UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ESTUDO DA FIXAÇÃO DE FOSFATO EM MINERAIS
REPRESENTATIVOS DE SOLOS COM
CARACTERÍSTICAS ÁCIDAS**

Valquíria de Campos

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

SÃO PAULO
1996

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ESTUDO DA FIXAÇÃO DE FOSFATO EM
MINERAIS REPRESENTATIVOS DE SOLOS COM
CARACTERÍSTICAS ÁCIDAS**

VALQUÍRIA DE CAMPOS

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypólito

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

Nome

Assinatura

Presidente:

Prof. Dr. Raphael Hypólito

Examinadores:

Prof. Dr. Daniel Atêncio

Prof. Dr. José Carlos Casagrande

Three handwritten signatures in blue ink are positioned over three horizontal lines. The top signature is a cursive script. The middle signature is more legible, appearing to read 'Daniel Atêncio'. The bottom signature is also cursive.

SÃO PAULO
1996

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC

30900004677

**ESTUDO DA FIXAÇÃO DE FOSFATO EM MINERAIS
REPRESENTATIVOS DE SOLOS COM
CARACTERÍSTICAS ÁCIDAS**

Valquíria de Campos

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

SÃO PAULO
1996

A meus pais
Luiz Alberto e Lourdes
e
à *pequena* Paulina

ÍNDICE GERAL

Resumo	viii
Abstract	x
01. Introdução	01
02. Objetivo	04
03. Materiais e Métodos	05
04. Caracterização das amostras	07
4.1. Caulinita	07
4.2. Gibbsita	12
4.3. Goethita	15
4.3.1. Novo método de síntese de goethita	18
4.4. Propriedades do fosfato utilizado nos experimentos	24
05. Estudos experimentais de fixação de fosfato em caulinita e goethita naturais e em gibbsita e goethita sintéticas	27
5.1. Estudos com minerais individualmente	27
5.2. Estudos com os minerais em mistura	39
06. Estudo do sistema goethita/solução fosfatada	43
07. Estudo dos sistemas caulinita/solução fosfatada e gibbsita /solução fosfatada	54
08. Espécime fosfatado contendo alumínio e potássio - taranaquita	58
8.1. Ocorrência do mineral	59
8.2. Estrutura Cristalina	60
8.3. Comportamento térmico	63
09. Estudos experimentais com o mineral taranaquita	65
9.1. Síntese	65
9.2. Solubilidade	67
10. Conclusões	69
11. Referências Bibliográficas	77

ÍNDICE DAS ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

01. Modelo de estrutura cristalina da caulinita	08
02. Diagramas de raios X característicos de caulinita	08
03. a-Micrografia eletrônica de transmissão mostrando plaquetas hexagonais e rômbricas, típicas de caulinita.	09
b-Micrografia eletrônica de transmissão exibindo placas exclusivamente hexagonais de caulinita	10
c-Micrografia eletrônica de transmissão mostrando placa exclusivamente rômbrica de caulinita	10
04. Modelo de estrutura cristalina da gibbsita	12
05. Difratoograma de raios X com picos característicos de gibbsita	13
06. Micrografia eletrônica de varredura do material análogo a gibbsita, com imagem tridimensional da amostra.	13
07. Modelo de estrutura cristalina da goethita	15
08. Difratoograma de raios X de amostra natural, contendo essencialmente picos correspondentes a goethita e hematita.	16
09. Micrografia eletrônica de transmissão da goethita natural.	16
10. Difratoograma de raios X de material sintético análogo a goethita, obtenção segundo método proposto por Schwertmann & Cornell (1991)	19
11. Micrografia eletrônica de transmissão de material sintético análogo à goethita, obtido segundo método proposto por Schwertmann & Cornell (1991), mostrando partículas aciculares e polidispersas	19
12. Difratoograma de raios X de material obtido sinteticamente, com picos característicos de goethita.	21
13. Micrografia eletrônica de transmissão de material sintético análogo a goethita	21

14. Difractograma de raios X de amostra sintética contendo picos da goethita e amoniojarosita.	23
15. Micrografia eletrônica de transmissão de amostra sintética contendo materiais análogos a goethita e amoniojarosita.	23
16. Configuração espacial do ânion fosfato	24
17. Diagrama de pH em função do logaritmo da concentração das diferentes espécies de fosfato.	25
18. Diagramas de raios X de material análogo à arquerita	26
19. Projeção do teor de fosfato fixado em (mg) em função do tempo (min) pela caulinita	28
20. Projeção do teor de fosfato fixado em (mg) em função do tempo (min) pela gibbsita	28
21. Projeção do teor de fosfato fixado em (mg) em função do tempo (min) pela goethita natural.	29
22. Projeção do teor de fosfato fixado em (mg) em função do tempo (min) pela goethita sintética.	29
23. Projeção dos teores de fosfato assimilados em (mg) em função do tempo (min)	30
24. Projeção dos teores de fosfato assimilados em função do pH e do tempo de digestão	31
25. Difractograma de raios X com picos característicos de caulinita, arquerita e taranaquita-experiência com caulinita/ H_2PO_4^-	32
26. Micrografia eletrônica de transmissão, contendo mistura de plaquetas quebradas hexagonais, rômica e pseudo-hexagonais, características de caulinita e taranaquita-experiência com caulinita/ H_2PO_4^-	33
27. Difractograma de raios X com picos característicos de gibbsita, arquerita e taranaquita, do material sólido dos experimentos gibbsita/ H_2PO_4^-	34
28. Fotografia mostrando interação goethita natural com solução fosfatada (2,42M), onde se constata sistema bifásico	35

29. Fotografia mostrando interação goethita sintética com solução fosfatada (2,42M), onde se constata sistema bifásico	35
30. Micrografia eletrônica de transmissão de goethita natural parcialmente destruída, após o contato por trinta dias com solução fosfatada (2,42 M)	36
31. Diagramas de raios X indicando uma nova fase bem cristalina (arquerita), que predomina sobre a goethita natural de partida	37
32. Difratoograma de raios X com picos característicos do mineral arquerita e de menor intensidade de goethita sintética	37
33. Micrografia eletrônica de transmissão de goethita sintética após o contato por trinta dias com solução fosfatada (2,42M)	38
34. Projeção dos teores de fosfato assimilados em função do pH e do tempo de digestão	39
35. Projeção dos teores de fosfato assimilados(mg) em função do tempo (min)	40
36. Difratoograma de raios X com picos característicos dos minerais de partida e taranaquita, após digestão com solução contendo 1,21 M e KH_2PO_4	41
37. Difratoograma de raios X com picos característicos dos minerais de partida e taranaquita, após envelhecimento com solução contendo 2,42 M de KH_2PO_4	42
38. Projeções das diferentes concentrações de fosfato assimilados em valores absolutos (a) e relativos (b)	44
39. Sequência de difratogramas de raios X de goethita natural (a) e, após contato com soluções fosfatadas em diversas concentrações e tempos de contato variados	47
40. Diagramas de raios X e micrografias eletrônicas de transmissão da goethita sintética, após contato com soluções KH_2PO_4	51
41. Difratoograma de raios X do material sintético análogo a taranaquita	66
42. Micrografia eletrônica de transmissão do produto sintético análogo a taranaquita	66
43. Faixa extrema de pH encontrada na maioria dos solos	67

44. Projeções dos teores de fosfato assimilados (%) pelas caulinita e gibbsita em função do inverso da raiz quadrada do tempo	71
45. Projeções dos teores de fosfato assimilados (%) pelas goethitas natural e sintética em função do inverso da raiz quadrada do tempo	72
46. Projeções dos teores de fosfato assimilados pelas caulinita e gibbsita sintética em função do pH e da recíproca do tempo	73
47. Projeções dos teores de fosfato assimilados pela goethitas natural e sintética em função do pH e da recíproca do tempo	73
48. Projeções dos teores de fosfato assimilados (%) pelos minerais associados em função do inverso da raiz quadrada do tempo e do pH do tempo de digestão	76

TABELAS

I.	Métodos analíticos empregados na determinação dos constituintes químicos da caulinita e goethita naturais e gibbsita e goethita sintéticas	05
II.	Resultados das análises químicas dos principais constituintes do caulim utilizado neste trabalho	11
III.	Composição química do α-Al(OH)₃ da Baker Chemical Co	14
IV.	Composição química da goethita natural	17
V.	Composição química da goethita sintética	22
VI.	Dados experimentais do pH de fixação de fosfato dos materiais em estudo	31
VII.	Composição química da taranaquita	60
VIII.	Diferentes padrões de difração de raios X, parâmetros de cela e fórmulas da taranaquita	62

AGRADECIMENTOS

Ao final desta etapa, abrigam-se inúmeros agradecimentos, entre aqueles que, de certa forma contribuíram para sua realização. Faz-se por destacar, entretanto, por sua preciosa orientação, o amigo e educador *Dr. Raphael Hypolito*.

Ao Prof. Dr. José Vicente Valarelli, por sua gentileza na obtenção de amostras naturais e dos difratogramas de raios X.

Ao Prof. Dr. Rudolf Giovanoli, da Universidade de Berna, por sua gentil participação no envio de micrografias eletrônicas de transmissão e varredura.

Ao engenheiro metalurgista Isaac Jamil Sayeg, tenho a agradecer pelos ensinamentos gráficos que muito enriqueceram este trabalho.

Às químicas Magali de Campos Valente e Sandra Andrade, pelo auxílio na execução de trabalhos experimentais.

Ao físico Nildemar Aparecido Messias Ferreira do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN, por ter concedido algumas das micrografias expostas nesta Dissertação.

À Walter Jorge Valente e Nestor de Campos pelas imagens fotográficas, que serviram como pequenos testemunhos da parte experimental.

À Gerhard Ett e Wagner Roberto Valente pelos valiosos préstimos no manuseio de microcomputador.

Aos colegas do Instituto, Mirian, Marinês, Ricardo, Sandra Iwata, Nilson, Ivone, Isabel, Tadeu, Annabel, Jaime, José Paulo, Silvânia, Lúcia, Sônia, Cleide, Suely, Madalena, professores Antônio Thomaz e Daniel, e muitos outros, pela companhia no desenrolar deste estudo.

Ao Sr. Dalton e Henrique pela simpatia e amizade conquistadas.

Tenho ainda a deixar alguns nomes muito importantes: Luisa, Ivete, Catarine (Xuxu) e Felipe (Chumbinho).

Resumo

Neste trabalho estudou-se o comportamento de minerais representativos de solos ácidos, quando em contato com soluções fosfatadas. Estes minerais foram observados, em uma primeira etapa, individualmente e, a seguir, em misturas.

Efetuaram-se experiências com caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e goethita ($\alpha\text{-FeO.OH}$) naturais e, também, goethita e gibbsita sintéticas. Utilizou-se caulinita procedente do Rio Capim-AM e goethita proveniente de Congonhas-MG. Como materiais análogos à gibbsita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$) e à goethita, utilizaram-se respectivamente, produto p.a. da J. T. Baker Chemical Co e material sintetizado nos laboratórios do Instituto. Dado o baixo rendimento da goethita sintética, obtida através de métodos propostos na literatura, desenvolveu-se com sucesso, novo método de preparação a partir de solução sulfúrica de ferro (II) em atmosfera de oxigênio à temperatura constante de 70°C e adição de amoníaco até pH 3,0.

As experiências de síntese permitiram também constatar que a presença de íons sulfato e amônio podem inibir a formação da goethita e mesmo, transformá-la para fases mais estáveis como amoniojarosita.

Para os experimentos utilizou-se H_2PO_4^- na forma de sal potássico solúvel. A concentração de fosfato, bem como, o tempo de contato solução/mineral foram parâmetros que definiram os trabalhos experimentais.

Análises mineralógicas, por meio de difratometria de raios X e microscopia eletrônica, mostraram transformações significativas ocorridas com os minerais de partida. Para experimentos com caulinita e material análogo à gibbsita, em que se utilizaram teores médios (1,21 M) e altos (2,42 M) de fosfato, ocorreram reações de dissolução parcial e precipitação com formação de nova fase cristalina: taranaquita com fórmula ideal $\text{H}_6\text{K}_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8.18\text{H}_2\text{O}$.

Dada a importância, neste trabalho, do mineral neoformado taranaquita, desenvolveu-se também, com sucesso, novo método de síntese. Partiu-se de solução 0,51

M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, KH_2PO_4 0,51M (pH inicial 3,50) e adição lenta de NaOH 1% até pH 1,80.

Constatou-se também que, goethita natural, em contato com médias e altas concentrações de fosfato, no decorrer de quinze dias, sofreu total dissolução, levando a complexação do ferro como $\text{Fe}[\text{HPO}_4]^+$, que é mais estável que o óxido hidratado de ferro. Para goethita sintética, entretanto, verificou-se através de micrografia eletrônica de transmissão a presença de uma película fosfatada pouco solúvel revestindo a superfície do sólido impedindo assim, o prosseguimento das reações.

Os minerais em estudo, quando associados, apresentaram quadro evolutivo similar a ocasião em que foram tratados individualmente, exceto pela goethita natural que sofreu dissolução parcial.

Abstract

In the present work the behavior of acid soil representative minerals was investigated when these materials were in contact with phosphate solutions. Primarily the minerals were observed individually and in mixtures afterwards.

Experiments were performed with natural kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) and goethite ($\alpha\text{-FeO.OH}$) as well in synthetic goethite and gibbsite. Kaolinite originated from Rio Capim-AM and goethite from Congonhas-MG were used. As gibbsite ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$) and goethite similar materials, a grade p.a. commercial material available from the J. T. Baker Chemical Co and a material synthesized in the laboratory were employed, respectively. Since the yielding of synthetic goethite obtained by the methods described in the literature is low, a new method for goethite preparation was successfully developed. This method uses as a starting compound an iron (II) sulfuric solution kept under an oxygen atmosphere, at 70 °C, followed by the addition of ammoniac to achieve a pH of 3,0.

The synthesis experiments allowed to confirm that the presence of sulfate and ammonium ions can inhibit the formation of goethite, and even to transform it to a most stable phase such as amoniojarosite.

For the present experiments H_2PO_4^- was used in the form of soluble potassium salt. The concentration of phosphate and the contact time between the solution and the mineral were parameters that established the experimental work.

Mineralogical analyses based upon X-ray diffraction and transmission electron microscopy showed that significant transformation occurred with the original minerals. For the experiments involving kaolinite and gibbsite similar materials, when medium (1,21 M) and high (2,42 M) phosphate concentration were used, partial dissolution reactions and precipitation with a new crystalline phase formation occurred. This phase corresponds to a mineral which has an ideal taranakite $\text{H}_6\text{K}_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ analytical formula.

Since the importance in this work the mineral taranakite, a new method preparation was successfully developed too. This method uses a starting compound a 0,51 M from $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, KH_2PO_4 0,51M (a initial pH of 3,5) and addition of NaOH 1% to achieve a pH of 1,8.

Natural goethite when in contact with medium and high phosphate concentration during fifteen days, was totally dissolute causing iron complexation, i.e. $\text{Fe}[\text{HPO}_4]^+$. This compound is more stable than the hydrous iron oxide. However, for the synthetic goethite a low soluble phosphate layer on the solid surfaces was observed by transmission electron microscopy. This layer blocks the reactions progression.

Similar evolution features were noted for these minerals when in the associated state, except for the natural goethite which suffered partial dissolution.

1. Introdução

Os processos de fixação de fosfato pelos solos assumem importância significativa para regiões muito intemperizadas, como as tropicais. Solos lateríticos, característicos destas regiões, costumam ser pouco férteis, uma vez que as condições oxidantes do meio impedem acumulação de matéria orgânica, indispensável à composição de solos agrícolas. Os solos sob vegetação de cerrado possuem em média apenas cinco ppm de fósforo disponível, o que num hectare, na profundidade de zero a vinte centímetros, corresponde a dez quilogramas do nutriente (Albuquerque, 1986). Neste caso, a disponibilidade de fósforo ao vegetal é reduzida e a recuperação desses solos, de baixa produtividade natural, torna-se dependente da aplicação de fertilizantes.

O termo fixação foi inicialmente utilizado para referir-se ao fenômeno em que fosfatos solúveis são removidos de soluções pelos solos. Atualmente, utiliza-se o termo **sorção** que engloba os fenômenos de *adsorção*, *absorção*, *quimiosorção* e *troca iônica* (Fetter, 1993). A adsorção ocorre quando o fosfato é fixado nas superfícies dos minerais através de atração eletrostática. No fenômeno de absorção, o fosfato se difunde através de poros e microporos do meio. A quimiosorção corresponde a incorporação do fosfato ao solo, sedimento ou superfície de rochas através de reações químicas, enquanto que na troca iônica ocorre atração do fosfato por cargas opostas dos componentes sólidos com substituições em função das cargas, grau de hidratação e raio iônico.

Em geral o termo sorção é também citado por pesquisadores que apresentam dúvidas quanto ao mecanismo que envolve processos de fixação. Por outro lado, é importante que se saliente que através dos fenômenos de sorção pode-se chegar a fases estáveis com neoformações mineralógicas.

O fósforo, como macronutriente primário, desempenha funções vitais ao vegetal e sua carência traduz em sintomas de anormalidades, como folhas com coloração verde-azuladas, crescimento reduzido, atraso na maturação etc.

Sob o ponto de vista econômico, o consumo deste nutriente torna-se muito rentável e de grande interesse na fabricação e comercialização de adubos fosfatados. Os teores de fosfato, de modo geral, aplicados a cada cultivo, são extremamente superiores aos assimilados pela cultura, independente do tipo de aplicação, a lanço, localizada ou foliar. Para Rieder (1986), solos brasileiros são imensos depósitos de fósforo sem valor econômico, enquanto que para Catani (1947), o fenômeno de fixação evita perdas por lixiviação e, desta forma, o fósforo fixado não estaria totalmente indisponível para o vegetal, uma vez que, durante anos o fósforo continua sendo assimilado pelo vegetal. Tal afirmação, torna-se discutível, visto que, esta fixação muitas vezes é devida à neoformação mineralógica.

Estando a produtividade agrícola associada à adição de fertilizantes, buscase a recuperação do fósforo que não se encontra disponível ao vegetal. Torna-se, desta forma, cada vez mais necessário que se desenvolvam pesquisas relativas aos fenômenos de sua fixação e disponibilidade, assim como de estudos experimentais em busca de produtos mais eficientes, com maior rendimento como, por exemplo, o termofosfato potássico (magnesiano) fundido (TKF) desenvolvido por Guardani & Valarelli (1981 *apud* Valarelli et al. 1993). Inúmeros experimentos têm sido realizados, tanto em casas de vegetação como em condições de campo, onde o TKF mostrou-se fonte mais eficiente de fósforo do que fosfato super triplo (FST) principalmente em culturas de sorgo, soja e eucalipto em amostras de solos sob vegetação de cerrado (Valarelli et al. 1993). A aplicação do TKF certamente está ligada ao fato de solos de cerrado fixarem com muita facilidade os ânions fosfato e de maneira diferente o cátion potássio, favorecendo produtos com liberação mais lenta de nutrientes (Gonçalves, 1987).

Solos deficientes em fósforo, distinguem-se pela presença de minerais na fração argila, sobretudo, argilominerais do tipo 1:1, óxidos hidratados de ferro e de alumínio, como, caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), goethita ($\alpha\text{-FeO.OH}$) e gibbsita ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$), respectivamente. McGeorge & Breazeale (1932 *apud* Hibbard 1934), Demolon (1933), Ford (1933), Dean (1934), Heck (1934), entre outros, verificaram experimentalmente que os óxidos hidratados de ferro e de alumínio são os principais responsáveis pela fixação de fósforo em solos ácidos, caracterizando assim, solos com maior ou menor capacidade de sorção.

Neste trabalho, os espécimes correspondem àqueles associados a climas úmidos, com características ácidas, com boa drenagem e que podem ocorrer principalmente como partículas coloidais que em solução aquosa apresentam acentuadas propriedades de sorção. Evidentemente, dependendo das condições locais, algumas interações ocorrem com maior intensidade, enquanto que outras se conduzem lentamente. Entretanto, muito pouco se conhece sobre mecanismos de formação e estabilidade dos compostos fosfatados de ferro e alumínio neoformados, que podem facilitar ou não a fixação de fósforo disponível para plantas.

Os minerais caulinita, gibbsita e goethita, característicos de solos ácidos, são, neste trabalho estudados, em uma primeira etapa, associados a fosfatos individualmente e, a seguir, em misturas. Verificou-se o efeito do tempo de contato da solução fosfatada com esses minerais, bem como, os mecanismos atuantes diante de concentrações diferentes.

A possível fixação de fosfato por esses minerais foi acompanhada através de análises químicas e mineralógicas e os resultados correlacionados com dados analíticos dos materiais iniciais.

2. Objetivo

Este trabalho tem como principal objetivo verificar, experimentalmente, a fixação e disponibilidade de íons fosfato em minerais representativos de solos ácidos.

São estudadas também as possibilidades de neoformações mineralógicas a partir de condições experimentais variadas como pH, concentração das soluções, tempo de envelhecimento, grau de cristalinidade etc.

3. Materiais e Métodos

Neste trabalho a fixação e disponibilidade de fosfato em solos com características ácidas, foram estudadas, através de experimentos nos quais utilizaram-se materiais sintéticos e naturais.

O controle dos parâmetros físico-químicos, como temperatura, pH, concentração de íons, tempo de digestão, entre outros, levam ao estabelecimento de mecanismos de reações químicas para sistemas minerais-fosfato. Utilizaram-se caulinita e goethita naturais e, também, goethita e gibbsita sintéticas. A caulinita utilizada é procedente do Rio Capim-AM, a goethita proveniente de concreções lateríticas ferruginosas (limonita) de Mina da Pedra, Congonhas-MG. Como materiais análogos à gibbsita e à goethita, utilizaram-se respectivamente, produto p.a. da J. T. Baker Chemical Co e material sintetizado nos laboratórios do DGE.

Estes materiais foram caracterizados mineralogicamente, através de difratometria de raios X (VEB Carl Zeiss Jena URD-6), microscopia eletrônica de varredura (Hitachi HU-12A) e de transmissão (Jeol Jem-200 C).

Os elementos químicos detectados nas amostras foram analisados quantitativamente (antes e depois dos experimentos sobre fixação); na tabela I encontram-se os métodos analíticos utilizados.

Tabela I

Métodos analíticos empregados na determinação dos constituintes químicos da caulinita e goethita naturais e gibbsita e goethita sintéticas.

<i>métodos analíticos</i>	<i>espécimes químicos</i>
gravimétrico	SiO ₂ , H ₂ O ⁺ e H ₂ O ⁻
volumétrico	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ (t), CaO e MgO
colorimétrico	MnO, TiO ₂ e P ₂ O ₅
fotometria de chama	K ₂ O e Na ₂ O

Os dados analíticos também foram determinados por plasma induzido Varian 801 modelo ARL 3410 e os resultados, bastante próximos, correspondem ao valor médio de quatro determinações.

O fotômetro de chama e o espectrofotômetro utilizados são modelos B-262 e B-295 II, respectivamente.

O espectrofotômetro de Absorção Atômica usado foi da CG modelo AA 7000BC.

As medidas de pH foram efetuadas em potenciômetro da Metrohm com eletrodo de vidro modelo EA-121 e calibrações com tampões 4,0 e 7,0.

Os banhos termostatizados foram das marcas Fanem 112 e Eberbach.

4. Caracterização das amostras

Foram utilizados, para os experimentos, minerais representativos de solos ácidos que foram caracterizados química e mineralogicamente conforme é indicado a seguir.

4.1. *Caulinita*

A caulinita apresenta-se como mineral secundário, que pode ter-se originado da alteração de feldspatos, através de intemperismo ou da ação hidrotermal.

Brindley & Robinson (1946), baseados em estudos como os de Gruner (1932), determinaram as dimensões da cela unitária em $a=5,14 \text{ \AA}$, $b=8,93 \text{ \AA}$ e $c=7,37 \text{ \AA}$ e apontam caulinita de natureza triclínica, pertencente ao grupo espacial $P \bar{1}$; somente mais tarde, notou-se melhor concordância do sistema triclínico com a estrutura sugerida por Pauling (1930).

Estruturalmente, a caulinita pertencente ao grupo dos filossilicatos como argilomineral do tipo 1:1, constituído por folhas que se estendem continuamente nos eixos cristalográficos **a** e **b**, empilhadas umas sobre as outras ao longo do eixo **c**. O plano basal de átomos de oxigênio sob unidade estrutural é oposto ao plano basal composto por íons OH^- da camada seguinte, proporcionando ao mineral superfícies foliares distintas. Apresenta um arranjo hexagonal constituído por folha de tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ com superposição de folha de octaedros $[\text{Al}_3(\text{OH})_6]^{3+}$, formando uma camada com composição química $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$ e espaçamento basal (001) de $7,14 \text{ \AA}$ (Tan, 1982). A figura 1 apresenta o modelo de estrutura cristalina da caulinita segundo Grim, (1963).

Figura 1. Modelo de estrutura cristalina da caulinita (Grim, 1963).

A amostra de caulim utilizada neste trabalho, procedente do Rio Capim-AM, apresenta traços de argilomineral do tipo 2:1, comumente encontrado em depósitos cauliniticos. O diagrama de difração de raios X obtido através de Câmara de Guinier (radiação CuK α) e micrografias eletrônicas de transmissão das figuras 2 e 3(a, b e c), mostram tratar-se de caulinita praticamente pura.

Figura 2. Diagramas de raios X indicando raios característicos de caulinita.

a

b

c

Figura 3.

- a.* Micrografia eletrônica de transmissão contendo plaquetas hexagonais e rômbricas, típicas de caulinita.
- b.* Micrografia eletrônica de transmissão exibindo placas exclusivamente hexagonais de caulinita.
- c.* Micrografia eletrônica de transmissão mostrando placa exclusivamente rômbrica de caulinita.

Os resultados analíticos dos elementos principais da amostra de caulim encontram-se na tabela II.

Tabela II

Resultados das análises químicas dos principais constituintes do caulim utilizado neste trabalho.

<i>óxidos</i>	<i>teor (%)</i>
SiO_2	46,39
Al_2O_3	37,53
$Fe_2O_3(t)$	0,42
CaO	0,04
MgO	0,01
MnO	0,01
TiO_2	0,02
K_2O	0,38
Na_2O	0,01
P_2O_5	0,12
H_2O^+	13,52
H_2O^-	1,50

4.2. *Gibbsita*

Mineral de origem supérgena, a gibbsita apresenta-se como óxido de alumínio hidratado (α -Al(OH)₃), e é um dos principais constituintes de bauxitas lateríticas.

Pertencente ao sistema monoclinico, a unidade estrutural ideal é constituída por uma camada contendo íons Al³⁺ entre dupla camada de OH⁻, muito próximas. Os grupos estão arranjados em posição polar no interior da estrutura. Os íons Al³⁺ ocupam dois terços de possíveis interstícios octaédricos vazios. Os grupos de hidroxilas de uma camada são diretamente opostos aos grupos de hidroxilas da camada adjacente. Ambas são mantidas juntas por pontes de hidrogênio entre grupos opostos de OH⁻ (Tan, 1982).

A gibbsita apresenta hábito tabular de cristalização {001} com contorno pseudo-hexagonal conferindo formas {100} e {110}, ocorrendo também, como cristal prismático (Deer et al., 1966). A figura 4 apresenta modelo de estrutura cristalina da gibbsita segundo Saalfeld & Wedde, (1974).

Figura 4. Modelo de estrutura cristalina da gibbsita (Saalfeld & Wedde, 1974).

O difratograma de raios X e micrografia eletrônica de varredura (figuras 5 e 6) indicam tratar-se de material puro com bom grau de cristalinidade.

Figura 5. Difratograma de raios X com picos característicos de gibbsita.

Figura 6 . Micrografia eletrônica de varredura do material análogo a gibbsita, com imagem tridimensional da amostra.

A composição química do material utilizado, fornecido pela Baker Chemical Co., encontra-se na tabela III.

Tabela III

Composição química do α -Al(OH)₃ da Baker Chemical Co

<i>óxidos</i>	<i>teor (%)</i>
Al_2O_3	84,46
$Fe_2O_3(t)$	< 0,45
K_2O	< 0,008
Na_2O	< 0,008
Pb	< 0,16
H_2O^+	14,80
H_2O^-	0,10

4.3. Goethita

A goethita é um óxido de ferro hidratado ($\alpha\text{-FeO.OH}$) comumente encontrado em solos de regiões tropicais. Ela cristaliza-se no sistema ortorrômbico e é produto de alteração de minerais que contém ferro como olivinas, piroxênios, anfibólios, magnetita, ilmenita, pirita etc. No meio natural, os óxidos de ferro hidratados apresentam-se como partículas muito finas, podendo ter dimensões coloidais sendo, em geral, de coloração amarela ocre a castanho escuro.

O retículo cristalino da goethita, consiste de íons Fe^{3+} nos centros de octaédros distorcidos, ao longo do O^{2-} . Estes compartilham arestas formando cadeias com largura de dois octaedros paralelos ao eixo cristalográfico c . Essas cadeias alternam-se com cadeias de octaedros não ocupados. Os íons H^+ ligam-se aos oxigênios através de pontes de hidrogênio entre octaedros não ocupados (Enzweiler, 1991). A figura 7 apresenta modelo de estrutura cristalina da goethita segundo Forsyth et al. (1968).

Figura 7. Modelo de estrutura cristalina da goethita (Forsyth et al., 1968).

O estudo do comportamento da goethita com fosfato foi efetuado partindo de produtos natural constituído essencialmente pela goethita com traços de hematita (figuras 8 e 9), e sintético.

Figura 8. Difratoograma de raios X de amostra natural, contendo essencialmente picos correspondentes a goethita.

Figura 9. Micrografia eletrônica de transmissão da goethita natural.

A goethita e hematita são formas de óxidos de ferro encontradas em condições superficiais; por desidratação a goethita pode ser transformada em hematita de acordo com a reação:

Os resultados das análises químicas da amostra de goethita utilizada neste trabalho encontram-se na tabela IV.

Tabela IV

Composição química da goethita natural

<i>óxidos</i>	<i>teor (%)</i>
<i>SiO₂</i>	1,05
<i>Al₂O₃</i>	6,63
<i>Fe₂O₃(t)</i>	65,19
<i>CaO</i>	0,95
<i>MgO</i>	1,30
<i>MnO</i>	9,45
<i>TiO₂</i>	0,33
<i>K₂O</i>	0,03
<i>Na₂O</i>	0,01
<i>P₂O₅</i>	4,28
<i>H₂O⁺</i>	9,45
<i>H₂O⁻</i>	1,28

Através de análise química quantitativa, observa-se que o material apresenta quantidades significativas de alumínio e manganês envolvidos em substituições

isomórficas com o ferro, muito comum em amostras naturais, ou mesmo, presentes sob formas coloidais.

4.3.1. *Novo Método de Síntese de goethita*

Para controle dos parâmetros experimentais é necessário, sempre que possível, que se utilizem, paralelamente àqueles naturais, produtos puros, obtidos artificialmente.

Schwertmann et al. (1985) prepararam compostos de ferro (III) variando as condições experimentais como, valência do ferro, pH, teor de CO_2 , velocidade de oxidação, natureza do ânion presente (nitrato, perclorato, cloreto e sulfato) etc.

Flynn Junior (1984), por sua vez, obteve precipitados através de soluções saturadas de ferro (III). Inicialmente, obteve compostos amorfos, passando à formas cristalinas, geralmente a hematita e goethita. Esta transformação em morfologias termodinamicamente estáveis pode ser lenta a temperatura ambiente (vários anos) ou rápida (em algumas horas), com aquecimento. Este autor, detectou em solução, antes da precipitação, a presença de íons como Fe^{3+} , $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ e $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$. O polímero permanece sem precipitar até que a razão OH/Fe seja igual a 2,5.

Neste trabalho, para síntese de goethita, utilizou-se inicialmente o método proposto por Schwertmann & Cornell (1991). O produto obtido foi analisado mineralogicamente através de difratometria de raios X e microscopia eletrônica de transmissão (figuras 10 e 11). Apesar de se obter composto análogo à goethita, o rendimento da preparação foi baixo: 45%.

Figura 10 . Difratoograma de raios X de material sintético análogo a goethita, obtido segundo método proposto por Schwertmann & Cornell (1991).

Figura 11. Micrografia eletrônica de transmissão de material sintético análogo à goethita, obtido pelo método proposto por Schwertmann & Cornell (1991), mostrando partículas aciculares e polidispersas.

Procurou-se, então, desenvolver novo método de síntese de goethita que propiciasse maior rendimento e com material suficiente para os trabalhos experimentais. Além de ter conseguido rendimento satisfatório (cerca de 70%), conseguiu-se, após várias tentativas, sintetizar produto análogo à goethita com grau de cristalinidade acentuadamente maior que aqueles obtidos por outros métodos e até mesmo que a natural. A seguir é apresentado o andamento detalhado do método desenvolvido.

Prepararam-se 2,0 L de solução 0,036 M de sulfato de ferro (II) . 7H₂O e ajustou-se o meio a pH 1,00. A mistura, durante todo ensaio, foi mantida saturada em oxigênio e em banho termostatizado a 70°C. Com constante agitação, para melhor aperfeiçoamento cristalino, adicionou-se, gota-a-gota, solução de NH₄OH até pH próximo de 3,0.

Um alto grau de cristalinidade foi conseguido após digestão durante sessenta dias (o pH final, neste caso, chegou a 3,35).

O produto obtido, de coloração castanho avermelhada, foi filtrado, lavado até ausência de sulfato, seco a 30°C , pesado (13,9 g) e destinado às análises mineralógicas (figuras 12 e 13).

Figura 12. Difratoograma de raios X de material obtido sinteticamente, com picos característicos de goethita.

Figura 13. Micrografia eletrônica de transmissão de material sintético análogo a goethita.

Os cristais apresentam-se com hábito acicular, sendo extremamente pequenos dando a impressão de uma massa cristalina.

Os resultados da análise química da goethita sintética encontram-se na tabela V.

Tabela V

Composição química da goethita sintética

<i>óxidos</i>	<i>teor (%)</i>
$Fe_2O_3(t)$	84,04
H_2O^+	15,01
H_2O	0,92

A seguir, com objetivo de se definir a influência do tempo de envelhecimento na composição e aperfeiçoamento cristalino do produto sintético, efetuaram-se novos experimentos. As condições de trabalho foram as mesmas, mantendo-se, entretanto, o produto sólido em digestão durante trinta, sessenta e noventa dias.

Verificou-se que nessas condições de síntese, o envelhecimento cristalino não deve ultrapassar sessenta dias. Com tempo de digestão de noventa dias, constatou-se formação de produto análogo a amoniojarosita, $NH_4Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$, indicando que a goethita pode, dependendo das condições e do tempo de contato, evoluir para fases mineralógicas mais estáveis (figuras 14 e 15). Os resultados experimentais permitem que se conclua também que a formação de goethita pode ser inibida pela presença de íons como SO_4^{2-} e, principalmente, NH_4^+ o que é comum em mecanismos de formação de minerais como de ferro e manganês. Este comportamento será tema de estudos futuros.

Figura 14. Difratoograma de raios X de amostra sintética contendo picos da goethita e amoniojarosita.

Figura 15. Micrografia eletrônica de transmissão de amostra sintética contendo materiais análogos a goethita e amoniojarosita.

Nota-se que os cristais de goethita apresentam-se melhores desenvolvidos que aqueles da síntese anterior (figura 13).

4.4. Propriedades e caracterização do fosfato utilizado nos experimentos

Nas reações químicas que envolvem troca iônica, devido a instabilidade estrutural de alguns argilominerais, conhece-se menos sobre o comportamento da troca aniônica que aquele da catiônica (Hofmann et al. 1956 *apud* Santos 1975).

A troca aniônica pode ser resultante da combinação de ânions com íons de ligações rompidas e expostas nas bordas de partículas de argilominerais ou principalmente pela substituição de hidroxilas (Santos, 1975). Os fosfatos apresentam semelhança geométrica (tetraédrica) (figura 16), favorável à ocupação nas camadas silicáticas dos argilominerais como, por exemplo, a caulinita que pode fixar os fosfatos de forma praticamente irreversível (Hendricks, 1938).

Figura 16. Configuração espacial do ânion fosfato segundo Klein & Hurlbut, (1985).

As reações de fosfatos, nas suas mais diferentes formas (H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}), com íons como Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} , ocorrem rapidamente produzindo compostos pouco solúveis, estáveis, dificilmente assimiláveis pelos vegetais (Brady, 1989).

A existência das diferentes espécies de fosfatos no meio natural acha-se estreitamente ligada ao pH e a predominância de uma certa espécie pode ser determinada teoricamente através de diagramas de pH em função do logaritmo da concentração conforme equilíbrio visto na figura 17.

<i>Equação de equilíbrio</i>				<i>log K_c</i>
$\text{H}_3\text{PO}_{4(l)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$	$+ \text{H}^+(\text{aq})$	-2,2
$\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$	$\rightleftharpoons$	$\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$	$+ \text{H}^+(\text{aq})$	-7,0
$\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$	$\rightleftharpoons$	$\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$	$+ \text{H}^+(\text{aq})$	-12,0

Figura 17. Diagrama de pH em função do logaritmo da concentração das diferentes espécies de fosfato.

Pelo diagrama pode-se determinar quais as espécies que predominam num determinado pH: pH < 2,2 predomina H₃PO₄; em pH entre 2,2 e 7,0 há predominância da forma H₂PO₄⁻ e assim por diante.

No meio natural, para maioria dos solos, predomina pH entre 3,6 e 10,4 (Brady, 1989).

Neste trabalho, para os experimentos utilizou-se, levando em conta as considerações acima, o H_2PO_4^- na forma de sal potássico solúvel.

Utilizou-se o KH_2PO_4 p.a. da Merck que, estudado através de difratometria de raios X obtido da Câmara de Guinier, apresentou-se análogo ao mineral arquerita (figura 18). Sua ocorrência natural, em Petrogale Cave, Austrália, foi descrita por Pryce (1972 *apud* Bridge 1977).

Figura 18. Diagramas de raios X de material sintético, indicando raias características de arquerita.

5. Estudos experimentais de fixação de fosfato em caulinita e goethita naturais e em gibbsita e goethita sintéticas

5.1. Estudos com os minerais individualmente

As amostras foram submetidas a tratamentos com concentrações máxima e mínima de fosfato, sob a forma de KH_2PO_4 , e em intervalos de tempo que chegaram a sessenta dias.

Em quatro béqueres de 0,1 L colocou-se, em cada um 1,000 g de caulinita, de gibbsita, de goethitas natural e sintética e, adicionaram-se 0,05 L de solução fosfatada contendo $7 \cdot 10^{-4}$ M de PO_4^{3-} . Este teor foi utilizado tomando por base o intervalo de concentração ótimo para determinação analítica do P_2O_5 (0,05g/L).

Os ensaios foram realizados acompanhados com “brancos” em paralelo e, o tempo de contato da solução fosfatada/mineral variou em intervalos de poucos minutos e estenderam-se por até sessenta dias. A temperatura foi mantida a 25°C em banho termostatizado e ao final de cada experimento, o material sólido foi separado por filtração e a solução em equilíbrio analisada quimicamente por colorimetria.

Os resultados de cada experimento são mostrados, através das projeções da fixação de fosfato em função do tempo, nas figuras 19 a 22. E para melhor visualização do comportamento dos diferentes minerais com solução fosfática, na figura 23, esses dados são projetados numa mesma escala.

Figura 19. Projeção do teor de fosfato fixado (mg) em função do tempo (min) pela caulinita.

Figura 20. Projeção do teor de fosfato fixado (mg) em função do tempo (min) pela gibbsita.

Figura 21. Projeção do teor de fosfato fixado (mg) em função do tempo (min) pela goethita natural.

Figura 22. Projeção do teor de fosfato fixado (mg) em função do tempo (min) pela goethita sintética.

Figura 23. Projeção dos teores de fosfato assimilados (mg) em função do tempo (min).

Também foram lidos os pH considerados iniciais, com leitura cinco minutos após adição de solução salina e a cada intervalo de tempo. Os valores dos quatro experimentos acham-se reunidos no diagrama ($\text{pH} = (f) t$) da figura 24.

Figura 24. Projeção dos teores de fosfato assimilados pelas amostras em função do pH e do tempo de digestão.

De modo similar, efetuaram-se novos ensaios, agora, entretanto, utilizando solução saturada de di-hidrogeno fosfato de potássio (2,42 M). Foram lidos os pH iniciais, que correspondem às soluções de fosfato de partida; decorridos trinta dias também leram-se os pH finais, cujos valores acham-se reunidos na tabela VI.

Tabela VI

Dados experimentais do pH de fixação de fosfato dos materiais em estudo.

<i>amostra</i>	<i>pHi</i>	<i>pHf</i>
<i>caulinita</i>	4,0	4,25
<i>gibbsita</i>	4,0	4,32
<i>goe natural</i>	4,0	4,48
<i>goe sintética</i>	4,0	4,12

Nos sistemas com caulinita e gibbsita os produtos finais se mantiveram de cor branca. Os materiais foram destinados a exames por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de transmissão, através dos quais constatou-se a presença de novo produto com características semelhantes ao mineral taranaquita: $(\text{H}_6\text{K}_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O})$ (figuras 25 a 27). A formação deste mineral foi conseguida, entre quinze a trinta dias para gibbsita e trinta a quarenta e cinco dias para caulinita.

Figura 25. Difratoograma de raios X com picos característicos de caulinita, arquerita e taranaquita-experiência com caulinita/ H_2PO_4^-

Figura 26. Micrografia eletrônica de transmissão, contendo mistura de plaquetas quebradas hexagonais, rômica e pseudo-hexagonais, características de caulinite e taranaquita-experiência com caulinite/ H_2PO_4^-

Figura 27. Difratoograma de raios X com picos característicos de gibbsita, arquerita e taranakita, do material sólido do experimento $\text{gibbsita}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$

Após separação das soluções sobrenadantes, observou-se nos experimentos com goethitas natural e sintética, a presença de duas fases (figuras 28 e 29).

Figura 28. Fotografia mostrando interação goethita natural com solução fosfatada (2,42 M), onde se constata sistema bifásico.

Figura 29. Fotografia mostrando interação goethita sintética com solução fosfatada (2,42 M), onde se constata sistema bifásico.

Utilizando de alto teor de fosfato em amostra de ocorrência natural, observou-se, para goethita, sua dissolução quase total (figura 30) com formação de nova fase mineralógica constituída de arquerita (figura 31).

Figura 30. Micrografia eletrônica de transmissão com goethita natural quase totalmente destruída, após o contato por trinta dias com solução fosfatada (2,42 M).

Figura 31. Diagramas de raios X indicando uma nova fase bem cristalina (arquerita), que predomina sobre a goethita natural de partida.

Da mesma forma, com alto teor de fosfato em amostra sintética, observou-se para material análogo à goethita, através de exame por difratometria de raios X dissolução aparente do material de partida. No entanto, através da micrografia eletrônica de transmissão constatou-se que os cristais apresentam-se revestidos por uma película fosfatada, não permitindo que faces correspondentes ao mineral fossem refletidas nos exames de raios X (figuras 32 e 33), o que poderia ser confirmado através de exames de microscopia de força atômica.

Figura 32. Difratoograma de raios X com picos característicos do mineral arquerita e de menor intensidade de goethita sintética.

Figura 33. Micrografia eletrônica de transmissão de goethita sintética após o contato por trinta dias com solução fosfatada (2,42M).

5.2. Estudo com os minerais em mistura

Nesta fase experimental estudou-se o comportamento dos minerais caulinita gibbsita e goethita natural, quando associados.

De modo similar à fase anterior, as amostras foram submetidas a tratamentos com concentrações variadas de fosfato, e em intervalos de tempo que se estenderam até sessenta dias.

Em béquer de 0,1 L introduziu-se 1,000 g de cada mineral e, adicionaram-se 0,05 L de solução fosfatada contendo $7 \cdot 10^{-4}$ M de PO_4^{3-} .

A temperatura foi mantida a 25°C em banho termostatzado e efetuaram-se leituras de pH iniciais e finais. A figura 34 mostra o resultado da variação do pH de fixação em função do tempo de digestão.

Figura 34. Projeção do teor de fosfato assimilado em função do pH e do tempo de digestão.

Ao final do ensaio, o sólido foi separado por filtração e o teor de fosfato fixado, determinado na solução por colorimetria.

Estes teores foram projetados em gráfico em função do tempo em minutos (figura 35).

Figura 35. Projeção do teor de fosfato assimilado (mg) em função do tempo (min).

O exame mineralógico por difratometria de raios X, indicou que não houve alteração significativa na mineralogia dos minerais em estudo.

Em continuidade aos experimentos de fixação, realizaram-se ensaios contendo teores médios e máximos de fosfato, na tentativa de se estabelecer a concentração aproximada em que ocorre possível nucleação e precipitação de nova fase cristalina.

Efetuaram-se, então, experimentos com teores de fosfato que variaram de 2,42 M; 1,21 M; 0,60 M e 0,30 M, dissolvidos em 0,05 L de água destilada a 25 °C.

Após intervalos de tempos pré-estabelecidos as soluções foram entornadas e separadas dos materiais sólidos, no qual se observou existência de nova fase nas amostras que receberam concentrações de 1,21 e 2,42 M em tempo de digestão de trinta dias. Para estas concentrações verificaram-se valores de pH iniciais 4,28 e 4,14 atingindo, posteriormente, valores finais 4,77 e 4,67, respectivamente.

Os materiais sólidos, a partir de misturas, foram também destinados aos exames por difratometria de raios X (figuras 36 e 37) e apresentaram produto neoformado com características do mineral taranaquita.

Figura 36. Difratoograma de raios X com picos característicos dos minerais de partida e taranaquita, após digestão com solução contendo 1,21 M de KH_2PO_4 .

Figura 37. Difratoograma de raios X com picos característicos dos minerais de partida e taranaquita, após envelhecimento com solução contendo 2,42 M de KH_2PO_4 .

6. Estudo do sistema goethita/solução fosfatada

Considerando os óxidos hidratados de ferro naturais isoladamente, deve ser lembrado que eles raramente são puros. A substituição isomórfica de ferro (III) por alumínio nas estruturas da goethita tem sido relatada por pesquisadores como Norrish & Taylor (1961) e Tardy & Nahon (1985). Schulze & Schwertmann (1984), posteriormente aos exames por microscopia eletrônica de transmissão, verificaram diminuição no tamanho dos cristais de goethita com aumento de substituições de Fe^{3+} por Al^{3+} . Da mesma forma Vempati et al. (1995), verificaram diminuição no tamanho dos cristais de goethita com aumento de substituição de Fe^{3+} por Mn^{3+} .

Para Taylor (1959), a goethita encontra-se como partículas microagregadas, em mistura com demais minerais de solo ou até mesmo, revestindo estruturas caulíníticas.

Baseando-se nos dados obtidos até então, procurou-se estabelecer o limite de fixação de fosfato pela goethita natural, efetuando ensaios com diferentes concentrações.

Em béqueres de 0,1 L introduziu-se a cada um deles 1,000 g de goethita natural e, adicionaram-se 0,05 L de solução fosfatada contendo teores de $7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $14 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $21 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $28 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $35 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ e $42 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

As misturas foram mantidas a 25°C por duas horas e trinta minutos. Após este tempo o produto sólido foi separado por filtração e o teor de fosfato fixado determinado por colorimetria. Com os dados obtidos, construíram-se gráficos com valores absolutos e relativos de fixação de fosfato que são apresentados na figura 38 (a) e (b).

Figura 38. Projeções das diferentes concentrações de fosfato assimilados em valores absolutos (a) e relativos (b).

As curvas obtidas, com coeficientes de correlação próximos da unidade, indicam comportamento linear no fenômeno de fixação do fosfato pela goethita natural.

Verifica-se, portanto, que ocorre maior fixação de fosfato com o aumento da concentração de sal adicionado, como também, uma fixação relativa menor.

Os óxidos hidratados de ferro em solos, sedimentos e águas, sob forma de partículas coloidais, acham-se carregados eletricamente. O mecanismo através do qual são atribuídas as cargas, com maior frequência, se deve a adsorção ou dessorção de íons como H^+ e OH^- . Desta forma a carga superficial das partículas é reversível e está relacionada ao pH do meio. O ponto isoelétrico dos óxidos hidratados de ferro situa-se entre pH 6,5 e 8,5 e é, portanto, de se esperar que no

meio natural suas partículas achem-se carregadas positivamente, visto que, em solos alcalinos são raramente encontrados (Parks & DeBruyn, 1962).

O processo de formação da goethita assim como de sua dissolução pode, de maneira simplificada, ser representada pelo equilíbrio químico:

No meio natural, a precipitação do óxido hidratado de ferro ocorre numa faixa ampla de pH já a partir de 2,5-3,0. Tudo leva a crer que o mecanismo para formação da goethita passe por uma fase metaestável, amorfa de $Fe(OH)_3$ cada vez mais facilitada pelo aumento do pH, a partir de 2,5. Esta afirmação se sustenta também, pelo valor elevado do potencial iônico do ferro (III) que facilita a formação do óxido hidratado de ferro.

Entretanto, dada a grande estabilidade do complexo formado pelo ferro (III) e fosfato, este pode inibir a formação da goethita e mesmo levar a sua dissolução segundo a reação:

A fixação de fosfato pela goethita, apesar de muito estudada não foi ainda totalmente compreendida. Estudos experimentais, como os de Torrent et al. (1990), buscaram a relação entre propriedades cristalinas com o processo de sorção de PO_4^{3-} e, neste caso, investigaram algumas dezenas de goethitas sintéticas, variando a superfície específica, morfologia cristalina e fração molar. Concluíram que o ânion fosfato adsorvido pela goethita poderia inicialmente ligar-se a face (110).

Óxidos de ferro parecem sorver fosfatos pela troca de ligação com grupos OH⁻ superficiais monocoordenados com átomos de ferro Parfitt (1978 *apud* Torrent et al. 1992). Entretanto, outros mecanismos, tais como, precipitação, não deveriam ser excluídos (Martin et al., 1988).

Goethita sintética, de maneira geral, em valores de pH neutro a moderadamente ácido (aproximadamente 6,0), apresenta capacidade de dessorção em fosfato de 2,5 $\mu\text{M} / \text{m}^2$ (Torrent et al., 1990).

Em 1992, estes mesmos autores, estudaram amostras de solo ricas em goethitas, com o objetivo de estabelecerem correlações entre amostras sintéticas e naturais. Desta vez, variaram a capacidade de sorção de fósforo em função do tempo decorrido, salientando que a goethita natural apresentaria impurezas mas que seria, pouco provável que afetasse significativamente a sorção de fósforo. Os ensaios mostraram que a soma de fósforo sorvido após um dia em equilíbrio na concentração de 1 mg /L variou consideravelmente na faixa de 0,36 a 2,04 $\mu\text{M} / \text{m}^2$. O total sorvido após setenta e cinco dias variou menos, em termos relativos: 1,62 a 3,18 $\mu\text{M} / \text{m}^2$, isto é, goethitas naturais parecem ter capacidade de retenção similar às sintéticas, no entanto, diferem quanto as velocidade de fixação, apresentando uma fase muito rápida nas primeiras horas, seguida de outra mais lenta. Estes experimentos sugerem um mecanismo de sorção comum e predominância de um tipo de face, que segundo observações microscopia eletrônica de transmissão, deveria ser a (110).

Em continuidade aos experimentos de fixação, realizaram-se ensaios com teores mínimos, médios e máximos de fosfato, na tentativa, agora, de se estabelecer a concentração aproximada em que ocorre dissolução da goethita natural.

Efetuaram-se, então, experimentos com teores de fosfato que variaram de $7 \cdot 10^{-4}$ M; 0,3 M; 0,6 M; 1,21 M e 2,42 M (solução saturada), dissolvidos em 0,05 L de água destilada a 25 °C.

Após intervalos de tempos pré-estabelecidos as soluções foram entornadas, separadas dos materiais sólidos. A seqüência de difratogramas de raios X, dados a seguir (figura 39), documenta as transformações ocorridas após o contato de goethita natural com diferentes teores de fosfato.

goethita natural + $[\text{KH}_2\text{PO}_4]=7.10^{-4} \text{ M/t}=15 \text{ dias}$

goethita natural + $[\text{KH}_2\text{PO}_4]=0,3 \text{ M/t}=15 \text{ dias}$

goethita natural + $[\text{KH}_2\text{PO}_4]=0,6 \text{ M/t}=15 \text{ dias}$

goethita natural + $[\text{KH}_2\text{PO}_4]=1,21 \text{ M/t}=15 \text{ dias}$

goethita natural + $[\text{KH}_2\text{PO}_4]=2,42 \text{ M/t}=150 \text{ minutos}$

goethita natural + $[\text{KH}_2\text{PO}_4]=2,42 \text{ M}/t=15 \text{ dias}$

Figura 39. Sequência de difratogramas de raios X de goethita natural (a) e, após contato com soluções fosfatadas em diversas concentrações e tempos de contato variados.

Os estudos por difratometria de raios X mostram que para valores mínimos ($7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) houve, após quinze dias, ligeira redução da face (111) em relação à amostra de partida. Para concentração $0,3 \text{ M}$ verifica-se pequenas variações nas faces (110) e (111) e aparecimento dos primeiros picos correspondentes a arquerita. O difratograma da amostra contendo $0,6 \text{ M}$ de fosfato apresenta predomínio de picos da arquerita e grandes variações das faces (110), (111) e (130) da goethita. Já para teor $1,21 \text{ M}$ revela o desaparecimento dos picos de baixa intensidade da goethita e apenas resíduos das faces (110), (111) e (130). Os difratogramas obtidos a partir de $2,42 \text{ M}$, indicam para duas horas e trinta minutos, redução da face (111) e aparecimento do face (200) da arquerita. Finalmente, para quinze dias, tem-se prevalectimento da arquerita e resíduos das faces (110), (111) e (130) da goethita, com ausência dos demais picos

Verifica-se, portanto, que o aumento gradativo de fosfato associado ao tempo de contato leva a uma contínua evolução de arquerita em detrimento à destruição paulatina da goethita, sendo a face (110) como último indício da goethita. Estes resultados revelam, também, que a estrutura cristalina da goethita entra em colapso quando submetida a média e alta concentração de fosfato, decorridos ao menos quinze dias.

A partir dos dados obtidos, efetuaram-se experimentos com goethita sintética utilizando apenas teores mínimo, médio e máximo de fosfato por quinze dias.

A seguir, são apresentados diagramas de raios X e micrografias eletrônicas de transmissão (figura 40).

goethita sintética + $[\text{KH}_2\text{PO}_4]=7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

goethita sintética + $[\text{KH}_2\text{PO}_4]=1,21 \text{ M}$

goethita sintética + $[\text{KH}_2\text{PO}_4]=2,42 \text{ M}$

Figura 40. Diagramas de raios X e micrografias eletrônicas de transmissão da goethita sintética, após contato com soluções de KH_2PO_4 por quinze dias.

Constata-se que a goethita sintética para média e alta concentrações de fosfato, apresenta-se estruturalmente preservada diante das feições observadas nas micrografias eletrônicas de transmissão, mostrando nitidamente conservação dos cristais envoltos por uma sombra de coloração mais clara.

7. Estudo dos sistemas caulinita/solução fosfatada e gibbsita/solução fosfatada

Minerais na fração argila com diâmetro em torno de 2 μm ou com dimensões mais reduzidas, comportam-se como partículas coloidais que podem adsorver cátions e ânions, e retê-los sob a forma trocável. Os íons envolvidos na troca ligam-se à estrutura do mineral eletrostaticamente ou por covalência, sem que haja alteração ou decomposição da unidade estrutural (Grim, 1963).

Em dimensões reduzidas, os minerais na fração argila apresentam-se com elevada superfície específica o que, de certa forma, aumenta o poder de troca iônica. Olsen & Watanabe (1957), verificaram que a adsorção de fosfato pela caulinita, é proporcional à superfície específica e é característica de cada mineral.

A caulinita, por possuir em seus planos de clivagem hidroxilas disponíveis para troca, apresenta grande facilidade em fixar ânions fosfatos e esta substituição leva ao aumento das dimensões do retículo cristalino ao longo do eixo c (Stout, 1940). Com este aumento de espessura, não se tem destruição da camada caulinitica e a adsorção de fosfato, bem como o processo de dessorção, não sofre qualquer alteração, o que revela que a fixação de fosfato pela caulinita é um mecanismo reversível de troca iônica. Van Olphen (1966), considera que a adsorção em filossilicatos do tipo 1:1 se deve ao aparecimento das cargas elétricas diante das faces quebradas e dissociações dos grupos Si-OH e Al-OH , sendo as cargas influenciadas pelo pH do meio. Já em 1949, Schofield estabeleceu que a carga dependente do pH como resultante da quebra de ligações químicas ao longo da superfície do mineral e acrescenta que íons oxigênio podem se ligar aos hidrogênios formando hidroxilas, imprimindo um comportamento anfótero ao meio (Stumm & Morgan, 1970). A quebra de ligações nas extremidades das

unidades sílico-aluminosas, provoca desbalanceamento elétrico que é compensado pela adsorção de cátions conforme a equação geral:

Como é de se esperar, em pH relativamente baixos o material apresenta capacidade de troca aniônica, e em pH altos, capacidade de troca catiônica.

O aumento de valor de CTC entre 6,0 e 7,5 é rapidamente reconhecido como dependente do pH e é atribuído à ionização de grupos hidroxilas das bordas dos argilominerais e qualquer carga permanente, presente na caulinita, deve ser atribuída a presença de impurezas do tipo 2:1 (Lee, 1980).

Em solos fortemente ácidos, as concentrações de Fe^{3+} e Al^{3+} em solução excedem a de H_2PO_4^- e tem-se possibilidade de reação química com tendência à formação de compostos fosfatados pouco solúveis (Brady, 1989).

Experimentalmente, no entanto, verificou-se, neste trabalho, que em solução saturada de fosfato, em de pH 4,0, o sistema levou, não só à dissolução, como também neoformação mineralógica.

Para Van Olphen (1966), em valores de pH baixos o H^+ penetraria na camada octaédrica do argilomineral, deslocando o alumínio e colocando-o, para pontos de troca na superfície do mineral, sendo provável que a retenção de fosfato ocorresse desta forma, visto que, os argilominerais possuem as superfícies basais carregadas negativamente e as laterais positivamente.

Segundo Kittrick & Jackson (1956) e Hsu (1965), o processo de fixação de fosfato por hidróxidos de alumínio, segue como um caso especial de precipitação,

onde o cátion metálico permanece como constituinte na fase original e reage com fosfato por resíduos de cargas nas superfícies das partículas.

Murphy (1939), pesquisando sobre o papel da caulinita na fixação de fosfato concluiu que a caulinita quando finamente moída tem grande capacidade para fixar fosfatos e que a concentração do íon hidrogênio constitui um importante fator no processo de fixação. A fixação decresce quando a concentração do íon OH^- aumenta.

Os resultados das análises mineralógicas por microscopia eletrônica de transmissão, mostram que a amostra caulinítica utilizada neste trabalho apresenta superfícies rompidas e imperfeitas. Pode-se supor que ao adicionar solução saturada de fosfato, os tetraedros de fósforo ocupem o local pertencente aos de silício e segue-se então, um rearranjo cristalino. Isto é possível, uma vez que a taranaquita sendo filofosfato do tipo 2:1, com disposição foliar, onde cada camada é composta por duas folhas de tetraedros de $(\text{PO}_4)^{3-}$, entre as quais se liga uma folha octaédrica de composição gibbsítica $\text{Al}(\text{OH})_3$. O espaço interfoliar é ocupado pelo potássio, capaz de manter a neutralidade elétrica gerada pelas substituições que ocorreram na estrutura inicial de silício por fósforo.

No que se refere a influência do tempo de contato entre solução saturada com fosfato e caulinita, observaram-se que, nas primeiras três semanas, foram geradas condições à nucleação de cristais de taranaquita, ou seja, indicando a possível dissociação da estrutura da caulinita. Observando-se que para a gibbsita este tempo foi menor, levando a crer que o octaedro contendo alumínio é preservado e, este integralmente seria utilizado para formação de nova fase cristalina. Esta suposição é sustentada, visto que o que há em comum entre caulinita e gibbsita é o octaedro de alumínio e, o fato de gibbsita fixar menos teor de fosfato se deve em razão do pH acima de 6,0, o que pode ser justificado

segundo Muljadi et al. (1966), que sugerem ser a fixação mais eficiente em valores de pH próximos a 5,0. Estes ao estudarem caulinita, gibbsita e pseudobohemita, concluíram que as isotermas de adsorção de fosfato mostram-se semelhantes, diferindo, entretanto, na quantidade de fosfato adsorvido.

Há uma segunda hipótese sustentada por Low & Black (1950), em que ao examinarem a autenticidade de que o fosfato decompõe a caulinita devido ao distúrbio no equilíbrio entre argilomineral e seus componentes iônicos, verificaram que durante a fixação há liberação de sílica e o Al^{3+} assumiria a forma trocável. Propuseram uma substituição do tetraedro de silício por um de fósforo, e que este induziria a decomposição de camada. Por outro lado, evidenciaram troca de OH^- pelo PO_4^{3-} . Para este, a fixação de fosfato pelo alumínio deveria ser denominada de *fosfatólise*, processo semelhante a hidrólise, uma vez que, quando efetuado extração de argila-fosfato com reagentes complexantes do Al^{3+} , o alumínio extraído foi proporcional ao fósforo extraído, levando a crer que formaram-se compostos de alumínio/fosfato.

A taranaquita sendo um ortofosfato, cabe estabelecer uma explicação satisfatória sobre a presença do ânion em pH 4,5 a 5,5, visto que empiricamente entende-se que uma quantidade relativa de três espécimes de fosfato é governada pelo pH. Talvez microespaços com características peculiares serviriam de ambiente adequado para que se iniciasse a nucleação, estas partículas coloidais seriam suficientemente estáveis para se desenvolverem e precipitarem. Isto não significa que o ânion fosfato possa estar exclusivamente presente em soluções fortemente alcalinas mas, também, em soluções ácidas em concentrações mínimas, naturalmente, mas suficientes para envolver-se em processos de fixação. O fato é que na literatura a taranaquita foi obtida apenas em ensaios laboratoriais; na natureza, alguns pesquisadores, apenas citam a presença de compostos fosfatados de alumínio, na maioria das vezes, como não identificados.

8. Espécime fosfatado contendo alumínio e potássio - taranaquita

Muitos são os autores que sugerem, baseados em resultados experimentais de fixação, a obtenção de produtos análogos aos compostos fosfatados de ocorrência natural como, por exemplo, taranaquita, variscita, estrengita etc.

Murphy (1939) e Stout (1940), em estudos experimentais, verificaram que a estrutura cristalina da halloysita alterou-se quando em contato com solução de di-hidrogeno fosfato de potássio. Após exame mineralógico por difratometria de raios X, Stout não identificou o composto mas observou que apresentava padrão similar a taranaquita.

Haseman et al. (1950), obtiveram vários precipitados através do contato de argilominerais, óxidos hidratados de ferro e alumínio com soluções fosfatadas de sódio, amônio, potássio e, ao final, referem-se a uma fórmula química geral, indicada para produtos neoformados como sendo estruturalmente análogos à palmerita $[(H,Na,K,NH_4)_3Fe,Al]PO_4 \cdot n.H_2O$.

Bannister & Hutchinson (1947), consideraram palmerita, taranaquita e minervita como sendo um único espécime mineral, embora não houvesse uma definição quanto a composição química. Estes pesquisadores, observaram em campo que a taranaquita é um produto típico de alteração fosfática em condições de umidade permanente, e que as condições de solo são, ocasionalmente, favoráveis a formação deste mineral. No entanto, este poderia ser um dos mecanismos através do qual o fosfato começaria a ser fixado pelo solo; a tendência seria, a de sofrer contínuas variações químicas e estruturais.

Ao que parece, muitos pesquisadores apenas condicionavam seus produtos a uma série isomórfica contendo fosfatos de ferro e alumínio, entretanto, como mostra o artigo de Murray & Dietrich (1956), existia também um desacordo quanto ao sistema de cristalização.

A seguir, em razão de sua importância para este trabalho, serão tecidas algumas considerações sobre o mineral taranaquita.

8.1. Ocorrência

A interação de guano com rochas de Sugarloaves, Taranaki-Nova Zelândia, permitiu que Hector & Skey (1866 *apud* Bannister & Hutchinson 1947) identificassem espécime que provavelmente se tratava de um novo mineral, denominando-o de taranaquita.

Murray & Dietrich (1956), encontraram taranaquita em Giles County-Virgínia, cavidade natural de nome Pig Hole. Relataram que, em geral, este mineral origina-se nas zonas de contato entre guano de morcegos e bancos de argila.

Sakae & Sudo (1975), ao estudarem caverna carbonática Onino-Iwaya em Hiroshima, Japão registraram a ocorrência de finos cristais de taranaquita (menor que 0,01 mm) associados aos sedimentos, guano de morcegos e, em menor quantidade, a apatita.

Em estudos ao modelado cárstico no sul da Itália, Fiore & Laviano (1991), assinalaram a presença de taranaquita em cavernas de Apulian. Supostamente este mineral formou-se da interação entre soluções fosfatadas derivadas de guano de morcegos com substrato mineralógico, especificamente calcita e argilominerais. Muitas das amostras de taranaquita, apresentaram-se como massa nodular maleável de coloração branco-amarelada.

8.2. Estrutura cristalina

Estudos para representação da cela unitária da taranaquita e sua estequiometria química, teve início com Haseman et al. (1950), seguidos por Smith & Brown (1959), que propuseram como fórmula ideal $H_6K_3Al_5(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$ a partir de amostragem sintética, bem como, pertencente ao sistema hexagonal.

Mais tarde, Sakae & Sudo (1975), correlacionaram amostras artificiais e naturais que foram analisadas quimicamente e cujos dados são apresentados na tabela VII.

Tabela VII

Composição química da taranaquita segundo Sakae & Sudo (1975)

<i>taranaquita</i>			
<i>teor (%)</i>			
	1	2	3
<i>K₂O</i>	7,09	9,87	10,53
<i>Na₂O</i>	traços	-	-
<i>CaO</i>	traços	-	-
<i>MgO</i>	traços	-	-
<i>MnO</i>	-	-	-
<i>Al₂O₃</i>	19,03	18,65	18,99
<i>Fe₂O₃</i>	0,42	-	-
<i>P₂O₅</i>	42,32	42,39	42,30
<i>H₂O⁺</i>	-	-	4,03
<i>H₂O</i>	31,10	29,51	24,15
<i>total</i>	99,96	100,42	100,0

1-amostra natural. 2-amostra sintética. 3-composição ideal $H_6K_3Al_5(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$

Como pode ser observado, no meio natural podem existir variações em sua fórmula estequiométrica, possibilitando a incorporação de ferro, sem acarretar mudança estrutural.

Sakae & Sudo (1975), sugerem um estado composicional muito próximo ao de Smith & Brown (1959) $H_{7.09}K_{1.97}(Al,Fe)_{4.98}(PO_4)_{8.00}19.7H_2O$, exceto por apresentar mais H_3O^+ e menos K^+ , devido possíveis substituições.

De acordo com McConnell (1976), cada um dos precedentes calcularam a fórmula da taranaquita como constituída de ortofosfato, isto é, contendo grupos de PO_4^{3-} . Este, supostamente, refere-se a taranaquita como sendo um filofosfato hidratado de alumínio contendo certa quantidade de potássio e, estruturalmente análogo a illita. Basicamente este autor apresenta a taranaquita como um mineral distinto, com cela unitária semelhante a illita mas, de dimensões maiores. Tratando-se de um filofosfato do tipo 2:1, dioctaédrico, com modelo estrutural composto por seis duplas camadas de $4[(X_4O_{10})(OH)_2]$, esta com espaçamento basal (006) de 16,0 Å onde $X=P, Al$ e/ou H_3O^+ . Na folha octaédrica o Al^{3+} pode ser facilmente trocado por cátions bivalentes disponíveis no meio, como, magnésio, cálcio, ferro, ou mesmo, por hidrogênio. O espaço interfoliar ocupado, a princípio, pelo potássio que teria função de neutralizar as cargas elétricas geradas pelas substituições isomórficas que ocorrem na estrutura do mineral, como também, prenderiam mais firmemente as camadas através do empilhamento t-o-t além de impedir a entrada de moléculas de água nesses espaços, o que tornaria a estrutura não expansiva.

McConnell (1976), refere-se à fórmula química como sendo $K_x[Al_{2-y}(H_3)_y](OH)_2[Al_xP_{4-x-z}(H_3)_zO_{10}]$.

Fleischer (1987 *apud* Fiore & Laviano 1991), utilizou a fórmula $KAl_3(PO_4)_3OH.9H_2O$, que foi citada por Balenzano et al. (1976), referindo-se a

um mineral estruturalmente aparentado a taranaquita que, na verdade, tratava-se do mineral francoanelita.

Em virtude da taranaquita, até então, não apresentar estrutura cristalina bem estabelecida e em consideração a seus dados Fiore & Laviano (1991), decidem por adotar a sugestão de Smith & Brown (1959) para não criar confusão e preservar individualidade entre fórmula da taranaquita e francoanelita. Estes pesquisadores efetuaram exame mineralógico por difratometria de raios X em cinco amostras, e estabeleceram padrões que se encontram representados na tabela VIII.

Tabela VIII

Diferentes padrões de difração raios X, parâmetros de cela e fórmulas da taranaquita.

hkl	PU 38/1		PU 71/3		PU 71/4		PU 71/6		PU 502/2	
	d	hkl	d	hkl	d	hkl	d	hkl	d	hkl
006	15.82	100	15.57	100	15.89	100	15.80	100	16.01	100
0012	7.92	18	7.84	17	7.92	36	7.85	17	7.92	44
101	7.60	8	7.56 b	6	7.61	26	7.61	26	7.59	12
012	7.47	28	7.39	19	7.45	30	7.38	13	7.43	32
104	7.18	5	7.12 b	6	7.19	8	7.16	4	7.23	10
1010	5.91	17	5.87	7	5.91	13	5.86	6	5.92	24
0114	5.07	3	5.02	2	5.03	4	5.09	3	5.06	4
1016	4.67	4	4.63	3	4.67	4	4.63	3	4.68	5
110	4.35 b	12	4.39	10	4.35	12	4.32	7	4.38 b	18
113	4.32	16	4.29	12	4.32	17	4.31	6	4.33	20
1019	4.20	4	4.15 b	6	4.17 b	4	4.19	1	4.20	5
119	4.02 b	7	4.00 b	4	4.02	5	4.00	3	4.03	10
1112	3.82	40	3.80	12	3.82	24	3.81	17	3.81	35
202	3.75	11	3.73	8	3.75	10	3.73	5	3.75	13
208	3.59	22	3.57	8	3.59	12	3.57	5	3.60	22
0213	3.36	29	3.34	8	3.36	10	3.33	14	3.37	14
2014	3.30	14	3.29	7	3.30	5	3.28	5	3.30	14
0216	3.19	15	3.17	7	3.16	13	3.16	5	3.18	14
2017	3.14	31	3.13	12	3.14	22	3.13	15	3.14	35
0129	3.03 b	2	3.03	5	3.05 b	4	3.06	1	3.07	2
1124	2.954	7	2.941	5	2.951	6	2.937	3	2.955	10
0033	2.926	7	2.888 b	3	2.932	6	2.905	1	2.936	7
122	2.842	13	2.833	7	2.843	13	2.828	8	2.845	13
125	2.819 b	17	2.810	12	2.814 b	17	2.806	9	2.819 b	16
217	2.792	-	2.781 b	6	2.785	6	2.777	3	2.795	6
2110	2.734	10	2.731	5	2.732	10	2.723	4	2.760	12
1211	2.710	3	2.703	4	2.704 b	3	2.695	1	2.711	6
2026	2.639	5	2.633	6	2.642 b	9	2.629	5	2.639	14
1214	2.632	15	2.622	8	2.627	9	2.615	7	2.634	19
2116	2.568	9	2.560	5	2.572	3	2.557	3	2.571	7
0228	2.538	4	2.533 b	2	2.534	2	2.529	1	2.546	6
305	2.487	4	2.475 b	2	2.477 b	2	2.470	1	2.486 b	3
0039	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0136	2.396	13	2.389	4	2.394	6	2.389	4	2.402	11
2032	2.349	5	2.343 b	3	2.349	3	2.336	1	2.350	4
0234	2.261	6	2.262 b	3	2.266	4	2.257	1	2.270	3
223	2.178	3	2.165 b	2	2.170 b	2	2.169 b	1	2.176	4
a (Å)	8.718(2)		8.676(8)		8.688(10)		8.660(7)		8.710(6)	
c (Å)	95.08(4)		95.56(8)		96.2(1)		95.8(1)		96.4(1)	
PU 38/1	$H_{1.0}(K_{1.0}Na_{0.0}Ca_{0.0}Al_{1.0}Fe_{0.0})P_{1.0}O_{10}$, 18.00H ₂ O									
PU 71/3	$H_{1.0}(K_{1.0}Na_{0.0}Ca_{0.0}Al_{1.0}Fe_{0.0})P_{1.0}O_{10}$, 18.13 H ₂ O									
PU 71/4	$H_{1.0}(K_{1.0}Na_{0.0}Ca_{0.0}Al_{1.0}Fe_{0.0})P_{1.0}O_{10}$, 18.62H ₂ O									
PU 71/6	$H_{1.0}(K_{1.0}Na_{0.0}Ca_{0.0}Al_{1.0}Fe_{0.0})P_{1.0}S_{0.22}O_{10}$, 18.69H ₂ O									
PU 502/2	$H_{1.0}(K_{1.0}Na_{0.0}Ca_{0.0}Al_{1.0}Fe_{0.0})P_{1.0}S_{0.22}O_{10}$, 18.69H ₂ O									

As fórmulas foram calculadas com base em 32 átomos de oxigênio e 16 cátions.

Os padrões exibem intensidades equiparáveis na reflexão basal (006). A quantidade de moléculas de H₂O mostram pouca variabilidade.

As amostras encontradas nas cavernas de Apulian demonstraram, como quase todas de ocorrência natural, substituição muito limitada de *Ca* e *Na* por *K*; *Fe* por *Al* e *S* por *P*. Outros elementos, como *Rb*, *Cu*, *Mn*, *Sr* e *N* estiveram presentes em quantidades menores que 100 ppm.

Fiore & Laviano (1991), ao final, declararam que as causas das variações na composição química da taranaquita permaneceriam desconhecidas.

Para Haseman et al. (1950), baseados em ensaios de fixação, relataram que apenas certa quantidade de substituição isomórfica de ferro por alumínio pode ocorrer, mas um completo isomorfismo torna-se questionável e duvidoso.

8.3. Comportamento térmico

Haseman et al. (1950), submeteram o mineral taranaquita ao aquecimento gradual tendo, como parâmetros iniciais o estado composicional $2(K,NH_4)_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 5P_2O_5 \cdot 26H_2O$, pertencente ao sistema monoclinico com distância interplanar (006) 15,7 Å e exibindo morfologicamente placas pseudo-hexagonais.

O aquecimento teve início a 95°C e, nesta fase, o espaçamento basal chegou a 13,8 Å e o número de moléculas de água decresceu de 26 para 20. O produto resultante desta parcial desidratação apresentou padrão de raios X bem definido, completamente diferente ao da taranaquita. Os autores mostram incerteza quanto ao sistema: se ortorrômbico ou monoclinico. Quando a temperatura atingiu 125°C a massa cristalina tornou-se amorfa.

Fiore & Laviano (1991), através de análise termodiferencial e termogravimétrica, observaram evento endotérmico em 80-140°C, resultante da reação: $H_6K_3Al_5(PO_4)_8 \cdot 18H_2O \rightarrow H_6K_3Al_5(PO_4)_8 \cdot 13H_2O$. Os padrões de difração de raios X, após efeito térmico em 140 e 300 °C indicaram que o produto formado

era francoanelita. O pico exotérmico (565-595 °C) resultou na cristalização de duas novas fases de acordo com a reação $\text{K}_3\text{Al}_5\text{PO}_8\text{O}_{29} \rightarrow 2\text{AlPO}_4 + 3\text{KAlP}_2\text{O}_7$. Os padrões de raios X de amostras submetidas a 1200 °C mostraram apenas presença de AlPO_4 . Assim, discrepâncias podem ser relatadas até perda parcial de fósforo. Em qualquer caso, quando isto ocorre, a transformação é irreversível.

9. Estudos experimentais com o mineral taranaquita

No campo da agronomia, constatou-se que o fósforo em solução reage com certa facilidade com outros elementos, seja em pH ácido, neutro ou alcalino, levando a formação de compostos fosfatados relativamente indisponíveis para as plantas. Desta forma, após obtenção do mineral taranaquita, optou-se em reproduzi-lo sinteticamente e, posteriormente, estudar sua solubilização.

9.1. Síntese

Poucos são os trabalhos de síntese da taranaquita. Dentre estes, pode-se destacar McConnell (1976), que obteve produto sintético a partir do ataque de illita com soluções ácidas (pH 3,0), seguido da adição de di-hidrogeno fosfato de potássio, a 95 °C. O material foi conseguido no decorrer de duas semanas.

Neste trabalho procurou-se também sintetizar a taranaquita a partir de Al^{3+} e H_2PO_4^- . As quantidades de reagentes utilizadas correspondentes às necessárias para obtenção de cerca de 10,0 g do produto.

Após vários testes, conseguiram-se determinar as condições ideais de síntese conforme é detalhada a seguir.

Em béquer de 0,5 L, adicionaram-se 0,1 L de nitrato de alumínio 0,51 M e 0,1 L de di-hidrogeno fosfato de potássio 0,51 M (pH inicial 3,50).

Com agitação constante, adicionou-se lentamente hidróxido de potássio 1% até o término da precipitação (pH 1,80). A temperatura foi mantida a 25°C em banho termostaticado.

Este experimento de síntese, estendeu-se por dez dias, correspondendo, como se observa, a um tempo de digestão relativamente curto.

O material obtido, de coloração branca, foi filtrado, lavado até ausência de nitrato, seco a 30°C (9,0g - rendimento de 90%) e destinado aos exames mineralógicos (figuras 41 e 42), que mostraram tratar-se de produto bem cristalizado, análogo ao mineral taranaquita.

Figura 41. Difratoograma de raios X do material sintético análogo a taranaquita.

Figura 42. Micrografia eletrônica de transmissão do produto sintético análogo a taranaquita.

9.2. Solubilidade

Segundo Brady (1989), a faixa de pH para a maioria dos solos compreende a valores extremos de 3,6 a 10,4 (figura 43).

Figura 43. Faixa extrema de pH encontrada na maioria dos solos (Brady, 1989).

Procurou-se então, uma vez sintetizada a taranaquita, estudar sua solubilidade em diferentes condições experimentais.

Desta forma, em três béqueres de 0,1 L, contendo cerca de 1g do material sintético, adicionaram-se, em cada um 0,05 L de água destilada e, a seguir, ajustaram-se os meios em pH 3,6 (solução sulfúrica); 7,0 e 10,4 (hidróxido de potássio).

A temperatura foi mantida a 25°C em banho termostatzado e efetuaram-se leituras de pH até que se obtiveram valores constantes.

A medida de solubilidade foi determinada após o período de quarenta e oito horas. Os teores de íons fosfato em solução, em equilíbrio com o sólido, foram analisados por colorimetria.

Com base nos resultados obtidos concluiu-se que a “taranaquita” é insolúvel em água a pH 7,0 confirmando os resultados determinados por Murray & Dietrich (1956).

Em pH 3,6 a “taranaquita” apresentou-se praticamente insolúvel (2 *ppm*), enquanto que em pH 10,4 sua dissolução já foi mais acentuada produzindo 236 *ppm* de fosfato em solução podendo considerá-la como moderadamente solúvel. Truog (1930 *apud* Haseman et al. 1951), considerou o mineral moderadamente solúvel (100 a 500 *ppm*) em solução 1% de hidróxido de sódio.

Na literatura encontram-se reportados que a taranaquita é aparentemente estável em pH 1,7 a 5,3 (Haseman et al. 1950), o que está de acordo com os dados deste trabalho uma vez que ela foi sintetizada a pH 1,80.

Os trabalhos de Muljadi et al. (1966) assim como Fiore & Laviano (1991), confirmam os resultados obtidos quando relatam que a taranaquita manteve-se estável sob condições ácidas.

10. Conclusões

Para o estudo do mecanismo de fixação de fosfato sob a forma de H_2PO_4^- em solos de natureza ácida, além da caulinita e goethita naturais utilizaram-se também goethita e gibbsita sintéticas.

Dado o baixo rendimento da goethita sintética, obtida através de métodos propostos na literatura, desenvolveu-se, com sucesso, novo método de preparação a partir de solução sulfúrica de ferro (II) em atmosfera de oxigênio à temperatura constante de 70 °C e adição de amoníaco até pH 3,0. O produto sintetizado análogo à goethita com elevado teor de pureza e rendimento cerca de 70%, apresentou maior grau de cristalinidade com relação a natural.

As experiências de síntese permitiram também constatar que a presença de íons sulfato e amônio podem inibir a formação da goethita e mesmo, transformá-la para fases mais estáveis como amoniojarosita.

A fixação do fósforo pelos produtos naturais e sintéticos ocorrem com maior intensidade nos primeiros instantes de contato para manter, em seguida, praticamente constante.

Constatou-se que as goethitas natural e sintética retém cerca de dez vezes mais fosfato que a caulinita e gibbsita.

Na caulinita e no material análogo à gibbsita, verificou-se experimentalmente tendência a neoformação mineralógica, permitindo que se conclua, nestes casos, que a disponibilidade do fósforo para o vegetal é dificultada. O tempo de contato mineral/fosfato se estendeu por trinta dias para gibbsita e quarenta e cinco dias para caulinita, e assim obteve-se taranaquita bem cristalisada.

Dada a importância, neste trabalho, do mineral neoformado taranaquita, desenvolveu-se também, com sucesso, novo método de síntese. Partiu-se de

solução 0,51 M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, KH_2PO_4 0,51M (pH inicial 3,50) e adição lenta de NaOH 1% até pH 1,80.

O estudo da solubilidade da taranaquita sintetizada mostrou que ela é estável, pouco solúvel em pH 1,8 a 7,0 e que em meio fortemente básico (10,4) apresenta-se moderadamente solúvel.

No estudo com goethita natural verificou-se que ela sofre dissolução quase total quando em contato com concentrações elevadas de fosfato. O fosfato em solução interage com goethita causando enfraquecimento do retículo cristalino, com formação do complexo com ferro (III), $\text{Fe}[\text{HPO}_4]^+$, mais estável que o óxido hidratado. Este fenômeno, no entanto, se acha intimamente relacionado às variações de pH que, por sua vez, depende da quantidade de fosfato em solução, da presença de elementos estranhos e da natureza dos constituintes mineralógicos do solo, associados à goethita.

A goethita natural apresentou-se fragilizada estruturalmente, visto que, o alumínio e manganês acham-se presentes substituindo o ferro, levando a prováveis deformações estruturais, o que se confirmou pelas imperfeições do cristal observadas através das micrografias eletrônicas de transmissão.

A disponibilidade da goethita é também função da presença de película de fosfato pouco solúvel, que se forma sobre a superfície impedindo o prosseguimento das reações o que foi comprovado através do material sintético.

Em mistura com demais minerais, a goethita natural manteve-se menos alterada devido a competição entre os minerais pelo fosfato e principalmente, pela diminuição da superfície de contato mineral/solução.

Com respeito à eficiência do ferro ou alumínio em fixar fosfato, ora se considera o ferro como agente mais eficiente que o alumínio, ora o contrário. A este tipo de dualidade, proposta na literatura, foi observada neste trabalho maior capacidade de retenção de fosfato pelo ferro.

A má formação dos cristais da amostra natural, a incorporação de cátions alumínio, manganês e ânion fosfato em sua estrutura, somada a baixa cristalinidade explicam também o comportamento adverso diante de teores elevados de fosfato em relação a sintética. Certamente a soma desses fatores é que provocaram a dissolução diferenciada das goethitas natural e sintética. Entretanto, não necessariamente médio/alto teores de fosfato levam a complexação do ferro como $\text{Fe}[\text{HPO}_4]^+$; esses dados permitem concluir que o perfeito estado cristalino do mineral é um dos principais fatores que direciona seu comportamento.

Para melhor compreensão do comportamento do fosfato em relação aos minerais estudados efetuaram-se as projeções gráficas de fixação de fosfato e pH correspondente, em função do inverso da raiz quadrada do tempo (figuras 44 a 47)

Figura 44. Projeções dos teores de fosfato assimilados (%) pela caulinita e gibbsita em função do inverso da raiz quadrada do tempo.

Os diagramas de fixação de fosfato em função da recíproca do tempo mostram que a caulinita e gibbsita apresentaram comportamento similar. A

caulinita, no entanto, fixou cerca de 20% mais fosfato que a gibbsita e a velocidade média de fixação da caulinita é praticamente duas vezes maior, ($3,8 \cdot 10^{-3}$ mg/dia) para caulinita e para gibbsita ($1,8 \cdot 10^{-3}$ mg/dia).

Figura 45. Projeções dos teores de fosfato assimilados (%) pelas goethitas natural e sintética em função do inverso da raiz quadrada do tempo.

Os diagramas da figura 47 de fixação de fosfato em função da recíproca do tempo mostram que as goethitas natural e sintética também apresentam comportamento similar. A goethita sintética fixou em torno de 10% mais fosfato que a natural e a velocidade média fixação da natural é cerca de quatro vezes maior ($22,3 \cdot 10^{-3}$ mg/dia para goethita natural e $1,8 \cdot 10^{-3}$ mg/dia para sintética).

Os valores de pH em função da recíproca do tempo também foram projetados e os diagramas acham-se nas figuras 46 e 47.

Figura 46. Projeções dos teores de fosfato assimilados pela caulinita e gibbsita sintética em função do pH e da recíproca do tempo.

Figura 47. Projeções dos teores de fosfato assimilados pelas goethitas natural e sintética em função do pH e da recíproca do tempo.

Estes diagramas mostram que para goethita natural o pH aumenta gradativamente na presença de teor mínimo de fosfato enquanto para sintética comportamento é oposto. Este fenômeno pode ser explicado através de dois mecanismos de reação. O primeiro, pela complexação do Fe^{3+} por PO_4^{3-} que é mais estável que o óxido hidratado de ferro III e o segundo, devido a hidrólise do ferro III. O aumento de íons H^+ ou OH^- é resultante das reações:

A projeção dos valores de fixação de fosfato e de variação de pH em função da recíproca do tempo, mostram mesma tendência da caulinita e gibbsita estudadas.

Esses diagramas permitem que se extrapolem os valores para tempo infinito e que se determinem os teores máximos de fosfato fixado, assim como os valores de pH nos equilíbrios:

$$\text{fixação } PO_4^{3-} = 0,34 \text{ mg}$$

$$\text{pH equilíbrio} = 4,68$$

$$\text{fixação } PO_4^{3-} = 0,27 \text{ mg}$$

$$\text{pH equilíbrio} = 6,32$$

$$\text{fixação } PO_4^{3-} = 3,14 \text{ mg}$$

$$\text{pH equilíbrio} = 4,92$$

$$\text{fixação } PO_4^{3-} = 3,42 \text{ mg}$$

$$\text{pH equilíbrio} = 3,96$$

Extrapolando os valores para tempo infinito para os minerais em mistura (gráfico $\text{pH} \times t^{-0.5}$ - figura 48) foi possível também que se determinasse o teor máximo de fosfato fixado, assim como os valores de pH nos equilíbrios.

$$\text{fixação } \text{PO}_4^{3-} = 3,42 \text{ mg}$$

$$\text{pH equilíbrio} = 5,10$$

Pelos valores obtidos pode-se concluir que, em mistura, a fixação se deve praticamente à goethita.

Figura 48. Projeções dos teores de fosfato assimilados (%) pelos minerais associados em função do inverso da raiz quadrada do tempo e do pH do tempo de digestão.

Observa-se que, para tempo tendendo a infinito, a massa final é de 3,42 mg e fixação relativa 100,0%.

11. Referências Bibliográficas

- ALBUQUERQUE, C. (1986) O fósforo e a vida. In: *Encontro Nacional de Rocha Fosfática*, 3., Brasília, 16, 17 e 18 de junho de 1986. Brasília, Ibrafos, p.25-45.
- BALENZANO, F.; DELL'ANNA, L.; DI PIERRO, M. (1976) Francoanellite, $H_6K_3Al_5(PO_4)_8 \cdot 13H_2O$ a new mineral from the caves of Castellana, Puglia, southern Italy. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 2:49-57.
- BANNISTER, F.A.; HUTCHINSON, G.E. (1947) Identity of minervite and palmerite with taranakite. *Mineralogical Magazine*, 28:31-35.
- BRADY, N.C. (1989) *Natureza e propriedades dos solos*. 7ed. Rio de Janeiro, Freitas Bastos. 878 p.
- BRIDGE, P.J. (1977) Archerite, $(K,NH_4)H_2PO_4$, a new mineral from Madura, western Australia. *Mineralogical Magazine*, 41:33-35.
- BRINDLEY, G.W.; ROBINSON, K. (1946) The of kaolinite. *The Mineralogical Society*, 27:242-253.
- CATANI, R. A. (1947) *Contribuição ao estudo dos fosfatos, sua dosagem, extração e distribuição nos solos do Estado de São Paulo*. Piracicaba, 65 p. (Tese-Doutorado) - Escola Superior de Agricultura Luís de Queiros, Universidade de São Paulo.

- DEAN, L.A. (1934) Electrodialysis as a means of studying the nature of soil phosphates. *Soil Science*, 37:253-266.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. (1966) *An introduction to the rock forming minerals*. 11ed. London, Longmans. 528 p.
- DEMOLON, A. (1933) Fixation and exchange of certain anions by soil colloids. *Mezogazdasági Kutatások*, 6:474-479.
- ENZWEILER, J. (1991) *Coagulação mútua de ouro coloidal com óxidos de ferro*. São Paulo, 95 p. (Tese-Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- FETTER, C.W. (1993) *Contaminant Hydrogeology*. New York, Macmillan Publishing Company. 485 p.
- FIORE, S.; LAVIANO, R. (1991) Brushite, hydroxylapatite, and taranakite from Apulian Caves (southern Italy): new mineralogical data. *The American Mineralogist*, 76:1722-1727.
- FLYNN JUNIOR, C.M. (1984) Hydrolysis of inorganic iron (III) salts. *Chemical Review*, 84:31-41.
- FORD, M.C. (1933) The nature of phosphate fixation in soils. *Journal American Society Agronomy*, 25:134-143.

- FORSYTH, J.B.; HEDLEY, I. J.; JOHNSON, C.E. (1968) The magnetic structure and hyperfine field of goethite (α -FeO.OH). *Journal of Physics*, C1:179-188.
- GONÇALVES, J.L.M. (1987) *Cinética de transformação de fósforo-lábil em não lábil em amostras de solos de cerrado*. Minas Gerais, 62 p. (Dissertação-Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
- GRIM, R.E. (1963) Propriedades das argilas. *Cerâmica*, 9(35):18-31.
- GRUNER, J.W. (1932) The crystal structure of kaolinite. *Zeitschrift für kristallographie*, 83:75-88.
- HASEMAN, J.F.; BROWN, E.H.; WHITT, C.D. (1950) Some reactions os phosphate with clays and hydrous oxides of iron and aluminum. *Soil Science*, 70:257-272.
- HASEMAN, J.F.; LEHR, J.R.; SMITH, J.P. (1951) Mineralogical character of some iron and aluminum phosphates containing potasssium and ammonium. *Soil Science Society of American Proceedings*, 15:76-84.
- HECK, A.F. (1934) Phosphate fixation and penetration in soils. *Soil Science*, 37:343.
- HENDRICKS, S.B. (1938) On the crystal structure of the clay minerals: dickite, halloysita, and hydrated halloysite. *The American Mineralogist*, 23:295-301.

- HIBBARD, P.L. (1934) Factors influencing phosphate fixation in soils. *Soil Science*, 39:337-358.
- HSU, P.H. (1965) Fixation of phosphate by aluminum and iron in acidic soils. *Soil Science*, 99:398-402.
- KITTRICK, J.A.; JACKSON, M.L. (1956) Electron microscope observations on the reaction of phosphate with minerals leading to a unified theory of phosphate fixation in soils. *Journal Soil Science*, 7:81-89.
- KLEIN, C.; HURLBUT JUNIOR, C.S. (1985) *Manual of Mineralogy*. 20th ed. New York, John Wiley & Sons. 596 p.
- LEE, J.D. (1980) *Química Inorgânica*. 3 ed. São Paulo, Edgard Blücher Ltda. 507 p.
- LOW, P.F.; BLACK, C.A. (1950) Reaction of phosphate with kaolinite. *Soil Science*, 70:273-290.
- MARTIN, R.R.; SMART, R.S.C.; TAZAKI, K. (1988) Direct observation of precipitation in the goethite/phosphate system. *Soil Science Society American Journal*, 52:1492-1500.
- McCONNELL, D. (1976) Hypothetical phyllophosphate structure for taranakite. *The American Mineralogist*, 61:329-331.

- MULJADI, D.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. (1966) The mechanism of phosphate absorption by kaolinite, gibbsite, and pseudoboehmite: II. The location of the absorption sites. *Journal Soil Science*, 17:230-237.
- MURPHY, H.F. (1939) The role of kaolinite in phosphate fixation. *Hilgardia*, 12:341-382.
- MURRAY, J.W.; DIETRICH, R.V. (1956) Brushite and taranakite from Pig Hole Cave, Giles County, Virginia. *The American Mineralogist*, 41:616-626.
- NORRISH, K.; TAYLOR, R.M. (1961) The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. *Journal Soil Science*, 12:294-306.
- OLSEN, S.R.; WATANABE, F.S. (1957) A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Science Society of American Proceedings*, 21:144-149.
- PARKS, G.A.; DE BRUYN, P.L. (1962) The zero point of charge of oxides. *Journal Physical-Chemical*, 66:967-973.
- PAULING, L. (1930) The structure of the micas and related minerals. *Nature Academy Science Proceedings*, 16:123-129.
- RIEDER, J.H. (1986) Destinação racional dos jazimentos fosfáticos nacionais In: *Encontro Nacional de Rocha Fosfática*, 3., Brasília, 16, 17 e 18 de junho de 1986. Brasília, Ibrafos, p.139-172.

- SAALFELD, H.; WEDDE, M. (1974) Refinement of the crystal structure of gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$. *Zeitschrift für kristallographie*, 139:129-135.
- SAKAE, T.; SUDO, T. (1975) Taranakite from the Onino-Iwaya Limestone Cave at Hiroshima Prefecture, Japan: a new occurrence. *The American Mineralogist*, 60:331-334.
- SANTOS, P.S. (1975) *Tecnologia de argilas*. São Paulo, Edgard Blücher Ltda., 2v.
- SCHOFIELD, R.K. (1949) Effect of pH on electric charges carried by clay particles. *Journal of Soil Science*, 1:1-8.
- SCHULZE, D.G.; SCHWERTMANN, U. (1984) The influence of aluminum on iron oxides, properties of Al-substituted goethites. *Clay Minerals*, 19:521-539.
- SCHWERTMANN, U.; CAMBIER, P.; MURAD, E. (1985) Properties of goethites of varying crystallinity. *Clay and Clay Minerals*, 33:369-378.
- SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R.M. (1991) *Iron oxides in laboratory: preparation and characterization*. Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH. 137p.
- SMITH, J.P.; BROWN, W.E. (1959) X-ray studies of aluminum and iron phosphates containing potassium or ammonium. *The American Mineralogist*, 44:138-142.

- STOUT, P.R. (1940) Alterations in the crystal structure of clay minerals as a result of phosphate fixation. *Soil Science Society of American Proceedings*, 4:177-182.
- STUMM, W.; MORGAN, J.J. (1970) *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. New York, Wiley-Interscience. 583 p.
- TAN, K.H. (1982) *Principles of soil chemistry*. New York, Marcel Dekker. 267 p.
- TARDY, Y.; NAHON, D. (1985) Geochemistry of laterites, stability of Al-goethite, Al-hematite and Fe³⁺-kaolinite in bauxites and ferricretes. An approach to the mechanism of concretion formation. *American Journal of Science*, 285:865-903.
- TAYLOR, R.M. (1959) Amorphous iron oxides in soils. *The Journal of Soil Science*, 10:309-315.
- TORRENT, J.; BARRÓN, V.; SCHWERTMANN, U. (1990) Phosphate adsorption and desorption by goethites differing in crystal morphology. *Soil Science Society of American Journal*. 54:1007-1012.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; BARRÓN, V. (1992) Fast and slow phosphate sorption by goethite-rich natural materials clays. *Clays and Clays Minerals*. 40:14-21.

VALARELLI, J.V.; NOVAIS, R.H.; MELO, M.T.V.; LEAL, E.D. (1993) Ardósias “Verdete” de Cedro do Abaeté na produção de termofosfato potássico fundido e sua eficiência agronômica. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, São Paulo. 65 (4):366-375.

VAN OLPHEN, H. (1966) *An introduction of clay colloid chemistry*. New York, Wiley-Interscience. 156 p.

VEMPATI, R.K.; MORRIS, R.V.; LAUER JUNIOR, H.V.; HELMKE, P.A. (1995) Reflectivity and other physicochemical properties of Mn-substituted goethites and hematites. *Journal of Geophysical Research*, 100:3285-3295.