

CNPS
1984
ex. 2
FL-12594a

IAPA



EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA
Vinculada ao Ministério da Agricultura
SERVIÇO NACIONAL DE LEVANTAMENTO E CONSERVAÇÃO DE SOLOS
Boletim de Pesquisa nº 34

**PERSPECTIVAS DO USO DO ATAQUE SULFÚRICO (H_2SO_4 1:1)
E DA DISSOLUÇÃO ALCALINA (NaOH 0,5 N) PARA A ANÁLISE
MINERALÓGICA EXPEDITA DE SOLOS COM B TEXTURAL
E B LATOSSÓLICO**

Perspectivas do uso do ataque
1984 FL-12594a



42486-2

Rio de Janeiro
1984

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA

Ministro: Dr. NESTOR JOST

Secretário Geral: Dr. LEÔNIDAS MAIA ALBUQUERQUE

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA

Presidente: Dr. ELISEU ROBERTO DE ANDRADE ALVES

Diretoria Executiva: Dr. AGIDE GORGATTI NETTO

Dr. JOSÉ PRAZERES RAMALHO DE CASTRO

Dr. RAYMUNDO FONSECA SOUZA

SERVIÇO NACIONAL DE LEVANTAMENTO E CONSERVAÇÃO DE SOLOS

Chefe: Dr. MAURICIO CANTALICE DE MEDEIROS

Chefe Adjunto Técnico: Dra. LOIVA LIZIA ANTONELLO

Chefe Adjunto Administrativo: Dr. ANTONIO ALVIM DUSI

**PERSPECTIVAS DO USO DO ATAQUE SULFÚRICO (H_2SO_4 1:1) E DA DISSOLUÇÃO
ALCALINA (NaOH 0,5 N) PARA A ANÁLISE MINERALÓGICA EXPEDITA DE SOLOS
COM B TEXTURAL E B LATOSSÓLICO**

Trabalho Apresentado no 19º Congresso Brasileiro de Ciência do Solo

Editor: Comitê de Publicações do SNLCS

**Endereço: Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos
Rua Jardim Botânico, 1024
22460 – Rio de Janeiro, RJ
Brasil**



EMBRAPA
EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA
Vinculada ao Ministério da Agricultura
SERVIÇO NACIONAL DE LEVANTAMENTO E CONSERVAÇÃO DE SOLOS

Boletim de Pesquisa nº 34

**PERSPECTIVAS DO USO DO ATAQUE SULFÚRICO (H_2SO_4 1:1) E DA DISSOLUÇÃO
ALCALINA ($NaOH$ 0,5 N) PARA A ANÁLISE MINERALÓGICA EXPEDITA DE SOLOS
COM B TEXTURAL E B LATOSSÓLICO**

Francisco José C. de O. e Castro — Quím. Ind., M.Sc.
Pesquisador da COPPE-UFRJ e CNPq

Franklin dos Santos Antunes — Eng^o Agr^o, D.Sc.
Prof. Adj. do IG-UFRJ, Prof. Assoc. da PUC-RJ
Pesquisador do CNPq

Helena Polivanov — Geóloga, B.Sc.
Pesquisadora do IG-UFRJ

Raphael David dos Santos — Eng^o Agr^o, M.Sc.
Pesquisador da EMBRAPA-SNLCS

José Raimundo N. F. Gama — Eng^o Agr^o, B. Sc.
Pesquisador da EMBRAPA-SNLCS

Rio de Janeiro
1984

PEDE-SE PERMUTA
PLEASE EXCHANGE
ON DEMANDE L'ECHANGE

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA.

Serviço Nacional de Levantamento e Conservação
de Solos, Rio de Janeiro, RJ

Perspectivas do uso do ataque sulfúrico (H_2SO_4
1:1) e da dissolução alcalina (NaOH 0,5 N) para a
análise mineralógica expedita de solos com B tex-
tural e B latossólico, por Francisco José C. de O.
e Castro e outros. Rio de Janeiro, 1984.

28p. (EMBRAPA. SNLCS. Boletim de Pesquisa, 34).

Colaboração de: Franklin dos Santos Antunes, He-
lena Polivanov, Raphael David dos Santos, José Rai-
mundo N. F. Gama.

1. Solos-Mineralogia. Fração argila-Métodos quí-
micos. I. Castro, Francisco José C. de O., colab.
II. Antunes, Franklin dos Santos, colab. III. Poli-
vanov, Helena, colab. IV. Santos, Raphael David
dos, colab. V. Gama, José Raimundo N. F., colab.
VI. Título. VII. Série.

CDD 19ed. 553.61

© EMBRAPA-1984

RELAÇÃO DAS TABELAS

	Pág.
Tabela 1 - Extração com oxalato-ditionito pH 3,5	19
Tabela 2 - Extração com NaOH 0,5 N a 110°C	20
Tabela 3 - Extração com oxalato-ditionito pH 3,5	21
Tabela 4 - Dados comparativos entre o ferro sulfúrico e a perda de peso após tratamento com oxalato-ditionito	22
Tabela 5 - Extração com NaOH 0,5 N a 550°C	23
Tabela 6 - Análises mineralógicas comparativas das amostras padrão	24
Tabela 7 - Análises mineralógicas comparativas entre a dissolução alcalina e o ataque sulfúrico	25

RELAÇÃO DAS FIGURAS

	Pág.
Figura 1 - Análise térmica com espectrometria de massas das amostras padrão 1 e 2	27
Figura 2 - Análise térmica com espectrometria de massas da amostra padrão 3	28

SUMÁRIO

Pág.

RESUMO.....	IX
ABSTRACT.....	XI
INTRODUÇÃO.....	1
MATERIAIS E MÉTODOS.....	4
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	6
RELAÇÃO DOS PERFIS ESTUDADOS.....	12
BIBLIOGRAFIA.....	15

PERSPECTIVAS DO USO DO ATAQUE SULFÚRICO (H_2SO_4 1:1) E DA DISSOLUÇÃO
ALCALINA (NaOH 0,5 N) PARA A ANÁLISE MINERALÓGICA EXPEDITA DE SOLOS
COM B TEXTURAL E B LATOSSÓLICO

RESUMO - Descrição de um procedimento analítico para a quantificação dos principais minerais de solos com B textural e B latossólico (fração argila). O grupo das canditas é determinado por dissolução seletiva com NaOH 0,5 N após desestabilização térmica a 550° C durante duas horas, mas sem que a amostra sofra nenhum tratamento prévio de natureza química. Quartzo (+ feldspatos) e mica são dosados pelo ataque sulfúrico, após aquecimento da amostra a 550° C por duas horas, enquanto que o complexo amorfo/paracristalino, mais os óxidos livres de ferro, são extraídos por uma solução oxálica (pH 3,5) mais ditionito, sendo então quantificado pela perda de peso. A validade do método foi verificada em amostras de composição conhecida, e também pela sua aplicação a 32 amostras de argila referentes a doze perfis de solos do Território Federal de Roraima, descritos no Boletim de Pesquisa nº 18 do SNLCS-EMBRAPA. Entre as conclusões destaca-se a seletividade tanto do extrator oxálico, como também da dissolução alcalina para a dosagem da caulinita e da gibbsita. Evidencia-se por outro lado, a promissora possibilidade de utilização da conjunção do ataque sulfúrico com a dissolução alcalina na quantificação mineralógica dos referidos tipos de solos, em substituição a técnicas rotineiras mais difíceis. O trabalho foi apoiado pelo CNPq, EMBRAPA e FINEP.

PERSPECTIVES OF USING THE SULFURIC ACID ATTACK (H_2SO_4 1:1) AND THE ALKALINE DISSOLUTION (NaOH 0,5 N) FOR THE EXPEDITE MINERALOGICAL ANALYSIS OF SOILS WITH TEXTURAL B AND LATOSOLIC B

ABSTRACT - Description of an analytical procedure for the quantification of main minerals of soils with textural B and latosolic B (clay fraction). Kaulinite group is determined by selective dissolution with NaOH 0,5 N after thermal distabilization at 550°C for two hours, but the sample does not receive any previous chemical treatment. Quartz (+Feldspar) and mica are dosed by sulfuric attack, after sample heating at 550°C for two hours, while the amorphous/paracrystalline complex and free iron oxides are extracted by an oxalic solution (pH 3,5) plus dithionite, being then quantificated by loss of weight. The effectiveness of the method was verified in samples of known composition and also its application to 32 clay samples of 12 soil profiles from Roraima Federal Territory, described in EMBRAPA Research Bulletin n° 18. Among the conclusions it stands out the selectivity of both oxalic extractor an alkaline dissolution for Kaulinite and Gibbsite dosage. In the other hand, it is evidenced the promising possibility of using sulfuric attack associated to alkaline dissolution in mineralogic quantification of the referred types of soils, in substitution to more difficult routine techniques. This study was supported by CNPq, EMBRAPA and FINEP.

cial de distinguir entre a alteração alítica da sialítica, já que tais processos de meteorização dão origem a solos de comportamento e propriedades agrícolas bem diferentes (Vettori & Figueiredo 1950), assim como também diferenciar solos com B textural de solos com B latossólico (Moniz 1975).

Porém, não resta dúvida de que essas relações, apesar de serem extremamente úteis como um meio indireto de se utilizar a mineralogia de argilas em estudos pedológicos, apresentam um valor eminentemente qualitativo, o que talvez seja suficiente em muitos casos, como por exemplo na distinção entre diversas ordens de solos através do horizonte B.

Pode-se, portanto, perguntar se à época atual, com o desenvolvimento de apuradas técnicas instrumentais, inclusive adaptadas para a rotina (McCaleb 1966) e o conseqüente aumento do conhecimento na Ciência do Solo, a determinação de tais relações não se constitui numa operação supérflua. Apesar de todo o avanço e conhecimento adquirido nas últimas três décadas, os itens b e c de McCracken continuam atuais, o que faz com que as relações moleculares ainda hoje estejam sendo intensivamente utilizadas como uma indicação do estado geoquímico de um solo. Além disso, apresentam a vantagem de serem fáceis e rapidamente determinadas como uma operação de rotina.

O presente trabalho tem como objetivo mostrar que o ataque sulfúrico, juntamente com a dissolução alcalina, podem ser aproveitados para a obtenção de resultados quantitativos concernentes a solos com B textural e B latossólico, de um modo bastante simplificado. Isso é possível devido à composição da assembléia mineralógica de tais solos, que é composta basicamente por minerais de carga variável: caulinita/haloisita, gibbsita, óxidos/hidróxidos de ferro. É certo que minerais de rede (2/1) podem ser encontrados, principalmente a mica/ilita, até em quantidades apreciáveis, o que naturalmente deve ser levado em conta, quando for o caso.

Recomenda-se efetuar o ataque sulfúrico na fração menor que 5 ou 2 μm , já que o ataque não se limita aos minerais secundários, mas atinge também, com maior ou menor intensidade, a reserva mineral primária porventura existente nas frações mais grosseiras. A esse respeito, o trabalho de Antunes et alii (1975), é bastante elucidativo. Entre outras possíveis fontes de erro, a presença de material

amórfio, contrariamente ao esperado, não induz a sérias distorções como será mostrado.

Por sua vez, a dissolução seletiva com NaOH 0,5 N após prévio aquecimento do material a 500-550°C, apresenta também um grande potencial analítico, ainda não totalmente explorado; e apesar de sofrer basicamente das mesmas limitações do ataque sulfúrico, presta-se a um maior controle, sendo especialmente utilizável para a determinação do grupo argílico (1/1) e da gibbsita, podendo mesmo ser usado diretamente na terra fina (<2mm). No tocante a sua utilização para a dosagem do material amórfio, sabe-se hoje em dia, que a caulinita e principalmente a haloisita são extensivamente dissolvidas pela soda, o que desaconselha o emprego da técnica para tal.

Assim, neste estudo, apresenta-se a comparação entre os resultados obtidos pelo ataque sulfúrico e pela dissolução alcalina, juntamente com a extração do material amórfio/paracristalino por um tampão oxálico de pH 3,5, inicialmente para solos não contendo gibbsita, com o propósito de fornecer mais consistência às interpretações mineralógicas atualmente baseadas nas relações moleculares Ki e Kr.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram selecionados horizontes de perfis típicos de solos do Território Federal de Roraima, descritos no trabalho publicado pelo Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (Gama et alii 1983) e também alguns do Estado do Rio de Janeiro. A fração argila (menor do que 2 μ m) foi obtida, usando-se neste caso como dispersante, uma solução de hidróxido de amônia a 2%, sendo então tratada com ditionito de sódio-oxalato de sódio e saturada com Mg^{++} e K^+ . Parte do material saturado com magnésio foi glicolado e parte do saturado com potássio foi aquecido a 350 e 550°C. Utilizou-se também para uma segura identificação dos componentes mineralógicos, a espectrometria infravermelha e a análise térmica acoplada à espectrometria de massas.

Para as amostras padrão, técnicas químicas de amplo conhecimento e aceitação foram usadas para efeito de comparação Jackson (1956).

Procedimento analítico

O método consta do ataque sulfúrico de aproximadamente 300mg de argila previamente calcinada a 550°C durante duas horas, com 20-30ml de H_2SO_4 1:1 em erlenmeyer de 250ml tendo um condensador adaptado na posição de refluxo. O tempo de ataque é de uma hora. No filtrado ácido dosam-se os diversos elementos, inclusive o potássio, enquanto que o resíduo é recolhido por centrifugação, lavado e tratado com 30ml de NaOH 0,5 N, em copo de aço inox, até o início da fervura, quando então são adicionados de uma só vez, 20 meq de HCl, seguindo-se o resfriamento em água corrente. O resíduo porventura resultante é coletado por centrifugação, lavado, seco e pesado. No extrato que sofreu acidificação, dosa-se a sílica. Um ensaio em branco é efetuado para cada erlenmeyer com vistas ao potássio extraído.

Uma outra porção da amostra, pesando entre 50 e 80 mg e também aquecida a 550°C por duas horas, é passada integralmente para copo de aço inox por meio de NaOH 0,5 N, contido num frasco lavador, e o volume completado a 100 ml com a mesma substância. A suspensão é então levada à fervura branda durante cinco minutos, adicionando-se ao fim desse tempo e de uma só vez, 55 meq de HCl. Após o resfriamento, a suspensão é centrifugada ou filtrada, dosando-se no extrato a

sílica e a alumina.

Finalmente, uma terceira porção, pesando entre 30 e 60 mg é diretamente pesada num tubo de centrífuga munido de tampa, ao qual se adicionam 15 ml de uma solução oxálica (ácido oxálico + oxalato de sódio) de pH 3,5, sendo o sistema aquecido a 60°C em banho-maria controlado termostaticamente, quando então introduz-se 100 mg de ditio-nito de sódio, agitando-se intensamente durante um a dois minutos. O tratamento é repetido mais duas ou três vezes, dependendo da amostra, e o resíduo é lavado por centrifugação, uma vez com HCl 0,1 N, uma vez com água destilada e três vezes com $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,5 N, sendo logo em seguida seco a 110°C por 24 horas e pesado.

Quantificação dos contribuintes mineralógicos

Desse modo, a mica é dosada, admitindo-se que 10% de K_2O corresponde a 100% de mica (Raman & Jackson 1966), a caulinita através das porcentagens da SiO_2 alcalina e sulfúrica, o quartzo e eventualmente feldspatos pelo resíduo do ataque sulfúrico; enquanto que o complexo amorfo-paracristalino mais os óxidos livres de ferro, foram calculados pela perda de peso resultante da lixiviação com o tampão oxálico acrescido de ditio-nito. A possível presença de gibbsita em nada modifica o método de quantificação, feita através da % de Al_2O_3 proveniente da dissolução alcalina após a alocação da caulinita.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ataque sulfúrico modificado

O ataque sulfúrico com o prévio aquecimento da amostra, foi estudado com dois objetivos, a saber:

- a) diminuir o tempo de ataque pela solução ácida, a fim de minimizar a alteração do complexo primário, já que o secundário após a sua desidroxilação é muito mais rápida e facilmente solubilizado; e
- b) tornar a mica susceptível a ter todo o K^+ extraído.

Realmente, experiências com argilominerais de elevada pureza, indicaram que a desestabilização térmica torna-os altamente vulneráveis à solução sulfúrica, o tempo do ataque podendo chegar a tão somente dez a quinze minutos, o suficiente para que os cations octaédricos sejam lixiviados. Porém tal situação é crítica em relação às micas, especialmente a muscovita, que se não sofrer o aquecimento prévio, mal tem 1/3 do potássio lixiviado em uma hora de ataque. O estudo foi feito com uma muscovita não alterada, moída sob acetona em um moinho de bolas, recolhendo-se a fração menor do que 10 micra. Concluiu-se que a desidroxilação da mica ocorre entre 470 e 640°C, sendo virtualmente completa a 580°C. Medidas de densidade indicaram que a perda de água estrutural está associada a um colapso gradual da rede cristalina, refletido na densidade que variou de 2,62 a 2,88 na faixa de temperatura aludida. Já para a caulinita, ficou evidente que a sua transformação em metacaulinita ocorre entre 350° e 640°C, e que o início da formação da espinela ($Al_4Si_3O_{12}$) parece começar já a 640°C; conclusões apoiadas na variação da densidade de 2,60 a 350°C para 2,27 a 580°C, fazem crer ser devido provavelmente à remoção dos grupos hidroxila da rede cristalina. Estabeleceu-se então 550°C e duas horas como a temperatura e o tempo de calcinação, respectivamente, efetuando-se todos os ensaios posteriores nessas condições.

Assim, o ataque sulfúrico modificado pode ser considerado como equivalente à fusão pirosulfúrica, mas dividida em duas etapas bem mais brandas, o que resulta numa menor agressão ao complexo primário e com a garantia da destruição total do complexo secundário. Mesmo a

muscovita menor do que 10 micra é desprovida de potássio, o que então permite a sua quantificação.

Material amorfo e sua extração seletiva

A escolha do tampão oxálico de pH 3,5 associado ao ditionito, variante da proposta de Duchaufour & Souchier (1966), deveu-se a uma série de fatos hoje em dia já delineados. Sabe-se por exemplo, que o material amorfo/paracristalino, seja do grupo das alofanas (alumínio-silicatos com valores de $K_1=1$ e $K_1=2$), seja a imogolita ($K_1=1$), ou seja ainda de um terceiro grupo com valores de K_1 variando entre 0,2 e 1,4, é fácil e totalmente solubilizado pelo ácido oxálico a valores de pH na faixa de 3-5, ao passo que os argilominerais e a gibbsita pouco sofrem, exceção talvez feita à clorita aluminosa. Por outro lado, a ação do ditionito é também conhecida, a única desvantagem sendo o cuidado que se deve tomar para evitar a formação de enxofre no meio reacional. Para que tal não aconteça, a temperatura não deve ultrapassar os 60°C e o ditionito deve ser adicionado no ato da extração, na forma sólida e não mais do que 100 mg. A formação de enxofre é facilmente percebida pelo súbito aparecimento de uma massa coloidal inicialmente esbranquiçada, podendo passar a amarela, e que sedimenta com muita dificuldade, resistindo até à centrifugação. Neste caso, a suspensão é descartada. Um outro problema difícil é a eliminação do ion oxalato quando se pretende dosar a sílica, alumina e o ferro no extrato oxálico. Porém, com a adoção do método da perda de peso, que apesar de extremamente rápido e simples, é delicado no tocante às perdas físicas, tal problema fica resolvido. A propósito, a questão decorrente da alocação da água presente no material amorfo/paracristalino, que é crítica principalmente quando as diversas espécies existem misturadas, fica também automaticamente resolvida, já que obviamente essa água estrutural é computada na perda de peso.

Em suma, como é deveras difícil e muito trabalhoso distinguir por via química entre óxidos de ferro e alumínio amorfos e não amorfos e alumino-silicatos amorfos, optou-se pela dosagem gravimétrica, que mede então conjuntamente o material amorfo/paracristalino mais os óxidos livres de ferro, cristalinos e não cristalinos.

As Tabelas 1, 2 e 3 mostram respectivamente alguns resulta-

dos obtidos para amostras de solos do Estado do Rio de Janeiro e de diversos pontos do país. É evidente que o reagente combinado extrai quantidades de sílica e alumina inferiores aos comumente extraídos com a soda 0,5 N, que atingem até dez vezes os valores obtidos com o oxalato-ditionito, sem dúvida devido à parcial dissolução da caulinita/haloisita. Mais adiante vai se discutir a provável causa da sistematicamente maior extração de alumínio em relação à sílica pelo ditionito-oxalato; não pode deixar de ser apontada a concordância desses resultados para o material amorfo/paracristalino utilizando o método proposto, com os apresentados por Fey & Le Roux (1976), Ségalen (1968), Quantin & Lamouroux (1974) e Queiroz (1981), os quais mostram ser pequena a percentagem de material amorfo nos tipos de solos aqui examinados.

Nos solos do Território Federal de Roraima, os diversos elementos não foram dosados no extrato oxálico, mas o ferro sulfúrico foi totalmente alocado como FeO.OH , determinando-se então a diferença entre o resultado gravimétrico e a % de FeO.OH . A Tabela 4 mostra os resultados, podendo-se ver que, com exceção de três a quatro amostras, as diferenças estão entre 0,3 a 10%, indicando o quão estreita é a faixa de variação do teor de material amorfo/paracristalino, nos solos estudados. Note-se que a alumina que pode substituir isomorficamente o ferro nos seus diversos compostos é, e está computada como pertencendo aos amorfos, o que pode nem sempre ser a realidade. Assim, a quantidade dos amorfos deve ser ainda menor.

Parece-nos assim, que os resultados reportados na nossa literatura concernentes à dosagem da "alofana", são bem superiores aos valores reais, o que já foi mostrado por Fey e Le Roux e outros já citados. Essa superestimativa reflete-se claramente nos teores de caulinita que são então subestimados.

Dissolução alcalina com NaOH 0,5 N

Da marcha analítica proposta, a dissolução com a soda 0,5 N é sem dúvida a mais importante, pois fornece simples e rapidamente o teor de caulinita/haloisita. A amostra sem sofrer tratamento algum de natureza química, é aquecida a 550°C por duas horas, sendo então lixiviada com a soda durante cinco minutos. Verificou-se que 80 a 90% da caulinita/haloisita presente nos solos analisados é solubilizada,

mesmo com os óxidos livres de ferro presentes nos 2-3 minutos iniciais, sendo preciso, porém, mais 2-3 minutos para que se atinja a extração total. A razão para tal foi identificada como sendo devida à parcial sinterização que o material sofre pelo aquecimento a 550°C, situação que se agrava com o aumento do teor dos óxidos livres de ferro e alumínio. Portanto, após os minutos iniciais de fervura, deve-se retirar o copo de aço inox da chapa de aquecimento e com o auxílio de um bastão de baquelite ou teflon com 0,5 cm de diâmetro e com a ponta livre de ranhuras, triturar os grãos sinterizados após reuni-los no centro do bécher com movimentos circulares. A ponta do bastão é então lavada com NaOH e a fervura continuada por mais dois a três minutos. Eliminada essa fonte de erro, outra pode contribuir para distorcer os resultados. Trata-se da extração espúria da sílica e/ou alumina que podem ser liberadas pela matéria orgânica após a sua oxidação, quando da calcinação da amostra, como também provenientes do material amorfo/paracristalino e demais minerais (2/1). A princípio, como as citadas fontes ocorrem em quantidade reduzida nos solos aos quais o método se destina, o erro produzido é tolerável. Supondo que toda sílica e alumina extraídas pelo oxalato-ditionitose já também extraída pela soda após o aquecimento, pode-se ver pelos resultados anteriores que em pouco aumenta o teor do grupo das canditas, principalmente quando se usa para o cálculo a percentagem de sílica ($1\% \text{ SiO}_2 = 2,1\% \text{ caulinita}$). Quanto à matéria orgânica, o tratamento com peridrol se faz necessário apenas para as amostras ricas em húmus (>2-3%), já que a extração do material amorfo com o reagente combinado é afetada pela presença de compostos húmicos.

O uso da percentagem de alumínio para a alocação da caulinita na ausência de gibbsita, parece induzir a um erro que pode ser bastante elevado, o que no decorrer do estudo mostrou não ser verdade. A explicação parece residir no não acesso da soda à grande parte dessa alumina que é extraída pelo tampão oxálico acrescido do ditionito e, ao que tudo indica, presente em solução sólida na estrutura dos óxidos livres de ferro. Thiel (1963) estudou esse problema e mais recentemente King (1970) demonstrou que tal alumínio que substitui isomorficamente o ferro nas estruturas da goethita, hematita e hidróxidos amorfos de ferro, não é extraído pela soda nas condições empregadas no processo Bayer, sendo retido quantitativamente. Strahl (1971) concluiu o mesmo, assim como também Kämpf & Schwertmann (1982).

Nos casos aqui estudados, tal parece ser verdadeiro, mesmo como aquecimento a 550°C, visto a diferença existente em todos os casos examinados, entre as percentagens de alumina extraídas pela soda e pelo ataque sulfúrico, apesar de recentemente, Schwertmann ter alertado para a liberação de Al_2O_3 pela goethita quando aquecida a temperatura superior a 500°C (Schwertmann 1983). Apesar disso, os valores do K_I mantiveram-se, em todos os casos analisados, vizinhos ao valor 2 (Tabela 5), forte evidência da dissolução da caulinita/haloisita. Deve ser levado em conta também que o reagente combinado pode ter atacado os minerais (1/1) nas amostras estudadas, pois a microscopia mostrou partículas dos referidos minerais, antes e após o tratamento com o reagente combinado, sem forma definida (Polivanov 1984), tendo as análises por espectroscopia infravermelha evidenciado claramente a baixa cristalinidade do mineral, determinada pelo método de Neal & Worrall (1977) que usa a razão entre as intensidades das bandas de absorção a 3.700 e 910 cm^{-1} . Para se ter uma idéia, na China Clay Supreme de Cornwall essa razão é 1,10 - 1,15, ao passo que para as amostras investigadas ela variou entre 0,38 e 0,53, uma clara indicação da desordem estrutural da caulinita, e provavelmente a causa da facilidade com que esse mineral é dissolvido pela soda, mesmo com os óxidos livres de ferro presentes.

Finalmente, a reprodutibilidade dos resultados foi testada com uma série de amostras contendo baixas e altas percentagens de ferro livre, os resultados não diferindo entre si em mais do que 5% em relação à percentagem de caulinita/haloisita.

Estudo com as amostras padrão

A Tabela 4 resume os resultados das amostras analisadas com detalhe. É notável a concordância entre os valores para a caulinita, via dissolução alcalina e via ataque sulfúrico, após a correção para os filitos (2/1) (50% SiO_2 e 30% Al_2O_3), enquanto que a análise termogravimétrica forneceu resultados um pouco mais elevados, mesmo com a correção para o grupo (2/1), o que é explicado pela presença de pequena quantidade de um carbonato (AP 1/3). O ponto exato onde a caulinita começou a perder água estrutural, foi determinado com o acoplamento de um espectrômetro de massas ao analisador térmico, o que visivelmente permite distinguir a água adsorvida, a presente nos hi-

dróxidos livres amorfos e cristalinos e a proveniente da oxidação da matéria orgânica, daquela contida na estrutura dos alumino-silicatos. O que não é possível é separar a água estrutural da caulinita daquela da mica, cuja contribuição pode ser estimada através da sua percentagem e então descontada do total. Com isso em mente, pode-se considerar os resultados termogravimétricos para as amostras AP-1/3 como perfeitamente aceitáveis para o fim de comparação. Nos outros casos, onde não existe carbonato, os resultados concordam plenamente.

Deve também ser notada a concordância entre a dissolução alcalina proposta e a metodologia de Jackson (incluindo toda a seqüência de tratamentos, com as devidas correções) para as amostras AP-1 e AP-3; assim como a detecção e determinação de apenas 2 a 3% da caulinita na amostra AP-6, e as pequenas quantidades de mica e quartzo que podem ser medidas. A ação do reagente combinado está clara quando se comparam os resultados das amostras AP-1 e AP-3 com a amostra AP-5. As análises instrumentadas são mostradas nas Figuras 1 e 2, para as amostras AP-1, AP-2 e AP-3.

Amostras do Território Federal de Roraima

Os resultados obtidos para os solos do Território Federal de Roraima, conforme o esquema proposto, são mostrados nas Tabelas 7 e 8. Conforme o esperado, os minerais caulinita (haloisita), óxidos livres e mica perfazem na maioria das vezes, 95 a 100% das amostras, com a predominância do grupo com reticulado (1/1): de 63% para a Terra Roxa Estruturada a 90% para um Latossolo.

A clorita, que apresenta uma banda de absorção característica em 650 cm^{-1} , assim como os minerais pedogenéticos cloritizados com lâminas aluminosas, com banda de absorção nas proximidades de 3575 cm^{-1} , não foram detectados em nenhuma das amostras analisadas. A propósito, o mesmo é válido para a alofana, cujas principais bandas diagnóstico (IV) também não foram identificadas nos espectros IV. Pode-se portanto admitir que os desvios encontrados com algumas amostras, salvo erro do analista, podem ser devidos a fatores tais como: composição estequiométrica não ideal, não validade de certas suposições consideradas verdadeiras, e ainda a erros inerentes às técnicas analíticas utilizadas.

RELAÇÃO DOS PERFIS ESTUDADOS

Território Federal de Roraima

Perfil	Horizontes	Classificação
1	A1, B22 e B24	Latossolo Amarelo Álico podzólico
2	A1 e B22	Latossolo Amarelo Distrófico podzólico
3	A1 e B22	Latossolo Vermelho-Escuro Eutrófico
4	A1, B22 e B3	Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico
5	A1, B21t e C	Terra Roxa Estruturada Eutrófica
6	A1, B22t e B3t	Podzólico Vermelho-Amarelo Ta Eutrófico
7	Alcn e B22tcn	Podzólico Vermelho-Amarelo Tb Álico
8	A11, A12, B22t e B32pl	Podzólico Vermelho-Amarelo Tb Álico plíntico
9	A1 e B22t	Podzólico Vermelho-Amarelo Tb Distrófico
10	A1, B22t, B3tcn e Ccn	Podzólico Vermelho-Amarelo Tb Distrófico
11	A1, B22 e B23	Podzólico Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico
12	A1, IIB22t e IIIC2	Planossolo Tb Eutrófico
13	A1 e IIB22t	Planossolo Tb solódico
14	A1 e IIB22t	Solonetz-SoIodizado Ta Eutrófico

Estado do Rio

Mendanha	A, B2 e C	Cambissolo latossólico
Saquarema	B2 e C	Latossolo Amarelo
Catonho	B2 e C	Latossolo Vermelho-Amarelo
Friburgo	B2 e C1	Latossolo Vermelho-Amarelo
M.Pereira	A1, B2 e C	Latossolo Vermelho-Amarelo
Morro Azul	A1, B22 e C	Latossolo Vermelho-Amarelo
Magé	B	Latossolo Vermelho-Amarelo

Minas Gerais

Juiz de Fora A1, B2 e C Latossolo Vermelho-Amarelo

Outros Locais

A a I
A a II
A a III
A a IV
A a V
A a VI
A a VII
A a VIII
A a IX
A a X
A a XI
A a XII
A a XIII
A a XIV
A a XV

Amostras Padrão

AP1 Amostras do Laboratório de Mecânica dos Solos COPPE/UFRJ
AP2 Amostras do Laboratório de Mecânica dos Solos COPPE/UFRJ
AP3 Amostras do Laboratório de Mecânica dos Solos COPPE/UFRJ
AP4 Chine Clay Cornwall
AP5 Caulinita da Georgia
AP6 Bauxita padrão - Sierra Leone

BIBLIOGRAFIA

- ANTUNES, F.S.; VETTORI, L. & WIERNICK, J. Contribuição ao estudo da relação molecular sílica/alumina dos solos. Rio de Janeiro, IME, 1975. 15p. (IME. Publicação Técnica, 52).
- BEMMELEN, J.M. van. Die zusammensetzung der Ackererde. Landwirtsch. Versuchssta., 37:347-73, 1890.
- BLANCK, E. Einführung in die genetische bodenlehre. Göttingen, Vandenhoeck and Reprecht, 1949.
- DOKUCHAEV, V.V. Russian Chernozem. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translation, 1967.
- DUCHAUFOR, P. & SOUCHIER, B. Note sur une méthode d'extraction combinée d'aluminium et du fer libres dans les sols. Sci. Sol, 1: 17-29, 1966.
- FEY, M.V. & LE ROUX, J. Quantitative determination of allophane in soil clays. In: INTERNATIONAL CLAY CONFERENCE, Mexico, 1975. Proceedings... Wilmette, Illinois, Applied Publishing, 1976. p. 451-63.
- GAMA, J.R.N.F.; RODRIGUES, T.E.; SANTOS, R.D. dos; REGO, R.S.; SANTOS, P.L. dos; LIMA, A.A.C.; SOARES, A.F.; MARTINS, J.S.; SILVA, J.M.L. da & SOBRAL FILHO, R.M. Levantamento de reconhecimento de média intensidade dos solos e avaliação da aptidão agrícola das terras da área do Pólo Roraima. Rio de Janeiro, EMBRAPA-SNLCS, 1983. 368p. (EMBRAPA.SNLCS. Boletim de Pesquisa, 18).
- GEDROIZ, K.K. Contribution to our knowledge of the absorptive capacity of soils. Zh. Opytn. Agron., 19:269-322, 1918.
- GEDROIZ, K.K. Contribution to our knowledge of the absorptive capacity of soils. Zh. Opytn. Agron., 20:31-58, 1919.
- HARRASSOWITZ, H. Laterite. Fortschr. Geol. Paleontol., 4:253, 1926.
- JACKSON, M.L. Soil chemical analysis; an advanced course. Madison, 1956. 99lp. Mimeografado.
- JENNY, H. Factors of soil formation. New York, McGraw Hill, 1941. 281p.

- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5-M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. Clays Clay Miner., 30:401-8, 1982.
- KING, W.R. The iron oxide minerals in Jamaican bauxites. J. Met., 1970.
- MCCALEB, S.B. X-ray automation and its use in clay mineralogy. Clays Clay Miner., 13:123-30, 1966.
- MCCRACKEN, R.J. Application of soil mineralogy to soil classification investigations. In: Mineralogy in soil science and engineering. Madison, Soil Science Society of America, 1968. p. 53. (SSSA. Special Publication, 3).
- MOHR, E.C.J. & BAREN, F.A. van. Tropical soils. London, Interscience 1954. 498p.
- MONIZ, A.C. Decomposição de rochas e formação de minerais de argila. In: Elementos de pedologia. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1975. cap. 25.
- NEAL, M. & WORRAL, W.E. Mineralogy of fireclays. I. The crystallinity of kaolinites in fireclays. Trans. J. Br. Ceram. Soc., 76 (3):57-61, 1977.
- POLIVANOV, H. Correlações preliminares entre características químico-mineralógicas e geotécnicas de solos com horizonte B latossólico do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, UFRJ, 1984. Te se Mestrado.
- QUANTIN, P. & LAMOUREUX, M. Adaptation de la méthode cinétique de Ségalen à la détermination des constituants minéraux de sols variés. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., 12(1):13-46, 1974
- QUEIROZ, J.B.Q. Um método simples para quantificar os componentes da fração tamanho argila de solos lateríticos. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SOLOS TROPICAIS EM ENGENHARIA, Rio de Janeiro, 1981. Anais... Rio de Janeiro, UFRJ-COPPE, 1981. p. 179-86.
- RAMAN, K.V. & JACKSON, M.L. Layer charge relation in clay minerals of micaceous soils and sediments. In: NATIONAL CONFERENCE ON CLAYS MINERALS, 14., 1966. Anais... p. 53-67.
- SCHWERTMANN, V. The role of aluminium in iron oxide systems. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON LATERIZATION PROCESSES, 2., São Paulo, SP, 1982. Proceedings... São Paulo, UNESCO-IGCP-IAGC, 1983. p. 65-8.

- SEGALEN, P. Note sur une méthode de détermination des produits minéraux amorphes dans certains sols à hydroxydes tropicaux. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., 6(1):105-26, 1968
- STRAHL, E.O. The mineralogy of Jamaican bauxite and its effects on Bayer process technology. In: SYMPOSIUM ON BAUXITE/ALUMINA, Jamaica, 1971. Jamaica, Geological Society. p. 62-9.
- THIEL, R. Z. Anorg. Allg. Chem., 326:70-5, 1963.
- VETTORI, L. & FIGUEIREDO, T.P. de. Sobre a determinação da sílica em solos. Rio de Janeiro, 1950. 18p. (IOA. Boletim, 18).

TABELA 1 - Extração com oxalato-ditionito pH 3,5

EXTRAÇÃO COM OXALATO-DITIONITO pH 3,5					
AMOSTRA *	HORI- ZONTE	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	Ki	SOMA
Serra do Mendonha	A	1,5	3,9	0,65	5,4
	B ₂	2,5	3,2	1,33	5,7
	C	1,9	3,0	1,08	4,9
Juiz de Fora	A ₁	1,6	5,8	0,47	7,4
	B ₂	2,1	5,6	0,64	7,7
	C	0,3	6,1	0,08	6,4
Saquarema	B ₂	2,1	0,8	4,46	2,9
	C ₁	0,0	2,3	—	2,3
Catonho	B ₂	1,2	4,7	0,43	5,9
	C	1,0	3,9	0,44	4,9
Friburgo	B ₂	1,6	4,1	0,66	5,7
	C ₁	2,0	6,5	0,52	8,5
Miguel Pereira	A ₁	1,0	2,5	0,58	3,5
	B ₂	1,8	4,5	0,68	6,3
	C	0,0	2,7	—	2,7
Morro Azul	A ₁	1,3	3,4	0,65	4,7
	B ₂₂	1,7	4,4	0,66	6,1
	C	1,6	0,8	3,40	2,4
Magé	B	2,6	2,5	1,77	5,1

TABELA 2 - Extração com NaOH 0,5 N a 110°C

EXTRAÇÃO COM NaOH 0,5 N a 110°C.			
AMOSTRA	HORIZONTE	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃
Friburgo	B ₂	7,2	9,4
Catonho	B ₂	10,2	9,0
M. Pereira	B ₂	11,6	8,0
Mage	B ₃	8,4	4,9

TABELA 3 - Extração com oxalato-ditionito pH 3,5

EXTRAÇÃO COM OXALATO-DITIONITO pH 3,5				
AMOSTRA AVULSA (*)	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	Ki	SOMA
Aa I	0,3	5,1	0,10	5,4
Aa II	0,8	2,5	0,56	3,3
Aa III	1,1	3,4	0,55	4,5
Aa IV	1,6	1,6	1,70	3,2
Aa V	1,0	1,1	1,50	2,1
Aa VI	2,1	1,3	2,75	3,4
Aa VII	0,9	1,8	0,80	2,7
Aa VIII	1,2	6,8	0,30	8,0
Aa IX	0,4	2,4	0,28	2,8
Aa X	0,3	4,1	0,12	4,4
Aa XI	1,4	4,7	0,51	6,1
Aa XII	0,3	2,8	0,18	3,1
Aa XIII	1,3	4,9	0,49	5,8
Aa XIV	0,9	3,7	0,41	4,6
Aa XV	1,0	5,5	0,31	6,5

(*) Amostras coletadas em diversos pontos do País para ensaios mecânicos. Classificação pedológica desconhecida.

TABELA 4 - Dados comparativos entre o ferro sulfúrico e a perda de peso após tratamento com oxalato-ditionito

PERFIL Nº	P2		P6			P5			P3			P7			P1			P11			AMOSTRAS PADRÃO		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
AMOSTRA *	16	9	15	21	14	18	4	7	10	5	1	3	17	2	12	11	20	13	8	19	6	AP-1 AP-2 AP-3	
Fe ₂ O ₃ Sulf.	8,7	6,3	7,4	12,2	10,8	21,8	21,6	22,6	14,9	20,6	12,1	13,8	12,4	12,7	6,4	4,0	4,4	4,1	4,3	11,8	3,6	17,6	17,9 16,3
Fe 0.0H (10% H ₂ O)	9,6	6,9	8,2	13,4	11,9	23,9	23,8	24,9	16,4	22,7	13,3	15,2	13,6	14,0	7,0	4,4	4,8	4,5	4,7	13,0	4,0	19,4	19,7 17,9
Δ P (%)	11,1	16,1	18,8	14,0	13,8	27,7	27,9	28,7	22,6	23,0	21,9	23,0	22,0	18,1	10,2	8,0	10,8	6,8	21,0	14,9	24,6	22,8 21,6	
Δ d (%)	2,2	9,2	10,6	0,6	1,9	3,8	4,1	3,8	6,2	0,3	8,6	7,8	8,4	4,1	3,2	3,6	6,3	2,1	8,0	11,1	5,4	3,1 3,7	

PERFIL Nº	P4		P8			P9			P10			P12			P13		P14					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
AMOSTRA *	6,7	8,2	6,1	8,7	5,3	6,7	5,6	8,3	9,4	9,4	12,1	10,8	4,5	5,1	5,0	6,4	7,6	11,8	10,5	10,4	8,5	11,0
Fe ₂ O ₃ Sulf.	7,4	9,0	6,7	9,6	5,8	7,4	6,2	9,1	10,3	10,3	13,3	11,9	5,0	5,6	5,5	7,0	8,4	13,0	11,6	11,4	9,4	12,1
Fe 0.0H	11,8	10,0	10,0	8,0	10,0	7,0	7,0	18,4	12,0	19,5	17,8	18,7	16,9	4,0	7,1	8,1	13,3	10,0	16,6	18,4	10,0	18,0
Δ P (%)	4,4	1,0	3,3	1,6	4,2	0,4	0,8	9,3	1,7	9,2	4,5	6,8	11,9	1,6	1,6	1,1	4,9	3,0	5,2	7,0	0,6	5,9

* Registro de Laboratório

TABELA 5 - Extração com NaOH 0,5 N a 550°C

LOCAL AMOSTRAGEM	HORIZONTE	EXTRAÇÃO COM NaOH 0,5N a 550°C		
		% Si ₂ O ₂	% Al ₂ O ₃	Ki
Serra do Mendanha	A	29,4	25,4	1,97
	B ₂	29,3	24,5	2,05
	C	30,9	27,9	1,88
Divisa de Juiz de Fora	A ₁	34,3	29,0	2,01
	B ₂	33,3	27,9	2,03
	C	28,7	27,7	1,76
Saquarema	B ₂	37,7	32,1	2,00
	C	34,7	29,3	2,01
Catonho	B ₂	33,3	26,5	2,14
	C	30,1	25,1	2,04
Friburgo	B ₂	31,4	28,2	1,89
	C ₁	34,8	28,4	2,08
Magé	B ₃	38,6	32,1	2,04
Miguel Pereira	A ₁	32,4	27,1	2,03
	C	33,9	32,2	1,79
Morro Azul	A ₁	33,1	25,9	2,17
	B ₂₂	40,8	33,5	2,07
	C	41,8	34,1	2,08

TABELA 6 - Análises mineralógicas comparativas das amostras padrão

Amostra	(1/1)ADS	(1/1)AS	(1/1)AS Corrigido p/mica	(1/1)ATG Corrigido p/CO ₂	(1/1) JACKSON OXAL-DT	ΔP(%)	MICA AS	RESÍDUO (at.sulf.) (JACKSON)	(2/1) VERM. (JACKSON)	TiO ₂ (AS)	MAT. ORG.	GIBBSITA ATG	GIBBSITA AS	TOTAL
AP-1	63,0	70,2	64,4	66,3	62,3	24,6	4,9	1,0	2,8	3,2	1,3	-	-	100,8
AP-2	57,7	63,9	56,4	57,9	56,7	22,8	9,9	4,8	1,7	2,4	0,8	-	-	100,1
AP-3	57,3	70,1	60,8	57,6	55,8	21,6	12,2	5,2	2,0	0,7	1,7	-	-	100,7
AP-4	88,5	90,4	88,3	88,1	ND.	4,6	2,8	2,4	ND.	TR.	-	-	-	98,3
AP-5	89,0	92,6	87,9	89,1	ND.	0,0	6,2	0,7	ND.	TR.	-	-	-	95,9
AP-6	ND.	2,3	2,0	ND.	ND.	3,9	0,3	0,2	ND.	TR.	-	93,0	92,6	99,4

AP-1
AP-2
AP-3

Amostra padrão Latossolos
Lab. Mec. Solos - Coppe/UFRJ

AP-4 China Clay Cornwall

AP-5 Caulinita Georgia. KGa-1, International Standardt

AP-6 Bauxita padrão, Sierra Leone

TABELA 7 - Análises mineralógicas comparativas entre a dissolução alcalina e o ataque sulfúrico

PERFIL Nº	SOLO	HORIZONTE	% CARBONO	KI	P _p (%) OXAL/DIT.	(I/I) Na OH N/2	(I/I) ATAQUE SULF.	DIFERENÇA	MICA ATAQUE SULF.	TOTAL
2	LA Distró. podzó.	A1	0,44	2,06	12	83	83	0	2	97
		B22	0,09	2,05	21	78	79	1	1	100
6	PV To Eutró.	A1	0,99	2,18	19	77	77	0	3	99
		B22t	0,08	1,99	14	80	82	2	2	96
		B3t	0,07	1,98	14	79	80	1	4	97
5	TR Eutró.	A1	1,86	2,18	28	63	66	3	6	97
		B21t	0,25	2,16	28	69	79	10	2	99
		C	0,17	2,12	29	68	74	6	3	100
3	LE Eutró.	A1	1,00	1,98	23	71	77	6	5	99
		B22	0,15	1,99	23	73	75	2	4	100
7	PV Tb Alíco	A1cn	1,22	2,02	22	64	77	13	12	98
		B22tcn	0,19	1,95	18	69	80	11	12	99
1	LA Alíco podzó.	A1	0,53	2,10	10	90	91	1	1	101
		B22	0,12	2,03	8	87	90	3	2	97
		B24	0,05	2,02	23	76	80	4	3	102
9	PV Tb Distró.	A1	0,45	2,16	11					
		B22t	0,17	2,04	7	84	85	1	2	97

(cont.)

PERFIL Nº	SOLO	HORI- ZONTE	% CAR- BONO	KI	P _p (%) OXAL- DIT.	(1/1) No OH N/2	(1/1) ATAQUE SULF.	DIFE- RENÇA	MICA ATAQUE SULF.	TOTAL
4	LV Distró.	A1	0,93	2,10	12	83	85	2	1	96
		B22	0,23	1,99	10	81	85	4	1	92
		B3	0,14	1,97	10	85	89	4	1	96
8	PV Tb Álico plântico	A11	0,32	2,12	8	83	83	0	1	92
		A12	0,24	2,14	10	81	89	8	1	92
		B22†	0,07	2,15	7	84	87	3	2	93
		B32pl	0,05	2,01	7	86	89	3	1	94
9	PV Tb Distró.	A1	1,44	2,16	18	77	80	3	2	97
		B22†	0,22	1,97	12	83	85	2	4	99
10	PV Tb Distró.	A1	1,24	2,16	20	68	72	4	3	91
		B22†	0,30	1,90	18	75	83	8	2	95
		B3†cn	0,30	1,87	19	74	85	11	3	96
		Ccn	0,10	1,96	17	77	85	8	2	96
11	PV Distró. latossó.	A1	0,48	2,19	4	82	86	4	5	91
		B2	0,12	2,10	7	84	88	4	5	96

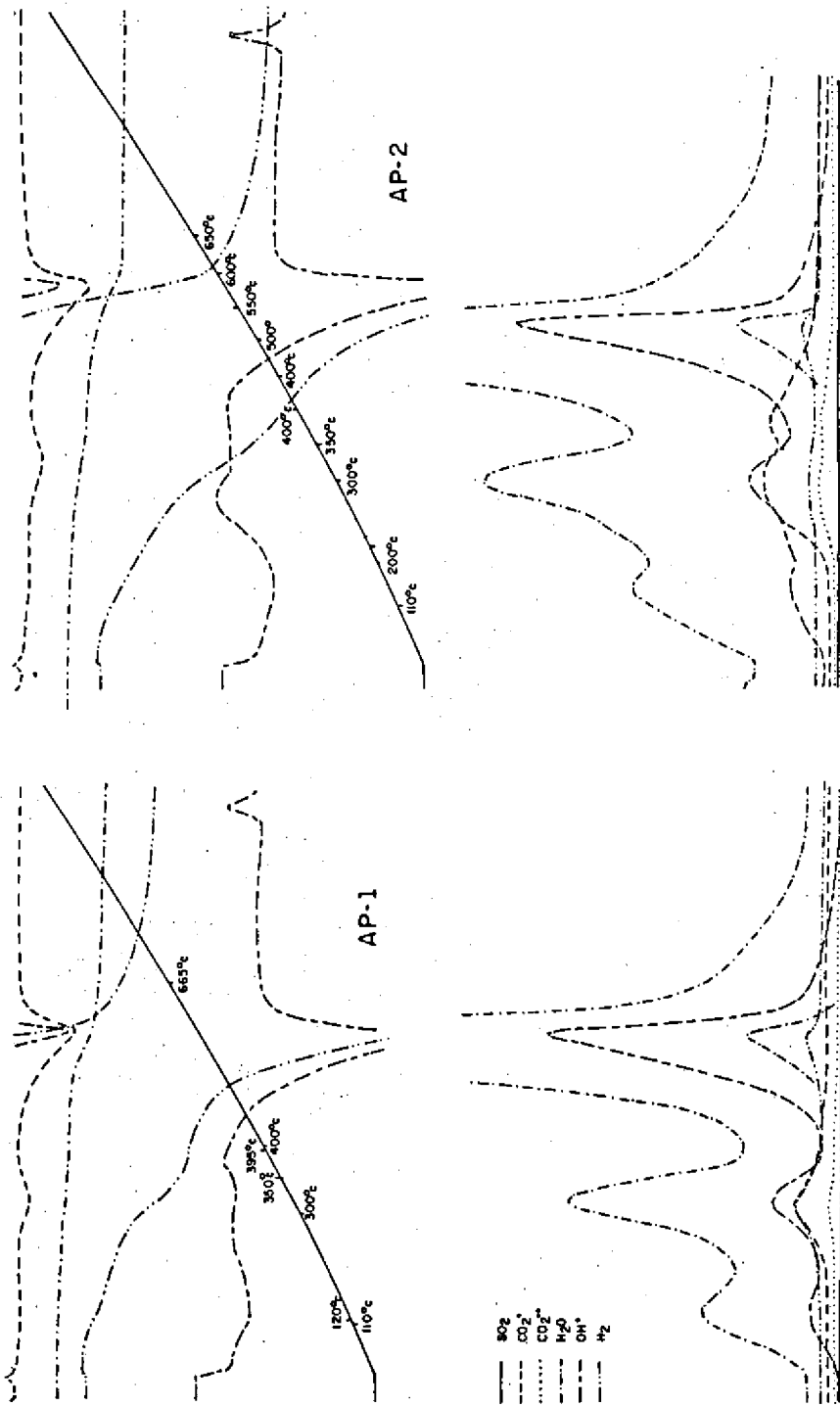


Figura 1 — Análise térmica com espectrometria de massa das amostras padrão 1 e 2.

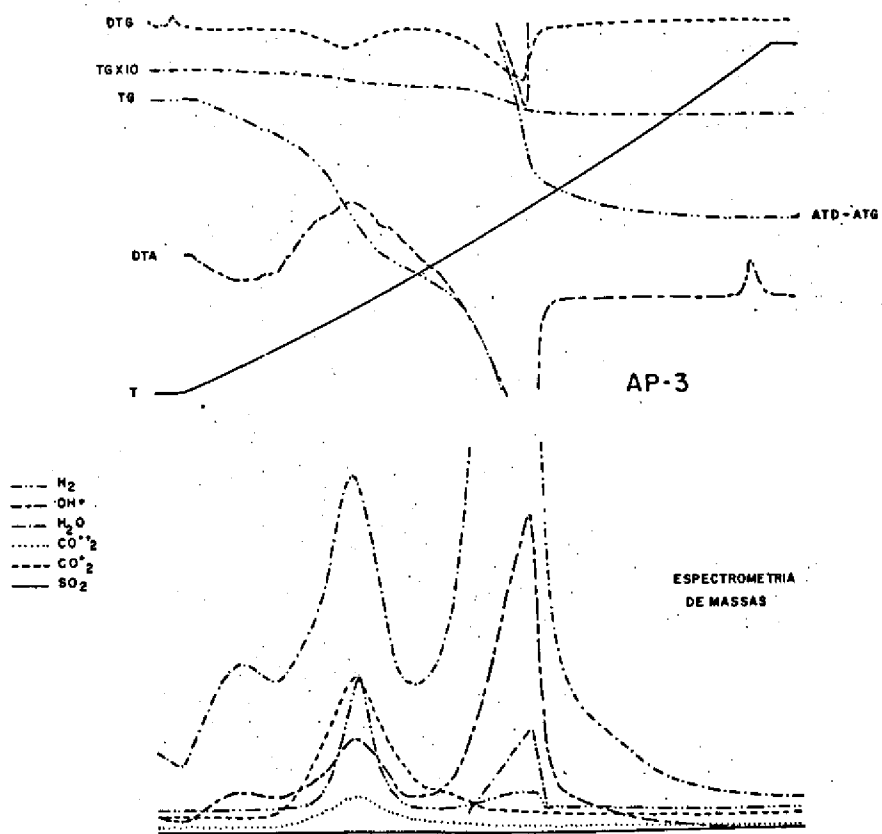


Figura 2 — Análise térmica com espectrometria de massas da amostra padrão 3