

Transformações dos óxidos de ferro em situações de intemperismo induzido para rocha basáltica de Maringá - Pr

Graciele Berndt⁽¹⁾; Ivan Granemann Souza Junior⁽²⁾; Andrea Paesano Junior⁽³⁾; Antonio Carlos Saraiva da Costa⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ Estudante, Universidade Estadual de Londrina – Londrina, Pr. gracielebf@yahoo.com.br;

⁽²⁾ Engenheiro Agrônomo, Universidade Estadual de Maringá – Maringá, Pr. ivangsjunior@gmail.com;

⁽³⁾ Professor pesquisador, Universidade Estadual de Maringá – Maringá, Pr. paesano@wnet.com.br;

⁽⁴⁾ Professor pesquisador, Universidade Estadual de Maringá – Maringá, Pr. antoniocscosta@gmail.com;

RESUMO: Os óxidos de ferro são importantes indicadores ambientais, seus atributos químicos e mineralógicos refletem as condições de formação e intensidade de intemperismo sofrido. O presente trabalho teve como objetivo promover o intemperismo, induzido pelo aquecimento, de minerais ferrimagnéticos separados magneticamente de amostras de pó de basalto do município de Maringá-Pr. Após os tratamentos térmicos, a 500 e 800 °C, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, com análise química elementar (MEV-EDX), difratometria de raios-X (DRX) e espectroscopia Mössbauer (EM). Os resultados obtidos mostraram que a amostra sem aquecimento (testemunha) e a amostra tratada a 500 °C apresentaram mineralogia semelhante, composta por hematita, magnetita, ilmenita e piroxênios. Quando submetida à temperatura de 800 °C constatou-se a completa transformação dos minerais presentes em hematita e pseudobrookita.

Termos de indexação: Mineralogia, difração de raios-X, espectroscopia Mössbauer.

INTRODUÇÃO

As rochas basálticas são consideradas um importante precursor na formação e evolução de solos da região Sul do Brasil. Em função de sua natureza geoquímica, são em partes, responsáveis pela elevada fertilidade natural e potencial agrícola desses solos nesta região (GHIDIN et al., 2006; FERREIRA et al., 2003; COSTA, 1996; FABRIS et al., 1997), principalmente em função da elevada concentração elementos nutrientes e cátions metálicos associados.

Durante o processo de intemperismo, alguns elementos químicos, entre eles o ferro (Fe), sob diferentes formas, são acumulados no sistema e servem como importantes indicadores pedoambientais (MUGGLER et al., 2007; FABRIS & COEY, 2002; MUGGLER et al., 2001; INDA JUNIOR & KÄMPF, 2003; SCHWERTMANN, 1985). Na forma Fe^{3+} , apresenta baixa mobilidade, solubilidade e tende a formar diferentes óxidos e

hidróxidos dependendo dos processos pedogenéticos atuantes (FABRIS & COEY, 2002).

A forma como óxidos de ferro são formados e transformados nestes solos depende profundamente da litologia dominante. De maneira geral, a hematita, a goethita, a maghemita, a magnetita e a ilmenita são os minerais mais comuns (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996). A hematita e a goethita são, normalmente, fases residuais da decomposição de silicatos. A maghemita e a magnetita podem ser herdadas diretamente do material de origem, ou serem formadas ou alteradas durante a pedogênese, já a ilmenita normalmente é herdada do material de origem (FERREIRA et al., 2003; DORIGUETTO et al., 1998).

O objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito do aquecimento para promover o intemperismo induzido dos minerais separados magneticamente do pó de basalto da região de Maringá-Pr.

MATERIAL E MÉTODOS

A amostra estudada provém do resíduo de pedra, que consiste da mistura de pós de rocha retirados de diferentes camadas de basalto da região de Maringá-Pr. Após o processo de separação magnética, com auxílio de um ímã de mão, procedeu-se o fracionamento da amostra, para o tratamento térmico a 500 e 800 °C somente a fração menor que 0,020 mm, em função da maior reatividade. A composição química da amostra coletada e do separado magnético foi determinada pela técnica de EDX e a composição mineralógica foi analisada pela DRX (operando no sistema $\theta - 2\theta$) e pela EM (operando na geometria de transmissão, em temperatura ambiente). As posições angulares dos planos de reflexão relativos às várias fases foram identificadas de acordo com os dados constantes nas fichas do JCPDS (JCPDF, 1997).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A variação da composição química da amostra coletada e amostra separada magneticamente são apresentadas na **Figura 1**.

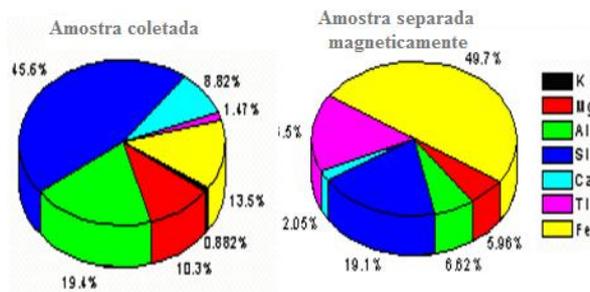


Figura 1 – Composição química das amostras coletada e separada magneticamente.

Os teores de elementos encontrados na amostra coletada são semelhantes aos reportados na literatura para as rochas basálticas (BRADY, 1989). Como previsto, a separação magnética promoveu o aumento significativo das proporções de ferro e titânio na amostra com a diminuição do percentual de silício, alumínio e cálcio, mostrando a grande afinidade entre o ferro e o titânio nos minerais ferrimagnéticos, que ocorrem provavelmente na forma de ilmenita, titanomagnetita e/ou titanomaghemita.

De acordo com Bellieni et al. (BELLIENI et al., 1986), amostras oriundas de rochas básicas, em particular do basalto, apresentam quantidades consideráveis de titânio. Por isto é possível, a presença, não somente, da magnetita estequiométrica (Fe_3O_4), mas, também, daquela que apresenta substituição em algum grau do ferro pelo titânio, como da titanomagnetita. E ainda, pode-se esperar igualmente a presença de outros substitucionais como o magnésio e alumínio. Como se trata de minerais, deslocamento angular ou, mesmo, o alargamento dos picos de reflexão observado nos difratogramas com relação à posição dos picos do composto estequiométrico apresentam pequenas variações.

Os difratogramas de raios-X das amostras separada magneticamente não tratada, tratadas a 500 °C e a 800 °C, apresentado na **Figura 2**, mostram a ocorrência das estruturas cristalinas respectivas à magnetita, à ilmenita, à hematita e aos piroxênios. Os demais reflexos não indexados referem-se a minerais que não apresentam ferro na estrutura.

Na amostra tratada a 500 °C manteve-se presença das estruturas cristalinas da hematita, da magnetita, da ilmenita e dos piroxênios, as quais exibem picos de reflexão mais alargados do que as amostras sem tratamento térmico. Mostrando, a ocorrência de algum tipo de transformação nos minerais, provocado pelo aquecimento. Tal fato pode ser comprovado, pelo aumento da intensidade dos reflexos da hematita e pela diminuição daqueles

referentes à magnetita e à ilmenita, quando comparado aos mesmos reflexos nos difratograma da amostra sem tratamento térmico.

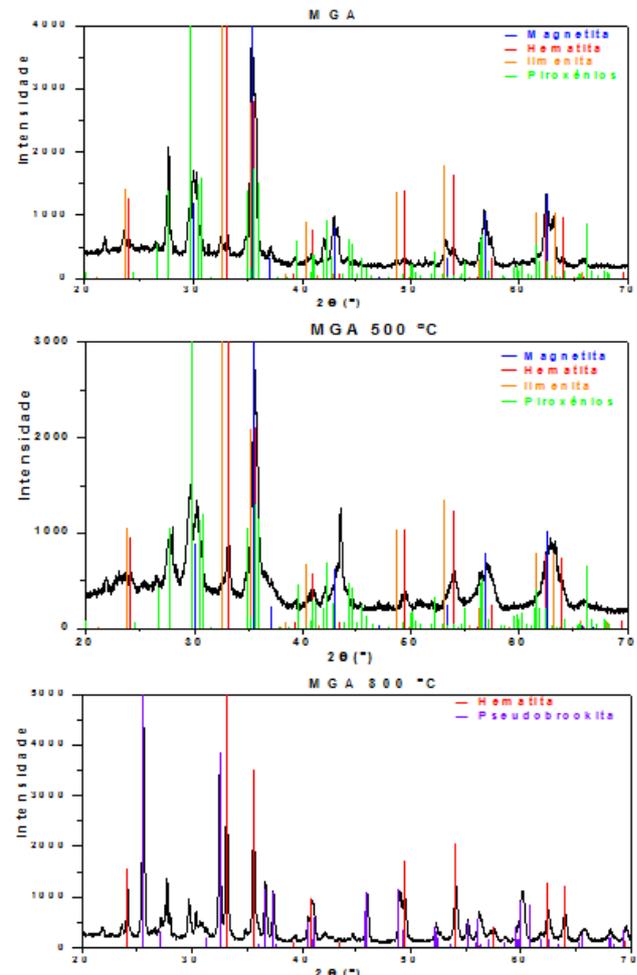


Figura 2 – Difratograma das amostras não tratada, tratadas a 500 °C e 800 °C, respectivamente.

No difratograma da amostra tratada a 800 °C identifica-se a presença majoritária da hematita e da pseudobrookita. Os reflexos menos intensos e não indexados na figura podem ser atribuídos à minerais silicatados.

Os espectros Mössbauer para a amostra não tratada, e tratadas à 500 °C e à 800°C são apresentados na **Figura 3**, e os respectivos parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais constam na **Tabela 1**.

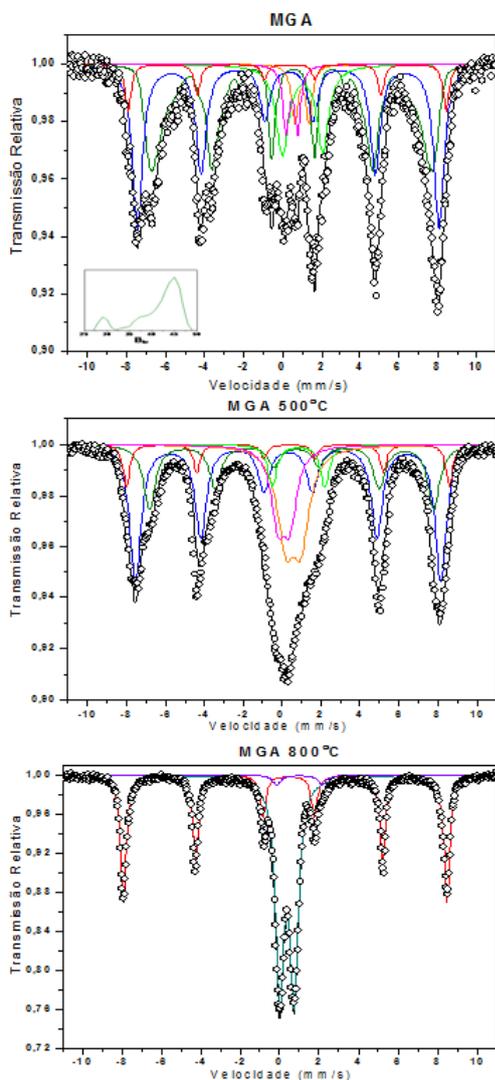


Figura 3 – Espectros das amostras das amostras MGA, não-tratada, tratadas a 500 °C e 800 °C, respectivamente.

O espectro da amostra separada magneticamente e não tratada foi ajustado com sextetos discretos relativos à hematita (S1) e à magnetita S2/sítio A. O sexteto S3 do sítio B da magnetita foi ajustado considerando a distribuição no campo magnético, a qual foi necessária devido ao substitucionais existentes (conforme mencionado anteriormente). Os dubletos correspondem aos compostos tipo ulvöspinel ($\text{Fe}_{2+x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$)/piroxênios (augita e pigeonita) (D1) e à ilmenita (D2 e D3). A complexidade da parte central do espectro não permite excluir nenhuma das hipóteses, pois ambas as estruturas foram detectadas por difração de raios-X, adicionalmente, os parâmetros hiperfinos concordam com aqueles encontrados na literatura (FABRIS & COEY, 2002; SCHWERTMANN, 1985).

Tabela 1 – Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais das amostras não tratadas, tratadas a 500°C e a 800°C.

Amostra	Sub-espectro	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	A (%)
Não tratada	S1 (Fe^{3+})	0,31	- 0,10	50,7	0,35	6
	S2 (Fe^{3+})	0,32	- 0,02	48,1	0,63	36
	S3 ($\text{Fe}^{2+/3+}$)	0,52	- 0,03	43,2	0,28	37
	D1 (Fe^{2+})	1,02	2,11		0,78	13
	D2 (Fe^{2+})	0,98	0,73		0,39	4
500°C	D3 (Fe^{3+})	0,47	0,60		0,37	4
	S1 (Fe^{3+})	0,34	-0,11	51,8	0,30	7
	S2 (Fe^{3+})	0,34	-0,05	48,8	0,71	20
	S3 ($\text{Fe}^{2+/3+}$)	0,57	-0,24	45,5	0,85	39
	D1 (Fe^{2+})	0,88	2,66		0,61	12
800°C	D2 (Fe^{2+})	0,69	0,85		0,68	18
	D3 (Fe^{3+})	0,25	0,70		0,84	4
	S1 (Fe^{3+})	0,37	-0,20	50,9	0,35	44
	D4 (Fe^{2+})	1,03	2,24		0,49	2
	D5 (Fe^{3+})	0,38	0,72		0,50	54

IS (deslocamento isomérico), QS (desdobramento quadrupolar), B_{hf} (desdobramento magnético hiperfinos) são relativos ao α -Fe.

Os espectros das amostras tratadas a 500 °C foi ajustada de maneira análoga a amostra anterior, com pequenas variações nos parâmetros, sugerindo que pequenas transformações ocorreram em virtude do tratamento. Em concordância com os dados de DRX, verificou-se que as alterações mais pronunciadas ocorreram para a amostra tratada à 800 °C, que permitiu o ajuste de apenas um sexteto relativo à hematita (S1) e dois dubletos referentes à pseudobrokita (D4 e D5).

CONCLUSÕES

Os resultados analíticos confirmam a natureza básica da rocha estudada.

A separação magnética promoveu o aumento considerável da concentração de ferro e titânio, e diminuíram o percentual de silício, alumínio, magnésio, cálcio e potássio;

Foram identificados os compostos da hematita, magnetita, ilmenita, piroxênios para a amostra separada e tratada termicamente a 500 °C.

As amostras tratadas a 800 °C revelaram a presença, apenas, da hematita e da pseudobrokita entre os minerais com ferro.

Os resultados encontrados pela difração de raios-X e por espectroscopia Mössbauer para as amostras confirmam, ao menos parcialmente, os caminhos das transformações dos óxidos de ferro quando tratados termicamente: magnetita \rightarrow hematita, concordando com resultados presentes na literatura.



REFERÊNCIAS

- BELLIENI, G.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; MARQUES, L. S.; MARTINEZ, L. A.; MELFI, A. J.; NARDY, A. J. R.; PAPTRECHAS, C.; ICCIRILLO, E. M.; ROISENBERG, A.; STOLFA, D. Petrogenetic aspects of acid and basaltic lavas from the Paraná Plateau (Brazil): geological, mineralogical and petrochemical relationships. *Journal of Petrology*, 27:915-944, 1986.
- BRADY, N. C.. *Natureza e propriedades dos solos*. ed. Freitas Bastos. Rio de Janeiro, 7:878, 1989.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses. 1. ed. Weinheim – Alemanha: VHC, 573, 1996.
- COSTA, A. C. S. da. Iron oxide mineralogy of soils derived from volcanic rocks in the Paraná River. Tese de Doutorado em Agronomia. Ohio State University, O.S.U., USA. 1996.
- DORIGUETTO, A. C.; GOULART, A. T.; JESUS FILHO, M. F.; FABRIS, J. D.; SANTANA, G. P. Ilmenite of a pedosystem developing on amphibolite. *European Journal of Soil Science*, 49:541-546, 1998.
- FABRIS, J. D.; COEY, J. M. D.. Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe e Medidas Magnéticas na Análise de Geomateriais. In: ALVAREZ, V.H.; SCHAEFER, C. E. G. R.; BARROS, N. F. de; MELLO, J. W. V. de; COSTA, L.M. da. Ed. Tópicos em Ciências do Solo. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2:47-102, 2002.
- FABRIS, J. D.; JESUS FILHO, M. F.; COEY, J. M. D.; MUSSEL, W. N.; GOULART, A. T. Iron-rich spinels from Brazilian soils. *Hyperfine Interact.*, 110, p. 23-32, 1997.
- FERREIRA, B. A.; FABRIS, J. D.; SANTANA, D. P. & CURTI, N. Óxidos de ferro das frações areia e silte de um nitossolo desenvolvido de basalto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 27:405-413, 2003.
- GHIDIN, A. A.; MELO, V. F.; LIMA, V. C.; LIMA, J. C. J. M. Toposequência de latossolos originados de rochas basálticas no Paraná: I - Mineralogia da fração argila. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 30:293-306, 2006.
- INDA JUNIOR, A. V. & KÄMPF, N.. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionitocitrato-bicarbonato de sódio. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 27:1139-1147, 2003.
- JCPDF - Joint Committee on Powder Diffraction Standards. International Centre for Diffraction Data (ICDD). PCPDFW in Data Base 1.30, 1997.
- MUGGLER, C. C.; BUURMAN, P.; VAN DOESBURG, J. D.J. Weathering trends and parent material characteristics of polygenetic oxisols from Minas Gerais, Brazil: I. Mineralogy. *Geoderma* 138:39-48, 2007.
- MUGGLER, C. C.; VAN LOEF, J.J.; BUURMAN, P.; VAN DOESBURG, J.D.J. Mineralogical and (sub)microscopic aspects of iron oxides in polygenetic Oxisols from Minas Gerais, Brazil. *Geoderma*, 100:147-171, 2001.
- SCHWERTMANN, U. The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals. In: Stewart, B.A., Ed. *Advances in Soil Science*. Springer-Verlag, New York, 1:171-200, 1985.