

**Universidade Federal do Pará**  
**Centro de Geociências**  
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**“ INFLUÊNCIA DE Gd E DE ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO NAS  
PROPRIEADES FÍSICO-QUÍMICAS DA GOETHITA ( $\alpha$ -FeOOH) ”.**

TESE APRESENTADA POR

**JOSÉ HENRIQUE DE MELO GRANHEN**

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em  
Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA.

Data de Aprovação 09.12.1998

**Comitê de Tese:**

*Thomas Scheller*

THOMAS SCHELLER ( Orientador )

*Marcondes Lima da Costa*

MARCONDES LIMA DA COSTA

*Roberto de Freitas Neves*

ROBERTO DE FREITAS NEVES

BELÉM

## AGRADECIMENTOS

Ao Conselho de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de bolsa de estudo.

Ao Centro de Geociências – UFPa., por toda a infra-estrutura disponível.

Ao Prof. Dr. Thomas Scheller, pela orientação deste trabalho e por toda sua prestimosa contribuição científica na discussão e avaliação dos resultados.

À Profª. Dra. Vanda Porpino Lemos, pela co-orientação deste trabalho e pelo espaço físico na sala de pesquisa do curso de Química, bem como pela confiança depositada.

Ao Prof. Dr. Herbert Pöllmann, do Mineralogisches Institut, Universidade de Martin-Luther, Halle-Wittenberg, Alemanha, pelas análises de espectroscopia na região infravermelho (região das ligações metálicas).

Aos amigos Nestor, Odilon, Maria do Carmo, Helmut, Jesus, Tereza, Simone e Marlene, pelo apoio, companhia e amizade solidificada ao longo do tempo em que durou o Mestrado.

À minha mãe, Odelzina Granhen, pelo apoio e incentivo à carreira acadêmica.

Ao meu tio Jorge Granhen, pela compreensão, paciência e disponibilidade dos computadores no decorrer do curso de pós-graduação.

Aos professores e funcionários do Centro de Geociências, excepcionalmente à geóloga Walmeire Alves de Melo Costa – técnica dos laboratórios de Difração de Raios-X e de Infravermelho, e ao Prof. Dr. Walter Klaus Shuckmann († 06/12/98), pela contribuição e paciência na realização deste trabalho.

Às secretárias do curso de pós-graduação, Gladys e Nilza, pelo carinho e pela orientação sobre os trâmites burocráticos no Centro de Geociências da UFPa.

*“A ignorância afirma ou nega veementemente; a ciência duvida.”*  
**Voltaire**, filósofo francês (1694-1778)

*“Mestre não é quem sempre ensina, mas quem de repente aprende.”*  
**João Guimarães Rosa**, escritor brasileiro (1908-1967)

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	i
<b>EPÍGRAFE</b> .....	ii
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b> .....	v
<b>RESUMO</b> .....	1
<b>ABSTRACT</b> .....	2
<b>1 – INTRODUÇÃO</b> .....	3
1.1 – OBJETIVOS .....	6
1.1.1 – Gerais .....	6
1.1.2 – Específicos .....	6
<b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	7
2.1 – FORMA CRISTALINA .....	7
2.2 – PROPRIEDADES FÍSICAS .....	7
2.3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA .....	7
2.4 – OCORRÊNCIA .....	8
2.5 – SORÇÃO .....	10
2.6 – OXIHIDRÓXIDOS DE FERRO SINTÉTICOS .....	13
<b>3 – METODOLOGIA</b> .....	18
3.1 – SÍNTESE DE GOETHITAS .....	18
3.2 – ANÁLISE QUÍMICA .....	22
3.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	22
3.4 – ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO .....	23
3.5 – ANÁLISE TÉRMICA .....	24
3.6 – TEOR DE ÁGUA NAS AMOSTRAS .....	24
3.7 – PRODUTO DE SOLUBILIDADE .....	25
3.8 – COR DOS SÓLIDOS .....	25



<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	26
4.1 – INCORPORAÇÃO DE METAIS .....	26
4.2 – SISTEMA CLORETO .....	26
4.3 – COR DOS SÓLIDOS .....	29
4.4 – PARÂMETROS DA CÉLULA UNITÁRIA .....	31
4.4.1 – Intensidade das linhas de raio-X .....	33
4.4.2 – Dimensão <i>a</i> da célula unitária .....	38
4.4.3 – Dimensão <i>b</i> da célula unitária .....	41
4.4.4 – Dimensão <i>c</i> da célula unitária .....	43
4.5 – GRAU DE CRISTALINIDADE .....	47
4.6 – FREQUÊNCIAS DE VIBRAÇÃO DAS LIGAÇÕES O–H E Fe–O .....	49
4.6.1 – Estiramento O–H ( $\nu_{O-H}$ ) .....	49
4.6.2 – Deformação O–H .....	52
4.6.3 – Estiramento Fe–O .....	54
4.6.4 – Ligações M–O .....	54
4.7 – DESIDROXILAÇÃO CARACTERÍSTICA .....	58
4.8 – OH + H <sub>2</sub> O EXTRA .....	62
4.9 – TAMANHO E MORFOLOGIA DOS CRISTAIS .....	64
4.10 – PRODUTO DE SOLUBILIDADE .....	67
<b>5 – CONCLUSÕES</b> .....	68
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	72
<b>ANEXOS</b> .....	78
<b>ANEXO A: Espectros IV, na região de 50 – 500 cm<sup>-1</sup>, das amostras G-Zr4, G-Gd1 e G-Cd4</b> .....	79
<b>ANEXO B: Termogramas ATD das amostras G-Pura, G-Nb1, G-Gd1, G-Mn4, G-V4 e G-Zr4</b> .....	81
<b>ANEXO C: Termogramas ATG das amostras G-Pura, G-Nb1, G-Gd1, G-Mn4, G-Cd4, G-V4 e G-Zr4</b> .....	87

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

### FIGURAS:

- Figura 1:** Esquema de um cenário geológico ilustrando o transporte e a deposição de metais pesados em uma mina de drenagem ácida ..... 9
- Figura 2:** Ilustração esquemática de um precipitado na superfície (a), dois tipos de complexos esféricos internos (b) e um complexo esférico externo (c). A linha horizontal representa a fronteira entre o mineral e a solução. Os círculos sólidos pequenos no mineral representam íons do metal e os círculos sólidos grandes são átomos de oxigênio. M representa cátions sorvidos e H significa hidrogênios solvatados por moléculas de água sobre a superfície dos complexos ..... 11
- Figura 3:** Representação esquemática bi-dimensional de um complexo de Pb superficial, multinuclear, ligado por dois complexos esféricos internos superficiais de goethita ..... 12
- Figura 4:** Variação do comprimento das arestas da célula unitária da goethita em função do crescimento da razão  $Cr/(Cr + Fe)$  em goethitas sintéticas [■ série 54, ● série G, ⊗ série Fe (II)] ..... 15
- Figura 5:** Variação do comprimento das arestas da célula unitária da goethita em função do crescimento da razão  $Cr/(Cr + Fe)$  em goethitas sintéticas ..... 17
- Figura 6:** Fluxograma simplificado para obtenção de goethita pura ..... 19
- Figura 7:** Fluxograma simplificado para obtenção de M-goethita, onde M = metal ..... 20
- Figura 8:** Variação na cor dos sólidos em comparação com a amostra de goethita sintética pura ..... 29
- Figura 9:** Difratogramas de raios-X das amostras contendo Mn em comparação ao da goethita sintética pura ..... 35
- Figura 10:** Intensidades das linhas de DRX selecionadas em relação à intensidade da linha (111) para M-goethitas ..  
..... 36
- Figura 11:** Variação da dimensão *a* da célula unitária, das goethitas sintéticas, em função da incorporação de diferentes elementos estranhos na estrutura ..... 40
- Figura 12:** Variação da dimensão *b* da célula unitária, das goethitas sintéticas, em função da incorporação de diferentes elementos estranhos na estrutura ..... 42
- Figura 13:** Variação da dimensão *c* da célula unitária, das goethitas sintéticas, em função da incorporação de diferentes elementos estranhos na estrutura ..... 44

<b>Figura 14:</b> Variação do volume (V) da célula unitária, das goethitas sintéticas, em função da incorporação de diferentes elementos estranhos na estrutura .....	<b>46</b>
<b>Figura 15:</b> Grau de cristalinidade das amostras em função da concentração dos metais adicionados: a) Goethitas contendo Mn e V. b) Goethitas contendo Zr, Cd e Gd .....	<b>48</b>
<b>Figura 16:</b> Espectros infravermelho das amostras sintéticas de goethita contendo Zr .....	<b>50</b>
<b>Figura 17:</b> Vibrações das ligações O–H das goethitas sintéticas em função da razão M/(M+Fe) [%]: a) no plano ( $\delta$ -OH) e b) fora do plano ( $\gamma$ -OH) .....	<b>53</b>
<b>Figura 18:</b> Espectros IV, na região de 50–500 $\text{cm}^{-1}$ , das amostras G–Pura, G–Nb1, G–V4 e G–Mn4 .....	<b>56</b>
<b>Figura 19:</b> Temperatura de desidroxilação das goethitas sintéticas em função da incorporação de elementos estranhos na estrutura .....	<b>59</b>
<b>Figura 20:</b> Termogramas de goethitas sintéticas, contendo manganês, comparados com o da goethita pura .....	<b>61</b>
<b>Figura 21:</b> Fotomicrografia MEV da amostra G-Cd4 .....	<b>64</b>
<b>Figura 22:</b> Espectro MEV/EDS da amostra G-Cd4 .....	<b>66</b>
 <b><u>TABELAS:</u></b>	
<b>Tabela 1:</b> Efeito da temperatura e da concentração de Al na natureza do produto cristalino, após 16 dias em KOH 0,1 M .....	<b>16</b>
<b>Tabela 2:</b> Resumo das condições do processo de síntese .....	<b>21</b>
<b>Tabela 3:</b> Produtos formados durante o processo de síntese da goethita, pela adição de elementos estranhos à sua estrutura. {[FeCl <sub>3</sub> ] = 0,3 M} .....	<b>28</b>
<b>Tabela 4:</b> Dimensões da célula unitária das M–goethitas sintéticas .....	<b>32</b>
<b>Tabela 5:</b> Intensidades relativas das linhas de difração de raios-X selecionadas das goethitas sintéticas .....	<b>33</b>
<b>Tabela 6:</b> Vibrações (em $\text{cm}^{-1}$ ), na região infravermelho, do grupo O–H e Fe–O .....	<b>51</b>
<b>Tabela 7:</b> Teores de água estrutural e extra nas amostras .....	<b>62</b>
<b>Tabela 8:</b> Resultados quantitativos da análise MEV/EDS para a amostra G-Cd4 .....	<b>65</b>
<b>Tabela 9:</b> Produtos de solubilidade obtidos a 60 °C .....	<b>67</b>

## RESUMO

Goethita é um mineral comum, facilmente encontrado em ambientes de superfície, formando-se de modo típico, sob condições de oxidação, como produto do intemperismo químico dos minerais portadores de ferro. Em sua estrutura já foram encontrados diversos metais não-férricos, como, por exemplo, Cd, Co, Ni, V, Zn e Mn. A presença destes elementos estranhos na estrutura da goethita pode conduzir a variações em suas propriedades físico-químicas.

Para estudar as variações nas seguintes propriedades: dimensões da célula unitária, posição das bandas do infravermelho, propriedades térmicas, cor do mineral, grau de cristalinidade e produto de solubilidade, amostras de goethitas sintéticas foram preparadas sob condições medianamente ácidas (pH ~ 4,5), incorporando  $Mn^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$  e  $Gd^{3+}$  em sua estrutura.

As mudanças sistemáticas nas dimensões  $a$ ,  $b$  e  $c$  da célula unitária, com o aumento da concentração dos elementos estranhos na estrutura, sugerem que tais elementos substituem o  $Fe^{3+}$  na estrutura octaédrica da goethita e podem ser relacionados com o raio iônico dos metais incorporados. A dispersão de valores para o eixo cristalográfico  $a$  pode ser resultante da distorção do octaedro com a incorporação de metais não-férricos ou a defeitos estruturais. A cristalinidade das amostras diminui com o aumento da concentração dos elementos estranhos na estrutura.

As vibrações das ligações O-H, fora do plano, cresceram de 794 a 798  $cm^{-1}$ , indicando um ligeiro encurtamento no comprimento da ligação M-OH (M = metal), com o aumento da concentração dos metais incorporados. Vibrações da ligação M-O, para M = Cd, Mn, V, Nb, Zr e Gd, foram obtidas na região de 50 – 500  $cm^{-1}$ . O aparecimento de novas frequências de vibração, em comparação com a amostra de goethita sintética pura, e o desaparecimento de outras, indicam a presença de outros metais, que não seja o ferro, na estrutura.

Dados da análise térmica diferencial (ATD) demonstram que há maior desordem na estrutura, ou menor cristalinidade das amostras, à medida em que se aumenta o teor do metal não-férrico na estrutura octaédrica da goethita.

## ABSTRACT

Goethite is a common mineral, easily found in superficial environments, typically formed under oxidizing conditions, as a product of chemical weathering of iron bearing minerals. In its structure several non-ferric metals have been found, such as Cd, Co, Ni, V, Zn and Mn. The presence of these strange elements in the goethite structure may cause changes of its physical-chemical properties.

In order to study the changes of the following properties: unit cell dimensions, position of infrared absorption bands, thermal properties, color of the mineral, crystallinity and solubility product, samples of synthetical goethites have been prepared under medium acid conditions (pH 4.5), introducing  $Mn^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$  and  $Gd^{3+}$  into their structure.

The systematic variations of the a, b and c unit cell dimensions with the increase of the concentrations of the foreign elements in the structure suggest that these elements replace  $Fe^{3+}$  in the octahedral sites of the goethite structure. The variations can be explained by the ionic radii of the respective elements. The dispersion of the a axis values may be the result of a distortion of the octahedra by the introduced elements or of structural defects. The crystallinity of the samples decreases with increasing concentration of the foreign elements.

The vibrations of the O-H bonds, out of plane, increased from 794 to 798  $cm^{-1}$ , suggesting a light contraction of the M-OH (M = metal) bond with increasing concentration of the introduced metals. Vibrations of the M-O bonds, for M = Cd, Mn, V, Nb, Zr and Gd, have been measured in the region 50–500  $cm^{-1}$ . The appearance of new vibration frequencies, compared to pure synthetic goethite, and the disappearance of others suggest the presence of other non-ferric metals in the structure.

Differential thermal analysis runs show that the samples are more disordered, or less crystalline, when the concentration of the non-ferric metal is increased.

## 1 - INTRODUÇÃO

Os óxidos e oxihidróxidos de ferro, dentre estes goethita ( $\alpha$ -FeOOH), lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH), ferroxita ( $\delta$ -FeOOH), hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ferrihidrita (5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O) e magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), são minerais importantes e ocorrem em solos variados. Goethita ( $\alpha$ -FeOOH) e hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) são os minerais de ferro mais comuns em solos e sedimentos e os de maior interesse para pesquisadores de diversas áreas, como, por exemplo, agronomia, química, economia, engenharia ambiental e silvicultura. O interesse deve-se ao fato de que estes dois minerais, em especial, geralmente contém metais não-férricos em sua estrutura (Singh and Kodama, 1994; Gasser et al., 1996). Ressalta-se, aqui, que os minerais férricos possuem cores distintas, e muitos solos obtém suas cores a partir dos mesmos.

Em geral, os oxisolos brasileiros têm boas características físicas, dentre as quais podemos citar a alta porosidade e uma estrutura granular estável. Estas características são encontradas até nos oxisolos argilosos, que podem conter 70-80% de argila. Como os oxisolos brasileiros normalmente têm sua mineralogia dominada por hematita, goethita, caolinita e gibbsita, acredita-se que a associação dos óxidos de ferro com caolinita, e alguma gibbsita, seja responsável por tal estrutura onde as partículas, com a mesma dimensão das argilas, estão altamente agregadas e comportam-se como partículas de areia (Fontes, 1992), contudo, os óxidos e oxihidróxidos de ferro geralmente possuem elementos estranhos em suas estruturas e tais elementos podem modificar as propriedades físico-químicas dos minerais de ferro, alterando, conseqüentemente, as propriedades dos solos, como sua eficiência como sorbente e a porosidade (Singh and Kodama, 1994).

Goethita é um mineral comum, facilmente encontrado em ambientes de superfície, formando-se de modo típico, sob condições de oxidação, como produto do intemperismo químico dos minerais portadores de ferro. Este mineral pode ser formado, também, como um precipitado direto, inorgânico ou biogênico, existente na água (Hurlbut, 1976), ocorrendo, também, em depósitos minerais, em sedimentos marinhos, preferencialmente em nódulos ferromagnesianos, e em tecidos biológicos. A ocorrência de goethita pura,  $\alpha$ -FeOOH, é pouco provável (Gerth, 1990).

A similaridade de raios iônicos conduz, freqüentemente, à substituição do Fe (III) por Al (III) nos sítios octaédricos da goethita e hematita em solos (Taylor and

Schwertmann, 1978 e 1980). Esta substituição já foi relatada em diversos trabalhos que mostram a ocorrência de goethita em solos (Mendelovici et al., 1979), ferro em minerais oolíticos e bauxita (Schulze, 1984), e vem sendo usada de modo crescente nos últimos anos para caracterização posterior destes dois óxidos em solos e em outros ambientes de superfície. Além disso, várias tentativas foram feitas para relacionar esta substituição a ambientes pedológicos passados e presentes (Schwertmann and Carlson, 1994). A substituição de Fe por Al, em goethita, tem recebido atenção especial dos cientistas por quatro motivos principais: 1) causa influência na extração alcalina da bauxita associada a minerais de ferro, 2) o grau de substituição pode ser usado na investigação do desenvolvimento laterítico, 3) há uma correlação entre solos que exibem colorações e a acumulação de matéria orgânica nos oxissolos e, 4) ocasiona uma ligeira modificação nas propriedades físico-químicas da goethita (Fey and le Roux, 1977; Fey and Dixon, 1981). A propriedade que apresenta uma variação facilmente observável é o decréscimo do tamanho da célula unitária, dependendo da quantidade de alumínio introduzida na estrutura (Schulze and Schwertmann, 1984).

A substituição do ferro por alumínio em goethita e hematita é importante e tem recebido grande atenção por parte dos pesquisadores, entretanto, os óxidos e oxihidróxidos de ferro possuem grande potencial para substituição isomórfica do ferro por diversos metais, e estas substituições vem sendo comprovadas através da síntese de goethitas com cádmio, cobalto, cromo, cobre, germânio, manganês, chumbo, níquel, titânio, vanádio e zinco (Schwertmann et al., 1979; Karim, 1984; Bernstein and Waychunas, 1987; Gerth, 1990; Schwertmann & Pfab, 1994; Trolard et al., 1995).

Com exceção do alumínio, a incorporação de metais não-férricos nos oxihidróxidos de ferro naturais é dificilmente comprovada, isto deve-se às baixas concentrações destes elementos nos minerais de ferro (geralmente < 2% do mol), entretanto, os efeitos nas propriedades físico-químicas destes minerais são bastante expressivos (Gerth, 1990).

Rochas ultramáficas ricas em ferro, como os peridotitos e os serpentinitos, normalmente contém elevada quantidade de metais como cromo, cobalto e níquel. No intemperismo, o ferro é liberado a partir de minerais primários, como silicatos e espinélios, precipitando-se inicialmente como ferrihidrita, que é transformada em goethita e, posteriormente, em hematita (Schwertmann and Murad, 1983). Durante o intemperismo, o cromo também é liberado e pode ser incorporado dentro da estrutura da goethita. A diferença entre o raio iônico do cromo (III) e

do ferro (III) [0,615 e 0,643 Å (para número de coordenação 6), respectivamente (Krauskopf and Bird, 1995)] é muito pequena, de modo que as mudanças nos parâmetros da célula unitária também são pequenas e pouco perceptíveis nos difratogramas de raios-X. Além disso, a substituição isomórfica do ferro por cromo ocorre em menor intensidade, quando comparada com a do alumínio, por causa da abundância de alumínio nos ambientes intemperizados (Schwertmann et al., 1989). Para comprovar a influência do cromo na goethita, é necessário uma fase cristalina de goethita sintética. As amostras sintéticas são normalmente puras mineralogicamente e os teores de metais não-férricos são facilmente determinados quimicamente (Schwertmann and Carlson, 1994).

A presença de metais não-férricos na estrutura octaédrica da goethita ocasiona variações nas propriedades físico-químicas deste mineral, dentre estas propriedades destaca-se as dimensões da célula unitária, posição das bandas do infravermelho, taxa de dissolução em HCl, propriedades térmicas, conteúdo de OH estrutural, propriedades magnéticas, área superficial, adsorção de fosfato, cor do mineral e constante de solubilidade (Murad and Schwertmann, 1983; Schwertmann, 1984; Schulze and Schwertmann, 1984; Torrent et al., 1992; Gasser et al., 1996). Além disso, a presença de elementos estranhos na estrutura da goethita pode resultar no aumento ou diminuição da estabilidade ou mesmo no rompimento da estrutura cristalina com a formação de novas fases cristalinas (Lemos, 1990).

Com as propriedades alteradas, o comportamento da goethita na natureza torna-se ainda mais importante, pois este mineral pode influenciar na disponibilidade de nutrientes para o crescimento de plantas e, também, evitar a migração regular de íons poluentes nos solos (Cornell and Giovanoli, 1993). Muitos estudos realizados em amostras naturais e sintéticas comprovaram que os óxidos de ferro e os de manganês exercem um grande controle na reatividade de metais-traço (Trolard et al., 1995). O destino dos íons dissolvidos em sistemas naturais e antropogênicos é de grande relevância para a qualidade da água e os óxidos e oxihidróxidos de ferro são particularmente importantes na determinação do destino destes íons por causa de suas áreas superficiais elevadas e, também, pela capacidade de controlar os processos de adsorção e dessorção de substâncias tóxicas (Rea et al., 1994; Rustad et al., 1996).



## 1.1 - OBJETIVOS

### 1.1.1 - Gerais:

Sintetizar amostras de goethitas de forma pura e na presença dos metais manganês, cádmio, vanádio, zircônio, nióbio, gadolínio e samário, sendo estes adicionados individualmente e em concentrações molares diferentes, para comprovar a incorporação dos mesmos dentro da estrutura das fases cristalinas sintéticas.

### 1.1.2 - Específicos:

Estudar a possibilidade de incorporação de elementos estranhos à estrutura octaédrica da goethita com a finalidade de demonstrar que a presença de outros metais, que não seja o ferro, pode conduzir a variações nas propriedades físico-químicas, tais como as dimensões da célula unitária, propriedades térmicas, posições das bandas do infravermelho, cor do mineral, constante de solubilidade e grau de cristalinidade, além da obtenção de um amplo conjunto de espectros de registros padrões (DRX, ATD-TG, IV), fornecendo contribuição à geoquímica e à mineralogia sobre a identidade de novas variedades de goethita.

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Goethita é um hidróxido de ferro que ocorre em grande quantidade em lateritos, como concreções esferolíticas e estalactíticas com aspecto terroso e cor marrom. A goethita nos solos tropicais é normalmente aluminosa e de cor ocre (Costa, 1996).

### 2.1 – FORMA CRISTALINA

Raramente em cristais prismáticos distintos (ortorrômbico), estriados verticalmente. Geralmente maciço, reniforme, estalactítico, e em agregados fibrosos brilhantes (Klein, 1994).

### 2.2 - PROPRIEDADES FÍSICAS

**Clivagem:** pinacoidal {010} perfeita. **Dureza:** 5-5½. **Densidade:** varia de 3,3 a 4,37, conforme o grau de pureza do mineral. **Brilho:** adamantino a fosco, sedoso em certas variedades finamente escamosas ou fibrosas. **Cor:** castanho-amarelado a castanho-escuro. **Traço:** castanho-amarelado. Subtranslúcida (Klein, 1994).

### 2.3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA

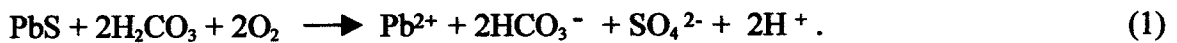
A maior parte das análises de goethita mostram uma certa quantidade de  $\text{SiO}_2$ , entretanto, é essencialmente constituída por  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (89,9%) e  $\text{H}_2\text{O}$  (10,1%), sendo esse  $\text{SiO}_2$  devido a misturas ou a impurezas na amostra (Deer et al., 1980).

## 2.4 - OCORRÊNCIA

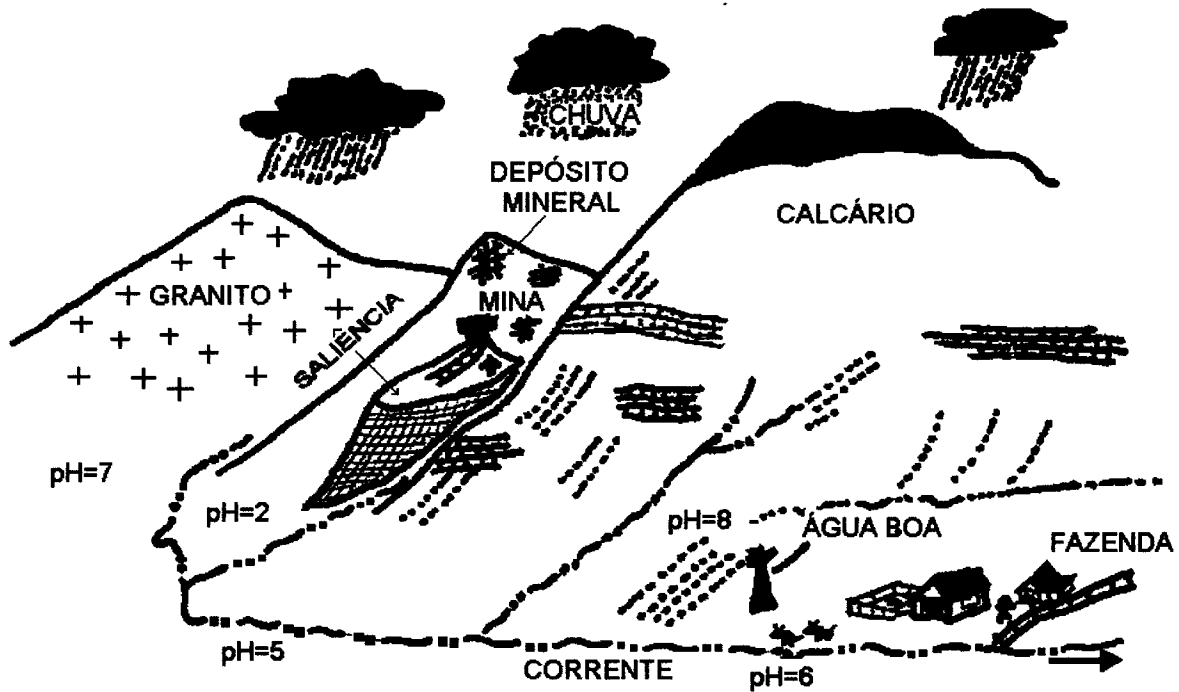
Goethita é um dos minerais mais comuns entre os óxidos e oxihidróxidos de ferro, forma-se de modo típico, sob condições de oxidação, como produto do intemperismo dos minerais portadores de ferro. Pode ser encontrada em depósitos espalhados em pântanos ou ao redor de nascentes. É um dos constituintes do “gossan” ou “chapéu de ferro” sobre os depósitos de veios metalíferos (Klein, 1994).

Hematita é a forma dominante dos óxidos cristalinos de ferro em solos tropicais, contudo, este óxido é menos comum nos solos de clima temperado úmido, enquanto que goethita é formada tanto em regiões tropicais quanto temperada e é, aparentemente, a forma mais estável termodinamicamente a 25 °C (Bolt, 1978).

A Figura 1 mostra um cenário geológico onde é possível fazer algumas previsões simples quanto ao transporte e deposição de chumbo em sistemas de drenagem. Galena reage com  $\text{H}_2\text{CO}_3$  e  $\text{O}_2$  na presença da água de chuva que percola através das saliências, liberando  $\text{Pb}^{2+}$  da solução:



A concentração de chumbo na solução seria determinada por fatores tais como a razão de dissolução da galena, a solubilidade dos minerais de chumbo, tais como a anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ), e o fluxo de água de chuva através das saliências. Por causa do pH baixo (< 2), muito pouco do chumbo dissolvido seria adsorvido dentro da goethita, que é a camada mineral nas saliências da mina. O chumbo é transportado rio abaixo até que o pH da solução ultrapasse ou seja igual a 6, onde aproximadamente 100% do chumbo em solução é adsorvido dentro da superfície da goethita em sedimentos e solos.



**Figura 1:** Esquema de um cenário geológico ilustrando o transporte e a deposição de metais pesados em uma mina de drenagem ácida (Krauskopf and Bird, 1995).

O chumbo forma complexos esféricos internos bastante confinados na goethita, e ele não pode ser facilmente removido destes sedimentos e solos a não ser que o pH esteja muito baixo.

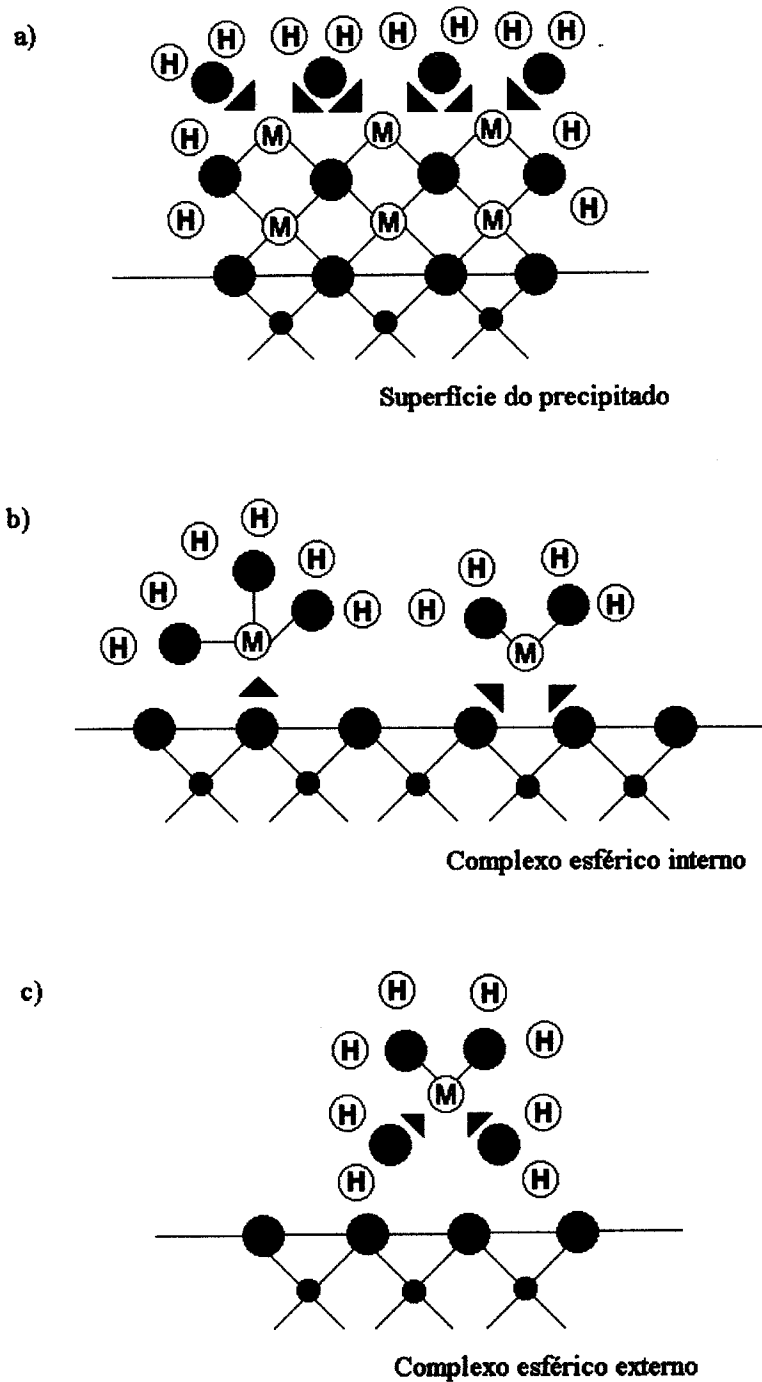
Através de processos deste tipo que metais tóxicos são introduzidos dentro da estrutura da goethita e concentrados em água subterrânea, sedimentos e solos, onde eles podem ser prejudiciais às comunidades biológicas. Tais concentrações de metais sorvidos, embora algumas vezes perigosos à saúde, tem sido encontrado proveitosamente em prospecção geoquímica de depósitos de minerais (Krauskopf and Bird, 1995).

## 2.5 - SORÇÃO

Quando um mineral é colocado em uma solução aquosa, íons dissolvidos, complexos ou moléculas acumulam-se dentro do material sólido. Este processo, que denominamos de sorção, tem uma forte influencia na mobilidade dos compostos metálicos e orgânicos nos lençóis d'água, e pode levar à formação de novos minerais a partir da solução (Krauskopf and Bird, 1995).

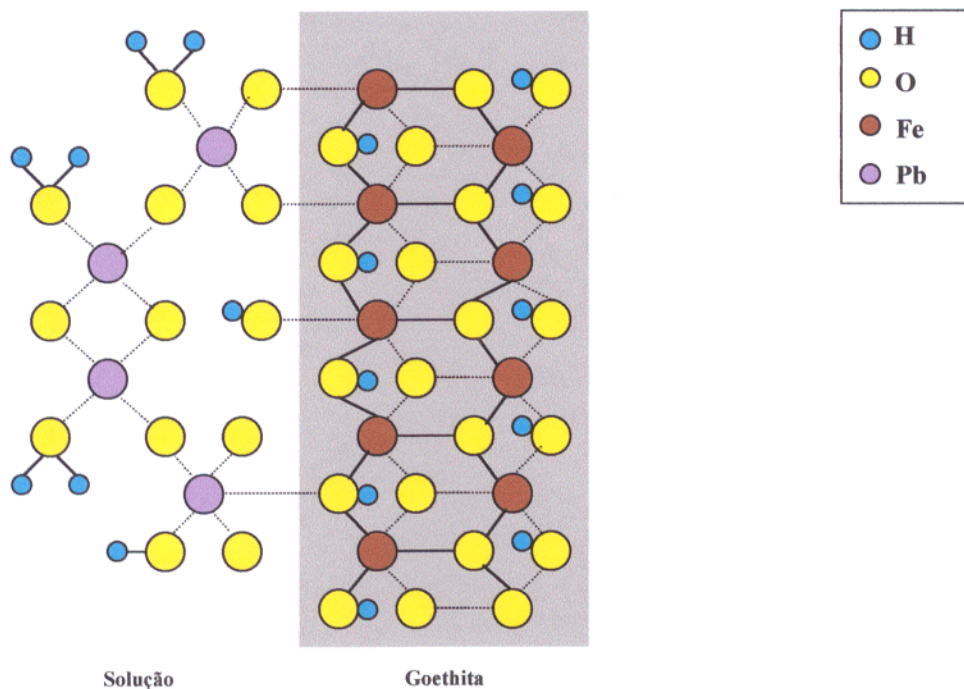
A sorção ocorre por 3 processos distintos. O primeiro é a formação de um precipitado superficial que tem uma estrutura, ou composição, diferente daquela do mineral hospedeiro (Figura 2a). O segundo, é pela incorporação de espécies dissolvidas dentro da estrutura de qualquer mineral por difusão ou por dissolução do mineral e re-precipitação, um mecanismo chamado de **absorção** ou **co-precipitação**. O terceiro processo consiste na acumulação de espécies aquosas na superfície do mineral sem a formação de um arranjo molecular tridimensional típico de um mineral, tal processo é denominado de **adsorção**. Ressalta-se, aqui, que é extremamente difícil determinar a extensão em que ocorre cada tipo destas sorções, seja de forma experimental ou natural.

O processo de adsorção ocorre via reações entre uma solução e um mineral, onde o soluto (íons, moléculas, complexos...) é removido do volume da solução e ligado à superfície do mineral. A unidade molecular estável que se forma é chamada de **complexo superficial**, do qual há 2 tipos comuns, baseado no arranjo atômico e nas ligações formadas entre o soluto e o mineral. No primeiro tipo, chamado de **complexo esférico interno**, as ligações iônicas ou covalentes são formadas entre as espécies de soluto e um local cristalino específico na superfície do mineral (Figura 2b). Este tipo de complexo não tem moléculas de água posicionadas entre a superfície do mineral e as espécies adsorvidas. No segundo tipo, chamado de **complexo esférico externo**, uma ou mais moléculas de água estão localizadas entre o mineral e as espécies de soluto (Figura 2c). Tais complexos estão fracamente ligados à superfície do mineral por ligações eletrostáticas. Há, ainda, um terceiro tipo de adsorção, menos comum, que refere-se à íons na camada difusa mais afastada da superfície mineral. Esta multidão de íons difusos não formam complexos distintos ligados à superfície do mineral, contudo, são íons solvatados fracamente ligados por forças eletrostáticas por cargas da superfície do mineral (Krauskopf and Bird, 1995).



**Figura 2:** Ilustração esquemática de um precipitado na superfície (a), dois tipos de complexos esféricos internos (b) e um complexo esférico externo (c). A linha horizontal representa a fronteira entre o mineral e a solução. Os círculos sólidos pequenos no mineral representam íons do metal e os círculos sólidos grandes são átomos de oxigênio. M representa cátions sorvidos e H significa hidrogênios solvatados por moléculas de água sobre a superfície dos complexos (Krauskopf and Bird, 1995).

Os metais de transição formam complexos esféricos internos, de modo que sua adsorção é uma função da carga da superfície do mineral e das propriedades da solução. Há superfícies do mineral que são muito limitadas e que não trocam facilmente seus íons com outras espécies de soluto. A natureza dos complexos esféricos internos parece mudar com a quantidade da sorção. Com o crescimento da concentração do adsorvido, agrupamentos de complexos superficiais multinucleares de chumbo são formados (Figura 3), os quais podem agir como lugares de nucleação para o crescimento de hidróxidos-metais precipitados na superfície, com sua saturação na fase fluida. Neste ponto, os metais de transição são adsorvidos como complexos esféricos externos e com uma multidão de íons difusos, fracamente ligados à superfície do mineral e facilmente trocados com outros íons da solução (Krauskopf and Bird, 1995).



**Figura 3:** Representação esquemática bi-dimensional de um complexo de Pb superficial, multinuclear, ligado por dois complexos esféricos internos superficiais de goethita (adaptado de Krauskopf and Bird, 1995).

A quantidade de soluto adsorvido na superfície do mineral deve crescer de acordo com o crescimento de sua concentração na solução, o que é confirmado por resultados experimentais. Contudo, desvios desta regra geral são encontrados freqüentemente, o que quer dizer que os modelos de adsorção não podem ser generalizados, devendo-se levar em conta, também, a área superficial do mineral, o pH, a força iônica da solução e a hidrólise ou complexação do íon adsorvido (Krauskopf and Bird, 1995). Ressalta-se, aqui, que a adsorção do soluto cresce até um determinado limite, onde atinge-se um equilíbrio, uma saturação. Após este limite, mesmo aumentando-se a concentração do soluto não haverá aumento na adsorção do mesmo, além daquela da curva de saturação.

## 2.6 - OXIHIDRÓXIDOS DE FERRO SINTÉTICOS

Böhm<sup>1</sup> apud Schwertmann and Murad (1983) foi o primeiro a mostrar que o precipitado inicial de uma solução contendo ferro, chamado “hidróxido amorfo de ferro (III)”, transforma-se rapidamente em goethita pura se a solução for guardada por 2 horas em KOH 2M, a 150 °C, enquanto hematita é o produto final predominante se o precipitado inicialmente formado for aquecido.

Através dos estudos de síntese os pesquisadores conseguem explicar as associações entre minerais e elementos estranhos à estrutura dos mesmos, como, por exemplo, a substituição iônica do Fe<sup>3+</sup> por Cd<sup>2+</sup> ou Nb<sup>5+</sup> na estrutura dos óxidos e oxihidróxidos de ferro, em especial goethita e hematita.

As possibilidades de substituição em estruturas cristalinas tornam-se particularmente importantes na geoquímica dos metais-traço porque muitos destes elementos substituem elementos principais em minerais comuns ao invés de formarem seus próprios minerais.

A substituição depende, em grande parte, do tamanho do íon e, secundariamente, da eletronegatividade (ou capacidade de polarização). Empiricamente, determinou-se que a substituição não é comum e nem completa entre elementos cujos raios iônicos diferem de

<sup>1</sup> BÖHM, J. 1925. Über Aluminium-und Eisenoxide. I.Z. *Anorg. Chem.* 149: 203-218.



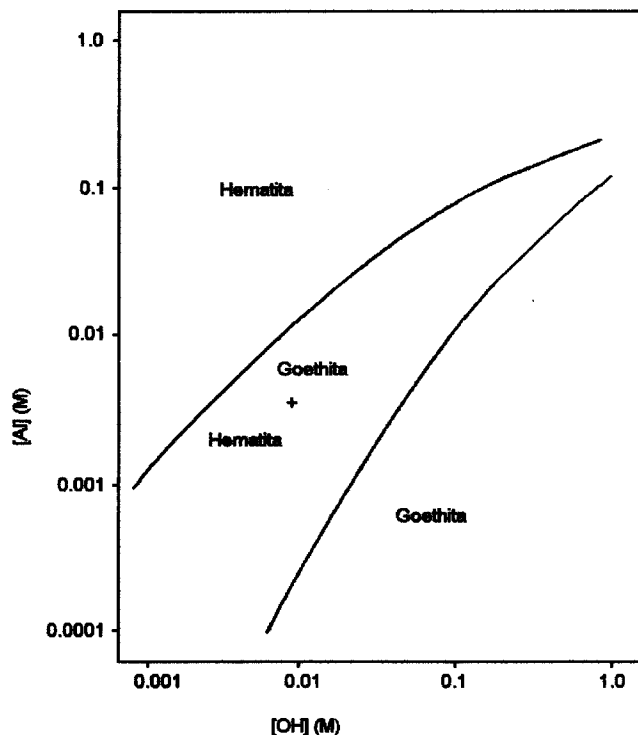
mais de 15%. Também empiricamente, determinou-se que a substituição é maior a altas temperaturas, presumivelmente porque a energia térmica adicionada serve para aumentar o movimento vibratório dos íons, de modo que a estrutura cristalina expande-se e torna-se mais tolerante a partículas estranhas. As regras de substituição omitem uma propriedade iônica que parecer importante. Elas nada afirmam sobre a possibilidade de substituição de dois íons de cargas diferentes. Substituições deste tipo são, efetivamente, muitos comuns (Krauskopf, 1982).

Vários elementos, com cargas e tamanhos diferentes, já foram incorporados nos minerais de ferro, através de síntese. Dentre estes elementos, cita-se: Al, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Th, U, V, Cr, Mn, Ti, Ge (Lewis and Schwertmann, 1979 a e b; Taylor and McKenzie, 1980; Schulze and Schwertmann, 1984; Bernstein and Waychunas, 1987; Cornell and Giovanoli, 1989; Schwertmann et al., 1989; Gerth, 1990; Cornell, 1991; Schwertmann and Carlson, 1994; Singh and Kodama, 1994; Trolard et al., 1995; Friedl and Schwertmann, 1996; Ruan and Gilkes, 1995). A presença destes elementos pode ocasionar mudanças nas propriedades físico-químicas da goethita e da hematita em solos, tais como os parâmetros da célula unitária e, conseqüentemente, o tamanho dos cristais. Se há mudança no tamanho dos cristais, haverá, provavelmente, mudança nas propriedades dos solos. Fontes (1992) observou que, onde os oxihidróxidos de ferro precipitaram na superfície da caolinita, as partículas carregadas positivamente causaram uma redução da área superficial específica, ou seja, o número de reações que ocorrem na superfície do mineral foi reduzido.

Para estudar a influência destes elementos nos minerais de ferro, bem como a possível formação destes minerais contaminados na natureza, diversos estudos foram realizados em síntese de goethitas levando em consideração parâmetros como o pH, a temperatura de síntese e a transformação da ferridrita em goethita (Lewis and Schwertmann, 1979b; Schwertmann & Murad, 1983; Zhao et al., 1994).

A Figura 4 mostra o campo de formação dos óxidos de ferro, produzidos a 70°C, em função das concentrações iniciais de Al e KOH. Para concentrações abaixo da linha inferior, somente goethita é formada; esta linha indica as condições críticas de KOH e Al para se obter goethitas puras. Quando a concentração de Al cresce acima do nível crítico, a quantidade de hematita cresce gradualmente até que a concentração final de Al seja alcançada e hematita seja o único produto cristalino (Lewis and Schwertmann, 1979b).

A Tabela 1 completa estas informações e mostra que as variações na temperatura não causam efeitos no nível da incorporação de Al à concentração de Al fixada, porém, influencia na razão de formação de produtos cristalinos. Com o aumento da temperatura, a formação de hematita é favorecida, principalmente a níveis elevados da concentração de alumínio.



**Figura 4:** Campo de formação de goethita e hematita, a 70 °C, em diferentes concentrações de Al e KOH, após 16 dias de armazenagem (Lewis and Schwertmann, 1979b).

A incorporação de metais na estrutura de goethitas naturais nem sempre é detectada por difração de raios-X. Contudo, a dissolução seletiva dos oxihidróxidos de ferro pelo método do ditionito (DCB) tem sido utilizada para comprovar a liberação de metais estranhos na estrutura destes minerais. Sticher<sup>2</sup> apud Schwertmann et al. (1989) comprovou o enriquecimento de cromo, extraído pelo método DCB, em solos formados a partir da serpentinita, na Suíça, e Schwertmann & Latham<sup>3</sup> apud Schwertmann et al. (1989) extraíram mais de 2% de Cr e Ni de

<sup>2</sup> STICHER, H. 1978. Chron- und Nickel-dynamik in Serpentinböden. Mittl. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 27: 239-246.

<sup>3</sup> SCHWERTMANN, U. & LATHAM, M. 1986. Properties of iron oxides in some New Caledonian soils. *Geoderma*, 39: 105-123.

oxisolos intemperizados, ricos em óxidos de ferro, formados a partir do peridotito, em Nova Caledônia.

**Tabela 1:** Efeito da temperatura e da concentração de Al na natureza do produto cristalino, após 16 dias em KOH 0,1 M (Lewis and Schwertmann, 1979b).

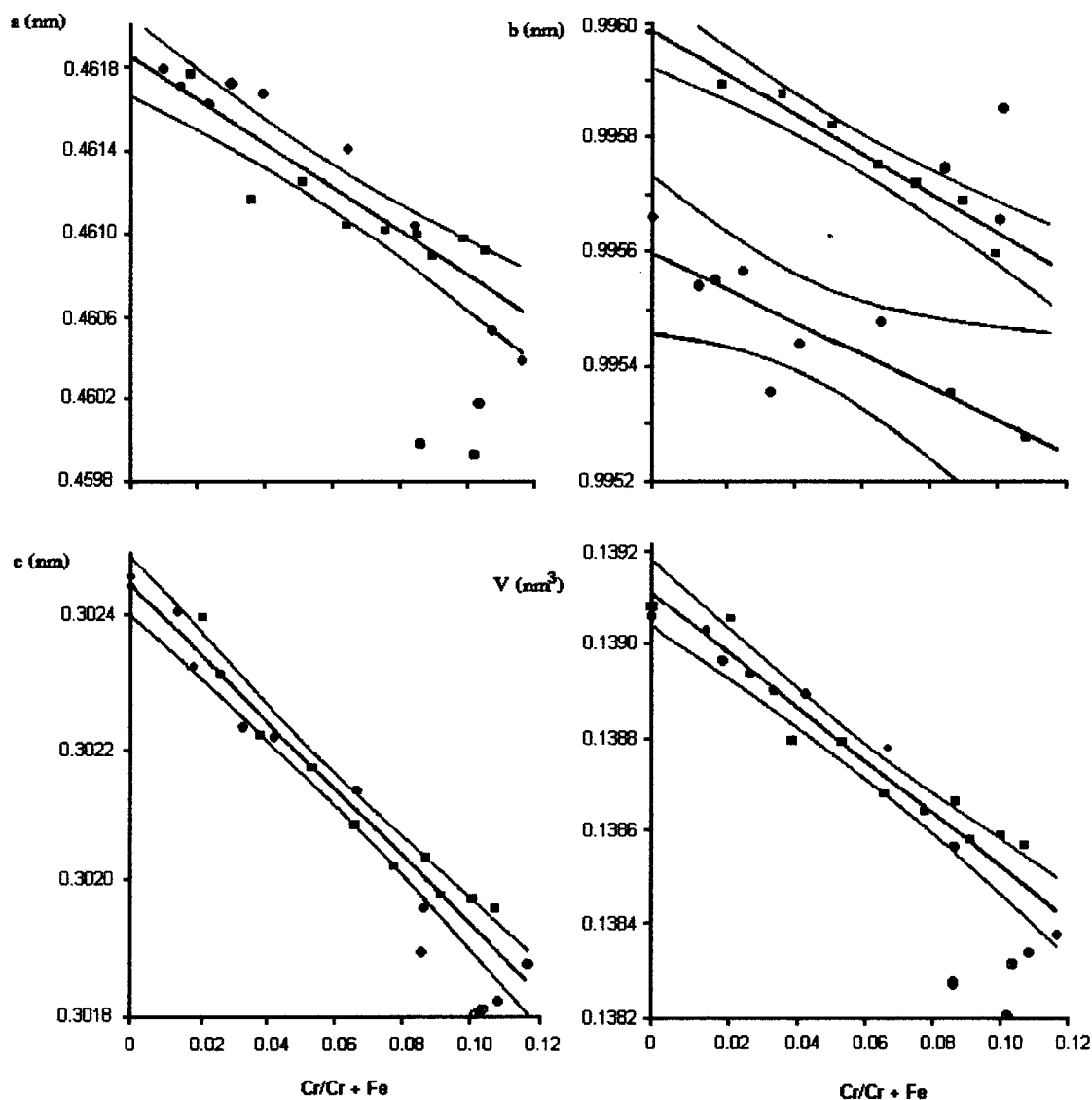
Temperatura (°C)	Al (mM)	Fe <sub>o</sub> /t <sup>1</sup>	Produtos <sup>2</sup>		Al na goethita (mol %)
			G	H	
25	6	0,43	100	-	9
	8	0,52	100	-	10
	10	2,59	100	-	13
	12	0,60	100	-	13
50	6	0,05	100	-	9
	8	0,11	99	1	11
	10	0,12	90	10	14
	12	0,16	82	18	14
70	6	0,003	100	-	8
	8	0,012	99	1	11
	10	0,018	86	14	12
	12	0,025	77	23	13
90	6	0,002	97	3	9
	8	0,001	91	9	11
	10	0,002	75	25	11
	12	0,002	65	35	13

<sup>1</sup> Razão entre ferro solúvel em oxalato e ferro total

<sup>2</sup> G = goethita, H = hematita, como percentagem do material cristalino produzido

A Figura 5 mostra que as dimensões  $a$ ,  $b$  e  $c$  e o volume  $V$  da célula unitária da goethita sintética decrescem significativamente com o aumento da razão molar  $Cr/(Cr + Fe)$  nas goethitas purificadas. A correlação entre  $Cr/(Cr + Fe)$  e  $c$  é muito melhor que para  $a$  e  $b$  e pode ser explicada pelo fato de existir uma ligação hidrogênio na estrutura, que é

semelhante à do diásporo, com uma componente na direção X e Y, mas não na direção Z. As 3 goethitas sintetizadas a partir do sistema Fe (II) possuem valores significativamente baixos para  $a$  e ligeiramente inferiores para  $c$  e  $V$ . Esta observação parece estar ligada a alta cristalinidade destas goethitas (Schwertmann et al., 1989).



**Figura 5:** Variação do comprimento das arestas da célula unitária da goethita em função do crescimento da razão  $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Fe})$  em goethitas sintéticas [■ série 54, ● série G, ⊗ série Fe (II)] (Schwertmann et al., 1989).

### 3 - METODOLOGIA

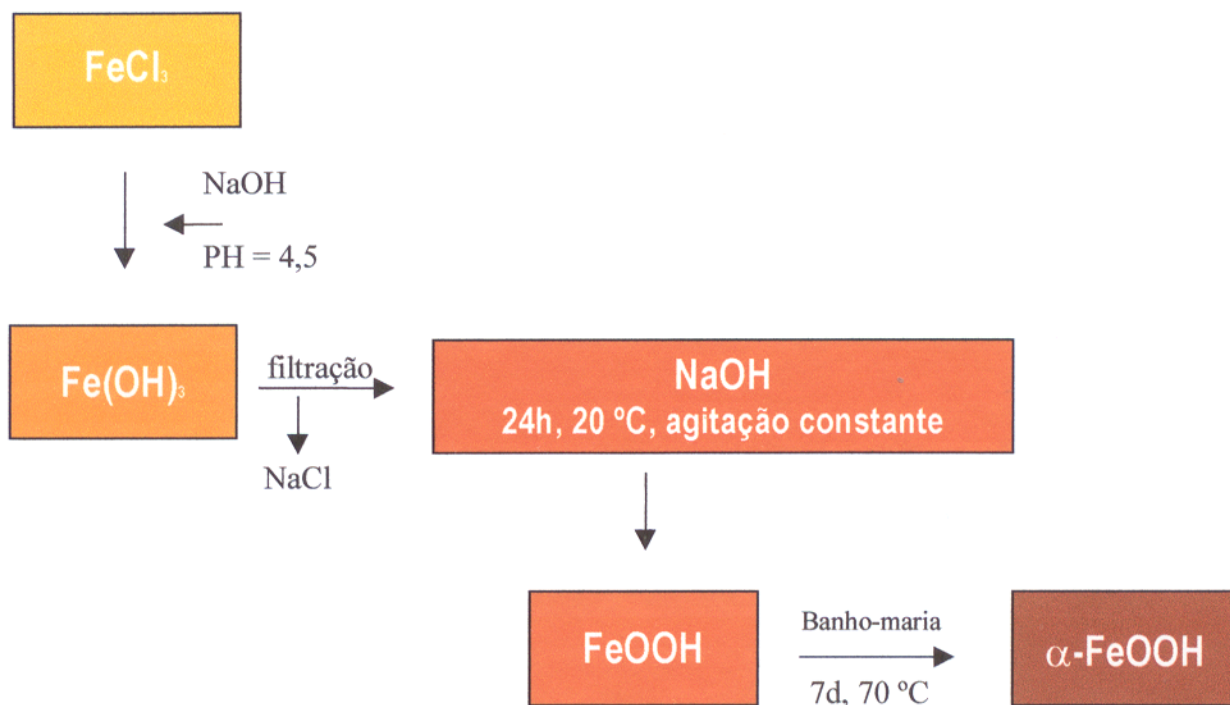
#### 3.1 - SÍNTESE DE GOETHITAS

Vinte e seis amostras de goethitas foram sintetizadas segundo o método descrito por Gerth (1990), ligeiramente modificado. O método consiste em utilizar uma solução de nitrato de ferro (III), contudo, pela falta deste reagente, foi utilizado cloreto de ferro (III).

O método modificado consistiu em tomar alíquotas de uma solução de  $\text{FeCl}_3$  0,3M, titulá-la com uma solução padronizada de NaOH 1M, até que fosse atingido  $\text{pH} = 4,5$ . Em seguida, a mistura foi filtrada à vácuo e o sólido retido foi transferido para um becker contendo 500 mL de uma solução de NaOH 0,5M, também padronizada, permanecendo em contato com esta solução por 24 horas, a 20 °C, sob agitação constante. Após este período, a suspensão foi colocada em banho-maria, por 7 dias, a 70 °C, agitando-a, pelo menos, uma vez ao dia. A suspensão foi filtrada e o sólido retido foi lavado com água deionizada, seco em estufa a 110 °C, por uma hora, e analisado por difração de raio-X. Nenhum outro metal foi adicionado para compensar as diferenças de carga, deixando que o balanceamento fosse feito com o íon sódio proveniente do hidróxido utilizado.

Como os difratogramas mostraram baixa cristalinidade, as amostras foram transferidas para cadinhos de teflon e cobertas com água deionizada. Agitou-se os cadinhos e transferiu-se para auto-claves que foram colocados em estufa a 160 °C, por um período de 10 dias.

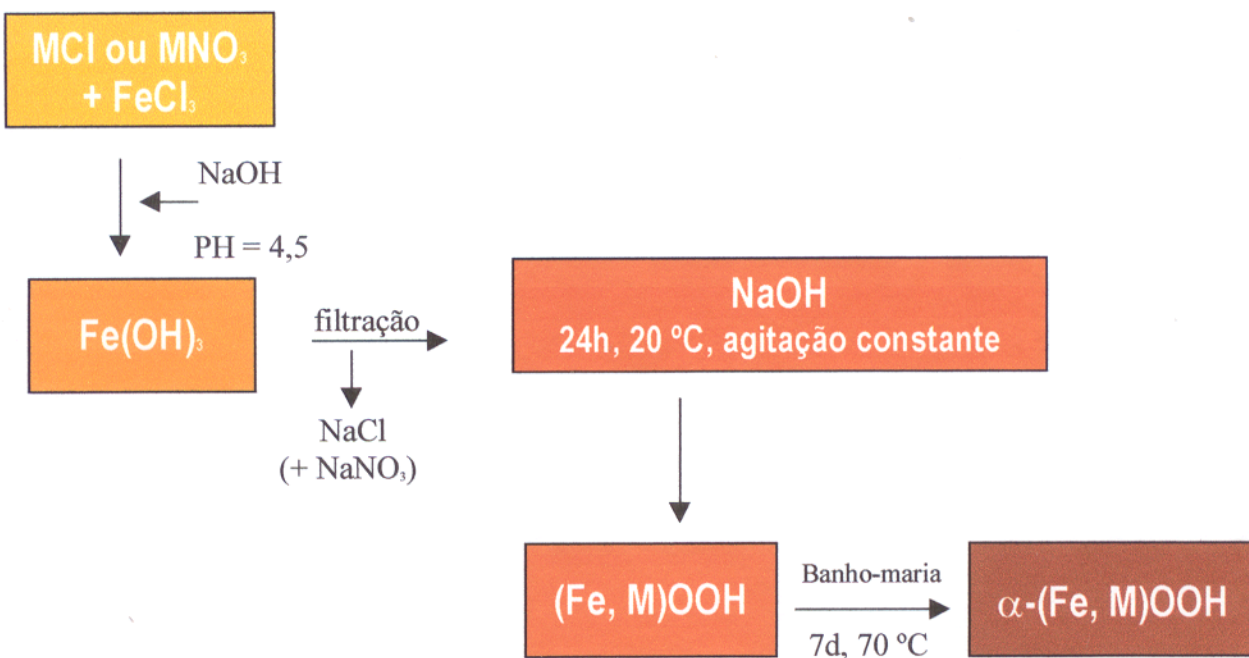
A escolha da temperatura, nesta última etapa, passou ainda por uma fase experimental, iniciando-se com 200 °C e diminuindo-se gradualmente até que o único produto cristalino identificado pela difração de raio-x fosse goethita. A Figura 6 mostra o fluxograma simplificado do processo de síntese.



**Figura 6:** Fluxograma simplificado para obtenção de goethita pura.

Goethitas associadas a metais estranhos (M-Goethitas, onde M = metal) foram preparadas misturando-se a solução de cloreto férrico 0,3M com pequenos volumes das soluções de nitrato, ou cloreto, de um metal particular, obedecendo à recomendação de Gerth (1990) de que o volume final da mistura não ultrapasse 60 mL, e utilizando os procedimentos do método anteriormente descrito. Os metais introduzidos individualmente foram: V, Zr, Mn, Cd, Nb, Gd e Sm.

Goethitas foram preparadas a razões molares iniciais  $[M/(M+Fe)]$  de 0,005, 0,025, 0,05 e 0,09. A Figura 7 mostra simplificada o processo de síntese na presença de elementos estranhos e o resumo das condições de realização do processo sintético é exibido na Tabela 2.



**Figura 7:** Fluxograma simplificado para obtenção de M-goethita, onde M = metal.

**Tabela 2:** Resumo das condições do processo de síntese.

Amostras	V FeCl <sub>3</sub> 0,3M (mL)	V M(Cl) <sub>n</sub> ou M(NO) <sub>n</sub> (mL) (M = metal)	pH da mistura (a 20 °C)	V NaOH 1M (mL)	pH final	Estufa a 70 °C (nº de dias)	Auto-clave a 160 °C (nº de dias)
G-Pura	50,0	-	0,59	62,5	4,70	11	07
G-Mn 1	56,0	4,0 (0,07M)	0,55	70,4	4,58	11	10
G-Mn 2	55,0	5,0 (0,28M)	0,52	69,5	4,62	11	07
G-Mn 3	53,5	6,4 (0,40M)	0,63	69,7	4,60	08	07
G-Mn 4	51,2	8,8 (0,60M)	0,62	66,3	4,74	08	07
G-Gd 1	55,7	4,3 (0,06M)	0,69	70,5	4,66	11	10
G-Gd 2	53,4	6,6 (0,02M)	0,61 (a 24°C)	75,0	4,64	10	10
G-Gd 3	50,6	9,4 (0,30M)	0,53 (a 24°C)	78,9	4,51	12	10
G-Gd 4	46,4	13,6 (0,30M)	0,47 (a 25°C)	81,4	4,51	12	10
G-Zr 1	56,0	4,0 (0,07M)	0,61 (a 25°C)	69,7	4,53	12	10
G-Zr 2	54,5	5,5 (0,25M)	0,59 (a 25°C)	72,8	4,62	10	10
G-Zr 3	52,5	7,5 (0,40M)	0,57 (a 25°C)	72,5	4,55	12	10
G-Zr 4	49,5	10,5 (0,50M)	0,62	75,1	4,53	11	12
G-Nb 1	56,0	4,0 (0,07M)	0,58	75,0	4,53	10	10
G-Sm 1	55,7	4,3 (0,07M)	0,76	32,3	4,54	12	10
G-Sm 2	53,4	6,6 (0,20M)	0,70	53,3	4,56	12	10
G-Sm 3	50,8	9,2 (0,30M)	0,75	44,5	4,51	10	10
G-Sm 4	46,7	13,3 (0,35M)	0,57	80,4	4,50	09	12
G-V 1	56,0	4,0 (0,07M)	0,77	72,1	4,61	10	10
G-V 2	55,0	5,0 (0,28M)	0,70	81,0	4,61	10	10
G-V 3	53,5	6,5 (0,40M)	0,68	94,5	4,67	10	10
G-V 4	51,5	8,5 (0,60M)	0,61	109,5	4,50	10	12
G-Cd 1	56,0	4,0 (0,07M)	0,42 (a 28°C)	71,6	4,68	07	10
G-Cd 2	50,0	10,0 (0,14M)	0,70 (a 28°C)	63,5	4,65	07	07
G-Cd 3	49,8	10,2 (0,27M)	0,66 (a 28°C)	68,5	4,63	07	10
G-Cd 4	50,0	10,0 (0,48M)	0,68 (a 28°C)	62,8	4,69	07	07

**Observações:**

- Os metais Sm, Gd e V foram adicionados como soluções de nitrato. Mn, Zr e Cd como soluções de cloreto e, Nb, como Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dissolvido em HF.
- As medidas de pH que não foram realizadas a 20 °C, deve-se ao defeito no aparelho de ar condicionado.
- As amostras G-Pura, G-Mn 2, G-Sm 1, G-Sm 2, G-Sm 3, G-Sm 4 e G-Cd 1 foram sintetizadas duas vezes pois, na primeira tentativa, formaram hematita ou uma mistura de goethita e hematita. As amostras que formaram hematita, pela segunda vez, foram abandonadas.



### 3.2 - ANÁLISE QUÍMICA

A remoção de alguns metais não incorporados, ou ferrihidretos de superfície, foi feita segundo o método descrito por Gerth (1990), o qual consistiu na pesagem de 40 mg da amostra, sendo adicionado, posteriormente, 20 mL de uma solução de ácido oxálico de Tamm's (10,92g de ácido oxálico, 16,11g de oxalato de amônio em 1 litro de água). Fechou-se os frascos, agitou-se e, então, os mesmos foram guardados em armário escuro, por 4 horas. A solução sobrenadante foi analisada posteriormente.

A concentração total dos metais associados, bem como do ferro, foi determinada pela dissolução de 50 mg da amostra em 2 mL de HCl concentrado, aferindo o volume com água deionizada para 20 mL. A diferença entre o conteúdo total e a fração extraída foi usada para calcular a percentagem molar da incorporação dos metais  $[M / (M + Fe) \times 100]$ .

Cd, Mn e Fe foram analisados por espectroscopia de absorção atômica, enquanto que Gd, Zr e V foram analisados por ICP.

As amostras contendo samário não foram analisadas porque estas amostras formaram M-hematita ao invés de M-goethita. A amostra contendo nióbio também não foi analisada por falta de um padrão deste elemento.

Os instrumentos de absorção atômica utilizados foram: Atom-Absorptions-Spektrometer FMD4, da Zeiss – West Germany, na leitura de ferro e manganês; e Atomic Absorption Spectrophotometer, modelo Perkin-Elmer 400, na leitura de cádmio.

As análises por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP/AES, foram realizadas em um Spectroflame-ICP, Modelo FMV 05 Scanner, no Centro de Pesquisas Prof. Manoel Teixeira da Costa, pertencente ao Instituto de Geociências da Universidade Federal de Minas Gerais.

### 3.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os difratogramas de raios-X, para caracterização das fases cristalinas das goethitas sintéticas, foram obtidos através de um difratômetro Philips, modelo PW 1729, com

tubo de cobre e um monocromador de grafite no feixe difratado. As condições do equipamento para análise difratométrica foram:

- Faixa de varredura: 5 a 65° ( $2\theta$ )
- Voltagem: 45 kV
- Corrente: 40 mA.

Difratogramas de raio-X das fases cristalinas, utilizando a halita como padrão interno, foram obtidos no mesmo equipamento e com as mesmas condições anteriormente descritas, para que fosse feita uma correção dos desvios dos picos. Como não houve variação na posição dos picos, utilizou-se os difratogramas sem padrão interno para relacionar as variações nas intensidades dos picos.

Para calcular as dimensões da célula unitária ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ), utilizou-se, no mínimo, 15 linhas de DRX, e foi necessário fazer um tratamento nos difratogramas das amostras, através do programa "Profile Fitting", da Philips, com a finalidade de se obter, com precisão, os ângulos  $2\theta$  e, conseqüentemente, os espaços interplanares  $d$ .

O grau de cristalinidade das amostras também foi obtido via difração de raio-X. Escolheu-se dois picos isolados e freqüentes em todas as amostras, correspondentes às reflexões 020 e 110, e, então, novos difratogramas das amostras foram obtidos, sendo que com uma varredura mais lenta (tempo por passo de  $0,02^\circ 2\theta = 2$  segundos, ao invés de 0,4 segundo como na análise de rotina), obtendo-se difratogramas com maior precisão. Através do programa "Profile Fitting", da Philips, calculou-se, em seguida, a largura dos dois picos.

#### 3.4 - ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção infravermelho foram obtidos através de um espectrofotômetro com transformada de Fourier Perkin Elmer, modelo 1760X, usando pastilhas de KBr. Os espectros foram obtidos no intervalo de 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Espectros no intervalo de 50–500  $\text{cm}^{-1}$ , região de vibração das ligações metálicas (M–O), foram obtidos através do Institut für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum, da Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, Alemanha, uma colaboração do Dr. Herbert Pöllmann. O equipamento usado foi um IFS 55 Equinox™, da Bruker, que utiliza microcubeta com ponta de diamante, ao invés de pastilhas de KBr, e as amostras são colocadas “in natura”.

### 3.5 - ANÁLISE TÉRMICA

Inicialmente, a análise térmica diferencial (ATD) foi realizada no Thermal Analyzer, modelo 910, da Du Pont Instruments, que possui um forno de temperatura máxima de 1500 °C, enquanto que a análise termo-gravimétrica (ATG) foi realizada em um analisador Thermogravimetric Analyzer, modelo 951, da Du Pont Instruments, ambos pertencentes ao Centro de Geociências da UFPa. Como estes dois equipamentos não são simultâneos, utilizou-se um outro equipamento, mais sensível e mais preciso, o Stanton Redcroft STA 1000/1500 Simultaneous Thermal Analyser Series, da Thermal Sciences, pertencente ao Laboratório de Química – Pesquisa, desta Instituição, para que fosse feita uma comparação entre os resultados.

### 3.6 – TEOR DE ÁGUA NAS AMOSTRAS

Para determinar o teor total de água nas amostras, utilizou-se o seguinte procedimento (procedimento de rotina no laboratório de química analítica da UFPa):

- Lavar os cadinhos de porcelana e enxugá-los com papel absorvente;
- Colocar os cadinhos em uma mufla a 960 °C, por 1 hora. Paralelamente, secar as amostras em estufa, a 110 °C, por 1 hora. Retirar os cadinhos e as amostras e colocá-los em um dessecador, por 30 minutos;
- Pesar 0,5g da amostra dentro do cadinho resfriado;

- Aquecer o conjunto (cadinho + amostra) ao rubro, em uma mufla a 960 °C, por 1 hora. Esfriar em um dessecador, por 30 minutos, e então realizar a pesagem do conjunto seco.

### 3.7 - PRODUTO DE SOLUBILIDADE

Para calcular o produto de solubilidade das amostras de goethitas sintéticas, utilizou-se o seguinte procedimento: pesou-se 0,1g das amostras, transferiu-se para cadinhos de teflon e adicionou-se 25 mL de água deionizada em cada um deles. Os cadinhos foram fechados, agitados e colocados em uma estufa a 60 °C, por 2 meses. Este método foi descrito por V.P. LEMOS (informação verbal, 1998).

O sobrenadante foi analisado por absorção atômica, obtendo-se a concentração de ferro, de cádmio e de manganês dissolvido neste sistema. O valor do pH do sobrenadante foi medido em um medidor de pH WTW, modelo 8120.

### 3.8 - COR DOS SÓLIDOS

Para comprovar a variação na coloração dos sólidos cristalinos, preparou-se uma lâmina contendo todas as amostras. Em seguida, a lâmina foi 'scaneada' e os dados foram tratados através do programa Corel Photo Paint, versão 5.0, da Microsoft. Como a cor de uma mesma amostra varia em diferentes pontos, foi necessário obter uma média das cores formadoras da mesma (vermelho, verde e azul), para cada amostra.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1) INCORPORAÇÃO DE METAIS

A análise química dos metais-traço associados às goethitas sintetizadas neste trabalho, mostra que a incorporação dos metais na estrutura da goethita decresce na seguinte seqüência:



Para Zr, a incorporação máxima encontrada neste estudo foi de 11,1% do mol, enquanto que, para V, a incorporação máxima chegou apenas a 0,4% do mol. Embora nem todo o metal adicionado tenha sido incorporado na estrutura, não observou-se, através dos difratogramas de DRX, a formação de novas fases cristalinas. Um dos principais fatores que influencia a extensão da substituição isomórfica na goethita é a co-precipitação de ferrihidrita com alguns metais de transição. A nucleação e o crescimento da goethita pode, ainda, ser completado antes mesmo que o metal seja totalmente liberado da ferrihidrita. Em consequência, os íons destes metais (Mn, Co, Ni e Zn, por exemplo) ficam localizados na superfície ou nas camadas superficiais do cristal de goethita (Cornell and Schwertmann, 1996).

### 4.2) SISTEMA CLORETO

A formação de óxidos de ferro cristalinos tem sido investigada em diversos sistemas, nos quais as adições de bases devem ser suficientes para proporcionar uma razão  $\text{OH/Fe} \cong 3,0$ , ou maior, o que corresponde a um pH final maior ou próximo de 4,5. Hidrólises rápidas e completas resultam em gels hidróxidos de Fe (III) amorfos, dos quais  $\alpha\text{-FeOOH}$  ou  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ou ainda uma mistura de ambos, podem crescer de acordo com as condições de temperatura e pH selecionadas. A nucleação e o crescimento de  $\beta\text{-FeOOH}$  (akaganéita), por exemplo, ocorre na presença de íons cloreto (ou fluoreto), porém o pH deve ser relativamente baixo ( $\text{pH} = 1\text{-}2$ ) e a temperatura em torno de  $60^\circ\text{C}$ . Com um aumento no valor do pH, o produto predominante passa a ser uma mistura de hematita e goethita (Atkinson et al., 1977).

A inibição na formação do núcleo da goethita, na presença de íons cloreto, também foi comprovada por Singh and Kodama (1994) que mostraram que, em ambientes menos ácido e à temperatura ambiente, a presença do íon cloreto no processo de síntese de oxihidróxidos de ferro favorece a formação da akaganeíta ( $\beta$ -FeOOH), em quantidades-traço, e retarda a formação de outras fases cristalinas. Goethita, por exemplo, só é formada na ausência de íons cloreto e na presença de íons nitrato.

O processo de formação da fase cristalina envolve dois passos: primeiro, a formação de um núcleo, e segundo, o crescimento deste núcleo para formar uma partícula de tamanho apreciável. Teoricamente, o núcleo do cristal é uma função da quantidade de supersaturação da solução, e, portanto, o núcleo forma-se muito mais facilmente quando o grau de supersaturação cresce. Este efeito é, por sua vez, refletido no tipo de precipitados formados. Se a supersaturação é grande, forma-se muitos núcleos, e o precipitado é um gel. Se a supersaturação é moderada, forma-se cristais finos. Se a supersaturação é pequena, há a formação de poucos cristais alargados (Fyfe, 1964).

No presente trabalho, pela falta de nitrato férrico, utilizou-se cloreto férrico como fornecedor do íon Fe (III), mesmo sabendo de suas implicações, como a formação de hidroxiloretos estáveis e a preferência na formação da akaganeíta ao invés da goethita. Contudo, para tentar contornar estes problemas, as sínteses foram conduzidas à temperatura de 70 °C e pH medianamente ácido ( $\text{pH} \geq 4,5$ ) (Tabela 3).

Das 26 amostras sintetizadas nas condições descritas anteriormente, 17 formaram a fase  $\alpha$ -FeOOH (goethita), 1 formou uma mistura de  $\alpha$ -FeOOH e  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (goethita e hematita, respectivamente), sendo que hematita foi a fase formada em maior quantidade; 6 formaram a fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) e 2 amostras formaram substâncias amorfas à difração de raio-X (DRX). Estas duas amostras foram sintetizadas na presença de Sm e Gd, em altas concentrações (~ 0,3M, concentração das soluções que continham os referidos elementos individualmente), indicando que a presença de elementos estranhos, em altas concentrações, também inibe a formação de fases cristalinas.

A formação de hematita é favorecida pela temperatura alta (70 °C durante o período de incubação e 160 °C, quando em auto-clave), além do que, a presença do íon cloreto, nestas condições favorece a formação de uma mistura de hematita e goethita.

**Tabela 3:** Produtos formados durante o processo de síntese da goethita, pela adição de elementos estranhos à sua estrutura  $\{[FeCl_3] = 0,3M\}$ .

Amostras	Concentração da solução do elemento estranho (M)	Produto Formado	Observações
G-Pura	-	G	
G-Mn 1	0,07	G	
G-Mn 2	0,30	H	
G-Mn 3	0,40	G	
G-Mn 4	0,60	G	
G-V 1	0,07	G	
G-V 2	0,30	G	
G-V 3	0,40	G	
G-V 4	0,60	G	
G-Zr 1	0,07	G	
G-Zr 2	0,25	G	
G-Zr 3	0,40	G	
G-Zr 4	0,50	G	
G-Cd 1	0,07	G	
G-Cd 2	0,25	G	
G-Cd 3	0,40	H + G	
G-Cd 4	0,50	G	
G-Nb 1	0,007	G	
G-Gd 1	0,06	G	
G-Gd 2	0,20	H	Material mau cristalizado
G-Gd 3	0,30	H	Material mau cristalizado
G-Gd 4	0,30	MA	
G-Sm 1	0,07	H	Material mau cristalizado
G-Sm 2	0,20	H	Material mau cristalizado
G-Sm 3	0,30	H	Material mau cristalizado
G-Sm 4	0,40	MA	

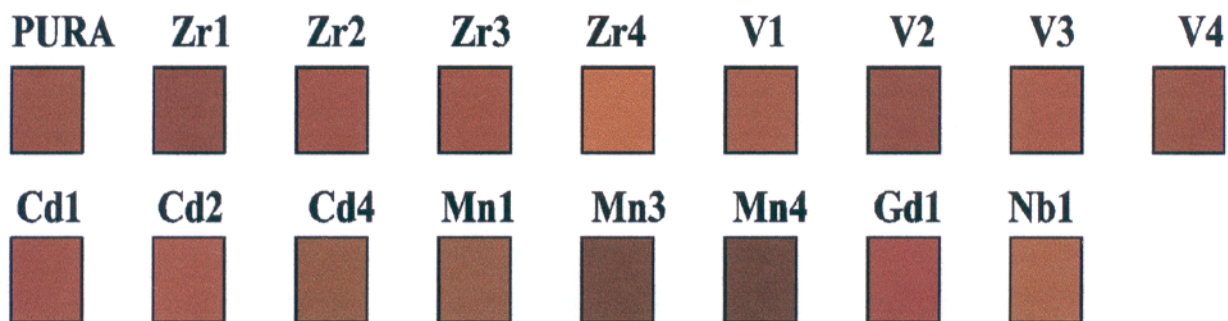
G = goethita, H = hematita, MA = material amorfo.

#### 4.3) COR DOS SÓLIDOS

As cores são as mais óbvias e a mais significativa característica dos solos e tem sido medida de várias maneiras, empregando métodos que vão desde a observação visual à espectroreflectância. Solos coloridos geralmente contêm minerais que trazem em sua composição elementos com o comportamento do ferro. Dentre estes minerais, destaca-se a goethita, a hematita e alguns oxihidróxidos de ferro pobremente ordenados, comumente chamados de ferrihidrita, que são abundantes. O caminho das reações e a proporção das fases formadas são sensíveis às condições naturais, tais como a temperatura, pH, umidade, matéria orgânica e impurezas (Nagano et al., 1992).

A cor é uma das muitas características utilizadas para distinguir os óxidos de ferro, já que a cor é influenciada pela estrutura, tamanho e morfologia do cristal, além da substituição de cátions, portanto, ela é importante para se fazer uma ligação clara entre estes fatores e a cor, na identificação das fases constituintes dos solos (Nagano et al., 1992).

Em nosso trabalho, observa-se que a cor da goethita sintética pura, que é marrom, passa a castanho-amarelado, possivelmente pela incorporação de nióbio, castanho-avermelhado com gadolínio, castanho-esverdeado a marrom com a incorporação de manganês, marrom a castanho-amarelado com a incorporação de zircônio e, marrom a castanho-esverdeado com a incorporação de cádmio. Cada elemento incorporado dá, ao sólido, uma cor característica e, mesmo considerando uma série de amostras sintéticas contendo um único elemento estranho, zircônio, por exemplo, pode-se observar que a cor também varia com a variação da concentração do elemento adicionado. Nas amostras G-Zr1, G-Zr2, G-Zr3 e G-Zr4, observa-se que à medida que a concentração de zircônio aumenta, a cor do sólido torna-se mais clara (Figura 8).

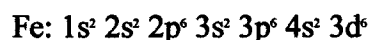


**Figura 8:** Variação na cor dos sólidos em comparação com a amostra de goethita sintética pura.



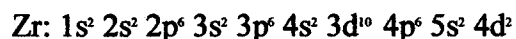
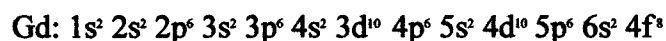
A mudança de coloração dos sólidos não afirma que o elemento estranho está substituindo o ferro na estrutura da goethita, tão pouco, que é a presença deste elemento que causa a variação de cor, já que este parâmetro depende de vários fatores, como o grau de cristalinidade, por exemplo, contudo, esta possibilidade não foi desprezada porque as sínteses foram conduzidas nas mesmas condições. A presença de elementos de transição – que sempre têm um nível *d* ou *f* parcialmente preenchido – nos minerais, conduz a uma alta probabilidade de que estes compostos possam absorver na região do visível.

Se alguns dos átomos de Fe forem substituídos por Nb, por exemplo, serão adicionados elétrons extra ao cristal, de acordo com a estrutura eletrônica abaixo:

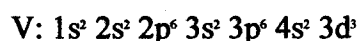


Estes elétrons extras são acomodados em orbitais moleculares de alta energia e são mais móveis do que os elétrons de valência. A substituição por Nb no cristal, portanto, torna-o um condutor eletrônico que pode ser chamado de condutor *n* (Fyfe, 1964).

O mesmo acontece quando se adiciona Gd, Zr e Cd, cujas estruturas eletrônicas são:

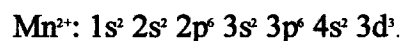


Se, contudo, um átomo de V é adicionado com estrutura

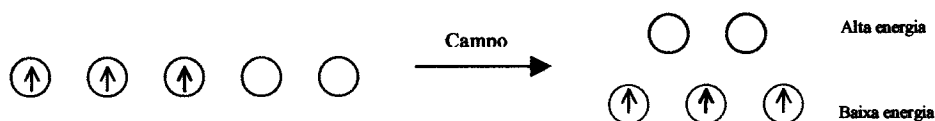


um buraco móvel positivo nos elétrons de valência é criado e este cristal é um condutor eletrônico tipo *p* (Fyfe, 1964).

Sumariamente, a cor do composto de metal de transição é causada pela excitação de elétrons *d* no campo eletrostático do cristal que remove a degeneração essencial dos 5 níveis *d*. É o que acontece, por exemplo, com o íon  $\text{Mn}^{2+}$ , que possui a seguinte distribuição eletrônica:



Sabe-se que o nível  $3d$  comporta 5 pares de elétrons com spins contrários. Como este nível está semi-preenchido, o campo “ligante” divide-o em dois subníveis, degenerando-o. Logo, dois dos orbitais  $d$  estarão em posição desfavorável em relação aos outros três, e o nível  $d$  estará dividido dentro de dois subníveis:



Os 3 elétrons de  $Mn^{2+}$  agora seriam colocados em 3 orbitais de baixa energia do nível  $d$ . A diferença em energia destes níveis baixos e altos é comumente similar à energia de um fóton ou radiação na região visível do espectro, e esta energia pode ser absorvida e causar o salto de um elétron de um nível para outro, dando cor ao cristal.

A complexidade do espectro do elétron  $d$  muda com o número de elétrons na camada (superfície) não-preenchida.

#### 4.4) PARÂMETROS DA CÉLULA UNITÁRIA

Todas as amostras que mostraram unicamente a fase cristalina da goethita, por meio da difração de raio-X, tiveram as intensidades de suas linhas estudadas e os parâmetros da célula unitária calculados. As demais, que formaram a fase hematita ou uma mistura de hematita e goethita, não foram consideradas.

Os valores correspondentes aos parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  da célula unitária foram, na maioria dos casos, maiores do que os descritos, para goethita sintética, na ficha JCPDS 29-713 ( $a = 4,608 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,957 \text{ \AA}$  e  $c = 3,0215 \text{ \AA}$ ). As exceções são as amostras contendo manganês, que possuem valores similares para o parâmetro  $a$  e menores para o parâmetro  $c$ , e as amostras contendo vanádio que possuem valores similares para o parâmetro  $c$ . Os valores para os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$ , bem como o volume da célula unitária ( $V$ ), estão listados na Tabela 4.

**Tabela 4:** Dimensões da célula unitária das M-goethitas sintéticas.

Amostras	M/(M+Fe) % <sup>1</sup>	Dimensões da célula unitária (Å) <sup>2</sup>			N <sup>3</sup>	V (nm <sup>3</sup> )
		a	b	c		
G-Pura	–	4,6150 (39)	9,9724 (69)	3,0228 (19)	17	0,13911 (18)
<b>Mn-goethitas</b>						
G-Mn1	1,2	4,6112 (23)	9,9648 (53)	3,0239 (11)	16	0,13895 (11)
G-Mn3	3,2	4,6090 (35)	9,9601 (80)	3,0198 (17)	16	0,13863 (17)
G-Mn4	2,4	4,6061 (41)	9,9634 (92)	3,0199 (20)	16	0,13859 (20)
<b>Cd-goethitas</b>						
G-Cd1	1,2	4,6296 (133)	9,9700 (202)	3,0282 (61)	13	0,13977 (56)
G-Cd2	8,3	4,6240 (50)	10,0050 (97)	3,0311 (20)	14	0,14023 (22)
G-Cd4	9,7	4,6320 (54)	10,0324 (95)	3,0423 (26)	17	0,14137 (24)
<b>V-goethitas</b>						
G-V1	0,09	4,6117 (35)	9,9592 (62)	3,0222 (17)	17	0,13881 (16)
G-V2	0,44	4,6153 (26)	9,9687 (60)	3,0216 (13)	16	0,13902 (13)
G-V3	0,39	4,6113 (21)	9,9601 (47)	3,0210 (10)	17	0,13875 (10)
G-V4	0,43	4,6128 (37)	9,9583 (83)	3,0204 (18)	16	0,13874 (18)
<b>Zr-goethitas</b>						
G-Zr1	1,25	4,6149 (38)	9,9736 (88)	3,0233 (20)	15	0,13915 (19)
G-Zr2	6,74	4,6205 (19)	9,9754 (44)	3,0278 (10)	17	0,13955 (10)
G-Zr3	11,1	4,6262 (33)	9,9679 (74)	3,0274 (16)	16	0,13960 (16)
G-Zr4	15,5	4,6197 (72)	9,9518 (114)	3,0265 (24)	12	0,13910 (29)
<b>Gd-goethita</b>						
G-Gd1	4,55	4,6261 (73)	9,9909 (126)	3,0247 (29)	15	0,13980 (31)
<b>Nb-goethita</b>						
G-Nb1	?	4,6105 (21)	9,9568 (49)	3,0223 (11)	16	0,1387

<sup>1</sup> percentagem molar do elemento estranho (M) medido após extração por 4 horas em ácido oxálico de Tamm's para todas as amostras.<sup>2</sup> erro padrão entre parênteses, por exemplo: (23), leia-se  $\pm 0,0023$  Å.<sup>3</sup> nº de linhas de DRX usadas para calcular os parâmetros da célula unitária.

#### 4.4.1 – Intensidade das linhas de raio-X

Fases cristalinas de goethitas sintéticas, com metais não-férricos incorporados na estrutura, exibem variações nas intensidades relativas das linhas mais fortes (I<sub>110</sub>, I<sub>130</sub>, I<sub>021</sub>, I<sub>111</sub> e I<sub>140</sub>). Exceção, somente, para a intensidade da linha (I<sub>111</sub>), que permaneceu constante mesmo com a incorporação de diferentes metais estranhos e em diferentes concentrações. Maior variação é encontrada nas intensidades da linha (110). Variações similares para estas linhas também foram notadas por Schulze and Schwertmann (1984). A Tabela 5 mostra os valores destas intensidades relativas, obtidas sem o uso de um padrão interno, e as figuras 10 e 11 exibem as variações nas intensidades de acordo com o crescimento da incorporação de metais estranhos na estrutura da goethita.

**Tabela 5:** Intensidades relativas das linhas de difração de raios-X selecionadas das goethitas sintéticas.

Amostras	% metal incorporado	I <sub>110</sub>	I <sub>130</sub>	I <sub>021</sub>	I <sub>111</sub>	I <sub>140</sub>
G-Pura	-	89,2	46,3	46,3	100	27,9
G-Mn1	0,72	96,0	54,8	44,9	100	23,0
G-Mn3	1,77	95,8	51,8	48,8	100	25,3
G-Mn4	1,17	100	52,7	45,7	100	22,5
G-Cd1	0,33	100	52,0	44,0	100	25,0
G-Cd2	2,47	97,2	58,4	47,3	100	27,9
G-Cd4	5,60	100	53,1	48,5	96,2	21,0
G-V1	0,04	86,8	46,2	53,5	100	24,7
G-V2	0,11	92,6	56,0	41,2	100	26,6
G-V3	0,16	97,5	53,4	48,8	100	32,5
G-V4	0,18	81,7	49,5	42,5	100	21,1
G-Zr1	0,54	98,4	47,3	39,9	100	23,8
G-Zr2	2,61	97,2	46,0	46,0	100	24,3
G-Zr3	3,98	76,9	58,8	46,9	100	28,5
G-Zr4	7,01	98,5	50,9	43,4	100	26,2
G-Gd1	1,73	90,9	63,8	45,5	100	28,6
G-Nb1	?	89,3	59,1	40,1	100	26,8

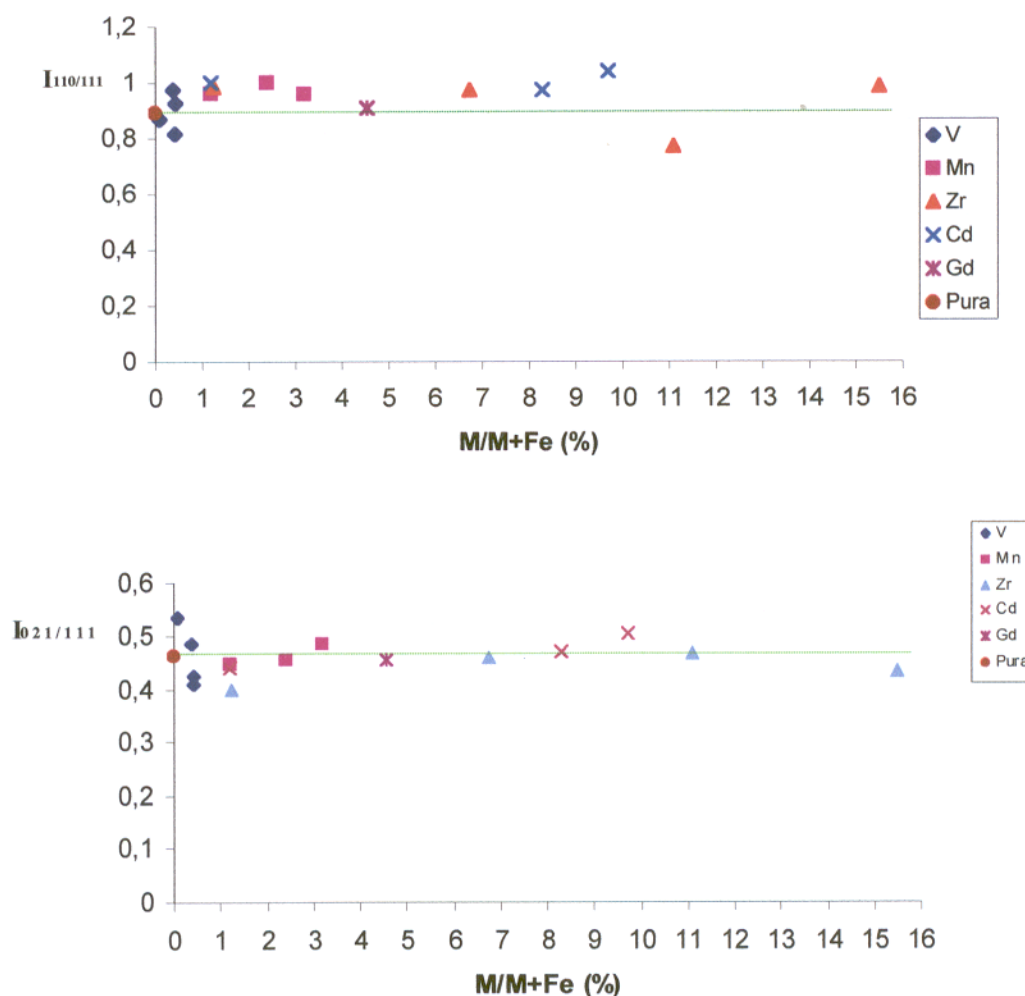
As variações nas intensidades podem ser relacionadas com o tamanho da partícula, que é um fator fundamental na análise de DRX, e influi tanto na intensidade dos picos quanto em sua largura. Partículas com granulometria grossa reduzem a intensidade dos picos pelo efeito da extinção. O mesmo efeito acontece com partículas de granulometria excessivamente fina. Se os cristalitos forem grandes, os picos serão estreitos, contudo, se forem muito pequenos, haverá um alargamento dos picos (Formoso et al., 1984).

Na figura 9 observa-se o efeito do aumento do teor de manganês nas goethitas sintéticas, e, nota-se que, à medida em que a concentração de Mn aumenta, crescem as intensidades das principais linhas da goethita. Além disso, é possível observar o aparecimento de novas linhas, mesmo de baixas intensidades, como (101), (040), (220), (141), (060) e (320), bem como o desaparecimento de algumas destas linhas de baixa intensidade com o aumento da concentração de Mn na amostra. Não foi possível notar, olhando diretamente os difratogramas, um estreitamento nos picos com o aumento da concentração do metal não-férrico na estrutura da goethita, contudo, este estreitamento existe e é comprovado quando se analisa os picos através de um software específico.



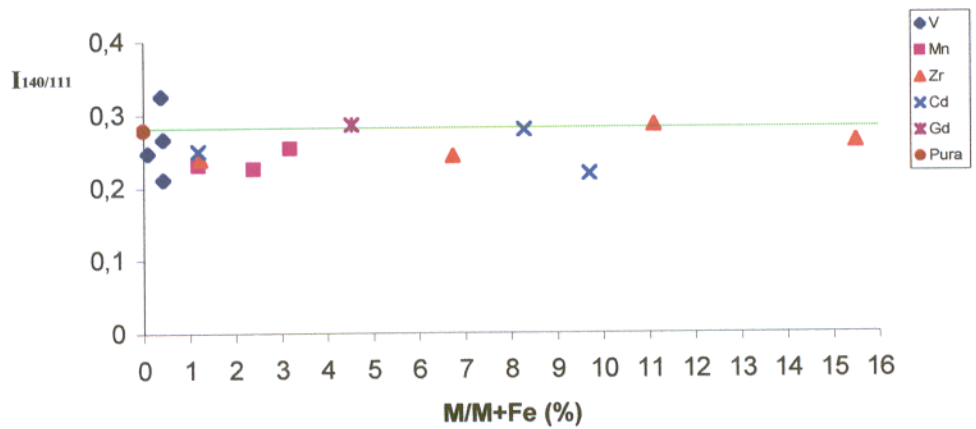
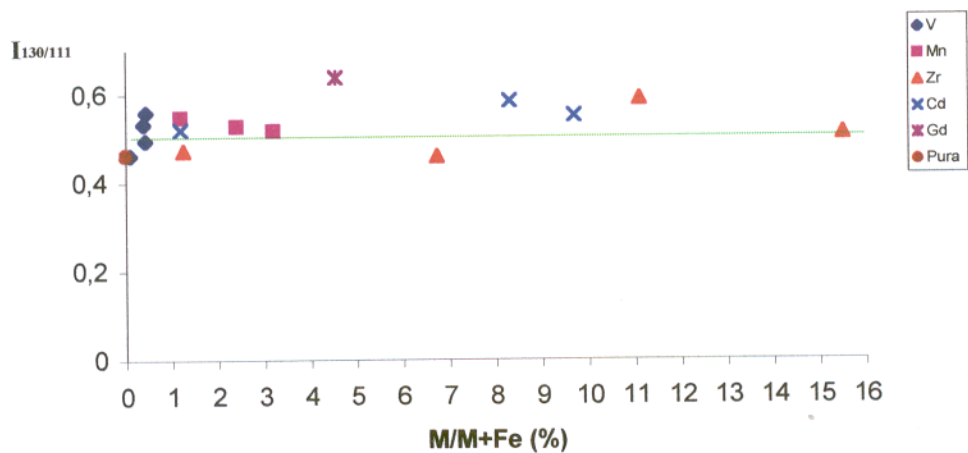
A Figura 10 mostra as intensidades das linhas selecionadas em relação à linha (111), que mostrou-se constante com o aumento do teor dos metais não-férricos nas goethitas sintéticas.

Observa-se, nesta figura, que as variações são bastante pequenas, mesmo com o crescimento do teor dos cátions incorporados. A intensidade da linha 110 é a mais variável em relação a  $I_{111}$ , seguida por (130), (021) e (140). A maior variação da linha (110) pode ser atribuída a mudanças na morfologia da partícula, que causa orientações preferidas (Schulze and Schwertmann, 1984).



**Figura 10:** Intensidades das linhas de DRX selecionadas em relação à intensidade da linha (111) para M-goethitas.

(Continuação da Figura 10)





#### 4.4.2 – dimensão $a$ da célula unitária

A dimensão  $a$  da célula unitária variou de forma diferente de acordo com os diferentes metais incorporados. Para as Mn-goethitas, a dimensão  $a$  diminuiu com o aumento do teor de manganês na estrutura, contudo os valores permaneceram próximos ao da goethita sintética pura (ver Tabela 4). Para Zr- e Cd-goethitas, a dimensão  $a$  cresceu com o crescimento do teor dos metais incorporados. Para as V-goethitas, a dimensão  $a$  permaneceu quase que constante e com valor próximo ao da goethita sintética pura. Estes resultados estão de acordo com os raios iônicos dos elementos incorporados. Manganês e vanádio possuem raios iônicos similares ao do ferro e, portanto, não devem distorcer a célula unitária. Já o cádmio, o zircônio e o gadolínio, possuem raios iônicos maiores que o do ferro e, por isso, já se esperava que os valores de  $a$  fossem maiores do que para goethita pura.

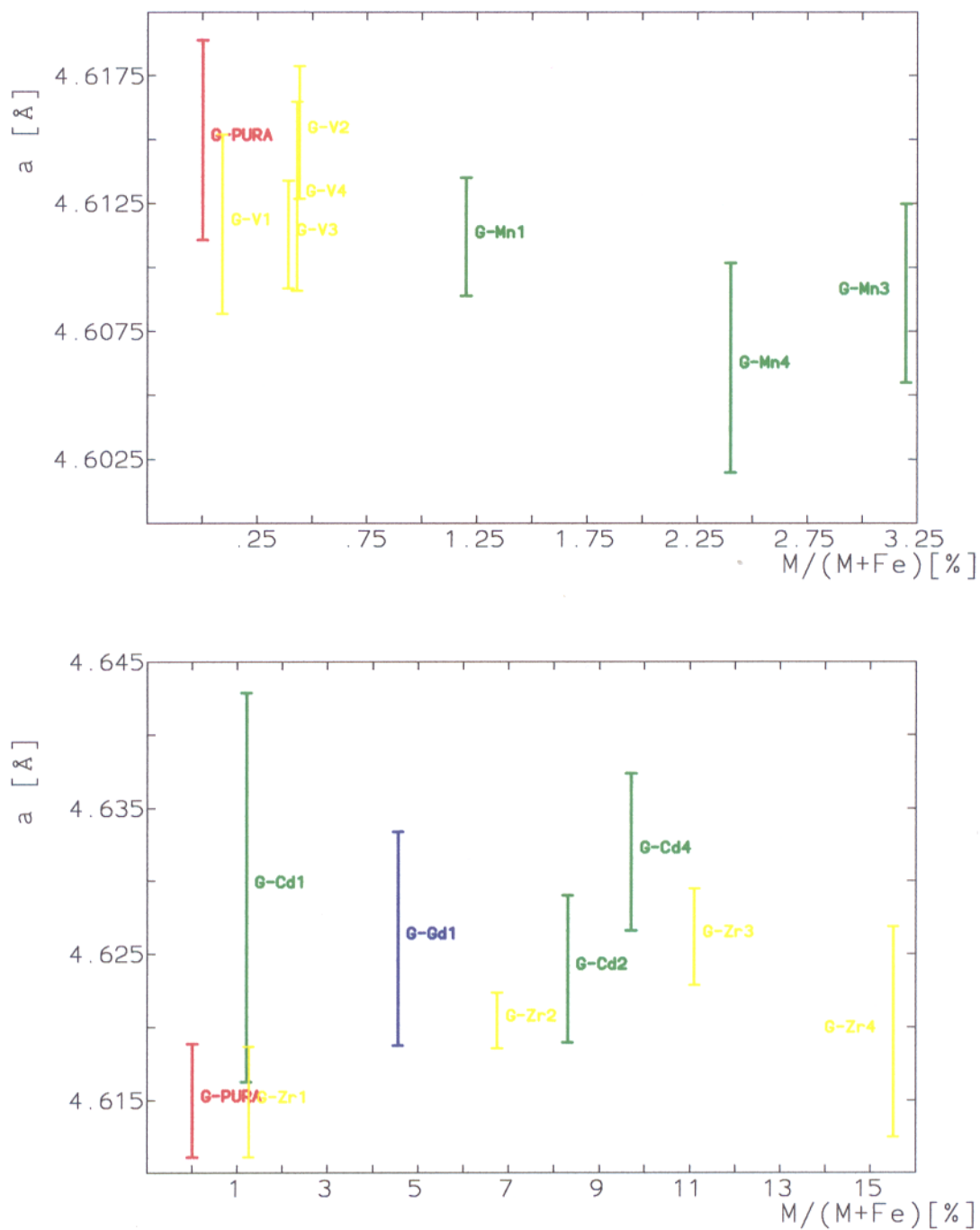
Embora as variações na dimensão  $a$  sejam coerentes com os raios iônicos dos metais adicionados, os valores para a dimensão  $a$  são altos quando comparados com os da ficha JCPDS 29-713 ( $a = 4,608 \text{ \AA}$ ). Os efeitos da incorporação metálica no parâmetro  $a$  podem ser explicados, pelo menos a princípio, levando-se em consideração a estrutura da fase cristalina e as propriedades estereoquímicas da incorporação de metais. A estrutura da goethita é construída a partir de duas cadeias duplas de octaedros, que correm em direção paralela ao eixo cristalográfico  $c$ . Estas duas cadeias duplas de octaedros estão ligadas por oxigênios compartilhados ao longo de suas extremidades e por pontes de hidrogênio entre as cadeias duplas. A ligação hidrogênio é frágil na estrutura da goethita e é principalmente direcionada ao longo do eixo cristalográfico  $a$ . Esta ligação pode ser facilmente rompida, causando defeitos estruturais. Se houver uma distorção no octaedro, é provável que ela ocorra ao longo deste eixo (Gerth, 1990; Ruan and Gilkes, 1995; Gasser et al., 1996). A ligação hidrogênio é afetada pela incorporação de metais estranhos à estrutura da goethita (Cornell and Schwertmann, 1996).

Altos valores para a dimensão  $a$  também podem ser uma consequência de grupos OH em excesso, provavelmente água estrutural extra. É válido ressaltar que, a presença ou ausência de defeitos estruturais pode, no mínimo, ser dependente do método de síntese.

A variação na dimensão  $a$  não é tão expressiva quando se leva em consideração o erro analítico da análise de DRX. Isto pode ser visualizado na Figura 11, que mostra a variação da dimensão  $a$  com a incorporação de diferentes metais na estrutura da goethita, através

das barras de erro. Estas barras correspondem a  $1\sigma$ , o que quer dizer que há uma probabilidade de 67% do valor correto estar dentro delas.

Nesta Figura, observa-se que somente a incorporação de cádmio e zircônio causa um efeito pronunciado no parâmetro  $\alpha$ . Embora, a amostra G-Cd1 não deva ser levada em consideração, nesta análise, pois seu erro analítico é muito grande e, conseqüentemente, é pouco confiável qualquer conclusão que se chegue a respeito desta amostra. Goethitas com manganês e vanádio, incorporados com baixas concentrações, não causam efeitos significantes na estrutura. Contudo, nota-se que a incorporação de manganês causa sempre um decréscimo nesta dimensão, à medida em que se aumenta o teor do metal estranho.



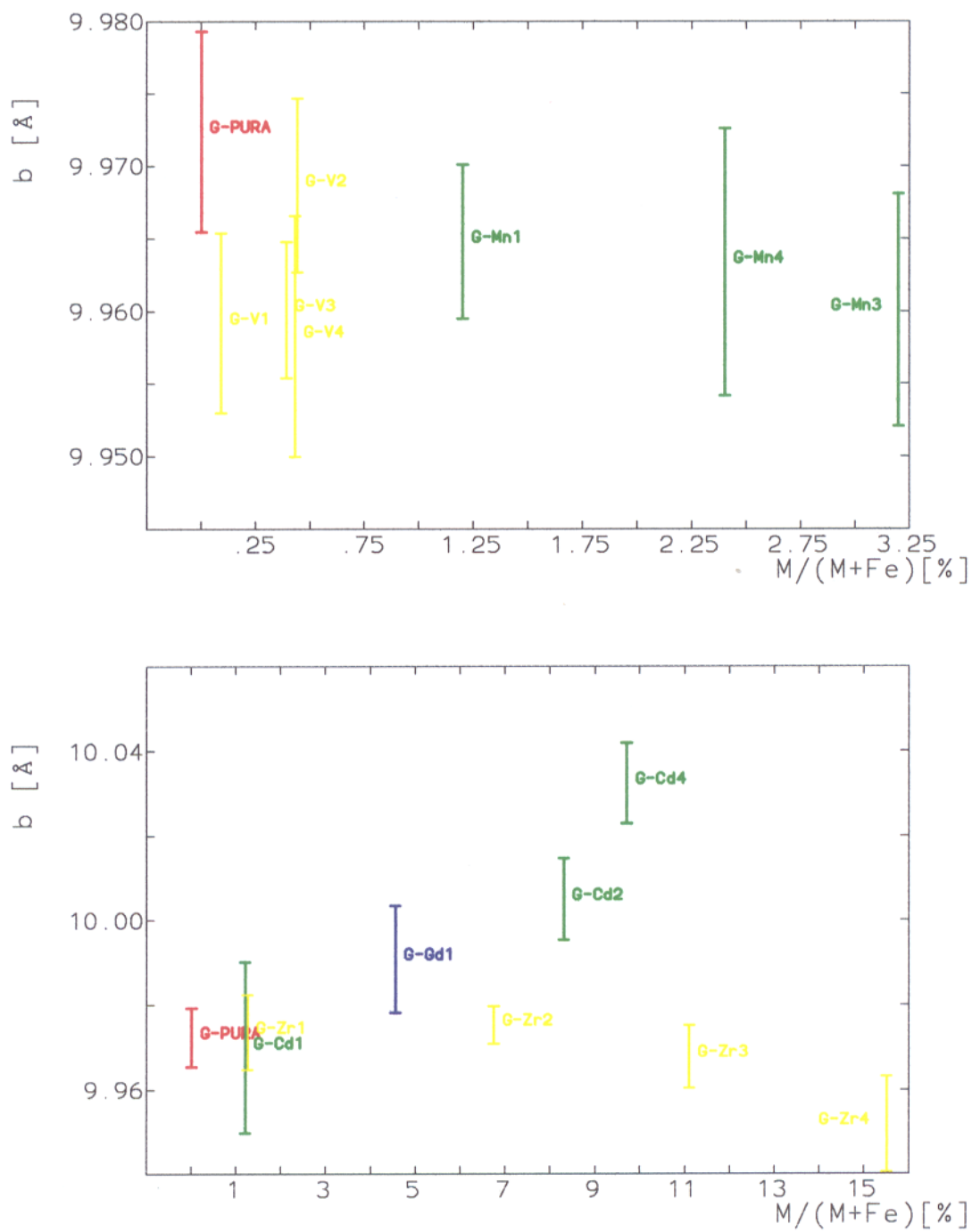
**Figura 11:** Variação da dimensão  $a$  da célula unitária, das goethitas sintéticas, em função da incorporação de diferentes elementos estranhos na estrutura.

#### 4.4.3 – dimensão $b$ da célula unitária

Cada metal causou diferentes mudanças na dimensão  $b$  da célula unitária. Nas Zr- e Cd-goethitas, o valor da dimensão  $b$  cresce com o crescimento da incorporação de metais. Nas V- e Mn-goethitas há um pequeno espalhamento de dados, contudo, estas amostras tendem ao crescimento e decréscimo, respectivamente, da dimensão  $b$ . O pequeno espalhamento de dados pode ser explicado pelo grau de cristalinidade das amostras.

Muito embora os raios iônicos de Mn (III) e Fe (III) sejam similares, a dimensão  $b$  das Mn-goethitas sofre um ligeiro decréscimo. Este efeito pode ser atribuído ao mecanismo responsável pelo balanceamento de carga das goethitas substituídas, assumindo-se que a substituição do Fe (III) por Mn (III) ocorre combinada com a perda de um íon  $H^+$  a partir do grupo OH. Estas substituições acopladas foram sugeridas por Bernstein and Waychunas (1987) para incorporação de Ge (IV) dentro da estrutura da goethita, o que causaria um forte laço entre o oxigênio e o metal. Em consequência, a distância média do metal para o oxigênio torna-se ligeiramente mais curta, o que pode ser visto como uma possível razão para o pequeno decréscimo da dimensão  $b$ .

A Figura 12 mostra a variação da dimensão  $b$ , levando-se em consideração o erro analítico da análise de DRX. Nota-se, nesta Figura, que a dimensão  $b$  sofre um pequeno efeito quando são incorporados, na estrutura da goethita, os elementos cádmio, gadolínio e zircônio. Não se observa, dentro do limite de incorporação estudado, um efeito significativo pela incorporação de vanádio e manganês, embora as amostras contendo manganês continuem a apresentar um decréscimo nos parâmetros da célula unitária, como visto também para a dimensão  $a$ , à medida em que se aumenta o teor de incorporação do elemento estranho na estrutura da goethita.

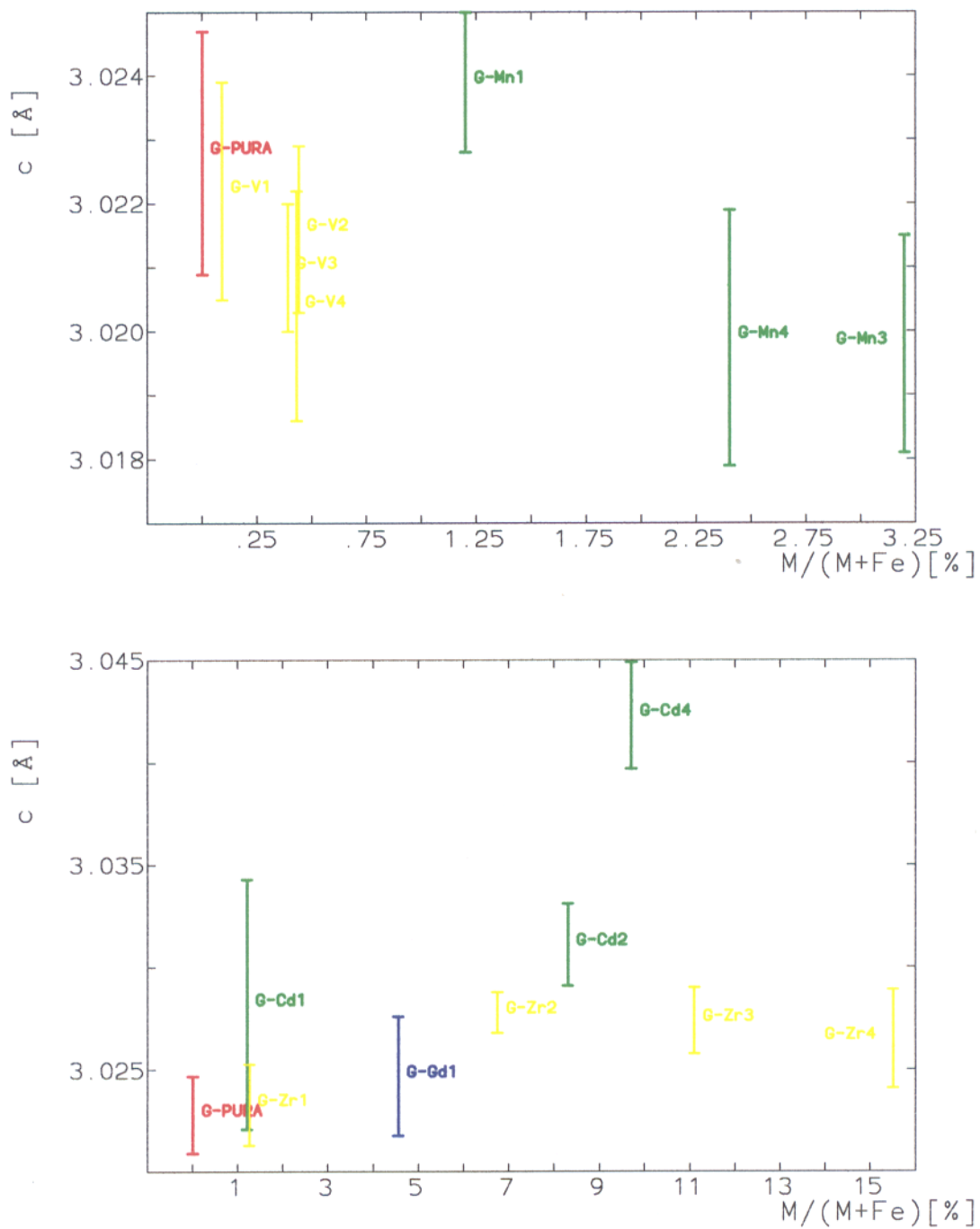


**Figura 12:** Variação da dimensão  $b$  da célula unitária, das goethitas sintéticas, em função da incorporação de diferentes elementos estranhos na estrutura.

#### 4.4.4 – dimensão $c$ da célula unitária

Para V- e Mn-goethitas o parâmetro  $c$  decresceu linearmente com o crescimento dos teores destes metais na estrutura. Para Zr- e Cd-goethitas, a dimensão  $c$  cresce com o aumento dos teores destes metais (Figura 13). A melhor correlação entre o parâmetro  $c$  e a M-incorporação, que também foi encontrada por Schwertmann et al. (1989), Gerth (1990) e Schwertmann and Carlson (1994), demonstra que este parâmetro pode ser um indicador da incorporação de alguns elementos estranhos na estrutura da goethita, o que é uma grande vantagem pois a dimensão  $c$  pode ser calculada a partir de duas fortes reflexões somente (110 e 111) (Schwertmann and Carlson, 1994).

O alto grau de ordem estrutural ao longo deste eixo não é provavelmente modificado com facilidade, como é o caso do eixo  $a$ , que é afetado pela ligação hidrogênio, a qual é relativamente fraca na estrutura. Os resultados sugerem que a diferença absoluta ( $d$ ) entre o raio iônico do ferro (III) e o do íon metálico incorporado, tem que ser suficientemente grande para produzir uma mudança significativa na dimensão  $c$ , que é o caso, aparentemente, do  $\text{Cd}^{2+}$  ( $d = 0,31 \text{ \AA}$ ) e  $\text{Gd}^{3+}$  (0,29). Para  $\text{Zr}^{4+}$  (0,08), e para os demais elementos (vanádio, manganês e nióbio, que possuem raios iônicos similares ao do  $\text{Fe}^{3+}$ ), esta diferença é muito pequena para causar mudanças no parâmetro  $c$  dentro do alcance da incorporação investigada. Isto pode ser observado na Figura 14, que mostra a variação da dimensão  $c$  em função do grau de incorporação de diferentes elementos estranhos na estrutura da goethita. V-goethitas apresentam pequenas variações quando se leva em consideração o erro analítico da análise de DRX. As Mn-goethitas também apresentaram um decréscimo neste parâmetro. As amostras contendo cádmio, gadolínio e zircônio apresentam variações mais significantes, o que já era esperado devido às diferenças entre os raios iônicos destes elementos e o do ferro (III) central na estrutura da goethita.



**Figura 13:** Variação da dimensão  $c$  da célula unitária, das goethitas sintéticas, em função da incorporação de diferentes elementos estranhos na estrutura.

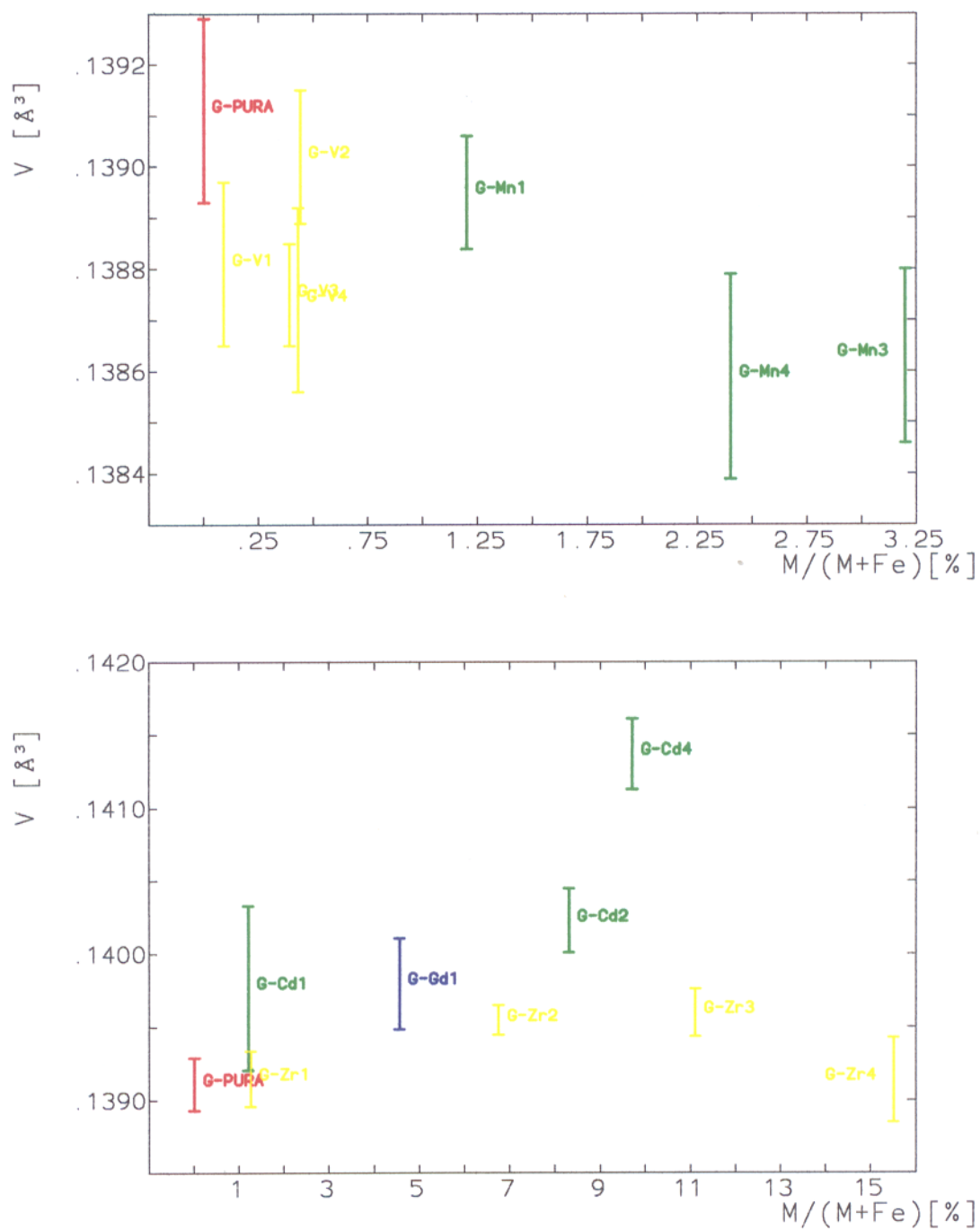
A pequena variação nos três parâmetros, *a*, *b* e *c*, da célula unitária, para as amostras contendo vanádio, pode ser explicada pela incorporação de vanádio (III) em baixas concentrações (< 1%).

A incorporação de vanádio (IV) dentro da estrutura é improvável devido a reações estereoquímicas (Schwertmann and Pfab, 1994).

A composição química das soluções pelas quais goethitas precipitam, bem como a temperatura e a velocidade de precipitação, podem influenciar no tipo e extensão do grau de desorganização da estrutura do cristal, além do tamanho dos cristalitos de goethita formados. O efeito seria o alargamento das linhas de raio-X devido tanto ao alongamento do tamanho das partículas quanto ao alargamento de microvariedades, ou ambos, causando mudanças nos parâmetros da célula unitária. Isto foi mostrado por Ruan and Gilkes (1995) que relataram que goethitas sintetizadas a baixas temperaturas (25 °C) contêm mais defeitos estruturais do que aquelas sintetizadas a 70 °C, e estes defeitos, acredita-se, estão associados ao conteúdo de OH estrutural, o qual cresce com crescimento da M-substituição, no caso deles, a Al-substituição.

O volume da célula unitária expressa melhor a variação no tamanho da célula unitária com a incorporação de diferentes elementos na estrutura da goethita (Figura 14). Para Gd-, Zr- e Cd-goethitas, o volume da célula unitária varia de forma mais expressiva, aumentando de acordo com o crescimento da incorporação dos metais adicionados. Este efeito é condizente com o tamanho do raio iônico destes metais, que são bem maiores que o do ferro (III). Para V- e Mn-goethitas não se observa grande variação, e isto também pode ser explicado pela similaridade entre os raios iônicos destes metais e o do ferro (III).





**Figura 14:** Variação da volume ( $V$ ) da célula unitária, das goethitas sintéticas, em função da incorporação de diferentes elementos estranhos na estrutura.

#### 4.5) GRAU DE CRISTALINIDADE

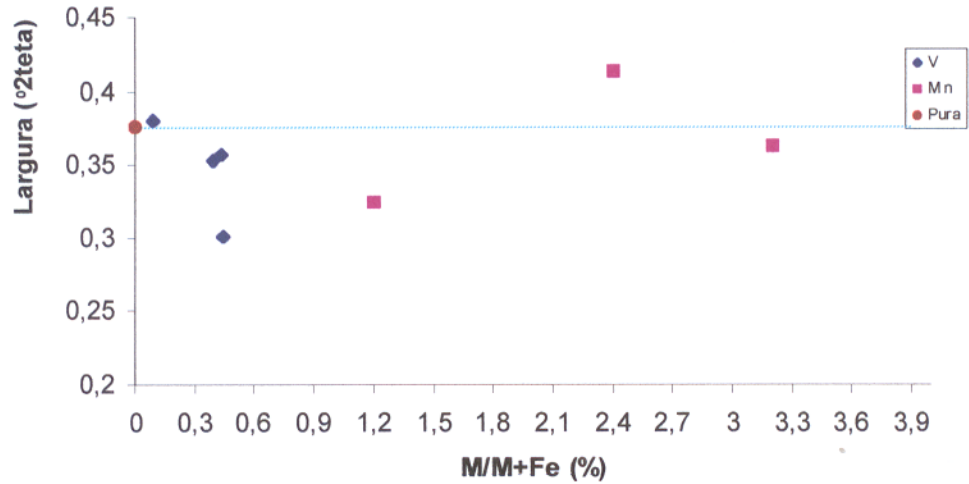
O grau de cristalinidade das amostras foi medido através da largura de dois picos, que ocorrem isolados e são pertinentes em todas as amostras.

Um difratograma mais preciso dos picos, que corresponde aos índices de Miller (020) e (110), foi obtido fazendo-se uma varredura mais lenta (tempo por passo de 0,02  $^{\circ}2\theta = 2$  segundos, ao invés de 0,4 segundo, como de rotina). O programa "Profile Fitting" forneceu a posição exata do pico, bem como sua largura.

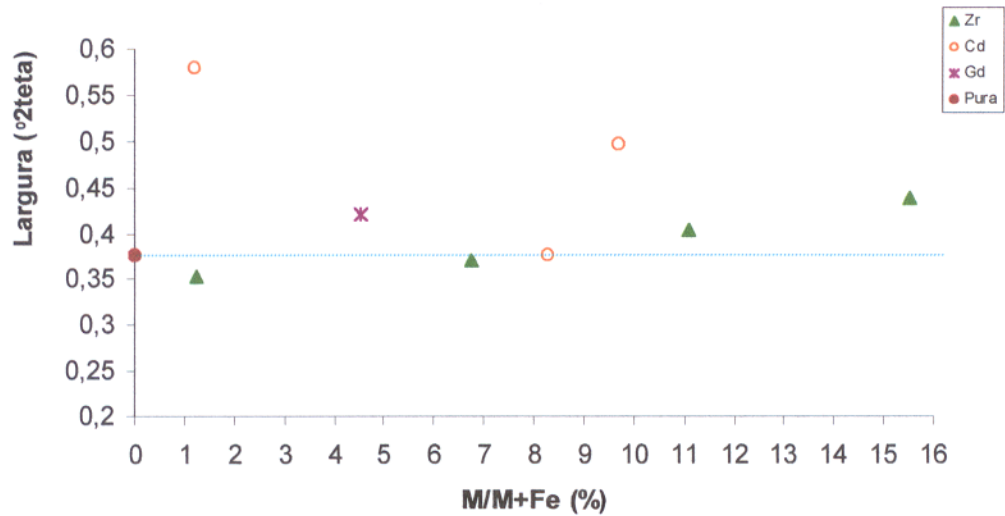
A Figura 15 compara a média das larguras dos dois picos de diferentes amostras, que contém os elementos Gd, Mn, Cd, V e Zr, com a amostra de goethita pura. Observa-se que todas as amostras, com exceção daquelas que contêm V, são menos cristalinas (picos mais largos), ou mais desordenadas, do que a amostra de goethita pura, à medida em que se aumenta o teor do metal incorporado, indicando que a presença de metais estranhos causa uma desordem no arranjo cristalino da goethita.

A melhor cristalinidade das amostras contendo nióbio (dado não mostrado nesta figura), vanádio e manganês, pode ser explicada porque os íons de  $Nb^{5+}$ ,  $V^{3+}$  e  $Mn^{3+}$  possuem raios iônicos similares ao do  $Fe^{3+}$  [0,64 Å para os quatro íons, Krauskopf and Bird (1995)] e, portanto, podem ocupar uma posição no retículo cristalino sem causar deformação na estrutura, podendo, até mesmo, suprir as deficiências de ferro (III) na estrutura, diminuindo, desta forma, o número de defeitos no cristal. O alto teor de manganês (~ 3% do mol), contudo, diminui o grau de cristalização da goethita. Os demais íons,  $Cd^{2+}$ ,  $Gd^{3+}$  e  $Zr^{4+}$ , possuem raios iônicos maiores [0,95, 0,93 e 0,72 Å, respectivamente, Krauskopf and Bird (1995)] que o do íon  $Fe^{3+}$ , causando deformação na estrutura octaédrica da goethita e, por conseguinte, formando partículas muito pequenas e pouco ordenadas.

a)



b)



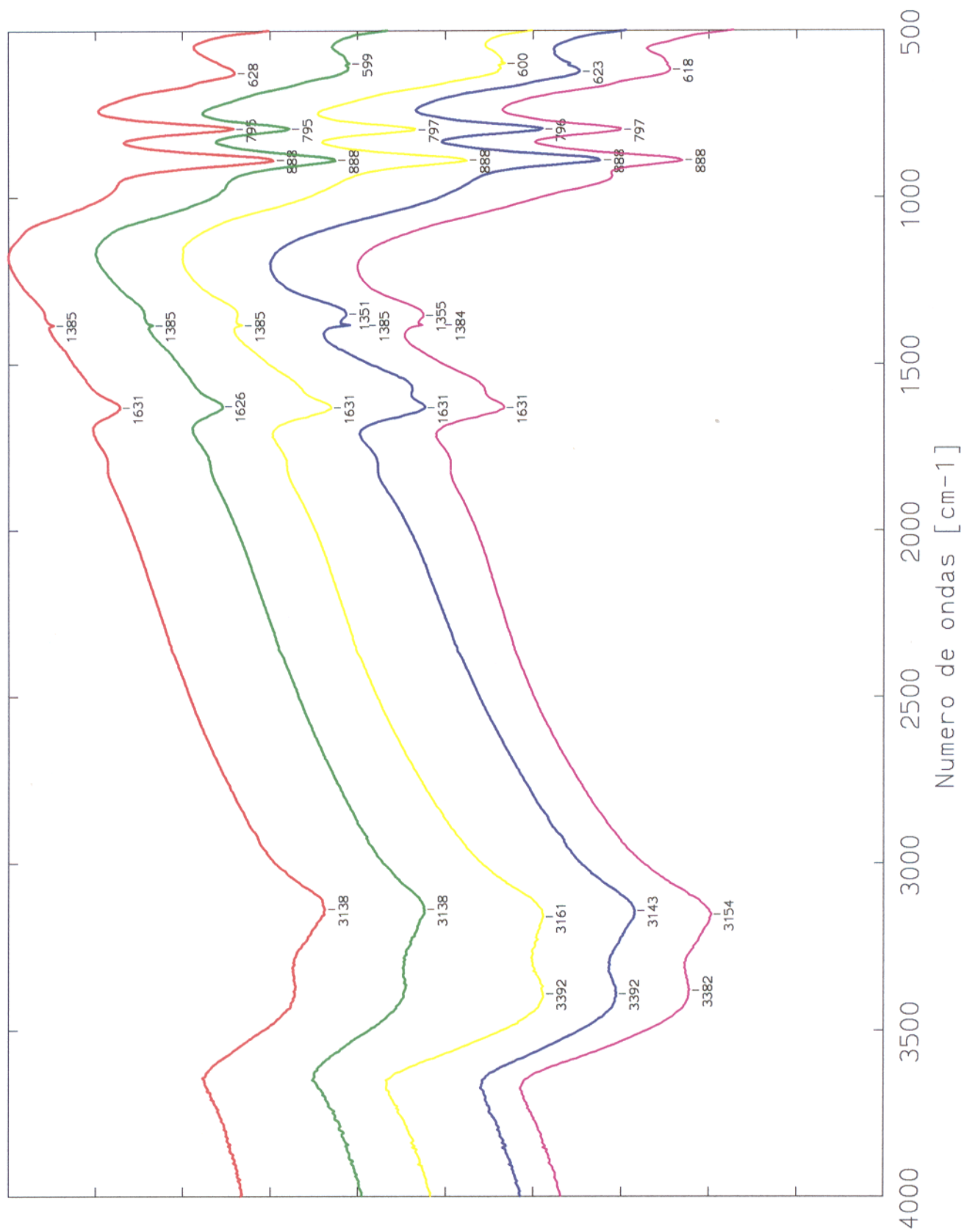
**Figura 15:** Grau de cristalinidade das amostras em função da concentração dos metais adicionados:  
a) Goethitas contendo Mn e V. b) Goethitas contendo Zr, Cd e Gd.

#### 4.6) FREQUÊNCIAS DE VIBRAÇÃO DAS LIGAÇÕES O-H E Fe-O

A espectroscopia infravermelho, para os óxidos de ferro, é um dos principais meios de identificação dos mesmos. Através dela, temos informações sobre a morfologia do cristal, grau de cristalinidade e a extensão da substituição iônica (especialmente por alumínio). Estas propriedades podem causar mudanças em algumas bandas de absorção infravermelho (Lyon, 1967; Cornell and Schwertmann, 1996).

##### 4.6.1 – Estiramento O-H ( $\nu_{O-H}$ )

Todos os espectros das amostras estudadas são qualitativamente similares em aparência e assemelham-se àqueles publicados na literatura, exceto pela resolução melhorada das bandas de menor contribuição. A Figura 16 mostra os espectros infravermelho das amostras contendo zircônio comparados com o espectro da goethita sintética pura. Observa-se que na região próxima a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , à medida que cresce a concentração dos metais nas amostras, aparece uma banda fraca e larga que é associada a grupos OH da água adsorvida, a qual também proporciona uma banda mais intensa a  $1635\text{ cm}^{-1}$ . Estas são bandas de menor contribuição que antes não eram observadas, ou então eram associadas a grupos OH estruturais. Ainda nesta figura, é possível observar a diminuição nas intensidades de vibração das bandas da goethita e, também, o alargamento da banda correspondente à ligação Fe-O ( $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ ) com o crescimento do teor de incorporação do metal, o que indica uma sobreposição de bandas que vibram na mesma região, ou seja, a interferência de outras ligações que não seja a do Fe-O.



**Figura 16:** Espectros infravermelho das amostras sintéticas de goethita contendo Zr.

Estas bandas de absorção, próximo a  $1640\text{ cm}^{-1}$ , pertencentes à água adsorvida, são chamadas de bandas de pequena contribuição porque se todas as intensidades fossem atribuídas às vibrações das ligações O–H desta água, as demais intensidades seriam  $\frac{1}{4}$  da absorvância próximo a  $3100\text{ cm}^{-1}$  (Russel, 1979), que é mais larga e menos intensa. Portanto, as bandas de absorção próximo a  $3100\text{ cm}^{-1}$  têm que ser atribuídas a grupos OH pertencentes à estrutura da goethita. A Tabela 6 mostra a variação das bandas de absorção infravermelho do grupo OH estrutural das amostras sintéticas de goethita, bem como, a vibração da ligação Fe–O.

**Tabela 6:** Vibrações (em  $\text{cm}^{-1}$ ), na região infravermelho, do grupo O–H e Fe–O.

Amostras	$\nu_{\text{O-H}}$	$\delta_{\text{O-H}}$	$\gamma_{\text{O-H}}$	Fe–O
G-Pura	3138	888	795	628
<b>Mn-substituída</b>				
G-Mn1	3138	888	796	623
G-Mn3	3127	889	796	637
G-Mn4	3122	893	798	628
<b>Cd-substituída</b>				
G-Cd1	3392	879	794	531
G-Cd2	3143	892	797	617
G-Cd4	3153	888	796	623
<b>Zr-substituída</b>				
G-Zr1	3138	888	795	599
G-Zr2	3161	888	797	600
G-Zr3	3143	888	796	623
G-Zr4	3154	888	797	618
<b>V-substituída</b>				
G-V1	3128	888	796	633
G-V2	3133	891	798	617
G-V3	3127	889	796	628
G-V4	3137	891	797	600
<b>Nb-substituída</b>				
G-Nb1	3138	888	796	638
<b>Gd-substituída</b>				
G-Gd1	3153	889	796	609

$\nu_{\text{O-H}}$ : estiramento simétrico;  $\delta_{\text{O-H}}$ : deformação no plano a-b;  $\gamma_{\text{O-H}}$ : deformação fora do plano a-b.

A variação na posição de estiramento do grupo O–H ( $\nu_{\text{O-H}}$ ), em comparação com a amostra de goethita sintética pura, não é igual para todas as amostras, ou seja, as amostras que contêm manganês vibram em regiões de frequência mais baixa, de acordo com o aumento da concentração do metal na estrutura. Por outro lado, as ligações O–H das amostras contendo cádmio e gadolínio vibram em regiões de frequência mais alta com o aumento da concentração destes metais. As ligações O–H das amostras contendo zircônio e vanádio não seguem um padrão de crescimento ou decréscimo, e vibram em regiões de frequência mais alta ou mais baixa com o aumento da concentração dos metais na estrutura octaédrica da goethita.

O aumento da frequência de vibração de  $\nu_{\text{O-H}}$  pode ser interpretado como um enfraquecimento da ligação oxigênio–hidrogênio (Schulze and Schwertmann, 1984). O decréscimo nesta frequência, induz a um fortalecimento desta ligação com o aumento da substituição iônica. Para explicar as variações nas frequências de vibrações das demais amostras, temos que levar em consideração que os espectros infravermelho são dependentes da morfologia do cristal, cristalinidade e grau de hidratação das amostras, além do nível de energia rotacional e constante de força das ligações interatômicas (Farmer, 1974; Rendon and Serna, 1981; Fysh and Fredericks, 1983; Cornell and Schwertmann, 1996).

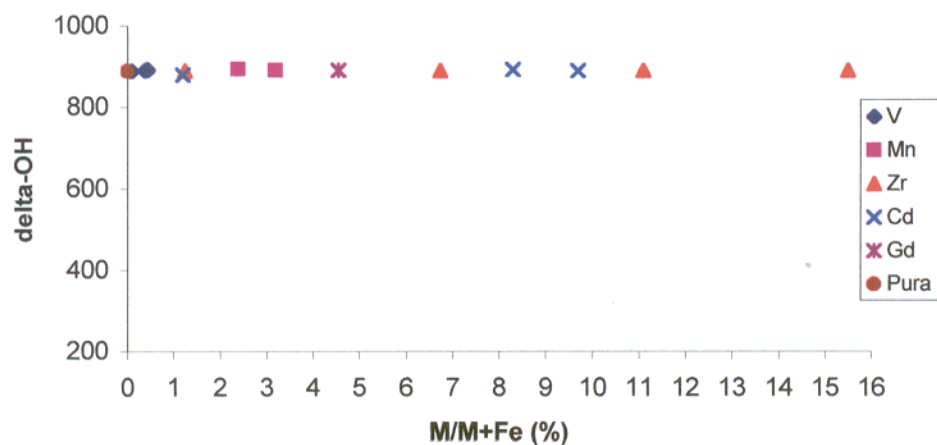
#### 4.6.2 – Deformação O–H

Enquanto a deformação O–H no plano ( $\delta_{\text{O-H}}$ ), que ocorre na região de 879–892  $\text{cm}^{-1}$ , não varia de forma significativa (Tabela 6, Figura 17a), a deformação O–H fora do plano ( $\gamma_{\text{O-H}}$ ) mostra um aumento na frequência de vibração em comparação com a amostra de goethita sintética pura (Figura 17b), à medida em que se aumenta o teor do metal incorporado, indicando um encurtamento da ligação M–OH, o que está de acordo com o decréscimo do parâmetro  $c$  da célula unitária. Resultados similares foram encontrados por Schwertmann et al. (1989). A variação nas intensidades das frequências de vibrações desta deformação pode ser explicada pela variação na cristalinidade.

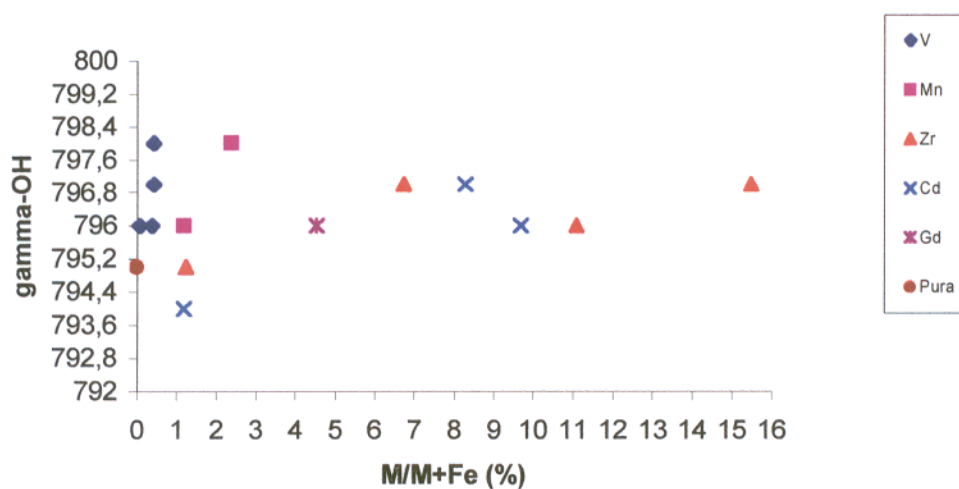
As deformações  $\delta_{\text{O-H}}$  aparentemente refletem as variações da dimensão  $a$  da célula unitária (Schulze and Schwertmann, 1984). Como este parâmetro também obteve pequena

variação, em comparação com a amostra de goethita sintética pura, as vibrações  $\delta_{\text{O-H}}$  estão dentro do esperado.

a)



b)



**Figura 17:** Vibrações das ligações O–H das goethitas sintéticas em função da razão  $M/(M+Fe)$  [%]:  
a) no plano ( $\delta_{\text{O-H}}$ ) e b) fora do plano ( $\gamma_{\text{O-H}}$ ).



Os espectros infravermelho das amostras estudadas também mostraram um alargamento das curvas com o aumento do teor do metal incorporado (Figura 16), sendo que este alargamento não ocorreu de forma linear, concordando com os resultados do grau de cristalinidade obtido via DRX. O decréscimo no grau de cristalinidade, ou seja, a formação de partículas pequenas e pouco ordenadas, manifesta-se através de bandas alargadas no espectro de infravermelho e variação nas posições das bandas. Como as amostras parecem ser constituídas de pequenas partículas pobremente cristalizadas, é difícil dizer se o efeito no infravermelho deve-se à substituição iônica ou à cristalinidade.

#### 4.6.3 – Estiramento Fe–O

Há 36 vibrações possíveis da ligação Fe–O e 12 vibrações do grupo OH. Destas, 12 vibrações Fe–O e 5 vibrações OH são ativas nos espectros de infravermelho, contudo, nem todas são observadas experimentalmente (Cornell and Schwertmann, 1996). A Figura 18 mostra algumas destas vibrações ativas, na região de 50–500  $\text{cm}^{-1}$ .

A morfologia da partícula e a cristalinidade influencia na posição da frequência de estiramento simétrico da ligação Fe–O,  $\sim 630 \text{ cm}^{-1}$ , porque esta vibração é relacionada ao plano (100).

#### 4.6.4 – Ligações M–O

As ligações metal-oxigênio vibram em regiões de baixa frequência e, além de serem ligações fracas, ocorrem em intervalos próximos, sendo difícil a interpretação destes espectros, contudo, tais espectros são uma evidência direta da presença do metal na estrutura do mineral.

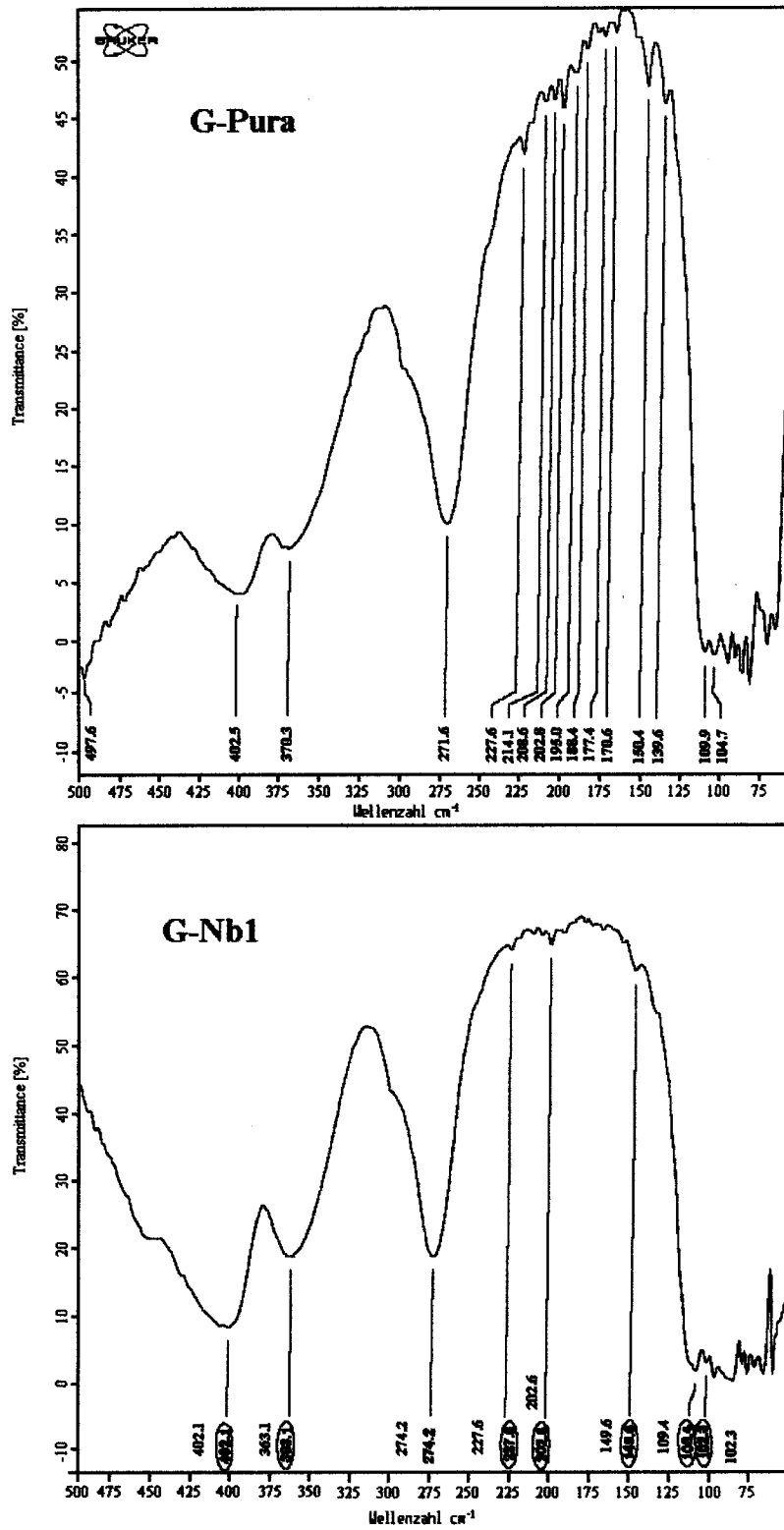
Os espectros na região de 50–500  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 18), de algumas das amostras estudadas, exibem as vibrações moleculares (estiramento e deformação, simétrico e assimétrico) das ligações M–O. Para  $M = \text{Fe}$ , as vibrações ocorrem principalmente na região de

170–270  $\text{cm}^{-1}$ . Como há pouca literatura a respeito desta região espectral, a amostra G-Pura foi tomada como fornecedora das regiões de vibração das ligações Fe–O.

Retirando-se estas frequências de vibrações (que aparecem dentro de um círculo) dos espectros das demais amostras, pode-se notar o aparecimento de novas frequências, que se repetem para uma mesma série de goethitas M-incorporadas. Estas novas frequências de vibração foram atribuídas, então, às ligações M–O, onde M pode ser Mn, Cd, V, Zr, Nb ou Gd, os elementos incorporados na estrutura das goethitas aqui estudadas. Nota-se, também, nos espectros das amostras contendo zircônio, vanádio e manganês, o aparecimento de novas vibrações, em comparação ao espectro da goethita sintética pura, e o desaparecimento de outras (espectros IV das amostras contendo cádmio, gadolínio e nióbio – Os espectros que não aparecem na Figura 18, encontram-se no Anexo A). O desaparecimento de algumas vibrações da ligação Fe–O pode ser explicado pelo fato de que as ligações M–O vibram em regiões similares e, portanto, há uma sobreposição de bandas com um alargamento das mesmas. Para uma mesma série de goethitas, contendo vanádio, por exemplo, as novas frequências de vibração das ligações M–O se repetem, reforçando a hipótese de que estas vibrações podem ser atribuídas às ligações V–O. O mesmo foi notado, neste estudo, para as demais séries de goethitas contendo outros metais estranhos.

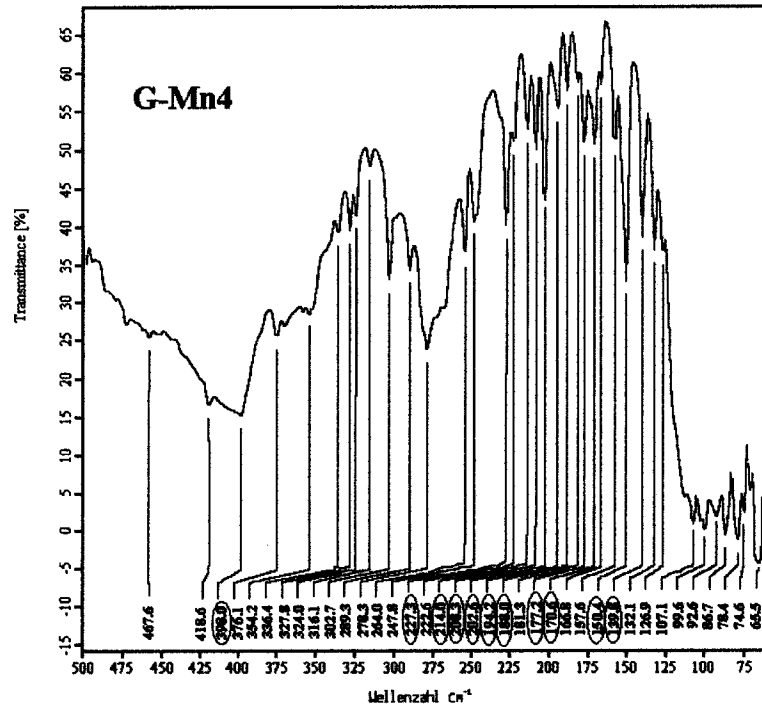
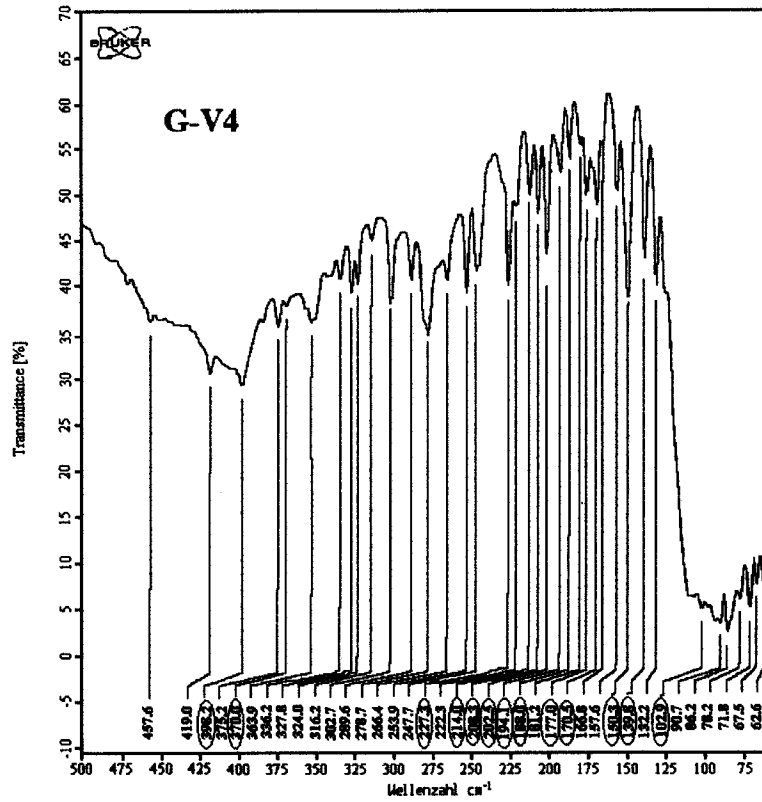
As vibrações V–O, que ocorrem na região de 250–400  $\text{cm}^{-1}$  (Farmer, 1974), podem ser vistas claramente no espectro da amostra G-V4 (Figura 18). No espectro da amostra contendo manganês, as ligações Mn–Mn também aparecem próximo a 160  $\text{cm}^{-1}$ , como sugerido por Nakamoto (1986).

Tentar dar uma interpretação detalhada destes espectros seria improdutivo, já que as ligações metal-oxigênio ocorrem sempre em regiões muito próximas no espectro infravermelho. Contudo, no presente trabalho, que trata da incorporação de metais com elementos conhecidos, os espectros infravermelho na região de 50–500  $\text{cm}^{-1}$  reforçam a hipótese de substituição iônica, com o aparecimento de novas frequências de vibração quando se adiciona outro elemento, que não seja o ferro, na estrutura da goethita, e, também, o desaparecimento de frequências relativas à ligação Fe–O quando se adiciona elementos como cádmio e gadolínio, indicando uma sobreposição de bandas.



**Figura 18:** Espectros IV, na região de 50–500 cm<sup>-1</sup>, das amostras G-Pura, G-Nb1, G-V4 e G-Mn4.

(Continuação da Figura 18)



#### 4.7) DESIDROXILAÇÃO CARACTERÍSTICA

Uma feição característica da goethita no termograma de ATD é uma energia endotérmica por volta de 300 °C, devido à desidroxilação e conversão para hematita.

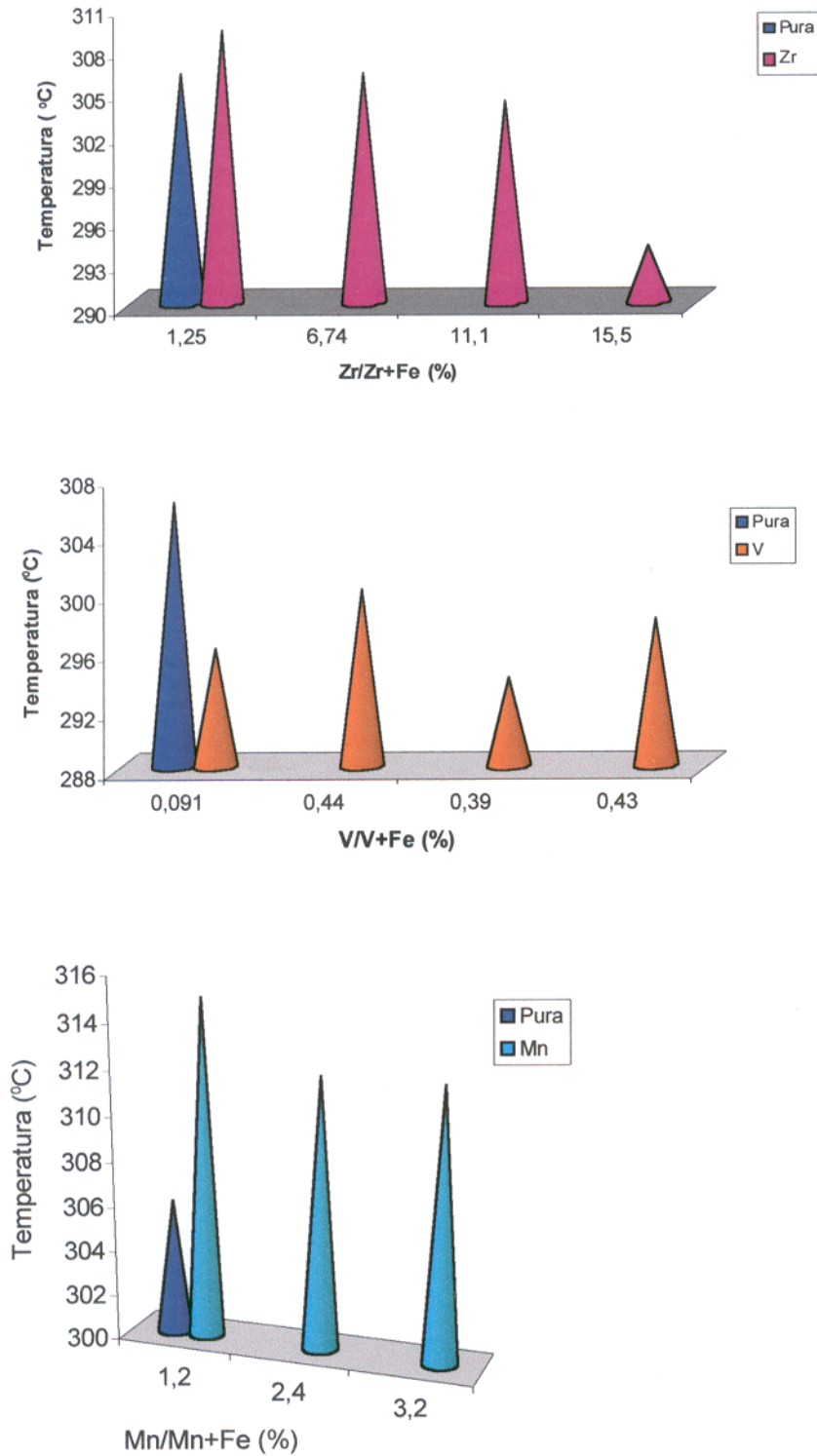


Nas amostras estudadas, a desidroxilação ocorreu entre 294 e 315 °C. Quando uma única série sintética de goethita é considerada, há, geralmente, uma relação sistemática entre o pico médio da temperatura de desidroxilação e a incorporação de metais. É o caso das Mn-goethitas, porém, quando todas as amostras são consideradas simultaneamente, não há esta relação.

Na Figura 19, observa-se que o pico de desidroxilação da goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) decresce, de 315 a 312 °C, à medida que cresce o conteúdo de Mn na estrutura, onde o Mn pode estar substituindo o ferro trivalente. Para as amostras contendo vanádio, não existe uma correlação significativa entre a temperatura do pico de desidroxilação e o teor do metal incorporado. Para as amostras contendo zircônio, observa-se uma tendência ao decrescimento da temperatura com o aumento do teor deste metal na estrutura da goethita.

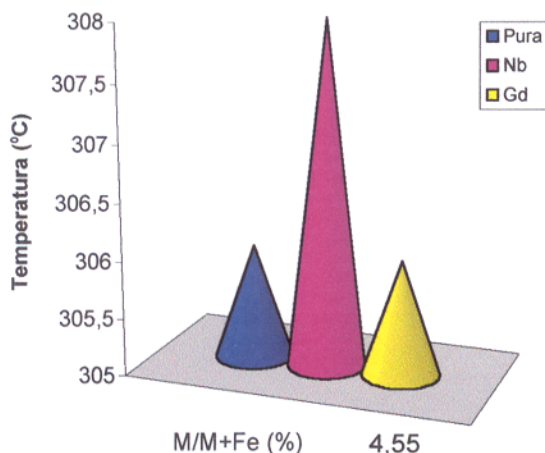
Goethitas bem cristalizadas dão um único pico endotérmico por volta de 380 °C (Mackenzie, 1970). Contudo, outros valores para a temperatura de desidroxilação também aparecem na literatura: 270 °C para goethitas naturais não-substituídas, 260-280 °C (0 – 9,7% de Al no mol) para goethitas sintetizadas a partir do sistema férrico e 243-293 (0 – 40% de Al no mol) para goethitas sintetizadas a partir do sistema ferroso (Ruan and Gilkes, 1995).

Vários fatores podem influenciar na desidroxilação de goethitas, dentre estes temos o grau de cristalização e a composição química. Contudo, há um terceiro fator que deve ser considerado para esta diferença na temperatura do pico de desidroxilação de goethitas naturais: o teor dos substituintes incorporados (Smykatz-Kloss, 1974).



**Figura 19:** Temperatura de desidroxilação das goethitas sintéticas em função da incorporação de elementos estranhos na estrutura.

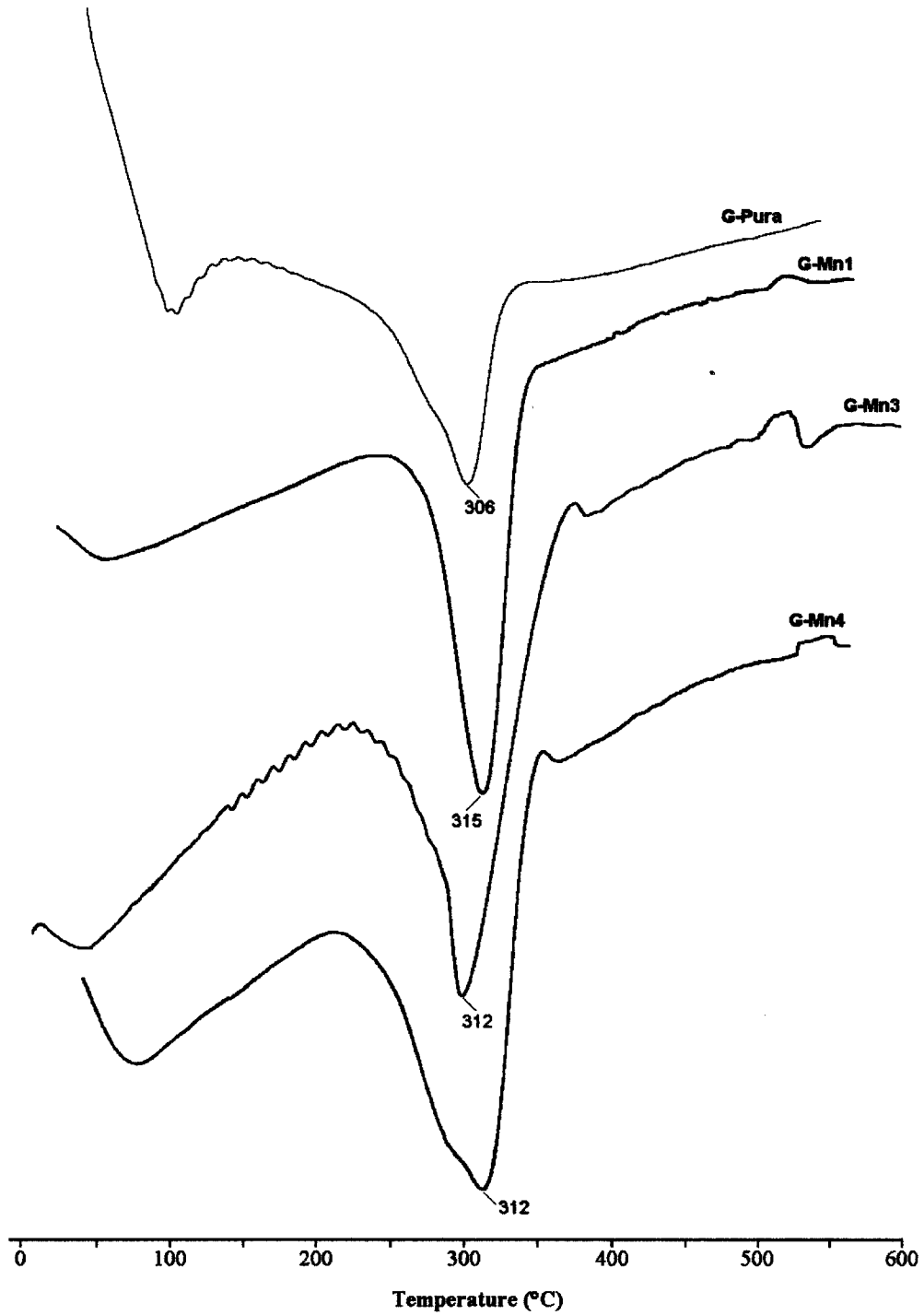
(Continuação da Figura 19)



A variação na temperatura do pico de desidroxilação é mais um indicativo de que a presença de elementos estranhos na estrutura da goethita ocasiona uma desordem estrutural, possivelmente formando partículas pequenas e causando defeitos estruturais. Isto é mais que provável, já que as fases cristalinas das goethitas foram formadas em um espaço de tempo muito curto (20 dias), forçando um crescimento rápido.

As amostras também apresentaram um pico endotérmico entre 100 e 200 °C. Este primeiro pico é devido à água adsorvida, o que foi confirmado pelos dados da análise termogravimétrica. A quantidade de água adsorvida depende também do tamanho da partícula e do pré-tratamento da amostra (Mckenzie, 1970; Cornell and Schwertmann, 1996). Quanto mais grupos hidroxilas e água em excesso, em relação à quantidade estequiométrica, mais baixa será a temperatura de desidroxilação (Schulze and Schwertmann, 1984). Como as nossas amostras não sofreram um pré-tratamento, as baixas temperaturas para o pico de desidroxilação das amostras são aceitáveis, mesmo porque, em outras análises, já se havia observado que as amostras são pouco cristalinas e que possuem elevado teor de água. A Figura 20 mostra que pico endotérmico da água adsorvida aparece na medida em que se aumenta o teor de Mn na amostra, indicando que altas concentrações de manganês provocam uma modificação no tamanho das partículas de goethitas, além de causar maior desordem na estrutura, pois a temperatura do pico de desidroxilação diminui com o aumento do teor do metal incorporado (Termogramas ATD de outras amostras encontram-se no Anexo B). O alargamento do pico de desidroxilação pode ser um indicativo de

que a estabilidade térmica não é homogênea, ou seja, deve haver uma mistura de materiais com diferentes cristalinidades na mesma amostra.



**Figura 20:** Termogramas de goethitas sintéticas, contendo manganês, comparados com o da goethita pura.



4.8) OH + H<sub>2</sub>O EXTRA

Para obter-se o conteúdo total de água nas amostras (H<sub>2</sub>O estrutural + H<sub>2</sub>O extra), foi necessário realizar uma secagem prévia, a 110 °C, por uma hora, a fim de garantir que a H<sub>2</sub>O fisicamente adsorvida fosse eliminada. Nesta temperatura, não observou-se a conversão de goethita para hematita.

Os resultados obtidos para água total (análise por perda ao fogo), água estrutural e água extra (dados obtidos da ATG), estão listados na Tabela 7.

**Tabela 7:** Teor de água estrutural e extra nas amostras

<b>Amostras</b>	<b>H<sub>2</sub>O total (%)</b>	<b>H<sub>2</sub>O estrutural (%)</b>	<b>H<sub>2</sub>O extra (até 150 °C) %</b>
G-Pura	13,1	8,6	4,5
G-Nb1	12,8	9,7	3,1
G-Gd1	11,8	6,5	5,3
G-Cd1	10,6	3,6	7,0
G-Cd2	13,9	8,0	5,9
G-Cd4	12,7	9,5	3,2
G-Mn1	12,4	9,3	3,1
G-Mn3	12,1	9,0	3,1
G-Mn4	11,7	6,7	5,0
G-Zr1	12,4	4,9	7,5
G-Zr2	12,6	5,7	6,9
G-Zr3	13,4	6,9	6,5
G-Zr4	11,3	7,4	3,9
G-V1	12,6	7,8	4,8
G-V2	11,5	5,9	5,6
G-V3	12,2	7,2	5,0
G-V4	11,4	5,3	6,1

A perda de peso até 150 °C, que variou de 3 a 7%, aproximadamente, está relacionada com a perda de água fortemente adsorvida, mas que não faz parte da estrutura. Já a perda de peso de 150 a 600 °C é devida à desidroxilação da goethita, passando à forma do óxido hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), conforme foi confirmado pela análise de DRX feita posteriormente.

Estes resultados complementam os dados obtidos da análise térmica diferencial (ATD), que já mostravam, com a presença de um pico endotérmico entre 100 e 150 °C, que, em algumas amostras, havia maior quantidade de água do que em outras. Os resultados sugerem, também, que há vários tipos de água confinada, água de cristalização ou de hidrólise na estrutura.

O conteúdo de H<sub>2</sub>O estrutural na goethita pura natural é 10,1% (Hurlbut, 1976). Nas goethitas sintetizadas neste trabalho, tal conteúdo não passou de 9,7%. Observa-se que as amostras que mostraram melhor cristalinidade foram aquelas cujo teor de água estrutural está próximo ao valor indicado na literatura. Observa-se, também, que, à medida em que se diminui o teor de água em excesso, a temperatura do pico de desidroxilação tende a decrescer.

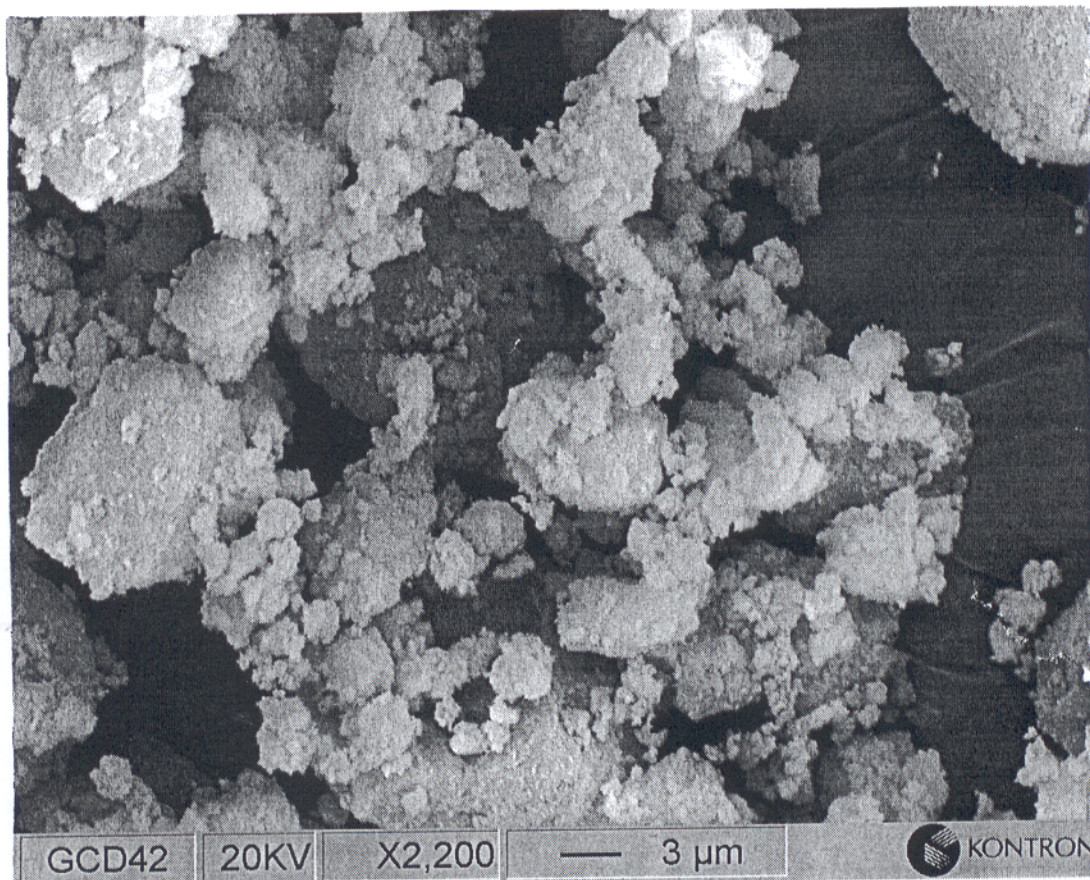
A influência do conteúdo de OH nos parâmetros da célula unitária pode ser muito complexo quando as goethitas também contêm outro elemento como constituinte da estrutura, neste caso, ambos fatores afetam as dimensões da célula unitária (Ruan and Gilkes, 1995).

A estrutura da goethita é similar à estrutura do diásporo, e consiste essencialmente de camadas de íons oxigênio em uma seqüência de empacotamento fechado hexagonal, estando os íons de ferro nos interstícios octaédricos (Deer et al., 1980). Os átomos de ferro estão arranjados em fileira dupla, formando o que pode ser descrito como cadeias duplas do octaedro, as quais estendem-se ao longo do eixo cristalográfico *c*. Dentro destas cadeias duplas, no plano *b-c*, todas as ligações são covalentes. Em contraste, entre as cadeias existem ligações hidrogênio, relativamente fracas e direcionadas por íons oxigênio ao longo do eixo cristalográfico *a*. Portanto, estas cadeias duplas do octaedro podem ser facilmente rompidas, induzindo à formação de defeitos estruturais, ou seja, excesso ou carência de OH estrutural durante o crescimento dos cristais de goethita. Um crescimento rápido do cristal ao longo do eixo *a* induz à formação de maior quantidade de defeitos estruturais e, provavelmente, OH em excesso é incorporado (Fey and Dixon, 1981; Schulze, 1984; Schulze and Schwertmann, 1984 e 1987; Schwertmann et al., 1985).

#### 4.9) TAMANHO E MORFOLOGIA DOS CRISTAIS

Assim como o hábito, o tamanho dos cristais pode variar consideravelmente. Isto reflete as condições de crescimento dos cristais e determina a área superficial, que é muito importante devido aos vários tipos de reações que ocorrem na superfície. Geralmente o tamanho dos cristais de óxidos de ferro limitam-se de alguns  $\mu\text{m}$  a uns poucos nm (Cornell and Schwertmann, 1996).

Fotomicrografias MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) de duas amostras de goethitas, contendo Mn e Cd (Figura 21), foram obtidas no Mineralogisches Institut, Alemanha, uma colaboração do Prof. Dr. Herbert Pöllmann. Observa-se, na Figura 21, que as partículas de goethita são muito pequenas, micro-cristalinas, e que não é possível distinguir sua forma. Neste caso, seria necessário uma ampliação bem maior para podermos definir o tamanho e a morfologia das partículas e, assim, poderia-se discutir os resultados com segurança.



**Figura 21:** Fotomicrografia MEV da amostra G-Cd4.

Partículas micro-cristalinas também foram encontradas por Ruan and Gilkes (1996). Estes autores relataram que o tamanho dos cristais decrescem, e alteram sua morfologia, à medida em que cresce a M-substituição, no caso deles  $M = Al$ , e esta substituição pode refletir-se na resolução das fotomicrografias.

O conhecimento sobre a influência de íons adsorvidos na morfologia das partículas de goethitas é importante para a interpretação das condições ambientais sob as quais goethitas são formadas em sistemas natural e artificial. As diferenças morfológicas observadas em algumas amostras sintéticas de goethita, via microscopia eletrônica de varredura (MEV), indicam que as partículas produzidas na presença de altas concentrações de elementos estranhos podem ser unidimensionais e não são bem orientadas (Ford et al., 1997).

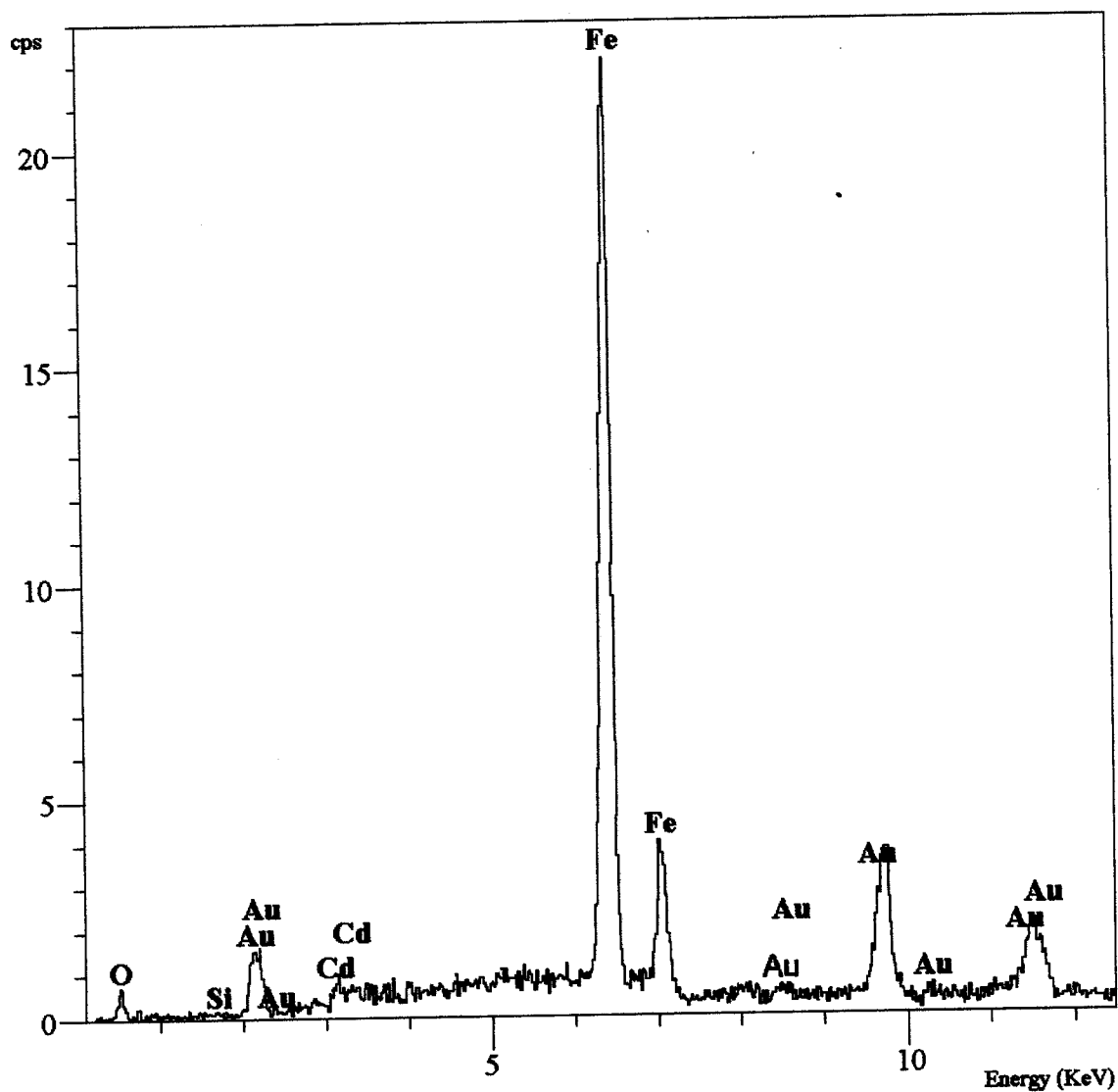
As observações feitas por Ruan and Gilkes (1998) mostram que, sempre que há condições favoráveis para a cristalização da goethita, partículas no formato de agulhas grossas e geminadas são formadas, isto é, o cristal desenvolve-se bem nas três direções cristalográficas, o que foi comprovado por Schwertmann and Murad (1983). Neste trabalho, onde as condições não são tão favoráveis à formação de goethita, os cristais devem ser muito finos, o que favorece um melhor crescimento do cristal na direção  $c$ , em relação às direções cristalográficas  $a$  e  $b$ . Portanto, as partículas podem ser consideradas como partículas coloidais, que possuem tamanhos que vão de  $10^{-3}$  a  $10^{-6}$  mm. As partículas coloidais são, em geral, multinucleares (Mason, 1971).

A Figura 22 mostra o espectro MEV/EDS de uma amostra de goethita sintética contendo Cd. Os resultados obtidos a partir desta análise estão listados na Tabela 8.

**Tabela 8:** Resultados quantitativos da análise MEV/EDS para a amostra G-Cd4.

Elemento	% do elemento	% atômica
Fe	76,21	49,45
Cd	1,72	0,55
O	22,08	50,00

Estes resultados sugerem a hipótese de que ferro e cádmio ocupam o mesmo sítio octaédrico na estrutura da goethita.



**Figura 22:** Espectro MEV/EDS da amostra G-Cd4.

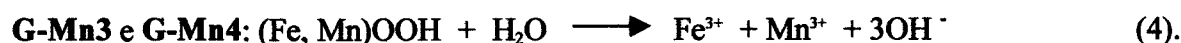
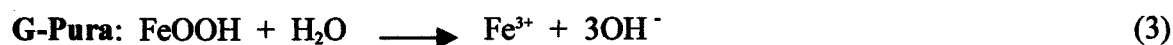
#### 4.10) PRODUTO DE SOLUBILIDADE

Quando um eletrólito sólido se dissolve, pelo menos dois tipos de partículas (íons) são liberados para a solução e, na saturação, o equilíbrio é mais complexo (Russel, 1994).

A extensão pela qual um sólido solúvel se dissolve é expressa pelo produto de solubilidade, o qual descreve a estabilização do equilíbrio entre o sólido e a concentração de seus íons na solução saturada.

Os valores numéricos para os produtos de solubilidade (Tabela 9) das amostras sintéticas de goethitas, pura e contendo Mn, foram calculados a partir de suas medidas de solubilidade. Esta mesma análise foi realizada para as amostras G-Mn1, G-Cd2 e G-Cd4, contudo, não foi possível determinar as concentrações de Mn e Cd destas amostras devido ao limite de detecção do equipamento de absorção atômica utilizado (0,002 mg/L para Cd e 0,003 mg/L para Mn).

As equações utilizadas para se obter os produtos de solubilidade foram:



**Tabela 9:** Produtos de solubilidade obtidos a 60°C.

Amostras	Produto de solubilidade (log K <sub>ps</sub> )
G-Pura	-17,5
G-Mn3	-20,6
G-Mn4	-17,1

Estes valores são bem maiores do que aqueles encontrados na literatura, log K<sub>ps</sub> = -39,80 (a 25 °C, Cornell and Schwertmann, 1996), indicando que as amostras sintetizadas neste trabalho são mais solúveis e, portanto, menos ordenadas ou com mais defeitos estruturais, do aquelas mostradas na literatura. O tamanho das partículas e a cristalinidade podem justificar estas discrepâncias.

## 5 – CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo permitem tecer as seguintes conclusões:

- 1) A utilização de um meio medianamente ácido ( $\text{pH} \sim 4,5$ ), diminuiu o efeito inibitório na formação de goethita através do sistema cloreto. Segundo Schwertmann and Murad (1983), nestas condições há uma predominância do íon  $(\text{Fe}(\text{OH})_2^+)$  em relação ao íon  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , e a descarga na superfície do cristal se dá de forma mais rápida, acelerando o crescimento dos cristalitos;
- 2) Goethitas sintéticas, preparadas sob condições medianamente ácidas ( $\text{pH} \sim 4,5$ ), podem incorporar Mn, Cd, V, Zr, Nb e Gd em sua estrutura octaédrica. Uma evidência para esta incorporação é a variação dos parâmetros da célula unitária e da posição das bandas do infravermelho (IV);
- 3) A natureza do precipitado de oxihidróxido de ferro e a quantidade do precipitado foram afetadas pela quantidade e tipo de íon metálico adicionado ao sistema;
- 4) Altas concentrações de gadolínio inibiram a formação de goethita, prevalecendo a fase hematita ou a não formação de fases cristalinas, o que pode ser explicado pelo tamanho do seu raio iônico quando comparado com o do  $\text{Fe}^{3+}$  [0,93 e 0,64 Å, respectivamente (Krauskopf and Bird, 1995)]. A inclusão de Gd em baixa concentração, na estrutura da goethita, pode ser explicada pelo fato de que os elementos terras raras sofrem o efeito da contração lantanídica, que é a redução de tamanho de um elétron para o seguinte. Esta redução é pequena, mas seu efeito acumulado nos 14 elementos situados entre o Ce e o Lu é de 0,2 Å (Lee, 1980);
- 5) As variações na dimensão  $a$  das goethitas sintéticas refletem a relativa instabilidade da estrutura do cristal ao longo do eixo cristalográfico  $a$ , sendo este eixo diretamente relacionado com a ligação hidrogênio-oxigênio. Se houver distorções no octaedro, estas podem ser observadas a partir de mudanças nesta dimensão. Tais mudanças foram encontradas em Cd-, Gd- e Zr-goethitas, e podem ser explicadas por diferentes mecanismos. Neste caso, é necessário um estudo refinado da estrutura através de técnicas mais avançadas, como a espectroscopia



Mössbauer. As V- e Mn-goethitas não ocasionaram mudanças significativas no parâmetro  $a$  da célula unitária, isto, provavelmente, deve-se às baixas concentrações em que estes elementos foram incorporados na estrutura ( $V < 1\%$  e  $Mn < 3\%$ );

- 6) Os valores distintos para o parâmetro  $a$  expressam a formação de uma fase mineral com diferentes cristalinidades. Goethitas com altos valores para  $a$  são menos cristalinas (Gerth, 1990);
- 7) As mudanças na dimensão  $b$ , por incorporação individual dos metais, podem ser relacionadas com o raio iônico dos metais estranhos incorporados ( $Mn^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$  e  $Gd^{3+}$ );
- 8) A dimensão  $c$  cresce de forma linear para Zr- e Cd-goethitas, e decresce, da mesma forma, para V- e Mn-goethitas. O crescimento na dimensão  $c$  é condizente com o aumento do raio iônico dos elementos adicionados. O ligeiro decréscimo nesta dimensão, pode ser atribuído ao balanceamento de carga. Um excesso de carga positiva deve contribuir para mudanças na dimensão  $c$  (Cornell and Schwertmann, 1996);
- 9) As pequenas variações nas propriedades aqui estudadas, na amostra G-Zr4, indicam que nesta o íon  $Zr^{4+}$  não pode substituir o íon  $Fe^{3+}$  na estrutura. É possível que fases discretas de  $ZrO_2$  estejam misturadas com os agregados de goethita, neste caso não há influencia nos parâmetros da célula unitária. Esta hipótese precisa ser estudada;
- 10) A mudança de coloração dos sólidos pode ser atribuída à presença de elementos estranhos na estrutura da goethita, já que todas as amostras foram sintetizadas sob as mesmas condições. As amostras contendo zircônio e manganês foram as que apresentaram variações mais visíveis a 'olho nu'. As amostras de zircônio passam de marrom a marrom-amarelado à medida em que se aumenta o teor deste elemento na goethita. As amostras de manganês exibem efeito contrário, passam de marrom-esverdeado claro a marrom-esverdeado escuro à medida em que se aumenta o teor de manganês na goethita. Para Gd- e Nb-goethita, observou-se uma coloração bem diferente da goethita pura. A amostra contendo gadolínio é avermelhada, enquanto que a amostra contendo nióbio é amarelada e a goethita pura tem a cor marrom. Para Cd-goethitas, a cor passa de marrom a castanho-esverdeado. A variação de cor nos sólidos pode ser atribuída, também, ao tamanho das partículas e ao conteúdo de OH estrutural. Con-



tudo, a primeira hipótese destas duas é pouco provável, já que as partículas são microcristalinas;

- 11) A inclusão de elementos estranhos diminui o grau de cristalinidade das amostras de goethitas à medida em que se aumenta o teor do metal não-férrico na estrutura. Para Nb- e V-goethitas, a melhor cristalinidade pode ser explicada porque os íons destes metais possuem raios iônicos similares ao do ferro (III), podendo, desta forma, suprir as deficiências de ferro na estrutura. Além disso, estes íons podem contribuir para a energia de estabilização do campo cristalino, estabilizando a estrutura da goethita (Cornell and Schwertmann, 1996);
- 12) A variação nas intensidades de absorção na região infravermelho, o alargamento da ligação Fe-O e a variação na posição da frequência de vibração da ligação O-H fora do plano ( $\delta_{O-H}$ ) podem ser um forte indicativo da substituição isomórfica para os cátions estudados. Este estudo mostrou a habilidade da análise IV, com transformada de Fourier, em detectar mudanças espectrais, acompanhando as substituições iônicas do ferro por outros metais na estrutura da goethita. Ressalta-se, aqui, que o espectro IV, para goethitas pouco ordenadas, é dependente da morfologia, hidratação estrutural e grau de cristalinidade das amostras, e que tais fatores são correlacionados com o método de preparação empregado;
- 13) A incorporação de Mn, Cd, V, Zr, Gd e Nb, resulta no decréscimo da temperatura do pico de desidroxilação da goethita, indicando que as amostras são menos ordenadas à medida em que se aumenta o teor do metal estranho na estrutura;
- 14) A ocorrência de defeitos estruturais precisa ser estudada. O tipo de defeito estrutural existente nas amostras deste estudo é desconhecido. É possível apontar duas possibilidades: (1) defeitos pontuais, distribuídos no cristal e, (2) defeitos coerentes de zonas distintas (dominantes), arrumados de forma mais ordenadas, ou menos ordenadas, dentro do cristal. Análises mais refinadas, como a microscopia de tunelamento (TEM) e a difração de elétron da área selecionada (SAED), têm sido úteis na análise estrutural dos oxihidróxidos e precisam ser realizadas, como sugerido por Eggleston and Stumm (1993). A segunda tem alta sensibilidade e a possibilidade de focamento do feixe de elétrons em uma pequena área, permitindo, desta forma, a identificação de fases minerais discretas (Manceau et al., 1992);

- 15) Como a incorporação de metais ocorreu numa faixa limitada de pH e temperatura, não é possível dizer em que extensão ela poderia ocorrer na natureza, contudo, a incorporação dos cátions estudados pode ser considerada como uma possibilidade real;
- 16) As hematitas formadas a partir das goethitas sintetizadas, após aquecimento a 600 °C (análise termogravimétrica), precisam ser estudadas, já que também mostraram variações de cores. É possível que os íons metálicos incorporados continuem na estrutura da hematita e, desta forma, podem alterar as propriedades desta fase cristalina;
- 17) Só com as análises realizadas neste estudo não é possível afirmar, com precisão, que os cátions incorporados estão substituindo o íon ferro (III) central na estrutura da goethita, embora todas as evidências apontem para esta possibilidade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINSON, R.J.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. 1977. Crystal nucleation and growth in hydrolysing iron (III) chloride solutions. *Clays and Clay Minerals*, 25: 49-56.
- BERNSTEIN, L.R. & WAYCHUNAS, G.A. 1987. Germanium crystal chemistry in hematite and goethite from the Apex Mine, Utah, and some new data on germanium in aqueous solution and in stottite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(3): 623-630.
- BOLT, G.H. 1978. *Soil Chemistry: A. Basic Elements*. Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company. 281p.
- CORNELL, R.M. 1991. Simultaneous incorporation of Mn, Ni and Co in the goethite ( $\alpha$ -FeOOH) structure. *Clay Minerals*, 26: 427-430.
- CORNELL, R.M. & GIOVANOLI, R. 1989. Effect of cobalt on the formation of crystalline iron oxides from ferrihydrite in alkaline media. *Clays and Clay Minerals*, 37: 65-70.
- CORNELL, R.M. & GIOVANOLI, R. 1993. Acid dissolution on hematites of different morphologies. *Clay Minerals*, 28: 223-232.
- CORNELL, R.M. & SCHWERTMANN, U. 1996. *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. Weinheim (Federal Republic of Germany), VCH. 573p.
- COSTA, M.L. 1996. *Minerais, Rochas e Minérios – Riquezas Minerais do Pará*. Belém, Falângola. 309p.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. 1980. *An Introduction to the Rock Forming Minerals*. London, Longman. 528p.
- EGGLESTON, C.M. & STUMM, W. 1993. Scanning tunneling microscopy of Cr(III) chemisorbed on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) surfaces from aqueous solution. Direct observation of surface mobility and clustering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 4843-4850.
- FARMER, V.C. 1974. *The Infrared Spectra of Minerals*. London, Mineralogical Society. 539p.

- FEY, M.V. & DIXON, J.B. 1981. Synthesis and properties of poorly crystalline hydrated aluminous goethites. *Clays and Clay Minerals*, 29(2): 91-100.
- FEY, M.V. & le ROUX, J. 1977. Properties and quantitative estimation of poorly crystalline components in sesquioxidic soil clays. *Clays and Clay Minerals*, 25(4): 285-294.
- FONTES, M.P.F. 1992. Iron oxide-clay mineral association in Brazilian oxisols: a magnetic separation study. *Clays and Clay Minerals*. 40(2): 175-179.
- FORD, R.G.; BERTSCH, P.M.; SEAMAN, J.C. 1997. Goethite morphologies investigated via X-ray diffraction of oriented samples. *Clays and Clay Minerals*, 45(5): 769-772.
- FORMOSO, M.L.L.; TRECASES, J.J.; DUTRA, C.V.; GOMES, C.B. 1984. *Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia*. São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda. 218p.
- FRIEDL, J. & SCHWERTMANN, U. 1996. Aluminium influence on iron oxides: XVIII. The effect of Al substitution and crystal size on magnetic hyperfine fields of natural goethites. *Clay Minerals*, 31(4): 455-464.
- FYFE, W.S. 1964. *Geochemistry of Solids*. New York, McGraw-Hill Book Company. 199p.
- FYSH, S.A. & FREDERICKS, P.M. 1983. Fourier transform infrared studies of aluminous goethites and hematites. *Clays and Clay Minerals*, 31(5): 377-382.
- GASSER, U.G.; JEANROY, E.; MUSTIN, C.; BARRES, O.; NÜESCH, R.; BERTHELIN, J.; HERBILLON, J. 1996. Properties of synthetic goethites with Co for Fe substitution. *Clay Minerals*, 31(4): 465-476.
- GERTH, J. 1990. Unit-cell dimensions of pure and trace metal-associated goethites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(2): 363-371.
- HURLBUT, C.S. 1976. *Manual de Mineralogia*. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora. v.1, 354p.
- KARIM, Z. 1984. Influence of transition metals on the formation of iron oxides during the oxidation of Fe(II)Cl<sub>2</sub> solution. *Clays and Clay Minerals*, 32(4): 334-336.

- KLEIN, C. 1994. *Minerals and rocks*. New York, John Wiley & Sons. 403p.
- KRAUSKOPF, K.B. 1982. *Introduction to Geochemistry*. 2<sup>a</sup> ed. Singapore, McGraw-Hill Book Company. 617p.
- KRAUSKOPF, K.B. & BIRD, D.K. 1995. *Introduction to Geochemistry*. 3<sup>a</sup> ed. Singapore, McGraw-Hill International Editions. 647p.
- LEE, J.D. 1980. *Química Inorgânica – Um novo contexto*. 3<sup>a</sup> ed. São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda. 507p.
- LEMOS, V.P. 1990. *Evolução mineralógica e geoquímica de lateritos sobre rochas do complexo de Maicuru – Pará*. Belém. Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 274p. (Tese de Doutorado).
- LEWIS, D.G. & SCHWERTMANN, U. 1979a. The influence of Al on iron oxides. Part III. Preparation of Al goethites in M KOH. *Clay Minerals*, 14(2): 115-126.
- LEWIS, D.G. & SCHWERTMANN, U. 1979b. The influence of aluminium on the formation of iron oxides. IV. The influence of [Al], [OH], and temperature. *Clays and Clay Minerals*, 27(3): 195-200.
- LYON, R.J.P. 1967. Infrared Absorption Spectroscopy. In: ZUSSMAN, J. (ed.) *Physical Methods in Determinative Mineralogy*. London, Academic Press. p. 371-403.
- MACKENZIE, R.C. 1970. *Differential Thermal Analysis*. London, Academic Press. v.1, p.272-279.
- MANCEAU, A.; GORSHKOV, A. I.; DRITS, V.A. 1992. Structural chemistry of Mn, Fe, Co, and Ni in manganese hydrous oxides: Part II. Information from XANES spectroscopy and electron and X-ray diffraction. *American Mineralogist*, 77: 1144-1157.
- MASON, B. 1971. *Princípios de Geoquímica*. São Paulo, Editora Polígono. 403p.
- MENDELOVICI, E.; YARIV, SH.; VILLALBA, R. 1979. Aluminium-bearing goethite in Venezuelan laterites. *Clays and Clay Minerals*, 27(5): 368-372.

- MURAD, E. & SCHWERTMANN, U. 1983. The influence of aluminium substitution and crystallinity on the mössbauer spectra of goethite. *Clay Minerals*, 18(3): 301-312.
- NAGANO, T.; NAKASHIMA, S.; NAKAYAMA, S.; OSADA, K.; SENOO, M. 1992. Color variations associated with rapid formation of goethite from proto-ferrihydrite at pH 13 and 40 °C. *Clays and Clay Minerals*. 40(5): 600-607.
- NAKAMOTO, K. 1986. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound*. New York, J. Wiley & Sons. 484p.
- REA, B.A.; DAVIS, J.A.; WAYCHUNAS, G.A. 1994. Studies of the reactivity of the ferrihydrite surface by iron isotopic exchange and mössbauer spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, 42(1): 23-34.
- RENDON, J.L. & SERNA, C.J. 1981. IR spectra of powder hematite: effects of particle size and shape. *Clay Minerals*, 16(4): 375-381.
- RUAN, H.D. & GILKES, R.J. 1995. Dehydroxilation of aluminous goethite: unit cell dimensions, crystal size and surface area. *Clays and Clay Minerals*, 43(2): 196-211.
- RUAN, H.D. & GILKES, R.J. 1996. Micropore formation in heated synthetic Al-goethites from a ferrous system. *Clay Minerals*, 31(1): 75-79.
- RUSSEL, J.D. 1979. Infrared spectroscopy of ferrihydrite: evidence for the presence of structural hydroxyl groups. *Clay Minerals*, 14(2): 109-114.
- RUSSEL, J.B. 1994. *Química Geral*. 2ª ed. São Paulo, Makron Books do Brasil Editora Ltda. v.2, 1268p.
- RUSTAD, J.R.; FELMY, A.R.; HAY, B.P. 1996. Molecular statics calculations for iron oxide and oxyhydroxide minerals: Toward a flexible model of the reactive mineral-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(9): 1553-1562.
- SCHULZE, D.G. 1984. The influence of aluminium on iron oxides. VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. *Clays and Clay Minerals*, 32(1): 36-44.

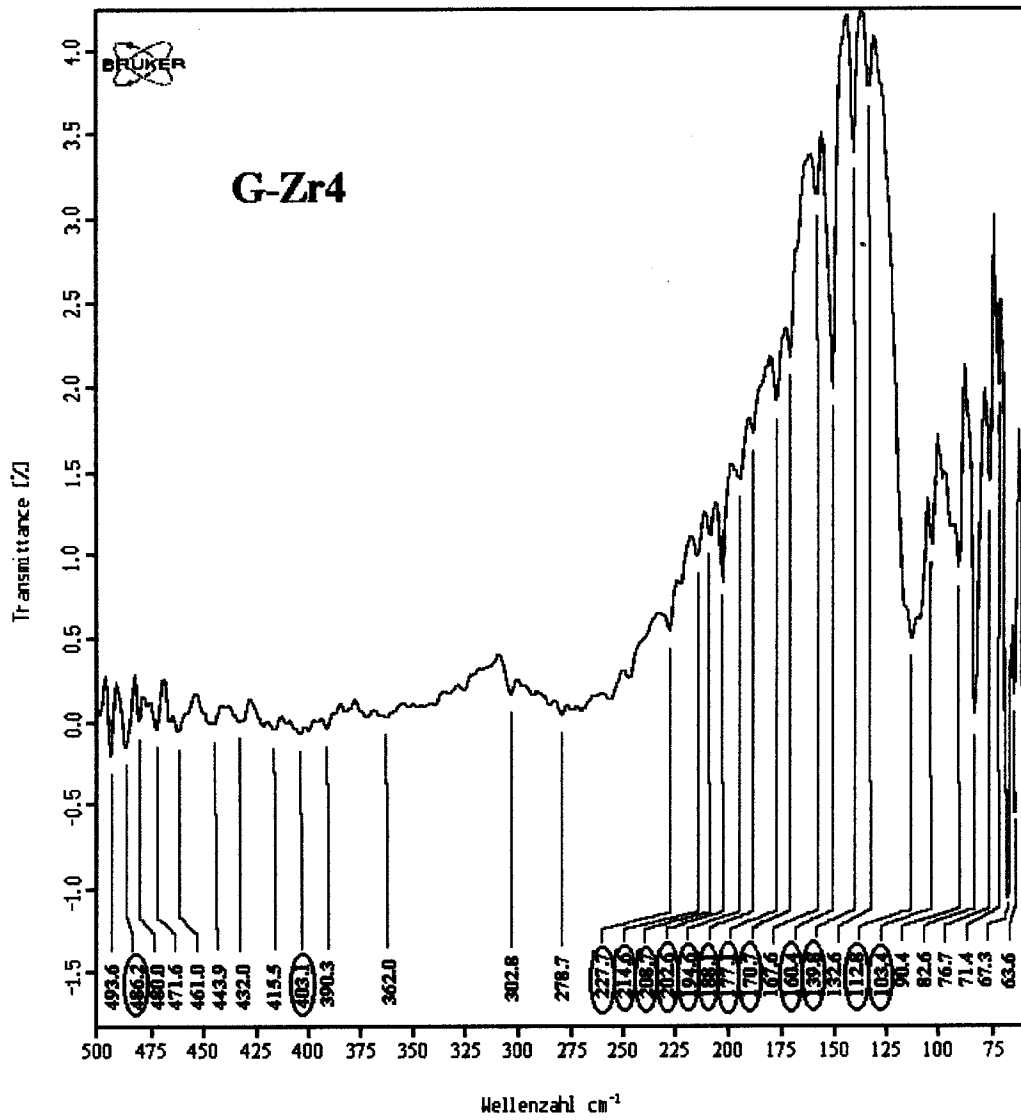
- SCHULZE, D.G. & SCHWERTMANN, U. 1984. The influence of aluminium on iron oxides: X. Properties of Al-substituted goethites. *Clay Minerals*, 19(4): 521-539.
- SCHULZE, D.G. & SCHWERTMANN, U. 1987. The influence of aluminium on iron oxides: XIII. Properties of goethites synthesized in 0,3M KOH at 25 °C. *Clay Minerals*, 22: 83-92.
- SCHWERTMANN, U. 1984. The influence of aluminium on iron oxides: IX. Dissolution of Al-goethites in 6M HCl. *Clay Minerals*, 19(1): 9-19.
- SCHWERTMANN, U. & CARLSON, L. 1994. Aluminium influence on iron oxides. XVII. Unit-cell parameters and aluminium substitution of natural goethites. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 58: 256-261.
- SCHWERTMANN, U. & MURAD, E. 1983. Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 31(4): 277-284.
- SCHWERTMANN, U. & PFAB, G. 1994. Structural vanadium in synthetic goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(20): 4349-4352.
- SCHWERTMANN, U.; CAMBIER, P.; MURAD, E. 1985. Properties of goethites of varying crystallinity. *Clay and Clay Minerals*, 33: 369-378.
- SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M.; LEWIS, D.G. 1979. The influence of aluminium on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. *Clays and Clay Minerals*, 27(2): 105-112.
- SCHWERTMANN, U.; GASSER, U.; STICHER, H. 1989. Chromium-for-iron substitution in synthetic goethites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(6): 1293-1297.
- SINGH, S.S. & KODAMA, H. 1994. Effect of the presence of aluminum ions in iron solutions on the formations of iron oxyhydroxides (FeOOH) at room temperature under acidic environment. *Clays and Clay Minerals*, 42(5): 606-613.
- SMYKATZ-KLOSS, W. 1974. *Differential Thermal Analysis - Application and Results in Mineralogy*. Germany, Springer-Verlag. 185p.

- TAYLOR, R.M. & MACKENZIE, R.M. 1980. The influence of aluminum on iron oxides. VI. The formation of Fe(II)-Al(III) hydroxy-chlorides, -sulfates, and -carbonates as new members of the pyroaurite group and their significance in soils. *Clays and Clay Minerals*, 28(3): 179-187.
- TAYLOR, R.M. & SCHWERTMANN, U. 1978. The influence of aluminium on iron oxides. Part I. The influence of Al on Fe oxide formation from the Fe(II) system. *Clays and Clay Minerals*, 26(6): 373-383.
- TAYLOR, R.M. & SCHWERTMANN, U. 1980. The influence of aluminium on iron oxides. VII. Substitution of Al for Fe in synthetic lepidocrocite. *Clays and Clay Minerals*, 28(4): 267-271.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; BARRÓN, V. 1992. Fast and slow phosphate sorption by goethite-rich natural materials. *Clays and Clay Minerals*, 40(1): 14-21.
- TROLARD, F.; BOURRIE, G.; JEANROY, E.; HERBILLOW, A.J.; MARTIN, H. 1995. Trace metals in natural iron oxides from laterites: A study using selective kinetic extraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1285-1297.
- ZHAO, J.; HUGGINS, F.E.; FENG, Z.; HUFFMAN, G.P. 1994. Ferrihydrite: surface structure and its effects on phase transformation. *Clays and Clay Minerals*, 42(6): 737-764.

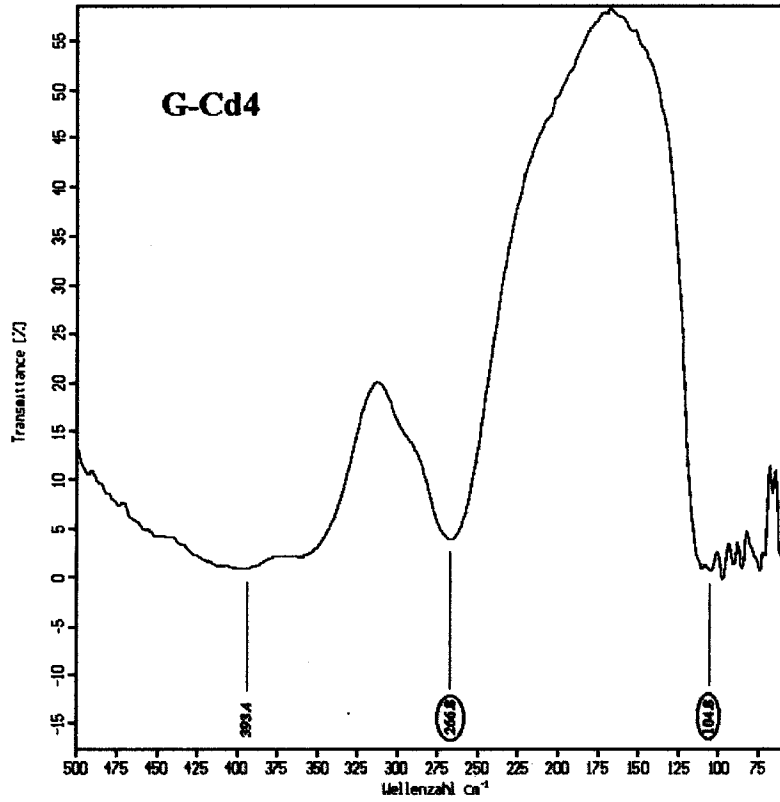
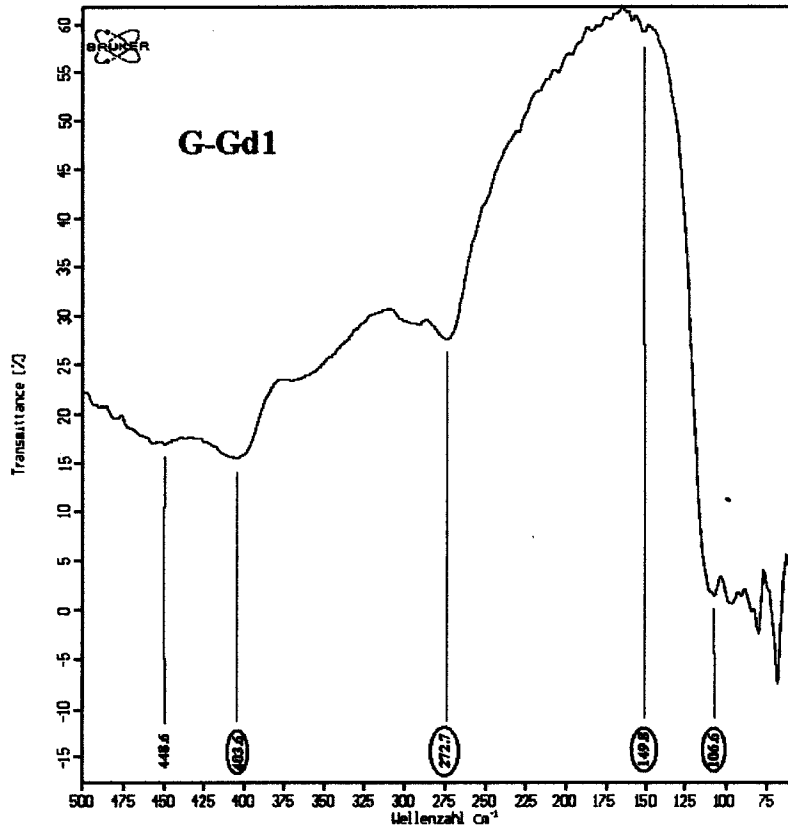


ANEXOS

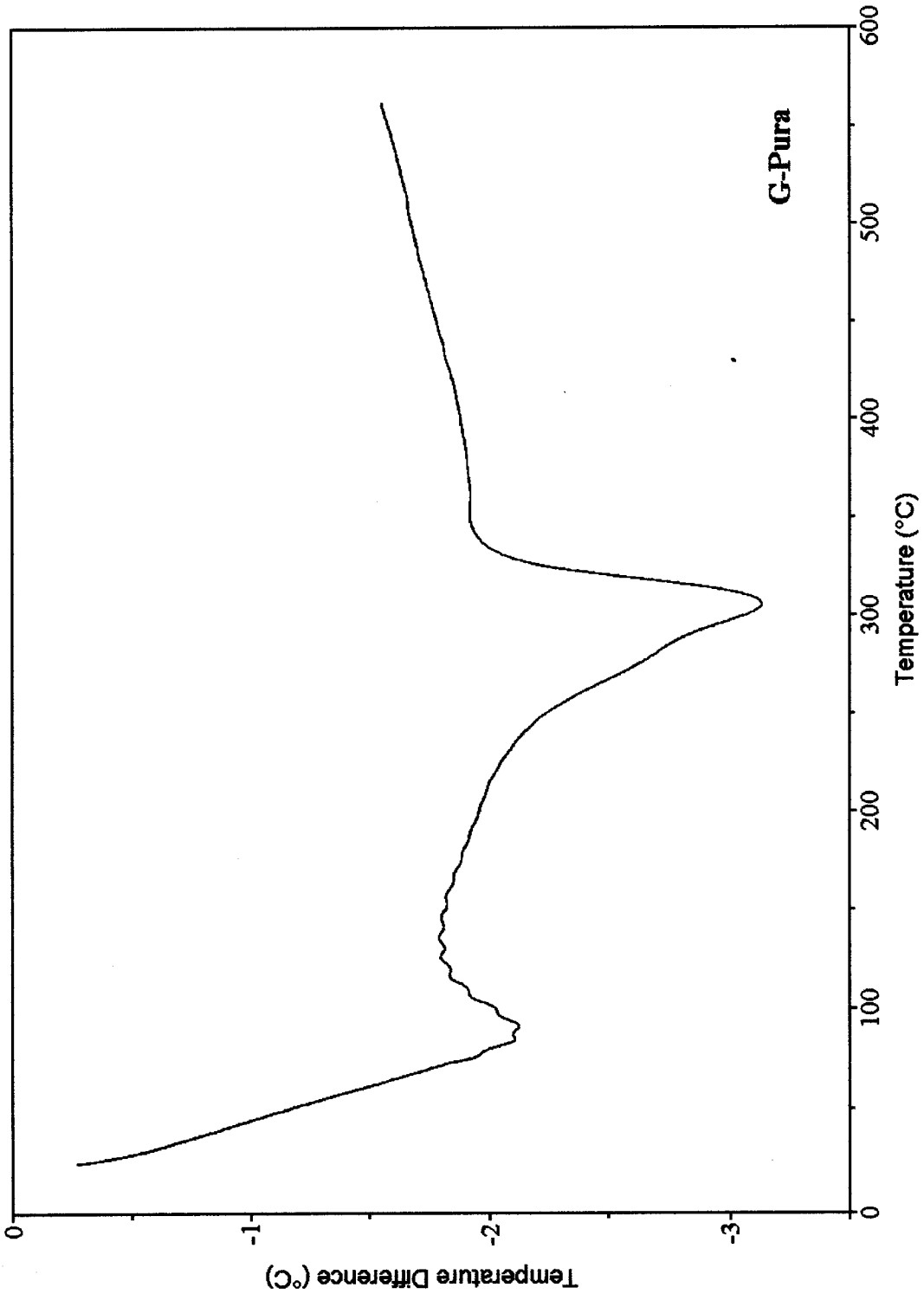
**ANEXO A:** Espectros IV, na região de 50 – 500  $\text{cm}^{-1}$ , das amostras G-Zr4, G-Gd1 e G-Cd4.



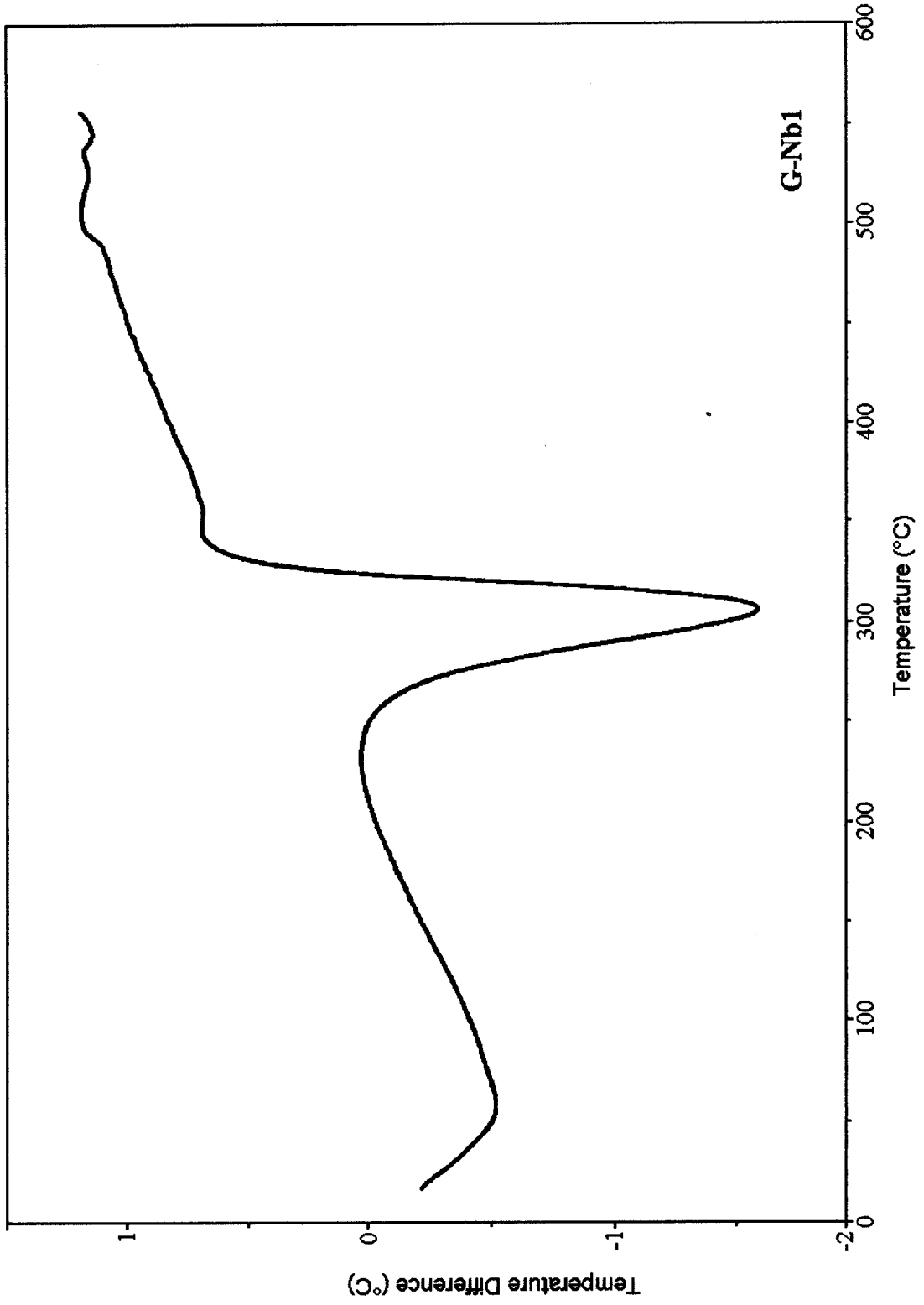
ANEXO A



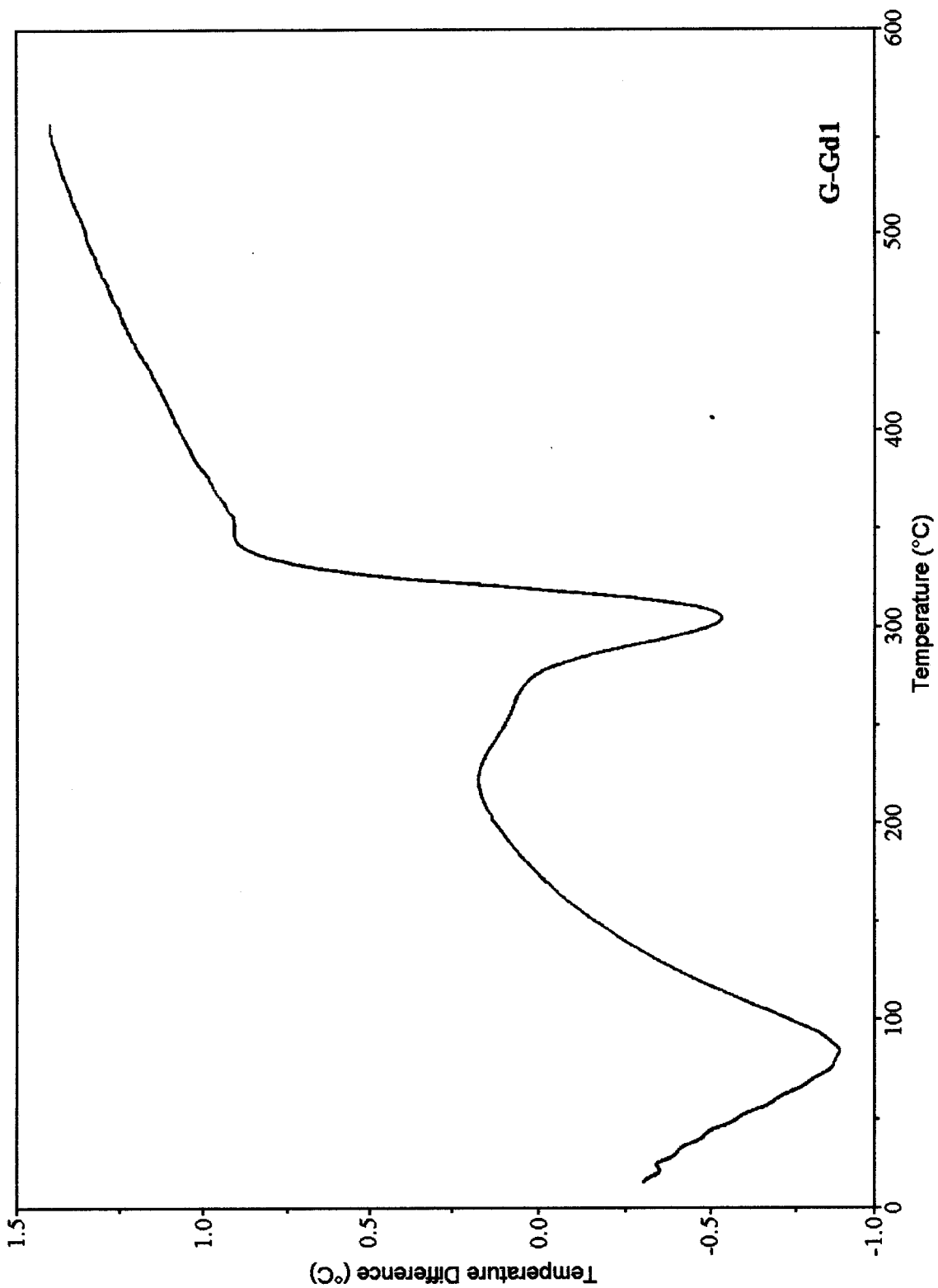
**ANEXO B:** Termogramas ATD das amostras G-Pura, G-Nb1, G-Gd1, G-Mn4, G-V4 e G-Zr4.



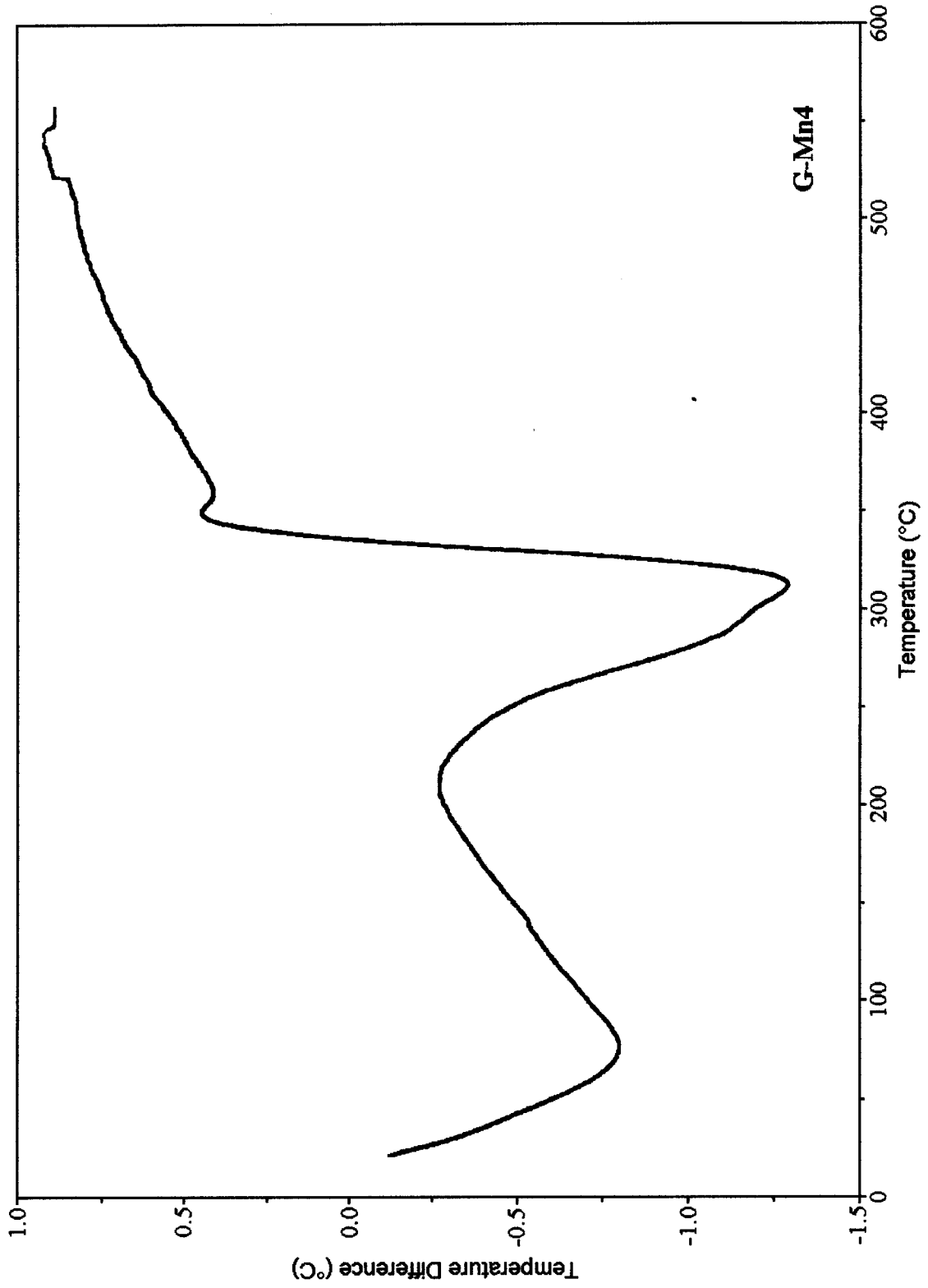
ANEXO B



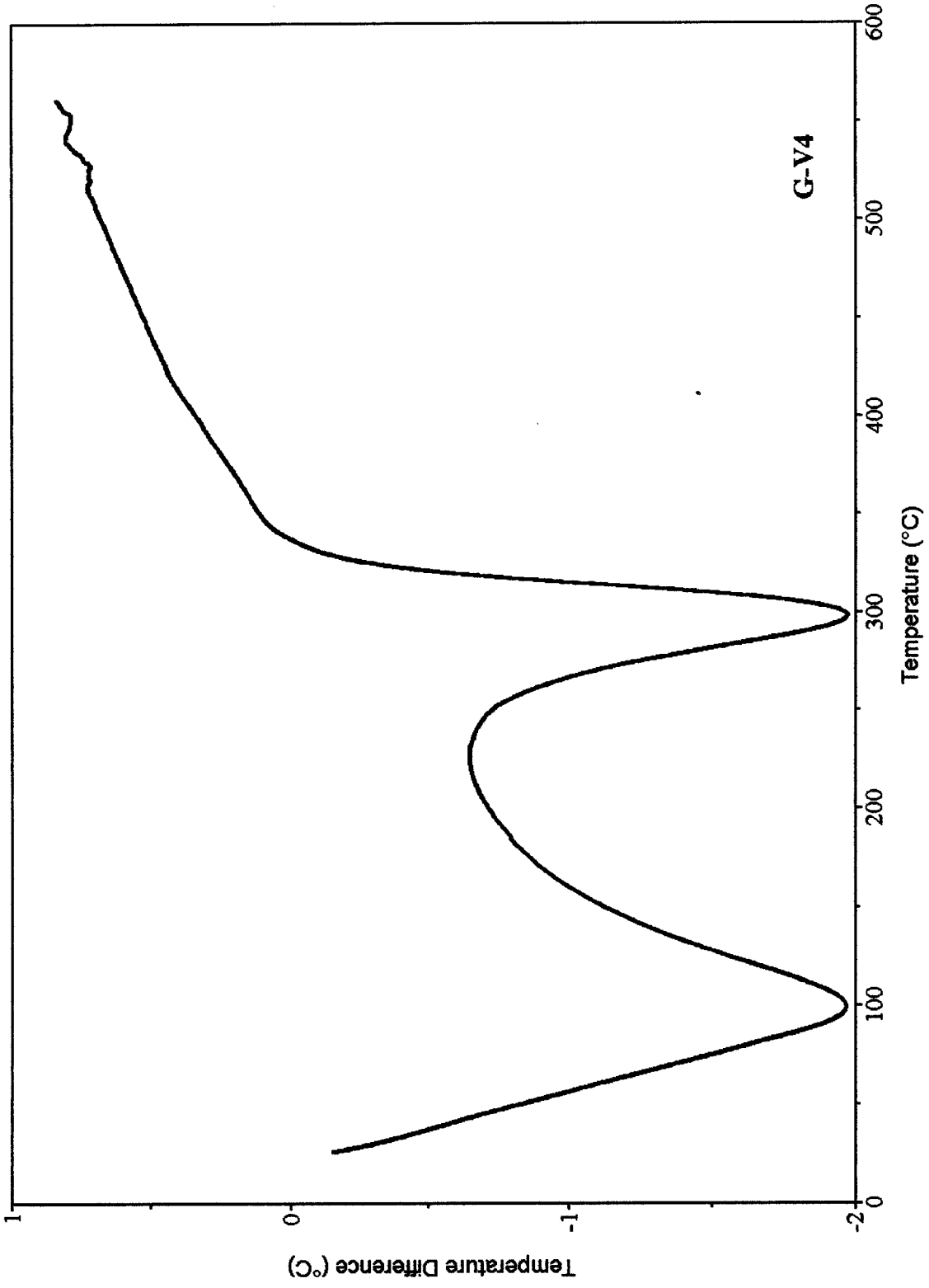
ANEXO B



ANEXO B

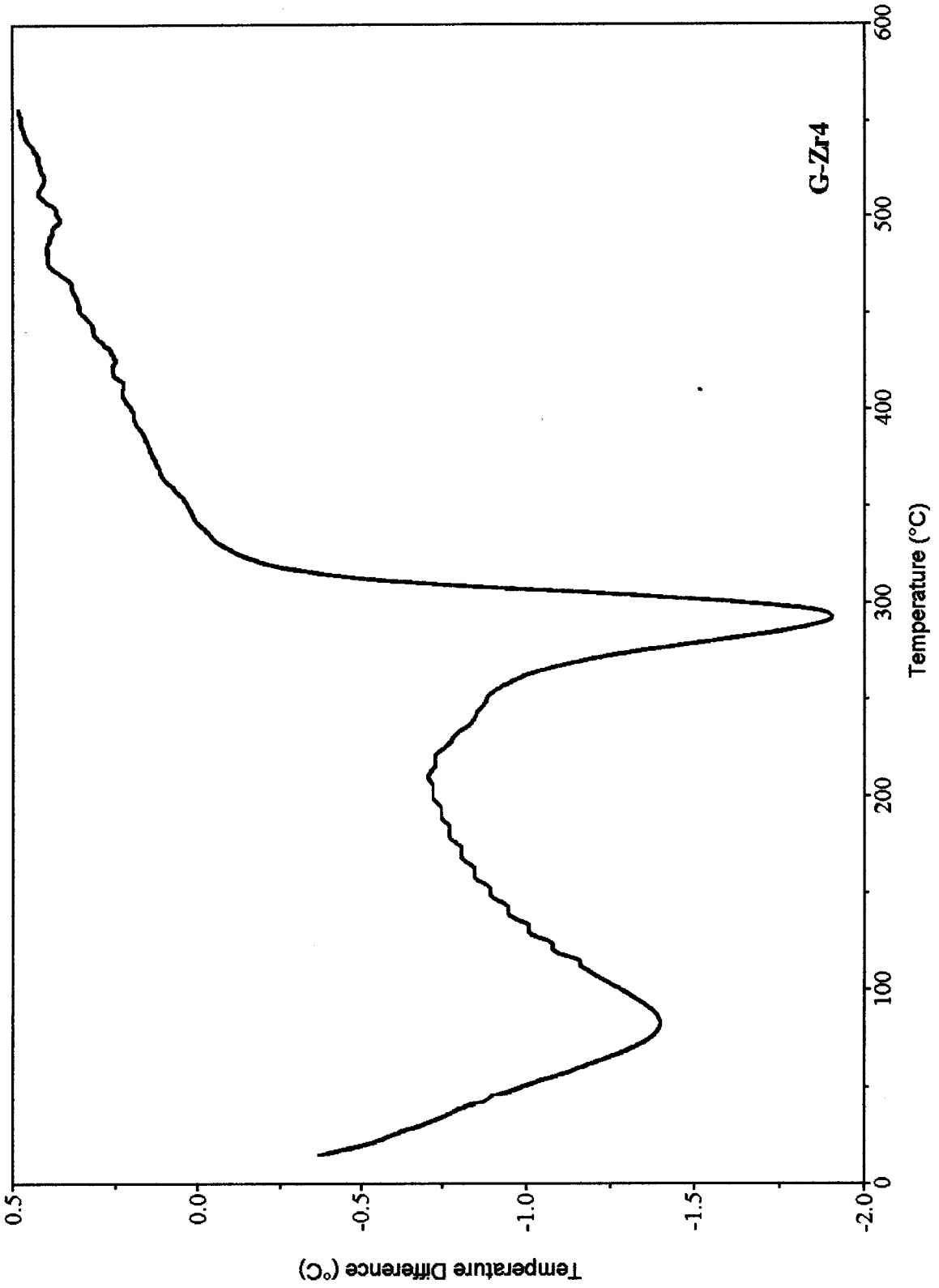


ANEXO B

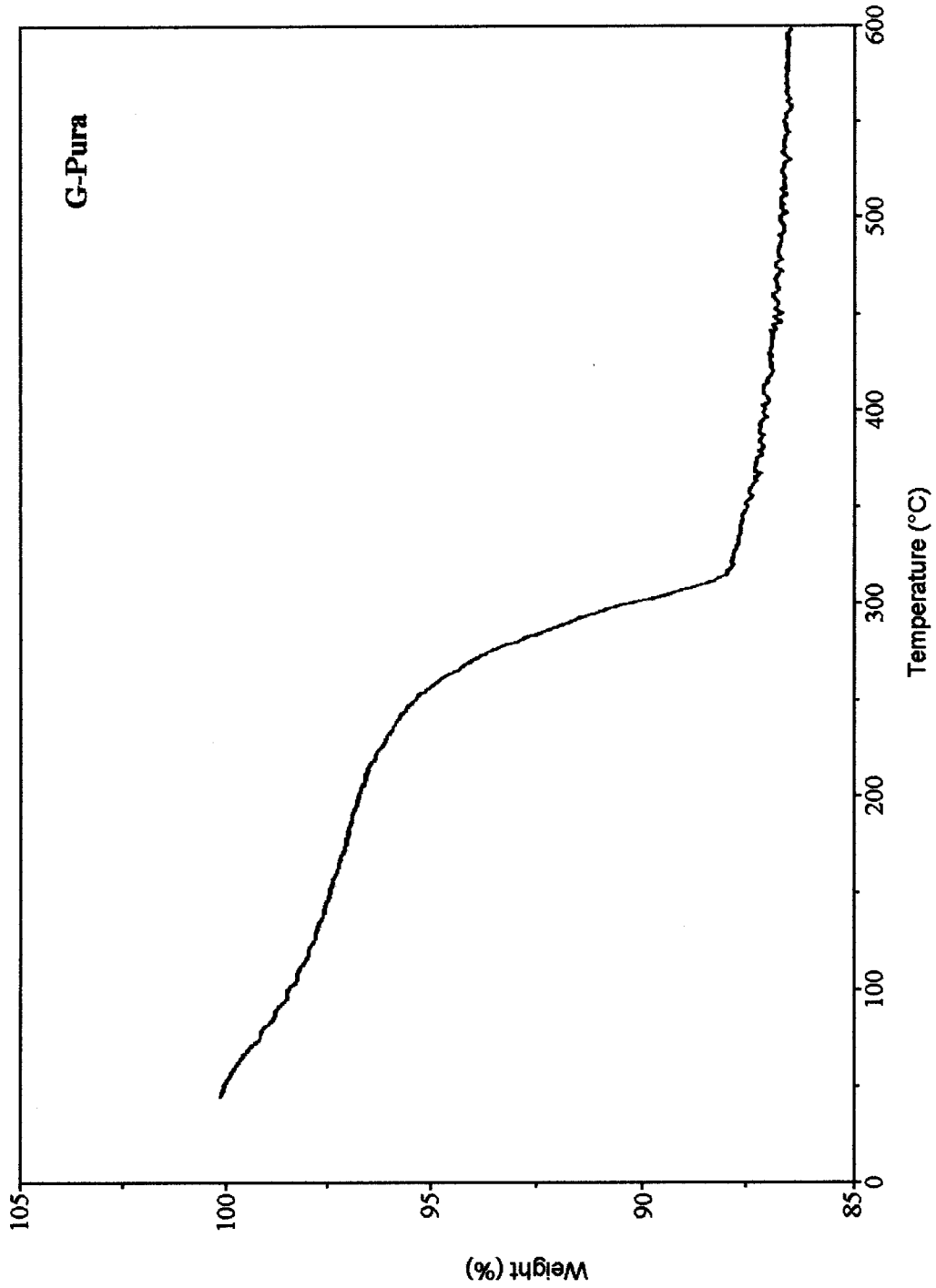




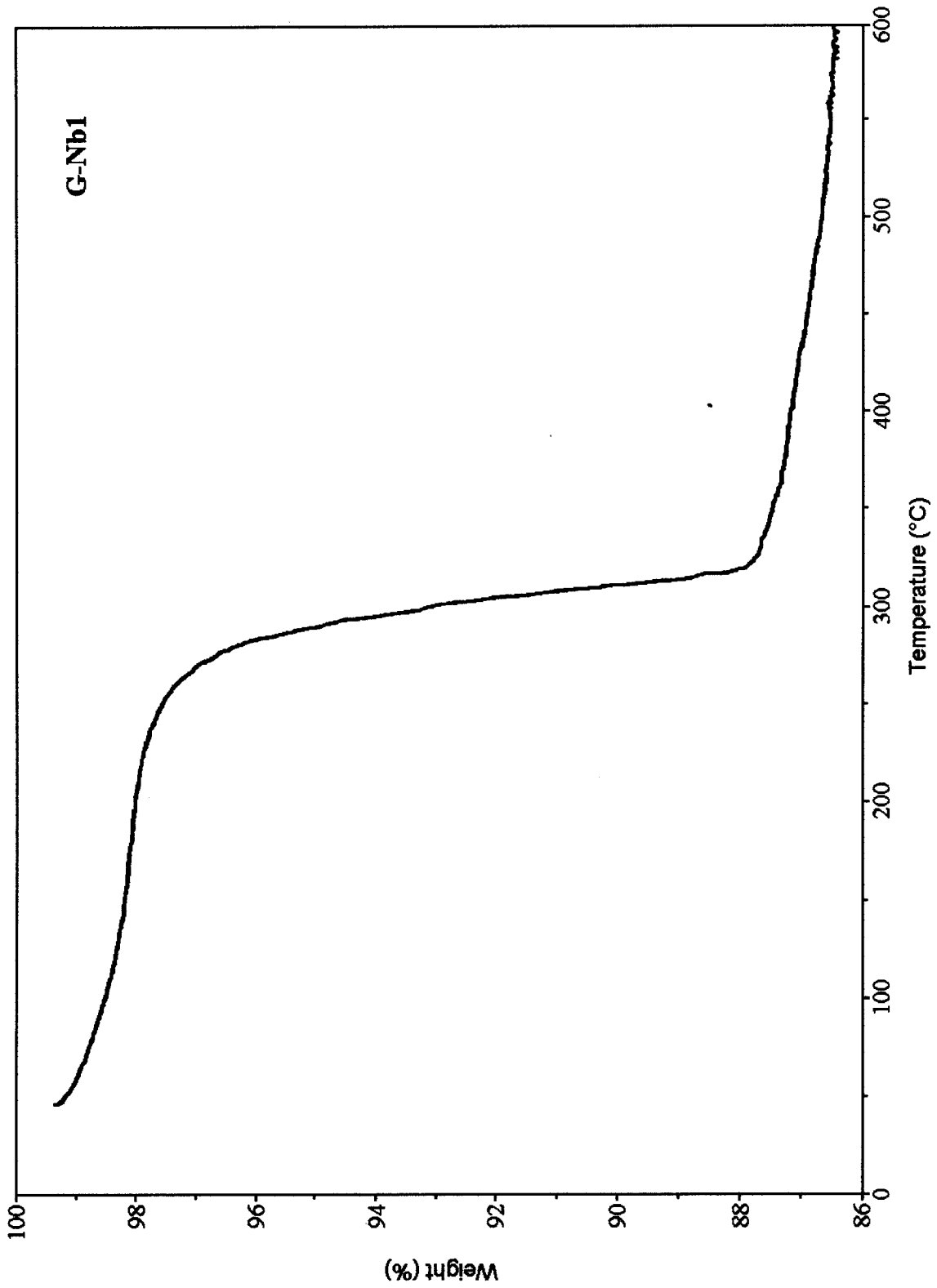
ANEXO B



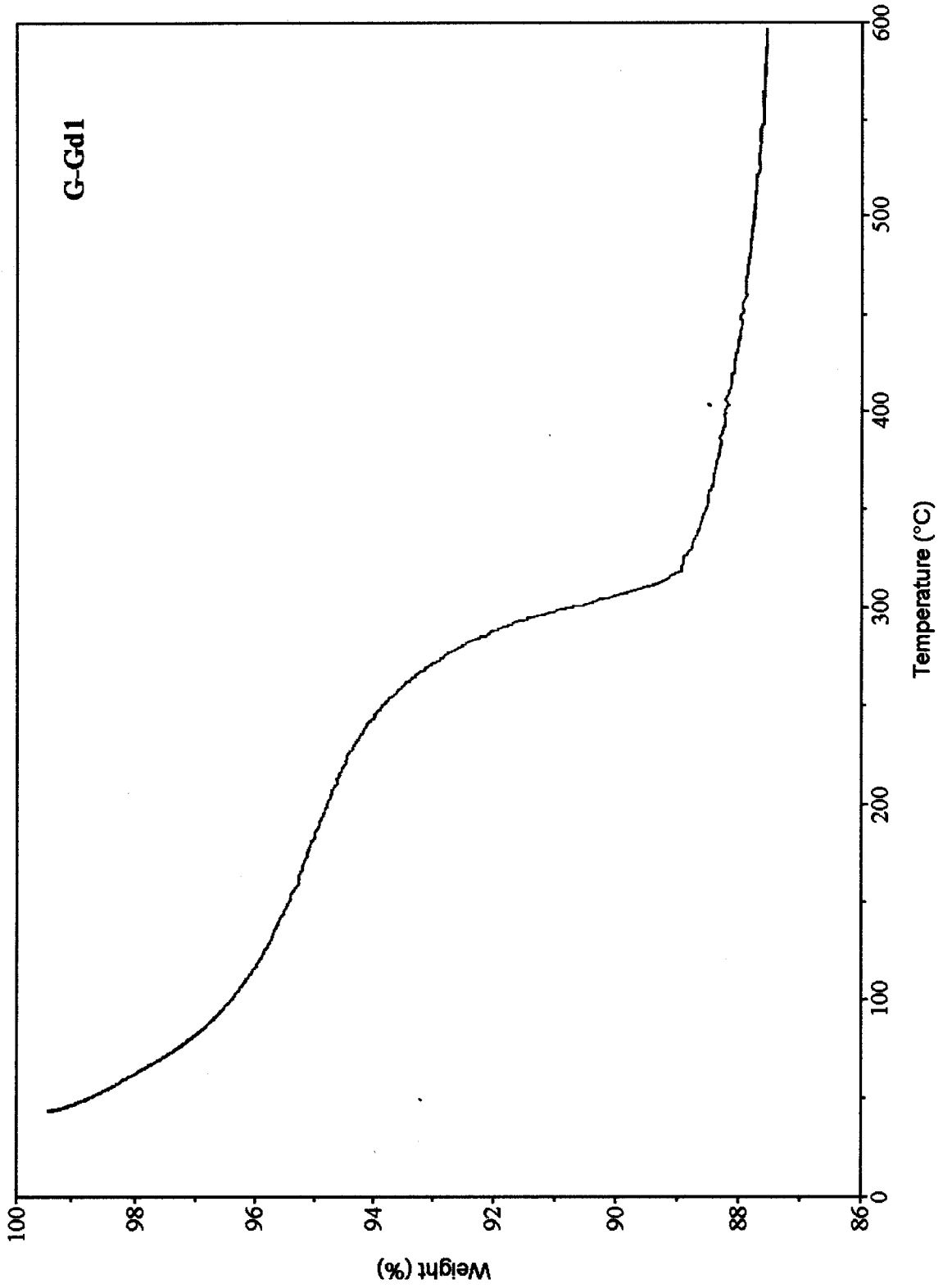
**ANEXO C: Termogramas ATG das amostras G-Pura, G-Nb1, G-Gd1, G-Cd4, G-Zr4, G-V4 e G-Mn4.**



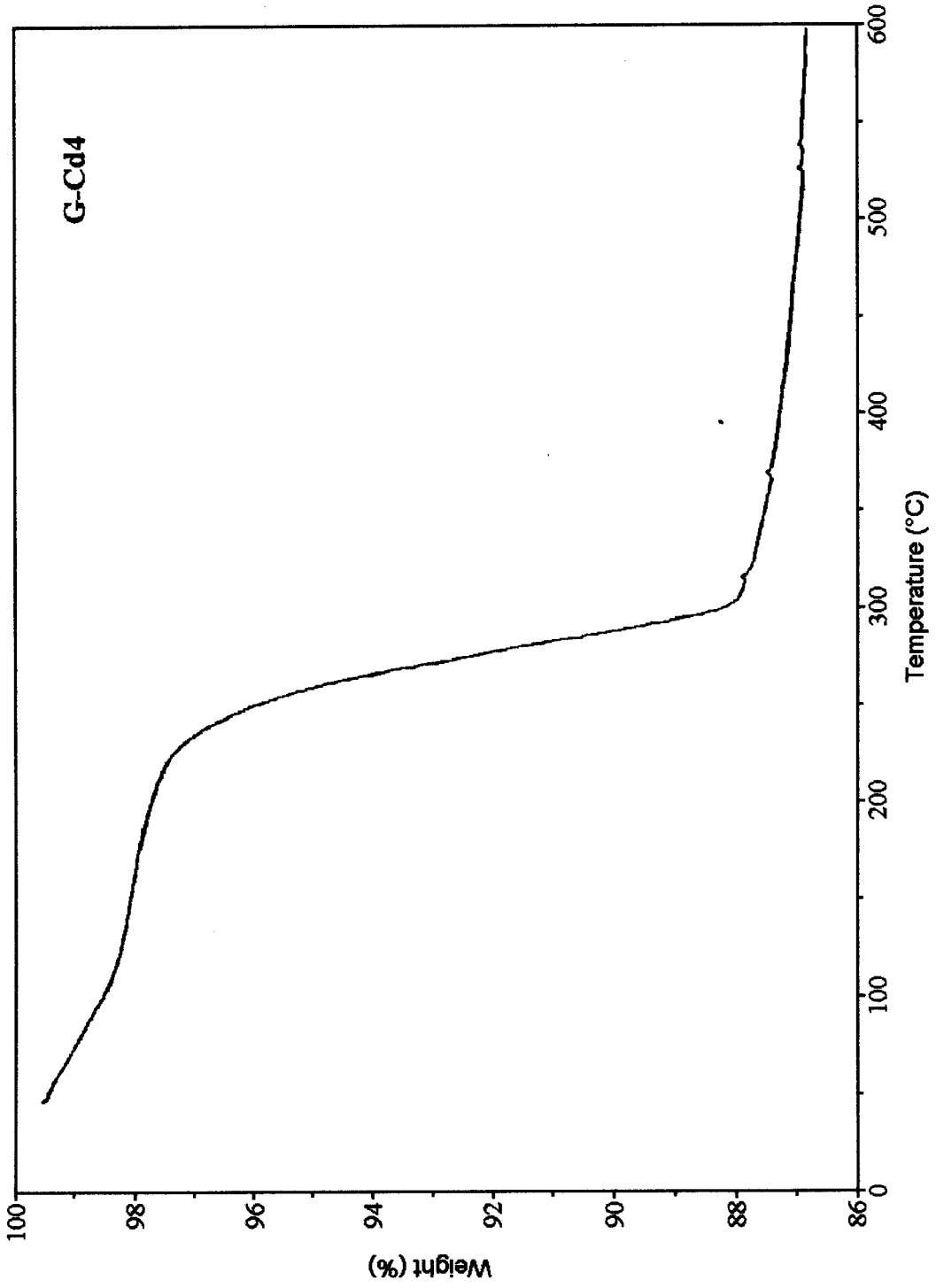
ANEXO C



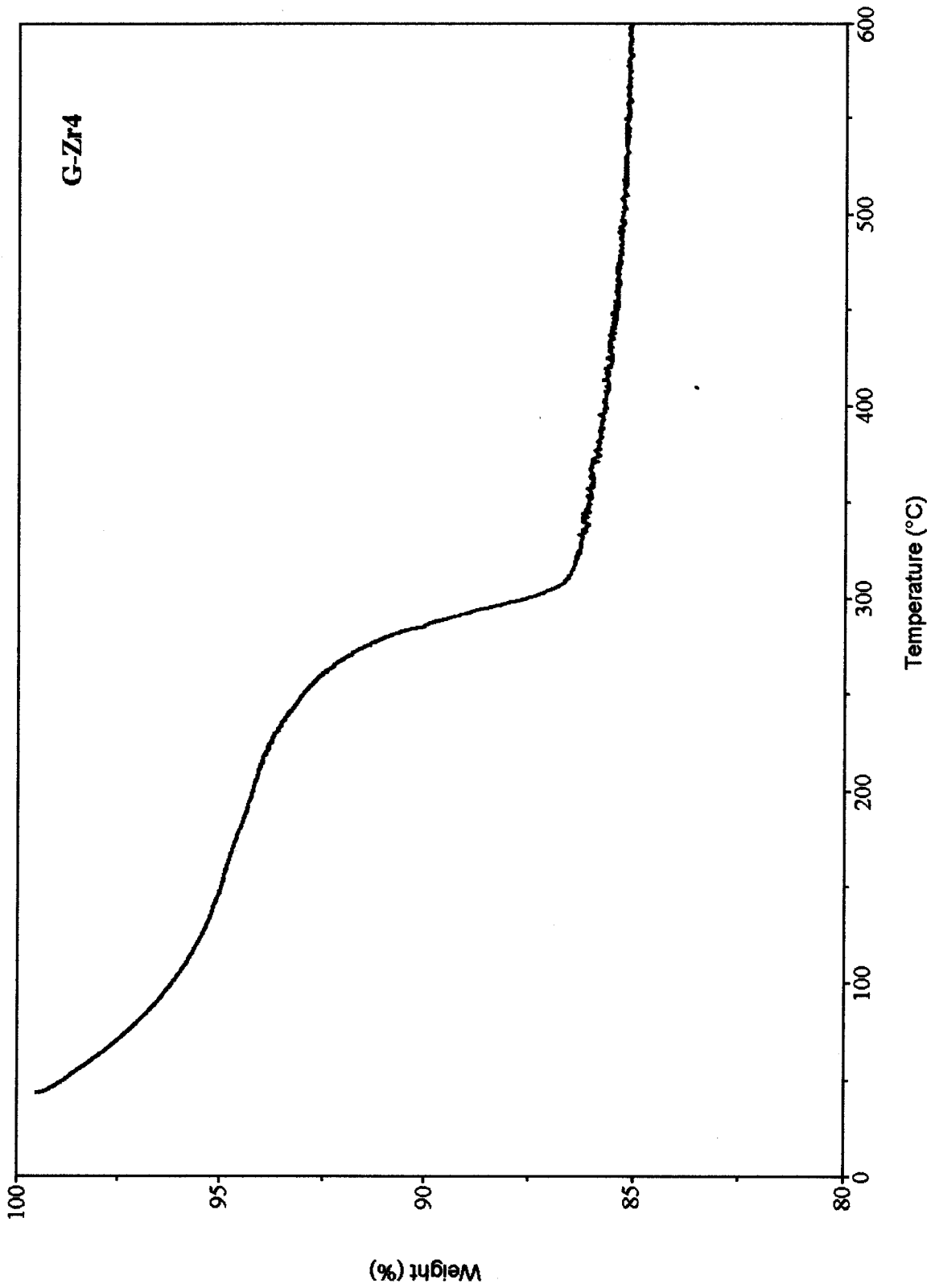
ANEXO C



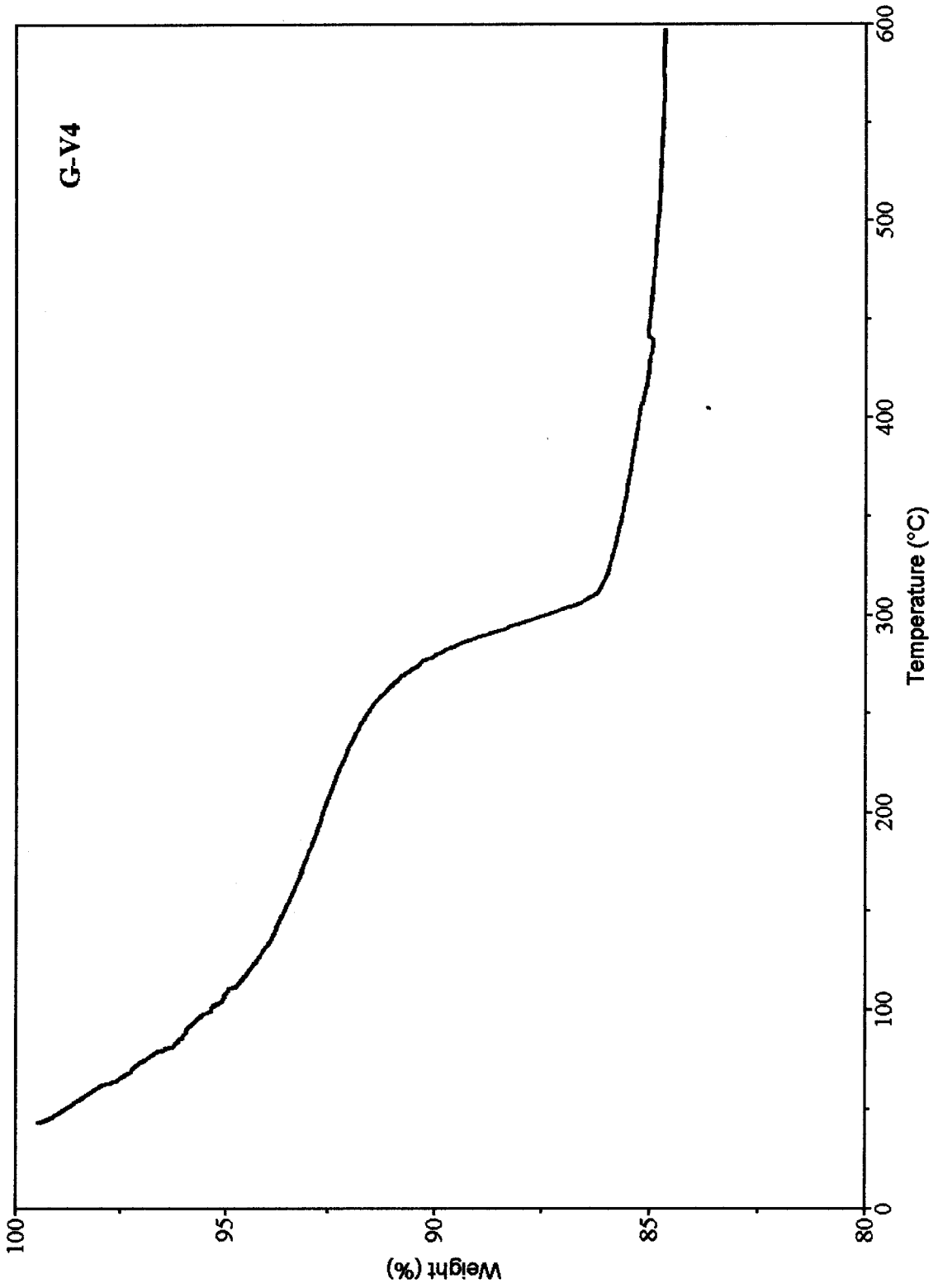
ANEXO C



ANEXO C



ANEXO C



ANEXO C

