



ATRIBUTOS QUÍMICOS E MINERALÓGICOS DAS DIFERENTES FRAÇÕES DE MATERIAIS INORGÂNICOS

Patrícia dos Santos¹, Ivan Granemann de Souza Junior², Antonio Carlos Saraiva da Costa³

RESUMO: A mineralogia de solos e sedimentos é complexa; sua identificação e caracterização pode ser feita mediante a utilização de técnicas de separação física e de dissolução seletiva de materiais. Neste trabalho foram avaliados 7 materiais inorgânicos: quatro caulins, um filito; uma terra fuller e o horizonte C de um Neossolo litólico de origem basáltica. Os materiais foram fracionados segundo os seguintes diâmetros nominais: areia (200-20 μm), silte grosso (20-5 μm), silte fino (5-2 μm), argila grossa (2-1 μm), argila fina (1-0,5 μm) e argila muito fina (<0,5 μm). Em 5 destes materiais utilizou-se apenas a menor fração (<0,5 μm). Em cada fração os minerais foram identificados por difratometria de raios X (DRX); determinados os seus valores de CTC_{Ca} utilizando cálcio como cátions índice, área superficial específica total (ASEt) pelo método do etilenoglicol mono-etil éter (EGME); externa (ASEe) pelo método BET-N₂; e a interna (ASEi) pela diferença dos valores obtidos entre os dois métodos. O fracionamento em diferentes frações contribuiu na identificação dos minerais presentes nas amostras e foi eficiente na concentração de alguns minerais em frações específicas principalmente da gibbsita na amostra de caulim rosa.

PALAVRAS-CHAVE: ASE, caulinita, CTC.

1 INTRODUÇÃO

A fração argila dos solos tropicais e subtropicais é constituída, via de regra, por minerais secundários, resultantes dos processos de intemperismo físico, químico e biológico, independentes de terem sido formadas *in situ* ou transportados (Mota *et al.*, 2007). Estes minerais são filossilicatos do tipo 1:1 (grupo do caulim) e 2:1 (esmectitas e vermiculitas), $\text{Al}(\text{OH})_3$, óxidos de ferro (hematita, goethita e maghemita) e minerais acessórios como os óxidos de ferro e titânio (ilmenita, anatásio e rutilo) etc. Devido ao seu tamanho, os minerais secundários apresentam atributos químicos (CTC) e mineralógicos (ASE) muito diferentes das frações mais grosseiras dos solos. A enorme área superfície específica que caracteriza certas argilas, se deve não só a dimensão coloidal de suas partículas, mas também, à exposição de áreas internas (Borchardt, 1989). A CTC apresenta uma melhor correlação quando relacionada aos valores de área superficial interna, sendo os argilominerais os principais responsáveis pelos valores de CTC e pela ASEt na fração argila (Souza Junior *et al.*, 2007)

A identificação e quantificação de minerais em solos e sedimentos pode ser facilitada quando estes estão puros ou são fracionados em diversas frações, visto que alguns minerais se acumulam em frações específicas. O método padrão de fracionamento (areia, silte e argila) pode omitir a presença de minerais nos difratogramas de raios-x,

quando em níveis inferiores a 5% (Lim *et al.*, 1980) e por conseqüência diluir a importância dos valores de seus atributos físicos e químicos.

Métodos que visam à concentração de minerais silicatados ou óxidos de ferro e alumínio são freqüentemente usados em amostras de terra fina ao ar (TFSA) devido à complexidade da mineralógica destas amostras. A identificação e quantificação das espécies minerais presentes podem não possuir relação com atributos químicos do solo, visto que um pequeno grupo de minerais (argilominerais do tipo 2:1) concentrados pelos métodos de dissolução seletiva são os principais responsáveis pela CTCe e pela ASET (Souza Junior *et al.*, 2007).

A separação dos solos segundo o diâmetro nominal das partículas pode favorecer a concentração de minerais em frações específicas contribuindo assim para a sua identificação e caracterização. As frações mais grosseiras apresentam baixos valores de ASE e concomitantemente de densidade de cargas, ao contrário do que ocorre na fração de argila devido à presença de cargas variáveis dependentes de pH e permanentes (somente minerais 2:1) que interferem diretamente no comportamento do solo em relação à retenção e disponibilidade de nutrientes, poluentes, água, calor, sustentação de plantas e trocas gasosas.

O objetivo deste trabalho foi identificar e caracterizar os minerais presentes em diferentes frações de dois caulins (caulim comercial A e caulim rosa) e de outros 5 materiais inorgânicos na menor fração (<0,5µm) utilizando técnicas de difração de raios-X, área superficial específica e a capacidade troca catiônica utilizando Cálcio.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Materiais utilizados

Foram avaliados 7 materiais inorgânicos: quatro caulins (dois comerciais A e B - CCA e CCB) um caulim rosa (Cr) e um caulim verde arenoso (Cv); um filito (Fi), uma terra fuller (Tf) e o horizonte C de um Neossolo lítico de origem basáltica (HC), que fracionados nos seguintes diâmetros nominais: areia (200-20 µm), silte grosso (20-5 µm), silte fino (5-2 µm), argila grossa (2-1 µm), argila fina (1-0,5 µm) e argila muito fina (<0,5 µm), contudo em 5 destes materiais (Cv, CCB, Fi, Tf e HC) utilizou-se apenas a menor fração (<0,5 µm).

Separação das frações

Foram utilizadas 100 g de cada material que foram agitadas (8 h) em frascos 1 L com 15 ml de NaOH 0,1M; como agente dispersante. Depois, as amostras foram colocadas em frascos plásticos de 2,5 L. Por tamisamento foram separadas as frações de silte grosso (retido em peneira com malha de 0,020 mm) e areia (retido em peneira com malha de 0,053 mm). As frações areia e silte, depois de separadas, foram secas em estufa a 60°C, até peso seco. Por meio de sifonamento, depois da sedimentação, segundo a lei de Stokes, foram separadas as frações argila grossa (2-1 µm), argila fina (1-0,5 µm) e argila muito fina (<0,5 µm). A última fração obtida foi o silte fino (5-2 µm), por diferença entre os dois métodos. As frações argila fina, média e grossa foram floculadas com MgCl₂ 0,1M, sendo o excesso de Mg²⁺ e Cl⁻ removidos por sucessivas lavagens com água deionizada. Em seguida, o material foi congelado em N₂ líquido e liofilizado (Jackson, 1975).

Difratometria de raios-X(DRX)

As amostras das diferentes frações, em pó, foram submetidas à difração de raios-X num equipamento Shimadzu D 6000, utilizando uma fonte de Cu e filtro de Ni. As amostras foram analisadas amplitude angular no modo passo de 2° a 70° 2θ, a cada 0,02° 2θ e 0,6 s por passo.

Área superficial específica (ASE)

A área superficial específica total (ASEt) foi determinada gravimetricamente, pela retenção do etilenoglicol mono-etil éter (EGME), conforme método descrito pela Embrapa (1997). A área superficial específica externa (ASEe) foi determinada pelo método BET-N₂ num equipamento Quantachrome, *Quantasorb Surface Area Analyser*, utilizando uma mistura 30/70 dos gases (N₂/H₂). A área superficial específica interna (ASEi) foi calculada pela diferença entre a ASEt e a ASEe.

Capacidade de troca catiônica (CTC_{Ca})

A capacidade de troca catiônica foi obtida utilizando um extrator mecânico a vácuo (Centurion Mechanical Extractor - Centurion International Inc.) e utilizando cálcio como cátion índice, após ter sido deslocado do complexo de troca da amostra por uma solução de KCl 1 mol L⁻¹ (Jaynes e Bigham, 1986)

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Identificação dos minerais

A difratometria de raios-X das frações argila fina, média e grossa; silte fino, silte grosso e areia do Cr assim como do CCA constituem-se basicamente de caulinita. Contudo as frações mais grosseiras (silte fino, silte grosso e areia) desses materiais são ainda apresentam quartzo (CCA, Cr) e micas (CCA).

O Cr apresenta mineralogia muito próxima na fração argila média e grossa. Contudo a fração argila fina diferentemente destas frações, apresenta gibbsita (Fig.1), a qual não foi detectada em nenhuma outra fração, tão pouco no material original, demonstrando que o fracionamento foi eficiente. As frações argila média e grossa do O CCA embora em pequenas quantidades apresentam mica e quartzo.

Os outros materiais; CCB, caulim verde arenoso, filito, terra fuller e horizonte C na fração argila fina são constituídos por caulinita (Fi,Cv, Tf e HC), Micas (Cv, Tf, HC, Fi e Mi), quartzo (Fi, Cv, Tf, Mi); vermiculita/esmectita (Tf e HC) e óxidos de Fe e Ti (HC,Cr, Fi, Mi e Cv).

Cristalinidade

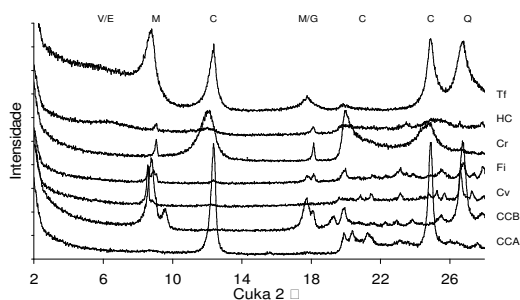


Figura 1 – Difratogramas de raios-X do caulim comercial A e B, caulim verde arenoso, filito, caulim rosa, horizonte C e terra fuller na fração de argila fina (< 0,5 µm).

A cristalinidade das caulinitas varia em função do tamanho de partículas, assim as frações menores apresentam-se menos cristalinas, enquanto as maiores apresentam-se mais cristalinas. Quando comparamos o CCA e o Cr, podemos constatar claramente, pelos DRX, que o primeiro se trata de um material muito cristalino, enquanto o outro possui reflexos com maior largura a meia altura (LMA) como conseqüência do aumento do grau de desordem.

O grau de cristalinidade da caulinita varia significativamente e pode ser relacionado a muitas propriedades, dentre elas a ASEe e CTC; estas aumentam com o decréscimo da primeira (Murray e Lyons,1960); o que está de acordo com os valores encontrados para o Cr e a para Ct.

Área superficial específica (ASE)

Nas amostras de CCA e Cr onde foram analisadas, as seis frações, pode-se perceber um acréscimo na ASEe, conforme a redução no tamanho das partículas. Os valores de ASEi encontrados se devem a presença de mica e provavelmente a uma pequena quantidade de minerais 2:1 expansíveis (< 5%) que podem escapar da detecção pelo DRX se forem interestratificados com caulinita como o mineral principal, mas que tem sua presença revelada pelos seus atributos químicos (Lim *et al.*,1980).

No Cr, os valores de ASEt são próximos nas três frações de argila, as diferenças que ocorrem em função do tamanho de partícula (ASEe) são compensadas pela presença de minerais 2:1 (ASEi). Já na amostra de caulinita onde há maior similaridade entre os componentes mineralógicos nas frações de argila, os valores de ASE apresentam maiores divergências, constatando a importância do tamanho de partículas sobre os atributos químicos da caulinita.

Capacidade de troca catiônica (CTC)

A CTC_{Ca} das caulinitas possui relação linear positiva com a ASEe (Ma e Eggleton,1999). Os pequenos valores encontrados para a ASEi, se comportam de forma contrária aos valores de ASEe apresentando baixa correlação com os valores de CTC_{Ca} (Fig. 2).

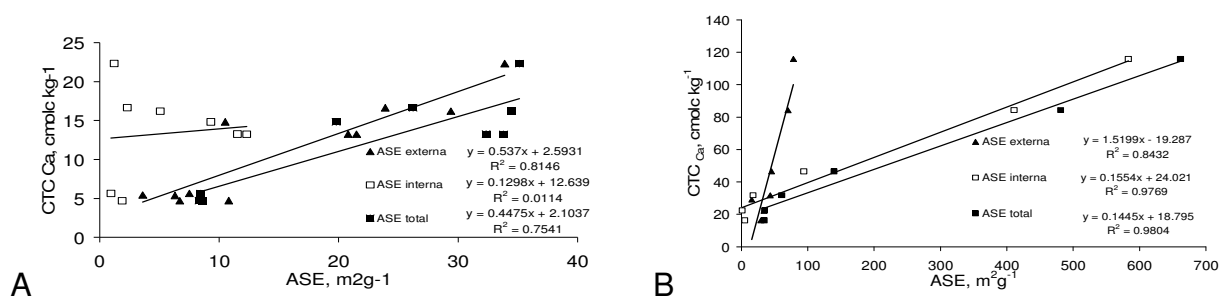


Figura 2– Relação entre os valores de área superficial específica (ASE) e a capacidade de troca catiônica (CTC_{Ca}) no caulim comercial A e no caulim rosa nas diferentes frações (A). Relação entre os valores de área superficial específica (ASE) e a capacidade de troca catiônica (CTC_{Ca}) na fração argila fina (B)

A capacidade de troca catiônica pH 7 da caulinita varia de 0 a 1 cmol_c kg⁻¹, depois da contabilização das impurezas expansíveis (Lim *et al.*,1980), isto quer dizer, que aqueles valores obtidos para a CTC acima de 1 cmol_c Kg⁻¹, são provenientes de outros minerais. A mica presente nestas amostras, não é um grande contribuidor da CTC, por causa de sua baixa CTC inerente (6-10 cmol_c kg⁻¹), contudo Lim *et al.*(1980) encontraram valores de correlações significativas entre produtos do intemperismo da mica (K₂O) e a CTC_{Ca}, concluindo que as diferenças de CTC em amostras de caulinitas podem estar relacionadas ao grau de intemperismo da mica e de minerais expansíveis.

Atributos químicos e mineralógicos da fração argila fina

As amostras da fração argila fina apresentaram valores variando de 34,48 a 661,66 m²g⁻¹ para a ASEt e de 16,22 a 115,8 cmol_ckg⁻¹ para a CTC. Os maiores valores de ASEt e CTC foram observados em amostras onde havia maior concentração de esmectitas/vermiculitas (HC e Tf). Segundo Souza Junior *et al.* (2007), os argilominerais

do tipo 2:1 concentrados pelos métodos de dissolução seletiva são os principais responsáveis pela CTC e pela ASEt.

A análise de regressão linear (Fig. 2B) apresentou uma melhor relação quando correlacionamos a CTC_{Ca} aos valores de ASEt, contudo essas amostras apresentam valores do coeficiente de determinação (R²) muito próximos tanto para a como ASEt, isso ocorre em porque boa parte do valor de ASEt é proveniente da ASEi.

4 CONCLUSÃO

O fracionamento em diferentes frações contribuiu na identificação dos minerais presentes nas amostras e foi eficiente na concentração de alguns minerais em frações específicas principalmente da gibbsita na amostra de Caulim rosa.

A CTC e ASEe nas amostras cauliniticas possuem relação direta com sua cristalinidade, depois de contabilizados a presença de impurezas.

A dimensão das partículas apresenta uma grande influencia sobre os atributos químicos e físicos dos minerais do tipo 1:1 como a caulinita, contudo sua importância é mínima quando comparamos estes minerais com aqueles do tipo 2:1, no mesmo tamanho de partícula.

Nas amostras cauliniticas (CCA e Cr) a CTC ocorre em função da ASEe, já nos minerais 2:1 da ASEi e ASEt.

REFERÊNCIAS

BORCHARDT, G. Smectites. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B.(Ed.). **Minerals in soil environments**. Soil Science Society of America, Madison 1989. p.675-727.

JACKSON, M. L. **Soil Chemical Analysis – Advanced Course**. Wisconsin, Madison 1975. 991p.

JAYNES, W.F.; BIGHAM, J. Multiple cation-exchange capacity measurements on standart clays using a comercial mechanical extractor. **Clays and Clays Minerals**, v.34, p.93-98. 1986.

LIM, C. H.; JACKSON, M. L.; KOONS, R. D.; HELMKE, P. A. Kaolins:sources of differences in cation-exchange capacities and cesium retention. **Clays and Clay Minerals**, v. 28, p. 223-229, 1980.

MA, CHI.; EGGLETON, R. A. Cation exchange capacity of kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, p 174-180, 1999.

MOTA, J.C.A.; ASSIS JÚNIOR, R.N.; AMARO FILHO, J.; ROMERO, R.E.; MOTA, F.O.B.; LIBARDI, P.L., Atributos Mineralógicos de 3 solos explorados com a cultura do melão na chapada do Apodi-RN. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v 31, p. 445-454,2007.

MURRAY, H.H., LYONS, S. C. Further correlation of kaolinite crystallinity with chemical and physical properties. **Clays and Clays Minerals**, v.6, p.11, 1960.

SOUZA JUNIOR, I. G; COSTA, A.C.S; SAMBATTI, J.A; PETERNELE, W.S; TORMENA, C.A; MONTES, C.R; CLEMENTE, C. A. Contribuição dos constituintes da fração argila de solos subtropicais à Área Superficial Específica e à Capacidade de Troca Catiônica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v 31, p. 1355-1365, 2007