

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

RAPHAELA MULATO CAVALCANTE

Cinética de dissolução ácida e caracterização de goethitas substituídas por
cobalto

Maringá, PR

2019

RAPHAELA MULATO CAVALCANTE

Cinética de dissolução ácida e caracterização de goethitas substituídas por
cobalto

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia do Departamento de Agronomia, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Agronomia

Área de concentração: Solos e Nutrição de planta

Orientador: Prof^o Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa

Maringá-Pr

2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

C376

Cavalcante, Raphaela Mulato

Cinética de dissolução ácida e caracterização de goethitas substituídas por cobalto / Raphaela Mulato Cavalcante. -- Maringá, PR, 2019.
xi, 50 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Agrárias, Departamento de Agronomia, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, 2019.

1. Óxido de ferro. 2. Substituição isomórfica. 3. Mineral. I. Costa, Antonio Carlos Saraiva da, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Agrárias. Departamento de Agronomia. Programa de Pós-Graduação em Agronomia. III. Título.

CDD 23.ed. 549

FICHA DE APROVAÇÃO

RAPHAELA MULATO CAVALCANTE

Cinética de dissolução ácida e caracterização de goethitas substituídas por
cobalto

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia do Departamento de Agronomia, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Agronomia pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa
Universidade Estadual de Maringá (Presidente)

Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia
Universidade Estadual de Londrina (UEL)

Prof. Dr. Felipe Haenel Gomes
Universidade Federal de Lavras (UFLA)

Dr. Ivan Granemann de Souza Junior
Universidade Estadual de Maringá (UEM)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Ângela Maria Mulato e Valmir Batista Cavalcante, e ao meu padrasto Marcelo dos Santos Melo por todo esforço e todo amor dedicado em prol da minha profissionalização e a todos aqueles que estiveram ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por todas as dificuldades superadas ao longo do caminho e a sua presença constante em minha vida.

Aos meus pais, por todo amor, carinho e dedicação, ajudando e apoiando em todas as decisões tomadas ao longo do caminho.

Ao professor Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa, pela oportunidade de realizar o mestrado, todo conhecimento adquirido, sua dedicação, paciência e amizade.

Aos meus irmãos Rafael, Ana Clara e Gabriel e ao meu padrasto Marcelo, por estarem presentes em todos os momentos de minha vida.

Ao Ivan Granemann de Souza Junior, por toda paciência, amizade e dedicação em todos trabalhos realizados e todo conhecimento transmitido.

A minha amiga Daniele Terassi, por todo carinho, amizade, pelas risadas por ser minha irmã de casa e de coração.

Aos colegas do Laboratório de Química e Mineralogia do Solo, Neuzilene, Rodrigo, Leila, Raquel, Guilherme, Eunápio, Andrei, Rodolfo, Guisepe, pela amizade e conhecimentos adquiridos com o decorrer do tempo.

As minhas amigas de longa data que sempre estão ao meu lado me apoiando Francielly, Aline, Rafaela, Jhésmila e Mariely.

Ao Professor Dr. Marcelo Augusto Batista pela ajuda na realização das modelagem matemáticas da dissolução ácida.

Aos todos os amigos que conheci durante esta caminhada.

A Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo.

A Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Estadual de Maringá. Enfim, a todos que de uma forma ou de outra contribuíram para realização deste trabalho.

Cinética de dissolução ácida e caracterização de goethitas substituídas por cobalto

RESUMO

Entre os óxidos hidróxidos de ferro, a goethita (α -FeOOH) é o mais comum daqueles encontrados em solos. Em condições naturais, os óxidos de ferro apresentam diferentes cátions em substituição isomórfica ao ferro em sua estrutura cristalina, alterando seus atributos químicos e mineralógicos. A síntese de óxidos de ferro com substituição isomórfica (SI) por outros metais pode ajudar no entendimento do comportamento de goethitas substituídas desses minerais em condições naturais. A caracterização por difratograma de raios-X e análise química total de goethitas sintetizadas com diferentes níveis de SI do ferro pelo cobalto mostrou que a goethita admite 12.46% de Co em SI, permanecendo como a única fase formada, com 18.6% de SI a formação da goethita é inibida, dando origem à formação da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4). O aumento da substituição isomórfica induziu à formação de goethitas menores verificada pelo aumento na área superficial específica, que variou de 28.7 a 169.06 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, que diminuiu na ferrita de cobalto de 66.1 a 45.2 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Com o aumento da SI ocorreu o aumento da susceptibilidade magnética, variando de 0 a 17.609 $10^{-8} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$. A análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostrou variação na morfologia das goethitas em função das alterações na estrutura cristalina com formato variando de circular com menores níveis de SI à estrutura sem forma definida naquelas com maiores níveis de SI, enquanto que nas ferritas de cobalto verificou-se o formato da estrutura hexagonal. O modelo matemático de Avrami-Erofejev foi o que melhor se ajustou aos dados da dissolução ácida das goethitas enquanto que para as ferritas de cobalto o melhor modelo é o de Kabai. A dissolução foi congruente nas goethitas e nas ferritas de cobalto.

Palavras índices: Óxidos de ferro, substituição isomórfica, mineral.

Kinetics of acid dissolution and characterization of goethites substituted by cobalt

ABSTRACT

Among the iron hydroxide oxides, goethite (α -FeOOH) is the most common of those found in soils. Under natural conditions, iron oxides present different cations in isomorphic substitution to iron in their crystalline structure, changing their chemical and mineralogical attributes. The synthesis of iron oxides with isomorphic substitution (IS) by other metals may help in understanding the behavior of substituted goethites of these minerals under natural conditions. The characterization by X-rays diffraction and total chemical analysis of goethites synthesized with different levels of iron isomorphic substituted by cobalt showed that goethite admits 12.46% Co, remaining as the only formed phase. With 18.6% of IS the formation of goethite is inhibited, giving rise to the formation of cobalt ferrite (CoFe_2O_4). The increase of the isomorphic substitution induced the formation of smaller goethites verified by the increase in the specific surface area, which ranged from 28.7 to 169.06 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, which decreases in cobalt ferrites from 66.1 to 45.2 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. With increasing IS, the mass specific magnetic susceptibility ranged from 0 to 17609 $10^{-8} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$. Transmission electron microscopy (TEM) showed a variation in the morphology of goethites as a function of the changes in the crystal structure with the shape varying from circular with lower IS levels to the nonformed structure defined in those with higher IS levels. The ferrite of cobalt presented shapes of hexagonal structure. The mathematical model of Avrami-Erofejev was the best to fit the data of the acid dissolution of the goethites whereas for the cobalt ferrites the best model is the one of Kabai. The dissolution was congruent in goethites and cobalt ferrites.

Index words: Iron oxides, isomorphic substitution, mineral.

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Fórmula química e ocorrência dos óxidos, hidróxidos e óxihidróxidos de Fe (COSTA; BIGHAM, 2009).....	4
Tabela 2. Distribuição dos cátions para estrutura espinélio normal, inversa e mista (SANTOS, 2008).....	9
Tabela 3. Proporções estimadas de Fe e Co para uma solução 1M de nitrato férrico e sulfato de cobalto.....	11
Tabela 4. Análise química total mostrando o grau de substituição isomórfica (SI) esperado e realizada de ferro (Fe) pelo cobalto (Co) nos minerais sintetizados	17
Tabela 5. Fórmulas químicas em relação às goethitas substituídas por cobalto.....	18
Tabela 6. Fórmulas químicas das ferritas de cobalto substituídas.....	19
Tabela 7. Valores de ferro e cobalto extraídos por oxalato ácido de amônia (pH 3) de goethitas e ferritas de cobalto	19
Tabela 8. Parâmetros de células unitária a_o , b_o , c_o e volume das goethitas substituídas por cobalto	25
Tabela 9. Parâmetros de células unitária das ferritas de cobalto	26
Tabela 10: Parâmetros de dissolução ácida das amostras de goethitas substituídas por cobalto para o modelo Kabai.....	39
Tabela 11. Parâmetros de dissolução ácida das amostras de ferritas substituídas por cobalto para o modelo Kabai.....	40
Tabela 12. Parâmetros de dissolução ácida das amostras de goethitas substituídas por cobalto para o modelo Avrami Erofejev	42
Tabela 13. Parâmetros de dissolução ácida das amostras das ferritas de cobalto para o modelo Avrami Erofejev	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da fase cristalina da goethita (MAGALHÃES, 2008).....	6
Figura 2: Representação da estrutura cristalina de uma ferrita cubica (SANTOS, 2008).	9
Figura 3: Difratomogramas de raios-X das goethitas pura e substituídas por cobalto. Si- silício adicionado como padrão interno e os planos hkl pertencentes à goethita.	20
Figura 4. Difratomogramas de raios-X da ferritas de cobalto (18,6 %- 49,3%) e o difratograma de raios-X da goethita com SI - 12,41 %. Si- silício adicionado como padrão interno e os planos hkl pertencentes à ferrita de cobalto.....	21
Figura 5. Cores das goethitas substituídas por cobalto de 0 - 12,45 mol%.....	22
Figura 6. Cores das ferritas de cobalto de 18,6 - 49,5 mol%.	23
Figura 7: Diâmetro médio do cristal dos reflexos intensidade das goethitas pura e substituídas por cobalto, nos planos planos d_{110} , d_{111} e d_{221}	23
Figura 8: Diâmetro médio do cristal dos reflexos intensidade das ferritas substituídas por cobalto, nos planos d_{220} , d_{311} e d_{511}	24
Figura 9: Área superficial específica das goethitas sintéticas substituídas por cobalto e das ferritas de cobalto.	27
Figura 10: Susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) das goethitas e ferritas em função do grau de substituição isomórfica de Fe^{3+} por Co^{2+}	28
Figura 11: Frequência dependente da susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{FD}) das goethitas em função do grau de substituição isomórfica de Fe^{3+} por Co^{2+}	29
Figura 12. Frequência dependente da susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{FD}) das ferritas em função do grau de substituição isomórfica de Fe^{3+} por Co^{2+}	29
Figura 13: Microscopia eletrônica de transmissão A) e B) 0,0, c) e D) 1,24, E) 3,61, F) 12,41 e G) 36,3 H) 49,4 mol % de substituição isomórfica do ferro pelo cobalto nos minerais sintetizados.	31
Figura 14: Porcentagem de ferro dissolvido acumulado em HCl 1 mol/L ao longo do tempo de dissolução das goethitas substituídas por cobalto.....	32
Figura 15: Porcentagem de cobalto dissolvido acumulado em HCl 1 mol/L ao longo do tempo de dissolução das goethitas substituídas por cobalto.....	33

Figura 16: Porcentagem de ferro dissolvido acumulado em HCl 1 mol/L ao longo do tempo de dissolução das ferritas substituídas por cobalto.....	34
Figura 17: Porcentagem de cobalto dissolvido acumulado em HCl 1 M ao longo do tempo de dissolução das ferritas substituídas por cobalto.....	35
Figura 18: Relação entre a porcentagem de ferro e de cobalto em solução da dissolução das amostras de goethitas substituídas por cobalto.....	36
Figura 19: Relação entre a solubilização do ferro e do cobalto na dissolução das amostras de ferritas substituídas por cobalto.....	37
Figura 20: Curvas de dissolução das goethitas substituídas por cobalto descritas pelos modelos lineares de Kabai.....	38
Figura 21: Curvas de dissolução das goethitas substituídas por cobalto descritas pelos modelos lineares de Kabai, as quais não tiveram correlação significativa utilizando o modelo de Kabai.....	39
Figura 22. Curvas de dissolução das ferritas substituídas por cobalto descritas pelos modelos lineares de Kabai.	40
Figura 23. Taxa de dissolução independente da área superficial específica de goethitas sintéticas substituídas por cobalto descritas pelo modelo de Kabai.	41
Figura 24. Taxa de dissolução independente da área superficial específica de ferritas de cobalto sintéticas descritas pelo modelo de Kabai.	41
Figura 25. Curvas de dissolução das goethitas substituídas por cobalto descritas pelos modelos Avrami Erofejev.....	43
Figura 26: Curvas de dissolução das ferritas substituídas por cobalto descritas pelos modelos Avrami Erofejev.	44
Figura 27. Taxa de dissolução independente da área superficial específica de goethitas sintéticas substituídas por cobalto descritas pelo modelo Avrami- Erofejev.	45
Figura 28. Taxa de dissolução independente da área superficial específica de ferritas de cobalto sintéticas descritas pelo modelo Avrami- Erofejev.	45

LISTA DE SIGLAS

ASE- Área superficial específica

Co- Cobalto

Co_o- Teor de cobalto pobremente cristalino extraído com oxalato ácido de amônio

COMCAP- Complexo de centrais de apoio a pesquisa

Cu- Cobre

DMC- Diâmetro médio do cristalito

DRX- Difratoformas de raios- x

Fe- Ferro

Fe_o- Teor de ferro pobremente cristalino extraído com oxalato ácido de amônio

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LMA- Largura a meia altura

Mn- Manganês

n.s.- Não significativo

Ni- Níquel

Pb- Chumbo

Si- Silício

SI- Substituição isomórfica

MET- Microscopia eletrônica de transmissão

Zn- Zinco

SÚMARIO

RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE TABELA.....	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE SIGLAS	ix
SÚMARIO.....	x
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Óxidos de ferro	3
2.2 Substituição isomórfica em óxidos de ferro	4
2.3 Goethita (α -FeOOH).....	5
2.4 Métodos de síntese de goethita ($\text{Fe}_{1-x}\text{A}_x\text{OOH}$).....	7
1.5 Cobalto (Co)	7
1.6 Ferrita de Cobalto ($\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$).....	8
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	10
3.1 Sínteses de goethitas puras e substituídas (α - $\text{Fe}_x\text{A}_{1-x}\text{OOH}$)	10
3.2 Análise química total	11
3.3 Determinação dos teores de ferro e cobalto associados às formas pobremente cristalinas	12
3.4 Difractometria de raios-X - DRX	12
3.5 Determinação da área superficial específica.....	14
3.6 Susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) e frequência dependente da susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{FD}).....	14
3.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	15
3.8 Cinética da dissolução ácida dos material sintetizado.....	15

3.9	Análise Estatística.....	16
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
4.1	Análise química total	17
4.1.1	Formulas químicas atribuídas as goethitas e ferritas de cobalto.....	18
4.2	Remoção de ferro e cobalto pobremente cristalino	19
4.3	Difratogramas de raios-x	20
4.3.1	Cores atribuídas as goethitas e ferritas de cobalto.....	22
4.3.2	Diâmetro médio do cristalito das goethitas e ferritas de cobalto.....	23
4.3.3	Parâmetros de célula unitária das goethitas substituídas por cobalto e para ferritas de cobalto	24
4.4	Área superficial específica.....	26
4.5	Susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) e frequência dependente da susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{FD}).....	27
4.6	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	30
4.7	Cinética de dissolução ácida	32
4.7.1	Curva de dissolução ácida das goethitas substituída por cobalto Fe e Co.....	32
4.7.2	Curva de dissolução ácida das ferritas de cobalto Fe e Co.....	34
4.7.3	Congruência da dissolução das goethitas e ferritas de cobalto.....	35
4.7.4	Cinética de dissolução ácida utilizando o modelo de Kabai (1973).....	37
4.7.5	Cinética de dissolução ácida para o modelo de Avrami Erofejev	42
	CONCLUSÕES	46
	REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

Os óxidos de ferro tem inúmeras aplicações como por exemplo, catalisadores, indústria farmacêutica, engenharia civil, sanitária e química, além de estarem presentes nos sistemas naturais, deste modo muitos estudos estão sendo realizados com estes minerais (BIGHAM; FITZPATRICK; SCHULZE, 2002).

Os óxidos de ferro são predominantes em solos tropicais, intemperizados e podem influenciar no comportamento destes solos. Estes óxidos variam com as espécies minerais, tamanho dos cristais, a sua ordem estrutural e níveis substituição isomórfica (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989). Durante a formação dos óxidos de ferro no solo, os íons presentes em solução podem ser incorporados dentro da estrutura em diferentes graus, alterando o crescimento do cristal (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

Os óxidos de ferro que ocorrem em solos são goethita, hematita, lepidocrocita, maghemita, magnetita, ferrihidrita, schwertmannita e fougierita. Dentre eles a goethita (α -FeOOH) e a hematita (α -Fe₂O₃) são os mais estudados (COSTA; BIGHAM, 2009). A goethita é oxihidróxido, pertencente ao sistema ortorrômbico presente em solos que apresentam estabilidade no ambiente, é um mineral antiferromagnético (não apresenta atração magnética como os minerais ferrimagnéticos quando submetidas a um campo magnético) (BIGHAM; FITZPATRICK; SCHULZE, 2002).

A goethita e a hematita podem sorver diversos metais na ordem Cu > Pb > Zn > Cd > Co > Ni > Mn. A substituição isomórfica de Fe na estrutura da goethita por outros cátions altera suas propriedades, tais como os seus parâmetros de células unitária, o conteúdo de OH estrutural e propriedades magnéticas (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989).

A permanência e o predomínio de um ou outro óxido de ferro no ambiente dependem da sua estabilidade. A taxa de dissolução dos óxidos de ferro pode ser afetada pelas propriedades totais do sistema (temperatura e luz Uv), a composição da solução (pH, potencial redox, concentração de ácidos e agentes complexantes e redutores) e as propriedades dos óxidos (estequiometria, química, presença de outros íons) (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

Entre os cátions que podem ocorrer em substituição isomórfica na estrutura do óxido de ferro, o cobalto (Co) pode apresentar características favoráveis e importante por ser um micronutriente, aos animais e vegetais com outros propósitos, a goethita substituída por Co

tem sido usada como precursor para a produção de partículas metálicas de Co-Fe (INOHARA; MARUYAMA, 2002).

O estudo da cinética de dissolução dos óxidos de ferro geralmente é feito, seguindo três possíveis mecanismos de dissolução: ácida, redutiva ou complexativa (FURRER; STUMM, 1986). Os modelos matemáticos podem ser usados para dados de dissolução que permitem ajuste linear dos dados experimentais, o que permite avaliar além da cinética dissolutiva, o efeito de parâmetros mineralógicos na estabilidade dos cristais. Porém, não há um modelo único que descreva a cinética de dissolução dos óxidos de ferro (SCHWERTMANN, 1994).

Para o ajuste da cinética de dissolução podem ser utilizados doze modelos diferentes, dependendo do modelo da dissolução observada que pode ser desaceleratória, sigmoidal, geométrica e aceleratória. No entanto, os modelos mais observados nos ajustes tem sido o modelo de Kabai, Avrami-Erofejev e “cubic root law” (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

Estudos recentes de goethitas com substituição isomórfica do ferro pelo cobalto foram realizados utilizando Fe^{3+} e Co^{2+} por (ALVAREZ et al., 2015; ALVAREZ; SILEO; RUEDA, 2008; (KREHULA; MUSIĆ, 2007). Estudos de dissolução ácida de goethitas substituídas por cobalto foram estudados por Alvarez; Sileo; Rueda (2008); Bi; Hesterberg; Duckworth (2010); Ugwu; Sherman (2017).

Dados na literatura mostram que as goethitas sintéticas admitem substituição isomórfica do ferro por cobalto até uma quantidade máxima. Este estudo busca compreender como a incorporação do cobalto nas goethitas promove as alterações em sua estrutura, morfologia e a solubilidade por meio da cinética de dissolução ácida.

Os objetivos deste trabalho foram sintetizar goethitas com diferentes graus de substituição isomórfica de ferro por cobalto e avaliar a influência da substituição nos atributos químicos, físicos e mineralógicos e em especial na cinética de dissolução ácida. Para testar a hipótese e o objetivo foram realizadas caracterizações físicas, químicas e mineralógicas, a fim de verificar como a incorporação do cobalto na goethita, promove mudanças morfológicas, estruturais e sua solubilidade por meio da dissolução ácida.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Óxidos de ferro

O ferro constitui cerca de 5 % da crosta terrestre, sendo o quarto elemento mais abundante, atrás do O, Si e Al. No solo o ferro ocorre na forma de Fe^{2+} e Fe^{3+} dependendo do estado de oxidação do sistema (COSTA; BIGHAM, 2009).

Os óxidos de ferro que são formados ao longo do intemperismo podem retornar à solução após sua solubilização, promovida por ação combinada de microrganismos e matéria orgânica. Em condições oxidantes, para realizar a decomposição oxidativa da matéria orgânica, quando há excesso de água no solo, os microrganismos utilizam Fe^{3+} como um acceptor de elétrons. Desde modo o ferro reduzido, mais solúvel é rapidamente complexado pelos ligantes orgânicos. O Fe^{2+} e complexos Fe-orgânico, por meio de reoxidação e decomposição hidrolítica, formam novamente óxidos de ferro (Fe^{3+}) (SCHWERTMANN, 1985).

Os óxidos de ferro possuem arranjos de empacotamento fechado de oxigênio em octaedros e tetraedros em torno de íons Fe^{3+} e Fe^{2+} . Eles também apresentam uma composição química ideal simples, composta por Fe, O e OH, porém diferindo em sua estrutura e comportamento químico (TAYLOR, 1987).

O Fe não-trocável pode ser encontrado em vários minerais primário, como biotita, augita e olivinas. Os óxidos de ferro primários que podem ser encontrados em solos são, ilmenita (FeTiO_3) e magnetita (Fe_3O_4). O Fe também pode ser encontrado em minerais secundários (DECHEN; NACHTIGALL, 2007)

Os óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro, são encontrados em diversos ambientes, como solos e sedimentos. Nos solos estes minerais apresentam forte poder pigmentante. De acordo com Costa; Bigham (2009), apresentados na Tabela 1, dos quinze óxidos encontrados, doze ocorrem naturalmente: Goethita, hematita, lepidrocrocita, maghemita, magnetita, ferrihidrita, schwertmannita, fougierita (green rust), akaganeita, wustita e ferroxihita não comum em solos mas ocorrem em condições restrita, já $\text{Fe}(\text{OH})$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\epsilon\text{-FeOOH}$, FeO e $\gamma\text{-FeOOH}$ ocorrem em condições específica com maior pressão ou laboratório

Tabela 1: Fórmula química e ocorrência dos óxidos, hidróxidos e óxihidróxidos de Fe (COSTA; BIGHAM, 2009).

Mineral	Fórmula Química	Ocorrência Natural em Solos
Óxidos		
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	X
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	X
Magnetita	Fe_3O_4	X
Wustita	FeO	
	$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
Hidróxidos		
Bernalita	Fe(OH)_3	
Ferrihidrita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	X
Fougerita (Green Rust)	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_6 \text{Fe}^{3+}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	X
Oxihidróxidos		
Goethita	$\alpha\text{-FeOOH}$	X
Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeOOH}$	X
Akaganéita	$\beta\text{-FeOOH}$	
Ferroxihita	$\gamma\text{-FeOOH}$	
Schwertmannita	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$	X

2.2 Substituição isomórfica em óxidos de ferro

Os óxidos de ferro possuem em sua constituição química os elementos básicos Fe, O e H os elementos básicos para sua formação. No entanto, na natureza não existem óxidos de ferro com apenas esta constituição química. Pois no processo de formação desses minerais em meios aquosos ou diretamente no magma original das rochas magmáticas, o Fe e O podem ser substituídos por outros elementos em suas estruturas. Esta substituição isomórfica é comum nos óxidos de ferro (COSTA; BIGHAM, 2009).

Diversos óxidos de ferro apresentam equivalentes estruturais em que cátions diferentes do Fe ocupam os espaços octaédrais ou tetraédrais das folhas de oxigênio. A goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) é um óxido de ferro que pode sofrer substituição de Fe por outros cátions, formando soluções sólidas com outros minerais tais como: diásporo ($\alpha\text{-AlOOH}$), a groutita ($\alpha\text{-MnOOH}$), a bracewellita ($\alpha\text{-CrOOH}$) e a montroseita (VOOH). A substituição de um cátion por outro na estrutura cristalina pode não modificar a estrutura, mas pode afetar, por exemplo, o tamanho da cela unitária (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

Os elementos químicos que substituem o Fe são essenciais ao crescimento e desenvolvimento das plantas e animais, pois os óxidos de ferro constituem reservas naturais

de nutrientes, os quais são liberados no processo de intemperismo, deste modo pode ocorrer a incorporação de outros elementos em solução principalmente Al na estrutura cristalina (COSTA; BIGHAM, 2009).

2.3 Goethita (α -FeOOH)

A goethita é um oxihidróxido de ferro, comum em regiões tropicais. Sendo mais comum em solos formados a partir de rochas com baixa concentração de Fe em sua composição, regiões com clima frio e úmido ou nas posições no relevo que facilitam o acúmulo de água, elevada conteúdo de matéria orgânica ou temperaturas baixas. Este mineral é formado nas primeiras etapas do intemperismo dos minerais primários, desde modo ocorre em solos jovens ou nos horizontes próximos às rochas (COSTA; BIGHAM, 2009). A goethita é o mineral mais estável entre os óxidos de ferro a temperatura e pressão ambiente, podendo ser encontrado em quase todos tipos de ambientes superficiais, sozinho ou associado a outros minerais (BIGHAM; FITZPATRICK; SCHULZE, 2002).

A estrutura da goethita, é composta por cadeias duplas de octaedros Fe, O, OH que se estendem ao longo do eixo z. Estes octaedros estão ligados a cadeias duplas vizinhas de Fe, O, Fe e H que se estendem em duas direções dentro da estrutura (Figura 1). Pertence ao sistema ortorrômbico com dimensões de célula unitária, que $a_0 = 0,4608$, $b_0 = 0,9956$ e $c_0 = 0,30215$ nm. É antiferromagnética e termicamente estável, mas quando aquecida a temperaturas superiores a 200 °C, sofre desidroxilação formando hematita (α -Fe₂O₃) (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989).

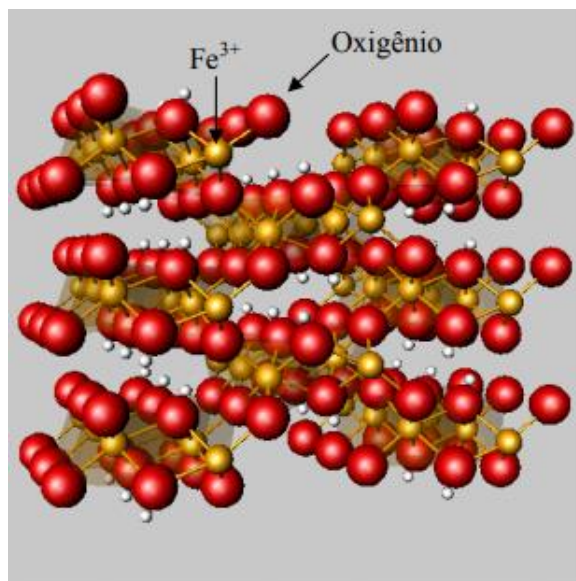


Figura 1. Representação da fase cristalina da goethita (MAGALHÃES, 2008).

Os cristais da goethita em solos e sedimentos possuem uma superfície irregular e orientação axial que é raramente encontrada. Já os cristais da goethita sintética quase sempre possuem o formato de agulha, com o eixo central da agulha na direção cristalográfica (BIGHAM; FITZPATRICK; SCHULZE, 2002).

Os cristais sintéticos são alongados por toda extensão na direção a-100 e terminam na face 210. Esta morfologia tem sido adotada em resposta as cadeias duplas de octaedros compartilhados em esquinas que ocorrem paralelamente à direção 010 e dominam a estrutura da goethita. Nos estágios iniciais da reação, os cristais de goethita desenvolvem sua espessura na direção c e depois crescem nas direções a e b. O tamanho e a morfologia dos cristais de goethita estão relacionados ao envelhecimento das soluções de ferro precursor. À medida que a extensão da hidrólise das soluções pré-envelhecidas aumenta, o tamanho do cristal é reduzido (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

As goethitas podem apresentar cores brunas (minerais mais escuros) e esverdeadas (2,5Y – 7,5 YR). Goethitas e lepidocrocitas sintéticas e de solo torna-se cada vez mais escura, à medida que a redução do tamanho do cristalito ou quando estão cimentadas em concreções (COSTA; BIGHAM, 2009).

2.4 Métodos de síntese de goethita ($\text{Fe}_{1-x}\text{A}_x\text{OOH}$)

Estudar os óxidos de ferro por meio de síntese é uma maneira de entender os processos envolvidos nas transformações destes minerais, quando suas características são analisadas separadamente em processos de sínteses em laboratório, podem ser bem compreendidas (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989).

Em estudos laboratoriais, o goethita é um dos óxidos de ferro mais utilizados. Serve como um sistema modelo para uma grande variedade de investigações, pois a química da superfície, a estrutura da superfície e a morfologia do cristal são bem caracterizadas. A síntese de goethita substituídas por outros cátions, pode causar alterações na estrutura, nas propriedades dos cristais tais como morfologia, tamanho, cristalinidade, solubilidade e cor (SCHWERTMANN; CORNELL, 1991).

Para realizar a síntese de goethita pode ser utilizado Fe^{2+} ou Fe^{3+} . Quando a solução utilizada for com Fe^{3+} , deve-se precipitar a solução com KOH ($\text{pH} > 12$), que nestas condições químicas formará inicialmente mineral de baixa cristalinidade, e após vários dias formará a goethita. A síntese a partir de Fe^{2+} envolve a oxidação na solução, formando inicialmente fougérita (*green rust*) que se transforma no processo oxidativo, em goethita ou ferrihidrita. Para transformação da ferrihidrita em goethita é necessário que a mesma passe pelo processo de dissolução e posteriormente a precipitação da goethita (COSTA; BIGHAM, 2009).

1.5 Cobalto (Co)

O cobalto compõe apenas 0,001% da crosta terrestre, onde estão associados a outros elementos nos minerais pode ser encontrado como cobaltita (CoAsS), eritrina ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e esmaltita (CoAs_2). Um dos seus principais sais é sulfato (CoSO_4) (DECHEN; NACHTIGALL, 2007).

O teor de Co nos solos é herdado do material de origem, os teores nas rochas máficas, é mais elevada quando comparado a sua concentração em rochas ácidas, pois está associado geoquimicamente ao ferro e ao manganês. O óxidos de Fe e de manganês tem forte afinidade com a adsorção seletiva de Co. Isto é refletido na distribuição do Co em perfis de solo, em que as quantidades de Co são sempre maiores nos horizontes B onde o Fe é concentrado. Os

íons de cobalto mais comuns na solução do solo são: Co^{2+} , Co^{3+} , CoOH^+ e $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

A incorporação do cobalto na planta é feita principalmente como Co^{2+} . A deficiência de cobalto no solo afetam diretamente o desenvolvimento na formação ou atividade dos nódulos. Estes solos normalmente apresentam deficiência de Nitrogênio (KORNDORFER, 2006).

A textura do solo é um dos parâmetros mais significativos no controle do nível de Co na planta. O cobalto quando disponível como nutrientes na solução do solo é facilmente disponível para a planta. No entanto o Co é absorvido em excesso por plantas que não desenvolvem um mecanismo de tolerância, geralmente segue o fluxo de transpiração resultando em um enriquecimento de Co na folha. Normalmente as leguminosas acumulam mais Co que as gramíneas (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

1.6 Ferrita de Cobalto ($\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$)

As ferritas magnéticas podem ser caracterizadas em dois grupos de estruturas cristalinas: Cúbico: A sua formula geral é MFe_2O_4 , em que o M é um íon metálico divalente, como Mn, Ni, Fe, Co ou Mg ou podem ser hexagonal como as ferritas de bário e estrôncio $\text{Ba}_6\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Sr}_6\text{Fe}_2\text{O}_4$ (CULLITY; GRAHAM, 2011).

As ferritas são compostos magnéticos que possuem ferro. Sua estrutura cristalina pode variar com sua composição e podem ser considerados produtos da reação entre o Fe_2O_3 e outros óxidos metálicos como: MnO, CoO, NiO, FeO. Sua composição química pode ser representada pela fórmula (SANTOS, 2008):



Onde:

Os parênteses representam o sitio A e os colchetes o sitio B.

M: os cátions metálicos de valência 2^+ (Mn, Zn, Cu, Co, Ni e Fe).

δ : indica o grau de inversão. Onde $\delta=0$ tem-se uma estrutura espinélio inversa, $\delta=1$ uma estrutura normal e $0 < \delta < 1$ uma estrutura mista.

As ferritas cúbicas tem estrutura do tipo espinélio (Figura 2), onde o sitio A representa os tetraedros e o sitio B os octaedros. Estes sítios são ocupados por cátions metálicos com

diferentes valências, de forma que a sua estrutura final é considerada complexa (CULLITY; GRAHAM, 2011).

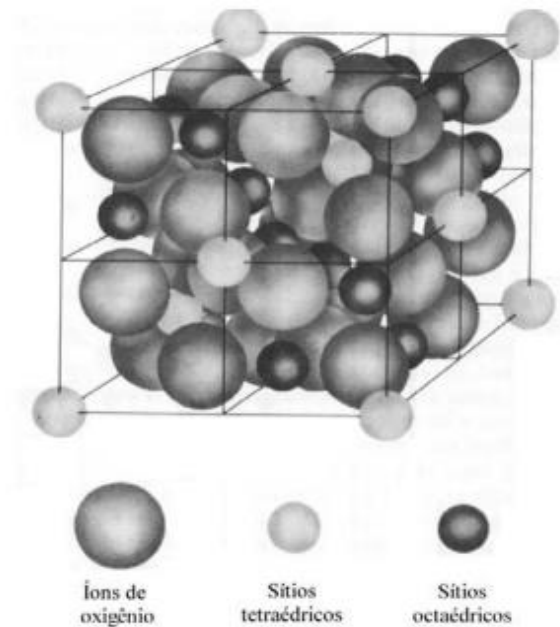


Figura 2: Representação da estrutura cristalina de uma ferrita cúbica (SANTOS, 2008).

A estrutura espinélio é classificada como normal, inversa ou mista (Tabela 2). Na estrutura espinélio normal, os metais divalentes M^{2+} ocupam o sítio A e os íons trivalentes Fe^{3+} o sítio B. Na estrutura inversa o sítio A é ocupado pelo Fe^{3+} e o sítio B pelos íons M^{2+} e Fe^{3+} . E a estrutura mista é a intermediária entre a normal e a inversa (SANTOS, 2008).

Tabela 2. Distribuição dos cátions para estrutura espinélio normal, inversa e mista (SANTOS, 2008)

Material	Fórmula	Estrutura espinélio	Sítio A	Sítio B
Magnetita	Fe_3O_4	Inversa	Fe^{3+}	$Fe^{2+} Fe^{3+}$
Ferrita de Cobalto	$CoFe_2O_4$	Inversa	Fe^{3+}	$Co^{2+} Fe^{3+}$
Maghemita	$\gamma-Fe_2O_4$	Inversa	Fe^{3+}	$Fe^{2+} Fe^{3+}$
Ferrita de Zinco	$ZnFe_2O_4$	normal	Zn^{2+}	Fe^{3+}
Ferrita de Manganês	$MnFe_2O_4$	normal	Mn^{2+}	Fe^{3+}

3 MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido na Universidade Estadual de Maringá campus-sede, no Laboratório de Química e Mineralogia do Solo-LQMS. Todos reagentes utilizados neste trabalho são puros para análise (PA).

3.1 Sínteses de goethitas puras e substituídas (α -Fe_xA_{1-x}OOH)

A síntese das goethitas foi realizada com crescentes níveis de substituição isomórfica do Fe pelo Co (Tabela 3). A goethita pura foi preparada, baseado na método descrito por Schwertmann; Cornell (1991) com modificações. Em um Becker de polipropileno, com capacidade de 2L, adicionou-se 100 ml de Fe³⁺(NO₃)₃.9H₂O mol/L da marca vetec, rapidamente adicionado 180 mL de KOH 5mol/L com 5 minutos de agitação vigorosa em um agitador magnético (FISATOM, modelo 752A), formando um precipitado de ferrihidrita de cor avermelhada, em seguida foi adicionado água destilada na solução até completar 2 L. Esse becker com material precipitado foi mantido em uma estufa marca TECNAL, modelo TE-394/2 na temperatura de 70 °C durante 60 horas, verificou-se que após esse período, a mudança na coloração do material precipitado no fundo do becker. As cores do material formado variou de amarelo intenso à preto, conforme aumento da substituição isomórfica do ferro pelo cobalto. Durante o período de síntese, para evitar a evaporação da solução sobrenadante, os becker permaneceram fechados com vidro de relógio.

Os materiais sintetizados com diferentes níveis de substituição de Fe por Co foram obtidos pela adição de diferentes proporções de Co²⁺(SO₄)₂.7H₂O (VETEC).

Após a realização das sínteses os sobrenadantes foram armazenados em recipientes de polietileno, posteriormente realizou-se as leituras de Fe e Co em espectrofotometria de absorção atômica em um equipamento PERKIN-ELMER PINAACLE, modelo 900F em chama ar-acetileno utilizando comprimento de onda de 248,3 nm para Fe e 240,7 nm para Co.

O material precipitado foi 10 lavagens com água destilada para remoção do excesso de sais, a fase sólida foi separada, congelada em nitrogênio líquido e liofilizadas em um liofilizador da marca CHRIST ALPHA, modelo 1-2 plus e armazenada para caracterização.

Tabela 3. Proporções estimadas de Fe e Co para uma solução 1M de nitrato férrico e sulfato de cobalto

Co	Fe	Fe ³⁺ (NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Co ²⁺ (SO ₄) ₂ .7H ₂ O
Mol			mol/L
0,0	100	100	0,00
0,2	99,8	99,8	0,19
0,4	99,6	99,6	0,38
0,6	99,4	99,4	0,57
0,8	99,2	99,2	0,76
1,0	99,0	99,0	0,95
2,5	97,5	97,5	2,38
5,0	95,0	95,0	4,76
7,5	92,5	92,5	7,14
10,0	90,0	90,0	9,51
15,0	85,0	85,0	14,27
20,0	80,0	80,0	19,03
25,0	75,0	75,0	23,79
33,0	67,0	67,0	31,40
50,0	50,0	50,0	47,57

3.2 Análise química total

Em duplicatas pesou-se 100 mg dos materiais sintetizados previamente secos, e transferiu-se para o tubo de ensaio, em seguida adicionou-se 5 mL de água destilada/deionizada e, posteriormente 2,5 mL de H₂SO₄.

Os tubos de ensaio foram alocados em bloco digestor TECNAL, modelo TE- 074, aquecido gradativamente até a temperatura de 100°C, mantidos nessa temperatura até completar a dissolução dos materiais. Os extratos com o material dissolvidos foi transferido para balão volumétrico de 100 mL e o volume completado. Em seguida, os extratos foram transferidos para frascos âmbar para posteriores determinação dos teores de totais de Fe e Co feito por um equipamento de espectrofotometria de absorção atômica (PERKIN-ELMER PINAACLE, modelo 900F) utilizando chama ar-acetileno e comprimento de onda de 248,3 nm para Fe e 240,7 nm para Co. Os valores de substituição isomórfica observados foram obtidos através da relação entre as percentagem desses elemento em cada amostra por meio da equação 2:

$$SI(mol\%) = \frac{(Co)}{(Co) + (Fe)} \times 100 \quad (2)$$

3.3 Determinação dos teores de ferro e cobalto associados às formas pobremente cristalinas

Para determinação do ferro e cobalto associado às formas pobremente cristalinas, realizou-se a extração pelo método do oxalato ácido de amônio, pH 3, no escuro conforme descrito em (CAMARGO et al., 1986)

Em seguida pesou-se em duplicatas 200mg dos minerais sintetizados, em tubos de centrifuga de 50 mL envoltos em papel alumínio, para evitar a exposição à luz durante a extração. Adicionou-se 40 mL do regente e colocou-se em uma mesa agitadora TECNAL, modelo TE-1401 durante quatro horas.

Posteriormente as amostras foram centrifugadas 2000 rpm por cinco minutos em uma centrifuga refrigerada Quimis®. Os sobrenadantes foram transferidos para recipientes de polietileno de 100 mL para o armazenamento em geladeira para a realização das leituras de Fe e Co. Em seguida adicionou-se água deionizada e as amostras foram centrifugadas novamente para lavagem das amostras residuais. Após a lavagem as amostras foram transferidas para placas de petri e secas em estufa ODONTOBRÁS, modelo 1.3 a 105°C por 24 horas.

As leituras de Fe e Co associadas as formas pobremente cristalinas foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica PERKIN-ELMER PINAACLE, modelo 900F utilizando chama de ar-acetileno e comprimento de onda de 248,3 nm para Fe e 240,7 nm para Co.

3.4 Difratomia de raios-X - DRX

Os materiais sintetizados foram analisados por difratometria de raios-X (WHITTING, 1965). Os difratogramas foram obtidos, utilizando radiação CoK α , em uma varredura escalonada de 0,02 °2 θ por 3s, entre 10 e 70 °2 θ , em lâminas em pó em um equipamento Shimadzu D6000 pertencente ao Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa - COMCAP da Universidade Estadual de Maringá. Utilizou-se 5% silício como padrão interno para correção

das distorções instrumentais e correção da posição dos reflexos. A identificação das espécies minerais presentes foram realizadas utilizando software X'Pert HighScore Plus®.

A dimensão média cristalito (DMC) foi calculada por meio das equações 3 aplicando a equação de Scherrer (KLUG; ALEXANDER, 1954)

$$DMC = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \text{ em que } \beta = \sqrt{\beta_a^2 - \beta_p^2} \quad (3)$$

Onde:

DMC é o diâmetro médio do cristal na direção perpendicular ao plano que está sendo difratado, K fator de forma (geralmente fixado em 0,9).

λ é o comprimento de onda do cobalto.

β é a largura da linha pura.

β_a é largura da amostra à meia altura em ângulo 2θ , medida diretamente no difratogramas.

β_p é a largura a meia altura referente ao padrão de silício.

Os dados obtidos foram analisados no software Grams 8.0. Para determinação do DMC dos minerais foram utilizados os 3 principais reflexos do mineral.

Para os cálculos dos parâmetros de cela unitária das fases minerais foram utilizadas as equações 4 e 5:

$$\text{Cúbica } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4)$$

$$\text{Ortorrômica } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2 + b^2 + c^2} \quad (5)$$

Onde:

d é a distância interplanar, hkl são os planos de átomos

a, b e c são os parâmetros de células unitária.

3.5 Determinação da área superficial específica

A área superficial específica (ASE) dos materiais sintetizados foram determinadas pelo método BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) em um equipamento Quantachrome Quantasorb Surface Area Analyser por meio de isoterma de adsorção do N₂, utilizando a mistura 30/70 dos gases N₂/He.

3.6 Susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) e frequência dependente da susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{FD})

Para determinação da susceptibilidade magnética por unidade de massa, amostras dos minerais sintetizadas foram pesadas e separadas em recipientes plásticos de 10 cm³ completado este volume com material inerte magneticamente. A susceptibilidade magnética por unidade de massa ($\chi_{BF} = 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) foi determinada utilizando-se um sistema Bartington MS2 (Bartington Instruments LTD, Oxford, England) acoplado a um sensor MS2B. Este sensor é sensível a pequenas variações nos valores de susceptibilidade, isto é, tem capacidade em identificar pequenas variações na quantidade de minerais ferrimagnéticos (DEARING, 1994). O cálculo da susceptibilidade magnética (χ_{BF}) foi realizado por meio da equação 6:

$$\chi_{BF} = \frac{KBF \times 10}{Ma} \quad (6)$$

Onde:

κ_{BF} : leitura em baixa frequência (0,47 KHz)

Ma: Massa da amostra

A frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD}) foi calculada após a determinação da leitura em baixa frequência (χ_{BF}) e alta frequência (χ_{AF}), esta medida é qualitativa na presença de minerais de domínio magnético simples como as maghemitas pedogenéticas. Esta determinação se baseia no fato de que a presença de maghemita ocorre como cristais pequenos (<0,002mm), superparamagnéticos, em oposição aos cristais de

magnetita que se concentram nas frações mais grosseiras (silte e areia) e possuem domínios magnéticos simples ou poucos domínios magnéticos. A frequência dependente foi calculada aplicando a equação 7 (DEARING, 1994).

$$\chi^{FD}\% = \frac{(K_{AF} - K_{BF})}{K_{AF}} \times 100 \quad (7)$$

Onde:

K_{AF} : leitura em alta frequência (4,7 KHz)

K_{BF} : leitura em baixa frequência (0,47 KHz)

3.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada em um microscópio eletrônico de transmissão Philips EM-300, com filamento de tungstênio a 80kV. Pertencentes ao Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa - COMCAP da Universidade Estadual de Maringá.

As amostras foram preparadas após dispersão de 50mg do material sintetizado em 200mL de água destilada e deionizada, submetida à dispersor ultrassônico em um sonicador BANDELIN SONOPULS. Após uma gota da solução contendo o material disperso foi depositado sobre grades de cobre de 300 mesh com um filme formvar polivinil e seco ao ar.

3.8 Cinética da dissolução ácida dos material sintetizado

Para realização do experimento da cinética de dissolução ácida do material sintetizados foram utilizados frascos de polietileno de 50 mL, nos quais foram adicionados 400 mg do material sintetizado e 40 mL de uma solução HCl (1M). Os frascos foram agitados em mesa agitadora (TECNAL, modelo TE-1401) por 10 minutos.

Durante o experimento foram realizadas coletas em tempos pré- determinados de (0, 120, 240, 480, 720, 1440, 4320, 8640 e 18720 min). A cada tempo as amostras foram agitadas em uma mesa agitadora TECNAL, modelo TE-1401 durante 10 minutos e centrifugas para a

retirada de alíquotas de 50 microlitros que foram armazenadas em frascos de polietileno de 15 mL e adicionados 10 mL de água destilada. Posteriormente realizou-se as leituras de Fe e Co por meio de espectrofotometria de absorção atômica PERKIN-ELMER PINAACLE, modelo 900F, utilizando chama de ar-acetileno e comprimento de onda de 248,3 nm para Fe e 240,7 nm para Co.

No modelo Kabai ($C/C_0=1-e^{-(kt)^\alpha}$) (KABAI, 1973), C e C_0 representam a fração de ferro dissolvida no tempo t e a fração de ferro no tempo t=0, respectivamente, k é a taxa constante de dissolução e α é a constante de ordem média da reação. Para $\alpha > 1$, a curva de dissolução é sigmoïdal e para $\alpha < 1$, a curva de dissolução é desaceleratória. A forma linear deste modelo é expressa como $\ln(1/(1-C/C_0)) = \alpha \ln k + \alpha \ln t$.

O modelo Avrami-Erofejev é expresso como $kt = [-\ln(1-C/C_0)]^{1/2}$, onde C e C_0 representam a fração de ferro dissolvida no tempo t e a fração de ferro no tempo t=0, respectivamente, e k é a taxa constante de dissolução.

3.9 Análise Estatística

Os diferentes atributos físicos, químicos e mineralógicos avaliados foram submetidos à análise de regressão linear simples e de correlação utilizando-se o programa estatístico SAS (SAS, 1999).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise química total

Os dados obtidos após análise química total podem ser observados na Tabela 4, observamos que houve a incorporação do cobalto em doses crescentes, mas sempre maiores do que esperado. No entanto, este acréscimo passa a ser maior na substituição isomórfica de 7,5 %, isso pode ter acontecido pois durante as lavagens realizadas para remoção dos sais pode-se ter perdido Fe, pois ao analisar o sobrenadante das sínteses não sobrou Fe e Co em solução.

Tabela 4. Análise química total mostrando o grau de substituição isomórfica (SI) esperado e realizada de ferro (Fe) pelo cobalto (Co) nos minerais sintetizados

SI Esperado	SI Determinado	Fe	Co
mol %		%	
0	0,00	62,30 ± 5,5	0,05 ± 0,0
0,2	0,34	62,18 ± 1,1	0,21 ± 0,0
0,4	0,43	61,66 ± 2,8	0,26 ± 0,0
0,6	0,79	60,73 ± 5,9	0,52 ± 0,0
0,8	1,24	56,42 ± 5,6	0,70 ± 0,1
1	1,26	57,89 ± 2,5	0,74 ± 0,0
2,5	3,61	57,71 ± 2,6	2,16 ± 0,1
5	5,86	57,58 ± 2,4	3,59 ± 0,2
7,5	12,25	51,58 ± 3,1	7,22 ± 1,4
10	12,41	53,43 ± 0,6	7,57 ± 0,8
15	18,59	52,21 ± 1,3	11,93 ± 0,7
20	20,12	56,02 ± 6,6	14,01 ± 1,1
25	31,29	48,20 ± 1,3	22,01 ± 2,8
33	36,10	48,22 ± 4,8	27,14 ± 2,3
50	49,43	36,53 ± 3,2	35,69 ± 2,9

Os resultados obtidos mostram que a alteração na metodologia preconizada por Schwertmann; Cornell (1991) para sínteses de goethitas puras pode ser utilizada, com alterações, para a síntese de goethitas substituídas por cobalto.

Bi; Hesterberg; Duckworth (2010), trabalharam com sínteses de goethitas substituídas por cobalto, utilizando o método modificado de Gasser et al. (1996) com reagentes

precursores nitrato de Co^{2+} e nitrato de Fe^{3+} , e observaram SI menores do que a esperada. Deste modo, o método de síntese e os reagentes utilizados podem influenciar na substituição isomórfica.

4.1.1 Fórmulas químicas atribuídas às goethitas e ferritas de cobalto

A estequiometria das goethitas pode ser observada na Tabela 5 e das ferritas de cobalto podemos observar na Tabela 6. A formação da ferrita foi comprovada por meio dos cálculos estequiométricos realizados, pois a ferrita de cobalto apresenta os mesmo reflexos da magnetita, assim sua existência muitas vezes pode ser confundida, visto que a ferrita de cobalto também apresenta atração magnética e cor escura. Desde modo podemos observar que com 36,1% de SI, a fórmula química observada $\text{Co}_{1,080} \text{Fe}_{1,920} \text{O}_{3,96}$ é a mais próxima da fórmula pura CoFe_2O_4 .

Tabela 5. Fórmulas químicas em relação às goethitas substituídas por cobalto

SI (Determinada)	Fe	Co	Fórmula química determinada
Mol %	%		
0,00	100	0	FeOOH
0,34	99,8	0,2	$\text{Fe}_{0,997} \text{Co}_{0,003} \text{O}_{2,996} \text{H}_{1,004}$
0,43	99,6	0,4	$\text{Fe}_{0,996} \text{Co}_{0,004} \text{O}_{2,995} \text{H}_{1,005}$
0,79	99,4	0,6	$\text{Fe}_{0,991} \text{Co}_{0,009} \text{O}_{2,991} \text{H}_{1,009}$
1,24	99,2	0,8	$\text{Fe}_{0,997} \text{Co}_{0,012} \text{O}_{2,956} \text{H}_{1,004}$
1,26	99,0	1,0	$\text{Fe}_{0,987} \text{Co}_{0,013} \text{O}_{2,987} \text{H}_{1,013}$
3,61	97,5	2,5	$\text{Fe}_{0,964} \text{Co}_{0,036} \text{O}_{2,964} \text{H}_{1,036}$
5,86	95,0	5,0	$\text{Fe}_{0,941} \text{Co}_{0,059} \text{O}_{2,941} \text{H}_{1,059}$
12,25	92,5	7,5	$\text{Fe}_{0,877} \text{Co}_{0,123} \text{O}_{2,877} \text{H}_{1,123}$
12,41	90	10	$\text{Fe}_{0,876} \text{Co}_{0,124} \text{O}_{2,876} \text{H}_{1,124}$

Tabela 6. Fórmulas químicas das ferritas de cobalto substituídas

SI (Determinada)	Fe	Co	Fórmula química Determinada
Mol %	%		
18,6	85	15	Co _{0,558} Fe _{2,442} O _{4,22}
20,1	80	20	Co _{0,600} Fe _{2,400} O _{4,20}
31,3	75	25	Co _{0,940} Fe _{2,060} O _{4,03}
36,1	67	33	Co_{1,080} Fe_{1,920} O_{3,96}
49,4	50	50	Co _{1,483} Fe _{1,517} O _{3,76}

4.2 Remoção de ferro e cobalto pobremente cristalino

Os teores de Fe_o e Co_o (Tabela 7) podemos observar que o aumento da SI proporcionou o aumento da relação Fe_o + Co_o extraídos, ocorrendo assim até 10 % de SI do mineral sintetizados, com a SI 15 % a relação Fe_o + Co_o passa a diminuir pois a indícios da formação de uma nova fase pobremente cristalina.

Tabela 7. Valores de ferro e cobalto extraídos por oxalato ácido de amônia (pH 3) de goethitas e ferritas de cobalto

SI	Fe _o		Co _o		Fe _o + Co _o
Mol %			%		
0	0,41	± 0,04	0,00	± 0,00	0,41
0,2	0,40	± 0,01	0,01	± 0,00	0,41
0,4	0,66	± 0,26	0,01	± 0,00	0,67
0,6	0,80	± 0,17	0,02	± 0,00	0,82
0,8	0,64	± 0,06	0,02	± 0,00	0,66
1,0	0,70	± 0,11	0,02	± 0,00	0,73
2,5	0,82	± 0,05	0,15	± 0,03	0,97
5,0	9,35	± 0,04	1,01	± 0,06	10,36
7,5	21,25	± 0,14	3,08	± 0,08	24,33
10	22,55	± 0,72	2,97	± 0,75	25,52
15	19,13	± 0,99	2,86	± 0,26	21,99
20	19,40	± 0,44	2,86	± 0,04	22,26
25	17,62	± 1,25	3,15	± 0,03	20,76
33	17,12	± 0,51	3,60	± 0,35	20,72
50	13,86	± 0,56	6,25	± 0,05	20,11

* Si: substituição isomórfica, Fe_o: Ferro oxalato, Co_o: Cobalto oxalato.

O aumento da relação $Fe_o + Co_o$ é esperado, pois é comum a redução no grau de cristalinidade do mineral. Resultados semelhantes para relação $Fe_o + Co_o$, foram observados por Sambatti et al. (2002) para síntese de hematita substituídas com alumínio e por Batista (2009) para síntese de maghemita substituída por alumínio.

Podemos observar que com 15 mol % de SI a relação $Fe_o + Co_o$ diminui pois ocorre a formação da ferrita de cobalto. Que passa a ser mais cristalina a partir de 25 mol % de SI, que pode ser observado nos difratogramas de raios-X.

4.3 Difratogramas de raios-x

Na Figura 3 é possível observar que a amostra de goethita pura apresenta os seus principais reflexos (JCPDS-card nº 01-081-0464), correspondendo ao esperado para goethita.

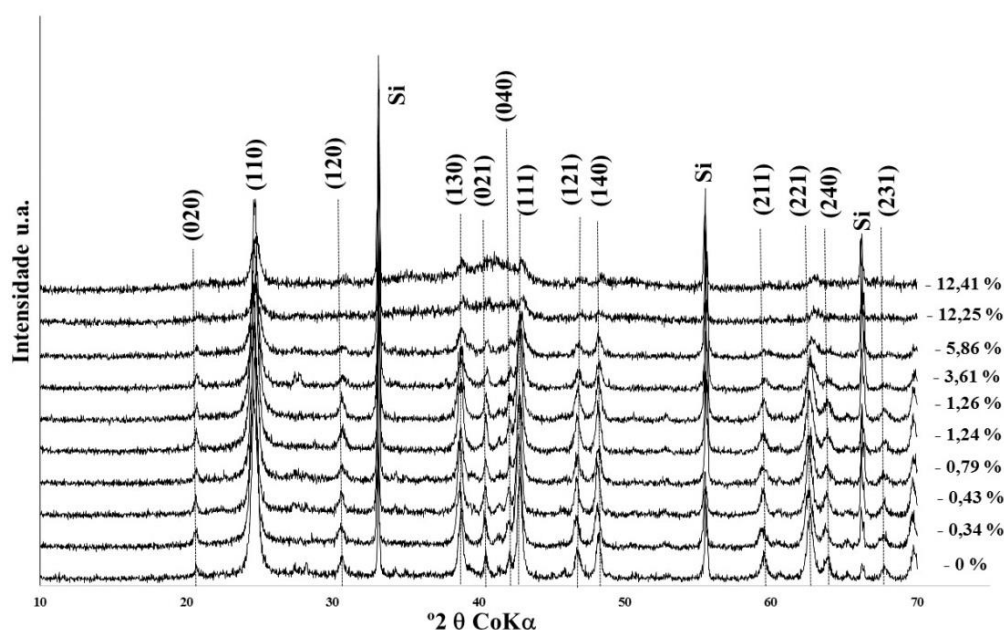


Figura 3: Difratogramas de raios-X das goethitas pura e substituídas por cobalto. Si- silício adicionado como padrão interno e os planos hkl pertencentes à goethita.

O aumento dos níveis de substituição do Fe por Co induziu ao alargamento diminuição da intensidade dos reflexos de difração de raios-X, devido à diminuição do grau de cristalinidade das goethitas formadas. Esta redução também foi observada nos valores de largura a meia altura (LMA) mostrando que a SI influencia no grau de cristalinidade. Resultados semelhantes foram observados por Inohara; Maruyama (2002) para síntese de

goethitas utilizando como reagentes precursores sulfatos de ferro e de cobalto. No trabalho realizado por Schlichter et al. (2016) utilizando alumínio, cobalto e manganês como cátions substituintes ao Fe em goethitas, os autores observaram também o alargamento dos reflexos de difração de raios-X em função da introdução desses cátions metálicos na estrutura dos minerais formados.

Krehula; Musić (2007), estudaram síntese de goethitas substituídas por cobalto em até 13,04%, utilizando como reagentes precursores cloreto de Fe^{3+} e nitrato de Co^{2+} e observaram que conforme aumenta a SI ocorre o alargamento dos reflexos. Pode-se observar que com 9,99% de SI ocorreu a formação de uma fase adicional, a ferrita de cobalto que se intensificou com 13,04%. Alvarez et al. (2015), sintetizaram duas series de goethitas substituídas com Co, Mn e Al e observaram na série com substituição de Co e Mn que conforme aumenta a incorporação dos íons metálicos ocorre a formação de uma fase adicional ferrita de cobalto.

O aumento dos teores de Co adicionados para síntese das goethitas substituídas de ferro por esse elemento induzir à formação da ferrita de cobalto, fato que pode ser observado pelos reflexos de DRX apresentados na Figura 4. A mesma apresenta características específicas da ferrita de cobalto, (JCPDS-card nº 22-1086).

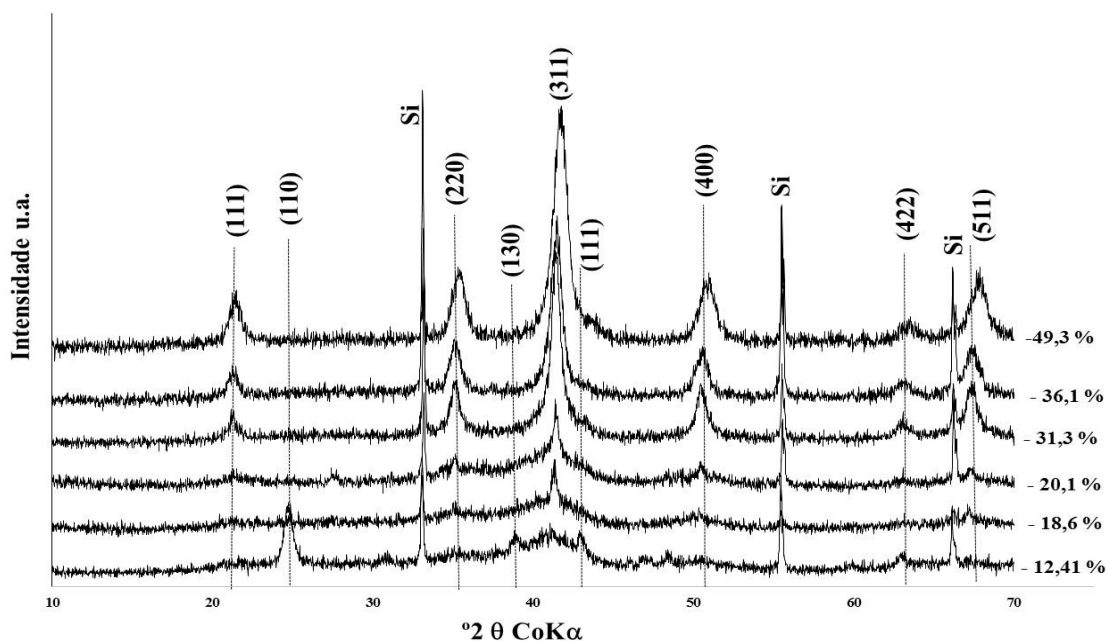


Figura 4. Difratomogramas de raios-X da ferritas de cobalto (18,6 %- 49,3%) e o difratograma de raios-X da goethita com SI - 12,41 %. Si- silício adicionado como padrão interno e os planos hkl pertencentes à ferrita de cobalto.

A goethita apresentou seus reflexos com substituição até 12,41% do Fe pelo Co sem a presença de qualquer reflexo associado a outro mineral. Com 18,6 % de SI surge o reflexo d_{311} da ferrita de cobalto que se intensifica com o aumento da SI até 49,3%. O surgimento dos reflexos de difração da ferrita de cobalto ocorre em determinação da presença dos reflexos da goethita.

Camilo (2006), estudou ferritas de cobalto com SI de até a 0,6 % e observou que o aumento da SI determina a formação de reflexos mais intensos, como observado na Figura 4.

4.3.1 Cores atribuídas às goethitas e ferritas de cobalto

Com o aumento do conteúdo de Co ocorreu uma variação nas cores das goethitas de amarela – marrom escuro com substituição até 12,41% (Figura 5). Nas substituições acima de 18,6% as cores das ferritas de cobalto passaram a ser pretas (Figura 6). Alvarez et al. (2015), sintetizou duas series de goethitas substituídas por Co, uma serie Co e Mn e outra serie com Co e Al, e observou o escurecimento da goethita com a incorporação de Co e Mn.

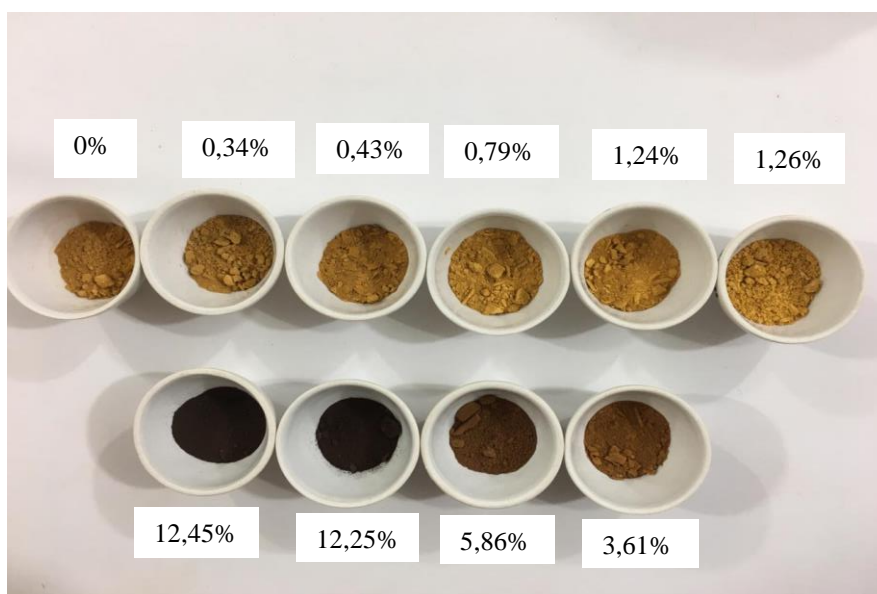


Figura 5. Cores das goethitas substituídas por cobalto de 0 - 12,45 mol%.

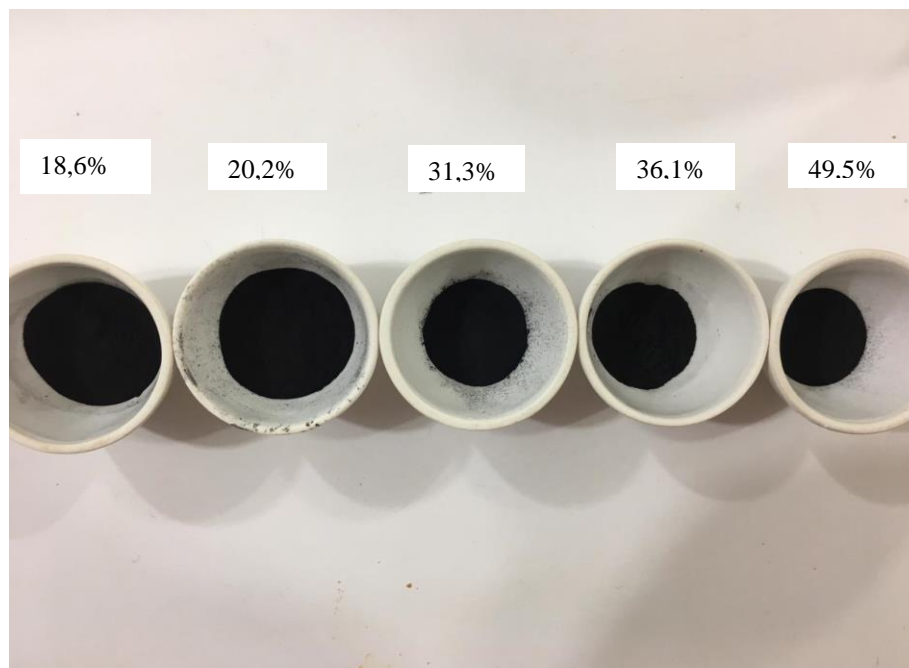


Figura 6. Cores das ferritas de cobalto de 18,6 - 49,5 mol%.

4.3.2 Diâmetro médio do cristalito das goethitas e ferritas de cobalto

Os diâmetros médios do cristalito (DMC) das goethitas substituídas por cobalto calculados para os reflexos com maior intensidade nos planos d_{110} , d_{111} e d_{221} . Os valores do DMC variaram 24,89 a 14,59 nm, 32,42 a 22,03 nm e de 33,39 a 16,71 nm respectivamente, conforme apresentados na Figura 7.

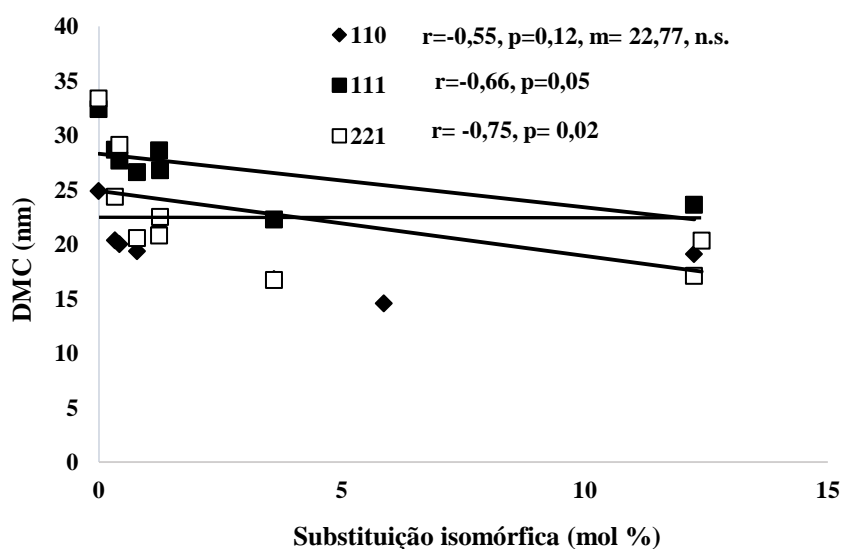


Figura 7: Diâmetro médio do cristal dos reflexos intensidade das goethitas pura e substituídas por cobalto, nos planos planos d_{110} , d_{111} e d_{221} .

O DMC das ferritas de cobalto foram calculados para os reflexos d_{220} , d_{311} e d_{511} , os mais intensos das ferritas de cobalto e variaram de 71,61 a 10,80 nm, 52,16 a 10,07 nm, e 66,44 a 13,50 nm, respectivamente, conforme apresentado na Figura 8. Moryana (2014), estudou ferritas de cobalto pelo método hidrotérmico e observou a redução no DMC nos planos d_{220} , d_{311} e d_{511} com o aumento da SI.

O diâmetro médio do cristalito teve comportamento semelhante nas goethitas e nas ferritas de cobalto, isto é, conforme aumenta a SI diminui o DMC. Este comportamento também foi observado nos parâmetros de célula unitária

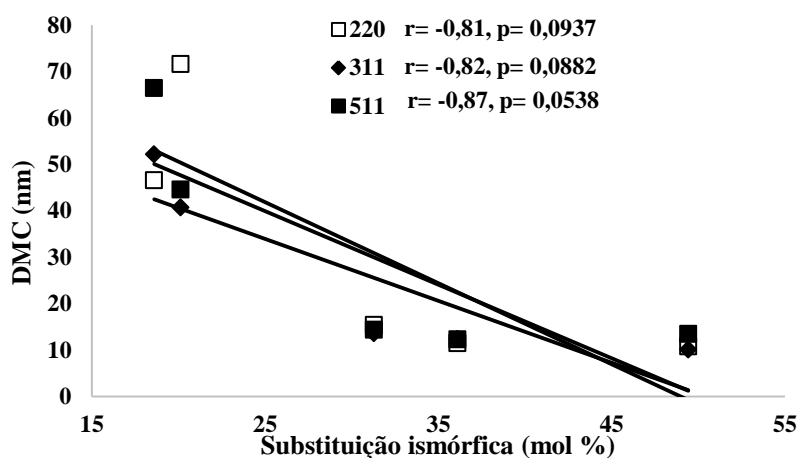


Figura 8: Diâmetro médio do cristal dos reflexos intensidade das ferritas substituídas por cobalto, nos planos d_{220} , d_{311} e d_{511} .

4.3.3 Parâmetros de célula unitária das goethitas substituídas por cobalto e para ferritas de cobalto

Os parâmetros da célula unitária a_0 , b_0 , c_0 estão apresentados na Tabela 8 sem SI foram obtidos a partir dos dados obtidos nos DRX, proposta pela Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) cartão nº 01-081-0464.

Os parâmetros das celas unitárias variaram de 0,4629 a 0,4599 nm em a_0 , em b_0 e c_0 variaram em 0,9992 a 0,9900 nm e 0,3028 a 0,3008 nm, respectivamente. O volume da cela unitária variou de 0,1400 a 0,1370 nm³. Isto é, o aumento da SI provoca a redução dos parâmetros da cela unitária. A redução em todos os parâmetros das celas unitárias indica um aumento no conteúdo de Co, isto é, Co^{3+} é incorporado à estrutura das goethitas em substituição ao Fe^{3+} , uma vez que o raio iônico do Co^{3+} (0,0545 nm) é menor que o do Fe^{3+}

(0,0645 nm). Estes resultados estão de acordo com trabalhos anteriores (ALVAREZ; SILEO; RUEDA, 2008; CAMPO et al., 2008; GASSER et al., 1996).

Tabela 8. Parâmetros de células unitária a_o , b_o , c_o e volume das goethitas substituídas por cobalto

SI	a_o	b_o	c_o	Volume
%	nm			nm ³
0,00	0,4629	0,9992	0,3028	0,1400
0,34	0,4629	0,9992	0,3026	0,1400
0,43	0,4623	0,9991	0,3025	0,1397
0,79	0,4620	0,9990	0,3025	0,1396
1,24	0,4618	0,9980	0,3025	0,1394
1,26	0,4617	0,9962	0,3024	0,1391
3,61	0,4611	0,9960	0,3019	0,1386
5,86	0,4608	0,9964	0,3015	0,1384
12,25	0,4599	0,9900	0,3008	0,1370
JCPDS	0,46048	0,9595	3,0230	0,1386

Valores dos parâmetros de a_o , b_o , c_o da goethita (JCPDS 01-081-0464)

De acordo com Alvarez; Sileo; Rueda (2008) as variações dos parâmetro de célula unitária com o conteúdo de Co são bem diferentes daqueles observados para uma série de Mn-goethitas sintetizada com um grau semelhante de substituição, embora ambas Mn^{2+} e Co^{2+} foram oxidados antes da incorporação no estrutura goethita (STIERS; SHWERTMANN, 1985; CORNELL; GIOVANOLI, 1989).

No trabalho realizado por Oliveira (2011), sintetizando goethitas substituídas por nióbio com SI com 1 e 4 %, os parâmetros de célula unitária variaram. Os autores observaram que quando incorporado 1%, os parâmetros da cela unitária diminuíram em relação a goethita pura, mas quando incorporado 4%, estes aumentaram.

Os parâmetros da cela unitária das ferritas de cobalto podem ser observados na Tabela 9. Os cálculos foram realizados considerando a estrutura cúbica, portanto $a_o = b_o = c_o$ nos planos d_{220} , d_{311} e d_{511} . Os parâmetros de célula unitária foram obtidos por meio de radiação $CuK\alpha$ proposta pela Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) cartão nº 22-1086.

As diferenças nos parâmetros de células unitária das ferritas estão relacionados à distribuição dos cátions em seus sítios tetraédricos e octaédricos, e os seus níveis de oxidação. Podemos observar que os parâmetros de célula unitária e o volume diminuíram com o

aumento da SI. Moryana (2014), sintetizou ferritas de cobalto com reagentes precursores nitrato de Fe^{3+} e Co^{2+} e observou a redução nos parâmetros de célula unitária e no volume.

Tabela 9. Parâmetros de células unitária das ferritas de cobalto

SI	Parâmetro de rede	Volume
%	a_0 , nm	nm^3
18,6	0,8402	0,5932
20,1	0,8391	0,5909
31,3	0,8385	0,5894
36,1	0,8383	0,5891
49,4	0,8334	0,5788
JCPDS	0,8377	0,5878

Valores dos parâmetros de a_0 das ferritas de cobalto (JCPDS nº 22-1086)

4.4 Área superficial específica

A área superficial específica da goethita varia de 8-200 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, dependendo do método de síntese (COSTA; BIGHAM, 2009). Nos resultados obtidos (Figura 9), a ASE da goethita variou de 28,7 a 169,06 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, com o aumento da SI. Esse comportamento era esperado, pois o grau de cristalinidade desses minerais diminui com o aumento da SI. Resultados semelhantes são repostados por Alvarez; Sileo; Rueda (2008). Campo et al. (2008), trabalharam com substituição isomórfica em goethitas com 3,5 % Co e 5,3 % Mn, e observaram o aumento da ASE com o aumento da SI.

Nas ferritas de cobalto os valores de ASE diminuíram com o aumento da SI, variando de 66,1 ferritas com 18,6% a 45,2 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para ferritas com 49,3% de SI (Figura 9). Essa diminuição ocorre pois o aumento na substituição isomórfica promoveu a formação de maior cristalinidade, conforme resultados apresentados anteriormente. Resultados semelhantes foram observados por Neris (2014) que trabalhou com sínteses de ferrita de cobalto substituídas com titânio com diferentes proporções 10,15, 20 e 90 % e observou a redução na ASE com o aumento da SI.

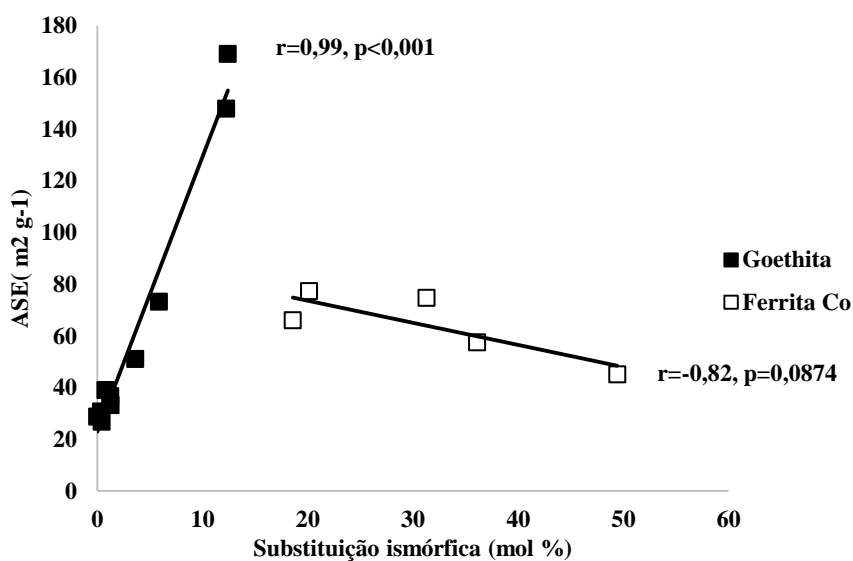


Figura 9: Área superficial específica das goethitas sintéticas substituídas por cobalto e das ferritas de cobalto.

4.5 Susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) e frequência dependente da susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{FD})

As goethitas substituída por cobalto apresentaram susceptibilidade magnética com variando $0 - 3000 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ (Figura 10). A goethitas é um mineral antiferromagnética, porem observa-se que quando substituídas por cobalto apresentam susceptibilidade magnética provavelmente devido a formação de núcleos magnéticos. Os valores de susceptibilidade magnética confirmam os dados dos difratogramas de raios-X visto que o aumento da SI resultou na formação de ferritas de cobalto com aumento da susceptibilidade magnética variando de 52 a $17609 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$.

Os resultados obtidos de χ_{BF} estão na faixa para minerais ferromagnéticos listados por Costa; Bigham (2009) que citam valores de χ_{BF} entre 16.900 a $29.000 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ para titanomagnetita. Resultados semelhantes foram relatados por Anami; Costa (2013) que trabalharam com sínteses de magnetitas-magnesianas e relataram resultados de χ_{BF} que de $18.280 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ magnessioferrita.

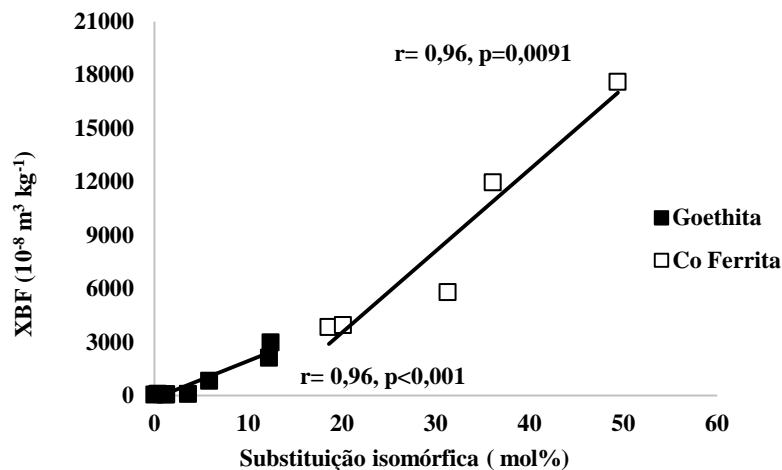


Figura 10: Susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) das goethitas e ferritas em função do grau de substituição isomórfica de Fe^{3+} por Co^{2+} .

A frequência depende da susceptibilidade magnética- χ_{FD} nas goethitas substituídas por cobalto variam de 2 a 10% (Figura 11) e nas ferritas de cobalto variam de 2 a 6% (Figura 12). Dearing (1994) observa que valores inferiores a 2% de χ_{FD} correspondem a minerais ferrimagnéticos de domínios múltiplos. Já valores de χ_{FD} de 2 a 10% seriam associados a misturas crescentes de minerais ferrimagnéticos de domínios múltiplos e simples. Valores de χ_{FD} entre 10 e 14 são representativos do predomínio de minerais ferrimagnéticos de domínios simples. Estes critérios levam em consideração o tamanho das partículas e seu comportamento magnético quando expostos a um campo de alta e baixa frequência.

As goethitas apresentaram uma frequência dependente crescente que atingiu o seu máximo com SI de 0,79 % com 10,37 % e diminuiu chegando a 2% com SI de 12,45%. As ferritas de cobalto, apresentaram 2% de frequência dependente com 18,6% de SI, com valor de máximo com 6,64 % na SI de 36,1% e voltou a diminuir na SI de 49,4 %.

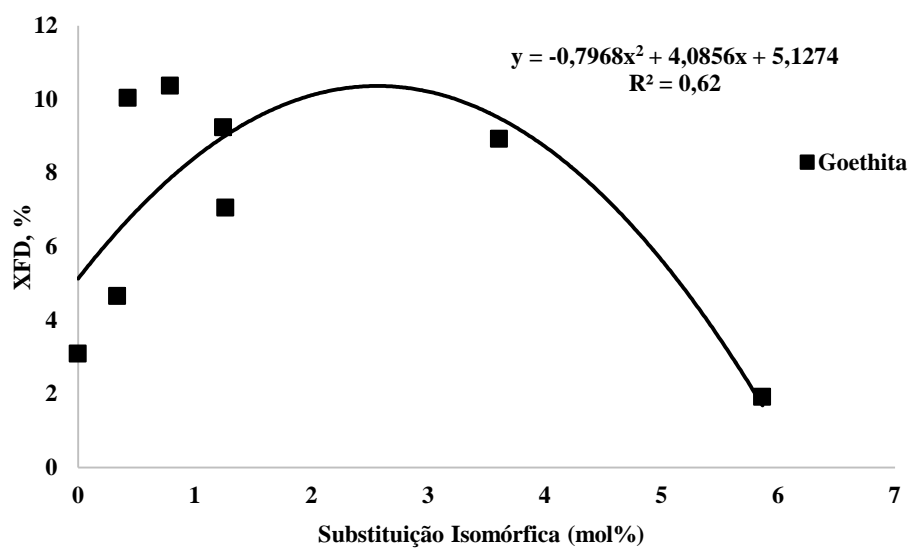


Figura 11: Frequência dependente da susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{FD}) das goethitas em função do grau de substituição isomórfica de Fe^{3+} por Co^{2+} .

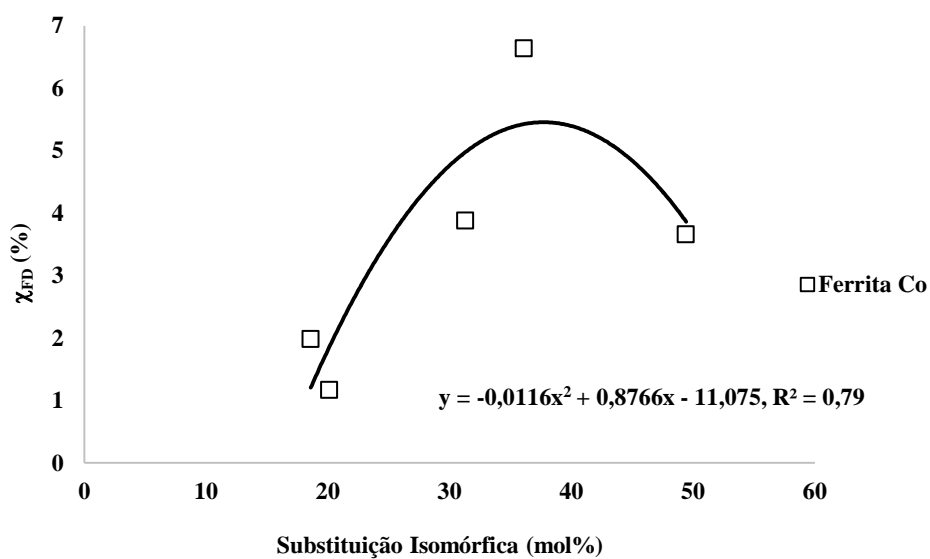


Figura 12. Frequência dependente da susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{FD}) das ferritas em função do grau de substituição isomórfica de Fe^{3+} por Co^{2+} .

4.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Nas micrografias apresentadas nas figuras 13A e 13B é possível observar que a goethita sem substituição isomórfica apresentou formato de agulha, que torna-se menos alongadas à medida que ocorre a incorporação do Co em sua estrutura cristalina 13C e 13D. Na Figura 13E, o tamanho da agulha fica menor e podemos notar um novo formato na estrutura hexagonais. Nas Figuras 13F e 13G predominam o formato hexagonais da ferrita de cobalto e conforme aumenta o grau de SI verifica-se a diminuição no tamanho dos cristais. Estes resultados confirmam as observações feitas pela difratometria de raios -X .

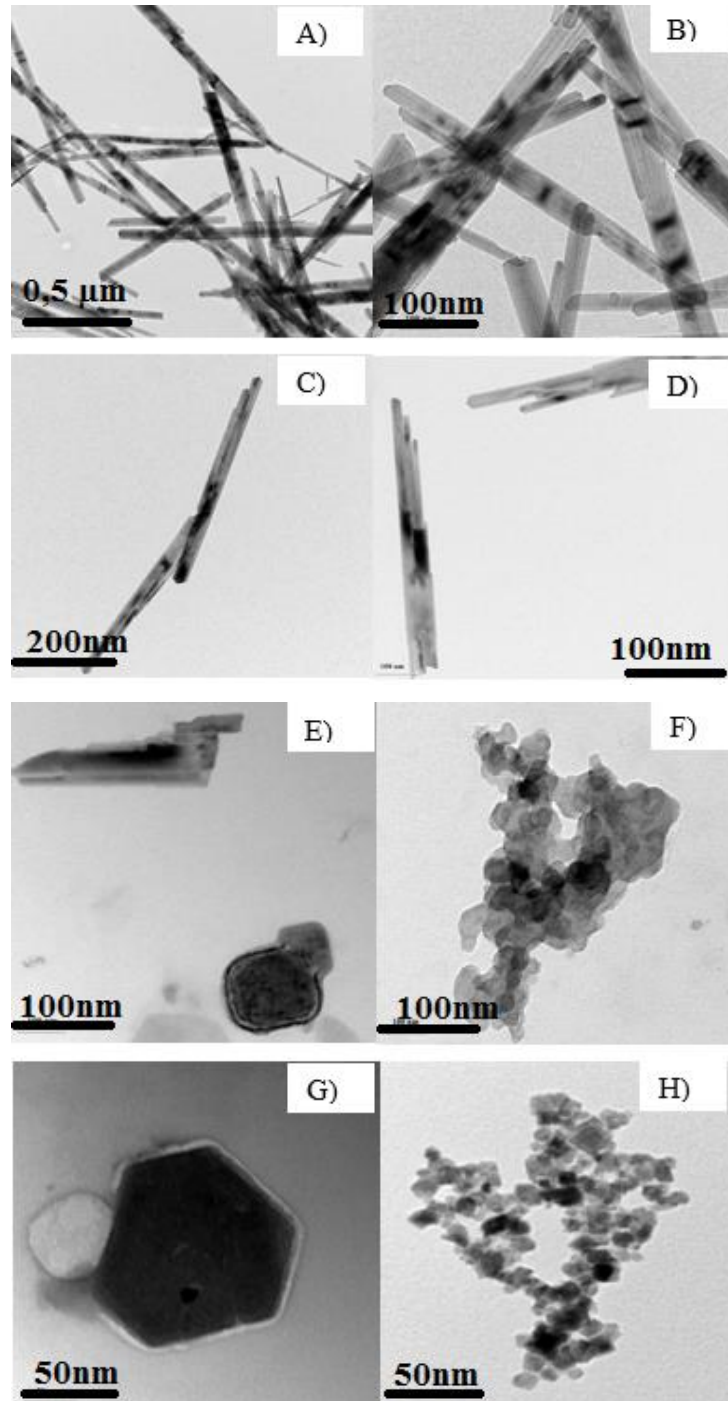


Figura 13: Microscopia eletrônica de transmissão A) e B) 0,0, c) e D) 1,24, E) 3,61, F) 12,41 e G) 36,3 H) 49,4 mol % de substituição isomórfica do ferro pelo cobalto nos minerais sintetizados.

4.7 Cinética de dissolução ácida

4.7.1 Curva de dissolução ácida das goethitas substituída por cobalto Fe e Co.

A porcentagem de dissolução do Fe em função do tempo pode ser observada na Figura 14. Nas goethitas com SI até 3,61mol%, o mineral permaneceu estável apresentando um comportamento linear. Este comportamento está associado à goethitas cristalinas de baixa solubilidade.

Na SI de 5,86 mol % e 12,25%, o ferro dissolveu em maiores quantidades, nos primeiros tempos acima de 70 %, este comportamento é esperado por tratar-se de minerais pobremente cristalino de maior solubilidade. Nos tempos finais (8640 e 18720 min), a dissolução do ferro atinge 85 %. Nessas amostras, a dissolução segue-se a uma tendência de desaceleração até a conclusão da reação.

Na SI 12,45% no tempo 1440 ocorre a dissolução total do mineral, sendo assim este comportamento está associado por este mineral apresentar baixa cristalinidade e tratar da SI de transição entre a goethita e a ferrita de cobalto. Após 13 dias de experimento, as goethitas substituídas com SI de 0 até 3,61 % não havia se dissolvido completamente atingindo cerca de 46%.

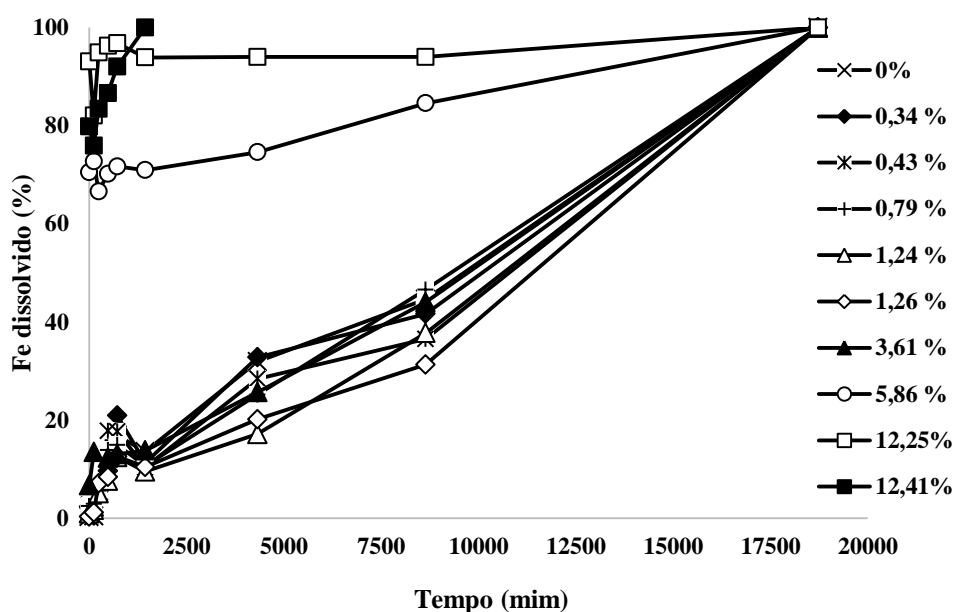


Figura 14: Porcentagem de ferro dissolvido acumulado em HCl 1 mol/L ao longo do tempo de dissolução das goethitas substituídas por cobalto.

A dissolução do cobalto (Figura 15) não apresentou um comportamento linear quando comparado com a dissolução do ferro. A taxa de dissolução aumenta com o aumento da concentração de Co. Alvarez; Rueda; Sileo (2006), trabalharam com sínteses de goethitas e hematitas substituídas por manganês, e observaram uma linearidade na dissolução da goethita em função do ferro e o aumento da dissolução com o aumento da substituição isomórfica. Ugwu; Sherman (2017), trabalharam com síntese de goethita substituídas por cobalto e observaram comportamento semelhantes para dissolução do ferro e do cobalto.

Na goethita, a ocorrência de interdomínios estruturais determina que, as curvas sejam sigmoídais para dissolução ácida, resultado de um fracionamento inicial dos cristais, aumentando a ASE. Isto ocorre pela penetração de prótons nos interdomínios (SCHWERTMANN, 1984). Portanto, as curvas desaceleratórias obtidas na dissolução podem indicar que não houve a penetração dos transportadores de elétrons nos interdomínios da goethita.

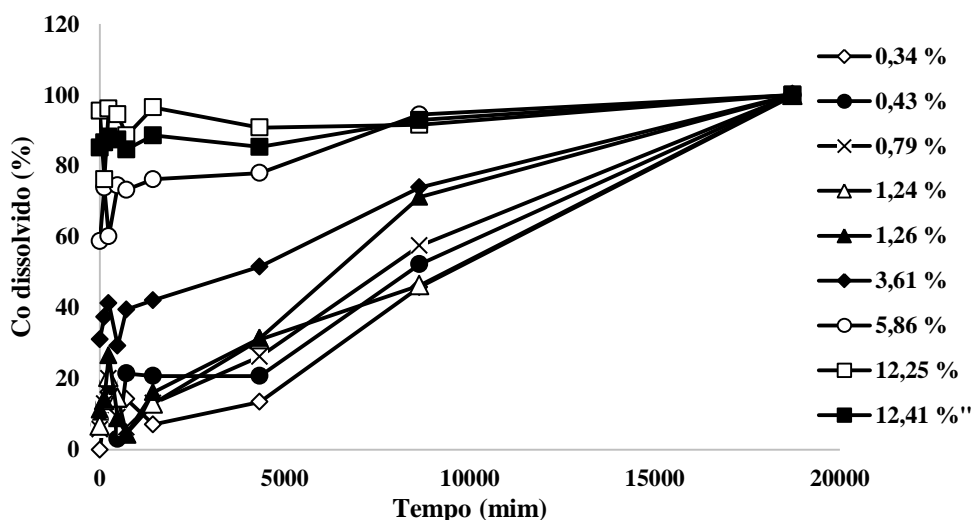


Figura 15: Porcentagem de cobalto dissolvido acumulado em HCl 1 mol/L ao longo do tempo de dissolução das goethitas substituídas por cobalto.

4.7.2 Curva de dissolução ácida das ferritas de cobalto Fe e Co.

Os dados apresentados na Figura 16 mostram que no início, concentração de Fe liberado da estrutura cristalina dos minerais foi crescente até o tempo de 1440 min atingindo 85% dissolução, para as ferritas com até 36,10% de substituição isomórfica (Figura 17), a taxa de dissolução atinge 90% no tempo 1440 minutos. Nos demais tempos observamos uma desaceleração na dissolução, pois há a tendência da conclusão da reação com a completa dissolução da fase sólida. Na SI de 49,4 % ocorre a dissolução significativa no tempo de 1440 mim e passa a desacelerar para conclusão da dissolução. As ferritas de cobalto dissolveram se totalmente com 13 dias de reação.

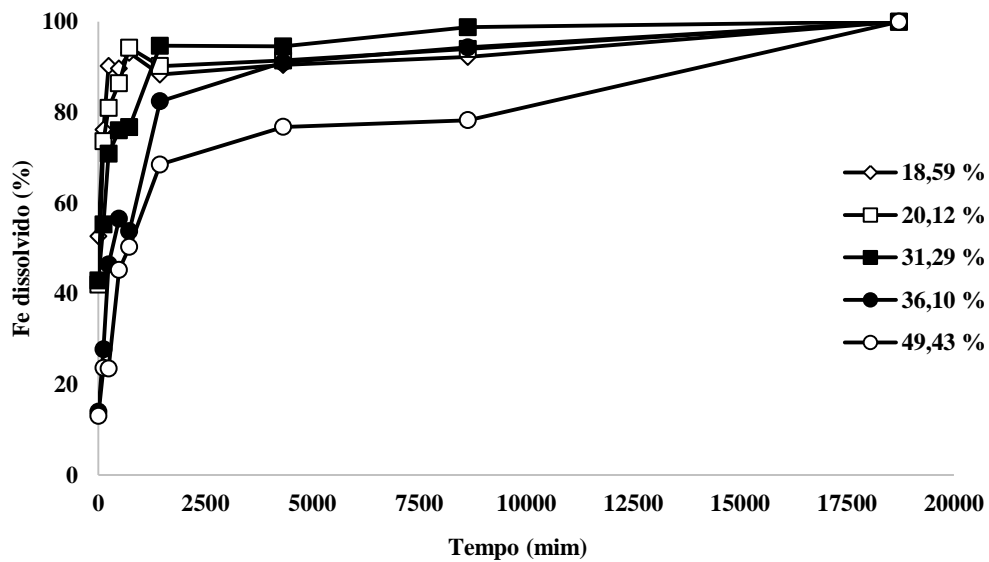


Figura 16: Porcentagem de ferro dissolvido acumulado em HCl 1 mol/L ao longo do tempo de dissolução das ferritas substituídas por cobalto.

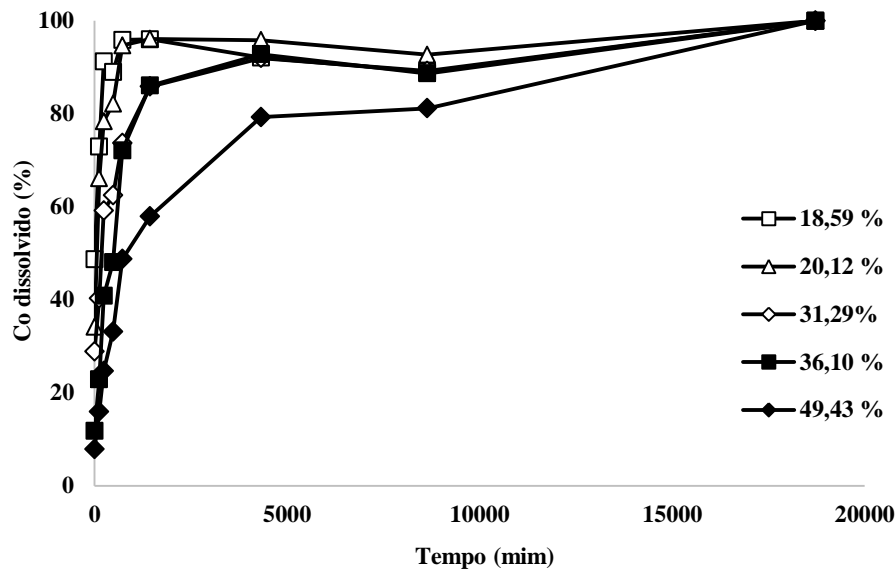


Figura 17: Porcentagem de cobalto dissolvido acumulado em HCl 1 M ao longo do tempo de dissolução das ferritas substituídas por cobalto.

4.7.3 Congruência da dissolução das goethitas e ferritas de cobalto

A dissolução seletiva pode ser classificada em congruente e incongruente. É denominada de dissolução congruente quando não há surgimento de uma segunda fase sólida na solução; ou seja o mineral se dissolve em seus íons constituintes. Já a dissolução incongruente ocorre quando espécies solubilizadas reagem entre si formando uma nova fase (INDA JUNIOR; GIASSON; SILVA 2005)

As goethitas e as ferritas de cobalto, apresentaram dissolução congruente, pois não houve formação de fase sólida durante o processo de dissolução. Podemos observar que as goethitas (Figura 18) apresentaram uma distribuição aleatório de Fe e Co ao longo da reta 1:1. Esta forma de dissolução mostra que, aparentemente a distribuição de Fe e Co na estrutura cristalina é homogênea. Resultados semelhantes foram reportados por Alvarez; Rueda; Sileo (2007) que estudaram duas séries de goethitas com (0- 12 mol%) substituição de Al e Mn . Alvarez; Sileo; Rueda (2008) observaram uma dissolução congruente para goethitas substituídas por cobalto com SI de 0 a 10 mol%.

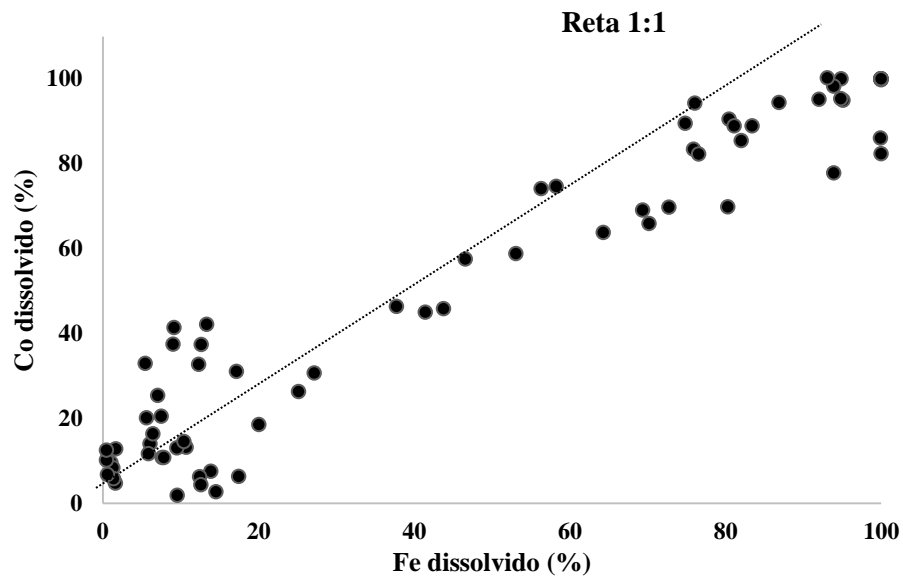


Figura 18: Relação entre a porcentagem de ferro e de cobalto em solução da dissolução das amostras de goethitas substituídas por cobalto.

No caso da ferrita de Co (Figura 19) a curva formada possui formado curvo côncavo, sendo que a maioria dos pontos estão abaixo da reta 1:1. Isto é, no processo de dissolução, principalmente, até cerca de 80% do Fe dissolvido, há mais ferro em solução do que Co. Isto é, a presença de ferro ocorre em sítios de maior solubilidade de que o Co.

Inda junior; Giasson; Silva (2005), estudaram cinética da dissolução redutivas Fe e Al de goethitas e hematitas naturais e observaram uma congruência côncava para as amostras de hematitas indicando que a uma tendência de maior concentração do alumínio em direção ao centro dos cristais de hematita.

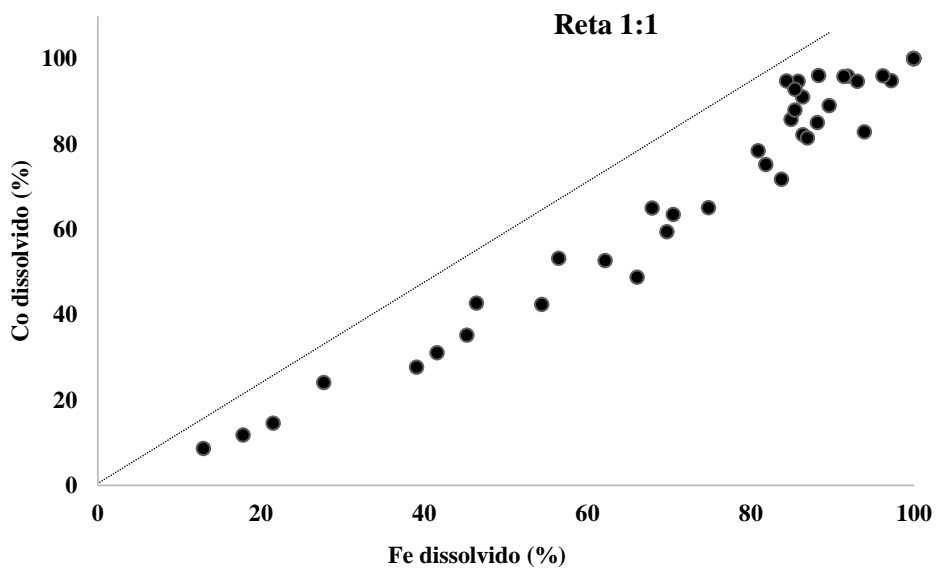


Figura 19: Relação entre a solubilização do ferro e do cobalto na dissolução das amostras de ferritas substituídas por cobalto.

4.7.4 Cinética de dissolução ácida utilizando o modelo de Kabai (1973)

A dissolução ácida das goethitas e das ferritas de cobalto foram descritas por dois modelos matemáticos. A relação $\ln(1/(1-C/Co))$ versus $\ln t$ (tempo de dissolução) descreveu a dissolução das goethitas (Figura 20) e das ferritas de cobalto (Figura 22) nas amostras em modelo linear, os coeficientes (R^2) apresentaram boa correlação para o modelo de Kabai nas goethitas com SI entre 0- 3,61% (Tabela 10) e para ferritas de cobalto os coeficiente (R^2) tiveram uma elevada correlação com o modelo de Kabai (Tabela 11).

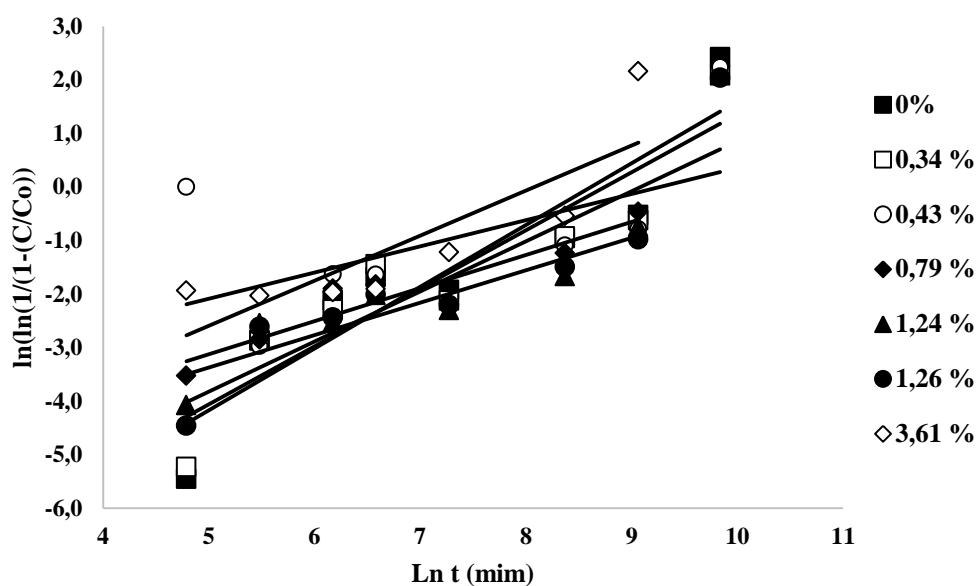


Figura 20: Curvas de dissolução das goethitas substituídas por cobalto descritas pelos modelos lineares de Kabai.

A constante da ordem média da reação (α) das goethitas substituídas por cobalto variou entre 1,152 a 0,604 (Tabela 10). Apesar da regra quanto ao tipo de curva (sigmoideal ou desaceleratória), assim como a forma que se deu a dissolução, se foi uma combinação dos mecanismos anterior com a desintegração parcial dos cristais ($\alpha > 1$) ou se foi da superfície para o centro ($\alpha < 1$), os valores de α ficaram próximos de 1, a média foi de 0,852.

As taxas de dissolução (k) variam de 1,810 a $0,045 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ o que indica a incorporação Co na goethita. Alvarez; Rueda; Sileo (2006), trabalharam com síntese de goethitas substituídas por Mn e observaram variações do α e do k quando aplicado o modelo matemático de Kabai. A variação no k para o modelo de Kabai também foi observada por Alvarez; Sileo; Rueda (2008) para goethitas substituídas por Co.

Na Figura 21 podemos observar as equações do modelo matemático de Kabai que não apresentaram correlação significativa ($p > 0,1$) para as goethitas com SI de 5,86, 12,25 e 12,41 mol %. Isto pode ter acontecido por serem goethitas pobremente cristalinidade.

Tabela 10: Parâmetros de dissolução ácida das amostras de goethitas substituídas por cobalto para o modelo Kabai

SI, mol%	α	$k, \text{min}^{-1} \times 10^4$	$k_2, \text{min}^{-1} \times 10^4$	R^2
0	1,152	1,810	0,063	0,85
0,34	1,086	1,591	0,052	0,84
0,43	0,880	0,503	0,019	0,72
0,79	0,618	0,431	0,011	0,88
1,24	0,604	0,254	0,007	0,83
1,26	0,935	1,130	0,034	0,81
3,61	0,690	0,045	0,001	0,69
Média	0,852	0,823	0,027	0,80

*taxa de dissolução independente da área superficial específica ($k_2 = k/ASE$)
(WELLS et al., 2001)

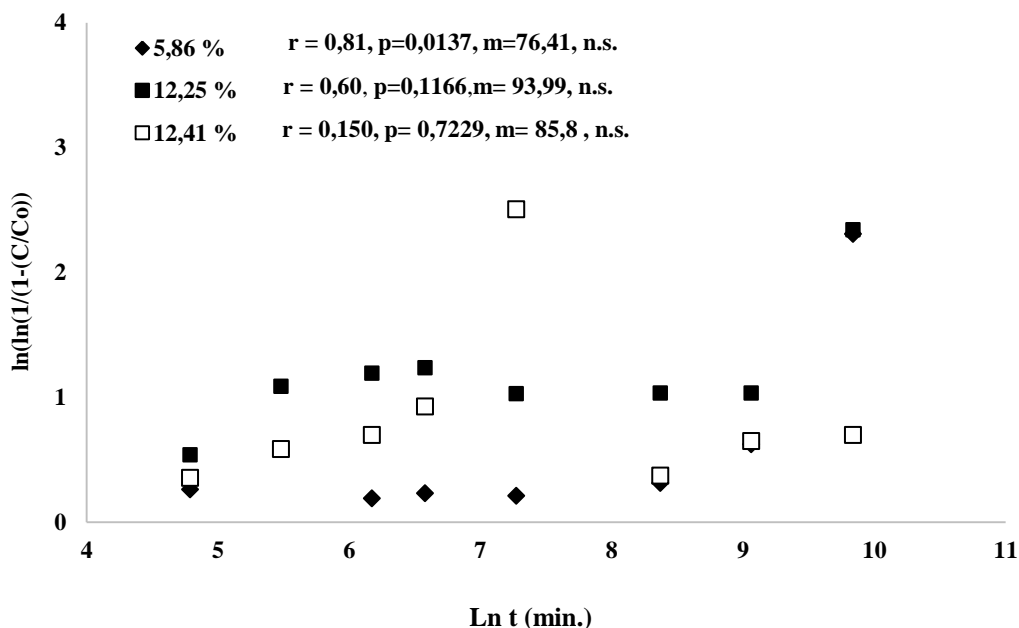


Figura 21: Curvas de dissolução das goethitas substituídas por cobalto descritas pelos modelos lineares de Kabai, as quais não tiveram correlação significativa utilizando o modelo de Kabai.

A constante de ordem média da reação (α) para as ferritas de cobalto foram inferiores a 1, variando entre 0,1141 a 0,2423 (Tabela 11). Para $\alpha > 1$ a curva de dissolução é sigmoidal e para $\alpha < 1$ a curva de dissolução e dissolução é desaceleratória. Este comportamento sigmoidal pode ser observado nas curvas da porcentagem de ferro dissolvido em função do

tempo (Figura 16), e as retas de dissolução segundo o modelo de Kabai. A taxa de dissolução (k) apresentou uma variação de 5,65 a 0,49 x 10⁻³ min⁻¹.

Tabela 11. Parâmetros de dissolução ácida das amostras de ferritas substituídas por cobalto para o modelo Kabai

SI, mol%	α	k, min ⁻¹ x10 ³	k2, min ⁻¹ x10 ³	R ²
18,60%	0,2423	4,51	0,0683	0,53
20,12	0,1141	4,81	0,0622	0,94
31,29	0,3736	5,65	0,0756	0,94
36,1	0,5041	2,41	0,0419	0,96
49,4	0,4587	0,49	0,0109	0,91
Média	0,33856	3,574	0,0518	0,86

*taxa de dissolução independente da área superficial específica (k2= k/ASE)
(WELLS et al., 2001)

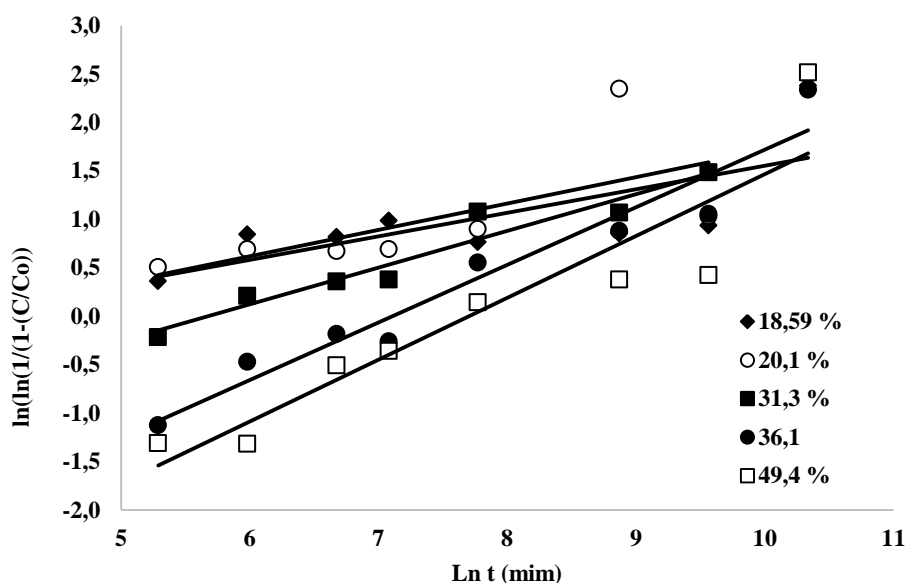


Figura 22. Curvas de dissolução das ferritas substituídas por cobalto descritas pelos modelos lineares de Kabai.

Wells; Gilkes; Fitzpatrick (2001), utilizaram de um valor denominado de k2 que é a razão entre k pela ASE do mineral. Deste modo, normatizaram os resultados, eliminando a interferência da ASE na correlação com outros valores; por exemplo, a substituição isomórfica, uma vez que a unidade de k passa a ser min⁻¹ m⁻².

Desta forma, ao realizar a divisão da taxa de dissolução pela ASE (Tabela 10) para as goethitas e para as ferritas de cobalto (Tabela 11). As goethitas (Figura 23) apresentaram um decréscimo linear, apesar da SI diminuir o DMC e aumenta a ASE e área de reatividade, a taxa de dissolução de ferro nas goethitas substituídas diminui com o aumento da SI. O mesmo comportamento pode ser observado nas ferritas de cobalto (Figura 24).

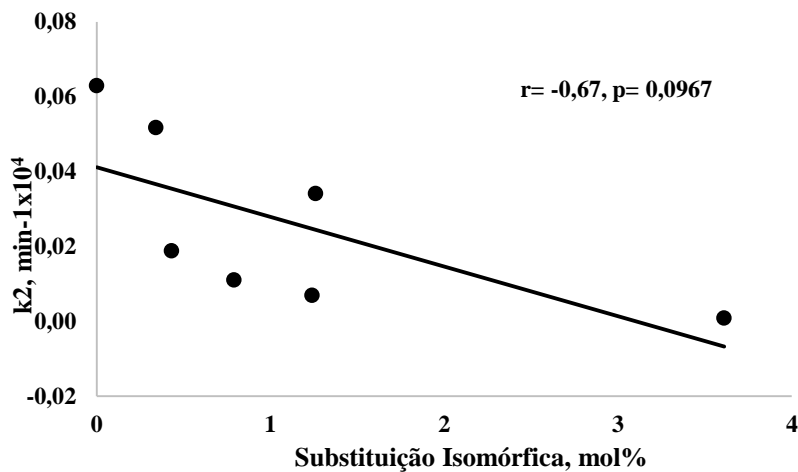


Figura 23. Taxa de dissolução independente da área superficial específica de goethitas sintéticas substituídas por cobalto descritas pelo modelo de Kabai.

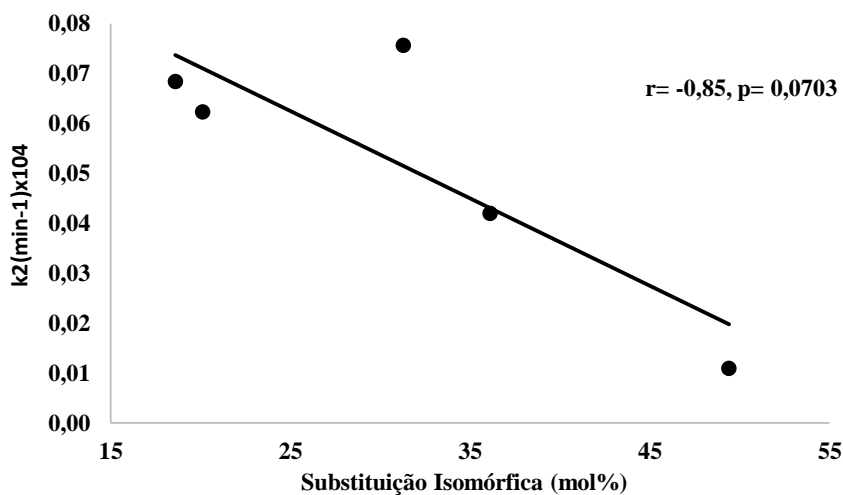


Figura 24. Taxa de dissolução independente da área superficial específica de ferritas de cobalto sintéticas descritas pelo modelo de Kabai.

4.7.5 Cinética de dissolução ácida para o modelo de Avrami Erofejev

A relação $[-\ln(1-C/Co)]^{1/2}$ versus t (tempo de dissolução) também descreveu a dissolução das goethitas com diferentes graus de substituição isomórfica de ferro por cobalto (Figura 25) e para as ferritas de cobalto (Figura 26), sendo observado elevados valores de coeficiente de determinação (R^2) para goethitas substituídas por cobalto com SI 0 – 12,41 mol % (Tabela 12). Para ferritas de cobalto houve uma boa correlação para o modelo matemático (Tabela 13). Para este ajuste foi utilizado apenas um segmento de reta para cada um dos materiais dissolvidos.

Inda junior; Giasson; Silva (2005), estudando a cinética de dissolução redutiva de goethitas e hematitas naturais utilizando o de modelo de Avrami Erofejev para ajuste dos dados de dissolução. O ajuste foi realizado em três segmentos lineares para goethita e em dois segmentos lineares para hematita, justificado pela existência de cristais de um mesmo tipo. Sendo assim, este trabalho com apenas um segmento de reta, demonstra uma homogeneidade dos minerais quanto aos parâmetros químicos, físicos e mineralógicos que interferem na dissolução em cada (SI).

Os valores da taxa de dissolução (k) encontram-se na Tabela 12, variaram de 0,8 a 0,3 x 10⁻⁴. O modelo de Avrami Erofejev se ajustou melhor as goethitas substituídas por cobalto em função da SI, apresentando (R^2) com elevada correlação. Desde modo a modelagem revelou maior estabilidade do mineral, quando comparado ao modelo descrito anteriormente.

Tabela 12. Parâmetros de dissolução ácida das amostras de goethitas substituídas por cobalto para o modelo Avrami Erofejev

SI, mol%	k, min ⁻¹ x10 ⁴	k2, min ⁻¹ x10 ⁴	R ²
0	0,3	0,010	0,95
0,34	0,3	0,010	0,87
0,43	0,4	0,015	0,77
0,79	0,3	0,008	0,95
1,24	0,2	0,005	0,94
1,26	0,2	0,006	0,94
3,61	0,3	0,006	0,98
5,86	0,4	0,005	0,89
12,41	0,8	0,005	0,96
Média	0,3556	0,0078	0,92

*taxa de dissolução independente da área superficial específica (k2= k

ASE⁻¹) (WELLS et al., 2001)

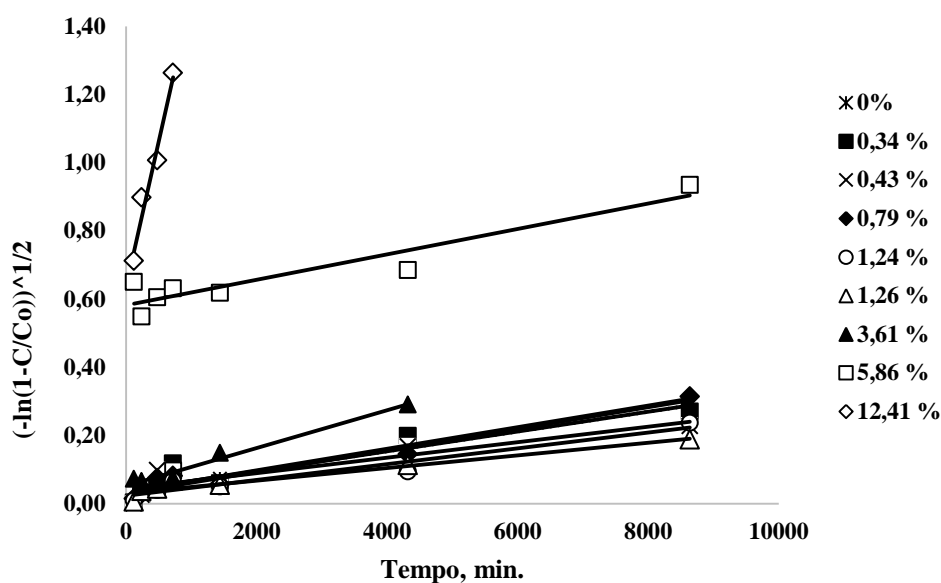


Figura 25. Curvas de dissolução das goethitas substituídas por cobalto descritas pelos modelos Avrami Erofejev.

O modelo de Avrami Erofejev para ferritas de cobalto se comparados com o de Kabai não apresentaram elevada correlação. Deste modo, para as ferritas de cobalto o modelo de Kabai apresentou melhor ajuste, uma melhor linearidade e uma maior estabilidade do mineral.

Os valores de k_2 podem ser observados na Tabela 12 para as goethitas e Tabela 13 para as ferritas de cobalto. As goethitas (Figura 27) e as ferritas de cobalto (Figura 28) não apresentaram correlação significativa ($p > 0,1$), a área de reatividade não apresentou influência com a dissolução. Batista (2009), trabalhou com síntese de maghemita substituídas por Al e encontrou uma relação significativas para k_2 , mostrando que a SI influencia na área de reatividade.

Tabela 13. Parâmetros de dissolução ácida das amostras das ferritas de cobalto para o modelo Avrami Erofejev

SI mol%	k, min ⁻¹ x10 ⁴	k2, min ⁻¹ x10 ⁴	R ²
20,1	0,5	0,006	0,85
31,3	2,0	0,027	0,84
36,1	2,0	0,035	0,95
49,4	0,8	0,018	0,65
Média	1,3	0,021	0,82

*taxa de dissolução independente da área superficial específica (k2= k ASE⁻¹) (WELLS et al., 2001)

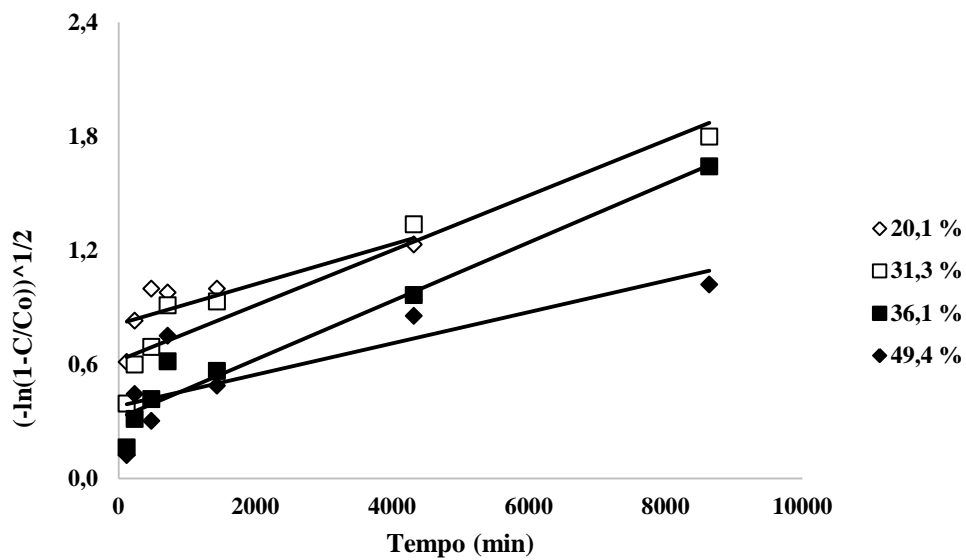


Figura 26: Curvas de dissolução das ferritas substituídas por cobalto descritas pelos modelos Avrami Erofejev.

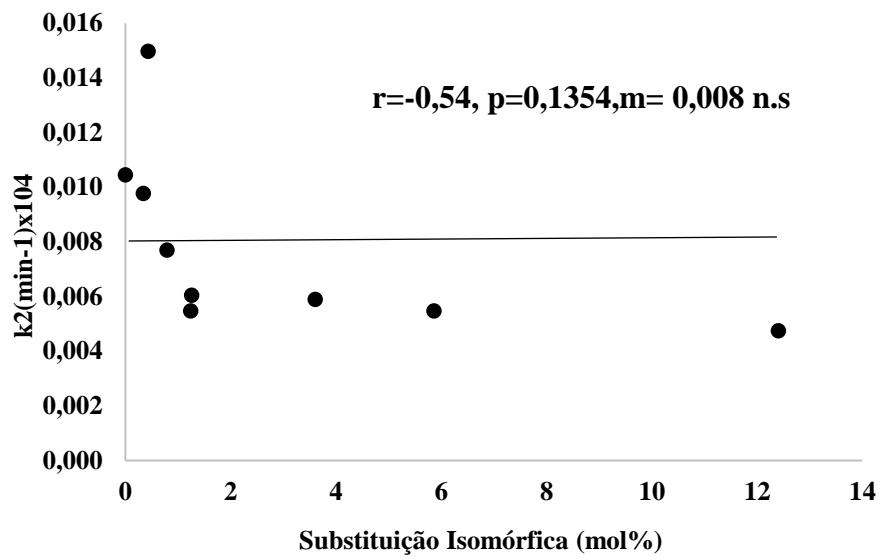


Figura 27. Taxa de dissolução independente da área superficial específica de goethitas sintéticas substituídas por cobalto descritas pelo modelo Avrami- Erofejev.

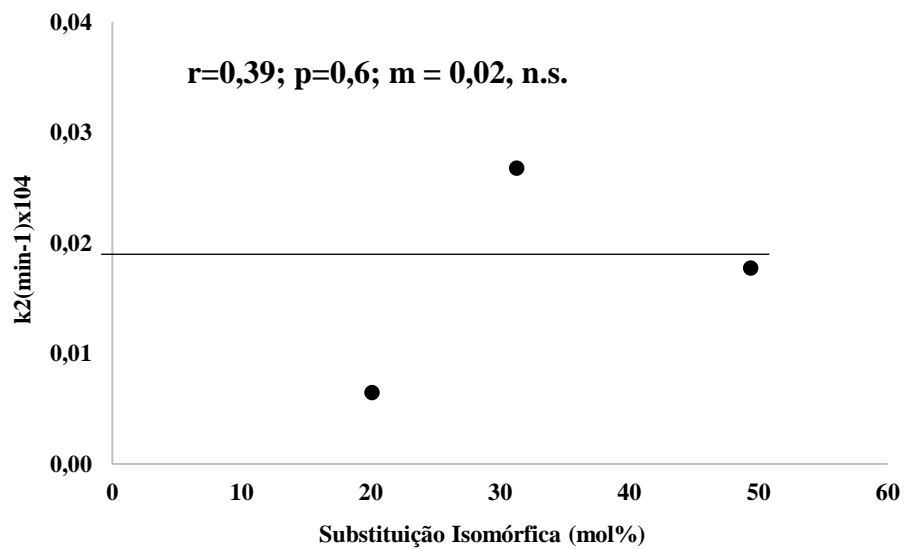


Figura 28. Taxa de dissolução independente da área superficial específica de ferritas de cobalto sintéticas descritas pelo modelo Avrami- Erofejev.

CONCLUSÕES

Foi possível sintetizar goethitas substituídas por cobalto em até 12,41 mol %. Acima deste valor foi possível sintetizar a ferrita de cobalto. Esta é uma nova metodologia para síntese de ferritas de cobalto.

Foi possível sintetizar ferritas de cobalto com substituição isomórfica do Co pelo Fe variando de 18,6 % até 49,5 %, inclusive a ferrita de cobalto padrão com 67% de ferro e 33 % de cobalto.

O aumento da SI de Fe por Co nas goethitas substituídas proporcionou várias alterações como a diminuição nos parâmetros de cela unitária e diâmetro médio dos cristais.

O aumento da SI proporcionou o aumento na área superficial específica nas goethitas e a diminuição nas das ferritas de cobalto.

O aumento de SI de Fe por Co aumentou a χ_{BF} nas goethita e nas ferritas.

A análise por microscopia eletrônica de transmissão mostrou que ocorreu a formação da estrutura cristalina da goethita em forma de agulhas. A ferrita de cobalto apresentou configuração hexagonal.

O modelo matemático descrita por Avrami Erofejev apresentou coeficiente de determinação (R^2) maior para o ferro dissolvido. A modelagem que melhor se enquadrou para as goethitas foi a de Avrami Erofejev, e para as ferritas de cobalto o modelo de Kabai apresentando R^2 maiores. Com o aumento da SI houve o aumento na taxa de dissolução das goethitas e das ferritas de cobalto.

As goethitas e as ferritas de cobalto apresentaram dissolução congruente, sendo assim o Co está distribuído de forma uniforme nos cristais dos minerais.

REFERÊNCIAS

- ALVAREZ, M.; RUEDA, E. H.; SILEO, E. E. Structural characterization and chemical reactivity of synthetic Mn-goethites and hematites. **Chemical Geology**, v. 231, p. 288–299, 2006.
- ALVAREZ, M.; RUEDA, E. H.; SILEO, E. E. Simultaneous incorporation of Mn and Al in the goethite structure. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, p. 1009–1020, 2007.
- ALVAREZ, M.; SILEO, E. E.; RUEDA, H. E. Structure and reactivity of synthetic Co-substituted goethites. **American Mineralogist**, v. 93, p. 584–590, 2008.
- ALVAREZ, M., TUFO A. E, ZENOBI C., RAMOS C. P., SILEO, E. E. Chemical, structural and hyperfine characterization of goethites with simultaneous incorporation of manganese, cobalt and aluminum ions. **Chemical Geology**, v. 414, p. 16–27, 2015.
- ANAMI, M. H.; COSTA, A. C. S. DA. Síntese de magnesioferrita a partir de magnetitas magnesianas. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 34, n. 2, p. 135, 2013.
- BATISTA, M. A. Atributos mineralógicos, físicos, químicos e cinética de dissolução de maghemitas aluminosas sintéticas. **Tese de doutorado**, p. 150, 2009.
- BI, Y.; HESTERBERG, D. L.; DUCKWORTH, O. W. Siderophore-promoted dissolution of cobalt from hydroxide minerals. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, n. 10, p. 2915–2925, 2010.
- BIGHAM, J. M.; FITZPATRICK, R. W.; SCHULZE, D. G. Iron oxides In: DIXON J. B.; SCHULZE D. G. (Org.). **Soil mineralogy with environmental applications**, v. 7, Soil Science Society of America, Madison, p. 323–366, 2002.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 60, Easton, p. 309–319, 1938.
- CAMILO, LUQUEZE R. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltrióxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia. **Tese de doutorado**, p. 209, 2006.
- CAMPO, B. C., ROSSELER, O., ALVAREZ, M., RUEDA, E. H., VOLPE, M. A. On the nature of goethite, Mn-goethite and Co-goethite as supports for gold nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 109, n. 2–3, p. 448–454, 2008.
- CORNELL, R. M.; GIOVANOLI, R. Acid dissolution of hematites of different morphologies. **Clay Minerals**, v. 28, p. 223–232, 1993.
- CORNELL, R. M.; GIOVANOLI, R. Effect of cobalt on the formation of crystalline iron oxides from ferrihydrite in alkaline media. **Clay Minerals**, v. 37, n. 1, p. 65–70, 1989.
- CORNELL, R.; M. SCHWERTMANN, U. The iron oxides: structure, properties, reactions,

occurrence, and uses. Weinheim; New York; Basel; Cambridge, 1996.

COSTA, A. C.S.da.; BIGHAM, J. M. Óxidos de ferro. In: MELO, V. de. F.; ALLEONI, L. R. F. Química e Mineralogia do solo: parte I Conceitos básicos. Viçosa- MG, SBCS, 2009, v. 2, p. 505-572.

CULLITY, B D; GRAHAM, C. **Introduction to magnetic materials**.2011.

DE CAMARGO, O. A., MONIZ, A. C., JORGE, J. A., VALADARES, J. M. A. S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. **Boletim Técnico nº 106**, Campinas: Instituto Agronômico, 1986.

DEARING, J. A. Environmental Magnetic Susceptibility Using the Bartington MS2 System. **Using the Bartington MS2 System**, p. 52, 1994.

DECHEN, A.R., NACHTIGALL, G. R. Elementos requeridos á nutrição de plantas. In: NOVAIS, R.F., ALVAREZ, V. H., BARROS, N.F., CANTARUTTI, R.B., NEVES, J.C.L. n. Viçosa-MG, SBCS, p. 128, 2007.

FURRER, G.; STUMM, W. The coordination chemistry of weathering: I. Dissolution kinetics of δ -Al₂O₃ and BeO. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 50, p. 1847–1860, 1986.

GASSER, U. G., JEANROY, E., MUSTIN, C., BARRES, O., NUESCH, R., BERTHELIN, J., HERBILLON, A. J. Properties of synthetic goethites with Co for Fe substitution. **Clay Minerals**, v. 31, p. 465–476, 1996.

INDA JUNIOR, A. V; GIASSON, N. K. E.; SILVA, J. A. L. Cinética da dissolução reductiva da goethita e hematita em solos poligenéticos. **Ciência Rural**, v. 35, n. 3, p. 553–561, 2005.

INOHARA, D.; MARUYAMA, H. Whisker-like goethite nanoparticles containing cobalt synthesized in a wet process. *Materials Transactions*. v. 43, n. 7, p. 2097–2103, 2002.

KABAI, J. Determination of specific activation energies of metal oxides and metal oxide hydrates by measurement of the rate of dissolution. **Acta Chim Hung**, v. 78, Budapest, p. 5773, 1973.

KABATA-PENDIAS, A., MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human**. Springer Science Business Media, 2007

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York: Wiley, 1954.

KORNDORFER, G. . Elementos benéficos In: FERNANDES, M.S. Viçosa-MG, SBCS, p. 355, 2006.

KREHULA, S.; MUSICÍ, S. Influence of copper ions on the precipitation of goethite in highly alkaline media. **Clay Minerals**, v. 43, n. SPEC. ISS., p. 95–105, 2007.

MAGALHÃES, F. Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos. **Tese de doutorado**, Belo horizonte,

p. 190, 2008.

MORYANA, L. L. A. Elaboração de pós de ferrita de cobalto , CoFe_2O_4 nanoestrutura de hierarquizador: influência da morfologia sobre a detecção e oxidação catalítica de gases poluentes. **Tese de doutorado**, Universidade Federal do Rio grande do Norte, p. 111, 2014.

NERIS, A. D. M. Atividade fotocatalítica do TiO_2 e do sistema core-shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ obtidos pelo método Pechini modificado. **dissertação de mestrado**, p. 85, 2014.

OLIVEIRA, DIANA Q. L. DE. Degradação oxidativa de compostos orgânicos em meio aquoso por via catalítica heterogênea com magnetita e goethita dopadas com nióbio. **Tese de doutorado**, p. 165, 2011.

RESENDE, M. Mineralogia de Solos brasileiros: interpretação e aplicação. In: **Mineralogia de solos Brasileiros: interpretação e aplicação**. p. 192.

SAMBATTI, J. A., COSTA, A. S.da, MUNIZ, A. S., SENGIK, E., SOUZA JUNIOR, I. G., BIGHAM, J. M. Relações entre a substituição isomórfica de Fe por Al e as características químicas e mineralógicas de hematitas sintéticas. **Sociedade Brasileira de ciência do Solo**, v. 26, p. 117–124, 2002.

SANTOS, C. M. B. Efeito da Variação do Processo de Síntese nas Propriedades Estruturais de Nanopartículas de CoFe_2O_4 . **dissertação de mestrado**, p. 102, 2008.

SCHLICHTER, S., DIEZ, A. S., ZENOBI, M. C., DENNEHY, M., ALVAREZ, M. Multi-Metal-Substituted-Goethite as an Effective Catalyst for Azo Dye Wastewater Oxidation. *Clean - Soil, Air, Water*, v. 44, n. 12, p. 1652–1660, 2016.

SCHWERTMANN, U CORNELL, R. M. Iron oxides in the laboratory - Preparation and characterization. p. 183, 1991.

SCHWERTMANN, U. The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals. In: STEWART, B. A. (Org.). **Advances in Soil Science**, v. 1, p. 171–200, 1984.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. Iron Oxides. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B., (Org.). **Minerals in soil environments**, Madison, Soil Science Society of America, p. 379–438, 1989.

STIERS, W.; SCHWERTMANN, U. Evidence for manganese substitution in synthetic goethite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 49, p. 1909–1911, 1985.

TAYLOR, R. M. Non-Silicate Oxides and Hydroxides. In: NEWMAN, A. C. D. (Org.). **Chemistry of Clays and Clay Minerals**. London: Wiley Interscience, 1987. p. 129–201.

UGWU, I. M.; SHERMAN, D. M. Irreversibility of sorption of cobalt to goethite (α - FeOOH) and disparities in dissolution of aged synthetic Co-goethite. **Chemical Geology**, v. 467, n. August, p. 168–176, 2017.

WELLS, M. A. ; GILKES, R. J. .; FITZPATRICK, R. W. Properties and acid dissolution of

metal-substituted hematites. **Clay. Clay Miner**, v. 49, p. 60–72, 2001.

WHITTING, L. D. X-Ray techniques for mineral identification and mineralogical composition. In: **BLACK C.A. et al. (Org.). Methods of soil analysis. Part I. Monograph n° 9. Madison: Am. Soc. Agron.**, p. 671–698.