

## Comportamento magnético de Al-maghemitas sintéticas termicamente transformadas em Al-hematitas<sup>(1)</sup>

Adriele Galeti Nonaka<sup>(2)</sup>; Antonio Carlos Saraiva da Costa<sup>(3)</sup>; Tadeu Takeyoshi Inoue<sup>(3)</sup>; Hellen Pichinelli<sup>(2)</sup>; Marcelo Augusto Batista<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos de CAPES, CNPq e PGA.

<sup>(2)</sup> Mestranda em Agronomia; Universidade Estadual de Maringá; Maringá, PR; adriele\_gn@hotmail.com; <sup>(3)</sup> Professor Doutor em Agronomia; Universidade Estadual de Maringá.

**RESUMO:** Os solos tropicais possuem alta concentração de óxidos de Fe não magnéticos e magnéticos, sendo que estes últimos são, geralmente, associados a elevados potenciais agrícolas. O objetivo do presente trabalho foi o de avaliar a influência da substituição isomórfica (SI) de Fe por Al na cinética de transformação térmica de Al-maghemitas em hematitas, por meio da suscetibilidade magnética com base em massa. Maghemitas sintéticas com diferentes graus de SI foram transformadas em hematitas pelo aquecimento em forno mufla a 500°C. Determinou-se os teores totais de Fe e Al pela dissolução das amostras em HCl, procedendo-se as leituras em espectroscopia de absorção atômica (EAA). A susceptibilidade magnética com base em massa ( $\chi_{BF}$ ) foi obtida em baixa frequência por meio de um sistema Bartington MS2 acoplado a um sensor MS2B. Para as maghemitas, a  $\chi_{BF}$  diminuiu com o aumento da SI e para as hematitas, aumenta. Com o aumento do tempo de aquecimento, a  $\chi_{BF}$  das amostras sintéticas diminuiu, indicando a passagem de uma fase ferrimagnética (maghemita) para outra antiferromagnética (hematita).

**Termos de indexação:** óxidos de Fe, magnetismo, substituição isomórfica.

### INTRODUÇÃO

Os óxidos de Fe constituem grande parte dos minerais que compõem os solos brasileiros. De modo geral, solos tropicais possuem alta concentração desses óxidos magnéticos e não magnéticos (Resende et al., 1988). Solos com significativa susceptibilidade magnética são ditos de elevado potencial agrícola e ocupam cerca de 5% do território nacional e 50% do estado do Paraná (Souza Junior et al., 2010).

Os minerais ferrimagnéticos mais importantes que ocorrem nos solos e sedimentos são a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e a maghemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) (Grimley et al., 2004).

A maghemita é um óxido de ferro secundário que é facilmente identificada na fração argila dos solos, com um ímã de mão (Schwertmann & Taylor, 1989). Partículas maiores que 10 nm de tamanho são

organizadas de forma magnética em temperatura ambiente, enquanto partículas menores são superparamagnéticas (Dearing, 1994).

A hematita é paramagnética acima de 956 K (683° C), em temperatura ambiente é fracamente ferromagnética e a 260 K (-13° C), passa por uma fase de transição para um estado antiferromagnético (Cornell & Schwertmann, 1996). O comportamento magnético da hematita depende da cristalinidade, tamanho da partícula e da extensão da substituição isomórfica. Entre os cátions que tem esse efeito estão o Al, Ga, Cr, In, Mn, Sn e Ti (Cornell & Schwertmann, 1996).

A maghemita pode transformar-se em hematita por meio do aquecimento a temperaturas iguais ou superiores a 500°C (Bigham et al., 2002).

O objetivo do presente trabalho foi o de avaliar a influência da SI de Fe por Al na cinética de transformação térmica de Al-maghemitas em hematitas, por meio da suscetibilidade magnética com base em massa ( $\chi_{BF}$ ).

### MATERIAL E MÉTODOS

As maghemitas foram sintetizadas pelo método rápido descrito por Schwertmann e Cornell (1991), com algumas modificações. Foram adicionadas quantidades estequiométricas de Al, na forma de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ , para se obter as quantidades desejadas de substituição isomórfica (SI) (Batista et al., 2010).

As maghemitas ( $\gamma-Fe_{2-x}Al_xO_3$ ) sintéticas com diferentes graus de SI de Fe por Al foram colocadas em navículas de mulita e aquecidas em forno mufla a temperatura de  $500 \pm 10^\circ C$ . Cada material permaneceu ali por tempos diferentes (0, 5, 10, 16, 64, 128, 192, 360, 720, 2160, 3600, 5040 e 6480 minutos). Decorrido o tempo de aquecimento necessário para cada tratamento, estas amostras foram retiradas do forno mufla e imediatamente resfriadas (colocadas sobre gelo) para interromper a reação. Armazenou-se em recipientes plásticos.

Para a determinação dos teores totais de Fe e Al, os materiais em pó (~100 mg) foram pesados em eppendorfs de 2,5 mL; 1,5 mL de HCl concentrado

foram adicionados e as amostras sintéticas de hematita e maghemita ficaram em repouso por 7 dias até completa dissolução. As amostras foram diluídas em balão volumétrico de 250 mL e os conteúdos de Al e Fe foram determinados por meio da espectroscopia de absorção atômica (EAA).

Para determinação da susceptibilidade magnética por unidade de massa ( $\chi_{BF} = 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ), pesou-se 150 mg ou 75 mg, dependendo da quantidade de amostra disponível. Depois, as amostras foram separadas em recipientes plásticos e foram adicionados 10 cm<sup>3</sup> de açúcar. A susceptibilidade magnética foi determinada utilizando-se um sistema Bartington MS2 (Bartington Instruments LTD, Oxford, England) acoplado a um sensor MS2B. A  $\chi_{BF}$  foi determinada em baixa frequência, utilizando os valores da massa da amostra (m) e da susceptibilidade magnética volumétrica ( $\kappa$ ) a partir da equação:  $\chi_{BF} = (10 \kappa \text{ m}^{-1})$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os diferentes graus de SI observados nas maghemitas através de resultados de EAA comparados àqueles obtidos por Batista et al. (2010) por meio de ICP-MS são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1** - Substituição isomórfica de Fe por Al nas maghemitas observadas comparada aos valores encontrados por Batista et al. (2010).

Amostra	SI observada EAA	SI observada ICP-MS*
1	0,0	0,0
2	1,0	0,8
3	2,0	1,8
4	2,9	2,8
5	3,8	3,7
6	5,6	5,3
7	6,7	7,0
8	10,0	9,8
9	12,0	11,9
10	17,1	14,3

\*Batista et al. (2010)

De modo geral, os graus de SI obtidos neste trabalho pela análise em EAA foram muito próximos aos encontrados por Batista et al. (2010) que utilizaram ICP-MS, porém um pouco maiores.

Em relação à  $\chi_{BF}$ , Dearing (1994) preconizou valores entre 41.000 a 44.000  $\times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  para maghemita (ferrimagnética) e de 27 a 169  $\times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  para hematita (antiferromagnética). Nas

maghemitas, a  $\chi_{BF}$  variou de 44.000 (0,0 mol% Al) a 52.968 (2,9 mol% Al)  $\times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ; já para as hematitas, de 166,4 (2,0 mol% Al) a 1270,05 (17,1 mol% Al)  $\times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ . Ou seja, os valores observados neste trabalho são superiores aos observados por Dearing (1994). Isto já havido sido relatado por Batista et al. (2010), para amostras sintéticas de maghemitas.

A influência da SI na  $\chi_{BF}$  das amostras iniciais de maghemita e finais de hematita pode ser observada na Figura 1.

Para a maghemita, com o aumento da SI, a  $\chi_{BF}$  decresceu de forma linear (Figura 1A). O Al<sup>3+</sup> é um íon paramagnético (Cullity, 1972), e com a diminuição do teor de Fe no mineral, sua presença leva a um decréscimo linear nos valores de  $\chi_{BF}$ , como observado por Batista et al. (2008) para maghemitas substituídas com Zn. Este fato pode se dever a realocação parcial das vacâncias dos espaços octaédricos para os tetraédricos (Wolska, 1990). Além disso, a substituição por Al em  $\gamma\text{-Fe}_2\text{-}_x\text{Al}_x\text{O}_3$  rompe a ordem da distribuição dos cátions e das vacâncias nos sítios octaédricos (Gillot et al., 1982). Como resultado, uma ligeira redução na magnetização ocorre com o aumento do teor de Al (Wolska, 1990). Mas esta redução não é linear. A linearidade seria possível se alguns dos íons de Al<sup>3+</sup> e vacâncias ocupassem sítios tetraédricos na estrutura do spinélio (Gillot et al., 1982).

As hematitas apresentaram comportamento oposto ao observado nas maghemitas, ou seja, com o aumento da SI houve um aumento na  $\chi_{BF}$  (Figura 1B), o que contraria os resultados de Murad & Schwertmann (1986), nos quais a  $\chi_{BF}$  diminuía com o aumento da substituição por Al. A herança do magnetismo pelas hematitas, principalmente nas amostras com maior grau de SI, ainda é pouco estudada. Pode estar mais associada as questões estruturais, do que da sua composição química, visto que a maghemita e a hematita, por exemplo, possuem em média 70% de Fe, mas apresentam comportamento magnético totalmente diferente, sendo isto aplicável também ao cátion substituinte Al. Segundo Dearing (1994), o comportamento magnético de um mineral é controlado tanto pelos átomos particulares que compõem a rede quanto pela maneira que está estruturada. Em alguns minerais, os mesmos átomos promovem diferentes estados magnéticos porque podem formar estruturas alternativas de rede.

A Figura 2 apresenta os valores de  $\chi_{BF}$  para amostras de Al-maghemitas sintéticas conforme variação do tempo de aquecimento. Com o aumento

do tempo de aquecimento das Al-maghemitas sintéticas, a  $\chi_{BF}$  das amostras diminuiu, indicando a passagem de uma fase ferrimagnética (maghemita) para outra antiferromagnética (hematita) (Figura 2). Todos os ajustes foram exponenciais, com  $R^2 > 0,9$  e  $p < 0,01$ .

Visto que com o passar do tempo, o comportamento magnético das amostras se estabilizou, foram utilizados apenas dois pontos extras após a estabilização para melhorar os ajustes da  $\chi_{BF}$  em relação ao tempo de aquecimento das amostras. Por isso, os ajustes da Figura 3 apresentam limitados números de pontos nas amostras com menores graus de SI.

Para a redução da  $\chi_{BF}$  em 90% foram necessários 22,6 e 1773,6 minutos para as amostras sem SI e com 17,1 mol% Al, respectivamente.

A baixa cristalinidade e a substituição catiônica, por Al, Ga, Cr, In, Mn, Sn e Ti, na estrutura da hematita, afetam o seu comportamento magnético (Cornell & Schwertmann, 1996). Estes dois fatores são dependentes entre si e, por isso, se torna difícil separar os efeitos da substituição e do tamanho do cristalito na  $\chi_{BF}$ . O método de síntese da hematita, por exemplo, influencia ambos os dados. Assim, a baixa cristalinidade e a substituição por Al permitem a coexistência de fases ferromagnéticas e antiferromagnéticas acima de determinadas faixas de temperatura em uma amostra aparentemente homogênea (Murad & Johnston, 1987).

## CONCLUSÕES

A  $\chi_{BF}$  das amostras diminuiu com o tempo de aquecimento, indicando a passagem de uma fase ferrimagnética (maghemita) para outra antiferromagnética (hematita).

Com o aumento da SI, os valores de  $\chi_{BF}$  para maghemita diminuíram, e para, hematita, aumentaram. Nas maghemitas, a  $\chi_{BF}$  variou de 44.000 (0,0 mol% Al) a 52.968 (2,9 mol% Al)  $\times 10^{-8}$   $m^3 kg^{-1}$ ; já para as hematitas, de 166,4 (2,0 mol% Al) a 1270,05 (17,1 mol% Al)  $\times 10^{-8}$   $m^3 kg^{-1}$ .

## REFERÊNCIAS

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

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

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. *The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrence, and uses*. VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1996.

CULLITY, B.D. *Introduction to magnetic materials*. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, USA, p.414, 1972.

DEARING, J. *Environmental magnetic susceptibility. Using the Bartington Ms2 system*. Chi Publications, Kenilworth, UK, 1994.

GILLOT, B.; JEMMALI, F.; CHASSAGNEUX, F. Availability of Fe ions in Cr- or Al-substituted magnetites with relevance of the process of oxidation in defect phase  $\gamma$ . *Journal of Solid State Chemistry*, v.45, p.317-323, 1982.

GRIMLEY, D.A.; ARRUDA, N.K.; BRAMSTED, M.W. Using magnetic susceptibility to facilitate more rapid, reproducible and precise delineation of hydric soils in the midwestern USA. *Catena*, v.58, p.183-213, 2004.

MURAD, E.; JOHNSTON, J.H. Iron oxides and oxyhydroxides. In: Long, G. (ed.) *Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry*. Plenum Publishing Corporation, New York, v.2, p.507-582, 1987.

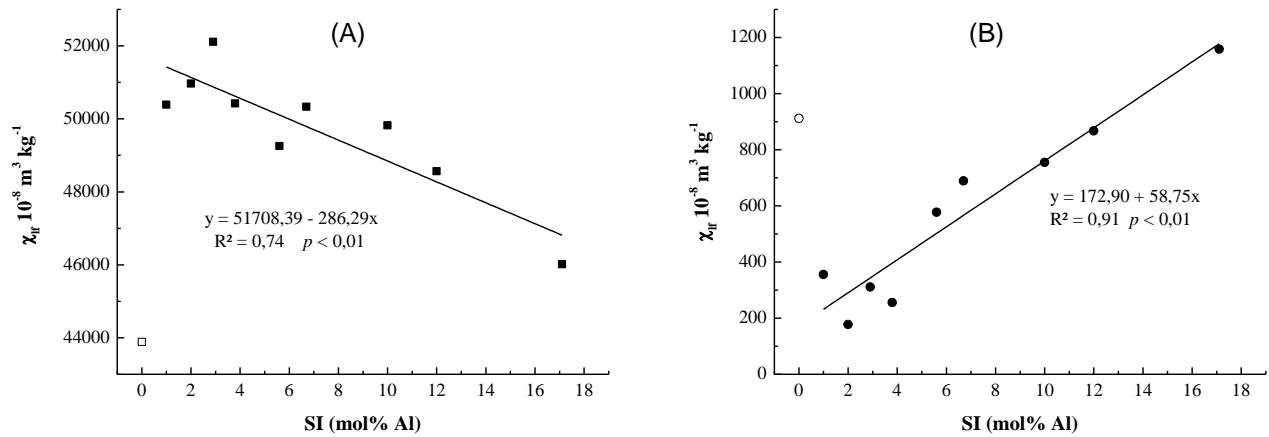
MURAD, E.; SCHWERTMANN, U. Influence of Al substitution and crystal size on the room-temperature Mössbauer spectrum of hematite. *Clays Clay Minerals*, v.34, p.1-6, 1986.

RESENDE, M.; SANTANA, D.P.; REZENDE, S.B. Susceptibilidade magnética em Latossolos do Sudeste e do Sul do Brasil. In: *Reunião de Classificação, Correlação de Solos e Interpretação de Aptidão Agrícola*, 3., Rio de Janeiro. Anais. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária SNLCS/SBCS, p.233-258, 1988.

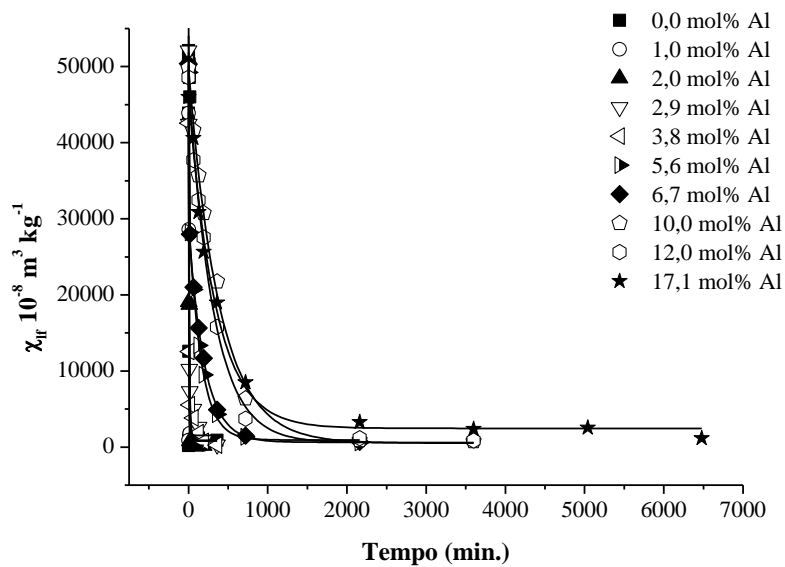
SOUZA JUNIOR, I.G.; COSTA, A.C.S. da; VILAR, C.C.; HOEPERS, A. Mineralogia e susceptibilidade magnética dos óxidos de ferro do horizonte B de solos do Estado do Paraná. *Ciência Rural*, v.40, p.513-519, 2010.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R.M. *Iron oxides in the laboratory - Preparation and characterization*. Weinheim: Verlagsgesellschaft, 1991.

WOLSKA, E. Studies on the ordered and disordered aluminum substituted maghemite. *Solid State Ionics*, v.44, p.119-123, 1990.



**Figura 1** – Valores de  $\chi_{BF}$  para Al-maghemitas (A) e Al-hematitas (B) sintéticas com diferentes graus de substituição. (□ e ○) Outlier



**Figura 2** – Valores de  $\chi_{BF}$  para Al-maghemitas sintéticas submetidas a diferentes tempos de aquecimento a 500°C.