Adolpho

ADOLPHO JOSÉ MELFI

INFLUÊNCIA DA SÍLICA
NA EVOLUÇÃO DOS
GELES AMORFOS DE FERRO (III):

Estudo Experimental Simulando Condições Tropicais
úmidas e bem drenadas

Tese apresentada ao
concurso de Livre-Docência
na Disciplina de Geoquímica
do Departamento de Geologia Geral
do Instituto de Geociências e Astronomia
da Universidade de São Paulo

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005189

SÃO PAULO

1971

INDICE

I - INTRODUÇÃO.....	1
II - MATERIAIS E MÉTODOS.....	10
1 - Preparação dos Geles.....	11
1.1. Gel Férrico.....	11
1.2. Geles Ferrissilícicos.....	11
2 - Caracterização e Constituição dos Geles.....	12
2.1. Gel Férrico.....	12
2.2. Geles Ferrissilícicos.....	16
3 - Processo Experimental de Evolução.....	18
4 - Métodos Analíticos.....	24
4.1. Métodos Químicos.....	24
4.2. Métodos Físicos.....	26
4.2.1. Difração de raios X.....	27
4.2.2. Análise Térmica Diferencial.....	27
4.2.3. Análise Térmica Gravimétrica.....	27
4.2.4. Medidas de Superfície Específica.....	28
III - EVOLUÇÃO EXPERIMENTAL.....	29
1 - Evolução do Gel Férrico.....	32
1.1. Lixiviação em água destilada e água com CO ₂ dissolvido....	32
1.1.1. Caracterização dos lixiviados e dinâmica da evo- lução.....	32

1.1.2. Caracterização da fase residual.....	34
1.1.2.1. Constituição Mineralógica.....	35
1.2. Lixiviação em água rica em sílica.....	42
1.2.1. Caracterização dos lixiviados e dinâmica da evolução.....	42
1.2.2. Caracterização da fase residual.....	43
2 - Evolução dos Geles Ferrissilícicos.....	50
2.1. Lixiviação em água destilada e água com CO ₂ dissol- vido.....	50
2.1.1. Caracterização dos lixiviados e dinâmica da evolução.....	50
2.1.2. Caracterização da fase residual.....	51
2.2. Lixiviação em água rica em sílica.....	59
2.2.1. Caracterização dos lixiviados e dinâmica da evolução.....	61
2.2.2. Caracterização da fase residual.....	61
IV - INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS.....	68
1 - Comportamento do Gel Férrico.....	68
1.1. Meio Lixiviado Pobre em Sílica.....	68
1.2. Meio Lixiviado Rico em Sílica.....	70
1.3. Conseqüências Geológicas e Pedogenéticas.....	72
2 - Comportamento dos Geles Ferrissilícicos.....	74
2.1. Meio Lixiviado Pobre em Sílica.....	74
2.2. Meio Lixiviado Rico em Sílica.....	75
2.3. Conseqüências Geológicas e Pedogenéticas.....	77
V - CONCLUSÕES.....	78
RESUMO.....	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

I

INTRODUÇÃO

O problema abordado no decorrer da presente pesquisa experimental, concerne ao estudo de um certo número de pontos referentes ao comportamento dos geles férricos e ferrissilícicos ao longo da evolução exôgena. Entre êsses diversos pontos, dois, em especial, tornaram-se o objetivo principal d'êste trabalho, devido à sua grande importância:

- 1- comportamento dos produtos amorfos em condições tropicais úmidas;
- 2- importância da sílica no comportamento dinâmico do ferro e suas conseqüências geológicas e pedológicas.

Com relação ao primeiro ponto, sabe-se que os produtos amorfos são relativamente comuns em determinados tipos de solos e de produtos da alteração superficial de rochas, ocorrendo por vêzes em quantidades elevadas. Êstes produtos, concentrados na fração argila dos sedimentos e solos, caracterizam-se pela ausência de uma estrutura periódica, sendo, portanto, altamente desordenados, apesar de poderem apresentar, em pequena escala, um certo arranjo estrutural, (AIPEA, 1966).

Nos ambientes tropicais e sub-tropicais úmidos, especialmente na alteração de rochas básicas e ultrabásicas, os produtos amorfos de ferro (stilpnosiderita - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e silício e ferro (hisingerita - $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), ocupam um lugar de destaque na constituição mi-

O autor expressa seus sinceros agradecimentos ao Conselho Nacional de Pesquisas e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo apoio prestado ao desenvolvimento d'êste trabalho.

neralógica das formações superficiais, em especial a stilpnosiderita, que pode atingir teores por vezes superiores a 50% (DEVIGNE, 1959; SEG ALEN, 1964; MELFI, 1967 e 1968; SEG ALEN, 1968; SEG ALEN, 1969; LAMOUROUX et SEG ALEN, 1969 e SIEFERMANN, 1969).

Tal ocorrência em grande escala, sobretudo da stilpnosiderita, está em completo desacôrdo com dados de laboratório, pois inúmeros trabalhos demonstram que os geles de ferro são particularmente instáveis e sofrem rápida evolução para uma fase cristalina; neste sentido, é surpreendente a velocidade de cristalização de tais produtos amorfos.

MACKENZIE, 1952 e MACKENZIE and MELDAU, 1959 realizaram estudos pormenorizados sobre a evolução de geles ferrícos em laboratório e obtiveram fases cristalizadas, em questão de poucas semanas, a partir de produtos amorfos sintéticos. A natureza de tais fases diferia conforme o pH utilizado no ensaio. Para valores de pH alcalinos era favorecida a cristalização de goethita, enquanto que valores de pH ácidos favoreciam a formação de hematita.

SHELLMAN, 1959, observou que a cristalização dos geles era orientada principalmente pelo tipo de impureza iônica presente no meio. Assim, a presença de carbonatos e sulfatos nas soluções induz a formação de goethita, enquanto que a presença de Mg^{2+} ou Ca^{2+} promove uma evolução para hematita. Ao mesmo tempo, verificou-se que a existência de cátions na solução, tais como K^+ , Na^+ ou Ba^{2+} exerce pouca influência na evolução para uma ou outra fase cristalizada.

HERBILLON et CASTUCHE, 1962, estudando o comportamento de geles de alumínio sintetizados em laboratório, também demonstraram a importância do pH de precipitação do produto e da presença de impurezas iônicas no comportamento evolutivo dos geles.

Recentemente, GRUBB, 1969, estudando as mudanças de fases sofridas por geles de cátions trivalentes, em processos catamórficos, obteve resultados semelhantes aos encontrados pelos autores citados anteriormente, demonstrando que o pH é sem dúvida o parâmetro de maior importância no encaminhamento da cristalização, merecendo também destaque a pressão de CO₂, temperatura, concentração e impurezas iônicas.

Vários autores, realizando estudos de laboratório, quer com produtos sintéticos, quer com produtos naturais, evidenciaram a importância de determinadas substâncias na preservação dos geles no estado amorfo. SCHWERTMANN, 1966, analisou o efeito inibidor que a matéria orgânica do solo causa na cristalização de hidróxidos de ferro, devido à forte adsorção de ânions orgânicos pelo hidróxido de ferro amorfo. Efeito similar ocorre quando estão presentes nos solos ânions, tais como fosfatos (KRAUSE, 1963) e silicatos (SCHELLMAN, 1963 e TRAN-VINH-AN, 1968).

Infelizmente, tais trabalhos conduzidos de maneira absolutamente correta do ponto de vista experimental, foram efetuados em condições que estão longe de representar as encontradas na superfície do globo. Foram ensaios realizados em condições de sistemas físico-químicos fechados onde os agentes da evolução, permanecendo em contato com os materiais alteráveis, tendem a estabelecer um equilíbrio entre a fase sólida e a fase líquida, ficando assim bloqueadas as interações sólido-líquidas. Na natureza os fenômenos verificam-se de maneira diferente: caracteriza-se nitidamente uma evolução em sistemas físico-químicos abertos, onde é importante a entrada e saída contínua de substâncias. Para representarmos em laboratório condições que se aproximem das encontradas na natureza, torna-se necessária a utilização de extratores tipo soxhlet (ver explicação no capítulo 2 - Materiais e Métodos).

A abordagem de tal estudo tem que ser feita com modelos experimentais que reproduzam no laboratório condições existentes na natureza, pois qualquer análise unilateral, como os estudos feitos anteriormente, está conceitualmente errada.

Pretendendo situar o uso do soxhlet dentro do quadro da evolução superficial, como modelo do estudo do intemperismo, podemos estabelecer esquematicamente um paralelo entre a evolução sofrida pelos materiais expostos na superfície do Globo, tanto em laboratório como na natureza, e a relação entre sistemas físico-químicos abertos e fechados:

SISTEMAS FECHADOS		SISTEMAS ABERTOS	
laboratório	natureza	natureza	laboratório
evolução em recipiente fechado	evolução em condições de má drenagem	evolução em condições de boa drenagem	evolução dentro de extractores tipo soxhlet

aumento de mobilidade dos materiais constituintes

Com relação ao segundo ponto, o estudo do sistema $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ passou a despertar o interesse de pedólogos e geoquímicos, a partir do momento em que REIFENBERG, 1938, observando que a sílica coloidal era capaz de colocar em "solução" os precipitados de óxidos de ferro, atribuiu aos complexos ferrissilícicos um papel fundamental nos fenômenos de mobilização de compostos férricos em solos vermelhos das regiões mediterrâneas quentes. Convém assinalar que tais complexos nunca foram objeto de caracterização através de fórmulas ou estruturas específicas, responsáveis por este com

portamento.

A mobilidade relativa que o ferro possui nos processos geoquímicos de superfície, e sobretudo na formação dos solos, está em desacôrdo com o que preconiza a geoquímica clássica, com base as propriedades do ion Fe^{3+} . Segundo GOLDSCHMIDT, 1937, os íons que possuem potenciais iônicos médios, quando submetidos a hidrólise precipitam sob a forma de hidróxidos, retirando-se, desta forma, do ciclo de lixiviação; ora, o íon férrico, forma predominante nos processos superficiais, enquadra-se perfeitamente dentro desta categoria de íons, visto que possui um potencial iônico cujo valor é de 4,7. Entretanto, sabe-se que, na natureza, os óxidos e hidróxidos férricos, que se individualizam nos processos superficiais, apresentam comportamento que não corresponde ao esperado.

A mobilidade do ferro trivalente poderia ocorrer por:

- a) abaixamento de pH
- b) passagem de Fe^{3+} a Fe^{2+}
- c) formação de complexos ou quelatos
- d) Solubilização pela formação de colóides

Bastante improvável a primeira possibilidade, pois apenas a existência de pH com valores inferiores a 2,5 permitiria que o ferro pudesse migrar na forma trivalente (Fig. 1a); e estes valores raramente são encontrados nas condições superficiais. A segunda possibilidade talvez seja responsável por parte da migração do ferro, o qual, quando bivalente, pode-se manter na forma iônica, em soluções que apresentam valores de pH moderadamente ácidos (6,0). Em certas condições, microorganismos são susceptíveis de promoverem eficaz redução e solubilização do ferro; uma vez reduzido e solubilizado, este poderá migrar com grande facilidade. (BROMFIELD, 1953 e 1954).

A terceira maneira de migração do ferro seria formando complexos com substâncias orgânicas (BETREMIEUX, 1948 e BLOOMFIELD, 1956). Este tipo de transporte verifica-se, principalmente, em regiões de clima frio, onde o grau de degradação da matéria orgânica não é alto, permitindo a formação de compostos orgânicos de baixo peso molecular, que possuem capacidade de complexar o ferro, dando origem a quelatos. Desta forma, íons altamente carregados eletricamente, como o ferro trivalente, podem migrar em solução. Porém, em regiões tropicais, onde a água age praticamente por si só no decorrer do processo superficial, tendo em vista que toda a matéria orgânica é mineralizada, não há a possibilidade de formação deste tipo de complexo. Finalmente, a solubilização por formação de colóides é uma possibilidade que não tem sido utilizada para explicar a mobilidade do ferro trivalente, mas será por nós preconizada no decorrer do presente trabalho.

Foi, portanto, o trabalho de REIFENBERG (op.cit) e mais os dados obtidos por ALEXANDER et AL, 1954, e KRAUSKOPF, 1956 (Sobre a solubilidade da sílica, fig. 1b) e os de OKAMOTO, et al, 1957 e ACQUAYE and TINSLEY, 1965 (sobre a afinidade dos óxidos de metais trivalentes para com o "ácido" silícico), que fizeram crescer o interesse de estudo a respeito do comportamento da sílica nas condições exógenas; neste caso a solubilidade relativamente alta permite sua ocorrência nos processos superficiais, fazendo parte das soluções alterantes, quer na forma iônico, quer na forma polimerizada.

Após o trabalho de REIFENBERG, um grande número de pesquisadores devotaram extensivos estudos ao comportamento e caracterização do sistema ferrissilícico, merecendo citação os trabalhos de DEMOLON et BASTISSE, 1938 e 1944, que conseguiram obter em coluna de areia e calcário, a migração de um coprecipitado de óxido de ferro e sílica, pelo simples efeito de fenômenos associados à evaporação; TRICHET, 1963 e BASTISSE, 1964, coloca

FIG. 1a - Diagrama de solubilidade do ferro em função do pH

FIG. 1b - Diagrama de solubilidade da sílica em função do pH

em evidência a importância destes complexos na migração do ferro. Mais recentemente, entretanto, KHAN, 1960, com base em trabalhos experimentais, concluiu que em presença de íons de Ca^{2+} , a sílica coloidal deixa de propiciar a migração de Fe^{3+} .

HERBILLON et al, 1966; SEGALEN, 1967 e DE CONINCK, 1967, estudando os complexos ferrissilícicos, mostraram que na natureza estes complexos são constituídos de grandes quantidades de óxidos de ferro ligados a pequenas quantidades de sílica, sendo raros os casos em que a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ dos produtos amorfos formados na superfície da Terra, era superior a 1.

TRAN-VINH-AN, 1967, analisando o comportamento do sistema óxido de ferro-sílica-caolinita, utilizou para seus produtos sintéticos, relações molares por volta de 1, mostrando que valores excessivamente elevados da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ falseiam as interpretações sobre o comportamento dinâmico do ferro, em função da presença de sílica. Todas as pesquisas anteriores a TRAN-VINH-AN, foram realizadas utilizando-se compostos sintéticos inexistentes nos produtos resultantes da alteração das rochas, devido ao fato de apresentarem alta concentração de sílica (Tabela 1).

AUTORES	R.M. $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$		
REIFENBERG, 1938	60	-	120
DEMOLON et BASTISSE, 1938, 44	2,4	-	16,5
TRICHET, 1963	1	-	20
BASTISSE, 1964		8,2	
TRAN-VINH-AN, 1967	0	-	3

Tabela 1. - Relações molares $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ utilizadas por diferentes autores, no estudo do comportamento do sistema ferrissilícico.

A fim de investigar o comportamento e a evolução de geles férricos e ferrissilícicos, bem como caracterizar geoquimicamente o sistema óxido de ferro-sílica, em um domínio de concentrações relativas, próximas daquelas existentes na natureza, efetuamos a preparação de geles amorfos de ferro e geles amorfos mistos de ferro e silício, cuja relação molar fosse próxima de 1.

Com o objetivo de atingir a finalidade do presente trabalho e para reproduzir em laboratório condições semelhantes às aquelas encontradas em regiões tropicais úmidas, submetemos os geles à técnicas de lixiviação contínua, por meio de extratores Soxhlet, a fim de reproduzir o ciclo da água na natureza (PEDRO, 1964).

II

MATERIAIS E MÉTODOS

No presente estudo, além da utilização de modelos experimentais de laboratório, foi necessário efetuar a preparação de geles amorfos de ferro e de silício e ferro. Tais produtos, de fácil obtenção, são comparáveis aos produtos naturais (SEGALEN, 1964). Esta preparação fez-se necessária, pois os geles amorfos encontrados na natureza são de difícil caracterização e obtenção no estado puro; portanto, é muito mais cômoda sua síntese em laboratório.

O termo amorfo aqui utilizado, não foi empregado em sua aceção usual, isto é "produto caracterizado pela existência de um retículo completamente desordenado, desvestido de simetria e periodicidade", mas sim, tendo-se em vista a técnica empregada em sua determinação. Tal aceção, está de acordo com as normas apresentadas pela Comissão Internacional de Estudo dos Minerais de Argila, durante a 2ª Conferência Internacional sobre as Argilas, realizada em Jerusalém, em 1966.

Em seu ensaio de classificação dos constituintes amorfos dos solos, PEDRO, 1966, apresenta alguns critérios que permitem sua caracterização: valor da carga superficial, composição química, número dos elementos constituintes (exceto água), natureza da superfície e organização estrutural. Para o caso dos geles ferrícos e ferrissilíceos teríamos a seguinte classificação:

Denominação	Natureza dos elementos	Nº de elementos representados no gel	Valor da carga elétrica superficial (eletron/m ²)	Organização estrutural*
Stilpnosiderita	Fe	gel puro	nula	Oc
Hisingerita	Si-Fe	gel misto	efetiva > 0,1	(Te-Te) Oc

* Oc = octaedro
Te = tetraedro

1 - Preparação dos geles

As técnicas aqui empregadas foram aproximadamente aquelas descritas por GEITH, 1952; MACKENZIE and MELDAU, 1959 e TRAN-VINH-AN, 1967.

1.1. Gel Férrico

O gel férrico foi preparado em condições de pH 7, por adição de Na OH a uma solução de cloreto de ferro (III). A precipitação deu-se a frio; utilizou-se NaOH a 1 N e cloreto férrico obtido a partir de uma solução de FeCl₃, com densidade igual a 1,26, o que corresponde a 340,7 g/l de FeCl₃. O precipitado formado foi deixado em repouso, e em seguida lavado abundantemente em uma centrífuga, a fim de eliminar tôdas as impurezas iônicas presentes, e secado a 80°C em uma estufa. O produto formado possui a aparência de um clássico xerogel bruno (brown gel), que foi designado de GEL A.

1.2. Gel Ferrissilícico

Como na natureza a relação molar SiO₂/Fe₂O₃ dos constituintes amorfos raramente é superior a 1, fomos levados a preparar 3 espécies de geles, com

relações molares próximas a 1. Estes coprecipitados foram obtidos a frio e a precipitação deu-se como no caso precedente, em pH 7,0, assim conseguida: foi adicionada a uma solução de cloreto férrico, gôta a gôta e sob contínua agitação, uma solução de metassilicato de sódio ($\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}, 5\text{H}_2\text{O}$) cuja concentração varia em função da relação molar desejada. Após decantação e lavagens sucessivas, a fim de eliminar tôdas as impurezas iônicas existentes (sódio e cloro), os precipitados foram secados em uma estufa a 80°C e posteriormente analisados.

Pelo procedimento acima descrito, obtivemos os três tipos de geles desejados, que receberam as seguintes denominações:

$$\text{GEL B} - \text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,8$$

$$\text{GEL C} - \text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,0$$

$$\text{GEL D} - \text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,3$$

2 - Caracterização e constituição dos geles

2.1. Gel Férrico

As diversas características do gel férrico (Gel A) são apresentadas na tabela 2. Seu exame evidencia rapidamente que o grau de hidratação, a capacidade de troca iônica e a superfície específica são típicas de materiais mal cristalizados. Com efeito, os difratogramas de raios X (Fig. 2) mostram de maneira nítida essa desorganização estrutural, não apresentando nenhuma reflexão de Bragg. A curva da análise térmica diferencial (Fig. 3) apresenta um pico endotérmico ao redor de 170°C, que caracteriza uma reação de desidratação do produto, e um forte pico exotérmico ao redor de 400°C, que se relaciona a uma mudança de fase do material, passando de amorfo para hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Esta cristalização foi comprovada por meio de difratogramas de raios X. Diagramas do material aquecido até 400°C eram tipicamente de

Tipos de Geles	Gel Férrico		Gel Ferrissilícico	
	A	B	C	D
Preparação	a frio	a frio	a frio	a frio
Composição				
Química				
SiO_2	-	18,9	18,0	24,7
Fe_2O_3	82,3	63,3	49,2	50,0
Na_2O	0,2	0,6	2,2	3,7
H_2O	17,5	17,2	30,8	22,3
Total	100,0	100,0	100,2	100,7
Grau de Hidratação	$\text{Fe}_2\text{O}_3; 1,9 \text{H}_2\text{O}$	$0,8 \text{SiO}_2;$ $\text{Fe}_2\text{O}_3; 2,4$ H_2O	$\text{SiO}_2; \text{Fe}_2\text{O}_3$ $5,7 \text{H}_2\text{O}$	$1,3 \text{SiO}_2; \text{Fe}_2\text{O}_3$ $4 \text{H}_2\text{O}$
Relação Molar				
$\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$	0	0,8	1,0	1,3
CTC (mEq/100g)	11,5	66,5	82,2	125,0
Superfície Específica (m^2/g) ⁽¹⁾	151	251	346	300
Caracterização Mineralógica	Amorfo	amorfo	amorfo	amorfo

(1) Determinações realizadas por M.J. GUYOT do I.N.R.A. - CHATEAURoux - (FRANÇA)

Tabela 2. - Caracterização dos geles férricos e ferrissilícicos.

Fig.2-Difratogramas dos geles férricos e ferrissilícicos A,B,C e D

Fig. 3 - Curvas termodiferenciais dos geles iniciais: A - gel férrico; B - gel ferrissilícico, R.M. = 0,8; C - gel ferrissilícico, R.M. = 1,0; D - gel ferrissilícico, R.M. = 1,3.

produtos amorfos, porém, logo acima desta temperatura (ao redor de 420°C) os difratogramas revelavam a presença de hematita. Resultados análogos são assinalados nos trabalhos realizados por KULP and TRITES, 1951; GEITH, 1952 e MACKENZIE and MELDAU, 1959.

A curva termoponderal (Fig. 4) indica uma perda de peso gradativa de 13%, que termina por volta de 400°C, corroborando a natureza amorfa do produto.

2.2. Geles Ferrissilícicos

As características químicas, geoquímicas, mineralógicas e térmicas dos diferentes geles ferrissilícicos são apresentadas na tabela 2 e nas figuras 2, 3 e 4.

A difração dos raios X mostram estarmos realmente diante de produtos amorfos que sofrem desidratação progressiva à medida que o aquecimento aumenta. As curvas termoponderais (Fig. 4) também indicam perdas de peso, oscilando entre 15 e 30%, e terminando sempre por volta de 400°C e 500°C.

A curva D, da figura 4, apresenta uma pequena inflexão ao redor de 800°C, ocasionada por uma reação de perda de oxidrilas.

As curvas térmicas diferenciais (Fig. 3) não apresentam, excetuando-se os fortes picos endotérmicos relativos à perda d'água (entre 125 e 150°C), senão pequenos picos exotérmicos acima de 750°C, que correspondem à cristalização da hematita ($\propto \text{Fe}_2\text{O}_3$). O gel ferrissilícico D, apresenta uma curva (D da figura 3) com picos endotérmicos entre 800 e 900°C, provavelmente relacionados a uma perda d'água de constituição (oxidrilas); tal fato é corroborado pela reação de perda de peso verificada na análise termoponderal, à mesma temperatura.

Fig. 4 - Curvas termoponderais do gel (A) férrico, (B) gel ferrissilícico
R.M = 0,8 (c). gel ferrissilícico de R.M = 1,0 e (D) gel ferrissilícico de R.M = 1,3

A capacidade de troca catiônica, bastante elevada em relação aquela apresentada pelo gel férrico, parece estar intimamente ligada ao teor em sílica do material amorfo, pois apresenta um aumento progressivo proporcional à relação molar $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$; ao contrário, a superfície específica, também mais elevada do que a apresentada pelo gel férrico, é relacionável ao teor em água do produto (Fig. 5).

3 - Processo Experimental de Evolução

O estudo do sistema $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, já foi objeto de diversos trabalhos, sendo o mais recente realizado por HERBILLON et TRAN-VINH-AN, em 1966. Porém, como já tivemos oportunidade de discutir na introdução os ensaios levados a efeito, tanto por estes pesquisadores, quanto por seus antecessores, foram efetuados em condições de laboratório que em nada se assemelham à evolução que os materiais sofrem no meio natural de superfície. Na realidade, tais pesquisas foram realizadas em condições que representam sistemas fechados, onde sempre se obtinha um equilíbrio entre as concentrações dos elementos existentes na fase líquida e na fase sólida. (CORRENS e colaboradores, 1938-1952).

Na tentativa de obter resultados experimentais válidos para correlações com os fenômenos naturais, fomos levados a utilizar modelos experimentais, onde, sob condições controladas, fôsse possível analisar a relação existente entre os diferentes fatores que afetam as transformações superficiais, estabelecendo paralelos que permitissem explicar o que ocorreu no tempo.

A evolução dos materiais na superfície do Globo resulta da ação dos elementos climáticos, e em particular os hídricos, que se ligam diretamente ao ciclo da água no meio exógeno e cujas quatro fases sucessivas e características são: precipitação atmosférica, infiltração, acumulação e eva

Fig. 5 - (a) Comportamento da capacidade de troca de cations frente à relação molar e (b) da superfície específica frente ao grau de hidratação.

poração. Desta forma, aquela que melhor se adapta aos estudos dos fenômenos em laboratório, parece ser a experiência cíclica.

A reprodução deste ciclismo é conseguida em condições experimentais, pela utilização de um simples extrator soxhlet (Fig. 6). Tal dispositivo, adaptado por PEDRO, 1964, foi usado com grande sucesso por PEDRO, 1964, a fim de abordar problemas da evolução de minerais e de rochas cristalinas em condições próximas àsquelas encontradas na superfície do Globo; e por PEDRO et LUBIN, 1968, no estudo da evolução de geles aluminossilícicos.

O soxhlet satisfaz grande parte das condições necessárias para o estudo experimental da evolução exógena, pois:

- Do ponto de vista hídrico, reproduz perfeitamente o ciclo da água.

- Do ponto de vista geoquímico, permite obter dissolução contínua dos fragmentos dos materiais colocados no interior do extrator. As duas fases geoquímicas que resultam de todo o processo de evolução superficial, podem ser facilmente separadas, à medida que a evolução progride, graças ao dispositivo lateral de sifonagem. A 1ª, é a fase residual, que se encontra no próprio extrator; é constituída por minerais de neoformação, que provêm da recombinação in situ dos elementos acumulados no decorrer da evolução. A 2ª, é a fase lixiviada, que compreende todos os elementos susceptíveis de migrarem em solução, após sua extração. Essa fase se concentra no recipiente inferior, progressivamente, pela ebulição contínua. O balão de acumulação representam sistemas geológicos que caracterizam as bacias endorréicas naturais.

- Finalmente, do ponto de vista estritamente geológico e pedo genético, a presença do sifão lateral disposto a uma altura bem determinada, permite obter, simultaneamente, no mesmo extrator, duas zonas superpostas, cujas características hídricas são nitidamente diferentes: a zona superior

Fig. 6 - Esquema do dispositivo experimental.

do soxhlet, situada acima do nível do sifão, onde o material se encontra sempre úmido, porém jamais encharcado, processando-se assim a evolução em contato com o ar - É a zona atmosférica. A zona inferior, situada abaixo do nível do sifão, apresenta o material encharcado temporariamente com as soluções alterantes, em consequência da subida do plano de água até o nível do sifão. A evolução se produz com alternância de um estado de impregnação total e um estado de umidificação superficial, representado "grosso modo" a zona de flutuação freática. (Fig. 7).

Além dessas inúmeras vantagens, este dispositivo torna-se cômodo, pois permite a variação dos diversos parâmetros que intervêm no processo da evolução superficial, tais como: temperatura (que depende somente da regulagem do aquecimento), drenagem (que depende do aquecimento e da altura relativa do sifão) e características físico-químicas das soluções de alteração (que podem ser modificadas pela adição de diferentes substâncias).

Os ensaios foram realizados usando-se uma quantidade determinada de fragmentos dos gales preparados (cerca de 60 gramas), com diâmetros aproximados de 1 mm, que foram dispostos no interior do soxhlet. Examinando a Fig. 7, nota-se facilmente que todo o material está colocado em nível inferior ao máximo da água de percolação e que, portanto, a evolução se processará dentro da zona de flutuação freática.

As condições térmicas e hídricas de todos os ensaios foram idênticas àsquelas utilizadas por PEDRO, 1964 e PEDRO et LUBIN, 1968, isto é, lixiviação contínua e intensa, da ordem de 3,5 litros por dia, a uma temperatura próxima a 65°C. Quanto à natureza das soluções de alteração, neste estudo fazemos intervir, ao lado da água pura, outros agentes, tais como CO_2 ou $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, cujos constituintes (moléculas ou íons), fortemente po

Fig. 7 - Detalhe do extrator. Observa-se o cartucho de celulose, onde os geles foram colocados, com a finalidade de evitar sua dispersão

larizados, são susceptíveis de agir sobre os geles em evolução. Desta maneira, os ensaios foram realizados sob 3 condições específicas:

- água destilada (pH ao redor de 6,0)
- água contendo gás carbônico, de concentração aproximada a M/100 (pH ao redor de 4,5). A realização experimental não apresenta nenhum problema específico, conforme trabalho de PEDRO, 1964.

- água enriquecida em sílica. Neste caso, o extrator teve que sofrer uma ligeira modificação, para permitir que a água de condensação - atravessasse uma camada de gel de sílica, antes de entrar em contato com os geles férricos e ferrissilícicos (Fig. 8). A concentração obtida é da ordem de 200 mg/l de H_4SiO_4 , o que corresponde a uma solução ligeiramente sub-saturada na temperatura da experiência. O pH da solução é próximo de 5,0.

Os ensaios foram iniciados simultaneamente; o aquecimento necessário à evaporação da água dos balões e a consequente lixiviação, foram garantidos por aquecedores elétricos. Os diversos ensaios tiveram duração de tempo diferente, conforme a intensidade e as características da sua evolução.

Periódicamente, o material concentrado nos balões era retirado, secado e pesado e posteriormente analisado, a fim de permitir a verificação da evolução química do processo; e o material coletado na parte superior do extrator (residual) dava-nos indicações da evolução química e mineralógica do gel in situ.

4 - Métodos Analíticos

4.1. Métodos Químicos

4.1.1. Análises químicas totais

As análises químicas foram efetuadas com a finalidade de dosagem de SiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O e H_2O . Tanto os geles amorfos iniciais, como os produtos

FIG. 8 - ADAPTAÇÃO DO SOXHLET PARA UTILIZAÇÃO NOS
ENSAIOS COM SOLUÇÕES ALTERANTES RICAS EM SÍLICA

evoluidos nos diferentes ensaios foram analisados utilizando-se o método da dissolução em ácido clorídrico a quente ou pelo método da fusão alcalina.

A SiO_2 foi dosada pelo método gravimétrico, após a realização de duas insolubilizações e recuperação dos óxidos trivalentes e também pelo método colorimétrico, que foi empregado para os materiais dissolvidos e acumulados nos balões, junto com as águas de lixiviação. O Fe_2O_3 foi dosado por titulação com bicromato de potássio, enquanto que a dosagem do Na_2O foi determinada por espectrofotômetro de chama. A água total foi determinada a partir da medida da perda de peso que o material sofre entre 110 e 1.000°C.

4.1.2. Capacidade de troca de cátions (CTC)

A capacidade de troca de cátions foi obtida pela forma direta, empregando-se o processo do acetato de potássio $(\text{CH}_3\text{COO})\text{K}$: 100 mg do produto foram percolados com 100 cc de acetato de potássio 1 N, em condições de pH próximo a 8,0; em seguida, o material foi lavado em uma centrífuga com álcool etílico a 95%, a fim de se obter a eliminação completa de excesso da solução salina. Posteriormente, o produto foi levado para uma estufa, pesado e analisado quimicamente, a fim de determinar-se o teor de potássio retido.

4.2. Métodos Físicos

Entre os métodos físicos, foram empregados a difração de raios X, análise térmica diferencial, análise térmica ponderal ou gravimétrica e medidas de superfície específica.

4.2.1. Difração de raios X.

Utilizamos dois processos no estudo das amostras através dos raios X:

Processo Fotográfico

Os diversos diagramas de pó foram obtidos em câmaras Debye-Scherrer de 114,6 mm, tendo sido as radiações de Cu e Fe, respectivamente com $\lambda = 1,5418$ e $1,9373 \text{ \AA}$. Para a identificação das fases cristalinas presentes foram consultadas as fichas da ASTM (X-ray powder data file, 1965) ou dados mais recentes encontrados na literatura especializada.

Difratometria

Os difratogramas foram obtidos em equipamento Norelco (Phillips), provido de registro gráfico automático, utilizando-se, de acordo com as necessidades, antecâtedos de Cu ou Fe. As características das análises foram as seguintes: CuK α , filtro de Ni, regime de 35 kV e 20 mA e velocidade de 2° por minuto.

4.2.2. Análise térmica diferencial (ATD)

Neste tipo de estudo, a análise térmica diferencial torna-se um método de importância capital, pois fornece resultados altamente significativos na interpretação das diferentes fases cristalinas, sobretudo quando o estudo é feito em associação com os raios X.

Para a análise térmica, as amostras foram pulverizadas (100 meshes) e submetidas a aquecimento até 1.000°C , a razão de 10°C por minuto, utilizando-se como inerte, a alumina calcinada, em equipamento analisador da ADAMEL, com registro eletrônico automático, modelo ATD-63/1.

4.2.3. Análise térmica gravimétrica (ATG)

Outro método térmico de grande utilidade em nosso estudo, foi análise térmica gravimétrica, pois apesar de não se prestar para a identifica-

ção dos diferentes produtos resultantes da evolução, fornece dados concretos para avaliações quantitativas das fases presentes.

As curvas termoponderais apresentadas foram obtidas em um aparelho ADAMEL, modelo CHEVENARD TH-59/1, com registro eletrônico automático e sensibilidade de 0,5 a 5 mm/mg, com forno para temperaturas até 1.500°C.

4.2.4. Medidas de superfície específica (BET)

As medidas de superfície específica foram feitas segundo o método da absorção de butana a baixa temperatura, em um cromatógrafo do tipo NELSEN and EGGERTSEN, 1958.

III

EVOLUÇÃO EXPERIMENTAL

Neste capítulo exporemos o conjunto dos resultados obtidos nos 3 grupos de ensaios efetuados:

Grupo 1 - ensaios realizados em condições de boa drenagem, e em presença de água destilada (pH ao redor de 6,1) - Gel A, ensaio A₁; Gel B, ensaio B₁ e Gel C, ensaio C₁.

Grupo 2 - ensaios realizados em condições de boa drenagem, e em presença de água com gás carbônico (CO₂) dissolvido (pH ao redor de 4,5) - Gel A, ensaio A₂ e Gel C, ensaio C₂.

Grupo 3 - ensaios realizados em condições de boa drenagem, e em presença de água rica em sílica dissolvida (pH ao redor de 5,0) - Gel A, ensaio A₃; Gel B, ensaio B₃ e Gel D, ensaio D₃.

Para efeito de apresentação dos resultados, visando a uma melhor esquematização do trabalho, os resultados obtidos para os ensaios do grupo 1 e do grupo 2 (tendo como agente responsável pela evolução, respectivamente, água pura e água com gás carbônico dissolvido) foram descritos em conjunto :

isto porque, no decorrer dos ensaios, apresentam comportamento evolutivo semelhante, diferindo única e exclusivamente no que diz respeito à velocidade de evolução, bem mais rápida nos ensaios do grupo 2.

Na tabela 3, estão relacionados todos os ensaios realizados.

As experiências tiveram duração de tempo variável, de acordo com o tipo de ensaio. Os resultados obtidos provêm do estudo da fase lixiviada (migrante), isto é, do material que parte dissolvido e que através do sifão, se acumula no balão; e também, do exame do material que permanece dentro do extrator, que constitui a fase residual (eluviado).

Agente de evolução	Água destilada	Água com CO ₂	Água rica em sílica
Gel férrico A	A ₁	A ₂	A ₃
Gel ferrissilícico R.M. = 0,8 B	B ₁		B ₃
Gel ferrissilícico R.M. = 1,0 C	C ₁	C ₂	
Gel ferrissilícico R.M. = 1,3 D			D ₃

Tabela 3 - Tipos e notações dos ensaios realizados com os geles férricos e ferrissilícicos.

Os diversos lixiviados foram coletados nos balões, a intervalos de tempo mais ou menos regulares, cujos módulos dependiam do teor em elementos existentes nas águas de drenagem, provenientes da parte superior do extrator. A opacidade apresentada pelo líquido contido no balão, indica clara

mente o teor em material dissolvido.

Cada lixiviado, no momento em que foi coletado caracterizou-se pelos seguintes dados:

- número de litros de lixiviação correspondente;
- peso total, expresso em produto desidratado;
- composição química;
- parâmetro molar $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$;

A partir destes dados obtivemos resultados, tais como:

- composição ponderal do lixiviado, expressa em miligrama por litro, que corresponde à intensidade de transporte em solução, dos íons constituintes dos geles.
- composição média do lixiviado (%), que permite a caracterização da dinâmica da evolução.

As análises globais da fase residual foram efetuadas no término de cada experiência. Entretanto, sua contínua evolução pôde ser observada, quer do ponto de vista químico, quer do ponto de vista mineralógico, ou ainda do ponto de vista geoquímico, por meio de pequenas amostragens efetuadas na parte superior do material colocado no interior do extrator, sem interrupção do ensaio. Nestas amostras eram determinados:

- variação do teor em água, por intermédio de análises termoponderais;
- composição química;
- parâmetro molar $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$;
- Composição mineralógica.

Sistematicamente, eram realizadas medida de pH, tanto nas soluções de extração na hora da sifonagem, como também nas soluções acumuladas no balão. Estas medidas, extremamente simples de serem obtidas, fornecem uma

boa indicação sobre o comportamento da evolução, no que diz respeito às possíveis etapas que caracterizam o processo.

1. Evolução do gel férrico

O gel férrico sofreu todos os tipos de evolução, isto é, lixiviação em água pura, em água com CO_2 dissolvido e em água rica em sílica dissolvida.

1.1. Lixiviação em água pura e água com CO_2 dissolvido (Ensaio A_1 e A_2)

Estas experiências tiveram curta duração, de, aproximadamente 10 dias para ambos os ensaios, correspondendo a cerca de 35 litros de lixiviação contínua.

1.1.1. Caracterização dos lixiviados e dinâmica da evolução

As águas de lixiviação, que a princípio se apresentavam relativamente límpidas, tornaram-se rapidamente turvas, por volta do 10º dia de funcionamento contínuo do ensaio, em consequência de intensa eliminação de ferro, devido a uma dispersão substancial do gel; e isto nos obrigou a interromper o ensaio.

Os valores do pH das soluções acumuladas nos balões, foram sempre fortemente ácidos, variáveis entre 2,1 e 2,6, em virtude da lixiviação preferencial de ions Cl^- retidos pelo material quando de sua preparação. Entretanto, a tendência do pH é tornar-se menos ácido, à medida que o ensaio evolui. Os valores do pH das soluções de extração, no momento da sifonagem, são mais altos e aproximadamente constantes, por volta de 3,6.

Os dados consignados na tabela 4, resultantes das análises efetuadas nos materiais lixiviados, permitem ressaltar que:

		Ensaio		A ₁	Ensaio		A ₂
Número de Série		1	2		1	2	
Volume de lixiviação em litros		14	32		21	35	
Peso desidratado em gramas		0,144	1,856		0,154	0,930	
Análise Química	Fe ₂ O ₃	95,2	95,2		61,8	61,3	
	Na ₂ O	0,2	-		-	-	
	H ₂ O	4,6	4,8		38,2	36,9	
	Total	100,0	100,0		100,0	100,0	
pH no balão		2,1	2,6		2,4	2,3	
Ferro dissolvido em mg/l		10,3	58,0		7,3	26,5	

Tabela 4 - Características químicas dos produtos lixiviados, acumulado no balão.

Fase		Ensaio				Ensaio		Ensaio	
Residual		Gel	A ₁			Gel	A ₂		
		A	1	2	3	A	1	2	3
Volume de lixi- viagem em litros		-	8	14	32	-	3	21	35
pH no extrator		-	3,6	3,8	3,8	-	3,4	3,7	3,7
Análise Química	Fe ₂ O ₃	82,3	85,4	89,2	91,3	82,3	86,5	91,4	96,3
	Na ₂ O	0,2	0,1	-	-	0,2	-	-	-
	H ₂ O	17,5	14,5	10,2	8,7	17,5	13,5	8,6	3,7
	Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Grau de hidrata- ção		Fe ₂ O ₃ ; 1,9 H ₂ O			Fe ₂ O ₃ ; 0,8 H ₂ O	Fe ₂ O ₃ ; 1,9 H ₂ O			Fe ₂ O ₃ ; 0,3 H ₂ O
C.T.C. mEq/100g		11,5	N.D	N.D	6,6	11,5	N.D	N.D	5,2
Composição Mineralógica		Amorfo	amorfo	Hematita	Hema- tita	Amorfo	Amorfo	Hematita	Hematita

Tabela 5 - Características químicas e mineralógicas dos materiais evoluídos em presença de água destilada e água com CO₂ dissolvido.

- a drenagem intensa e contínua promove o transporte de pequena quantidade de ferro, que atinge no ensaio A_1 , a 10,3 miligramas de ferro por litro, enquanto que no ensaio A_2 , chega somente a 7,3 miligramas de ferro por litro (ver capítulo IV).

- a acentuada lixiviação de ferro observada nas análises das amostras da série 2 de ambos os ensaios, se devem ao início de intensa dispersão sofrida pelo gel. As análises aos raios X dos produtos lixiviados, correspondentes à série 2, evidenciaram a presença de hematita, no ensaio A_1 ; e hematita e goethita no ensaio A_2 , o que significa que o ferro, nesta fase, não foi solubilizado na forma iônica, como na série anterior, mas sim em suspensão coloidal, na forma de α Fe_2O_3 ou $FeOOH$.

1.1.2. Caracterização da fase residual

O estudo sobre a constituição química e mineralógica da fase residual foi obtido através da análise de amostras coletadas na parte superior do extrator, em diferentes etapas da evolução do ensaio. No final do mesmo, os materiais analisados eram provenientes, não só da parte superior do extrator, mas também da inferior.

Em ambas as experiências, a evolução do gel in situ foi efetiva; isto pôde ser notado através dos resultados da análise química (tabela 5), difração de raios X (fig. 9), análise térmica diferencial (fig. 10) e análise termoponderal (fig. 11), efetuadas sobre o material coletado nas diversas etapas do ensaio.

A análise destes dados permite-nos verificar que a cristalização dos geles é extremamente rápida, tanto no ensaio A_1 , como, principalmente, no ensaio A_2 , onde após 3 litros de lixiviação ocorreu o aparecimento

Fig. 9 - Difração de raios X mostrando a evolução do gel férrico (A), em presença de água destilada - ensaio A_1 (B), e água com CO_2 dissolvido - ensaio A_2 (C). Observa-se em C a existência de raios pertencentes à goethita.

Fig. 10 - Curvas termodiferenciais dos produtos evoluídos a partir do gel A.

Fig. II - Curvas termoponderais dos produtos evoluídos a partir do Gel férrico A.

to de goethita. À medida que a evolução progride, tem-se a formação de hematita, ou seja, a fase predominante da evolução.

A hematita revelou-se nitidamente, após os resultados da difração de raios X, onde as reflexões a $3,67 \text{ \AA}$, $2,69 \text{ \AA}$ - $2,50 \text{ \AA}$ - $1,54 \text{ \AA}$ são típicas para a forma α Fe_2O_3 (fig. 9). A goethita não só foi constatada através dos raios X, mas principalmente pela reação endotérmica ao redor de 340°C , evidenciada pela curva da análise térmica diferencial (fig.10).

A perda intensa de peso (fig. 11), que está de acordo com a desidratação sofrida pelo material ao longo da evolução, bem como a diminuição efetiva da capacidade de troca iônica, são dados que corroboram a formação de uma fase cristalina no decorrer do ensaio. Entretanto, tal cristalização está longe de ser total, como bem testemunham os picos exotérmicos que persistem acima de 400°C . Com efeito, nem a hematita, nem a goethita provocam o aparecimento de picos exotérmicos; somente os outros hidratos de ferro, em geral mal cristalizados e menos estáveis, conduzem a tal resultado, em virtude da recristalização da hematita, seja diretamente, seja pela reorganização de uma fase γ Fe_2O_3 (MACKENZIE, 1952 e MACKENZIE and MELDAU, 1959).

O gel inicial sofreu maior evolução no ensaio A_2 que no A_1 , conduzindo à individualização de grande quantidade de hematita associada a pequenos teores de goethita. A cristalização mais desenvolvida pôde ser verificada através do pico exotérmico existente ao redor de 400°C (característico para material amorfo - fig. 10), bem menor neste ensaio que no A_1 : ao mesmo tempo, a desidratação é muito mais efetiva, tanto que no final do ensaio, o produto contém um teor em água inferior a 4%.

1.1.2.1. Constituição mineralógica - avaliação dos produtos cristalizados.

Não havendo completa cristalização, tornou-se interessante avaliar a quantidade de hematita e goethita formada no interior da fase residual, recuperada no final do ensaio. Para este fim, utilizamos alguns métodos baseados na solubilização das frações amorfas, como por exemplo, aqueles preconizados por SCHWERTMANN, 1964, SEGALIN, 1968, ou ainda o método clássico de dissolução com HCl N. Antes de aplicá-los aos materiais evoluídos, testamo-los sobre o gel inicial. Os resultados obtidos acham-se consignados na tabela 6 e mostram que os tratamentos com oxalato (SCHWERTMANN, 1964) ou o tratamento clássico com HCl N não dissolvem totalmente o gel, apesar deste apresentar-se, de início, completamente desorganizado. Nossos resultados diferem grandemente daqueles apresentados por SCHWERTMANN, 1964, mostrando a importância da influência da maneira de preparação sobre a textura e a reatividade dos geles. Aqui, com efeito, os geles sofreram uma secagem (xerogel), tornando-se por este motivo, dificilmente solúveis, se bem que não cristalizados.

Teor total em em Fe_2O_3 (método triácido)	Fração dissolvida (em Fe_2O_3 %)		
	método de SEGALIN	método de SCHWERTMANN	método de HCl N á frio
80,3%	79,5%	20,0%	13,6%

Tabela 6 - Aplicação dos métodos de solubilização ao gel A (inicial)

O método de SEGALIN, desenvolvido para a dosagem de Fe_2O_3 amorfos nos solos tropicais, mostrou-se mais eficiente, por isso o utilizamos também nos produtos evoluídos. Tal método baseia-se no fato de que os produ

tos amorfos são mais rapidamente solubilizados que os produtos cristalizados. As amostras a serem analisadas foram tratadas alternadamente com ácido clorídrico - HCl 8N, durante 30 minutos e NaOH 0,5 N durante 5 minutos. Após cada tratamento, efetuava-se a dosagem do ferro que passava em solução. Finalmente, construiu-se a curva cumulativa das quantidades de ferro extraído em função do número de ataques. A fração amorfa é estimada sobre a ordenada, a partir da intersecção feita com o prolongamento da curva.

Utilizando este método, concluímos que o ensaio A_1 possui cerca de 36% de hematita cristalizada, enquanto que o ensaio A_2 apresenta cerca de 50% de hematita e 6% de goethita. A figura 12, representa o número de extrações realizadas em função da quantidade de ferro dissolvido dos produtos desidratados. O exame das curvas ressalta rapidamente que o gel A é constituído de uma só fase amorfa, enquanto que as curvas relativas aos ensaios A_1 e A_2 evidenciam a existência de mais de uma fase. O ensaio A_1 apresenta duas fases, caracterizadas pela forte inflexão da curva, após o segundo ataque, significando uma diminuição na quantidade de ferro extraído. O prolongamento deste segundo ramo da curva, até o eixo das ordenadas permite calcular o teor em hematita. Já a curva A_2 apresenta 3 segmentos retos, com inclinações diferentes. A primeira inflexão refere-se à quantidade de goethita presente; a segunda é relativa à quantidade de hematita - (todos os resultados foram comprovados por meio de análises aos raios X).

Podemos também obter uma idéia da quantidade de hematita formada ao longo da evolução, utilizando os cálculos efetuados por GLEMSER, 1959. Para este pesquisador, o gel férrico é o protótipo dos hidróxidos condensados, e pode ser representado pela fórmula geral seguinte: $FeO \ n/2 \ (OH)_{3-n}$, onde n varia de zero $[Fe(OH)_3 \text{ -teórico}]$ a 3 $[Fe_2O_3]$, à medida que há condensação dos OH e liberação das moléculas de H_2O . Se conhecermos n, po

Fig. 12 - Determinação da fração amorfa nos produtos evoluídos a partir do gel férrico A.

deremos avaliar a proporção de Fe_2O_3 anidro nos produtos. A diferença entre o valor encontrado desta maneira no fim dos ensaios e aquele obtido no material inicial, pode ser considerada como um valor indicativo da quantidade de hematita formada durante a lixiviação. Os resultados são indicados na tabela 7.

ensaios		conteúdo de Fe_2O_3 nos produtos finais (%)	conteúdo de Fe_2O_3 no gel A (%)	teor em hematita (%)
GEL A	A_1	73,5	33,3	40
	A_2	90,0	33,3	57

Tabela 7. - Avaliação da quantidade de hematita formada nos ensaios A_1 e A_2 .

Constata-se assim que a lixiviação provoca uma evolução rápida dos geles, com o aparecimento de uma quantidade de hematita que oscila ao redor de 50%.

1.2. Lixiviação em água rica em sílica (Ensaio A_3)

Este ensaio teve duração bem mais longa, 60 dias, correspondendo aproximadamente a uma lixiviação total de 210 litros, sob a influência de solução aquosa contendo 200 mg/l de sílica dissolvida.

1.2.1. Caracterização dos lixiviados e dinâmica da evolução

Durante todo o ensaio, as águas de drenagem mantiveram-se com coloração clara, ligeiramente opalescente, indicando que o ferro não migrou e

que, o gel não se dispersou. Realmente, a eliminação do ferro, durante todo o desenrolar da experiência foi insignificante, apresentando valores inferiores a 0,1 mg/l (Fig. 13). A opalescência das águas justificava-se pela grande quantidade de sílica dispersa.

Os resultados apresentados na tabela 8, evidenciam que a simples adição de sílica ao sistema, por meio das soluções de alteração que provocaram a evolução do gel A, produziu uma grande diferença no comportamento dinâmico do ferro, em relação aos ensaios anteriores. Entretanto, tal estudo não oferece nenhum dado conclusivo com respeito a essa diferença de comportamento, pois a sílica adicionada era quase que totalmente eliminada, tornando-se difícil a hipótese de formação de um composto misto de silício e ferro.

Os valores do pH das soluções que se acumularam no balão foram sempre acentuadamente ácidos (variáveis entre 2,2 e 3,3), da mesma forma que os verificados nos ensaios anteriores, os quais tendem a um ligeiro aumento, à medida que a evolução progride. Entretanto, os valores do pH das soluções de contato, medidos no momento da sifonagem, apresentam-se mais elevados (entre 4,0 e 4,7), aumentando também com a evolução.

1.2.2. Caracterização da fase residual

O estudo e caracterização dos materiais evoluídos in situ foram realizados periodicamente, até o final do ensaio, com a ajuda dos métodos químicos e mineralógicos mencionados acima. O final do ensaio foi determinado quando o produto residual apresentou evidências de estar completamente estabilizado, quer do ponto de vista químico, quer do ponto de vista geoquímico e mineralógico. Por fim, foram coletadas duas amostras, sendo uma delas do fundo do extrator, representando condições de drenagem imperfeita.

Fig 13 — Eliminação de Fe_2O_3 em mg/l durante a evolução do gel férrico A em meio rico em sílica.

Número de Série	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Volume de lixi- viagem em Litros	7	34	48	89	109	130	161	186	210	
Pêso desidratado em gramas	1,053	4,308	2,427	6,892	5,555	4,692	6,592	4,964	3,961	
Análise Química	SiO ₂	91,7	91,5	91,8	90,8	94,4	93,5	93,2	90,8	92,8
	Fe ₂ O ₃	-	-	0,06	0,10	0,03	0,05	0,05	0,03	0,04
	Na ₂ O	0,9	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,5	0,1	0,1
	H ₂ O	7,4	8,3	8,1	8,1	5,4	6,4	6,6	9,0	7,1
	Total	100,0	100,0	100,0	99,1	100,0	100,0	100,3	99,9	100,0
pH no balão	3,3	2,6	2,7	2,2	3,1	3,3	3,2	3,2	3,3	
Ferro dissolvi- do em mg/l	-	-	0,07	0,16	0,09	0,10	0,10	0,11	0,10	

Tabela 8 - Características químicas dos materiais dissolvidos (fase lixiviada) na evolução do gel
ferrico A em meio rico em sílica.

Os dados obtidos no estudo da fase residual acham-se consignados na tabela 9. Sua análise permite ressaltar os seguintes aspectos:

- do ponto de vista geoquímico, o teor em Fe_2O_3 no material residual permanece essencialmente o mesmo apresentado pelo gel inicial (GEL A). Ao mesmo tempo, o teor H_2O de constituição também não sofre grandes variações. As curvas termoponderais (Fig. 14) dos diferentes estádios de evolução, apresentam-se semelhantes, mostrando que a perda d'água se realiza sempre até 300°C .

Não há grande diferença entre os diversos estádios, no que diz respeito à quantidade total de água perdida durante o procedimento termogravimétrico. A sílica trazida em solução é praticamente eliminada, sendo transportada pelas águas de drenagem e acumuladas no balão. Entretanto, uma pequena quantidade se fixa ao gel, em teores crescentes no início da evolução, mas tornando-se praticamente constante a partir de 50 litros de lixiviação. (Fig. 15).

- do ponto de vista cristalquímico, a difração de raios X efetuada nos diferentes estádios de evolução do material e em ambas as amostras coletadas, no final do ensaio, não evidencia nenhuma reflexão de BRAGG. Este fato, associado ao alto grau de hidratação do material e ao elevado valor de sua capacidade de troca catiônica, permite-nos considerar que o produto evoluído permanece, ainda, bastante desorganizado cristalográficamente, muito semelhante ao gel inicial. Somente as curvas obtidas na análise térmica diferencial (Fig. 16) divergem daquela apresentada pelo produto inicial, havendo o desaparecimento completo do pico exotérmico ao redor de 420°C , e o desenvolvimento de um pequeno pico, relativo a uma reação exotérmica que ocorre ao redor de 750°C . O estudo das fases presentes, realizado com o auxílio dos raios X mostrou que a indi-

	Gel									
Número de série	A	1	2	3	4	5	6	7	8 sup.	8 inf.
Volume de lixi- viagem em litros	0	7	48	89	109	130	161	186	210	210
Análise Química	SiO ₂	1,9	4,8	4,4	5,3	5,1	6,3	5,8	6,1	5,8
	Fe ₂ O ₃	80,3	81,6	79,0	79,6	79,6	78,2	78,8	78,6	79,8
	Na ₂ O	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	H ₂ O	19,5	16,4	16,1	16,0	15,0	16,6	15,0	16,1	16,4
	total	100,0	100,1	100,1	99,8	100,1	100,1	100,3	100,7	102,5
									102,2	
pH no extrator	-	4,0	4,0	4,2	4,3	4,7	4,6	4,7	4,7	4,7
R.M.=SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	0	0,07	0,16	0,15	0,18	0,19	0,20	0,20	0,20	0,19
C.T.C.										
Meq/100g	11,5	N.D	N.D	N.D	N.D	8,2	N.D	N.D	8,3	9,1
Superfície espe- cífica M ² /g	151	N.D	N.D	N.D	N.D	160	N.D	N.D	153	180
Composição Minera- lógica	amorfo	idem	idem	idem	idem	idem	idem	idem	idem	idem

Tabela 9 - Características químicas, físico-químicas e mineralógicas dos materiais provenientes da evolução do gel férrico A em meio rico em sílica (fase residual - ensaio A₃)

Fig. 14 - Curvas termoponderais dos produtos evoluídos em presença de água rica em sílica (ensaio A₃). 1- produto final coletado na parte superior do Soxhlet e 2- produto final, parte inferior do Soxhlet.

Fig. 15 - Evolução da relação $\text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3$ ao longo do ensaio A₃.

Fig. 16 - Curvas termodiferenciais dos materiais correspondentes ao ensaio A₃
 A - gel início; B - produto evoluído, R.M. = 0,16; C - produto evoluído
 R.M. = 0,17; D - produto evoluído, R.M. = 0,20; E - produto final, R.M. = 0,19.

vidualização da hematita, no decorrer do aquecimento, é retardada em presença de sílica e não ocorre senão em temperaturas superiores a 700°C. Concomitantemente, a reação de perda d'água, que no gel inicial se caracteriza por um pico endotérmico por volta de 175°C, é, nos produtos evoluídos, caracterizada por dois pequenos picos endotérmicos, um ao redor de 100°C e outro por volta de 200°C; tal fato revela maior dificuldade para a retirada de água de constituição, que agora se realiza por etapas.

2. Evolução dos geles ferrissilícicos

Os diferentes ensaios realizados em presença de geles ferrissilícicos estão indicados de maneira sintética na tabela 3.

Os resultados obtidos serão discutidos sucessivamente por conjuntos de parâmetros físicos-químicos, sendo os dados do grupo 1 e 2 discutidos globalmente, pois apresentaram comportamento evolutivo semelhante.

2.1. Lixiviação água destilada e em água com CO₂ dissolvido

Estes ensaios desenvolveram-se durante 64 dias (ensaio B₁) e 89 dias (ensaios C₁ e C₂), o que corresponde, respectivamente, a um volume total de percolação de 224 litros e 331 litros.

2.1.1. Caracterização dos lixiviados e dinâmica da evolução

O estudo das águas de lixiviação permitiram seguir o comportamento dos geles ao longo do ensaio, sobre um plano estritamente geoquímico. Esta evolução traduz-se nos três casos por uma eliminação muito

rápida do sódio (o que provoca forte diminuição do pH) e por uma intensa dessilicificação (tabela 10). A saída da sílica, conforme podemos observar na figura 17, é intensa no início do ensaio, onde praticamente toda a sílica é eliminada, tornando-se mais suave à medida que o ensaio progride. O ferro apresenta um comportamento em parte correlacionável (Fig. 18), mas os valores alcançados por esta eliminação são sempre insignificantes, não atingindo mais do que 1,6 mg/l.

2.1.2. Caracterização da fase residual

A fase residual caracterizou-se periodicamente por meio de amostras coletadas na parte superior do extrator. Estas amostras foram analisadas química e mineralogicamente. No final dos ensaios, foram coletadas e caracterizadas também amostras da parte basal do extrator, representantes da evolução em ambientes mal drenados.

Os dados obtidos encontram-se na tabela 11 e figuras 19 (difratogramas de raios X), 20 (análise térmica diferencial) e 21 (análise térmica ponderal). Sua interpretação permitiu ressaltar os seguintes aspectos:

- o material sofreu desidratação progressiva e também diminuição da superfície específica e da capacidade de troca catiônica;
- por outro lado o material evoluído também sofreu um abaixamento de valor da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, com individualização de hematita; esta cristalização verifica-se grosso modo, quando a relação molar torna-se inferior a 0,20 (Fig. 22). Infelizmente, foi impossível determinar, neste ensaio, o teor em hematita cristalizada durante a evolução do gel, através da utilização de um método de dissolução seletiva; com efeito, a hematita neoformada apresenta-se em partículas tão

ENSAIOS		B ₁						C ₁					C ₂				
Número de série		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Volume de lixiviação em litros		7	18	35	67	107	224	18	56	120	177	311	18	56	120	177	311
Peso desidratado em gramas		0,870	1,185	1,816	1,410	0,978	0,482	0,763	1,039	1,941	0,433	0,549	1,082	1,255	1,175	0,319	0,310
Análise Química	SiO ₂	88,9	88,1	88,5	90,7	90,9	89,1	44,0	77,4	-	80,8	77,8	47,5	77,1	-	89,1	68,9
	Fe ₂ O ₃	0,2	0,2	0,7	3,8	6,2	0,3	1,2	3,7	-	2,0	0,8	0,4	0,9	-	0,2	0,8
	Na ₂ O	5,0	4,6	4,6	1,4	0,2	1,8	18,8	9,8	-	7,6	5,1	23,0	9,7	-	2,7	0,8
	H ₂ O	7,3	7,6	6,6	4,7	4,3	9,0	35,1	10,2	-	9,6	11,2	30,0	11,7	-	8,0	29,5
	Total	101,4	100,5	100,4	100,7	101,6	100,2	99,1	101,1	-	100,0	94,9	100,9	99,4	-	100,0	100,0
pH no balão		9,8	10,2	10,2	8,7	6,2	6,8-5,2	9,8	9,8	9,5	8,6	8,6	8,5	7,0	5,7	5,7	4,6
Sílica dissolvida em mg/l		110,7	110,1	100,4	39,2	22,3	4,0	29,0	15,8	-	14,4	3,0	41,2	19,3	-	9,5	2,3
Ferro dissolvido em mg/l		0,27	0,20	0,35	1,4	1,6	0,1	0,8	0,8	-	0,4	0,1	0,3	0,2	-	0,02	0,02

Tabela 10 - Características químicas dos materiais dissolvidos (fase lixiviada) na evolução dos geles ferrissilícicos B e C.

Fig 17 - Lixiviação de SiO_2 nos ensaios B_1 , C_1 e C_2 (mg/l)

Fig 18 - Lixiviação de Fe_2O_3 nos ensaios B_1 , C_1 e C_2 (mg/l)

ENSAIOS		B ₁								C ₁								C ₂							
Número de série	Gel B	1	2	3	4	5	6	6		Gel C	1	2	3	4	5	5		Gel C	1	2	3	4	5	5	
Volume de lixívação em litros	-	17	57	79	128	210	sup. 224	inf. 224		-	31	58	120	177	sup. 311	inf. 311		-	31	58	120	177	sup. 311	inf. 311	
Análise Química																									
SiO ₂	18,9	-	6,0	5,4	3,0	3,0	2,0	12,1		18,0	12,3	10,0	2,7	2,4	2,7	16,5		18,0	12,0	8,2	3,5	3,8	3,6	12,5	
Fe ₂ O ₃	63,3	-	85,1	85,7	91,2	92,8	90,8	73,6		49,2	73,0	72,0	91,0	89,0	89,2	70,5		49,2	76,0	76,0	86,0	84,0	88,8	77,0	
Na ₂ O	0,6	-	n.d.	0,1	0,2	0,1	0,1	n.d.		2,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1		2,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	
H ₂ O	17,2	-	9,1	6,9	5,8	3,5	6,0	13,3		30,8	15,0	17,0	6,1	5,9	3,3	11,5		30,8	12,1	16,7	10,2	10,8	4,5	10,3	
Total	100,0	-	100,2	98,1	100,2	99,4	98,9	99,0		100,2	100,5	99,3	100,0	97,5	95,3	98,6		100,2	100,3	101,0	99,9	98,8	97,0	100,0	
pH no extrator	-	8,7	8,2	6,6	6,0	5,4	4,8	4,8		-	8,6	8,4	6,8	6,8	6,2	6,2									
R.M. = SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	0,8	-	0,19	0,17	0,09	0,09	0,09	0,43		1,0	0,45	0,37	0,08	0,07	0,08			1,0	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1		
C.T.C. mEq/100g	66,5	-	9,5	-	3,0	-	2,1	17,3		82,2					1,1			82,2					1,3		
Superfície específica	251	-	100	-	-	-	80	150		346					50			346					45		
Composição mineralógica	Am.	Am.	Hem."	Hem.	Hem.	Hem.	Hem.	Am.		Am.	Am.	Am.	Hem.	Hem.	Hem.	Am.		Am.	Am.	Am.	Hem.	Hem.	Hem.	Am.	

(') = Amorfo
(") = Hematita

Tabela 11 - Características químicas, físico-químicas e mineralógicas dos materiais provenientes da evolução dos geles ferrissilícicos B e C (fase residual, ensaios B₁, C₁ e C₂)

Fig. 19 -- Difração de raios X dos produtos resultantes dos ensaios B₁, C₁ e C₂, correspondentes às diversas etapas do processo evolutivo.

ensalo O₂

ensalo C₁

ensalo B₁

Fig 20 - Curvas termodiferenciais dos produtos resultantes dos ensaios B₁, C₁ e C₂, correspondentes a diversas etapas do processo evolutivo.

Fig 21—Curvas termoponderais dos produtos correspondentes aos ensaios B₁, C₁ e C₂

Fig 22— Evolução da relação molecular SiO_2/Fe_2O_3 no decorrer dos ensaios B_1 , C_1 e C_2 , evidenciando sua relação com a cristalização da hematita

pequenas, que se dissolvem facilmente no decorrer do tratamento. Entretanto, a aplicação do método proposto por SEGALÉN, 1968 torna-se útil, pois através dela, pode-se constatar que a dissolução é tanto mais lenta, quanto mais dessilicificado é o meio, provando que o teor de hematita torna-se cada vez mais pronunciado (Fig. 23).

A análise geral de todos os dados, evidenciou que, excetuando-se o fato do pH das águas de lixiviação ser sensivelmente mais baixo no ensaio C₂, os outros resultados são praticamente os mesmos em todos os ensaios; a ação do gás carbônico, como seria de se esperar, não modifica a evolução geoquímica e cristaloquímica dos geles ferrissilícicos, que se traduz por uma intensa dessilicificação e pela permanência do ferro in situ, que se individualiza sob a forma de hematita.

Este resultado sugere claramente que, em meio lixiviado insaturado (água pura ou água mais ou menos carregada de gás carbônico) a ligação Si - O - Fe, característica dos constituintes ferrissilícicos amorfos, mostra-se particularmente fraca. Tal resultado, era esperado, pois, trabalhos anteriores em sistemas semelhantes, como por exemplo, Si - O - Al, tinham levado à mesma conclusão (LUBIN, 1967 e PEDRO et LUBIN, 1968).

2.2. Lixiviação em água rica em sílica (Ensaio B₃ e D₃)

Estes ensaios sofreram uma lixiviação contínua em presença de água contendo 200 mg/l de sílica. Tiveram duração de 40 e 70 dias respectivamente, correspondendo a uma percolação global de 140 e 246 litros.

Fig 23 - Aplicação do método de SEGALLEN no ensaio B₁. A = Gel B ; B = Produto evoluído, R. M. = 0,4; C = Produto evoluído R. M. = 0,2 ; D = Produto, R. M. = 0,1

2.2.1. Caracterização dos lixiviados e dinâmica da evolução

O estudo das águas de lixiação permitiram acompanhar a evolução geoquímica dos geles nos diferentes ensaios. Esta evolução, nos três casos acha-se caracterizada por uma eliminação de sódio, que se encontra intimamente relacionada com a variação dos valores do pH das águas acumuladas nos balões. Devido à presença de grande quantidade de sílica solúvel, a formação de silicato de sódio dentro do balão pode ser a responsável pelo aumento do pH (tabela 12).

O ferro, da mesma forma que no ensaio A₃, é mantido in situ, sendo sua eliminação insignificante, atingindo valores máximos ao redor de 1,0 mg/l.

2.2.2. Caracterização da fase residual

As análises periódicas efetuadas nos materiais coletados na parte superior do soxhlet, forneceram dados que permitiram caracterizar a evolução do gel, quer do ponto de vista químico, quer do ponto de vista mineralógico. Como nos ensaios anteriores, no final analisamos materiais coletado também na parte basal do extrator.

Os estudos químicos e mineralógicos realizados ao longo dos ensaios e reportados na tabela 13 e nas figuras 24 (análise térmica diferencial) e 25 (análise térmica ponderal permitem ressaltar que os materiais praticamente não sofreram nenhuma evolução.

- o ferro manteve-se na fase residual, enquanto que uma certa quantidade de sílica se fixou sobre os geles; entretanto, esta fixação é muito limitada tornando-se rapidamente nula (Fig. 26).

ENSAIOS																	
B ₃									D ₃								
Número de série	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	
Volume de lixiviação em litros	8	13	33	46	86	101	119	139	8	24	49	80	119	154	203	246	
Peso desidratado em gramas	2,236	1,390	4,621	3,755	5,935	4,762	3,410	3,897	4,583	4,640	8,136	8,421	10,854	8,335	11,718	10,489	
Análise Química	SiO ₂	86,0	95,5	97,0	96,8	96,7	96,2	97,5	97,0	57,6	96,0	97,1	96,0	95,8	96,0	96,5	94,5
	Fe ₂ O ₃	0,6	0,4	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	-	0,07	0,06	0,06	0,07	0,04	0,04	0,04
	Na ₂ O	5,9	0,5	0,3	0,5	0,3	0,4	0,3	0,3	22,0	1,0	0,8	0,8	1,8	0,8	0,7	0,9
	H ₂ O	8,0	3,9	2,5	2,7	2,3	2,6	2,1	3,4	20,4	2,9	2,1	3,2	2,3	3,2	2,8	4,6
	Total	100,5	100,0	100,0	100,2	99,5	99,5	100,1	100,8	100,0	99,9	100,0	100,0	99,9	100,0	100,0	100,0
pH no balão	4,0	8,3	8,6	8,4	8,6	8,8	8,0	8,6	8,3	9,1	9,8	10,0	10,0	10,1	9,7	9,8	
Ferro dissolvido em mg/l	1,60	1,25	0,54	0,60	0,41	0,51	0,30	0,10	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	

ENSAIOS		B ₃					D ₃									
Número de série	Gel B ₃	1	2	3	4	5	Gel D	1	2	3	4	5	6	7	8	
Volume de lixiviação em litros	0	8	46	86	119	139	0	8	24	49	80	119	154	203	246	
Análise Química	SiO ₂	18,9	-	24,9	24,4	26,1	26,0	24,7	29,1	27,0	29,5	31,0	31,0	28,3	31,0	31,4
	Fe ₂ O ₃	63,3	-	57,8	57,6	59,6	58,0	50,0	53,0	48,6	51,0	51,0	52,5	50,0	50,0	50,6
	Na ₂ O	0,6	-	0,2	0,2	0,2	0,2	3,7	1,4	1,1	0,8	0,5	0,4	0,4	0,2	0,2
	H ₂ O	17,2	-	18,1	17,8	15,1	16,8	22,3	16,5	23,3	18,6	17,5	16,0	20,9	19,0	18,5
	Total	100,0	-	101,0	100,0	101,0	101,0	100,7	100,0	100,0	99,9	100,0	100,2	99,6	100,2	100,7
pH no extrator	-	6,2	6,5	6,3	6,5	6,0	-	8,4	7,4	6,8	7,5	7,4	7,8	7,3	7,0	7,0
R.M. = SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	0,8	-	1,13	1,14	1,16	1,18	1,3	1,46	1,48	1,54	1,60	1,57	1,51	1,65	1,65	1,65
C.T.C. mEq/100g	66,5	-	-	68,8	71,5	76,0	125	-	130	-	-	-	105	98	73,5	73,5
Superfície específica	251	-	-	295	320	380	300	-	-	-	280	-	-	-	-	267
Composição mineralógica	Amorfo	idem	idem	idem	idem	idem	Amorfo	idem	idem	idem	idem	idem	idem	idem	idem	idem

Tabela 13 - Características químicas, físico-químicas e mineralógicas dos materiais provenientes da evolução dos geles ferrissilícicos B e D em meio rico em sílica(fase residual, ensaios B₃ e D₃)

Ensaio D₃

Ensaio B₃

Fig 24 - Curvas termodiferenciais dos materiais correspondentes dos ensaios B₃ e D₃

Fig 25- Curvas termoponderais dos produtos correspondentes aos ensaios B₃ e D₃

Fig 26 - Comportamento das relações molares $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ dos geles ferrissilícicos evoluídos em presença de sílica.

- sobre o plano cristaloquímico, os raios X não apresentaram nenhuma reflexão de BRAGG, o que revela a existência de material estruturalmente desordenado. A análise térmica diferencial (Fig. 24) confirma este resultado;

- do ponto de vista geoquímico nota-se simplesmente uma ligeira desidratação e, pelo menos no ensaio B₃, um certo aumento da capacidade de troca catiônica e da superfície específica.

Nestes ensaios, é certo que a evolução dos materiais amorfos foi completamente bloqueada, mesmo em se tratando de um meio fortemente lixiviado, simplesmente pela adição de sílica à solução alterante.

IV

INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

1 - Comportamento do gel fêrrico

Com base nos resultados obtidos, a evolução dos geles fêrricos fica caracterizada pelas seguintes feições:

1.1. Meio lixiviado pobre em sílica (água destilada ou água carbônica).

Neste meio, ligeiramente ácido, a evolução cristaloquímica foi extremamente rápida, traduzindo-se por uma forte desidratação do material fêrrico, por sua desidratação interna e enfim pela individualização de microcristais de hematita, associada a uma pequena quantidade de goethita.

Explicar a formação quase que exclusiva de uma fase hematítica constitui ainda problema. Após SCHELLMAN, 1959, ficou postulada a influência decisiva do pH na formação de hematita ou de goethita, sendo a primeira a fase vinculada a ambientes de pH com valores mais elevados. Tal postulado, parece não ter validade absoluta, pois constatamos em nossos ensaios, conduzidos em condições de pH ácidos, que a hematita forma a única fase estável presente. GASTUCHE, 1964 observou que outros fatores podem influenciar a orientação do processo, como por exemplo: a entrada

de alumínio em um sistema constituído por $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ tende a favorecer a formação de goethita. Recentemente, GRUBB, 1969 encontrou uma evolução totalmente diversa, pois em suas experiências, levadas a efeito com produtos sintéticos, a entrada de alumínio inibia completamente a formação de goethita, favorecendo a de hematita. O autor explica tal fato como uma possível competição entre as camadas de hidratação dos diferentes íons. Neste mesmo trabalho, GRUBB mostra os efeitos da concentração, de impurezas iônicas, temperatura, presença de CO_2 , irradiação, etc., na orientação da evolução.

Portanto, outros fatores, que não o pH, devem ser os responsáveis pela formação de hematita como fase exclusiva, fato que não está em acôrdo com o que encontramos na natureza, onde a associação hematita-goethita se verifica constantemente.

Do ponto de vista cristaloquímico a transformação do produto amorfo original para uma fase cristalina é tão rápida, que provoca uma profunda destituição da carcaça primitiva, com liberação de micelas e núcleos cristalinos; disso, resulta a facilidade com que estes materiais puderam ser rapidamente eliminados, sob forma de dispersão coloidal, pelas águas de drenagem.

Não existe a menor dúvida de que a formação de hematita se apresenta, de acôrdo com GLEMSER, 1959, como a evolução típica de um hidrato férrico condensado: $\text{FeO } n/2 (\text{OH})_{3-n}$, com n aumentando progressivamente com a desidratação interna, resultante da condensação dos OH.

Recentemente, TOWE and BRADLEY, 1967, apresentaram resultados que coincidem com o tipo de evolução proposto por GLEMSER, discutindo somente o problema da formação da hematita; tais autores, estudando

o envelhecimento de geles amorfos de óxidos hidratados trivalentes, chegaram à conclusão que o produto formado não é, na realidade, hematita, mas sim, um mineral estruturalmente, correlacionado. Determinações de densidade, de susceptibilidade magnética, termodiferenciais, aos raios X e infravermelhos, permitiram a identificação de um composto cuja cela unitária corresponde à fórmula $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Os dados obtidos sobre a evolução dos compostos amorfos de ferro trivalente evidenciaram de forma clara e precisa que estes produtos amorfos não são particularmente estáveis em presença de um meio lixiviado pobre em sílica.

1.2. Meio lixiviado rico em sílica

Com relação às experiências anteriores, no ensaio A₃ o processo evolutivo que o gel férrico amorfo sofreu processou-se como se a introdução de uma solução de sílica tivesse bloqueado completamente a transformação do mesmo para uma fase cristalina.

- Do ponto de vista geoquímico, a eliminação do ferro, pelas águas de drenagem, tornou-se insignificante (tabela 14). Tal dado, levou-nos a pensar que a sílica impede a dispersão do gel inicial e a liberação de micelas coloidais. Houve também uma fixação de sílica, embora insignificante, sendo o teor da mesma aproximadamente igual a 6%; esta retenção verificou-se no início da experiência, tanto que após 50 litros de lixiviação contínua a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ permaneceu constante (figura 15).

	Água destilada	Água rica em sílica
GEL FÉRRICO		
A	10,3 mg/l	0,1 mg/l

Tabela 14. - Comparação de eliminação de Fe_2O_3 em mg/l, em ausência (ensaio A_1) ou em presença de sílica (ensaio A_3).

É preciso notar ainda que o teor em sílica fixado é o mesmo, qualquer que seja a posição do material no cartucho (tabela 9), não havendo, portanto, diferenciação no "perfil experimental".

- Do ponto de vista cristaloquímico, o processo evolutivo não provocou a individualização da hematita, como se verificou nos ensaios realizados em ausência de sílica; não conduziu nem mesmo ao aparecimento de um silicato férrico de neogênese, ou mesmo de natureza amorfa. A fixação de SiO_2 , que é de apenas 6%, parece ser o resultado de uma reação na superfície do gel inicial, segundo um típico processo de adsorção. Esta conclusão está apoiada nos resultados dos trabalhos efetuados por BLANCHET, 1959, relativos à fixação do ácido fosfórico sobre precipitados de hidratos férricos. Tal fato pode ser ainda corroborado pelos cálculos efetuados a partir de medidas de superfícies específicas. Com efeito, um teor em SiO_2 de 6% corresponde a:

$$\frac{6}{100} \times 6,02 \cdot 10^{23} / 60 = 6,0 \cdot 10^{20} \text{ moléculas verdadeiras de sílica por grama do produto.}$$
 Sabemos que, segundo HINGSTON and RAUPACH, 1967, uma molécula de $\text{Si}(\text{OH})_4$ ocupa uma área igual a $25 \text{ \AA}^2$; daí, a superfície que pode ser ocupada pela sílica em camada monomolecular: $6,0 \cdot 10^{20} \times 25 = 150 \cdot 10^{20} \text{ \AA}^2$, ou seja $150 \text{ m}^2/\text{g}$. Como a superfície específica do gel, é igual a

131 m²/g (cf. tabela 2.) podemos estimar que a fixação de sílica sobre o produto inicial corresponde praticamente a reação de adsorção de uma camada monomolecular; Segundo JACOBS, 1968, a retenção superficial resultará, nestas condições, da simples existência de pontes de hidrogênio do tipo:

Certamente, o resultado aqui obtido é diferente daquele registrado por PEDRO et BERRIER, 1968, no estudo da silicificação da brucita - (Mg(OH)₂), conduzida em um ensaio do mesmo tipo, com a formação de um silicato magnesiano. Entretanto, tal resultado poderia ser esperado, na medida em que sabemos exigir o estabelecimento da ligação Si - O - M condições de pH compatíveis com a presença de cátions simples ou hidroxos (MOH)⁺ simultaneamente a ânions silicatados do tipo [SiO(OH)₃]⁻. Isto é efetivamente o que ocorre no ensaio da brucita - SiO₂ (pH=9), com a obtenção de Mg²⁺ em solução, e de ânions silícicos. Entretanto, tal situação não ocorre com o caso do ferro, visto que para um pH baixo, ao redor de 4,0, o hidrato de ferro trivalente e a sílica apresentam pequena proporção de partículas eletricamente carregadas. Desta forma, a fixação de sílica resulta simplesmente em um fenômeno de adsorção superficial.

1.3. Consequências geológicas e pedogenéticas

Estes resultados conduzem às seguintes conclusões:

- a) Em condições de lixiviação intensa e em presença de soluções aquosas muito diluídas, os geles férricos são instáveis e transformam-se obrigatoriamente em óxidos ou hidróxidos cristalizados. Isto é o que ocorre em zonas ferralíticas, onde encontramos solos jovens, desenvolvidos em regiões de alta pluviometria, apresentando um teor bastante baixo em material amorfo (SEGALEN, 1968).
- b) Ao contrário, em condições medianamente hidrolizáveis, por exemplo onde o teor em sílica das soluções de alteração é obrigatoriamente mais elevado, os geles férricos são relativamente mais estáveis. Em realidade, a presença de sílica (assim como a matéria orgânica em outras condições - SCHWERTMANN, 1966 e 1968) impede uma evolução para a formação de óxidos cristalizados, sendo mesmo incapaz de conduzir à formação de silicatos férricos de neogênese.

A presença de geles férricos nos solos, fora da zona podzolizante, rica em compostos orgânicos solúveis, parece traduzir a existência, pelo menos durante um período do ano, de uma certa concentração de sílica nas soluções de alteração. Daí ser óbvia a presença desses produtos em um certo número de solos mediterrâneos e também em diversos solos tropicais (SEGALEN, 1968 e 1969; LAMOURoux et SEGALEN, 1969).

É evidente que excluimos destas considerações o comportamento dos produtos amorfos evoluídos em condições de má drenagem. Nestas condições caracterizadas pela ausência de uma renovação contínua das soluções alterantes de contato, os geles apresentam-se estáveis revelando comportamento idêntico ao apresentado em meio rico em sílica. As amostras coletadas na parte basal do extrator, onde temos a reprodução de condições de má drenagem, evidenciam bem este tipo de evolução.

2 - Comportamento dos geles ferrissilícicos

2.1. Meio lixiviado pobre em sílica (água destilada ou água carbônica)

Neste meio, qualquer que seja o gel inicial, a evolução é rápida: traduz-se por uma desionização, dessilicificação e desidratação dos constituintes originais, levando a individualizar a hematita. Entretanto, a cristalização desta hematita não se realiza diretamente, sendo, pois, completamente diferente da evolução dos geles férricos. O estudo das curvas de análise termodiferencial revela, nos produtos intermediários, a presença de gel de ferro puro e não organizado, caracterizado pela existência de um pico exotérmico ao redor de 320°C (transformação de um produto amorfo de ferro em Fe_2O_3 cristalizado - GEITH, 1952) (Fig. 21). Este pico diminui à medida de sua evolução.

A transformação dos materiais amorfos ferrissilícicos em meio abundantemente lixiviado será feita por meio de 2 fases:

(1)

Dessilicificação

(2)

reorganização em meio puro

A primeira fase é marcada pela dessilicificação rápida do gel, com liberação de grande quantidade de sílica que parte com as águas de drenagens, ficando o ferro liberado em um estado de hidrato relativamente desorganizado.

A segunda começa quando a dessilicificação se encontra bem avançada; as soluções de alteração apresentam-se mais puras, de tal sorte que a evolução se traduz essencialmente pela individualização da hematita.

2.2. Meio lixiviado enriquecido em sílica

Em contato com uma solução contendo 200 mg/l de sílica, a evolução dos geles ferrissilícicos em meio lixiviado é praticamente nula:

- não ocorreu eliminação do ferro (tabela 15), o que prova não ter havido a formação de complexos ferrissilícicos pseudosolúveis, como foi imaginado por DEMOLON et BASTISSE, 1938.

- os geles não sofreram dessilicificação; ao contrário, nota-se mesmo uma pequena fixação de sílica (tabela 16), muito limitada e mais ou menos constante para os dois produtos estudados, correspondendo ainda a um fenômeno de adsorção superficial. O aumento do teor em sílica é de 8,5% no caso do gel B e de 6,8 no caso do gel D.

Gel	Água pura	Água silicosa
Gel B	0,6	0,5
Gel D	-	0,15

. Tabela 15. - Eliminação de Fe_2O_3 em mg/l dos geles ferrissilícicos em presença de sílica.

Origem dos materiais	Teor em SiO_2 (%)	Teor em H_2O (%) total	BEC meq/100g)	Natureza dos constituintes
início	18,9	17,2	55,1	amorfo
após lixiviação com água rica em sílica	26,0	16,8	63,3	amorfo
após lixiviação com água destilada	3,2	6,0	2,0	Monita

Tabela 16. - Características dos produtos resultantes da evolução do gel B ($\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,8$)

- não ocorreu nenhuma desidratação do material original no decorrer da evolução (tabela 16);

- finalmente, a capacidade de troca catiônica permaneceu também praticamente constante (tabela 16).

Concluindo, pode-se dizer que, uma solução de sílica a uma concentração de 200 mg/l bloqueia, mesmo em meio intensamente lixiviado, toda a evolução geoquímica e cristaloquímica dos constituintes amorfos ferrissilícicos; desta maneira, não ocorreu nem dessilicificação com individualização de óxidos ou hidróxidos de ferro livres, nem silicificação e formação de silicatos férricos de neogênese.

No meio natural, os geles mistos ferrissilícicos que existem eventualmente nos materiais formados por processos geológicos da dinâmica externa nos horizontes pedológicos, são instáveis em presença de drenagem intensa com água contendo maior ou menor quantidade de CO_2 dissolvido. Transformam-se obrigatoriamente, após um período mais ou menos longo, em óxidos ou hidróxidos de ferro.

Entretanto, contrariamente, são protegidos desde que se achem em contato com soluções de sílica em concentrações de 200 mg/l. Torna-se obrigatório dizer que tais concentrações não são conhecidas no meio natural de superfície. Desta forma, é necessário pensar na realização de pesquisas complementares, utilizando-se soluções menos ricas em sílica, a fim de estabelecer condições de estabilidade dos geles ferrissilícicos em função da concentração de sílica.

V

CONCLUSÕES

Este estudo experimental consagrou-se à evolução geoquímica e cristaloquímica de geles amorfos férricos e ferrissilícicos em meio lixiviado, bem como ao estudo da influência que a sílica presente nas soluções de alteração pode ter sobre o comportamento dos geles; e conduziu às seguintes conclusões gerais:

1 - Uma lixiviação intensa e contínua, em meio insaturado (água mais ou menos carregada em gás carbônico), sobre produtos férricos amorfos, traduz-se certamente por um fenômeno de cristalogênese:

- Os geles férricos são desionizados, desidratados e conduzem à formação de hematita (α Fe₂O₃) e ou goethita (γ FeOOH).

- Os geles ferrissilícicos sofrem ruptura da ligação Si- O -Fe existente, ocorrendo então intensa dessilicificação do material em vias de evolução, desidratação e desionização, individualizando in situ o ferro, sob forma de Óxido cristalino (hematita).

Desta maneira, os constituintes amorfos férricos ou ferrissilícicos encontrados em sedimentos ou solos, são instáveis e devem ser considerados como transitórios no meio natural.

2 - Uma evolução em meio lixiviado pode, em certas condições ser considerada análoga àquela que ocorre em um meio confinado, isto é, em condições de má drenagem. Com efeito, a presença de uma solução de sílica em concentração de 200 mg/l bloqueia toda e qualquer transformação geoquímica e cristalóquímica. A adsorção da sílica tem efeito inibidor sobre o processo de auto-polimerização $-Fe-OH + OH-Fe = Fe-O-Fe + H_2O$, representante da etapa mais importante na cristalização de óxidos e hidróxidos (FRIPIAT and PENNEQUIN, 1965).

Podemos dizer, portanto, que a lixiviação (ou drenagem) não é, ela mesma, o agente motor da alteração superficial, mas sim, a concentração em ânions e cátions da solução que se acha em contato com o meio em vias de evolução (GARRELS and CHRIST, 1965; LAGACHE, 1965) e em particular o teor em sílica intersticiais, que possuem importância fundamental no desenvolvimento dos fenômenos de evolução de superfície.

3 - A priori, as condições operatórias utilizadas deveriam facilitar a formação de ligações $Si-O-Fe$, que favoreceria o transporte do ferro complexado pela sílica. Entretanto, exceto a reação de adsorção ocorrida na superfície do gel, nenhuma outra houve entre o hidróxido de ferro e a sílica, eliminando-se, portanto, a hipótese de a mobilidade do ferro no meio natural, encontrar-se ligada à formação de complexos ferrisilícicos pseudosolúveis, como foi imaginado por REIFENBERG, 1938; DEMOLON et BASTISSE, 1938, 1944 e BASTISSE, 1964.

No decorrer do presente estudo fomos tentados a propor explicações para certos fatos observados, apelando notadamente para dados obtidos a partir de modelos experimentais, que muitas vezes se afastam um

pouco da realidade existente na natureza; assim, outras pesquisas serão necessárias para completar o estudo do comportamento do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ em presença de soluções ricas em sílica, tendo-se em mente a preocupação de obter soluções com teores de sílica mais baixos, refletindo, portanto, condições mais reais.

RESUMO

O presente trabalho procura caracterizar, por meio de um estudo experimental levado a efeito em laboratório, o comportamento evolutivo de geles fêrricos e ferrissilícicos amorfos em condições de drenagem intensa. Tais produtos, relativamente comuns em certos sedimentos e solos, sobretudo tropicais, são mal conhecidos, sendo ainda válidas algumas questões a seu respeito, tais como: qual a sua origem? Como evoluem? Porque motivo podem conservar-se no estado amorfo?

A fim de abordar êstes problemas procuramos reproduzir no laboratório as condições existentes na superfície da Terra, sob as quais a evolução dos materiais se processa. Para isso foi utilizado o modelo experimental adotado por PEDRO, 1964 - Extrator tipo Soxhlet - que reproduz, com êxito, em pequena escala, o ciclo da água na natureza.

Com base nos resultados obtidos, a evolução dos geles fica caracterizada pelos seguintes fatos:

a) uma lixiviação intensa e contínua, com soluções insaturadas (água destilada ou água mais ou menos acidulada pelo gás carbônico) sobre produtos fêrricos amorfos conduz, necessariamente, a formação de hematita e ou goethita. Os geles ferrissilícicos sofrem intensa dessilicificação, individualizando também uma fase cristalina (hematita).

Desta maneira, os constituintes amorfos fêrricos ou ferrissilícicos encontrados na natureza são instáveis e devem ser considerados como formas transitórias.

b) por outro lado, em ambientes enriquecidos em sílica, os

produtos amorfos, sejam êles férricos ou ferrissilícicos, não sofrem nenhuma transformação química e mineralógica; desta forma, a sílica apresenta um efeito inibidor à cristalização, do mesmo modo que a matéria orgânica, cuja ação inibidora é conhecida de longa data. Tal fato nos leva a concluir que a drenagem não é, por si só, um agente importante na alteração superficial, sendo decisiva a composição química das soluções alterantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACQUAYE, D.K. and TINSLEY, J. (1966) - Soluble silica in soils; "in Experimental Pedology", p. 126-148. Butterworths; London.
- A.I.P.E.A. (1966) - Nomenclature Committee. Relatório de progresso apresentado no Congresso da Associação Internacional para o Estudo das Argilas. Jerusalem.
- ALEXANDER, G.B., HESTON, W.M. and ILER, H.K. (1954) - The solubility of amorphous silica in water. Journ. Phys. Chem. vol. 58, p.453-455.
- BASTISSE, E.M. (1964) - Rôle vecteur de divers anions minéraux ou organiques dans les phénomènes géochimiques et physiologiques. Ann. Agron. 15, p. 231-242.
- BECKWITH, R.S. and REEVE, R. (1963) - Studies on soluble silica in soils. Aust. Journ. Soil Res., nº 1, p. 157-168.
- BETREMIEUX, R. (1948) - Fermentation des matières organiques et dynamique chimique du sol. Compt. rend. Acad. Sci. 228, p. 1749-1751.
- BLANCHET, R. (1959) - Adsorption et dilution isotopiques des ions phosphoriques au contact des hydroxides ferriques. Compt. rend. Acad. Sci. nº 248, p. 1028-1031.
- BLOOMFIELD, C. (1956) - The distribution of iron and aluminium oxides in gley soils. Soil Sci., vol. 3, nº 2, p. 167-171.

- BROMFIELD, S.M. (1953) - The reduction of iron oxide by bacteria. Austr. Congr. Soil Sci. - ADELAIDE 1, 3, 14, p. 5.
- BROMFIELD, S.M. (1954) - Reduction of ferric compounds by soil bacteria. Journ. Gen. Microbiol. n° 11, p. 1-6.
- CAILLERE, S. et HENIN, S. (1960) - Propriétés des ions et conditions de synthèse des minéraux argileux: le cas du fer. Int. Geol. Congres. XXI. Copenhague, 24, p. 73-79.
- CAILLERE, S.; HENIN, S. et ESQUEVIN, J. (1955) - Synthèse à basse température de quelques minéraux ferri-fères (silicates et oxydes) - Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. 78, p. 227-241.
- CORRENS, C.W. und ENGELHARDT, W. (1938) - Neue Untersuchungen über die Verwitterung des Kalifeldspates. Chem. Erde 12, p. 1-22.
- CORRENS, C.W. (1940) - Die Chemische Verwitterung der silikate. Naturwiss p. 369.
- CORRENS, C.W. (1941) - Über die Löslichkeit von Kieselsäure in schwachsauren und Alkalischen Lösungen. Chemie der Erde, 13, p. 92-96.
- CORRENS, C.W. (1963) - Experiments on the decomposition of silicates and dispersion of chemical weathering. In: Clay and Clay minerals, V, X. p. 443-459. Pergamon Press.
- DE CONINCK, F. (1967) - Aspects physico-chimiques de la pédogenèse en Campine Anversoise. Tese apresentada no Centro de Cartographie des Sols. França.
- DELVIGNE, J. (1965) - Pédogenèse en zone tropicale. Mémoires, ORSTOM, n° 15, 177 p.
- DEMOLON, A. et BASTISSE, E.M. (1938) - Sur quelques complexes colloïdaux du fer et de l'aluminium et leur rôle dans les sols. Ann. Agron. n° 1, p. 6-33.

- DEMOLON, A. et BASTISSE, E.M. (1944) - Rôle vecteur de la silice dans les phénomènes géochimiques et physiologiques. Application au traitement de la chlorose ferrique. Ann. Agron. n° 7, p. 265-296.
- DUCHAUFOR, Ph. (1964) - Evolution de l'alumine et du fer, complexe par la matière organique dans certains sols. Sci. du Sol, vol. 2 p.9-17.
- DUCHAUFOR, Ph. et SOUCHIER, B. (1966) - Note sur une méthode d'extraction combinée de l'aluminium et du fer libre dans les sols. Sci. du Sol, n° 1, p. 17-29.
- FEITKNECHT, W. und MICHAELIS, W. (1962) - Über die hydrolyse von Eisen (III) perchlorat-lösungen. Helv. Chim. Acta 45, p. 212-224.
- FRIPIAT, J.J. et PENNEQUIN, (1965) - Evolution de la composition et du poids moléculaire des hydroxides d'aluminium et de fer purifiés par dialyse. Bull. Soc. Chim. Franc. p. 1655-1660.
- GARRELS, R.M. and CHRIST, C.L. (1965) - Solutions, minerals and equilibria. Harper's Geoscience Series. 450 p.
- GASTUCHE, M.C. (1964) - The octahedral layer. Clays and Clay Minerals, Proc. 12 th Natl. Conf., p. 471-493.
- GASTUCHE, M.C. et HERBILLON, H. (1962) - Etude des gels d'alumine: cristallisation en milieu desionisé. Bull. Soc. Chim. Franc. p. 1404-1412.
- GASTUCHE, M.C.; BRUGGENWERT, T. and MORTLAND, M.M. (1964) - Crystallisation of mixed iron and aluminum gels. Soil. Sci. n° 98, p. 281-289.
- GEITH, M.A. (1952) - Differential thermal analysis of certain iron oxides and oxide hydrates. Amer. Journ. Sci. n° 250, p. 677-695.
- GIBBON, D.L. and TUTTLE, O.F. (1967) - A note on the system $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Amer. Miner., t-52, n° 5-6, p. 886-889.

- GLEMSER, O. (1959) - Structure of some hydroxides and hydrous oxides. *Nature*, n° 183, p. 943-945.
- GOLDSCHMIDT, V.M. (1937) - The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. *Journ. Chem. Soc.*, 1. p. 655-673.
- GRUBB, P.L.C. (1969) - Phase changes in aged sesquioxides gels and some analogies with katamorphic process. *Mineral. Deposita*, n° 4, p. 30-51.
- HERBILLON, H. et TRAN-VIN-AN, J. (1964) - Étude de la fraction amorphe de quelques sols tropicaux. *C.R. VII Congrès Intern. de la Sci. du Sol. Bucarest* p. 1191-1201.
- HERBILLON, H. et CASTUCHE, M.C. (1962) - Synthèse et genèse de l'hydragillite. *C.R. Acad. Sci. Paris* n° 254, p. 1105-1107.
- HERBILLON, H. and TRAN-VINH-AN, J. (1966) - Heterogeneity in silicon iron mixed hydroxides. *Compt. Rend. Confer. sur les Sols Medit. Madri.*
- HINGSTON, F.J. and RAUPACH, M. (1967) - The reaction between monosilicic acid and aluminium hydroxide. 1-Kinetics of absorption of silicic acid by aluminium hydroxide. *Austral. Journ. Soil. Res.* n° 5, p. 295-300.
- JACOBS, T. (1968) - Adsorption des anions phosphoriques à la surface de l'hématite. *C.R. Acad. Sci. Paris*, n° 266, Série C, p. 341-343.
- KHAN, D.H. (1960) - A study on the effect of colloidal silica in peptising iron oxide with reference to red brown soil formation on limestone. *Plant and Soil*, XXIII, p. 79-87.
- KRAUSKOPF, K.B. (1956) - Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. *Geochim. Cosmochim. Act.*, vol. 10, p. 1-26.

- KULP, J.L. and TRITES, A.F. (1951) - Differential thermal analysis of natural hydrous ferric oxides. Amer. Mineral., vol. 36, p.24-44.
- LAGACHE, M. (1965) - Contribution à l'étude de l'altération des feldspaths dans l'eau entre 100 - 200°C sous diverses pressions de CO₂ et application à la synthèse des minéraux argileux. Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., n° 88, p. 223-253.
- LAMOROUX, M. et SEGALIN, P. (1969) - Étude comparée des sols rouges et bruns méditerranéens du Liban. Scien. du Sol, n° 1, p. 63-75.
- LUBIN, J.C. (1967) - Recherches expérimentales sur l'évolution des gels aluminosiliciques en conditions de libre drainage. Tèse apresentada à Faculdade de Ciências de Paris (mimeografada).
- MACKEAGLE, J.A. and CLINE, M.G. (1963) - Silica in soil solutions - II the adsorption of monosilicic acid by soil and the others substances. Canad. Journ. Soil Sci., vol. 43, p. 83-96.
- MACKENZIE, R.C. (1952) - Investigations on cold-precipitated hydrated ferric oxide and its origin in clays. Problems of clay and laterite genesis. The Amer. Inst. of Mining of Metal. Eng. New York, p. 65-75.
- MACKENZIE, R.C. and MELBAU, R. (1959) - The aging of sesquioxides gels. I. Min. Mag. vol. 32, n° 254, p. 153-165.
- MELFI, A.J. (1967) - Alteração de granitos e diabásios no município de Campinas e arredores, estado de São Paulo. Tèse de Doutorado da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, 138 p. (mimeografada).
- MELFI, A.J. (1968) - Contribution à l'étude des "Terras Roxas Legítimas" du Brésil: caractéristiques géochimiques et minéralogiques des formations de Campinas.. Bull. Assoc. Franc. pour l'étud. du Sol., n° 6, p. 31-39.

- MILLOT, G. (1964) - Géologie des Argiles. Masson et Cia. Paris.
- NELSEN, F.M. and EGGERTSEN, F.T. (1958) - Determination of surface area. Anal. Chem., 30, p. 1387-1390.
- OKAMOTO, G.; OKURA, T. and GOTO, K. (1957) - Properties of silica water. Geochim. Cosmochim. Act, vol. 12, p. 123-132.
- PEDRO, G. (1964) - Contribution à l'étude expérimentale de l'altération géochimique des roches cristallines. Ann. Agron. 15, n° 2, et 4, 344 p.
- PEDRO, G. et BERRIER, J. (1968) - Etude sur la silicification expérimentale de la Brucite $Mg(OH)_2$. C.R. Acad. Sci. Paris, 266, p. 2369-2371.
- PEDRO, G. et LUBIN, J.C. (1968) - Etude sur l'évolution géochimique de gels aluminosiliciques et la formation des hydroxides d'aluminium en conditions de libre drainage. Ann. Agron. 19, n° 3 p. 293-347.
- PONSJAK, E. and MERVIN, H.E. (1919) - The hydrated ferric oxides. Amer. Journ. Sci. vol. 47, p. 311-348.
- REIFENBERG, A. (1938) - The soils of Palestine. Murby & Co. London.
- ROBICHET, O. (1957) - Recherches sur les oxydes de fer et de manganèse dans les sols. Ann. Agron. vol. 4, p. 511-572.
- ROBINSON, P. (1967) - A study of equilibrium relations in the systems $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ and $Al_2O_3-H_2O$. Amer. Journ. Sci., vol. 265, n° 9 p. 831-832.
- SHELLMAN, W. (1959) - Experimentelle untersuchungen uber die sedimentaire bildung von goethit und hematit. Chemie der Erde, vol. 20 p.104-135.
- SCHNITZER, M. and LONG, W.A. (1955) - Investigations on the mobilization and transport of iron on florested soils. II- the nature of the reaction of leaf extracts and leachates with iron. Soil Sci. Amer. Proc., vol. 19, p. 363-368.

- SCHWERTMANN, U. (1964) - Differenzierung der eisen oxide des bodens durch extraktion mit NH_4 oxalat lösung. Zeit. für Pflanzenh. un. Düngung. n° 105, p. 194-202.
- SCHWERTMANN, U. (1965) - Über die synthese definierter eisenoxide unter verschiedenen Bedingungen. Zeit. für Anorg. und Allgem. Chemie, n° 5-6 t 289, p. 337-348.
- SCHWERTMANN, U. und FISCHER, W.R. (1966) - Zur Bildung von FeOOH und Fe_2O_3 aus amorphem eisen (III)-hydroxide III. Zeit. für Anorg. und Allgem. Chemie, n° 3-4, t 346, p. 645-655.
- SCHWERTMANN, U. (1966) - Inhibitory effect of soil organic matter on the crystallization of amorphous ferric hydroxide. Nature, vol. 212 n° 5062, p. 645-646.
- SCHWERTMANN, U. (1966) - La formation de gothite et de l'hématite dans sols et sediments. Intern. Clay Conf. Jerusalem. vol. 1, p. 159-166.
- SEGALEN, P. (1964) - Le fer dans les sols. 150 p.
- SEGALEN, P. (1968) - Notes sur une méthode de determinations des produits minéraux amorphes dans certains sols à hydroxides tropicaux. Cah. ORSTOM. ser. Pédologie. vol. VI, 1, p. 105-126.
- SEGALEN, P. (1969) - Contribution à la connaissance de la couleur des sols à sesquioxides de la zone intertropicale: sols jaunes et sols rouges. Cah. ORSTOM. ser. Pédologie vol. VII, n° 2, p. 225-236.
- SIEFFERMANN, G. (1969) - Les sols de quelques régions volcaniques du Cameroun. Thèse présentée à la Faculté des Science de l'Université de Strasbourg.

- TAYLOR, R.M. (1959) - Amorphous iron oxides in soils. Journ. Soil. Sci. vol. 10, n° 2, p. 309-315.
- TOWE, K.M. and BRADLEY, W.F. (1967) - Mineralogical constitution of colloidal "hydrous ferric oxides". Journ. of Coll. and Interf. Sci., 24, p. 384-392.
- TRAN-VINH-AN, J. et HERBILLON, H. (1966) - Étude expérimentale du système $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. C. R. Conf. sur les sols Méditerranéens. Madri. p. 255-263.
- TRAN-VINH-AN, J. (1967) - Systemes ternaires "oxides de fer - silice - kaolinite" et la pédogenèse des sols tropicaux. Thèse présentée à l'Institut des Sciences de la Terra Haverlee. 88 p. (micrographada).
- TRICHET, J. (1963) - Première étude de quelques complexes du fer et de la silice. Revue de Géographie Physique et de Géologie Dynamique vol. 5, n° 2, Fasc. 4, p. 327-332.
- WEISER, H.B. and MILLIGAN, W.O. (1938) - The constitution of colloidal systems of hydrous oxides. Chem. Rev. T. 25 p. 1-30.