

CAULINITA EM SOLO DA AMAZÔNIA: CARACTERIZAÇÃO E PERMUTABILIDADE

Paulo Rogério da Costa COUCEIRO¹, Genilson Pereira SANTANA¹

RESUMO — O presente trabalho descreve, basicamente a caracterização dos constituintes da fração argila, principalmente da caulinita e sua permutabilidade com alguns cátions metálicos, em solo Amazônico. Para tanto, amostras de Latossolo Amarelo foram coletadas em um perfil de estrada da Usina Hidrelétrica Balbina, Km 12, próximo ao município de Presidente Figueiredo (AM). Estas foram secadas ao ar (TFSA), desagregadas e separadas granulometricamente nas frações areia, silte e argila. As amostras da fração argila foram tratadas com H_2O_2/HCl para eliminar a matéria orgânica e óxido de ferro. As amostras da fração argila sem tratamento e tratada foram caracterizadas por difração de raios X de pó e espectroscopia no infravermelho. Os constituintes químicos da fração argila tratada foram determinados por espectrometria de absorção atômica, volumetria e gravimetria. Os resultados obtidos mostraram que as amostras da fração argila sem tratamento apresentaram a seguinte constituição: gibbsite goethita, quartzo, matéria orgânica e caulinita. A fração argila tratada apresentou basicamente quartzo e caulinita, sendo a caulinita membro final da série caulínica, com pouca distribuição de cargas negativas. Nas amostras tratadas foram efetuados também experimentos de permutabilidade com Na^+ , K^+ e Fe^{3+} e os teores determinados por espectrofotometria na região do ultravioleta-visível e fotometria de chama. Os resultados mostram que a fração argila tratada possui capacidade de retenção de 2,21 % de água de absorção, no caso de cátions monovalentes: 1,3 e 2,7 meq/100 g de amostra, para o K^+ e Na^+ , respectivamente. No entanto, essa fração retém cerca de 21,7 meq/100 g de amostra para o Fe^{3+} . Esse valor elevado para a retenção de Fe^{3+} é provavelmente atribuído ao fenômeno de permutabilidade entre o Fe^{3+} e a caulinita acompanhado de redução no valor de pH para 2,2, seguida de substituição de Fe^{3+} por Al^{3+} , no sítio octaédrico, revelada pela espectroscopia no infravermelho.

Palavras-chave: caulinita, raios X, infravermelho.

Amazonian Kaolinite: Characterization and Permutation

ABSTRACT — The present work, basically of the fraction clay characterization, mainly of the kaolinite and its exchange with some metallic cation (Na^+ , K^+ e Fe^{3+}), in Amazon soil. The samples of Latosol Yellow were collected from a pedon located in the vicinity of the Presidente Figueiredo city, State of Amazon, Brazil. The particles were fractionated on the basis of particle size, and sand, silt in clay fractions were obtained. The samples of the clay fraction were treated with H_2O_2/HCl to eliminate the organic matter and oxide of free iron and submitted the analyses using the following techniques: X-ray diffraction, infrared spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy, atomic absorption spectroscopy, as well as, volumetric, gravimetric and flame photometric analyses. The obtained results showed that the clay fraction presents to the following constitution: gibbsite, goethite, quartz, organic material and kaolinite. Being the kaolinite the final member of the series, with little distribution of negative. For this study, it was possible to also propose that the fraction treated clay possesses capacity of retention of 2.21 % of adsorption water, in the case of cations monovalence: 1.3 and 2.7 meq/100g of sample, for K^+ and Na^+ , respectively. However, that fraction retains about 21.7 meq/100g of sample for the Fe^{3+} . That value elevated for the retention of Fe^{3+} is probably attributed to the several species hydrolyzed of Fe^{3+} , in that caused the reduction in the pH value for 2,2 and it can also facilitate, the substitution of Fe^{3+} for Al^{3+} , by in the octahedral site.

Key-words: kaolinite, X-ray, infrared.

¹ Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade do Amazonas, Av. Rodrigo Otávio Jordão Ramos, 3000 - Japiim, 69077-000 - Manaus, Amazonas, Brasil.

INTRODUÇÃO

Na Região Amazônica ocorrem solos intensamente intemperizados, cujas características não são bem conhecidas, razão porque são alvos de diversos estudos para o conhecimento das mesmas e como subsídio para a utilização racional deste recurso natural.

Talvez pelo fato de serem intensamente intemperizados, tendo basicamente uma fração argila constituída de caulinita, concreções argilosas e ferruginosas e matéria orgânica (RADAMBRASIL, 1978). Ao último componente, por ser constituída por restos de plantas e outros organismos, em estado mais ou menos avançados de alteração, aliada a atividade de microorganismos, é atribuída a fertilidade desses solos.

Por outro lado, a parte inorgânica dos solos amazônicos, por ser constituída por argilomineral predominantemente do tipo 1:1, tem ficada em segundo plano. Além disso, pode ser acrescentado que os mecanismos de transformação dos minerais, em particular dos solos brasileiros, só recentemente têm sido estudados em maior profundidade. Este fato é atribuído à grande variedade de minerais constituintes dos solos, que comumente ocorrem sob a forma de pequenas partículas, aglomerados, como agentes cimentantes nas concreções, ou ainda sob a forma de cobertura de outras espécies mineralógicas (Ibanga *et al.*, 1993). Isto dificulta enormemente os estudos por técnicas convencionais como a microscopia óptica de reflexão ou a

difratometria de raios X em amostras sem tratamentos (Fontes *et al.*, 1991).

Por sua vez, essa dificuldade é reduzida com a utilização dos tratamentos químicos diferenciais (TQD) para separação e purificação, principalmente com o uso da mistura ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) (Mehra & Jackson, 1960) na obtenção de óxidos de ferro magnético com alto grau de pureza (Fabris *et al.*, 1997; Santana *et al.*, 1998 e Goulart, *et al.*, 1994).

Todavia, ainda existe uma deficiência nos estudos dos argilominerais da fração argila devida ao seu tamanho médio e cristalinidade. Essas características fazem com que os mecanismos de troca catiônica (adsorvidade) não sejam bem estabelecidos. Assim, nesse trabalho é introduzido o uso da espectroscopia no infravermelho (IV) juntamente com um novo tratamento químico diferencial na caracterização de caulinita em solo amazônico e sua interação com alguns cátions.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas amostras de Latossolo Amarelo num corte de estrada, com horizonte entre 0–20 cm, da Usina Hidrelétrica de Balbina, no Km 12, próximo ao Município de Presidente Figueiredo (AM), secadas ao ar por 24 horas, desagregadas manualmente e peneiradas em peneira de 2 mm (TFSA). Porções da TFSA foram passadas em peneira de 0,053 mm com auxílio de água e pincel. Na água de lavagem foram adicionadas 100 mL de NH_4OH a 25% com

agitação mecânica (liquidificador) por 5 minutos e deixada em decantação (Goulart *et al.*, 1994), a parte sifonada foi secada ao ar, denominada de fração argila (FA). Pequenas quantidades de FA foram submetidas ao tratamento químico diferencial com HCl e H₂O₂ concentrados para separação de óxido de ferro livre e matéria orgânica (MO). As FA e FA tratada (FAT), foram submetidas ao concurso das técnicas difratometria de raios X (método de pó) e espectroscopia no IV, e a última as análises químicas (volumetria, espectrometria de absorção atômica - EAA - e gravimetria).

O método de volatilização/desprendimento (Baptista, 1987) em conjunto com a espectroscopia no IV foram utilizados para a determinação da percentagem de água de adsorção na FAT. Para o estudo da permutabilidade dos cátions K⁺, Na⁺ e Fe³⁺, foram adicionados volumes iguais de soluções de cloretos com concentrações fixas (1000 ppm) de cátions em quantidades crescentes de massa de FAT, sob agitação magnética por uma hora e em seguida deixada em repouso. Da solução sobrenadante foram retiradas alíquotas de 5,0 mL e aferidos os volumes em balões volumétricos de 100,0 mL. Os teores de cátions adsorvidos (meq de cátion/100 g de FAT) foram obtidos através das técnicas de fotometria de chama (FC) para o Na⁺ e K⁺ e de espectrofotometria no ultravioleta- visível para o Fe³⁺.

Somente as massas da FAT submetidas ao estudo de permutabilidade com o cátion Fe³⁺, foram secadas em estufa a 120 °C, por 24 horas e submetidas à espectroscopia no IV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da Fração Argila

Análises Químicas

Os resultados das análises químicas obtida da FAT (Tabela 1) mostram praticamente um argilomineral (caulinita) isento de substituição isomórfica.

Tabela 1. Resultados obtidos das análises químicas da FAT, via dicromatometria, gravimetria, espectroscopia de absorção atômica e fotometria de chama.

Fe ₂ O ₃	MnO ₂	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O
%							
2,83	2,18	2,29	0,05	0,73	45,43	31,53	14,96

Difração de Raios X

A difração de raios X (Figura 1B) mostra a presença de caulinita, quartzo, goethita e gibsitita para a FA e, a Figura 1A basicamente, caulinita e quartzo na FAT somente com HCl.

Os parâmetros de rede da goethita foram determinados utilizando as reflexões (110), (120), (130), (121) e (140). Os resultados obtidos pelo programa UNITCELL² mostram $a = 0,4559$ nm ($\pm 0,0019$), $b = 0,9748$ nm ($\pm 0,0025$) e $c = 0,2553$ nm ($\pm 0,0010$). Os valores de parâmetros de rede encontrados estão abaixo de uma goethita estequiométrica ($a = 0,4608$ nm, $b = 0,9956$ e $c = 0,3021$ nm, (Cornell & Schwertmann, 1966), caracterizando provavelmente a presença de Al na estrutura e/ou pequeno tamanho de partícula.

As reflexões $d_{(00\ell)}$ referentes a caulinita foram analisadas através dos espaçamentos basais. Os valores encontrados foram de 7,16 Å (001) e 3,57 Å (002) muito próximos de uma

² Sof Tware de domínio público.

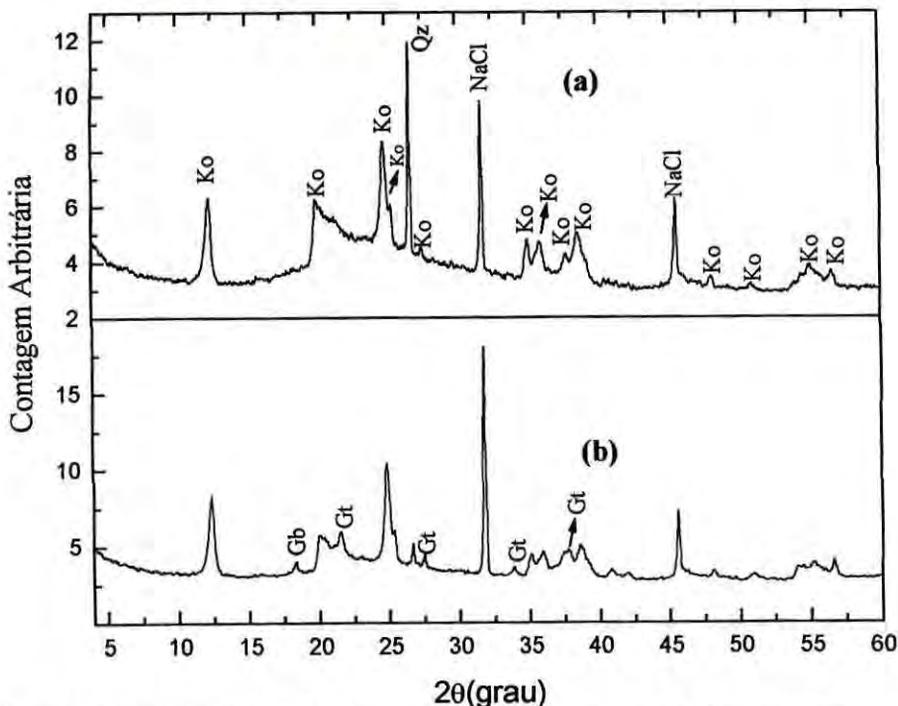


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras de FA: (a) tratada com HCl e (b) sem tratamento. Gt = goethita, Gb = gibsitita, Ko = caulinita e Qz = quartzo.

estequiométrica (7,15 e 3,57 Å, Grim, 1968). O valor determinado para o coeficiente de variação de 0,06 %, caracteriza um argilomineral com estrutura regular e periódica, com tamanho de partículas de 206 nm (Irion, 1984). Todos esses valores indicam a presença de caulinita com pouca substituição e pequeno tamanho de partícula, sendo esta membro final da série das caulinitas (Bailey, 1982).

Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros no IV da FA (Fig. 2) apresentam bandas em 938 e 914 cm^{-1} , provenientes das vibrações atribuídas às deformações de grupos OH ligados à camada interna. As bandas intensas registradas em 1098, 1036 e 1006 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos de Si-O-

Si, as bandas de intensidades relativas iguais em 792 e 747 cm^{-1} caracterizam a existência de uma caulinita bem cristalizada e/ou pouco substituída e as bandas de fortes em 3700, 3652 e 3620 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramentos de grupos OH localizados à camada interna e/ou a superfície da rede cristalina da caulinita, sendo que a banda em 3700 cm^{-1} atribuída aos grupos hidroxilas ligados ao plano basal. As bandas fracas observadas em 3520 e 3440 cm^{-1} tornam-se menos intensas ainda no espectro da amostra da FA tratada com H_2O_2 que, ao contrário da difração de raios X, mostra a existência de grupamentos orgânicos. Finalmente, o espectro da amostra de FAT mostrou o aparecimento de uma banda próxima de 1220 cm^{-1} típica de quartzo.

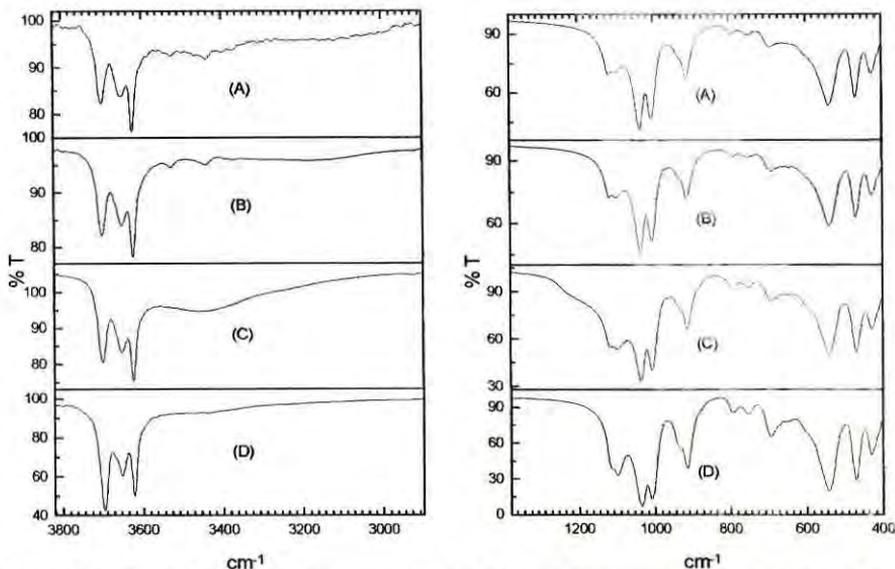


Figura 2. Espectros no IV das amostras de FA: (A) - sem tratamento; (B) - tratada com H_2O_2 a 30 volumes; (C) - tratada com H_2O_2 a 30 volumes e HCl concentrado; (D) caulinita (padrão). Regiões ampliadas: Esquerda - de 3800 a 3000 cm^{-1} ; Direita - de 1400 a 400 cm^{-1} .

Permutabilidade

Adsorção de Água

No caso específico da FAT, a capacidade de retenção de água foi determinada através do método de desprendimento/volatilização, cujo valor obtido foi de 2,21 %. A quantidade retida de água poderia ocorrer via formação de ligações hidrogênio ou então, via adsorção, pela área superficial específica.

Para explicar essa dúvida, foi realizado o seguinte experimento: preparou-se uma pastilha (disco) contendo a FAT dispersada em KBr a temperatura ambiente e depois, essa pastilha foi aquecida 110°C por 24 horas. A análise qualitativa do espectro no IV (Fig. 3A) da FAT sem aquecimento, indica, além das bandas características de caulinita e quartzo, a presença de duas bandas de absorção nas regiões de 3435 e 1640 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento

e à deformação de grupo OH das moléculas de água, respectivamente. Por outro lado, o espectro no IV da FAT aquecida (Figura 3B) revelou, somente, o desaparecimento das bandas referentes ao grupamento OH.

Portanto, a espectroscopia no IV revelou a presença de bandas relativas a água adsorvida, sendo encontrada aderida a superfície da FAT. Esse resultado está de acordo com os obtidos por Krauskopf (1972), em que afirma que as partículas argilosas recolhem e retêm a água em sua superfície. Essa água retida é denominada de *água livre*, que é facilmente expulsa sob aquecimento a temperaturas ligeiramente superiores a 110°C.

Essa retenção pode ser explicada devida à assimetria estrutural da molécula de água, em que a maior eletronegatividade do oxigênio em relação ao hidrogênio confere um momento dipolar relativamente elevado, surgindo cargas negativas

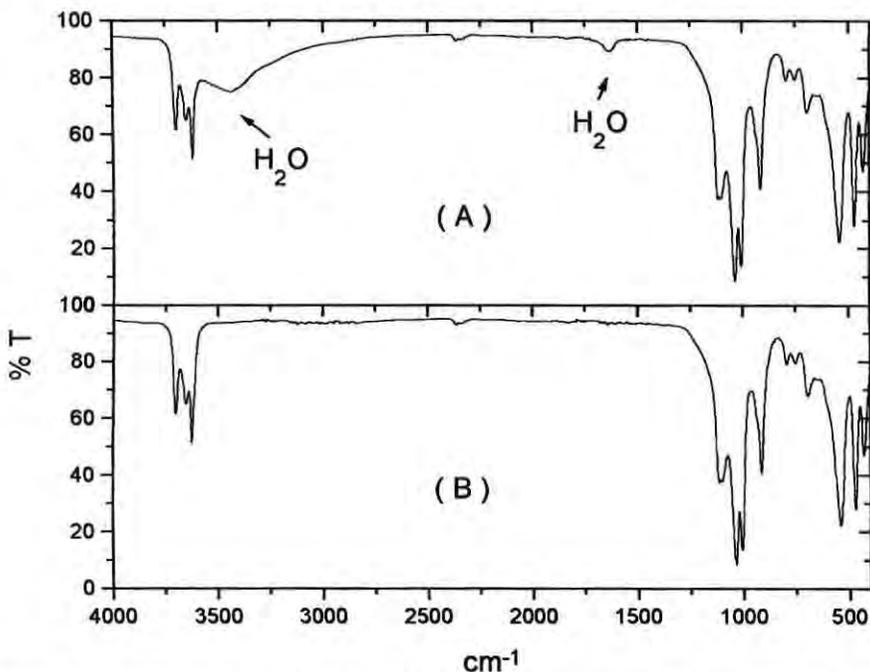


Figura 3. Espectros no IV de amostra de FAT: (A) seca a temperatura ambiente; (B) seca a 110 °C em estufa por 24 horas.

e positivas, em toda a extensão da molécula. Devido a essa particularidade, as moléculas de água apresentam interações com as partículas da FAT carregadas positiva ou negativamente. (Fig.4).

Cátions: Na^+ , K^+ e Fe^{3+}

Para avaliar as interações entre os cátions Na^+ , K^+ e Fe^{3+} com a FAT, foram realizados experimentos de permutabilidade. Foram observadas as reduções de valores de pH nas

soluções resultantes, sendo os valores para os cátions: monovalentes de 3,9 e o trivalente de 2,2.

A Figura 5 mostra a variação de massa em gramas de FAT em relação aos cátions Na^+ , K^+ e Fe^{3+} retidos em meq. Os valores de permutabilidade catiônica, determinados através do método dos mínimos quadrados, foram 2,7, 1,3 e 21,7 meq/100g de FAT, respectivamente. Estes valores indicam a seguinte ordem de capacidade de retenção da FAT,

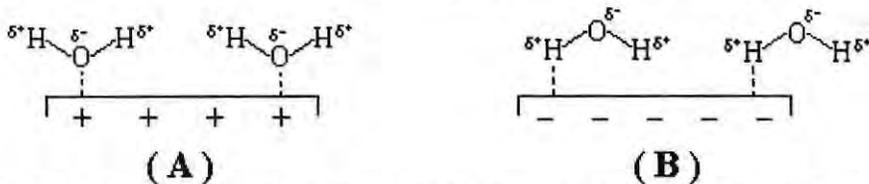


Figura 4. Esquema geral mostrando as moléculas de água interagindo com as partículas de FAT. Há, basicamente, duas situações prováveis: (A) o átomo de oxigênio da molécula de água, parcialmente negativo aproxima-se da superfície da FAT polarizada positivamente; (B) a superfície da FAT polarizada negativamente proporciona a formação de pontes de hidrogênio nas moléculas de água.

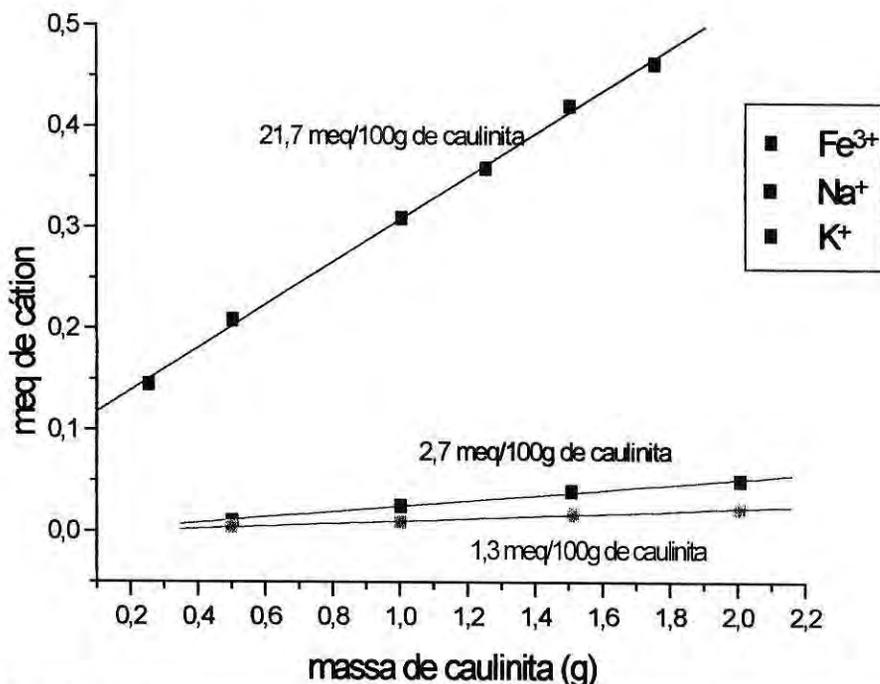


Figura 5. Variação de massa de FAT em relação ao miliequivalente de cátion retido: Fe³⁺, Na⁺ e K⁺.

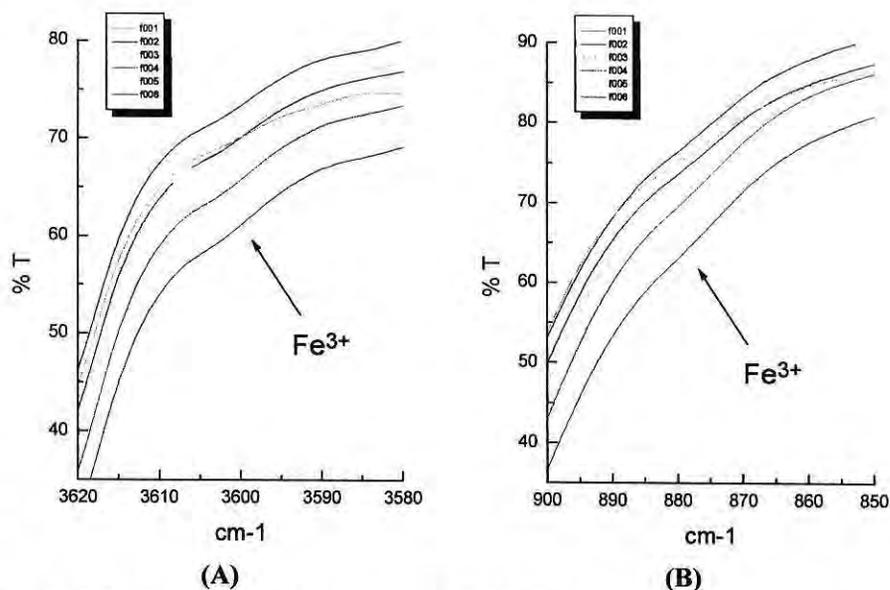


Figura 6. Regiões ampliadas dos espectros no IV de FAT, cujo teor de Fe³⁺ retido foi variado: (A) esquerda - de 3620 a 3580 cm⁻¹ e (B) direita - de 900 a 850 cm⁻¹. f00x^o codificação das amostras, onde x = 1, 2, ..., 6 indicando a ordem.

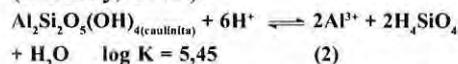
sendo: $Fe > Na > K$. Este comportamento é atribuído, segundo MONIZ (1975), ao tamanho do raio iônico ($K^+ = 1,33 \text{ \AA}$, $Na^+ = 0,98 \text{ \AA}$ e $Fe^{3+} = 0,67 \text{ \AA}$) e a sua carga (K^+ , Na^+ e Fe^{3+}). Além disso, o valor determinado para o cátion Fe^{3+} (retido) é maior que os intervalos de valores de capacidade de troca catiônica encontrados na literatura: 3 a 15 meq/100 de caulinita (Grim, 1968).

A Figura 6 mostra de forma ampliada, as regiões dos espectros no IV obtidos nos experimentos envolvendo o íon Fe^{3+} em que é verificada uma inflexão fraca das bandas de absorções em 3600 e 880 cm^{-1} , características de vibrações de estiramento e dobramento de OH, de vibrações de grupamento de Al- Fe^{3+} -OH, resultante de substituição de Fe^{3+} por Al^{3+} na camada de octaedros da estrutura da caulinita na FAT (Mendelovici *et al.*, 1979).

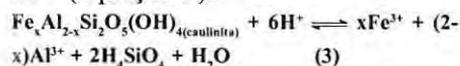
A seguir é mostrada uma proposição de mecanismo de substituição de Al^{3+} por Fe^{3+} . Segundo Lindsay (1979) a redução de pH pode ser provocada pela caulinita em contato com a solução de Fe^{3+} liberando assim íons H^+ , de acordo com equação 1:



A redução de pH, proporciona a solubilidade parcial de caulinita (Lindsay, 1979):

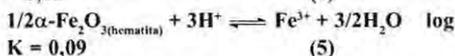
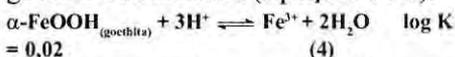


A dissolução parcial de Al^{3+} por sua vez possibilita a substituição por Fe^{3+} (equação 3):



Os íons Fe^{3+} podem ser oriundos da

goethita e/ou hematita (equações 4 e 5):



Portanto, a retenção de Fe^{3+} na superfície da caulinita (equação 1) possibilita a fixação deste íon no solo, via adsorção e/ou substituição, bem como a formação de gibsitita (equação 6):

$$Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3H^+ \quad \log K = -14,99 \quad (6)$$

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) pela realização das medidas de difração de raios X em pó e ao Departamento de Geologia da Universidade do Amazonas (UA), especialmente aos professores Lucindo Antunes Fernandes Filho e Adriana Maria Coimbra pela concessão das amostras utilizadas neste trabalho.

Bibliografia citada

- Bailey, S. W. 1982. *Nomenclature for regular interstratifications*. Amer. Minerol., 67:394-8.
- Baptista, J. R. 1987. *Caderno de Química Analítica: Teoria e Prática*. Rio Grande do Sul: Editora da FURG, 84p.
- Cornell, R. M. and Schwertmann, U. 1966. *The iron oxides*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 573p.
- Fabris, J. D.; de Jesus Filho, M. F.; Coey, J. M. D.; Mussel, W da N. and Goulart, A. T. 1997. *Iron-rich spinels from Brazilian soils*. Hyperfine Interactions. In Press.
- Fontes, M. P. F.; Bowen, L. H. and Weed, S. B. 1991. *Iron oxides in selected Brazilian oxisols*. B. Mössbauer studies, Soil Sci. Soc. Am. J., 55: 1150-5.
- Goulart, A. T. 1994. *Propriedades Estruturais e Magnéticas de óxidos de ferro presentes em Solos Magnéticos oriundos de Basalto*

- e Tufitos*. Belo Horizonte: UFMG, 124p.
- Goulart, A. T.; de Jesus Filho, M. F.; Fabris, J. D. and Coey, J. M. D. 1994. *Characterization of an soil ilmenite developed from basalt*. Hyperfine Interactions, 91: 771.
- Grim, R. E. 1968. *Clay Mineralogy: International Series in the earth and Planetary Sciences*. Second Edition, MacGraw-Hill Book Company. New York, 596p.
- Ibanga, I. J.; Buol, S. W. and Bowen, L. H. 1983. *Iron oxides in petroferric materials*. Soil Sci. Am. J., 47: 1240-6.
- Irion, G. 1984. *Clay minerals of Amazonian soils*. In: The Amazon. Limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin. Lancaster Boston, 21: 537-59.
- Krauskopf, K. B. 1972. *Introdução à geoquímica*. Editora da USP, São Paulo, 294p.
- Lindsay, W. L. 1979. *Chemical Equilibria in Soils*. New York: John Wiley & Sons, 449p.
- Mehra, D. P. and Jackson, M. L. 1960. *Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate*. Proceedings 7th Nat. (U.S.), Conf. Calys and Clay Min. 1958, Pergamon Press London.
- Mendelovici, E.; Yarić, S. and Villalba, R. 1979. *Iron-bearing kaolinite in Venezuelan laterites*. I: Infrared Spectroscopy and Chemistry dissolution evidence. Clay minerals, 14: 323-31.
- Moniz, A. C. 1975. *Elementos de pedologia*. Livros Técnicos Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, 458p.
- Projeto RADAMBRASIL (Programa de Integração Nacional). 1975. Levantamento de Recursos Naturais, Vols. 17, 18, 19 e 20.
- Santana, G. P.; de Jesus Filho, M. F.; Fabris, J. D. and Goulart, A. T. 1998. *Magnetite and its transformation to hematite a pedosystem derived from steatite*. Physics and Chemistry of minerals (no prelo).

Acceto para publicação em 24.02.99