POSNER, A. The Synthesis and Some Properties of Co, Ni, Zn, Cu, Mn and Cd Substituted Magnetites. *J. inorg. nucl. Chem*, p. 40:429–435, 1978. Citado na página 30.

SILVA, F. D. et al. Magnesioferrita e Caminho Pedogenético de Transformação de Óxidos de Ferro Magnéticos em dois Perfis de Solo derivados de Tufito da região do Alto Paranaíba (MG). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 29, n. 5, p. 763–775, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 57.

SILVA, G. A. *Estudos de Óxidos Magnéticos em Solos de Roraima*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal de Roraima, RR, 2013. Citado na página 35.

T., S. D. **Plano Territorial de Desenvolvimento Rural Sustentável**. Secretaria de Desenvolvimento Territorial-SDT, 2010. Citado na página 45.

TAKEHARA, L. *Caracterização Geometárlugica dos Principais Minérios de Ferro Brasileiros– Fração Sinter Feed*. Tese (Doutorado em Geociências) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004. Citado na página 31.

TAYLOR, R. M. et al. **Oxide minerals. In: Soils an Australian Viewpoint**. Division of Soils, CSIRO (CSIRO Melbourne/Academic Press: London), p. 309–335, 1983. Citado na página 34.

TAYLOR, R. M.; SCHEWERTMANN, U. Maghemite in Soils and its Origin. I. Properties and Observations on Soil Maghemites. *Clay Min*, p. 10:289–298, 1974. Citado na página 30.

TEJA, A. S.; KOH, P. Y. **Synthesis, Properties, and Aplications of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles** . Progress in Crystal Growth and caracterization of Materials, v. 55, p. 22–45, 2009. Citado na página 30.

VIANA, J. H. M. et al. Occurrence of magnetite in the sand fraction of an Oxisol in the Brazilian savanna ecosystem, developed from a magnetite-free lithology. *Australian Journal of Soil Research*, p. 44: 71–83, 2006. Citado na página 38.

VILLEGAS, R. A. S.; NEUMANN, R. Caracterização quantitativa por difração de raios X do minério fosfático de Angico dos Dias/Caracol (BA/PI). *In: Jornada de Iniciação Científica*, Rio de Janeiro, 1987. Citado na página 40.

YOUNG, R. A. The Rietveld Method: IUCr Monographs on Crystallography no 5. Oxford University Press, New York, 1993. Citado na página 38.

ZABALA, S. M. et al. The Rietveld Method Applied to The Quantitative Mineralogical Analysis of Some Soil Samples From Argentina. *Cr Suelo*, p. 25(1), 65–73, 2007. Citado na página 38.