UNIVERSIDADE FEDERAL DE RORAIMA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
CURSO DE MESTRADO EM FÍSICA

JOSÉ LINDOLFO CARVALHO RENDA

# COMPORTAMENTO TÉRMICO DE ÓXIDOS DE FERRO PRESENTES EM SOLOS DA SAVANA DE RORAIMA.

Boa Vista
2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE RORAIMA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
CURSO DE MESTRADO EM FÍSICA

JOSÉ LINDOLFO CARVALHO RENDA

# COMPORTAMENTO TÉRMICO DE ÓXIDOS DE FERRO PRESENTES EM SOLOS DA SAVANA DE RORAIMA.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFRR como pré-requisito para obtenção do titulo de Mestre em Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Cássio Sanguini Sergio.

Boa Vista
2010

JOSÉ LINDOLFO CARVALHO RENDA

**COMPORTAMENTO TÉRMICO DE ÓXIDOS DE FERRO PRESENTES EM SOLOS DA SAVANA DE RORAIMA.**

Dissertação de Mestrado apresentada como pré-requisito para a obtenção do titulo de Mestre em Física da Matéria Condensada da Universidade Federal de Roraima, defendida em 29 de outubro de 2010 e avaliada pela seguinte banca examinadora:

Aprovado: 29 de outubro de 2010

Prof. Dr. Cássio Sanguini Sergio
Orientador

Prof. Dra. Luiza Câmara Beserra Neta
Membro da Banca examinadora

Prof. Dr. Valdinar Ferreira Melo
Membro da Banca Examinadora

Dedico este trabalho a minha mãe,

a meu pai (lembrança saudosa), aos meus filhos e netos,

e à minha companheira Maria pelo apoio dedicado...

AGRADECIMENTOS

. À UFRR através do Dfis por oportunizar a comunidade em geral, Curso de Pós-Graduação a nível de Mestrado.

. Ao Prof. Dr. Cássio Sanguini Sergio pela orientação de grande valia, compreensão e incentivo, e muito mais, pela solidariedade e companheirismo durante a jornada de trabalho.

. Ao Prof. Dr. Valdinar Ferreira Melo do Centro de Ciências Agrárias-CCA, pela colaboração na fase experimental durante localização, coleta e tratamento das amostras de solos no laboratório de Manejo, e também, na introdução deste projeto referente à classificação dos solos.

. Ao Prof. Dr. Roberto Câmara pela orientação na utilização correta do Difratômetro XRD/6000, sem o qual não haveria possibilidade de conclusão deste trabalho.

. Ao Prof. Dr. Ijanílio Gabriel de Araújo pela dedicação e solidariedade com que ministrou a disciplina mecânica quântica durante o primeiro semestre do mestrado.

. À Profª. Drª. Josefa Teixeira de Mendonça Pacobahyba pela disponibilidade e paciência com que ministrou a disciplina mecânica estatística, e agradeço também, pela colaboração e sugestões dedicadas ao meu exame de qualificação, um forte abraço.

. Ao Prof. Dr. Stélio Soares Tavares pela colaboração e acesso a informações significativas que ajudaram a qualificar este trabalho.

. Ao acadêmico do curso de geografia Franzmiller de Almeida Nascimento, pela construção do mapa de localização dos solos dos 5 (cinco) perfis.

. Ao Prof. Dr. Miguel Campos pelo carinho dedicado ao curso de mestrado ao disponibilizar obras relevantes como fontes de consulta.

. Aos professores do Conselho de Professores da Escola Agrotécnica pelo incentivo na construção deste trabalho.

. Ao Mestre Claymir de Oliveira Cavalcante pela disponibilidade e colaboração na busca de informações bibliográficas.

. À Semiramys Moreira da Silva, Técnica do Laboratório de Solos e Fertilidade de Solos do Centro de Ciências Agrárias – CCA, pela colaboração prestada.

. Ao Paulo Eduardo da Cruz, Secretário do Centro de Ciências Agrárias – CCA, pela sua juventude e dedicação aos colegas.

. Aos Professores da Escola Agrotécnica pelo incentivo na conclusão desse trabalho.

. À bibliotecária Angela Maria Moreira da Silva pela atenção e disponibilidade na busca de artigos via internet.

. Ao bibliotecário Elton Bentes Neves pela dedicação e atenção aos colegas.

. Aos nossos companheiros do curso de mestrado que de alguma forma contribuiram na realização deste trabalho, especialmente os da turma anterior, com a experiencia adquirida.

. Aos nossos alunos bolsistas Deny Wilson Braz e Jhionatan Cavalcante de Aguiar pela participação na fase experimental.

. Aos novos alunos do curso de mestrado Renato Laureano Sá e Pedro dos Santos Panero, pela juventude e dedicação aos colegas de curso.

. À diretora de divisão de transportes da Gerência de Operações e Logística, Senhora Edna Cristina de Bastos Melo pelo apoio com transporte.

. Aos companheiros motoristas Madyel Carmo Mady e Antonio Ernani Carvalho Guimarães pela prestimosa colaboração.

. A minha família pelo apoio irrestrito, pela compreensão e paciência aos longos períodos ausente.

. A minha mãe que nas suas orações busca conforto para preencher a ausência.

. Ao meu pai (saudosa lembrança) pelos longos anos de ausência.

## RESUMO

Nesse trabalho foi estudada uma seqüência de amostras de solos de acordo com os perfis; $P_1, P_2, P_3, P_4\ e\ P_5$, com o objetivo de identificar através de análise difratométrica, óxidos de ferro, a partir do concentrado magnético induzido das amostras dos solos coletados em terras nas proximidades de Amajarí, Boa Vista, Bonfim e Alto Alegre em Roraima, visando fornecer subsídios para futuros projetos de uso do solo relacionados às áreas em que esses perfis estão localizados. Em uma primeira etapa as amostras foram coletadas em horizontes superficiais e subsuperficiais sendo definidos em 0,0 a 0,10 m; 0,60 a 1,00 m e 0,80 a 1,00 m e levadas ao laboratório de Manejo de Solos no Centro de Ciências Agrárias, onde procedemos ao tratamento e posterior afinamento das amostras de areia total (TFSA), e a separação do concentrado magnético. Na segunda etapa, as amostras tratadas foram levadas ao Laboratório de Propriedades Magnéticas no campus do Paricarana, onde foram feitas análises mineralógica utilizando a técnica de Difração de Raios-X. Foi observada a presença predominante de quartzo e caulinita entre os minerais silicatos na amostra de areia total, e entre os óxidos, observamos a presença de hematita, goethita, magnetita e anatásio, onde a hematita predominou em quatro dos cinco perfis, exceto no perfil $P_1$. Os solos foram analisados em três temperaturas distintas; $25°C, 300°C\ e\ 700°C$, o tratamento térmico transformou significativamente os óxidos de ferro, aumentando o domínio de hematita.



**Palavras chaves**: análise difratométrica, óxidos de ferro, concentrado magnético

**ABSTRACT**

In this work was studied a soil sequence sample according to the profiles; $P_1, P_2, P_3, P_4$ and P_5, aiming to identify through analysis diffractogram, iron oxides, from the concentrated samples of induced magnetic soils collected on land near Amajarí, Boa Vista, Bonfim and Alto Alegre, Roraima, to provide data for future projects related to land use areas in which these profiles are located. In a first step the samples were collected in surface and subsurface horizons were defined in 0.0 to 0.10 m: 0.60 to 1.00 m and 0.80 to 1.00 I brought to the laboratory of Soil Management Center of Agricultural Sciences, where he proceeded to treatment and subsequent thinning of the sand samples total (TFSA), and the separation of the magnetic concentrate. In the second step, the treated samples were brought to the Laboratory of Magnetic Properties on the campus of Paricarana where mineralogical analysis was performed using the technique of X-ray diffraction. It was observed the predominance of quartz and kaolinite between silicate minerals in the sample of total sand, and between the oxides, we observed the presence of hematite, goethite, magnetite and anatase, where the hematite prevailed in four of the five profiles except the profile P_1. Soils were analyzed at three different temperatures, 25 ° C, 300 ° C and 700 ° C, the heat treatment significantly transformed the oxides of iron, increasing the area of hematite.

**Keywords**: analysis diffractogram, iron oxides, magnetic concentrate

## LISTAS DE FIGURAS


- FIGURA 1 – O espectro magnético com comprimento de onda de raios-X em nanômetros e freqüência de propagação em Hertz;..... 25
- FIGURA 2 – Mostra esquema de um tubo utilizado na produção de raios-X;..... 17
- FIGURA 3 – A variação da intensidade dos raios-X com o comprimento de onda no espectro contínuo do tungstênio, tomadas com diferentes diferenças e potencial nos terminais do detonador (segundo SCHWARZENBACH, 1996);..... 18
- FIGURA 4 – Espectro característico da intensidade dos raios-X em função dos comprimentos de onda superpostos no espectro contínuo do molibidênio (segundo SCHWARZENBACH, 1996);..... 18
- FIGURA 5 – Diagrama de níveis de energia para trânsições de emissão de raios-X;..... 20
- FIGURA 6 – Uma reflexão de Bragg de uma particular família de planos de rede, separados por uma distância interplanar d;..... 21
- FIGURA 7 – Difração de raios-X de uma de pó e registrada em filme cilíndrico;..... 22
- FIGURA 8 – Espectro difratométrico resultante do padrão de difração, segundo o Centro Internacional para dados de Difração através do Comitê da Junta para Estudos de Difração de Pó;..... 23
- FIGURA 9 – Fluxograma do caminho percorrido nas etapas no tratamento das amostras de solos dos cinco perfis;..... 30
- FIGURA 10 – Mapa com a localização dos pontos de coleta de solos em Roraima;.. 31
- FIGURA 11 – Difratograma de raios-X da amostra de areia total dos horizontes superficiais e subsuperficiais do solo do perfil $P_1$;..... 36
- FIGURA 12 – Difratograma de raios-X da amostra de areia total dos horizontes superficiais e subsuperficiais do solo perfil $P_2$;..... 36
- FIGURA 13 – Difratograma de raios-X da amostra de areia total dos horizontes superficiais e subsuperficiais do solo do perfil $P_3$;..... 37
- FIGURA 14 – Difratograma de raios-X da amostra de areia total dos horizontes superficiais e subsuperficiais do solo do perfil $P_4$;..... 37
- FIGURA 15 – Difratograma de raios-X da amostra de areia total dos horizontes superficiais e subsuperficiais do solo do perfil $P_5$;..... 38

- FIGURA 16 – Difratogramas dos solos naturais sobrepostos em horizontes superficiais e subsuperficiais dos cinco perfis;..... 39
- FIGURA 17 – Difratogramas dos solos naturais sobrepostos em horizontes superficiais
    - E subsuperficiais dos cinco perfis – (29 – 40)° 2θ;..... 40
- FIGURA 18 – Difratogramas dos solos naturais sobrepostos em horizontes subsuperficiais dos cinco perfis;..... 41
- FIGURA 19 – Difratogramas dos solos naturais sobrepostos em horizontes superficiais dos cinco perfis – (29 -40)° 2θ;..... 42
- FIGURA 20 – Difratogramas dos concentrados magnéticos sobrepostos em horizontes superficiais e subsuperficiais dos cinco perfis;..... 43
- FIGURA 21 – Difratogramas dos concentrados magnéticos sobrepostos em horizontes superficiais e subsuperficiais dos cinco perfis;..... 44
- FIGURA 22 – Comparação entre os difratogramas dos solos naturais e concentrados magnéticos sobrepostos;..... 44
- FIGURA 23 – Difratogramas dos horizontes subsuperficiais do solo do perfil $P_1$, aquecidos a 300°C e 700°C;..... 46
- FIGURA 24 – Difratogramas dos horizontes subsuperficiais do solo do perfil $P_2$, aquecidos a 300°C e 700°C;..... 47
- FIGURA 25 – Difratogramas dos horizontes subsuperficiais do solo do perfil $P_3$, aquecidos a 300°C e 700°C;..... 48
- FIGURA 26 – Difratogramas dos horizontes subsuperficiais do solo do perfil $P_4$, aquecidos a 300°C e 700°C;..... 49
- FIGURA 27 – Difratogramas dos horizontes subsuperficiais do solo do perfil $P_5$, aquecidos a 300°C e 700°C;..... 50
- FIGURA 28 – Distribuição dos óxidos de ferro nos solos dos perfis estudados;..... 53
- FIGURA 29 – O difratômetro executando análise da amostra do solo do perfil $P_3$;.. 57
- FIGURA 30 – Funcionamento do sistema óptico vertical do Goniômetro;..... 59


- **LISTA DE TABELAS**


- TABELA 1 – Define os picos de minerais de óxidos de ferro quando submetidos à análise difratométrica (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989)..... 24
- TABELA 2 – Parâmetros de rede dos minerais observados nesse trabalho..... 60

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO..... 13
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... 15
2.1 Propriedades Magnéticas dos Materiais Sólidos..... 15
2.2 Cristalografias de Raios-X: Uma breve consideração teórica e histórica..... 16
2.1.1 Espectros de Raios-X..... 17
2.1.2 Efeitos de Difração e a Lei de Bragg..... 21
(1) Método de Pó..... 23
2.2 Óxidos, Hidróxidos e Óxi-Hidróxidos..... 24
2.2.1 O Intemperísmo nos Solos..... 25
2.2.2 A Dinâmica de Transformação dos Óxidos de Ferro..... 26
2.2.3 Óxidos de Ferro Presentes em Solos e Rochas..... 27
2.2.4 Hematita..... 27
2.2.5 Goethita..... 28
2.2.6 Magnetita..... 28
3 Objetivos Gerais..... 29
3.1 Objetivos Específicos..... 29
4 MATERIAL E MÉTODOS..... 30
4.1 Procedimentos Amostrais dos Solos..... 30
4.2 Localização e Coleta das Amostras..... 31
4.3 Tratamento e Separação das Amostras..... 32
4.4 Identificação e Caracterização das Amostras..... 33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 34
5.1 Solos Naturais – Aspectos superficiais e subsuperficiais..... 34
5.2 Solos Naturais – Aspecto Geral dos Difratogramas..... 38
5.3 Concentrados Magnéticos..... 42
5.4 Solos Naturais Aquecidos..... 44
5.5 Pontos de Coletas – Domínio de Hematita..... 50
6 CONCLUSÕES..... 51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 52
ANEXOS..... 57

A.1 Difratômetro de Raios-X..... 57
A.2 Parâmetros Cristalográficos..... 60

## 1 Introdução

Nos últimos anos, tem sido muito freqüente a procura pelo homem do domínio e conhecimento da riqueza dos solos que compõem a superfície da Terra, da identificação e catalogação dos minerais existentes na crosta terrestre, especialmente os da classe dos óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos, que estão intimamente vinculados aos fenômenos de estruturação e agregação dos solos (FONTES, 1992). Esses minerais estão presentes na vida do ser humano através de aplicações práticas permitidas com o avanço da nanociência (REZENDE S. M, 2002), a partir do nascimento da mecânica quântica no século passado proporcionando a alguns pesquisadores e cristalógrafos da época conhecer as propriedades mineralógicas e cristalográficas dos minerais (REZENDE et. al, 2005; KLEIN & HURLBUT, 2008).

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

O presente trabalho teve seu mérito dedicado ao estudo dos óxidos de ferro, hematita, goethita e magnetita, constituintes de solos de superfície de (0 – 10), e de solos de subsuperficie de profundidades definidas por (60 – 100) e (80 – 100), medidas em centímetros. Os cinco perfis de solos escolhidos estratégicamente em áreas nos municípios de Amajarí, Boa Vista, Bonfim e Alto Alegre receberam a classificação: $P_1$- Latossolo Vermelho Distroférrico formado de sedimentos do grupo gnaisse Cauarane. O Grupo Cauarane repousa discordantemente sobre a associação petrotectônica do Complexo Guianense.

A sua maior distribuição está na serra homônima, situada na margem da rodovia BR 174, aproximadamente 20 km, rumo NNW da conconfluência do rio Uraricoera – Amajarí (BRASIL, 1975). $P_2$- Latossolo Vermelho Distrófico formado de material da formação Boa Vista, de origem sedimentar, mantém uma interface com a Formação Apoteri, com predominância de Basalto (material oriundo de rochas vulcânicas). Os solos destas formações apresentam características diversificadas, concordante com material de origem (BRASIL, 1975). $P_3$- Latossolo Vermelho Distrófico, $P_4$- Cambissolo Háplico Tb Eutrófico e $P_5$ - Argissolo Vermelho Eutrófico, formado de diabásio da região do Taiano. O Diabásio Pedra Preta, sendo intrusivo na Formação Roraima, é mais novo que esta; os corpos intrusivos sob a forma de stocks ou maciços circulares que cortam o Complexo Guianense ou o Grupo Cauarane, são de posicionamento duvidoso na coluna estratigráfica e foram mapeados como comagmáticos com o Diabásio Pedra Preta, até que melhores dados sejam disponíveis. O Diabäsio Pedra Preta ocorre com direcäo geral E-W no flanco sul da serra do Arai; desde a serra Verde, até a fazenda *Iramutang* no rio Maü, passando por Pedra Preta e prolongando-se pela Repüblica da Guiana; ocorre no sopé do monte Roraima, estando a maior parte das ocorrências na Venezuela e na Repüblica da Guiana; ocorre ainda, a cerca de 50 km a NW de Uaiacäs; e em forma de *stocks* a aproximadamente 30 km a NW de Surucucu a 90 km a ESE da mesma localidade; como diques, eles säo de maior expressäo ao longo do medio rio Cotingo (BRASIL, 1975).

Na conclusão, foi enfatizado mais detalhadamente a estruturação e ordenamento quanto ao aspecto microscópico da matéria identificando as propriedades magnéticas pertinentes a cada etapa do trabalho, considerando, sobretudo a influência da variação térmica induzida em laboratório aplicada às amostras de solo de cada perfil.

# 2 Revisão de literatura

## 2.1 Propriedades Magnéticas dos Materiais Sólidos

Em plena era das aplicações práticas em escalas nanométricas, das tecnologias avançadas como circuitos integrados de TV, que possibilitam a velocidade da informação on-line, de micro sistemas, da telefonia móvel, da robótica e do avanço cybernético, dos cartões de identificação e suas infinitas utilidades na vida diária do ser humano, etc; toda essa riqueza tornou-se realidade após o domínio da Mecânica Quântica a partir do século passado que permitiu ao homem conhecer microscópicamente as características e propriedades magnéticas da matéria (COELHO, J. M., 2007).

Segundo KLEIN & HURLBUT (2003), existem poucos minerais que se comportam como imãs. Estas propriedades magnéticas representam o resultado de propriedades atômicas que são específico de certo número de elementos. Porém em 1927, Phipps & Taylor usando a técnica de Stern & Gerlach com um feixe de átomos de hidrogênio, supôs, naquele momento, que o elétron tem um momento de dipolo magnético intrínseco $\mu_s$, conseqüência da existência de um momento angular intrínseco S, denominado spin [EISBERG e RESNICK, 1994]. Doravante, cada elétron de um átomo pode ser identificado pelos quatro números quânticos, que determina o orbital em que se encontra e o sentido do spin. Segundo Kittel (2005) e Blakemore (1985), as propriedades magnéticas mais relevantes relacionadas à composição, estrutura e identificação dos materiais sólidos são diamagnetísmo, é uma forma muita fraca de magnetismo que é não permanente e que persiste somente enquanto um campo externo está sendo aplicado. Ele é induzido por uma mudança no movimento do orbital dos elétrons devido à aplicação do campo; para Ashcroft & Mermin (1975); Stanley (1987) e Kubo (1965) paramagnetismo é o estado em que os momentos magnéticos interagem muito fracamente uns com os outros e são orientados aleatoriamente na ausência de um campo externo. Quando um material paramagnético é colocado na presença de um campo externo, os seus momentos magnéticos atômicos tendem a alinhar-se com o campo, tornando-se ferromagnético. No entanto, este processo de alinhamento tem de competir com movimentos térmicos, que tendem a embaralhar as orientações dos momentos magnéticos; ferromagnetismo, forma que ocorre em materiais que possuem momento magnético permanente na ausência de um campo externo e manifestam magnetizações de grande intensidades e permanentes; e ferrimagnetismo que surge em materiais que possuem seus dipolos alinhados em paralelo e

anti-paralelo ao campo aplicado onde seus elétrons têm diferentes momentos magnéticos (Reitz & Milford, 1960; Blakemore, 1985; Klein & Hurlbut, 2003).

## 2.2 Cristalografias de Raios-X: Uma breve consideração teórica e histórica

Em 1895 Wilhelm Conrad Roentgen "fez incidir em um tubo de vidro, um feixe de elétrons, atravessando uma descarga elétrica, produzindo uma radiação X de pequena intensidade provocando fluorescência em um cristal próximo" (EISBERG & HESNICK, 1994; TIPLER e MOSCA, 2006). A partir daí, os raios-X começaram a ser utilizados como fonte radiativa para o estudo de materiais. Por exemplo, segundo KLEIN & HURLBUT, 2008, já por volta de 1912, estudos revelaram que os cristais têm uma estrutura ordenada, graças à aplicação dos raios-X. Porém, naquela época não se tinha idéia da geometria de rede cristalina.

No inicio do século XX, dezessete anos após a descoberta dos raios-X, e por sugestão de Max Von Laue, ─ que naquele período era professor no mesmo departamento de Sommerfeld na Universidade de Munique, formou-se um grupo dedicado ao fenômeno dos raios-X. Sommerfeld, que se dedicava à produção de raios-X, e Von Laue, que se interessava nos fenômenos de interferência de ondas eletromagnéticas, juntaram-se a Paul Heinrich Groth, um reconhecido cristalógrafo da época, formando um grupo com interesses científicos comuns (SCHWARZENBACH, 1996; ASHCROFT & MERMIN, 1975).

Paul Ewald, sob orientação de Sommerfeld em sua tese onde desenvolvia estudos sobre a dispersão de ondas luminosas através de um cristal, foi surpreendido quando questionado por Laue: "Qual seria o efeito se fosse possível utilizar ondas eletromagnéticas com o mesmo comprimento de onda que a distância interatômica nos cristais? Funcionaria o cristal como uma rede de difração tridimencional, dando lugar a espectros que pudessem ser registrados?" Se assim fosse, seria possível medir com precisão o comprimento de onda dos raios-X empregados, supondo conhecidas as distâncias interatômicas no cristal; ou supondo o comprimento de onda dos raios-X, medirem a distancia entre os planos no cristal. (KLEIN & HURLBUT, 2008; EISBERG & HESNICK, 1994). No ano de 1914, William Henry Bragg e William Lawrence Bragg físicos ingleses, determinaram a primeira estrutura de um cristal, a halita, de fórmula química, NaCl, em seguida, outras estruturas foram sendo mostradas. Os Bragg simplificaram bastante a generalização matemática e a relação com a geometria para o

entendimento da difração dos raios-X (KITTEL, 2005; SCHWARZENBACH, 1996; CHATTERJEE, 2008; KAKUDO, 2005).

### 2.1.1 Espectros de Raios-X

No espectro eletromagnético (ver Figura 1), segundo TIPLER e MOSCA, 2006, ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de 0,1 nm são normalmente chamadas de raios-X, mas podem ser chamadas de raios-γ se forem produzidas por substancias radioativas. São empregados na investigação cristalográfica, geralmente, com comprimento de onda na faixa de1 A°.

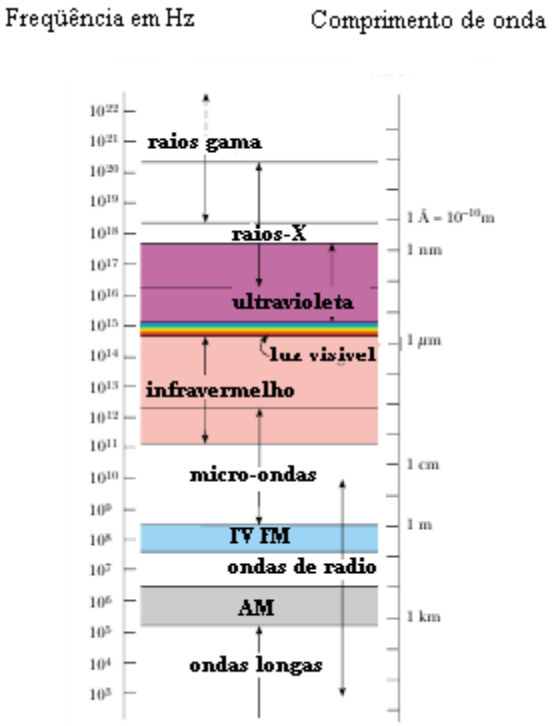



Figura 1 - O espectro eletromagnético com comprimento de onda em nanômetros e freqüência em HERTZ (SERWAY e JEWETT, 2003).

De acordo com a teoria de SCHWARZENBACH, 1996; CHATTERJEE, 2008; KAKUDO, 2005 e EISBERG & HESNICK, 1994, as interações dos elétrons com os átomos provocam transições eletrônicas que envolvem orbitais internos, onde os fótons emitidos pelo cátodo nessas radiações constituem os raios-X característicos, cujas freqüências são típicas do

elemento emissor. A Figura (2) mostra a estrutura de um equipamento utilizado para gerar raios-X, constituído de um transformador de alta tensão e um tubo de raios catódicos.

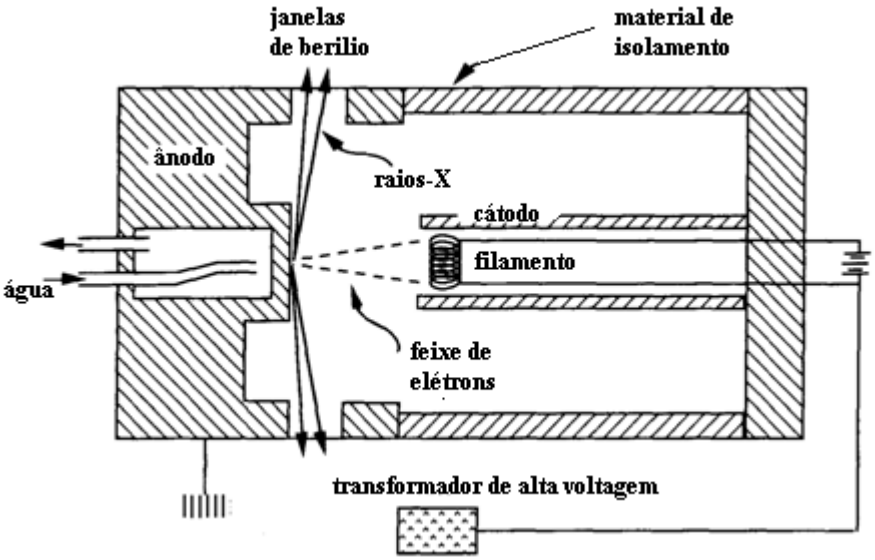



Figura 2 - Diagrama esquemático de um tubo de raios-X (COMPTON & ALLISON, 1935)

Na teoria de EISBERG & RESNICK, 1994; COMPTON & ALLISON, 1935, a produção de raios-X ocorre sempre quando elétrons em grande velocidade se chocam com átomos de um determinado elemento, como é o caso do tubo de raios catódicos, resultando em um espectro contínuo e característico. O tubo possui um filamento de tungstênio que é conhecido como cátodo, quando excitado, devido a uma diferença de potencial aplicada aos terminais do tubo, produz um feixe de elétrons na direção do ânodo, constituído por um metal que pode ser ferro, cobre ou molibidênio. A natureza dos raios-X depende do metal que constitui o ânodo (alvo), e da diferença de potencial aplicada.

No momento em que o feixe de elétrons atinge o ânodo se produz um espectro continuo também denominado de radiação branca, devido à perda discreta de energia dos elétrons bombardeados pelo cátodo quando se chocam com o ânodo.

A figura (9) mostra a intensidade dos raios difratados em função do comprimento de onda $\lambda$ para diferentes valores de tensão V (SCHWARZENBACH, 1996).

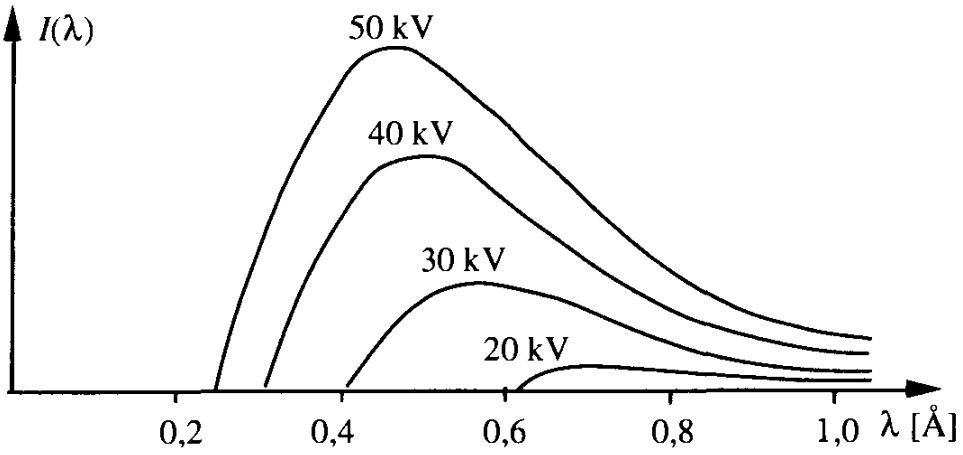



Figura 3 - Variação da intensidade dos raios-X com o comprimento de onda no espectro continuo de tungstênio, tomadas com diferentes diferenças de potencial nos terminais do detonador (segundo SCHWARZENBACH, 1996).

Na versão de ASHCROFT e MERMIN, 1975, KITTEL, 2005, o espectro contínuo, muitas vezes é superposto por outro espectro de linhas características comum ao material que constitui o ânodo, devido a transições eletrônicas similares aos espectros atômicos de metais alcalinos, como sódio e potássio. A figura (10) mostra os espectros característicos do molibidênio e do cobre.

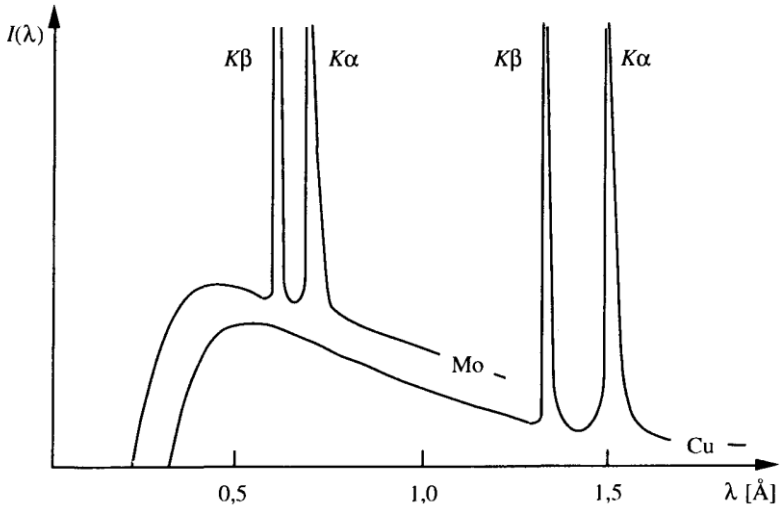



Figura 4 - Espectro característico da intensidade de raios-X em função dos comprimentos de onda superpostos no espectro contínuo do molibidênio (segundo SCHWARZENBACH, 1996).

As transições eletrônicas da camada $L$ para a camada K produzem radiação Kα e as transições da camada M à camada K produzem radiação Kβ. O pico Kβ pode ser eliminado mediante um filtro adequado, originando um comprimento de onda simples que, por analogia com a luz monocromática, se chama radiação X monocromática. A radiação Kα desdobra-se nos dois picos $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ , que representam comprimentos de onda muito próximos (KLEIN & HURLBUT,2008; ASHCROFT & MERMIN, 1975e outros).

Para EISBERG & RESNICK,1994; CHATTERJEE, 2008; KAKUDO, 2005 e outros, estudar os fenômenos das transições eletrônicas é necessário rever os números quânticos e os símbolos que caracterizam orbitais espectroscópicos atômicos: (1) o número quântico principal n indica a posição do elétron nas camadas externas K, L, M, ... (2) o número quântico momento angular orbital l assume os valores 0, 1, 2, ... correspondendo a orbitais do tipo s, p, d, ...de maneira geral temos $0 \leq l \leq n-1$; (3) o número quântico magnético m varia em função dos valores do número quântico l na forma $-l \leq m_l \leq l$; (4) o quântico magnético de spin do elétron s assume valores $\pm\frac{1}{2}$ e o momento angular total de um elétron, número quântico j é dado pela expressão $j = l \pm s$ de acordo com o valor de l pode ter os valores $\frac{1}{2}$ para o estado s, será $\frac{3}{2}$ para o estado p, $\frac{3}{2}$ ou $\frac{5}{2}$ para o estado d, etc. Se o elétron for sacado do orbital p obtemos $P_{1/2}$ *ou* $P_{3/2}$ , o número quântico de momento angular orbital do elétron desemparelhado é $l = 1$, e nesse caso, $j = \frac{1}{2}$ ou $j = \frac{3}{2}$ . É claro que a vaga deixada pelo elétron na camada externa do átomo será preenchida por ionização do elétron da camada imediatamente superior. Sendo assim, as transições eletrônicas da camada L para K e da camada M para K são diferenciadas pelas radiações Kα e Kβ, respectivamente.

Segundo a teoria de COMPTON & ALLISON, 1935; CHATTERJEE, 2008; KAKUDO, 2005, na transição eletrônica a vaga deixada pelo elétron no nível K (número quântico $l = 0$) cria outra vaga no orbital p (número quântico $l = 1$) e, deste modo, surge um estado $P_{1/2}$ ou $P_{3/2}$. Então, todas as linhas características do nível K são desdobradas na forma $S_{1/2} \rightarrow P_{1/2}$ ou na forma $S_{1/2} \rightarrow P_{3/2}$. As novas vagas criadas nos níveis M ou L serão preenchidas pelas transições $P_{1/2}$ para $S_{1/2}$, $P_{1/2}$ para $D_{3/2}$, $P_{3/2}$ para $S_{1/2}$, $P_{3/2}$ para $D_{3/2}$ e, para concluir, $P_{3/2}$ para $D_{5/2}$. Esta pequena cascata nunca cria um duplo estado $2S_{1/2}$ na parte

externa da camada L. A figura (11) mostra um esquema de níveis de energia de todas as transições responsável pelos espectros característicos.

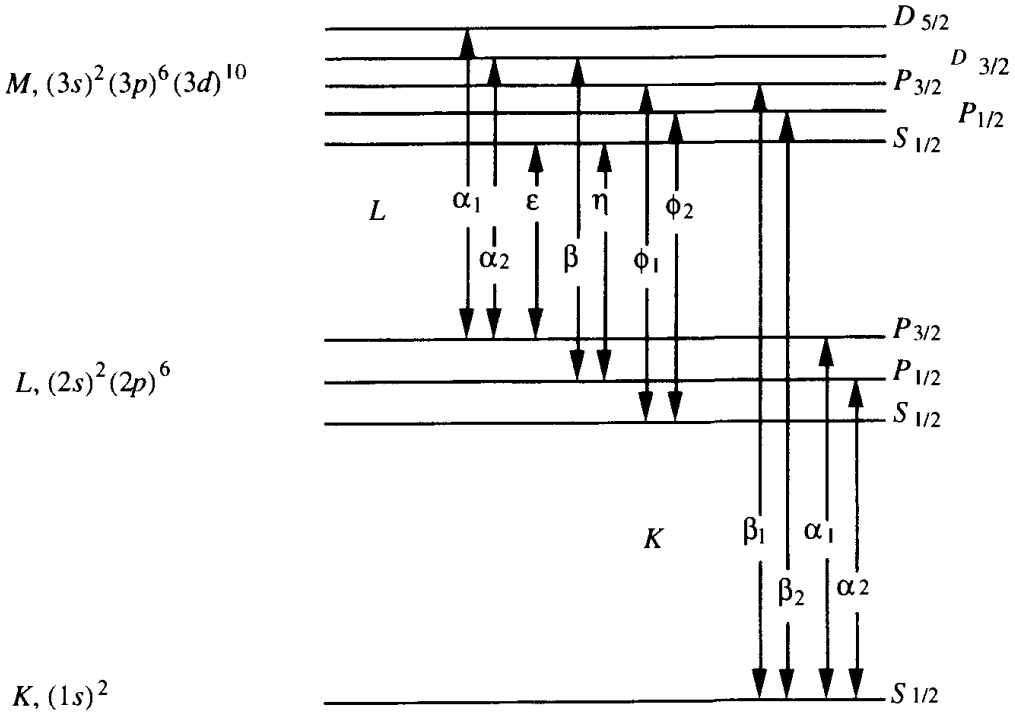



Figura 5 - Diagrama de níveis de energia para transições de emissão de raios-X (COMPTON & ALLISON, 1935).

### 2.1.2 Efeitos de Difração e a Lei de Bragg

Segundo ASHCROFT & MERMIN, 1975; KITTEL, 2005, em 1913, W. H. Bragg e W. L. Bragg observaram que substâncias, cujas formas macroscópicas eram cristalinas, produziam padrões característicos da radiação-X com reflexão muito diferente daqueles que eram produzidos pelos líquidos. Para KLEIN & HURLBUT (2003), os cristais possuem uma estrutura ordenada tridimensional com periodicidades características ou períodos de identidade, situados ao longo dos eixos cristalográficos. Quando um feixe de raios-X choca-se contra semelhante distribuição tridimensional faz com que os elétrons que encontra em sua trajetória vibrem com a mesma freqüência da radiação X incidente. Estes elétrons vibrantes absorvem parte da energia dos raios-X e, passam a atuar como novas frentes de onda, emitindo essa radiação X com a mesma freqüência e comprimento de onda.

De acordo com ASHCROFT & MERMIN, 1975; KITTEL, 2005, a ocorrência de picos nessa radiação foi explicada por W. L. Bragg, que se baseou na hipótese de que os cristais são feitos de planos de íons paralelos, espaçados um do outro por uma distância d, supondo as seguintes condições: (a) que os raios-X devam ser refletidos especularmente pelos íons em qualquer plano; e (b) que os raios-X refletidos oriundos de planos sucessivos devam interferir construtivamente. Podemos observar na figura (12), os raios refletidos especularmente por planos vizinhos.

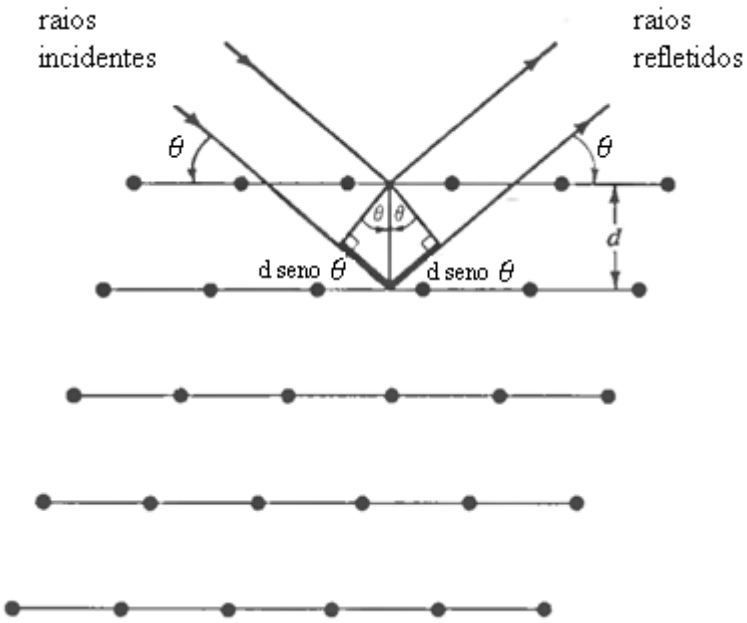



Figura 6 - Uma reflexão de Bragg de uma particular família de planos de rede separados por uma distancia d (KITTEL, 2005).

A diferença de caminho entre os dois raios é igual a $2d\ \mathrm{sen}\,\theta$, onde $\theta$ é o ângulo de incidência, medido a partir do plano de reflexão. Para os raios refletidos interferirem construtivamente esta diferença de caminho deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda n, estabelecendo a condição de Bragg:

$$n\lambda = 2d\ \mathrm{sen}\,\theta$$

Para SCHWARZENBACH, 1996; CHATTERJEE, 2008; KAKUDO, 2005, são conhecidos basicamente três métodos para o desenvolvimento experimental da difração de raios-X: $(1)$ o método de Laue, onde raios-X com uma quantidade contínua de comprimentos de onda incidem em um cristal em repouso; $(2)$ o método do cristal rotativo, no qual o cristal permanece girando exposto à radiação; e $(3)$ o método de pó que vamos considerar uma

atenção mais detalhada devido ser atualmente o método de maior aplicação experimental. Neste trabalho utilizamos apenas o método do pó, que descrevemos em mais detalhes a seguir.

## O Método do Pó

Neste método, a amostra do material a ser analisada encontra-se na forma de partículas finas orientadas aleatoriamente. De acordo com a teoria de COMPTON & ALLISON, 1935; SCHWARZENBACH, 1996; KAKUDO, 2005; CHATTERJEE, 2008, este método foi desenvolvido por P. Debye e Sherrer P., e independentemente por A. W. Hull. Sua importância é justificada pela sua simplicidade e custo moderado do equipamento. A radiação X usada é monocromática, ver esquema do método na figura (13).

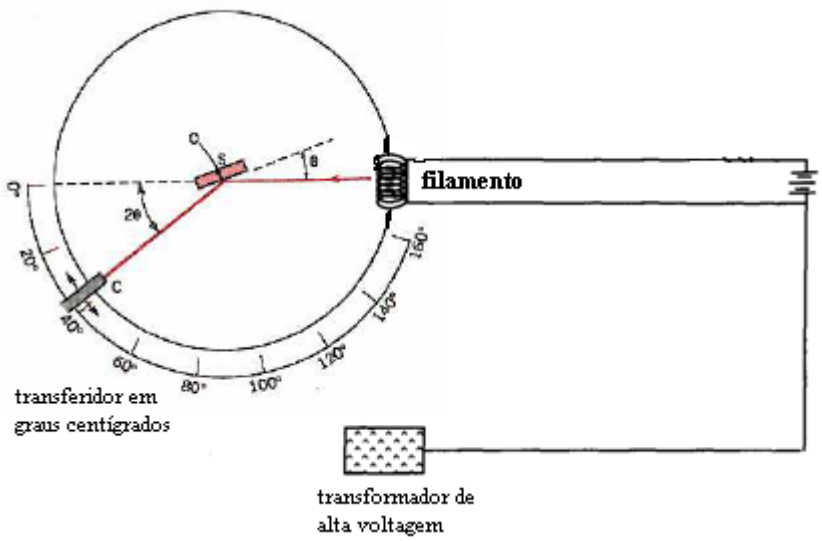



Figura7- Difração de raios-X de uma amostra de pó e registrada em filme cilíndrico (CHATTERJEE, 2008).

A amostra é composta de um grande número de microcristais de dimensões que variam de 0,01 a 0,001mm, para cada plano de rede hkl, a amostra contém alguns microcristais em uma posição de reflexão.

Considerando o desenvolvimento do método na teoria de KLEIN & HURLBUT, 2003; ASHCROFT & MERMIN, 1975; KITTEL, 2005, o equipamento da Figura (7) utiliza uma geometria tipo ( θ - 2θ ). Neste caso, o cátodo é excitado por um transformador de alta voltagem e emite um feixe de raios-X, incide na amostra S que está colocada sobre o ânodo (suporte na forma de lâmina). Os raios difratados incidem no coletor C que está ligado a um

transferidor com escala em graus centígrados. A amostra e o detector estão sincronizados, quando a amostra sofre uma rotação de θ graus, o coletor varia de 2θ graus.

Essa sincronização assegura a regularidade entre os raios incidentes e refletidos, esse processo gera um padrão de difração e o resultado, é um espectro conhecido como difratograma, ver Figura (14).

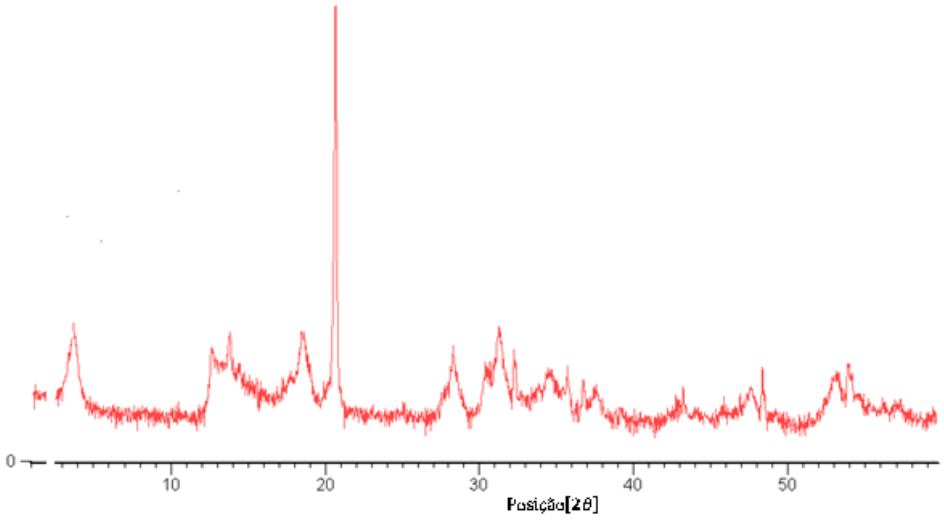



Figura 8 - Espectro resultante do padrão de difração (Laboratório de Propriedades Magnéticas, SHIMADZU XRD/6000).

O método de pó também é usado para identificação de substâncias, cada uma com seu espectro característico. O Centro Internacional para Dados de Difração através do Comitê da Junta para Estudos de Difração de Pó mantém um banco de dados com todos os difratogramas coletados, editados, publicados e disponibilizados na literatura científica, fornece o programa de computador e informação bibliográfica para ser usada na comparação dos dados de uma substancia desconhecida.

## 2.2 Óxidos, Hidróxidos e Óxi-Hidróxidos

De acordo com (NEVES et. al., 2008; KLEIN & HURLBUT, 2008, os minerais de óxidos, hidróxidos e óxi-hidróxidos compreendem aqueles compostos naturais nos quais o oxigênio aparece combinado com um ou mais metais. Nesse texto os óxidos foram agrupados em simples e múltiplos. Os agrupamentos simples, são compostos por um metal e oxigênio, são de vários tipos, com diferentes relações [X:O] (na mesma proporção de metal e oxigênio),

tais como [$X_2O$, XO, $X_2O_3$]. Os óxidos múltiplos [$XY_2O_4$] ocorrem em duas posições (A e B), com átomos metálicos não equivalentes. Nesse trabalho, dentro da classe dos óxidos de ferro, enfatizaremos mais detalhadamente a hematita, a goethita e a magnetita, ver Tabela (1). A literatura apresenta hoje cerca de 17 compostos de óxidos de ferro, sendo a maioria deles obtidos de forma sintética (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996). Entre todas essas formas de óxidos, a Magnetita ($Fe_3O_4$) e a Hematita são os mais conhecidos como formas puras, os demais são chamados oxihidróxidos como a Goethita (KÄMPF & CURI, 2000). A Magnetita é classificada como material ferrimagnético com seus momentos de dipolos alinhados em paralelo entre si e antiparalelo ao campo aplicado, é facilmente magnetizada e possui propriedades magnéticas dos materiais ferromagnéticos, possui temperatura crítica em torno de 580°C, acima da qual perde o ordenamento dos momentos de dipolos magnéticos e transforma-se em Hematita, processo equivalente ocorre com a Goethita para temperatura acima de 400°C (REITZ & MILFORD, 1960).

Tabela 1 - Picos diagnósticos de minerais de óxidos de ferro e de anatásio quando submetidos à difração de raios-X (SCHWERTMANN & T, 1989).

| Mineral | Fórmula Química | Posição° $(2\theta)$ | d (nm) | Ir (%) |
|---|---|---|---|---|
| Hematita | $\propto - Fe_2O_3$ | 33,30 | 0,269 | 100 |
| | | 35,77 | 0,252 | 50 |
| | | 24,25 | 0,367 | 25 |
| Goethita | $\propto -FeOOH$ | 21,25 | 0,418 | 100 |
| | | 36,67 | 0,245 | 50 |
| | | 33,30 | 0,269 | 35 |
| Magnetita | $Fe_3O_4$ | 35,48 | 0,253 | 100 |
| | | 30,08 | 0,297 | 30 |
| | | 62,54 | 0,149 | 40 |

Fonte de Consulta: REZENDE et. al., Mineralogia de Solos Brasileiros, 2005.

### 2.2.1 O Intemperísmo nos Solos e Rochas

As mudanças que ocorrem na superfície da Crosta Terrestre constituem os processos de intemperísmo provocando alterações nas propriedades físicas dos solos como textura, cor, plasticidade, agregação e suscetibilidade à erosão, mineralógica como estrutura cristalina e química, como a dinâmica de íons no sistema solução do solo. O intemperísmo é um processo onde as rochas e minerais em desequilíbrio tendem a se transformar em substâncias mais estáveis (REZENDE et. al., 1986; LUCHESE et. al., 2002).

A intensidade de ocorrência do intemperísmo em rochas depende da sua formação, características como composição mineralógica, organização dos minerais na massa da rocha, a rigidez, a permeabilidade e a forma como se desagrega são as mais influenciadas, de maneira semelhante as variações químicas como oxidação, redução, hidratação, hidrólise, solução, carbonatação, etc, contribuem para o intemperísmo dos solos (BLOOM, 1988; INDA JUNIOR & KÄMPF, 2005).

### 2.2.2 A Dinâmica de Transformações dos Óxidos de Ferro

O sistema físico que compreende o globo terrestre é composto fundamentalmente por outros sistemas que inclui a crosta terrestre, a camada aquosa da Terra correspondendo aos oceanos, mares, rios, etc, ao conjunto dos solos do globo que representam a base para os ecossistemas da superfície da Terra, e ao conjunto de todos os sistemas ecológicos da Terra (POPP, 1998). Os minerais óxidos de ferro estão naturalmente presentes em alguns desses sistemas, para a formação dos óxidos de ferro trivalente, por exemplo, ocorre o intemperísmo aeróbico na superfície das rochas magmáticas, em seguida, são distribuídos perpassando por outros sistemas (CORNELL e SCHWERTMANN, 1996). O ferro é importante nos ambientes naturais devido à sua presença abundante, sua capacidade de mudança de valência, a habilidade para formar várias fases de óxidos de acordo com o ambiente, a maioria desses óxidos têm significante reatividade química (SCHWERTMANN & FITZPATRICK, 1992).

A goethita é o composto mais comum entre os óxidos de ferro e é bastante universalizado, está presente nos intemperísmos de maneira geral (SCHWERTMANN, 1985). Os óxidos de ferro trivalente normalmente precipitam como ferrihidrita ou goethita, em função do elemento de solubilidade utilizado, normalmente a temperatura é determinante.

A hematita é formada a partir de seu precursor natural, a ferrihidrita, que pode também, se transformar em goethita (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996). A magnetita pode transformar-se em maghemita pelo processo de oxidação direta do ferro bivalente e do ferro trivalente, mantendo a mesma unidade estrutural, pode também, mudar de fase para a hematita sofrendo desidratação por variação térmica (BIGHAM, 1977).

### 2.2.3 Óxidos de Ferro Presentes nos Solos e Rochas

A diferença entre determinados tipos de solos está precisamente na sua composição mineralógica, os solos magnéticos em tons escuros conhecidos como Nitossolos, por exemplo, são ricos em óxidos de ferro preferidos para a atividade agrícola (FABRIS et al, 1997). Normalmente encontrados em solos de regiões tropicais e subtropicais são derivados de rochas magmáticas ou ígneas, formadas a partir de lavas de vulcões, a composição da rocha pode ser distribuída na forma: $SiO_2$ 30 a 80%, $Al_2O_3$ 3 a 25%, $FeO$-$Fe_2O_3$ 0 a 13%, MgO 0 a 25%, CaO 0 a 16%, $Na_2O$ 0 a 16% e $K_2O$ 0 a 10% (POPP, 1998). Essa distribuição pode ser confirmada através do basalto, do diabásio que possui a mesma composição química e mineralógica do basalto, do anfibolito de origem metamórfica ou magmática, do grabo rocha magmática máfica de cor escura, e o tufíto resultante da consolidação de cinzas vulcânicas (FABRIS et. al., 1995; SCHWERTMANN, 1985).

Em solos tropicais a ocorrência e a dinâmica de transformação dos óxidos de ferro estão diretamente ligados à rocha de origem. Nos solos brasileiros, os óxidos de ferro mais comuns são a hematita, a goethita, a maghemita, a magnetita e a ilmenita. Normalmente, hematitas e goethitas são compostos derivados de mudanças de fase de grupo de silicatos primários (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989), assim como, maghemitas e magnetitas podem ocorrer durante a pedogênese ou formadas a partir do material de origem (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996).

### 2.2.4 Hematita

Mineral bastante comum em solos de regiões tropicais e subtropicais, especialmente aqueles com boa drenagem. A hematita pode sofrer, porém, com menor freqüência que na goethita, o deslocamento do íon $Fe$ pelo $Al$ através de substituição isomórfica

(SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989 e CURI & FRANZMEIER 1984). Um mineral comum em muitos tipos de rochas, incluindo uma forma mais notadamente arenítica vermelha. Ela pode ter a forma alterada pela aproximação de algum mineral férrico, produto de oxidação de siderita e magnetita (NEVES et. al., 2008; PERKINS & HENKE, 2004; KLEIN & HURLBUT, 2008. A Hematita é composta de 70% de ferro e 30% de oxigênio, normalmente é uma substância pura a temperaturas abaixo de sua temperatura crítica, ainda que contenham em sua estrutura pequenas quantidades de titânio e manganês (KLEIN & HURLBUT, 2008. Reconhece-se especialmente por seus traços característicos roxo. Também conhecido como oligarquia entre os óxidos é um mineral comum em rochas de várias idades e formas, o composto menos abundante do ferro. No Brasil, encontra-se uma das maiores jazidas mundiais do mineral, principalmente em Minas Gerais (NEVES et. al., 2008).

### 2.2.5 Goethita

A goethita é um dos minerais mais freqüentes, é encontrado em quase todos os tipos de ambientes e solos, sozinhos ou associados com um ou mais óxidos de ferro, sendo responsável pela cor pardo amarelado o escuro de muitos depósitos jovens de materiais intemperizáveis (SCHWERTMANN, et. al., 1985; SCHWERTMANN & KÄMPF, 1985; SCHWERTMANN & FITZPATRICK, 1992 e SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989). A goethita apresenta maior capacidade de absorção de $Al$ em sua estrutura cristalina em relação à hematita (KÄMPF & SCHWERTMANN, 1983; INDA JUNIOR, 2002. Forma-se em condições de oxidação como produto da meteorização de minerais que contêm ferro, por dissolução e reprecipitação de ferrihidrita, por lenta oxidação de fougerita e transforma-se em hematita entre 300°C – 400°C. Em sua composição possui 62,9% de ferro, 27,0 de oxigênio e 10,1% de água. O manganês aparece apenas em quantidades aproximadamente de 5%. A goethita se diferencia da hematíta pela cor de seus traços. No Brasil, ocorre principalmente na ganga dos minérios de ferro de Minas Gerais ( NEVES et. al., 2008 e KLEIN & HURLBUT, 2008).

### 2.2.6 Magnetita

De acordo com KLEIN & HURLBUT, (2003), este mineral faz parte de uma corrente menor do ferro, encontra-se disseminado como mineral componente em muitas rochas ígneas e metamórficas, sendo mais comum nas máficas. Em certos tipos de segregação magmáticos é um dos principais constituintes da rocha, formando assim grande massa do mineral, na forma de grãos negros na fração mais pesada do solo e pode ser identificada pela aproximação de um imã (INDA JUNIOR, 2002; SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989). Na sua composição encontra-se 72,4% de ferro e 27,6% de oxigênio, porém, alguns analistas apontam um pequeno percentutal de magnésio e manganês bivalente substituindo o ferro bivalente e aluminio, cromo e manganês trivalentes, e também, titânio tetravalente substituindo o ferro trivalente. É conhecido, principalmente, por seu forte poder de indução magnética e sua cor negra. Transforma-se em hematita em temperatura aproximada de 300°C. No Brasil, a ocorrência mais significativa encontra-se em Alagoas, Amapá, Pará, Bahia, etc (NEVES et. al., 2008).

## 3 Objetivos Gerais

O objetivo desse trabalho foi observar o comportamento térmico de óxidos de ferro a partir de amostras de solos coletados de cinco perfis em áreas escolhidas da savana de Roraima pelo processo de aquecimento induzido em laboratório e analisar o ordenamento microscópico da matéria a partir das propriedades magnéticas.

### 3.1 Objetivos Específicos

. Comparar os espectros difratométricos das amostras dos solos dos cinco perfis em temperatura de 25°C;

. Analisar os espectros difratométricos do concentrado magnético das amostras dos solos dos cinco perfis obtido pelo processo de indução magnética em temperatura de 25°C;

. Observar os espectros difratométricos das amostras dos solos dos cinco perfis aquecidos a 300°C e obter os óxidos de ferro presentes;

. Observar os espectros difratométricos das amostras dos solos dos cinco perfis aquecidos a 700°C e obter os óxidos de ferro presentes;

. Analisar as transformações ocorridas em condições de aquecimento a 300°C e 700°C;

. Observar as mudanças na estrutura microscópica da amostra de solo natural após aquecimento, com a aproximação do campo externo.

## 4 Material e Métodos

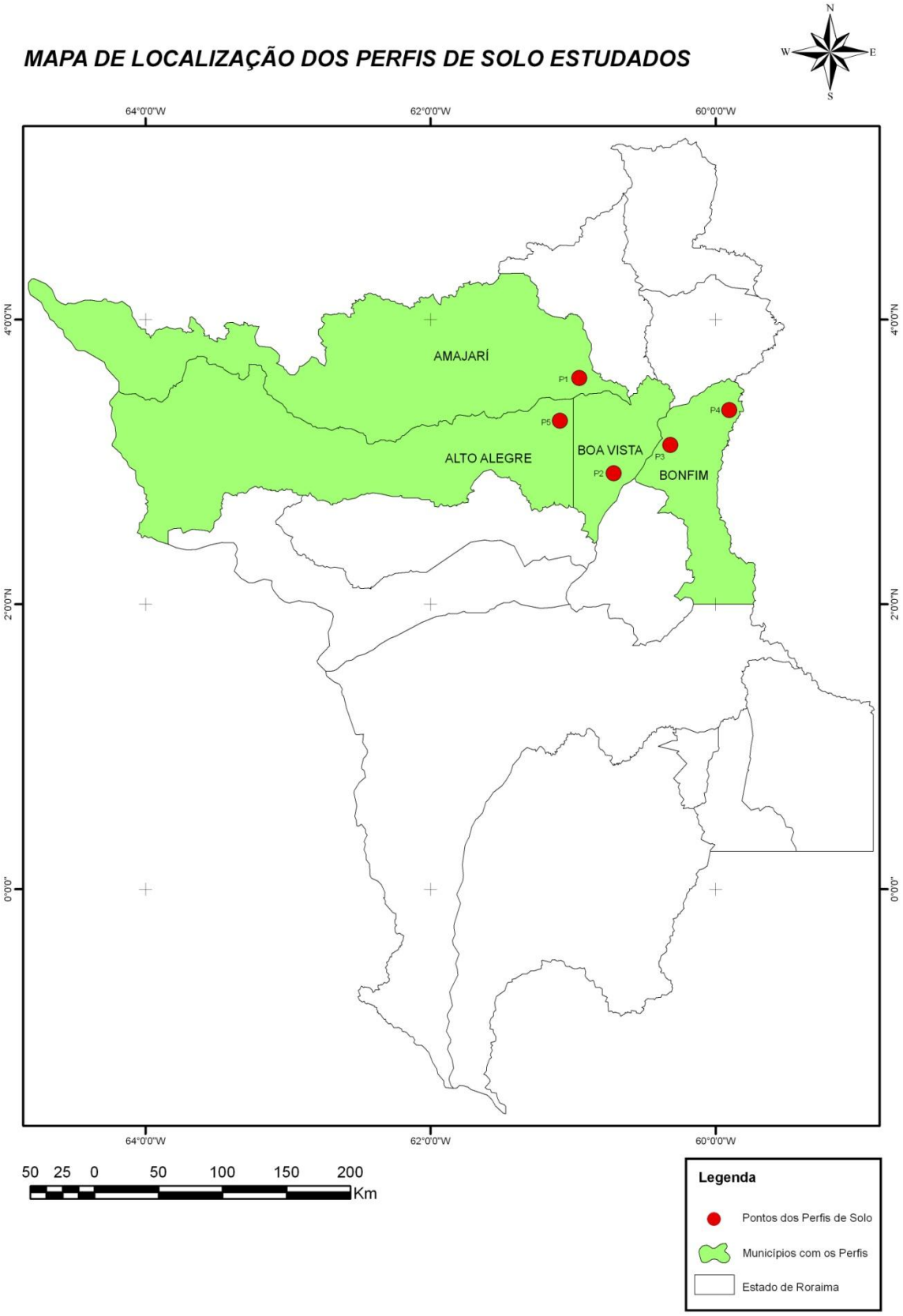
### 4.1 Procedimentos amostrais dos solos

Esse trabalho foi desenvolvido em cinco perfis escolhidos com solos representativos nos municípios de Amajari, Boa Vista, Bonfim e Alto Alegre no Estado de Roraima, considerando que a região na sua formação possui um relevo muito diversificado. Foram utilizadas amostras de areia total (TFSA) de horizontes, superficial e subsuperficial, para cada perfil selecionado. A difratometria de raios-X de amostras policristalinas foi a técnica física utilizada na identificação das fases mineralógicas e no monitoramento da preparação das amostras, no laboratório de propriedades magnéticas.

A análise difratométrica foi realizada obedecendo a critérios da lei de Bragg (Rezende et. al., 2005) e a tabela de picos característica dos espaçamentos basais inerente à distinção e variação de cada mineral (CHEN, 1977); em solos naturais à temperatura ambiente (25°), e em concentrados magnéticos retirados de solos naturais queimados a 300°C e 700°C. Em todas as análises foi tomado como padrão de referência o quartzo, considerando que dos minerais silicatos, este esteve presente nos solos de todos os perfis. Os picos característicos dos principais óxidos de ferro que ocorre nos solos, presentes nos difratogramas de raios-X, estão listados na Tabela (2) e utilizados como comparação para diagnóstico (Schwertmann & Taylor, 1989).

O tratamento das amostras foi realizado em duas etapas e obedeceu aos procedimentos adotados pela Embrapa Solos (Embrapa, 1997), a primeira fase experimental aconteceu no Laboratório de Manejo de Solos do Núcleo de Pesquisa Agrícola – NUPAGRI/CCA/UFRR. A segunda fase foi desenvolvida no Laboratório de Difratometria de Raios-X – CCT/UFRR

## 4.2 Localização e coleta das Amostras



A área escolhida para coleta da amostra do prefil 1 do Latossolo Vermelho Distroférrico formado de sedimentos de gnaisse do grupo cauarane nos horizontes (0 – 10) e (80 – 100), pertence ao municipio de Amajarí, localizado no km 594 da BR 174 nas coordenadas geográficas 3°35’34,2” Norte e 60°57’5,3” Oeste.

O perfil 2 está localizado no municipio de Boa Vista, km 519 da BR 174 nas coordenadas geográficas 02°55’36,3”, Norte e 60°42’43,5”, Oeste. Foi realizada coleta em dois horizontes (0 – 10) e (80 – 100) do Latossolo Vermelho Distrófico originado de material da formação Boa Vista.

A coleta do perfil 3 ocorreu no km 61 da BR 401 municipio de Bonfim, nas coordenadas 03°07’4’’ ao Norte e 60°18'4,5’’a Oeste, nos horizontes (0 – 10) e (80 – 100) de um Latossolo Vermelho Distrófico originado de material da formação Boa Vista.

O perfil 4 está localizado no km 114 da BR 401 municipio de Bonfim, nas coordenadas 03°21'47,1’’ ao Norte e 59°54'11,1’’ a Oeste, próximo ao igarapé do Arraia. Foi coletada amostra do Cambissolo Háplico Tb Eutrófico originado de material da formação Boa Vista.

O perfil 5 pertence ao municipio de Alto Alegre, 55 km da BR 174, região do Taiano, nas coordenadas 3°17’20,2” Norte e 61°05’17,6” Oeste. Foi realizada coleta de dois horizontes (0 – 10) e (80 – 100) de um Argissolo Vermelho Eutrófico formado de diabásio da região do Taiano

### 4.3 Tratamento e Separação das Amostras

A expedição ao retornar do campo com o material coletado se dirigiu ao laboratório de Manejo. Os procedimentos no tratamento e posterior afinamento das amostras atenderam a critérios de Embrapa Solos (Embrapa, 1997), desenvolvendo os seguintes passos:

(1) Secagem da amostra em estufa com circulação e renovação de ar. O período de secagem foi de 24 horas em uma temperatura de 45°C;

(2) Destorroamento manual com rôlo compressor e coletado em bandejas;

(3) No processo de afinamento a amostra é acomodada em um cilindro vazado, em pequenos orifícios (por onde passa a amostra afinada) e, no seu interior, foram colocados dois cilindros maciços, um grosso e um fino (que executam por atrito a afinação da amostra). Em seguida o conjunto é levado ao moinho de boca;

(4) Após o afinamento, a amostra é acomodada em pequenas porções em recipiente limpo para não haver contaminação. Em seguida, com um imã protegido por um plástico, procedemos a separação do concentrado magnético, pelo processo de indução magnética. O concentrado magnético obtido foi levado ao Laboratório de Propriedades Magnéticas – LPM, no campus do Paricarana;

(5) As amostras de massa de solo natural foram separadas por horizonte, cada uma om 3 porções de 20 gramas, foram colocadas em cadinhos de porcelana, em número de 18 cadinhos distintos um do outro, na forma de cone, e as medidas de massa do conjunto tomadas em balança de precisão com aproximação de 4 dígitos.

(6) No tratamento térmico as amostras foram queimadas em forno MUFLA por um período de 4 (quatro) horas em temperaturas de 300°C e 700°C;

(7) Após esse período os cadinhos são retirados do forno e resfriados em dessecador para evitar retenção de umidade;

(8) No Laboratório de Propriedades Magnéticas, as amostras foram identificadas e caracterizadas por análise difratométrica.

## 4.4 Identificação e Caracterização das Amostras

No processo de identificação e caracterização do concentrado magnético das amostras de TFSA, foi utilizado o método de pó, através da técnica de Difração de Raios-X. Nessa técnica, a amostra é mais bem macerada com a ajuda do almofariz de ágata, e em seguida, acomodada em uma lâmina de alumínio com uma diferença de nível circular, onde a porção da amostra é colocada, pressionada suavemente com uma superfície de vidro liso de geometria retangular e espessura aproximada de 4 mm, para evitar possíveis orientações preferenciais.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas num difratômetro SHIMADZU, modelo XRD/6000, operado em geometria convencional com escala °( θ - 2θ ) e extensão (2 – 100)°C. A radiação usada foi a $K\alpha$ do cobre ou $C_u K\alpha$, com comprimento de onda λ = 0,154186 nm, com passo de 0,02°C e velocidade de 2°C/min, com leitura variando de ( 10 a 70 ) ° 2θ.

Os espectros difratométricos são mostrados no capítulo 4, os picos característicos estão indicados por suas posições angulares dos planos de reflexão relativos às várias fases em que o mineral foi identificado, eles correspondem às respectivas cartas de identificação única, de acordo com O Centro Internacional de Dados de Difração através do Comitê da Junta para Estudos de Difração de Pó.

## 5 Resultados

A análise mineralógica dos difratogramas de raios X da amostra de areia total (TFSA) das amostras dos solos dos perfis $P_1$, $P_2$, $P_3$, $P_4$ e $P_5$ ocorreram em três momentos distintos: (1) solos naturais em horizontes superficiais e subsuperficiais; (2) concentrado magnético dos solos naturais; e (3) aquecimento dos solos às temperaturas de 300°C e 700°C, e extração dos concentrados magnéticos dos solos queimados de horizontes subsuperficiais.

### 5.1 Solos Naturais – Aspecto superficial e subsuperficial

Nessa seção estão os difratogramas de raios X que possibilitaram a análise mineralógica dos solos naturais. Estão apresentados nesta fase as figuras que mostram o comportamento geral dos solos. Aqui os espectros são apresentados (sobrepostos) de $(10\ a\ 70)^{\circ}$ 2θ das amostras de solos naturais referente às camadas superficiais (linha sólida em vermelho) e subsuperficiais (linha sólida em preto). Para ajudar na localização dos picos foi usado uma amostra de quartzo puro nas figuras, em linha sólida em verde.

Figuras (11 a 15) são relativas aos solos naturais. Nessas figuras são apresentados os difratogramas de raios-X da amostra total a 25°C, dos horizontes superficiais e subsuperficiais dos perfis $P_1$, $P_2$, $P_3$, $P_4$ e $P_5$.

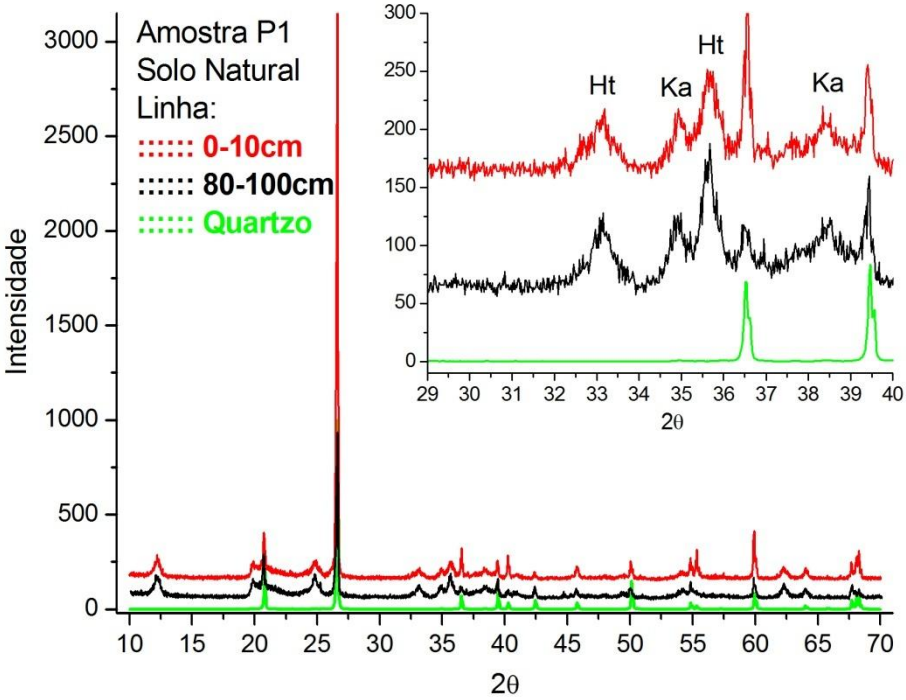



Figura 10- Difratograma de raios -X do solo P1

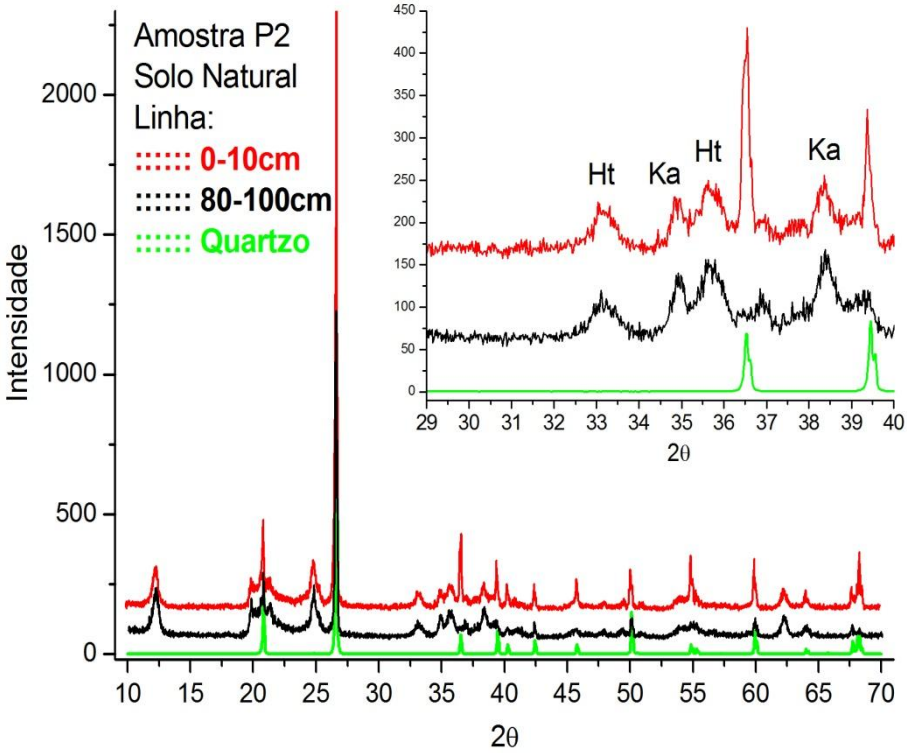



Figura 11 - Difratograma de raios -X do solo P2

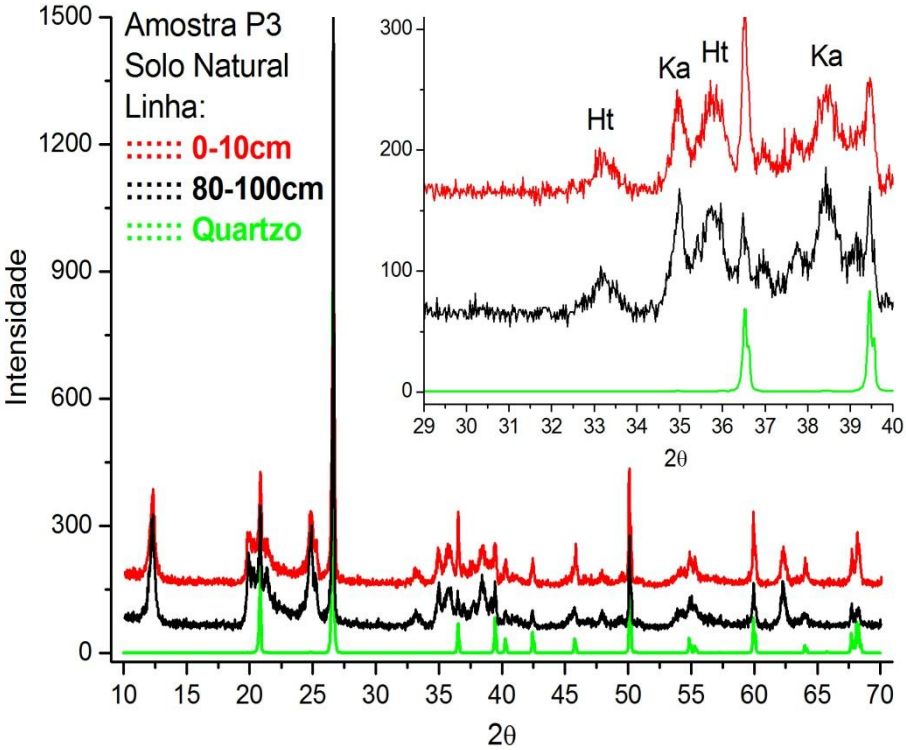



Figura 12 - Difratograma de raios -X do solo P3.

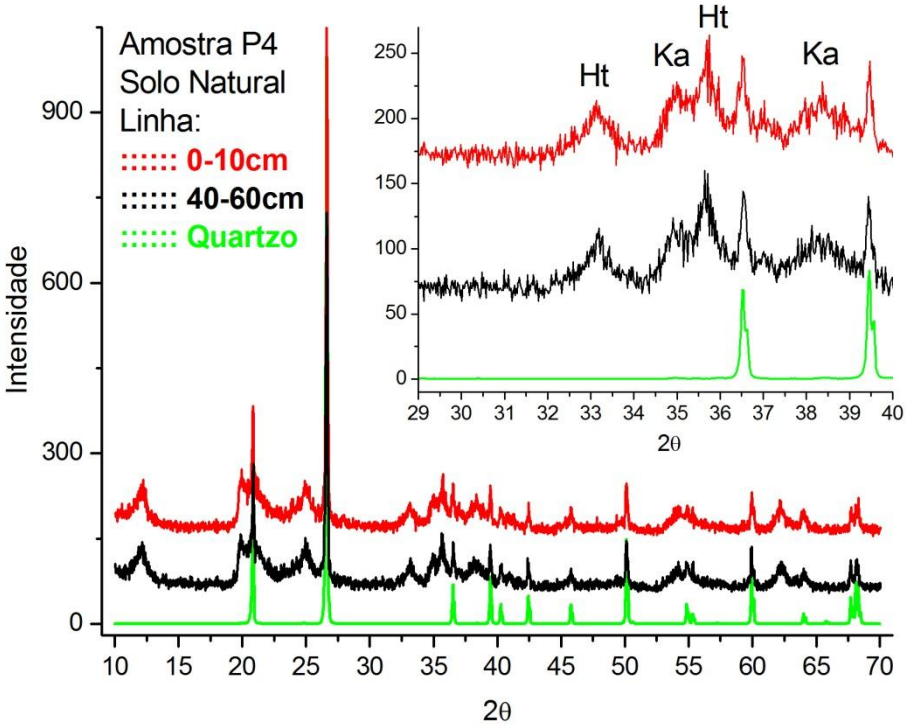



Figura 13 - Difratogramas de raios-X do solo P4.

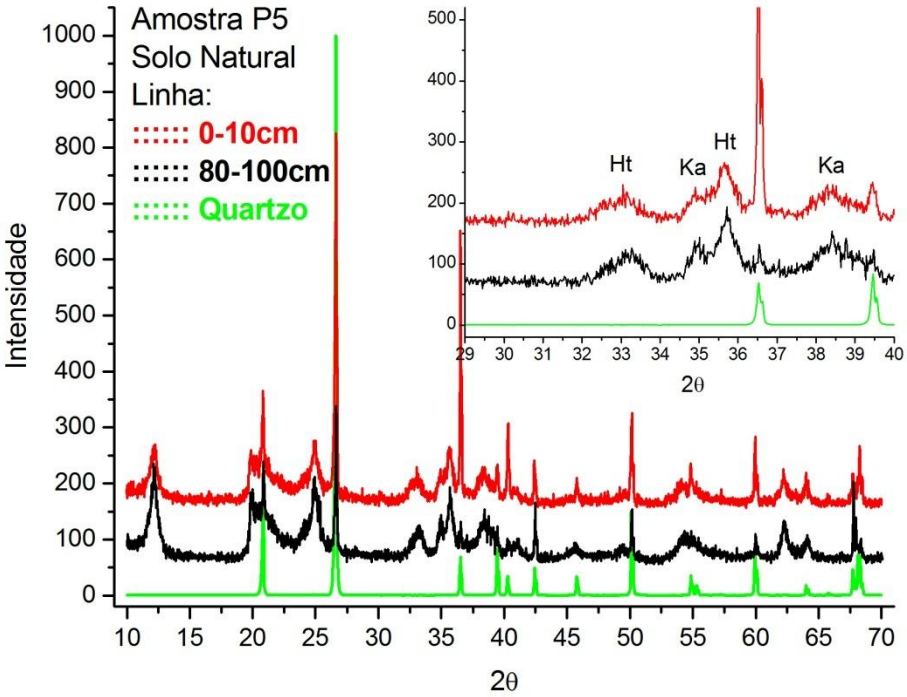



Figura 14 - Difratograma de raios -X do solo P5.

Os principais componentes da areia total dos solos dos cinco perfis estudado podem ser identificados pelas reflexões características de cada mineral, expressas nos difratogramas das Figuras (11 a 15). Comparando os resultados dos espectros difratométricos, verificamos que os minerais que absorvem as mudanças mais naturalmente já não se encontram na referida posição, uma vez que sofreram alteração, dessa forma restam apenas os mais resistentes ao intemperísmo natural (REZENDE et. al., 2005). Observando os cinco espectros difratométricos notamos nesse primeiro momento uma grande coerência na composição mineralógica entre os horizontes superficiais e subsuperficiais.

## 5.2 Solos Naturais – Aspecto geral dos difratogramas

Nas figuras desta seção, são apresentados os mesmos espectros da seção anterior, mas agora superpostos, para uma melhor análise de comparação entre os pontos de coleta. As Figuras (22 a 25) mostram os espectros difratométricos das amostras de solos naturais dos horizontes superficial e subsuperficial dos cinco perfis estudados.

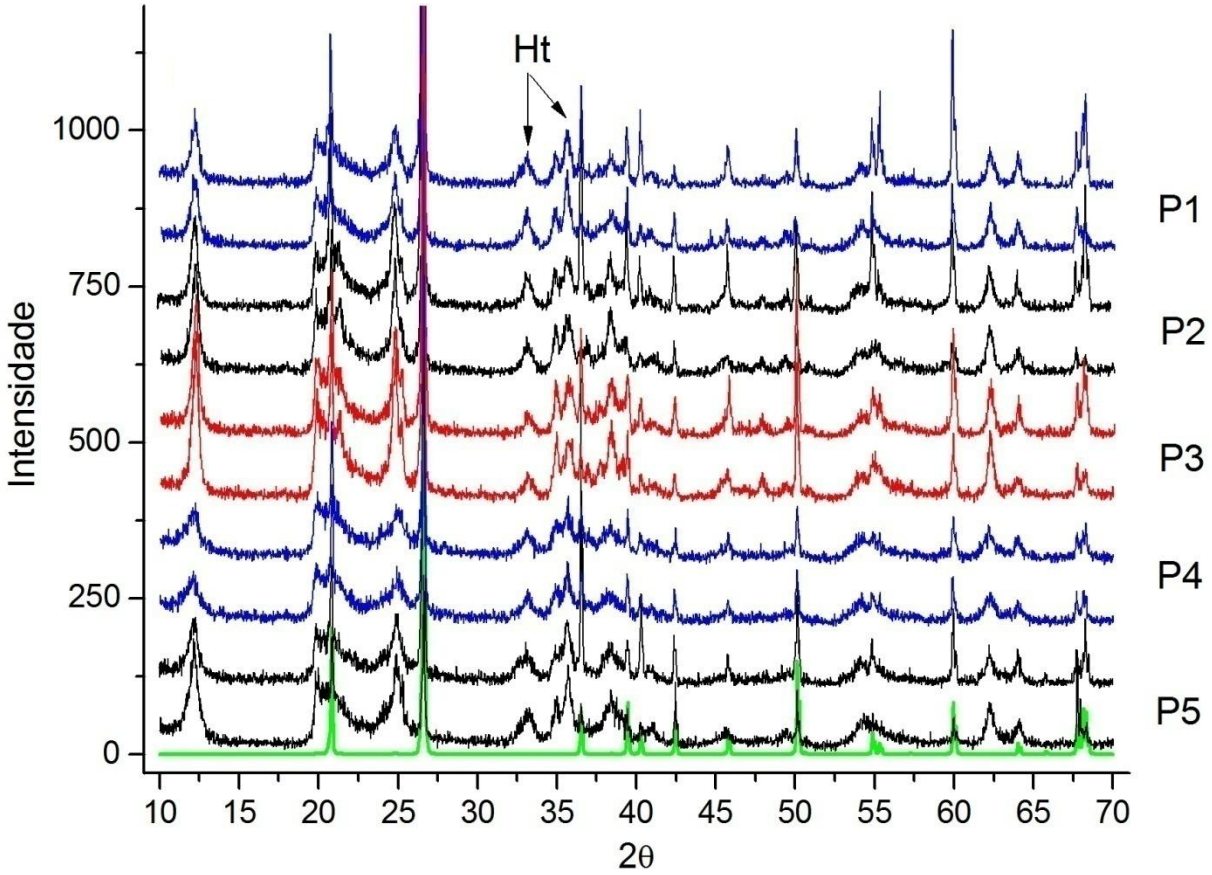



Figura 15 - Difratogramas dos solos naturais, horizontes superficiais (linha superior de cada cor) e subsuperficiais (linha inferior), perfis $P_1$ (azul), $P_2$ (preto), $P_3$ (vermelho), $P_4$ (azul), $P_5$ (preto) ─ Hematita (Ht).

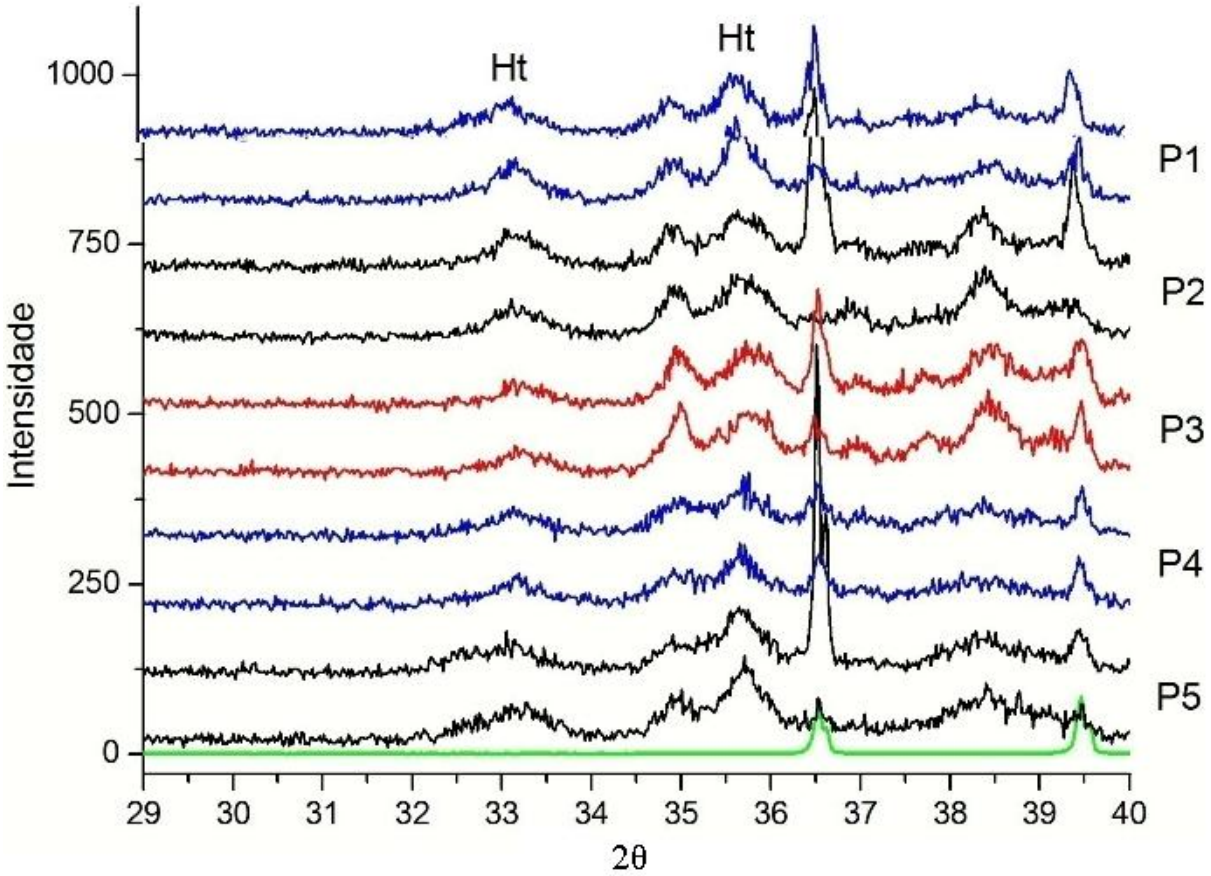



Figura 16 - Difratogramas dos solos naturais, horizontes superficiais (linha superior de cada cor) e subsuperficiais (linha inferior), perfis $P_1$ (azul), $P_2$ (preto), $P_3$ (vermelho), $P_4$ (azul), $P_5$ (preto) ─ Hematita (Ht).

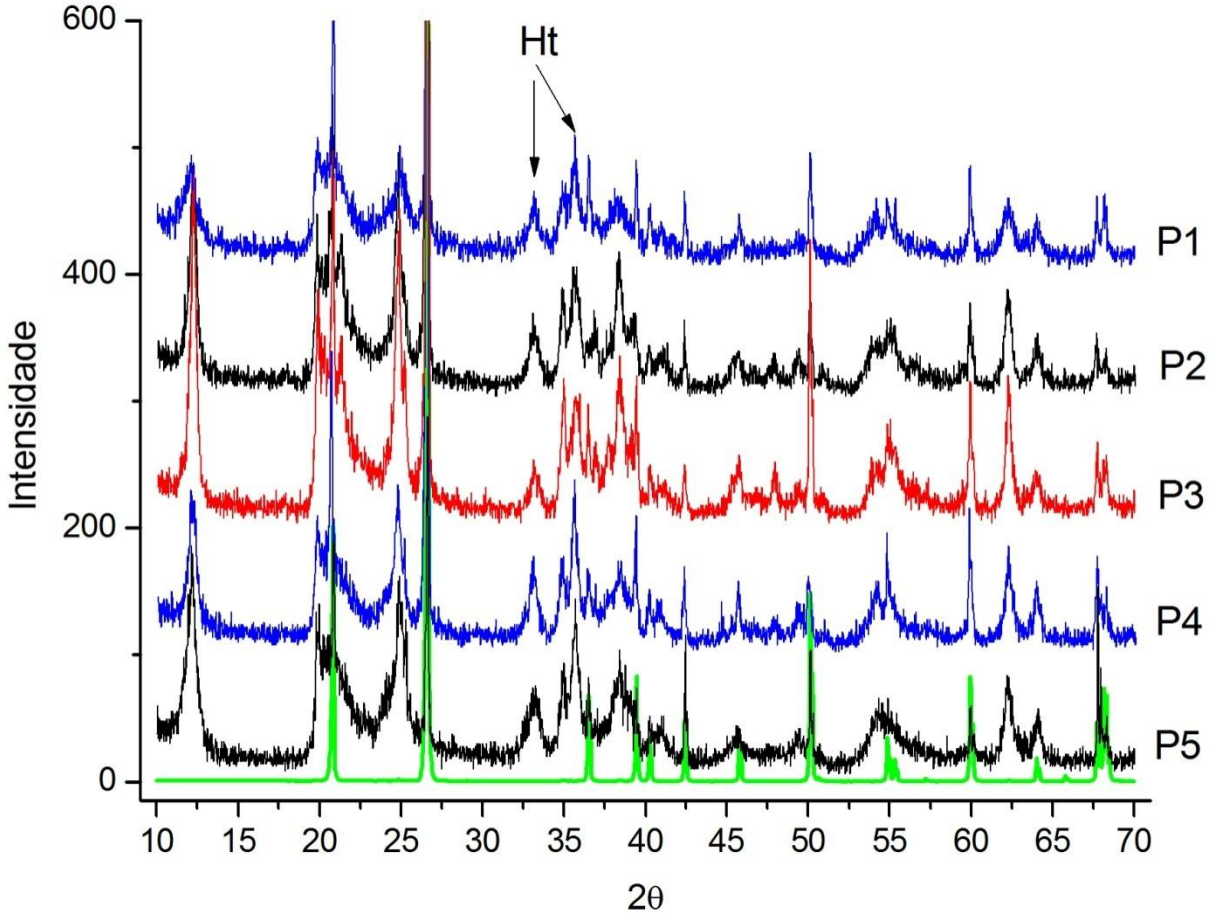



Figura 17 - Difratogramas dos solos naturais de horizontes subsuperficiais dos perfis $P_1$ (azul), $P_2$ (preto), $P_3$ (vermelho), $P_4$ (azul), $P_5$ (preto) ─ Hematita (Ht).

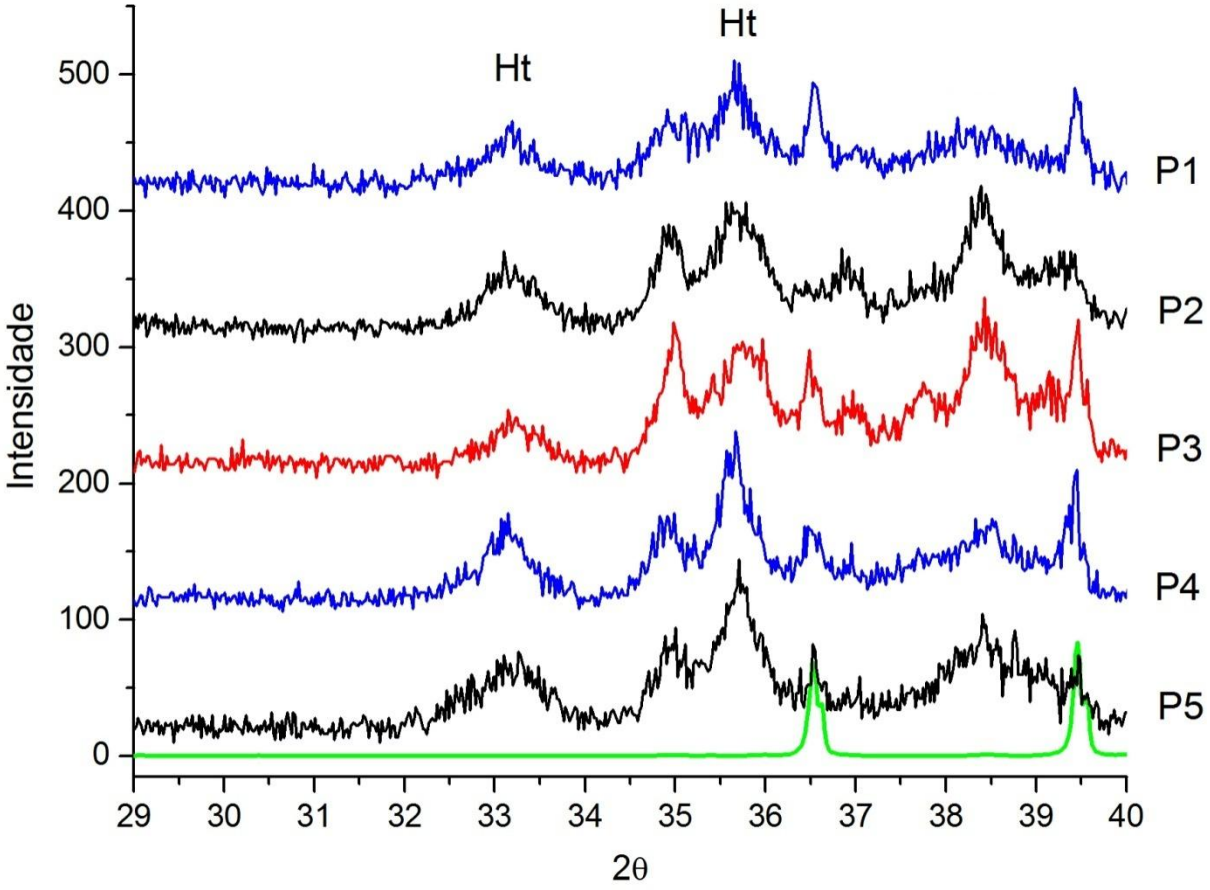



Figura 18 - Difratogramas dos solos naturais de horizontes superficiais dos perfis $P_1$ (azul), $P_2$ (preto), $P_3$ (vermelho), $P_4$ (azul), $P_5$ (preto) ─ Hematita (Ht).

Foi observado que entre os óxidos de ferro predomina hematita com maior atividade entre os horizontes subsuperficiais, que está de acordo com Jesus Filho et al, 1995, cujas intensidades se confirmam na Tabela (2). Para confirmar esses dados foram feitas ampliações entre (29 a 40)° 2θ. Ao distribuir os espectros, de cima para baixo, primeiro apresentamos o horizonte superficial, e em seguida o subsuperficial, para cada perfil estudado, usamos a convenção: $P_1$ (azul), $P_2$ (preto), $P_3$ (vermelho), $P_4$ (azul), $P_5$ (preto).

## 5.3 Concentrados Magnéticos

As Figuras (26 a 28) mostram os difratogramas de raios-X dos concentrados magnéticos das amostras de solo dos cinco perfis. Foi observado que os óxidos de ferro sofrem aumento significativo na intensidade dos seus reflexos, devido a maceração e separação do concentrado pelo processo de indução magnética. O domínio de Hematita é evidente, seguido de reflexos de Magnetita.

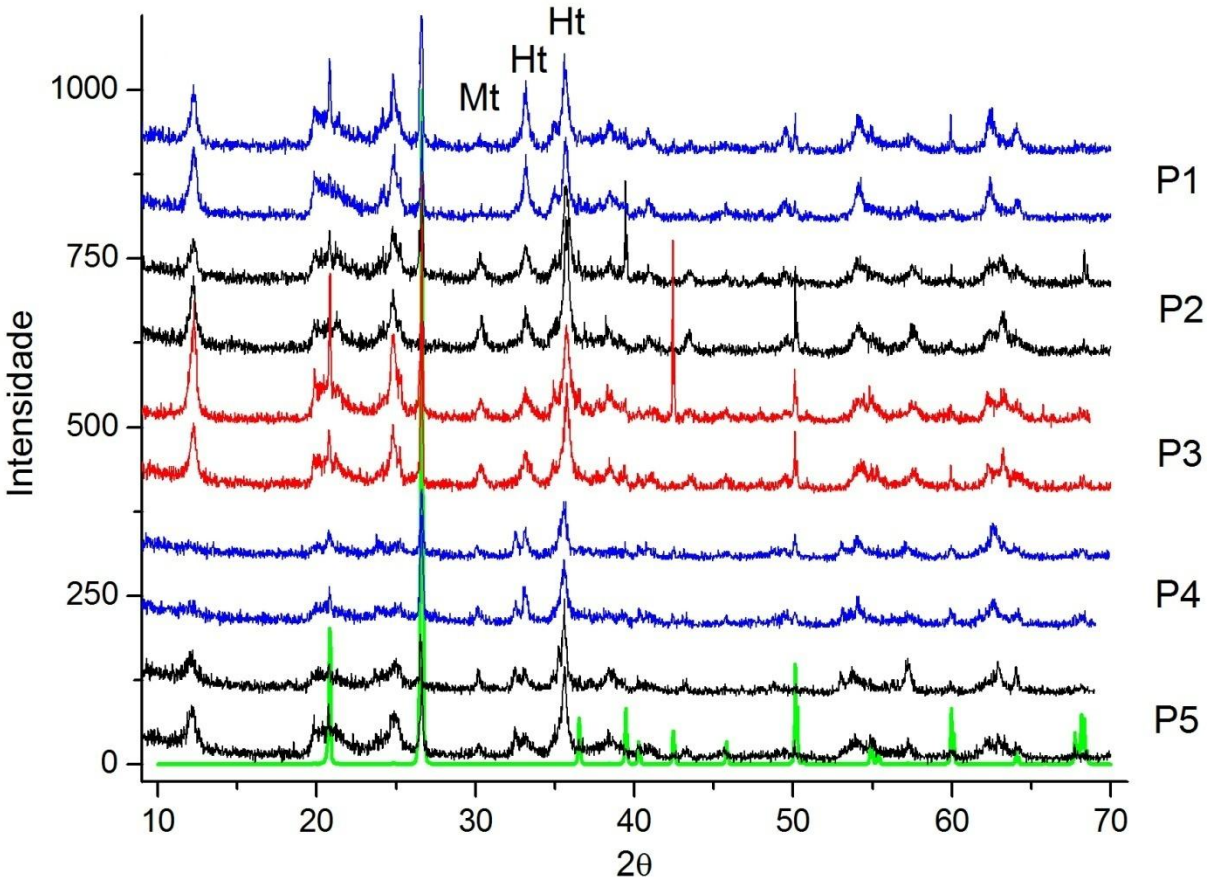



Figura 19 - Difratogramas dos concentrados magnéticos, horizontes superficiais (linha superior) e subsuperficiais (linha inferior), perfis $P_1$ (azul), $P_2$ (preto), $P_3$ (vermelho), $P_4$ (azul), $P_5$ (preto) ─ Hematite (Ht); Magnetita (Mt).

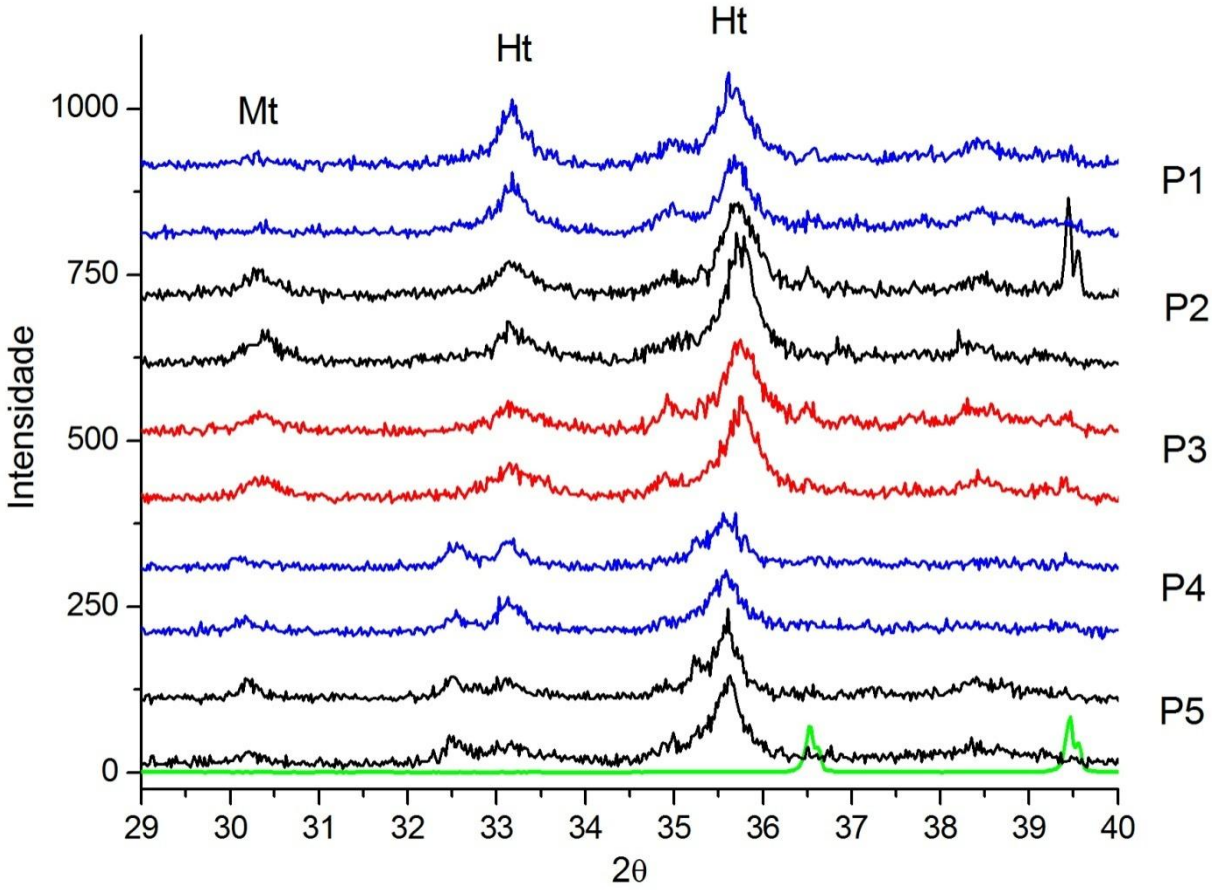



Figura 20 - Difratogramas dos concentrados magnéticos, horizontes superficiais (linha superior de cada cor) e subsuperficiais (linha inferior), perfis $P_1$ (azul), $P_2$ (preto), $P_3$ (vermelho), $P_4$ (azul), $P_5$ (preto) ─ Hematita (Ht); Magnetita (Mt).

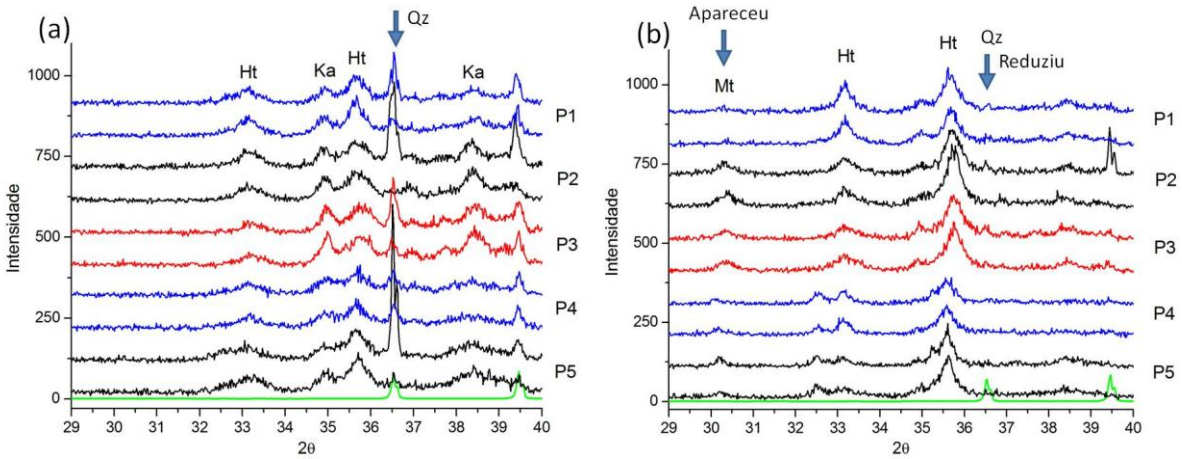



Figura 21 - Comparação entre os difratogramas dos solos naturais e concentrados magnéticos, seguindo a mesma nomenclatura das figuras anteriores.

## 5.4 Solos Naturais Aquecidos

As Figuras (29 a 33), mostram os difratogramas dos concentrados magnéticos retirados dos solos dos perfis $P_1$, $P_2$, $P_3$, $P_4$ e $P_5$, à temperatura ambiente 25°C, a 300°C e 700°C. Na identificação dos picos foi observada a maior intensidade dos reflexos de cada mineral, prevalecendo a ordem: Hematita (Ht), Goethita (Gt), Magnetita (Mt).

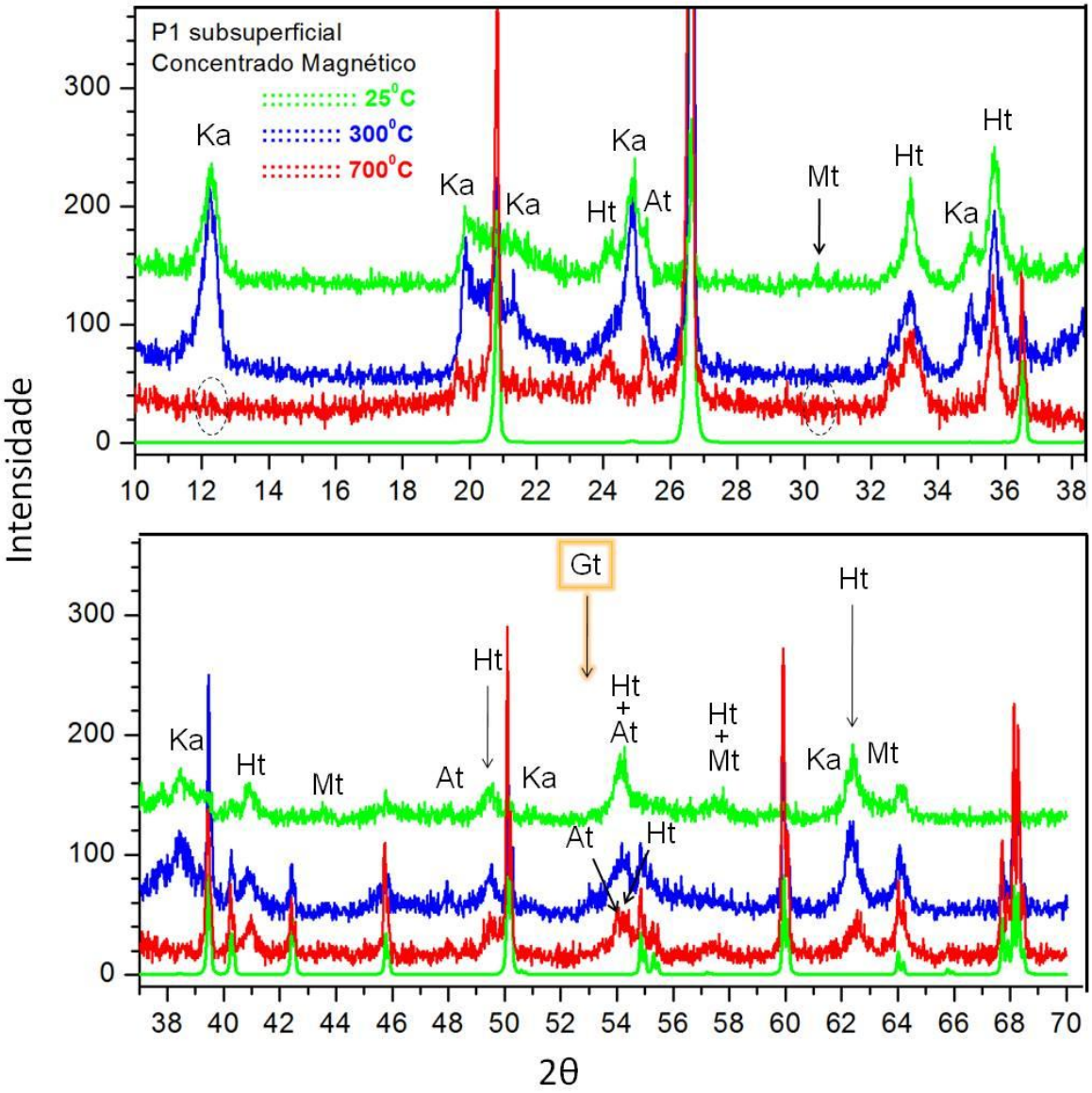



Figura 22 - Diagrama em função da temperatura para o horizonte profundo do concentrado magnético do solo $P_1$.

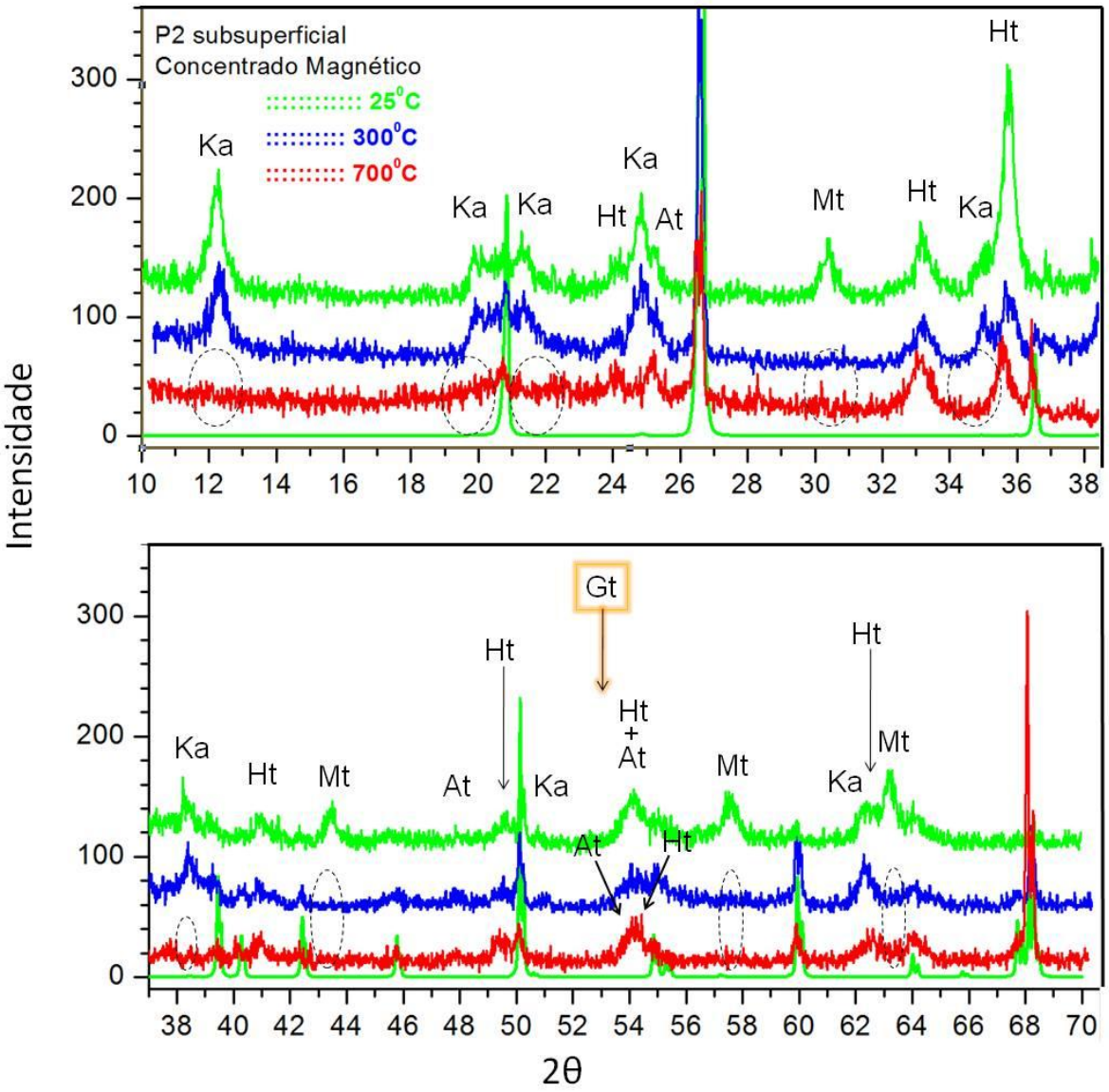



Figura 23- Difratogramas em função da temperatura para o horizonte profundo do concentrado magnético do solo $P_2$.

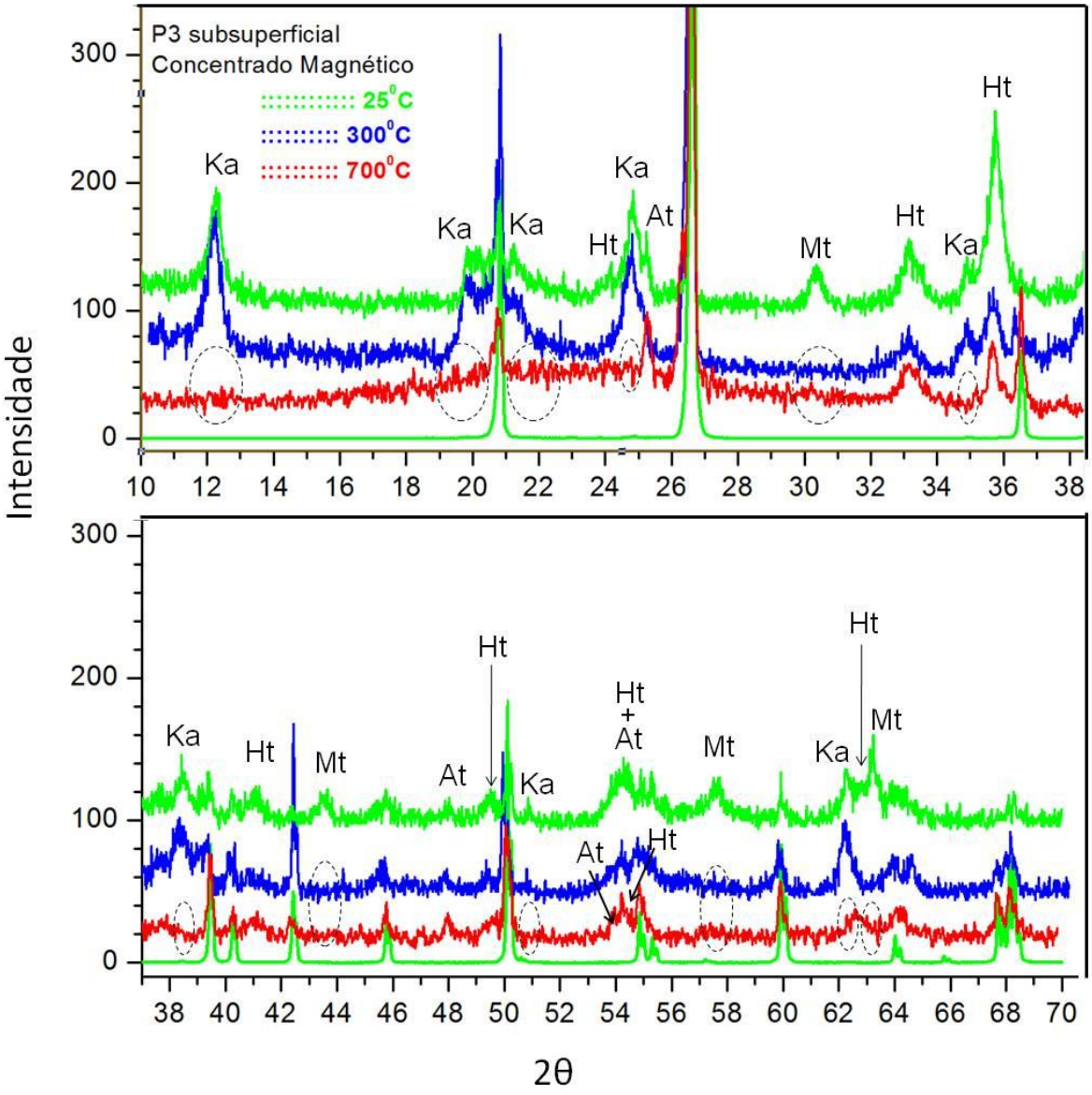



Figura 24 - Difratogramas em função da temperatura para o horizonte profundo do concentrado magnético do solo $P_3$.

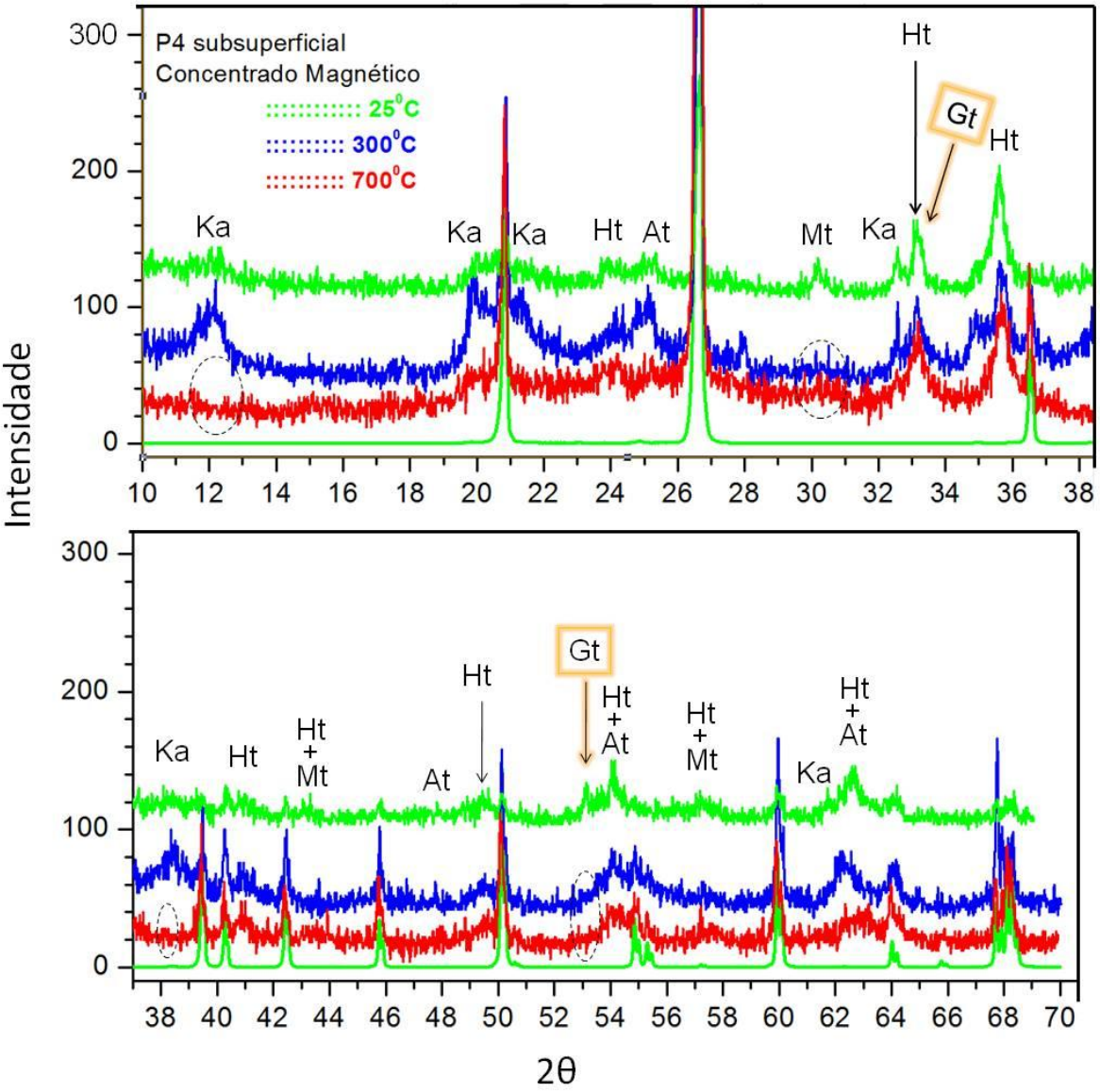



Figura 25 - Difratogramas em função da temperatura para o horizonte profundo do concentrado magnético do solo $P_4$.

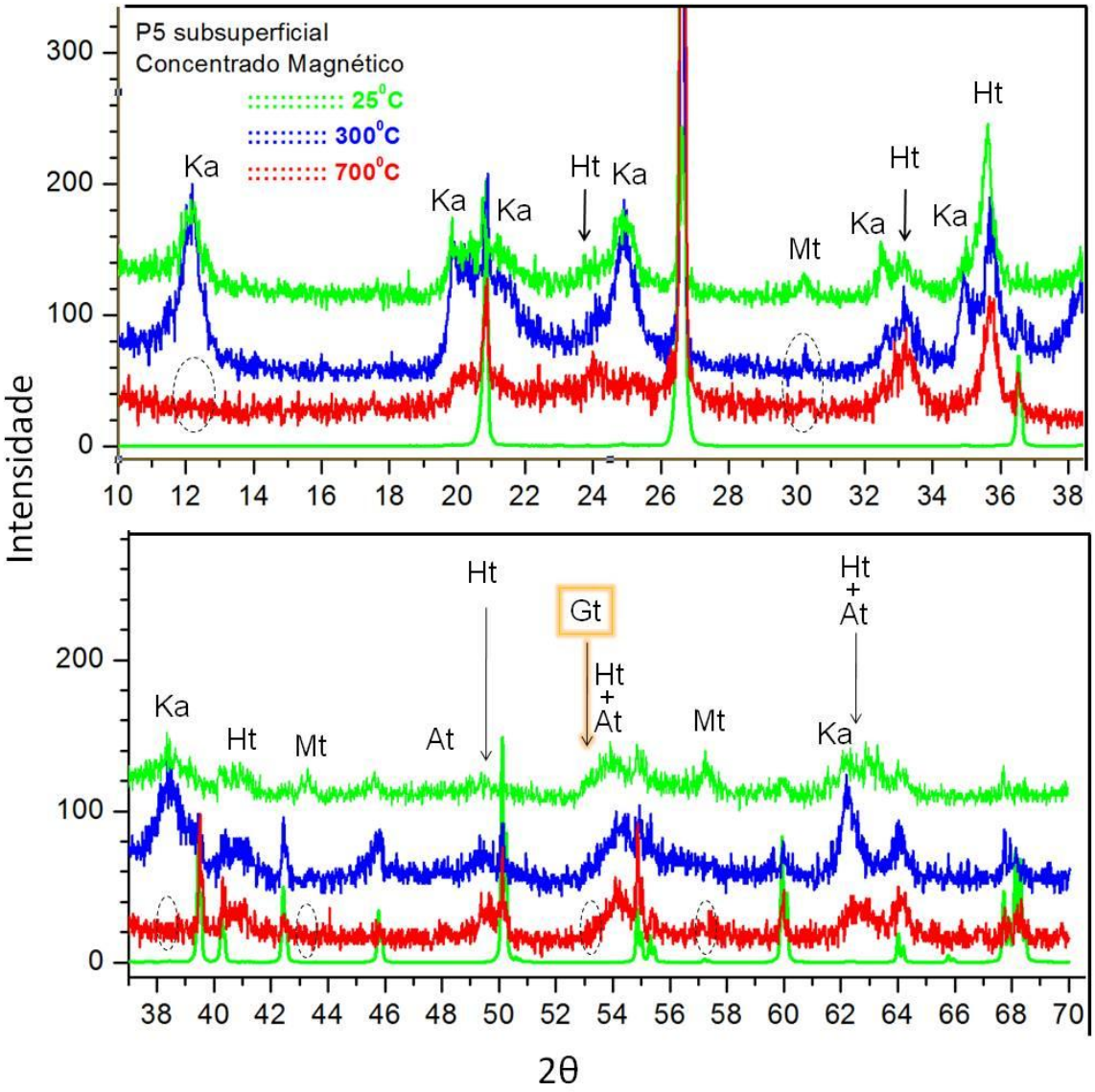



Figura 26 - Difratogramas em função da temperatura para o horizonte profundo do concentrado magnético do solo $P_5$.

A temperatura de 25°C, entre os óxidos de ferro temos a presença predominante de hematita nas posições (33,2° e 35,7°) 2θ, com reflexo de magnetita na posição 30,4° 2θ, em todos os perfis, de acordo com Cornell & Schwertmann (1996), a ocorrência de óxidos de ferro em solos tropicais se deve, a alguns dos minerais cristalinos, principalmente hematita e goethita.

Na temperatura de 300°C foi observada a presença de Hematita e Goethita, com reflexos de Magnetita alternadamente, em todas as amostras de solos, com maior domínio de Hematita, concordando com Kämpf & Curi (2000).

Alterações mais acentuadas ocorreram nas amostras dos solos aquecidos à 700°C. Foi observado aumento evidente do domínio de Hematita, entre os óxidos de ferro, nas amostras dos solos dos perfis analisados, em parte, é justificado pelo processo de oxidação da magnetita para a Maghemita, entre 250°C e 300°C, segundo Schwertmann (1982). Em seguida, por transformação térmica, a Maghemita se transforma em Hematita (Bigham, 1977),

$$Fe_3O_4 \text{ (Magnetita)} \rightarrow Fe_2O_3 \text{ (Hematita)}$$

De acordo com Cornell & Schwertmann (1996), no processo de transformação de minerais comuns em alta temperatura ocorre mudança irreversível na mineralogia magnética da amostra, devido à oxidação como foi colocado acima. Conforme Schwertmann (1985), também na desidratação como é o caso da Goethita que muda de fase para a Hematita a uma temperatura aproximada de 500°C.

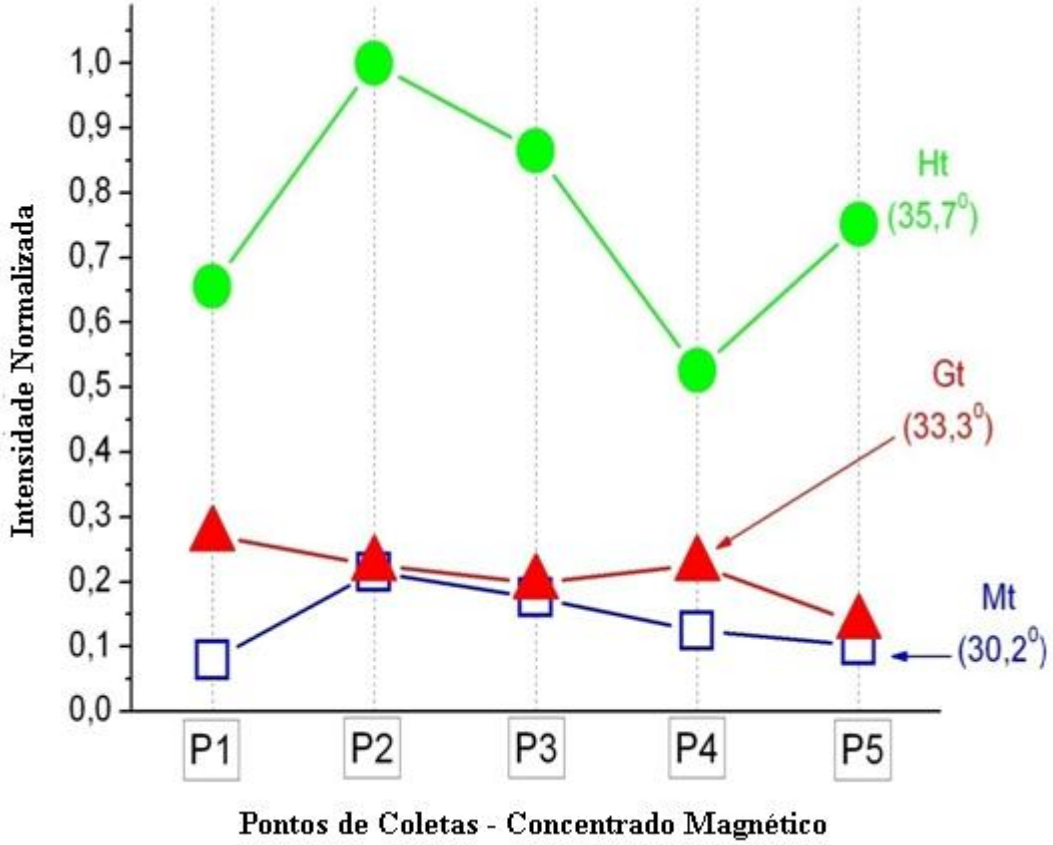



Figura 27 - Abundância de óxidos de ferro. Entre os compostos dos concentrados magnéticos dos solos estudado, a hematita predomina nos horizontes superficiais.

Conforme Figura (27), as concentrações (relativas) de magnetita e goethita se mantém na faixa de (20 – 30)% percentuais, em todo o perfil estudado. Enquanto que o óxido de ferro mais abundante nos cinco perfis estudados foi a hematita, ultrapassando o percentual de 50% de presença (dado obtido a partir dos pontos de coleta apresentados no gráfico acima), em relação aos outros minerais (magnetita e goethita). O ponto de coleta que mais hematita apresentou, foi o solo do perfil $P_2$.

## Conclusões

Nesse trabalho foram estudadas amostras dos solos naturais dos cinco perfis $P_1$, $P_2$, $P_3$, $P_4$ e $P_5$ na areia total (TFSA), com o objetivo de observar a presença dos óxidos de ferro Hematita, Goethita e Magnetita, na composição mineralógica de cada perfil, a partir de horizontes superficiais e subsuperficiais. Foi observado o comportamento térmico e a estrutura microscópica do material antes e depois do processo de separação magnético, tomando como referência os espectros difratométricos realizados. As amostras de solos foram analisadas na forma de solos naturais, concentrado magnético, e solos naturais após aquecimento a 300°C e 700°C.

Na fase de solos naturais (amostra de areia total), observou-se que a estrutura microscópica do material é definida pelo movimento desordenado dos momentos de dipolos atômicos característica de uma fase paramagnética do material. O ordenamento foi obtido com a aproximação de um campo magnético externo e o material apresentou uma magnetização momentânea. No processo de indução magnética, essa aproximação de campo foi evidenciada, separando o concentrado magnético da amostra de areia total, supomos então que houve um ordenando nos momentos dos dipolos atômicos característica de uma fase ferromagnética do material. Nessa fase o material possui momento de dipolo atômico permanente, mesmo finalizado processo de indução magnética, e manifestou magnetização permanente de grande intensidade.

Durante o processo de aquecimento induzido a 300°C e 700°C, foi observado após o processo de indução magnética o aumento dos reflexos de Hematita entre os óxidos de ferro. Com o aumento da temperatura, a magnetização de saturação do material sofre diminuição gradual, e então cai bruscamente para zero, num ponto conhecido como temperatura de Curie (Tc). As forças mútuas de acoplamento dos spins nesse momento foram completamente destruídas, de modo que para temperaturas acima da Tc, esses materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos tornam-se paramagnéticos. Supomos a partir desse fato, que a intensidade dos reflexos de Hematita aumenta com os processos de oxidação da magnetita e de transformação térmica da goethita. Os resultados obtidos nesse trabalho mostraram que a composição mineralógica dos solos da savana de Roraima é bastante abundante em óxidos de ferro, especialmente com o aumento da profundidade dos horizontes, podemos então, sugerir para trabalhos futuros, considerar horizontes mais profundos.

**Referências Bibliográficas**

ANDREEVA, D; MITOV, L; TABAKOVA, T; MITROV, V; ANDREEV, A. **Influence of iron (II) on the transformation of ferrihydrite into Goethite in acid medium,** Materials Chemistry and Physics 41, p146 – 149, Elsevier, 1995;

ASCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**, Cornell University, New York, p96 – 104/p643 - 664, 1975;

BIGHAM, J. M. **Iron mineralogy of red-yellow trued ultisols and oxisols** as determined by Mössbauer spectroscopy, x-ray diffratometry and supplemented laboratory techniques Raleigh, North Carolina State University: p165, 1977;

BIGHAM, J. M.; FITZPATRICK R. W.; SCHULZE, D. G. Iron Oxides. In: DIXON, J. B.; SCHULZE, D. G. (org) **Soil Mineralogy with Environmental Applications**. Published by: Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA, p323 – 366, 2002;

BLAKEMORE, J.S, **Solid States Physics**. Second edition, Cambridge University Press, NY: p405 – 454, 1985;

BLOOM, A. L. **Superfície da Terra**, tradução SETEMBRINO P.; REINHOLT E. Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, p19 – 55, 1988;

BRASIL. Ministério das Minas e Energia. **Projeto RADAMBRASIL. Folha NA. 20 Boa Vista e parte das Folhas NA. 21. Tumucumaque, Na. 20 Roraima e Na. 21**. RJ, V.8, 1975;

CÁSSIO, S. S; SANTANA, G. P; da COSTA, G. M; e HORBE, A. M. C., **Identification and characterization of Magnhemite in ceramic artifacts and archaeological black earth of amazon region.** Soil Science, 171: 59-64, 2006

CHATTERJEE, S.K. **Crystallography and World of Symmetry**, Springer Series in Materials Science, © Springer-Verlag Berlin Heideberg, p43 – 47, 2008;

CHEN, PEI-YUAN. **Table of key by lines in X-Ray power diffration Patterns of Minerals in Clays Asociated Rocks**: Department of Natural Resources Geological Survey Occasional Paper 21.Bloomington, Indiana: p3 – 41, 1977;

COELHO, J. M. **Modelo de Ising de Spins Mistos com Interação Aleatória de Campo Cristalino**. Dissertação de Mestrado em Física da Matéria Condensada, Dfís/Universidade Federal de Mato Grosso: p1 – 6, 2007;

COMPTON, A. H.; ALLISON, S. K. **X-Rays in Theory and Experiment**, second edition, D. Van Nostrand Company, Inc., New York: p583 – 696, 1935;

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses**. 1. ed. Weinheim – Alemanha: VHC, p573, 1996;

CURI, N.; FRANZMEIER, D. P. **Topossequence of oxisols from the Central plateau of Brazil**. Soil Science Society, American Journal, Madison 48, p341 – 346, 1984;

EISBERG, R.; RESNICK R. **Física Quântica – Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**, tradução de Paulo Costa Ribeiro, Enio Frota da Silveira e Marta Feijó Barroso, editora Elsevier, Rio de Janeiro, p345 – 369 / p462 – 468, 1994;

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA-EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2ª edição, Rio de Janeiro: 212p, 1997;

FABRÍS, J. D.; JESUS FILHO, M. F.; COEY, J. M. D.; MUSSEL, W. N.; GOULART, A. T. **Iron-rich spinels from Brazilian soils**. Hyperf. Inter. 110, p23 – 32, 1997;

FABRIS, J. D; COEY, J. M. D.; MUSSEL, W. N. **Magnetic Soils from Mafic Lithodomains in Brazil**, R. Bras. Ci. Solo 113, p249 – 258, 1998;

FABRIS, J.D.; COEY, M.F., J.M.D.; QI, Q.; MUSSEL, W.N. **Characterization of Mg-rich from tuffite**. American Mineralogist 80, 664 – 669, 1995;

FONTES, M.P.F. **Iron Oxide-Clay Mineral Association in Brazilian Oxisols**: A Magnetic Separation Study Clays and Clay Minerals, v.40, n.2, p 175 - 179, 1992;

GASIOROWICZ, S. **Quantun Physics**, third edition, University of Minnesota, John Wiley & Sons, Inc. New York: p158 – 17, 1979;

INDA JUNIOR, A. V. **Caracterização de goethita e hematita em solos poligenéticos**. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: 126p, 2002, (Tese de Doutorado);

INDA JUNIOR, A. V.; KÄMPF, N. **Cinética da dissolução redutiva da goethita e hematita em solos poligenéticos**. Ciência Rural, Santa Maria: v.35, n3, p553 – 561, 2005;

JESUS FILHO, M. F; FABRIS, J. D; GOULART, A. T; COEY, J. M. D; FERREIRA, B. A & PINTO, M. C. F. **ilmenite and maghemite in a tholeiitic basalt**. Clays Clay Miner: R. Bras. Ci. Solo, 43 p641 – 642, 1925;

KAKUDO, N. K. M. **X-Ray Diffration by Macromolecules**. Springer Series in Chemical and Physics, Japan: p3 – 46, 2005;

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. **Goethite and hematite in a climosequence in southern: Brazil and their aplication in classification of kaolinitic soils**. Geoderma, Amsterdam, America Journal 29, p27 – 39, 1983;

KÄMPF, N; CURI, N. **Óxidos de ferro: Indicadores de Ambientes Pedog**. Geoquímicos: Tópicos em Ciência do Solo, v.1, p107 – 138, 2000;

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**, 8$^{th}$, editora John Wiley & Sons, Inc., p23 – 25/p297 – 356, 2005;

KLEIN C.; HURLBUT. C. S, Jr. **Manual de Mineralogia**, Vol. 1, quarta edição, baseado na obra de J. D. Dana, editora Reverté, p299 – 318, 2003;

KLEIN C.; HURLBUT. C. S, Jr. **Manual de Mineralogia**, Vol. 1, quarta edição, baseado na obra de J. D. Dana, editora Reverté, p 411 - 446, 2008;

KUBO, R. **Statistical Mechanics**. First edition, sixth print 1981, Elsevier/North-Holland Inc., New York: p302 - 312, 1965;

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

NEVES, P. C. P.; SCHENATO, F.; BACHI, F. A. **Introdução à Mineralogia Prática**, 2 edição, Canoas: Editora ULBRA, 2008, 366p;

OLIVEIRA, I. S.; DE JESUS, V. L. B. **Introdução à Física do Estado Sólido**, 1ª edição, Livraria da Física, São Paulo: p195 – 205, 2005;

PERKINS, D.; HENKE, K. R. **Minerals in thin Section**, second edition, Pearson Education, Inc, New Jersey: p96 – 101, 2004;

POPP, J. H. **Geologia Geral**, 5ª edição, editora LTC, Rio de Janeiro, p3 – 36, 1998;

RESENDE, M. A. J.; COEY, J. M. D. **The magnetic soils of Brazil**. Earth and Planetary Science Letters 78, p322 – 326, 1986;

REZENDE, et.al. **Mineralogia de Solos brasileiros**: interpretação e aplicações – Lavras: Editora UFLA, p9 – 23/94 – 110, 2005;

SCHWARZENBACH D. **Crystallography**. Institute of Crystallography, University of Lausanne, Switzerland, John Wiley & Sons, New York, p89 – 133, 1996;

SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R. M., **Iron Oxides**. In: DIXON, J. B. & WEED, S. B., eds. Minerals in soil environments, 2.ed. Madison, Soil Society Science of America, p379 - 438, 1989;

SCHWERTMANN, U. **Ocurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironment**. In: iron in soils and clay minerals. Bad Winsheim, Germany: p267 – 302, 1985;

SCHWERTMANN, U. **Solubility and dissolution of oxides iron**. Plant Soil, R. Bras. Ci. Solo, 130 p1 – 25, 1991;

SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W. **Iron minerals in surface environments**. In: SKINNER, H.C.W.; FITZPATRICK, R.W. Edition Biomineralization: processes of iron and manganese – modern and ancient environments. Catena Supplement, v.21, n.1, p7 -- 30, 1992;

SCHWERTMANN, U.; KÄMPF, N. **Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of southern and central Brazil**: Soil Science Society, American Journal, Madison 139, p344 – 350, 1985;

SERWAY, R. A.; JEWETT, J. W. **Physics for Scientists and Engineers**, 6th, editora LTC, p1094, 2003;

STANLEY, H. E. **Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena**. Segunda edition, Oxford Sciense Publications: p109 - 132, 1987;

TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física para Cientistas e Engenheiros**, Volume 3, 5ª edição, tradução de Fernando Ribeiro da Silva e Gisele Maria Ribeiro Vieira, editora LTC, Rio de Janeiro, p77 – 80, 2006;

# ANEXOS

## A.1a Difratômetro de Raios-X

Em linhas gerais o difratômetro Shimadzu XRD/6000 é um modelo padrão compacto para produzir raios-X com goniômetro vertical instalado. A precisão do goniômetro vertical permite medir várias amostras, especialmente amostras de pó. Todas as operações de controle de equipamento físico, incluindo o processo de medição são executadas por programa de computador específico, fornecendo análise através de relatórios. O difratômetro shimadzu XRD/6000, fornece um sistema configurado para uma ampla veriedade de análises de difração de raios-X, verem Figura $(A.1a)$.

Figura 28 - A fotografia mostra um momento em que o difratômetro executa análise da amostra do solo do perfil $P_3$.

O goniômetro é um dispositivo que fornece precisamente o ângulo de difração de raios-X e intensidade dos raios-X difratados a partir de uma amostra de pó ou amostra policristalina. O gonômetro é projetado de modo que possa satisfazer aproximadamente as condições do método de concentração, ver figura ( A.1b ).

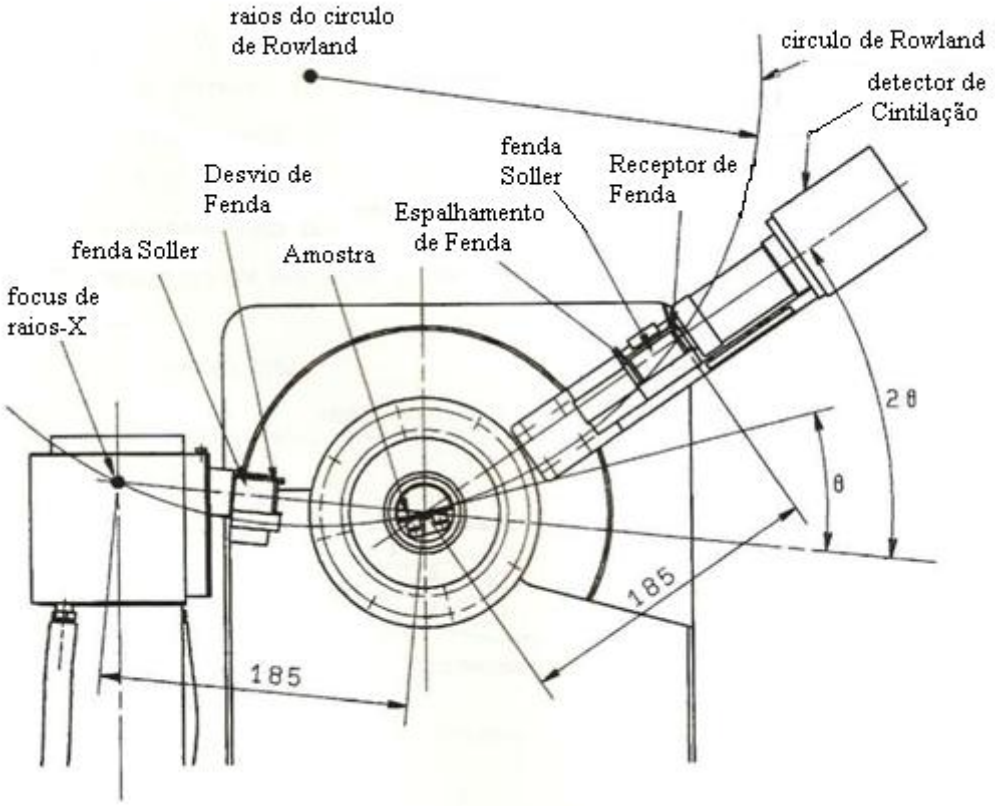



Figura 29 - A fotografia mostra o funcionamento do sistema vertical do Goniômetro.

O sistema vertical do Goniômetro é composto pelos seguintes elementos principais: Fenda Soller no lado da divergência; Desvio de fenda; Espalhamento de fenda; Fenda Soller no lado da detecção; Receptor de fenda; Tabela theta; Braço contador; e Suporte da amostra.

●Fenda Soller no lado da divergência – uma pilha de chapas finas paralelas e uniformemente espaçadas. Limita a divergência dos raios-X no lado divergente do circulo de Rowland de direção vertical. A parte de uma fenda Soller, que está situada no lado do tubo de raios-X é o protetor chamado de conexão. O braço que está instalado ao lado da fenda Soller da divergência é chamado o braço D. O filtro $K\beta$ e a fenda de divergência Soller são instalados no lado da amostra durante a operação.

●Desvio de fenda (DF) – fenda para limitar a propagação de raios-X aplicado a uma amostra. A largura da fenda é expressa em ângulos.

●Espalhamento de fenda (EF) – fenda que permite que os raios-X difratados numa amostra satisfaçam as condições do método de concentração e corta a radiação espalhada de outros. A largura da fenda é expressa em ângulos.

●Fenda Soller no lado de detecção – fenda cuja estrutura é a mesma que a da fenda Soller, no lado de divergência. Limita a divergência de difração de raios-X no circulo de Rowland de direção vertical. A fenda de espalhamento e recebimento de fenda é instalada em cada lado da fenda Soller durante a operação.

●Receptor de fenda (RF) – fenda para limitar a largura do feixe de raios-X para ser levado ao detector de cintilação.

●Tabela theta – monta um esquema de estágio da amostra, um transferidor medido em graus centígrados, etc.

●Braço contador – braço onde os sistemas ópticos de direção lateriais podem ser instalados. A fenda Soller e detector de cintilação estão instalados nele. É também chamado de braço 2 theta.

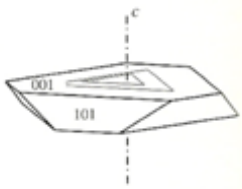
●Suporte da amostra – possui uma placa na forma de lâmina carregada com uma amostra.

**A.1b Parâmetros e estruturas cristalográficas**

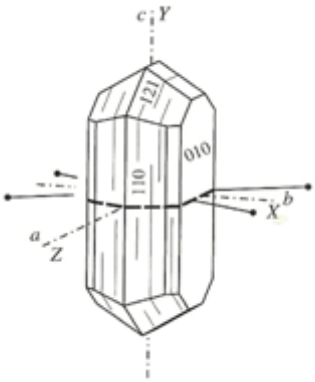
A tabela (2) abaixo apresenta os parâmetros de rede dos minerais analisados nesse trabalho de acordo com ICDD/JCPDS.

| Mineral | Estrutura | Parâmetros de Rede | | | Cartas/ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | a | b | c | JCPDS |
| Hematita | Romboedral | 5,0355 | | 13,7471 | 86 – 0550 |
| Goethita | Ortorômbica | 4,6080 | 9,9560 | 3,0215 | 29 – 0713 |
| Magnetita | Cúbico | 8,3932 | | | 86 – 1342 |

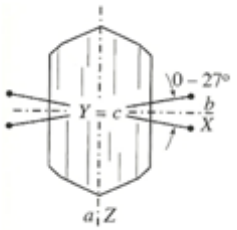
As figuras a seguir, mostram as estruturas cristalinas destes minerais.




Estrutura hexagonal (trigonal) da hematita – $Fe_2O_3$.




Estrutura ortorômbica da goethita – α FeO(OH).




Secção (001) da goethita, da figura acima.

Estrutura isométrica da magnetita –$FeFe_2O_4$.