



Revista Brasileira de Ciência do Solo

ISSN: 0100-0683

revista@sbcs.org.br

Sociedade Brasileira de Ciência do Solo
Brasil

SAMBATTI, J. A.; COSTA, A. C. S.; MUNIZ, A. S.; SENGIK, E.; SOUZA JUNIOR, I. G.; BIGHAM, J. M.
RELAÇÕES ENTRE A SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA DE Fe POR Al E AS CARACTERÍSTICAS
QUÍMICAS E MINERALÓGICAS DE HEMATITAS SINTÉTICAS

Revista Brasileira de Ciência do Solo, vol. 26, núm. 1, 2002, pp. 117-124

Sociedade Brasileira de Ciência do Solo

Viçosa, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=180217643012>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal

Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

RELAÇÕES ENTRE A SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA DE Fe POR Al E AS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E MINERALÓGICAS DE HEMATITAS SINTÉTICAS⁽¹⁾

J. A. SAMBATTI⁽²⁾, A. C. S. COSTA⁽³⁾, A. S. MUNIZ⁽⁴⁾, E. SENGİK⁽⁴⁾,
I. G. SOUZA JUNIOR⁽²⁾ & J. M. BIGHAM⁽⁵⁾

RESUMO

Foram sintetizadas hematitas com diferentes graus de substituição isomórfica (SI) de Fe por Al até um máximo de 16 Al mol%. Os minerais foram caracterizados por difratometria de raios-X, análise química total, extração de ferro e alumínio solúveis em oxalato ácido de amônio ($\text{Fe}_o + \text{Al}_o$), determinação da capacidade de troca aniônica (CTA) e área superficial específica (ASE). Os resultados das análises mostraram que os métodos de síntese resultaram em uma quantidade mínima de impurezas e que, de maneira geral, os valores de substituição isomórfica previstos foram alcançados. Os valores de ASE foram relativamente baixos para as hematitas com até 10% de Al e elevados para as hematitas com 13 e 16% de Al de substituição isomórfica. Foi observada estreita correlação entre a ASE e a CTA com os teores de Fe e Al solúveis em oxalato ácido de amônio ($\text{Fe}_o + \text{Al}_o$).

Termos de indexação: área superficial específica, CTA, DRX, óxidos de ferro.

SUMMARY: *RELATIONSHIPS BETWEEN THE ISOMORPHIC SUBSTITUTION OF FE FOR AL AND THE CHEMICAL AND MINERALOGICAL CHARACTERISTICS OF SYNTHETIC HEMATITES*

Hematites were synthesized with different degrees of isomorphic substitution (IS) of Fe for Al to a maximum of 16 Al mol%. The minerals were characterized by X-ray diffraction, total chemical analysis, extraction of iron and aluminum soluble in ammonium acid oxalate

⁽¹⁾ Recebido para publicação em junho de 2000 e aprovado em julho de 2001.

⁽²⁾ Pós-Graduando do Departamento de Agronomia, Universidade Estadual de Maringá – UEM. Av. Colombo 5790, CEP 87020-900 Maringá (PR).

⁽³⁾ Departamento de Agronomia, UEM. Bolsista do CNPq. E-mail: acscosta@uem.br

⁽⁴⁾ Professor do Departamento de Agronomia, UEM.

⁽⁵⁾ Department of Agronomy, The Ohio State University – OSU. EUA.

(Fe_o + Al_o), determination of the anion exchange capacity (AEC) and specific surface area (SSA). The results showed that the synthesis methods resulted in a minimum amount of impurities and that, in a general way, the foreseen values of isomorphic substitution were achieved. The SSA values were relatively low for the hematites with up to 10% of Al, and elevated for the hematites with 13 and 16% of Al of isomorphic substitution. A good correlation was observed between the SSA and the AEC with the amounts of Fe and Al, soluble in ammonium acid oxalate (Fe_o + Al_o).

Index terms: specific surface area, AEC, XRD, iron oxides.

INTRODUÇÃO

Os óxidos de Fe são encontrados em grandes quantidades na natureza e, de acordo com Schwertmann & Taylor (1989), são os mais abundantes óxidos metálicos presentes nos solos, posicionando-se como o segundo grupo de minerais presentes em solos tropicais, altamente intemperizados. Além dos solos, estes minerais estão presentes em rochas, sedimentos, poeira e podem ser encontrados desde tamanho coloidal até macroscópico. Nos solos, geralmente, ocorrem em partículas muito pequenas, submicroscópicas e, pela sua natureza química e alta área superficial específica, atuam com eficiência na adsorção de ânions inorgânicos (fosfatos, molibdatos e silicatos), ânions orgânicos (citrato, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos), vários biocidas e cátions (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, e Zn) (Kämpf & Curi, 2000).

Além disso, estes minerais influem na estrutura do solo, geralmente, provocando a formação de agregados e a cimentação de outros componentes do solo, conferindo a muitos Latossolos brasileiros características físicas específicas que incluem alta porosidade, baixa densidade aparente e uma estrutura granular estável, de forma que estes agregados podem comportar-se, do ponto de vista físico, como partículas de areia (Fontes, 1992).

Segundo Schwertmann & Taylor (1989), estes minerais estão presentes em muitos solos sob diferentes condições climáticas, em uma ou mais formas e em diferentes níveis de concentração (0,1 até 50%). Em Latossolos brasileiros, estes minerais ocorrem em concentrações que variam de 0,7 até 44% (Kämpf et al., 1988; Kämpf & Curi, 2000). Podem ser minerais primários, como a magnetita (Fe₃O₄), encontrada, com frequência, na fração silte e areia de alguns solos, ou, ainda, minerais secundários, resultado do intemperismo de minerais primários ricos em Fe. Nestes casos, o Fe é transformado da forma divalente (FeII) para a forma trivalente (FeIII), conferindo aos solos cores que variam do amarelo ao vermelho (Schwertmann, 1991).

Considerando a alta energia de cristalização e vários efeitos inibitórios da solução do solo, os cristais de óxidos de Fe são extremamente pequenos (5-150 nm), e desordens nestes cristais são bastante

comuns, resultando em elevadas áreas superficiais específicas (ASE), contribuindo, efetivamente, na ASE dos solos (Schwertmann, 1991). Bigham et al. (1978) encontraram valores de 60 até 200 m² g⁻¹ para os óxidos de Fe dos solos estudados e constatarem um decréscimo considerável na ASE da fração argila deles, quando os óxidos de Fe foram extraídos com uma solução aquecida de ditionito-citrato-bicarbonato (Mehra & Jackson, 1960).

A substituição isomórfica (SI) do Fe pelo Al ou, em menor escala, por outros metais na grade cristalina dos óxidos de Fe, depende basicamente da disponibilidade destes durante o processo de formação (Schwertmann & Cornell, 1991). Em condições normais, isto ocorre com frequência, porque, geralmente, há disponibilidade de Al no sistema (Schwertmann et al., 2000), sendo possível o átomo de Al apresentar a mesma valência e tamanho similares aos do Fe ($r = 0,053$ nm para o Al³⁺ e $r = 0,064$ nm para o Fe³⁺), podendo, então, substituí-lo na posição octaedral nos óxidos de Fe.

A hematita, segundo óxido de Fe mais abundante na natureza, é responsável pela coloração avermelhada dos solos. Forma uma solução sólida incompleta com o corundum (α -Al₂O₃) e substituições de até aproximadamente 16% mol de Al têm sido observadas, tanto para hematitas sintéticas, quanto para naturais (Peña & Torrent, 1984; Schwertmann & Taylor, 1989; Fontes & Weed, 1991; Schwertmann & Cornell, 1991; Reis et al., 1995; Costa et al., 1999).

Em Latossolos brasileiros, têm sido encontradas substituições de Fe por Al, em hematitas, entre 4 e 17% (Kämpf et al., 1988). Uma importante característica da substituição de Fe por Al nos óxidos de Fe é a redução da célula unitária causada pelo menor tamanho do Al (Norrish & Taylor, 1961). Baseado neste princípio, Schwertmann et al. (1979) determinaram a quantidade de Al substituindo o Fe em hematitas sintetizadas a 70°C, através da correlação entre o eixo "a" da cela unitária, obtido pelos espaçamentos dos reflexos equivalentes ao plano 110 ou do plano 300: $Al(mol\%) = 3076,8 - 610,7 a$; em que $a = d_{110} \times 2$, ou $a = d_{300} \times 3,464$, respectivamente.

O presente trabalho teve por objetivo sintetizar hematitas com crescentes graus de SI de Fe por Al, confirmar o grau de substituição efetivamente alcançado por métodos direto e indireto e avaliar a

influência da SI sobre algumas relevantes características químicas e mineralógicas.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram sintetizadas amostras de hematita, com o objetivo de obter essa espécie mineral com crescentes graus de SI de Fe por Al. A hematita pura foi preparada através da transformação da ferridrita, conforme método descrito por Schwertmann & Cornell (1991); 40 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 500 mL de água destilada e deionizada pré-aquecida a 90°C, após foram adicionados 300 mL de solução KOH M, também pré-aquecidos a 90°C de modo a precipitar a ferridrita. Em seguida, foram adicionados 50 mL de NaHCO_3 M pré-aquecido a 90°C e o precipitado volumoso e castanho formado foi colocado em suspensão e acondicionado em frascos de polietileno à temperatura de 90°C por 48 horas. As hematitas, com diferentes graus de SI de Fe por Al, foram obtidas através da combinação de diferentes volumes de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M dentro de béqueres de polietileno (Quadro 1). Em seguida, foi adicionado suficiente NaOH M para levar o pH a 7. O precipitado formado foi lavado por três vezes com água destilada e o pH corrigido para 7. Os béqueres foram então armazenados a 80°C por 65 dias e, após a cristalização dos minerais, estes foram lavados com água destilada e deionizada e secos a 105°C.

Dissolução total (DT): Todos os minerais foram submetidos à DT. Amostras em duplicata, com aproximadamente 100 mg de mineral, foram colocadas em tubos de ensaio. Em seguida, foram adicionados a cada tubo 15 mL de H_2SO_4 a 20% v/v. Os tubos foram tampados para que não ocorresse evaporação. Elevou-se a temperatura, através de banho-maria, até 80°C para acelerar a dissolução. Completada a dissolução de todos os minerais, as soluções foram armazenadas em frascos de polietileno. As concentrações de Fe e Al foram obtidas através de leitura em espectrofotômetro de absorção atômica, utilizando-se ar-acetileno para o Fe e óxido nitroso para o Al.

Quadro 1. Volume das soluções que continham Fe e Al para a síntese de hematitas com diferentes graus de substituição isomórfica

Mineral	Fe (NO_3) ₃	Al (NO_3) ₃
	mL	
Hematita 5%Al	1.900	100
Hematita 10%Al	1.800	200
Hematita 15%Al	1.700	300
Hematita 20%Al	1.600	400

Formas de baixa cristalinidade (Fe₀ + Al₀): As formas de Fe e Al de baixa cristalinidade foram determinadas pela utilização do ataque com oxalato ácido de amônio, conforme descrito em Camargo et al. (1986). Duplicatas com 100 mg de cada mineral foram colocadas em tubos de centrífuga e envoltas em papel-alumínio, de modo a garantir que a solução permanecesse protegida da exposição à luz. Adicionaram-se então 20 mL do reagente de Tamm (solução de oxalato ácido de amônio) e a mistura foi agitada em mesa agitadora, por 4 h, a 60 oscilações por minuto, seguindo-se de centrifugação a 1.000 rpm por 10 min. A solução sobrenadante foi armazenada em frascos de polietileno para a determinação das concentrações de Fe e Al por meio de leitura em espectrofotômetro de absorção atômica, bem como feito o cálculo das quantidades de Fe₀ e Al₀ para cada amostra.

Área superficial específica (ASE): Utilizou-se, para a determinação da ASE, o método baseado na retenção de líquidos polares, em que a quantidade adsorvida é proporcional à área das partículas (Dyal & Hendricks, 1950; EMBRAPA, 1997). Amostras de aproximadamente 500 mg, em duplicata, foram colocadas em copos confeccionados em papel-alumínio e, em seguida, receberam de 1 a 2 mL de etileno glicol mono-etil éter (EGME), para se obter a saturação em todos os minerais, e colocadas em dessecador com CaCl_2 anidro. Em seguida, aplicou-se vácuo (0,6 atm / 12 h) e foram realizadas pesagens sucessivas até à obtenção de peso constante. A ASE foi calculada para cada amostra por meio da seguinte fórmula: $\text{ASE (m}^2 \text{ g}^{-1}) = a / (0,000286 b)$; em que a é a massa de EGME adsorvido pela amostra e b é a massa da amostra seca a 105°C.

Capacidade de troca aniônica (CTA): A CTA foi obtida de um extrator mecânico seqüencial, utilizando o Cl^- como ânion-índice, segundo procedimento descrito em Jaynes & Bigham (1986). Amostras com aproximadamente 500 mg de cada mineral, em duplicata, foram depositadas em seringas de 60 mL, que continham 1 g de polpa de celulose prensada. Em seguida, montou-se o extrator de modo a possibilitar sucessivas extrações: (1.) Saturação dos sítios de adsorção aniônica dos minerais com Cl^- , através da passagem de 50 mL de CaCl_2 M em uma extração, com duração de 8 h. (2.) Lavagem do excesso de Cl^- , através da passagem de 50 mL de CaCl_2 0,01 M em uma extração de 1 h de duração (3.) Retirada do excesso de solução que continha Cl^- , através de uma lavagem com álcool etílico em uma extração com duração de 1 h. (4.) Remoção de todo Cl^- adsorvido pelos minerais, através da passagem de 50 mL de KNO_3 M em uma extração com 8 h de duração. Esta última solução foi acondicionada em frascos de polietileno, pesada e determinou-se a quantidade de Cl^- através de titulação com nitrato de prata, na presença de cromato de potássio como indicador (Malavolta et al., 1997). De posse das quantidades de Cl^- adsorvido

por cada mineral, calculou-se a CTA de cada material em $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de mineral.

Difratometria de Raios-X (DRX): Todos os minerais sintetizados foram analisados por DRX (Whitting, 1965), tendo sido estas análises realizadas nas amostras sem prévio tratamento e, também nestas mesmas amostras, após tratamento prévio com oxalato ácido de amônio para a remoção de possíveis frações de baixa cristalinidade. Todas as amostras foram utilizadas na forma de pó. Difrátogramas de raio-X foram obtidos, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, em uma varredura escalonada de $0,02^\circ 2\theta$ por 3s, entre 15 e $65^\circ 2\theta$, em um equipamento Philips Electronics PW1 1316/90, com goniômetro de amplo espectro, ajustado a uma fenda de compensação dos valores dos ângulos theta, uma fenda de entrada dos raios difratados de 0,2 mm e um filtro monocromador de grafite. As amostras foram adicionadas ao suporte de alumínio e pressionadas levemente, evitando-se a orientação preferencial das partículas. Os valores de intensidade de difração e dos ângulos 2θ obtidos foram transferidos a um computador, utilizando software e uma interface Databox (Radix Instruments, versão 1990).

Determinação do grau de SI de Fe por Al: A estimativa da substituição isomórfica de Fe por Al foi feita por meio de dois métodos: (1.) Cálculo da SI, avaliando-se a contração da cela unitária, obtida via DRX, dependendo do grau de substituição existente, originando para o presente trabalho dois valores: um, para as amostras sem tratamento, e outro, para as amostras submetidas ao tratamento com oxalato ácido de amônio. Determinou-se a quantidade de Al substituindo o Fe através da posição do reflexo equivalente ao plano 110 (Schwertmann et al., 1979). A posição dos reflexos equivalentes aos três planos mais intensos do silício, adicionado como padrão interno (5% g/g), em cada amostra, foi utilizada para corrigir os reflexos equivalentes aos planos dos minerais do presente estudo, eliminando possíveis desvios decorrentes do equipamento e garantindo a aplicabilidade da fórmula para o cálculo da SI (Costa

et al., 1999). (2.) Determinação direta, através da DT e um segundo valor, referente apenas ao material cristalino, foi obtida por diferença ponderada entre os valores de DT e a dissolução seletiva com oxalato ácido de amônio (material total – material amorfo = material cristalino). Portanto, no total, foram obtidas quatro estimativas diretas da SI, sendo duas para os materiais em sua forma original (sem tratamento prévio com oxalato ácido de amônio) e duas para a parte cristalina dos materiais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Substituição isomórfica: Foi possível verificar (Quadro 2) que, para a hematita pura, hematita 5% Al e hematita 10% Al, o grau de SI calculado a partir da dissolução total e o calculado por diferença para o material cristalino foram muito próximos do grau de SI pretendido para estes minerais. Para a hematita denominada hematita 15% Al, o nível de SI encontrado foi pouco inferior ao pretendido, ao redor dos 13% (13,2%, no material total, e 12,8%, no material cristalino). Já para a hematita de 20% Al, valores ao redor dos 16% foram determinados (15,7%, para o material total, e 16,6%, para o material cristalino), permanecendo, praticamente, no limite máximo, de 16% Al mol, encontrado por vários autores (Peña & Torrent, 1984; Schwertmann & Taylor, 1989; Fontes & Weed, 1991; Schwertmann & Cornell, 1991; Reis et al., 1995; Costa et al., 1999), no qual 1/6 dos átomos de Fe foi substituído por átomos de Al.

Os valores de SI encontrados para os materiais cristalinos de todas as hematitas foram praticamente iguais aos valores de SI encontrados para os materiais totais dessas hematitas. Tais resultados são decorrentes da menor quantidade de material de baixo grau de cristalinidade determinado para a hematita pura, hematita 5% Al e hematita 10% Al, minimizando o efeito do teor dessa fração sobre a SI do material cristalino, remanescente desses minerais.

Quadro 2. Características químicas e mineralógicas das hematitas com diferentes graus de substituição isomórfica de Fe por Al (médias de duas repetições).

Mineral	SI (dissolução total)				Fe _o + Al _o	ASE	CTA
	Total	Cristalino	Total	Cristalino			
					dag kg^{-1}	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$
Hematita pura	0,2	0,2	0,6	1,3	0,9	10,1	3,6
Hematita 5%Al	5,5	5,4	5,2	3,9	0,3	8,8	7
Hematita 10%Al	9,8	9,7	12,3	8,9	0,9	17,8	6,6
Hematita 15%Al	13,2	12,8	12,4	15,8	21,4	56,8	10,5
Hematita 20%Al	15,7	16,6	20,02	17,6	47,7	137,9	32,8

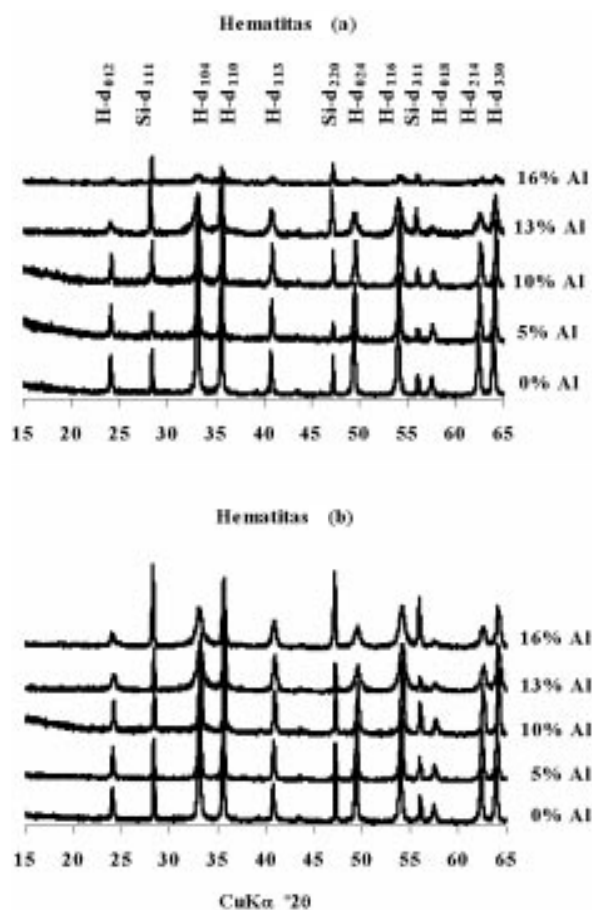


Figura 1. Difratomogramas de raio-X (DRX) para as hematitas (H) com adição de silício (Si), antes (a) depois (b) do tratamento com oxalato ácido de amônio.

As hematitas 15% Al e 20% Al sintetizadas apresentaram graus de SI diferentes daqueles pretendidos, razão por que foram renomeadas para hematita 13% Al e hematita 16% Al, respectivamente, para representarem os verdadeiros teores de Al presentes, conforme determinação via dissolução total. A equação proposta por Schwertmann et al. (1979), utilizando-se da posição do reflexo do plano 110 (Figura 1), gerou resultados bastante próximos daqueles obtidos (Quadro 2) através da dissolução total, apesar de ser um método de mensuração indireta, evidenciando a eficiência da equação utilizada na avaliação do grau de SI. Esta mesma equação foi considerada, por Kämpf & Schwertmann (1998), a mais adequada para avaliar o grau de SI de Fe por Al em hematitas aluminosas de solos.

Dentre os desvios existentes entre esta determinação e a dissolução total, percebeu-se uma predominância de desvios superiores, gerando indícios de que, para este grupo de hematitas, a equação utilizada gerou valores de SI ligeiramente

superiores. Ainda, pode-se notar (Quadro 2) que, para um mesmo mineral, foram determinados valores de SI um pouco diferentes entre o material total e o material residual, após tratamento com oxalato ácido de amônio, sem, contudo, dar indícios de alguma tendência, pois ora foi o material total (hematita 5% Al, 10% Al, e 16% Al), ora foi o material tratado (hematita pura, e 13% Al) que apresentaram os maiores valores de SI. Na utilização deste método, devem-se considerar pequenas variações nas posições dos reflexos equivalentes aos planos que resultam em consideráveis variações na SI calculada, uma vez que mínimos desvios na sua identificação geram desvios consideráveis no valor da SI calculada, mesmo utilizando a adição de silício como padrão interno.

Correlação significativa ($R = 0,93$) foi obtida entre o grau de SI determinado para o material total e o grau de SI referente ao material cristalino, para as hematitas do presente estudo, que, assim como obtido através da dissolução total, apresentou valores de SI muito próximos para as duas fases.

Formas de baixa cristalinidade: Dentre as hematitas deste estudo, determinaram-se quantidades de Fe e Al solúveis em oxalato ácido de amônio bastante variadas (Quadro 2). Isto é, as hematitas com menor grau de SI, até 10%, apresentaram baixos teores de Fe e Al solúveis em oxalato ácido de amônio, já a hematita 13% Al apresentou $21,4 \text{ dag kg}^{-1}$ de $\text{Fe}_0 + \text{Al}_0$, enquanto a hematita 16% Al apresentou $47,7 \text{ dag kg}^{-1}$.

A elevada quantidade de $\text{Fe}_0 + \text{Al}_0$ encontrada para estas duas hematitas determinou que a presença do Al em maiores concentrações, nas soluções, inibiu a formação de minerais com cristais desenvolvidos. Tal fato pode ser confirmado quando se observam os difratogramas de raio-X (Figura 1). Os DRX evidenciam a não-existência de diferenças entre o material total e o material residual após tratamento com oxalato ácido de amônio para as três primeiras hematitas, porém, para as hematitas 13% Al e 16% Al, facilmente visualiza-se a diferença entre os difratogramas dos minerais antes e depois do tratamento, indicando que a fração de baixo grau de cristalinidade foi removida, permitindo melhor visualização dos reflexos equivalentes dos planos da fração cristalina.

Mesmo para a fração tratada, foi evidenciada a presença de material com cristalização pouco desenvolvida, apesar de resistente à dissolução seletiva a que foram submetidos, já que, para estes minerais, a largura à meia-altura mostrou-se muito maior que para as três primeiras hematitas. Contudo, esta grande quantidade de material removido através da dissolução seletiva não se trata, pelo menos em sua maior parte, de ferridrita, que é, segundo Schwertmann & Taylor (1989) e Schwertmann (1991), um óxido de ferro completamente solúvel em oxalato ácido de amônio, já que não se observou nos difratogramas seu comportamento característico.

O material removido com oxalato ácido de amônio nas hematitas 13% Al e 16% Al aparentemente trata-se de hematita, mas com grau de cristalinidade muito reduzido e porosidade muito alta, passível de dissolução (Torrent et al., 1987; Schwertmann, 1991), apesar de terem permanecido, como as demais, por um longo período de “cura”, 65 dias a 80°C, período, insuficiente para seu desenvolvimento e definição de maior grau de cristalinidade.

Gamble & Daniels (1972) determinaram razão Fe solúvel em oxalato ácido de amônio/Fe solúvel em ditionito (Fe_o/Fe_d) da ordem de até 0,20 para duas hematitas comerciais. Ainda, Torrent et al. (1987) sintetizaram uma série de hematitas por diferentes métodos e, após uma lavagem do material final com oxalato ácido de amônio seguida de várias lavagens com $(NH_4)_2CO_3$ M e secagem a 70°C para remoção de todo material amorfo, obtiveram razão Fe_o/Fe_d de até 0,31. Torrent et al. (1987) observaram que, embora a quantidade de oxalato ácido de amônio utilizada na lavagem dos materiais fosse várias vezes maior do que a quantidade estequiométrica necessária para a remoção dos materiais amorfos, o material resultante ainda teria algum “material amorfo”, não confirmado pelos autores.

Os difratogramas diferenciais de raio-X realizados, subtraindo os difratogramas das amostras de hematitas tratadas e não tratadas com oxalato ácido de amônio (dados não apresentados), confirmam estas observações; não apresentaram os seis reflexos equivalentes aos planos difusos de difração da ferridrita, como observado por Schwertmann et al. (1982) na identificação deste mineral em amostras de solos gleizados, mesmo na amostra de hematita 16% Al, que apresentou 47,7 dag kg^{-1} de $Fe_o + Al_o$.

Área superficial específica (ASE): A ASE, determinada via adsorção do EGME, apresentou grande variação dentre as hematitas do estudo, com valores variando de 10 a mais de 100 $m^2 g^{-1}$ (Quadro 2). A hematita pura e a hematita 5% Al apresentaram valores reduzidos de ASE, 10,1 e 8,8 $m^2 g^{-1}$, respectivamente. Estes valores foram muito próximos aos menores valores determinados por Barrón et al. (1988), para hematitas sintéticas, e por Torrent et al. (1994), para hematitas naturais, quando da utilização de N_2 como substância adsorvida. Para a hematita 10% Al, foi obtido 17,8 $m^2 g^{-1}$ e, apesar de ser significativamente superior aos minerais anteriores, ainda se trata de uma ASE relativamente baixa, revelando, para estas três hematitas, alto grau de cristalização.

As hematitas 13 Al e 16% Al apresentaram valores de ASE muito superiores aos das três anteriores: 56,8 e 137,9 $m^2 g^{-1}$, respectivamente. Estes dois minerais mostraram altos teores de $Fe_o + Al_o$, evidenciando a presença de grandes quantidades de óxidos de Fe com baixo grau de cristalinidade. Considerando a ASE apresentada,

poderia tratar-se de ferridrita, que, segundo Schwertmann & Taylor (1989), apresentou valores de ASE de 200 a 500 $m^2 g^{-1}$; porém, estes resultados foram muito próximos dos obtidos por Barrón et al. (1988), para hematitas microcristalinas, para as quais determinaram valores de até 115 $m^2 g^{-1}$, obtidos através de adsorção de N_2 , que, geralmente, é menor do que ASE determinada pela adsorção de EGME.

Torrent et al. (1987) encontraram valores de ASE para hematitas sintéticas, mesmo após a remoção do material amorfo com oxalato ácido de amônio, que variaram de 6 a 138 $m^2 g^{-1}$, onde os maiores valores foram observados naquelas que apresentaram o maior grau de substituição isomórfica e relação Fe_o/Fed . Torrent et al. (1987) afirmaram que estes valores elevados de ASE podem estar associados a diferenças na morfologia dos cristais, irregularidades na sua superfície ou à presença de microporos. Schwertmann et al. (2000) também encontraram para hematitas sintetizadas a 25°C ASE, relativamente pequenas (até 20 $m^2 g^{-1}$) com até 10% de substituição isomórfica; acima desse valor de SI, observaram um grande acréscimo na ASE mensurada pela adsorção de N_2 , alcançando 57 $m^2 g^{-1}$. Esses autores observaram que o acentuado aumento na ASE correlacionou-se, estreitamente, com o volume de microporos existente nestas hematitas. Tais resultados vêm corroborar a hipótese de que, apesar de solúvel em oxalato ácido de amônio, estas hematitas são microcristalinas (Barrón et al., 1988), o que explicaria os elevados valores de ASE, e que as duas hematitas, que apresentaram elevadas ASEs, continham grandes volumes de microporos (Torrent et al., 1987). Obteve-se, então, uma alta correlação positiva ($R = 0,99$), entre ASE e os teores de $Fe_o + Al_o$, representada pela seguinte equação linear: $ASE = 8,8759 + 2,63 (Fe_o + Al_o)$, revelando a estreita correlação entre o grau de SI e a ASE para este grupo de hematitas.

Capacidade de troca aniônica: A CTA determinada para as hematitas mostrou uma ampla variação, desde 3,6 $cmol_c kg^{-1}$, referente à hematita pura, até 32,8 $cmol_c kg^{-1}$, apresentando um comportamento crescente, com o acréscimo do grau de SI de Fe por Al, teor de $Fe_o + Al_o$ e a ASE. Valores de CTA para minerais puros foram raramente citados na literatura. Para solos tropicais, Li (1995) apresentou valores de CTA menores que 1 $cmol_c kg^{-1}$, variando tais valores conforme os teores dos óxidos de Fe encontrados nos solos.

A determinação da CTA em $cmol_c kg^{-1}$ revelou a quantidade de cargas superficiais positivas existentes por unidade de massa, responsáveis pela retenção do Cl^- , bem como do EGME utilizado na medida da área superficial. Os altos coeficientes de correlação obtidos entre os valores de CTA e os valores de SI ($R = 0,89$), $Fe_o + Al_o$ ($R = 0,96$) e ASE ($R = 0,98$) demonstraram a correlação entre as

características químicas e mineralógicas e a estrutura cristalina e morfológica determinadas pela substituição isomórfica de Fe pelo Al. Como a equação que representou o comportamento das hematitas em relação a essas duas características foi linear, concluiu-se que, para todas elas, a quantidade de cargas positivas por unidade de área foi praticamente a mesma, isto é: $2,106 \cdot 10^{-4} \text{ cmol}_c \text{ m}^{-2}$.

CONCLUSÕES

1. A utilização de minerais sintetizados em condições de laboratório foram excelentes meios de avaliar a capacidade de reação de diferentes hematitas.

2. Os baixos níveis de substituição isomórfica de Fe por Al não provocaram expressivas alterações nas características químicas e mineralógicas das hematitas avaliadas.

3. Níveis elevados de SI, próximos ao máximo reconhecidamente admitido de 16 Al mol%, provocaram a formação de cristais de dimensões reduzidas, implicando a existência de elevadas ASEs e CTA.

LITERATURA CITADA

- BARRÓN, V.; HERRUZO, M. & TORRENT, J. Phosphate adsorption by aluminous hematites of different shapes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52:647-651, 1988.
- BIGHAM, J.M.; GOLDEN, D.C.; BUOL, S.W.; WEED, S.B. & BOWEN, L.H. Iron oxide mineralogy of well-drained Ultisols and Oxisols: II. Influence on color, surface area, and phosphate retention. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:825-830, 1978.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A. & VALADARES, J.M.A.S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, Instituto Agronômico de Campinas, 1986. 94p. (Boletim Técnico, 106)
- COSTA, A.C.S.; BIGHAM, J.M.; RHOTON, F.E.; & TRAINA, S.J. Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. *Clays Clays Miner.*, 47:466-473, 1999.
- DYAL, R.S. & HENDRICKS, S.B. Total surface of clays in polar liquids as a characteristic index. *Soil Sci.*, 69:421-432, 1950.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análises de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- FONTES, M.P.F. Iron oxide-clay mineral association in brazilian oxisols: A magnetic separation study. *Clays Clay Miner.*, 40:175-179, 1992.
- FONTES, M.P.F. & WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55:1143-1149, 1991.
- GAMBLE, E.E. & DANIELS, R.B. Iron and silica in water, acid ammonium oxalate, and dithionite extracts of some North Carolina Coastal plain soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36:939-943, 1972.
- JAYNES, W.F. & BIGHAM, J.M. Multiple cation-exchange capacity measurements on standard clays using a commercial mechanical extractor. *Clays Clay Miner.*, 34:93-98, 1986.
- KÄMPF, N. & CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H. & SCHAEFER, C.E.G.R. eds. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. p.107-138.
- KÄMPF, N.; RESENDE, M. & CURI, N. Iron oxides in Brazilian Oxisols. In: BEINROTH, F.H.; CAMARGO, M.N. & ESWARAN, H., eds. INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8., Rio de Janeiro, 1988. Proceedings. Rio de Janeiro, EMBRAPA-SNLCS/USDA/UPR, 1988. p.71-77.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. Avaliação da estimativa de substituição de Fe por Al em hematitas de solos. *R. Bras. Ci. Solo*, 22:209-213, 1998.
- LI, G.L. Eletrostatic adsorption of anions. In: YU, T.R. Chemistry of variable charge soils. New York, Oxford University Press, 1995. p.112-139.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C. & OLIVEIRA, S.A. Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações. Piracicaba, Potafos, 1997.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: SWINEFORD, A., ed. NATIONAL CLAY CONFERENCE, 7., New York, 1958. Proceedings. New York, Pergamon Press, 1960. p.317-327.
- NORRISH, K. & TAYLOR, R.M. The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. *J. Soil Sci.*, 12:294-306, 1961.
- PEÑA, F. & TORRENT, J. Relationships between phosphate sorption and iron oxides in alfisols from a river terrace sequence of Mediterranean Spain. *Geoderma.*, 33:283-296, 1984.
- REIS, C.; FABRIS, J.D.; NOVAIS, R.F.; BAHIA FILHO, A.F.C.; SANTANA, D.P.; CURI, N. & COEY, J.M.D. Cinética de sorção de fósforo em alguns solos de Minas Gerais. *R. Bras. Ci. Solo*, 19:337-344, 1995.
- SCHWERTMANN, U. Solubility and dissolution of iron oxides. In: CHEN, Y. & HADAR, Y., eds. Iron nutrition and interactions in plants. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1991. p.3-27.
- SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M. & LEWIS, D.G. The influence of aluminum substitution on iron oxides: 2. Preparation and properties of Al-substituted hematites. *Clays Clay Miner.*, 27:105-122, 1979.
- SCHWERTMANN, U.; SCHULZE, D.G. & MURAD, E. Identification of ferrihydrite in soils by dissolution kinetics, differential X-ray diffraction, and mossbauer spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:869-875, 1982.

- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron Oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. Madison, Soil Science Society of America Book Series, 1989. p.379-438.
- SCHWERTMANN, U. & CORNELL, R.M. Iron oxides in the laboratory. New York, Cambridge, VCH, 1991.137p.
- SCHWERTMANN, U.; FRIEDL, J.; STANJEK, H. & SCHULZE, D.G. The effect of Al on Fe oxides. XIX. Formation of Al – substituted hematite from ferrihydrite at 25°C and pH 4 to 7. Clays Clay Miner., 48:159-172, 2000.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U. & BARRON, V. The reductive dissolution of synthetic goethite and hematite in dithionite. Clay Miner., 22:329-337, 1987.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U. & BARRÓN, V. Phosphate sorption by natural hematites. Eur. J. Soil Sci., 45:45-51, 1994.
- WHITTING, L.D. X-ray techniques for mineral identification and mineralogical composition. In: BLACK, C.A., ed. Methods of soil analysis. Part I.. Madison, Soil Science Society of America, 1965. p.671-698. (Monography, 9)