

# A Troca de Aniônicos nos Minerais Argilosos

(\*) ALDO F. DOS SANTOS

## INTRODUÇÃO

A propriedade que os solos possuem de fixarem o anônio fosfato contido nas soluções é conhecida desde o século passado. Devido ao comportamento dos fosfatos de ferro e de alumínio em condições experimentais, tal fenômeno foi atribuído principalmente à presença de óxidos hidratados de ferro e de alumínio nos solos. Também o cálcio e o magnésio foram responsabilizados pela fixação de fósforo no solo. Como o fósforo é de grande importância nos solos para a nutrição das plantas e pela significação que a fixação dos fosfatos tem para o uso eficiente dos fertilizantes, uma grande quantidade de pesquisa tem sido realizada no propósito de explicar o mecanismo dessa fixação.

Mattson (11) demonstrou a relação existente entre a adsorção de fósforo e o comportamento eletrocinético dos coloides do solo, abrindo campo para o estabelecimento de um conceito de troca de aníônios nos coloides do solo. Consequentemente e por semelhança com a importância que os minerais argilosos têm na troca de catiônios, o problema da verificação do papel dos minerais argilosos na troca de aníônios vem recebendo bastante atenção dos pesquisadores.

O presente artigo é uma tentativa de revisar e discutir o que é conhecido acerca da troca de aníônios nos minerais argilosos. Com frequência estaremos nos referindo a assuntos correlatos, tais como a fixação de fósforo e troca de aníônios no solo, que irão nos auxiliar na discussão sobre troca de aníônios nos minerais argilosos.

A troca de aníônios apresentada pelo solo

Os primeiros experimentos sobre troca de aníônios tiveram como material de estudo o complexo sorptivo dos

(\*) Engenheiro Agrônomo, M. S.

solos, o qual, não devemos perder de vista, contém outros elementos coloidais além dos minerais argilosos.

Mattson (11) assinalou a natureza anfótera dos coloides de certos solos e explicou a adsorção de aniónios pelos coloides do solo em termos da relação acidoide-basoides. Quando temos preponderância de elementos basoides no complexo do solo devemos ter maior adsorção de aniónios. As hidroxilas são apontadas como sendo o local para a adsorção dos aniónios, mas o radical silicato também pode ser substituído pelo fosfato. O iônio fosfato foi adsorvido através de uma variação ampla de pH, mas ainda de acordo com Mattson, os aniónios Cl e SO<sub>4</sub> se encontram tão dissociados no complexo do solo, que eles são totalmente substituídos logo que os aniónios OH atingem uma certa pequena concentração. Quando o pH diminui a adsorção de aniónios aumenta, mas para um mesmo pH os aniónios fosfato são muito mais adsorvidos que Cl ou SO<sub>4</sub>. O fosfato também foi o único aniónio adsorvido de uma solução alcalina. Isto significa que dos aniónios estudados, sómente o fosfato foi capaz de deslocar as hidroxilas do complexo do solo quando elas estão em concentração mais elevada que a que possuem ao pH = 7.

Para Ravikovitch (15) a adsorção de PO<sub>4</sub> pelo complexo do solo é feita de acordo com um princípio de uma troca equivalente de aniónios entre o solo e a solução. A adsorção de PO<sub>4</sub> depende da capacidade de troca de aniónios própria do solo e da valência apresentada pelos iônios PO<sub>4</sub> que participam da troca. Pelos resultados que obteve, ele conclui que a capacidade de troca de aniónios no complexo do solo iguala a capacidade de troca de catiônios.

Os estudos de Demolon e Bastisse (3) sobre diversos aniónios deram como resultado que os iônios fosfato, silicato, citrato, oxalato e tartarato eram adsorvidos pelo solo enquanto que Cl, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>, e acetato não o eram. A remoção do óxido de ferro livre dos coloides do solo vem diminuir a adsorção de fosfato (6, 20). Para Kurtz (7) a adsorção de fosfato pelo solo obedece a uma equação semelhante à de Freundlich.

### Evidência de troca de aniónios nos minerais argilosos

Ultimamente, diversos pesquisadores têm salientado a existência da troca de aniónios nos minerais argilosos como um fenômeno definido. Estudando a fixação de fosfato em bentonitas saturadas com o cálcio e sódio, Scarseth (16)

obteve um máximo de fixação entre os pHs 5,2 e 6,1 na bentonita saturada com cálcio e um máximo de fixação no pH 6,1 para a bentonita com sódio. O aniónio fosfato foi achado estar em forma trocável e passível de ser substituído pelos aniónios OH e SiO<sub>4</sub>. Scarseth sugeriu então diagramas para explicar o mecanismo aparente da adsorção de fosfato pelos coloides de alumino-silicatos.

Através de análises químicas e por meio de raios X, Stout (19) examinou a reação entre o iônio fosfato e os minerais argilosos: — bentonita, kaolinita moida e haloísite moida. Para ele, os minerais argilosos de extrutura do tipo do kaolim fixam maior número de iónios PO<sub>4</sub> que os minerais de extrutura do tipo da pirofilita devido a possuirem maior número de hidroxilas nos planos de clivagem. Teóricamente, a extrutura kaolinitica tem 1550 M. E. de iónios OH por 100 gramas, dos quais cerca de 1162 M. E. estão expostos nos planos de clivagem e 388 M. E. estão imersos na rede cristalina. A extrutura pirofilitica possui cerca de 556 M. E. de OH por 100 gramas ou seja 2,8 vezes menos OH que a extrutura kaolinitica, sendo todos os grupos OH imersos na rede cristalina. Em experimentos com kaolinita e haloísite moidas, Stout obteve para a capacidade de troca de aniónios valores próximos aos valores teóricos vistos acima, o que conduz a considerações sobre um provável efeito da moagem ou sobre a acessibilidade dos grupos OH ou causando uma mudança na natureza dos minerais estudados. Stout foi capaz de medir a água produzida pela substituição dos OH pelos iónios PO<sub>4</sub> e terminou por reconhecer a existência de uma troca iônica reversível entre os aniónios OH e PO<sub>4</sub>.

Usando o aniónio fluoreto, Dickman e Bray (4) obtiveram evidência de que a troca de aniónios entre fluoreto e fosfato é feita de modo tão rápido como as trocas de catiões. A adsorção de PO<sub>4</sub> pela kaolinita foi instantânea e a substituição das hidroxilas pelos iónios fluoreto realizou-se rapidamente. A substituição dos OH pelo fluoreto foi estequiométrica, mas com o PO<sub>4</sub> ela não o foi, o que o levou a supor que algum PO<sub>4</sub> estava fixado em lugares difíceis de serem atingidos pelo aniónio fluoreto.

Dean e Rubins (2) demonstraram que a capacidade de troca de aniónios de argilas kaoliniticas pode ser alternadamente saturada com aniónios fosfato e arsenato, e também que o fosfato retido por essas argilas como aniónio trocável podia ser removido por soluções contendo fluoreto ou hidroxilas.

Para McAuliffe *et al.* (12) a reação de troca de aniónios

entre as soluções e a superfície dos minerais kaoliníticos realiza-se rapidamente. Em seu trabalho com fósforo radioativo, os iônicos fosfato radioativo contidos na solução deslocaram os iônicos fosfato não radioativo existentes nas superfícies dos minerais argilosos.

Presentemente não se pode duvidar da existência nos minerais argilosos de uma capacidade de troca de anióniros, paralelamente à capacidade de troca de catiônios, mas que se apresenta com características próprias. Antes porém de se entrar na discussão do mecanismo da troca de anióniros deve se considerar a influência que certos pre-tratamentos, tais como a moagem dos minerais argilosos e a remoção dos óxidos livres, podem ter tido sobre os resultados obtidos nos experimentos de troca de anióniros nos minerais argilosos.

### A influência da remoção dos óxidos livres

O fato de os óxidos livres de ferro e de alumínio desempenharem papel de importância na troca de anióniros pelos coloides do solo salienta o problema da interferência que estas substâncias podem ter quando se estuda o fenômeno da troca de anióniros nos minerais argilosos. Se os óxidos livres de ferro e de alumínio são muito ativos em reterem os anióniros — especialmente fosfato — a remoção desses óxidos livres, seja dos coloides do solo, seja dos minerais argilosos onde eles aparecem como impurezas, deve resultar em decréscimo na adsorção de anióniros. A maioria dos estudos aparecidos sobre o assunto referem-se ao aniónio fosfato, mas é sabido que outros anióniros também podem ser retidos pelos óxidos livres de ferro e de alumínio.

As experiências têm demonstrado que bentonitas ricas em ferro comportam-se diferentemente das bentonitas pobres em ferro no que diz respeito à fixação de fosfato (16). Em bentonitas saturadas com cálcio, naquelas ricas em ferro o máximo de fixação de fosfato deslocou-se para o lado ácido da escala de pH, e em vez de ser atingido no intervalo pH 5,2 a pH 6,1 passou a ser atingido no intervalo pH 4,0 a pH 5,6. A quantidade de fosfato que foi fixada aumentou grandemente.

Um artigo de Coleman (1) apresenta dados muito interessantes sobre a fixação de fosfato em argilas kaoliníticas e montmoriloníticas. Após a remoção dos óxidos livres de ferro e de alumínio, a quantidade de fosfato fixado nas argilas diminuiu sensivelmente. Coleman salientou que as pequenas quantidades de fosfato fixado podiam ser melhor explicadas na base de que a remoção de óxidos livres não

era uma remoção completa, antes que explicadas por uma adsorção de fosfato nos minerais argilosos. Deste modo ele concluiu que existe pouca ou nenhuma troca de aniónios entre fosfato e as hidroxilas dos minerais argilosos e que indubitavelmente a troca de aniónios se realiza entre os iônicos  $\text{PO}_4$  da solução e os grupos OH dos óxidos livres de ferro e de alumínio. As conclusões de Coleman estão claramente em oposição com pesquisas anteriores (4,19) e uma explicação para os resultados que ele obteve parece residir na decomposição sofrida pelos minerais argilosos quando submetidos a pre-tratamentos para a remoção dos óxidos livres ou mesmo quando colocados em contacto com certas soluções. Por exemplo, Dean e Rubins (2) obtiveram resultados em que a remoção dos óxidos livres não pareceu estar relacionada com nenhuma redução da capacidade de troca de aniónios.

Até a presente data os métodos que têm sido propostos para a remoção dos óxidos livres são passíveis de discussão. É quase impossível se obter uma remoção completa dos óxidos livres de ferro e de alumínio sem se desagregar a rede cristalina dos minerais argilosos. Mesmo os tratamentos mais enérgicos deixam óxidos de ferro e de alumínio ativos que são capazes de deixar fosfatos. Por outro lado, quanto mais enérgico for o tratamento de remoção, maior desagregação irá causar na estrutura do mineral argiloso.

### A influência da moagem e de outros tratamentos

No estudo das propriedades dos minerais argilosos frequentemente se tem lançado mão da moagem fina destes minerais no preparo do material a ser utilizado nos experimentos. Supõe-se que a moagem fina deve causar uma diminuição do tamanho das partículas do mineral argiloso e portanto aumentar a superfície total de reação. Como se verá mais adiante, o uso da moagem no estudo dos minerais argilosos tem sido severamente criticado.

E' sabido que a kaolinita finamente moída adsorve fosfato extensivamente quando o pH é baixo (6, 13), sendo as quantidades adsorvidas diversas vezes maiores que a capacidade de troca de catiônios. A adsorção de  $\text{PO}_4$  pela kaolinita moída ou pela haloísita moída tem sido determinada ser muitas vezes maior que a adsorção de  $\text{PO}_4$  pela bentonita (19).

Tais fatos inicialmente foram atribuídos ao aumento do número de hidroxilas expostas, mas hoje que já se conhece

alguma cousa sóbre a desagregação que a moagem fina pode causar na rede cristalina dos minerais argilosos, a explicação dos fatos não pode ser tão simples assim. Nos experimentos de Sieling (18) os resultados indicaram que o constituinte ativo do kaolim moído, que era responsável pelo aumento da capacidade de troca de aniónios, era um óxido livre hidratado de alumínio y ALOOH derivado da moagem, e não o óxido de alumínio que fazia parte da rede cristalina do kaolim. Sieling concluiu que o kaolim moído constitui um sistema até certo ponto parecido com o encontrado em solos minerais que contém óxidos de alumínio livres.

As investigações realizadas por Laws e Page (8) sóbre a moagem fina da kaolinita demonstraram que o produto de moagem deve ser considerado como uma substância semelhante á permutita. Deste modo o processo de moagem não somente comprehende a diminuição do tamanho das partículas mas involve também rearranjoamento na disposição dos átomos (10). Perkins estudou o efeito de diversos tratamentos sóbre o kaolim e está de acordo que a moagem causa alterações no kaolim (14).

Além da moagem, outros tratamentos podem modificar a natureza dos minérios argilosos e influenciar sóbre a troca de aniónios. Condições de extrema acidez ou de extrema alcalinidade causam decomposição nos alumino-silicatos, e nesses casos a interferência dos produtos de decomposição deve ser considerada. As bases fortes são usadas para decomporem os alumino-silicatos e deste modo, tratamentos com soluções de hidróxido de sódio devem atacar os minérios argilosos liberando óxidos de alumínio hidratados. Tratando kaolim não moído com soluções de NaOH a quente, em temperaturas não maiores que 135°C, Sieling obteve aumento da capacidade de troca do aniónios (18). Com o mesmo tratamento não conseguiu entretanto aumentar a capacidade de troca de aniónios da bentonita e do talco. Ele interpretou o aumento da capacidade de troca de aniónios do kaolim como sendo devido á alumina livre liberada pela soda, desde que, uma posterior extração da alumina livre por meio de uma solução fraca de ácido teve o efeito de diminuir a capacidade de troca de aniónios.

Uma das maneiras mais interessantes de abordar este problema foi adotada por Low e Black (9) que consideraram a kaolinita como sendo um sal fracamente solúvel produzido pela neutralização de uma base fraca por um ácido fraco e possuindo um produto de solubilidade constante. Então o cristal de kaolinita deve se dissolver toda a vez que for necessário produzir iónios para manter constante o seu

produto das atividades iônicas. Um grande excesso de anônios tais como fosfato e arsenato deve causar uma decomposição da kaolinita porque êstes anônios causam a precipitação da alumina. A silica que for liberada da kaolinita deverá manter uma relação com a quantidade do anônio que for adsorvida pelo mineral. Tal relação foi encontrada não sómente para o iônio fosfato mas também para o iônio da 8 — hidroxilamina, o qual, como é esperado, não deve liberar nenhuma silica por reações de substituição e sómente pela sua influência sobre o produto de solubilidade. Eles também encontraram evidência da formação de um composto definido entre o fosfato e a alumina. Os seus resultados indicaram que o fosfato na kaolinita fosfatada estava presente sob a forma de fosfato de alumínio e não como um "fosfato de kaolinita".

As considerações que foram feitas sobre o efeito da moagem e de outros tratamentos não negam nem excluem a existência de um mecanismo de troca de anônios nos minerais argilosos, mas responsabilizam os produtos de decomposição por uma grande parte da capacidade de troca de anônios encontrada em muitos experimentos. À luz d'estes novos conhecimentos é possível compreender melhor os experimentos de Stout (19) e de Coleman (1). Sout registrou o fato que a kaolinita quando fosfatada perdia suas raias características de difração sob os raios X. Quando o fosfato era removido as raias características voltavam a aparecer. Ensminger (5) trabalhando com kaolinita fosfatada notou o aparecimento de raias novas, o que supôs ser evidência da formação de fosfato de alumínio.

Hoje é sensato admitir que a premissa de que o mineral argiloso quando moído retém a mesma estrutura primitiva pode ter viciado muitos dos experimentos mais antigos. Também é razoável assumir que com alguns métodos usados para o estudo da troca de anônios, se está tratando mais com os produtos de decomposição do que mesmo com o verdadeiro mecanismo de troca de anônios dos minerais argilosos.

### O mecanismo da troca de anônios

No início d'este artigo já foram examinadas as indicações existentes de que o fenômeno da troca de anônios se realiza rápida e estequiométricamente nos minerais argilosos. Estas propriedades são características dos fenômenos de substituição de iônios, mas como já se assinalou antes, a

denominação de troca de aniónios está sendo usada aqui abrangendo não sómente a substituição de aniónios mas também as reações de adição de aniónios às superfícies dos minerais argilosos.

Quer sejam reações de substituição ou de adição, em ambos os casos acredita-se que o local da troca de aniónios sejam as hidroxilas existentes na estrutura dos minerais argilosos (11, 3, 16, 20, 19, 6). Tal crença se fundamenta no aumento de pH das soluções que contêm o aniónio a ser introduzido no mineral argiloso, na água produzida pelas reações de troca de aniónios e que já foi medida por alguns pesquisadores (19, 5), e no poder de deslocar aniónios demonstrado pelas soluções diluídas de hidróxido de sódio. McAuliffe e seus colaboradores (12) foram capazes de medir a superfície ativa de hidroxilas da kaolinita e da haloísita através do uso da água pesada.

Os grupos OH ligados ao alumínio e expostos nas fraturas (broken edges) fornecem o local provável para a troca de aniónios nos minerais argilosos. Este radical é básico e a hidroxila é facilmente acessível. Eles constituem os únicos grupos OH expostos nos minerais argilosos do grupo da montmorilonita. Nêstes minerais onde existe adsorção de catiônios nas superfícies planares negativamente carregadas e nos grupos acidicos Si-OH expostos nas fraturas — em proporção de 2:1 para os grupos Al-OH — é esperado e encontrado que a capacidade de troca de aniónios seja bem menor que a capacidade de troca de catiônios.

Nos minerais argilosos kaoliniticos as superfícies planares são pouco ou nada carregadas elétricamente, nas fraturas se tem uma proporção de 1:1 de grupos Si-OH para grupos Al-OH e dêste modo as capacidade de troca de aniónios e de catiônios devem ser aproximadamente iguais. Este fato está de acordo com os resultados de Dean e Rubins (2) com uso dos iônicos fosfato e arsenato. Nos minerais kaoliniticos ainda se deve considerar a acessibilidade dos grupos OH situados nas superfícies planares. Na kaolinita, além das hidroxilas das fraturas, sómente as superfícies planares externas é que possuem hidroxilas expostas. Entretanto, na haloísita hidratada tôdas as hidroxilas das superfícies planares devem ser acessíveis.

A substituição das hidroxilas das superfícies planares por outros aniónios pode ocasionar alterações na estrutura do mineral, especialmente se o aniónio introduzido for de tamanho iônico diferente. Com o fluoreto a substituição das hidroxilas planares deve ser efetuada com muita facilidade

porque êstes dois anônios têm praticamente o mesmo tamanho iônico. Para a adsorção dos anônios fosfato e arsenato o efeito final é mais de adição de uma nova camada, porque a natureza da superfície planar fica completamente mudada. O iônio  $\text{PO}_4$  apresenta-se como um tetraedro semelhante ao  $\text{SiO}_4$ , com uma altura de 4,8 Å. Se o fosfato substitui os grupos OH nas superfícies planares a espessura da "lattice" da kaolinita deve aumentar de 7,2 Å para 9,4 Å, pois que o diâmetro dos grupos OH é de 2,6 Å (19).

Os minerais argilosos puros não demonstram apreciável capacidade de troca para com os anônios cloreto, nitrato e sulfato. Este comportamento pode ser explicado de acordo com Mattson em trabalho já citado no início dêste artigo (11). Uma interpretação conjunta para os fenômenos de troca de anônios e de catiônios pode ser encontrada em Schofield (17), que explica a sorção de anônios e de catiônios pelos minerais argilosos na base de uma carga elétrica negativa permanente na rede cristalina devida às substituições isomórficas e na base de uma carga variável positiva ou negativa que aparece como consequência da dissociação dos grupos ácidos ou básicos a diferentes pHs.

## CONCLUSÃO

Atualmente os resultados acumulados já são suficientes para que se reconheça a troca de anônios nos minerais argilosos como um fenômeno definido e com características próprias que o destacam de outros fenômenos de troca. O fato de que muitos dos estudos sobre a troca de anônios nos minerais argilosos podem ter sido viciados pela presença de óxidos livres de ferro e alumínio ou pelos pre-tratamentos a que os minerais argilosos foram submetidos, não vem derribar as evidências apresentadas em favor de sua existência.

O que é conhecido sobre a troca de catiônios não pode aplicar-se totalmente aos problemas de troca de anônios porque a troca de catiônios é feita somente através de processos de substituição de iônios. Na troca de anônios temos de considerar a substituição de iônios e também as reações de adição de anônios às superfícies dos minerais argilosos. Os grupos OH são apontados como sendo o local onde a troca de anônios se realiza.

## ABSTRACTS

The article is a review article on anion exchange in clay minerals. The main papers about the subject are revised.

It is discussed the influences of free iron and aluminum oxides and some pretreatments to which clay minerals are submitted on the results of some anion exchange experiments. The author thinks there is enough evidence accumulated endorsing the recognition of anion exchange as a definite phenomenon in clay minerals. The data examined strongly indicates the hydroxyl groups in clay minerals as the site for anion exchange.

## BIBLIOGRAFIA CITADA

1. Coleman, R. The mechanism of phosphate fixation by montmorillonitic and kaolinitic clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 9:72 (1944).
2. Dean, L. A. e Rubins, E. J. Anion exchange in soils. I. Exchangeable phosphorus and the anion exchange capacity. *Soil Sci.* 63 : 377 (1947).
3. Demolon, A. e Bastisse, E. Contribution a l'étude de la mechanique chimique des anions dans le sol. *Ann. Agron.* 4:53 (1934).
4. Dickman, S. R. e Bray, R. H. Replacement of adsorbed phosphate from kaolinite by fluoride. *Soil Sci.* 52:263 ((1941)).
5. Elsninger, L. E. The relationship between water lost and  $\text{CO}_2$  adsorption on phosphating clay minerals and silicic colloids. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 13:171 (1948).
6. Kelly, J. B. e Midgley, A. R. Phosphate fixation — an exchange of phosphate and hydroxyl ions. *Soil Sci.* 55 : 167 (1942).
7. Kurtz, T., DeTurk, E. E. e Bray, R. H. Phosphate fixation by Illinois soils. *Soil Sci.* 61 : 111 (1946).
8. Laws, W. D. e Page, J. B. Changes produced in kaolinite by dry grinding. *Soil Sci.* 62 : 319 (1946).
9. Low, P. F. e Black, C. A. Phosphate-induced decomposition of kaolinite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 12:180 (1947).
10. Marshall, C. E. The colloid chemistry of the silicate minerals. Academic Press Inc., New York (1949).

11. Mattson, S. Laws of soil colloidal behavior. VI. Amphoteric behavior. *Soil Sci.* 32: 343 (1931).
12. McAuliffe, C. D. *et al.* Exchange reaction between phosphate and soils: Hydroxylic surfaces of soil minerals. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 12:119 (1947).
13. Murphy, H. F. The role of kaolinite in phosphate fixation. *Hilgardia* 12:343 (1939).
14. Perkins, A. T. Kaolin and treated kaolins and their reactions. *Soil Sci.* 65 : 185 (1948).
15. Ravikovich, S. Anion exchange: I. Liberation of the phosphoric acid ions adsorbed by soils. *Soil. Sci.* 38 : 279 (1934).
16. Scarseth, G. D. The mechanism of phosphate retention by natural alumino-silicate colloids. *Jour. Amer. Soc. Agron.* 27 : 596 (1935).
17. Schofield, R. K. The electrical charges on clay particles. *Soil and Fert., Imp. Bur. Soil Sci.* 2:1 (1939).
18. Sieling, D. H. Role of kaolin in anion sorption and exchange. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 11 : 161 (1946).
19. Stout, P. R. Alterations in the crystal structure of clay minerals as a result of phosphate fixation. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 4 : 177 (1939).
20. Toth, S. J. Anion adsorption by soil colloids in relation to changes in free iron oxides. *Soil Sci.* 44 : 299 (1939)