
SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA E SUAS CONSEQÜÊNCIAS CRISTALOQUÍMICAS NOS ARGILOMINERAIS

“Sem Substituição Isomórfica e um pouco de matéria orgânica, não existiria o solo.”

Omar Neto Fernandes Barros
Prof. do Depto. de Geociências - UEL

RESUMO: *É apresentada uma breve revisão bibliográfica onde, a partir da especificação da estrutura dos argilominerais e dos fatores envolvidos na substituição isomórfica, são discutidas as principais conseqüências cristaloquímicas para esse grupo de minerais.*

ABSTRACT: *A brief review about clay minerals structure especification and isomorphic substitution factors involved has been showed. Main crystallochemical consequences to this group of minerals are discussed.*

INTRODUÇÃO

Os argilominerais são constituintes secundários formadores, sobretudo, dos solos e formações superficiais, como resultantes de um novo equilíbrio atingido pelos produtos de alteração das rochas da crosta terrestre. Fazem parte do grupo dos filossilicatos; conseqüentemente apresentam estrutura elementar constituída pela superposição de um certo número de folhas de estrutura e espessura determinadas, separada por espaços interfoliares de natureza e constituição variáveis (Figura 1).

Estudar um argilomineral é, portanto, obter as características essenciais das folhas elementares, superposição das folhas e dos espaços interfoliares.

A substituição de um íon por outro em um cristal, mais especificamente, nas folhas de um argilomineral, conservando a mesma estrutura, é o que chamamos de Substituição Isomórfica. Elas são responsáveis por mudanças no aspecto cristaloquímico dos argilominerais, ou seja, no comportamento elétrico. Na substituição isomórfica o critério de dimensão dos íons sobrepõe-se a qualquer outro.

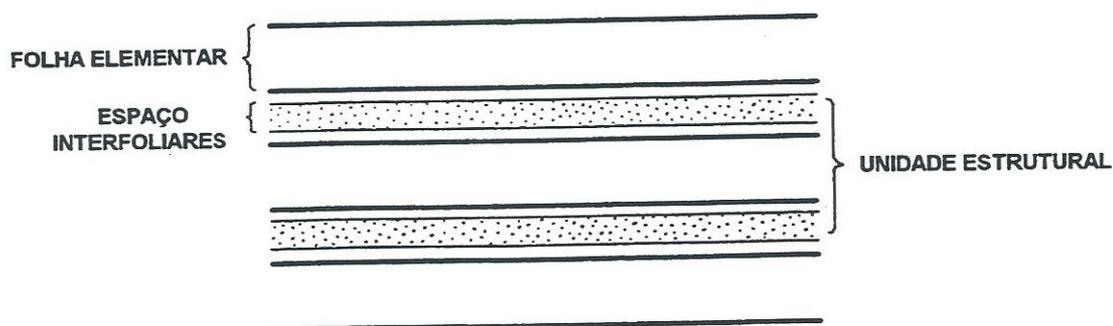


Figura 1: Vista de um corte de um cristalito argiloso
Fonte: PEDRO (1980)

CONSTITUIÇÃO DE BASE DOS CRISTALITOS ARGILOSOS.

As diferentes folhas elementares que caracterizam a estrutura dos filossilicatos e, portanto, dos argilominerais, são constituídas por uma carcaça de ânions tipo O e OH, dispostos em planos paralelos, no interior dos quais são encontrados cátions.

Os três (3) planos aniônicos elementares são denominados modelos X, Y, Z e, apresentam as seguintes características:

- modelo X: formado por íons oxigênio dispostos de tal maneira que formam uma cavidade hexagonal envolta por seis (6) átomos de oxigênio, assim como esferas em contato.

- modelo Y: são planos compactos aniônicos, nos quais um oxigênio em cada três foi substituído pelo íon OH.

- modelo Z: são planos compactos aniônicos, completamente formados por íons OH. Os modelos de planos mencionados acima, quando superpostos, de várias maneiras, serão responsáveis pela formação das folhas elementares.

Uma outra maneira de visualizar-se a estrutura dos argilominerais é através da associação de Poliedros de Ânions. Dois tipos são definidos:

- Tetraedros de Silício (SiO_4)⁴⁻: são constituídos por 4 ânions (O) dispostos nos vértices de um tetraedro regular. Determinam desta forma uma cavidade interna, dita tetraédrica, de pequeno tamanho (0,31Å).

- Octaedro de Magnésio (MgO_6)¹⁰⁻: são constituídos por 6 ânions (O) dispostos nos vértices de um octaedro regular. Determinam dessa forma uma cavidade interna, dita octaédrica, de maior tamanho que a anterior (0,58Å).

A associação dos tetraedros feita por intermédio de três dos seus vértices determina uma camada silicosa cujo conteúdo da malha elementar corresponde a 4 tetraedros: (Si_4O_{10})⁴⁻.

A associação dos octaedros, através de arestas comuns, determina uma camada octaédrica, cujo conteúdo da malha elementar corresponde a 6 octaedros: $\text{Mg}_6(\text{OH})_{12}$, (Mg_6O_{12})¹²⁻; e $\text{Mg}_6\text{O}_{12-x}(\text{OH})_x$.

As folhas elementares são formadas pela superposição e ligações entre os dois (2) tipos de camadas (tetraédricas e octaédricas), por razões geométricas e/ou elétricas e através dos ânions oxigênios formadores de planos comuns.

São definidos, desta forma, três (3) tipos de folhas, cujas características gerais são definidas no Quadro I.

Uma visão estereoscópica dos três tipos de folha é apresentado nas Figuras 2, 3 e 4.

Quadro I - Características dos principais tipos de folhas

TIPO	Nº DE CAMADA	Nº DE PLANOS (0,OH)	ESPESSURA Å	DESIGNAÇÃO	NATUREZA E DISPOSIÇÃO
Caolinita	2	3	7	1/1	Te - OC
Mica	3	4	10	2/1	Te - Oc - Te
Clorita	(3 + 1)	6	14	2/1/1	Te - Oc - Te/Oc

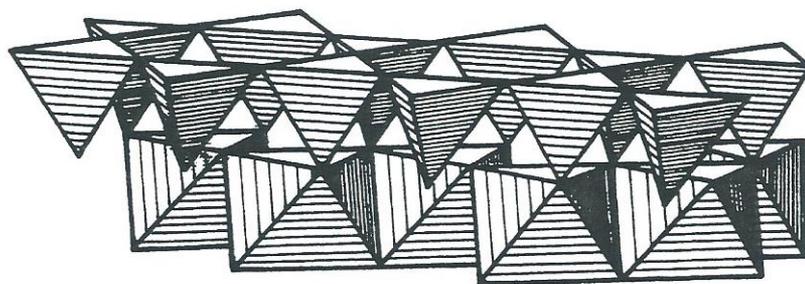


Figura 2: Vista estereoscópica da folha de caolinita
Fonte: PEDRO (1980)

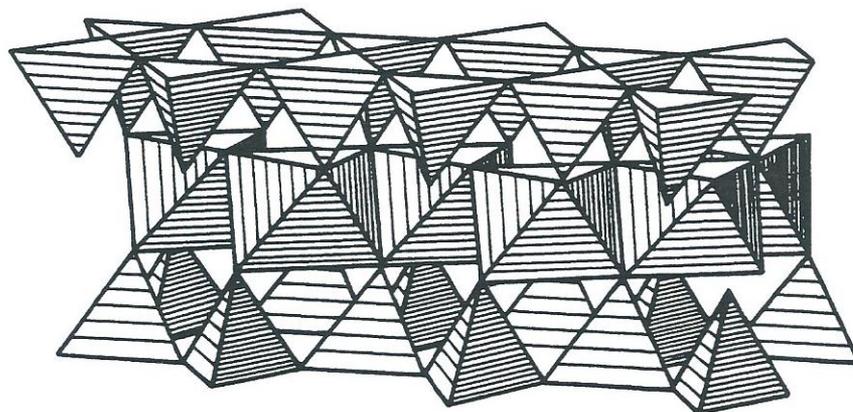
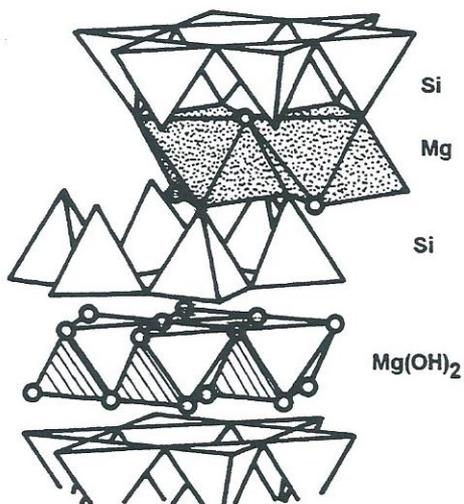


Figura 3: Vista estereoscópica da folha da mica
Fonte: PEDRO (1980)



**Figura 4: Vista estereoscópica da
folha de tipo clorita**

Fonte: PEDRO (1980)

As camadas tetraédricas e octaédricas admitem vários tipos de cátions no preenchimento de suas cavidades e é nesse fato que reside a questão das substituições isomórficas que veremos em detalhe logo adiante.

A associação de várias folhas, ou seja, a superposição das mesmas, leva à formação dos cristais elementares ou cristalitos. Nesse empilhamento subsiste um espaço entre as folhas que recebe a denominação de espaço interfoliar. A natureza desse espaço e seu tipo de ocupação apresentam-se determinados, em grande parte pela existência e intensidade das substituições isomórficas.

CARACTERÍSTICAS DAS SUBSTITUIÇÕES ISOMÓRFICAS E PRINCIPAIS CONSEQÜÊNCIAS

Quando um íon substitui um outro, de dimensões vizinhas na rede cristalina de um mineral, produz-se a substituição isomórfica que poderá conduzir a modificações na eletroneutralidade do edifício dos minerais. A compensação de cargas deverá então realizar-se.

Dois tipos de substituições são possíveis:

1) Substituição Isovalente - Quando os íons têm carga idêntica. São exemplos desse tipo as substituições do $Mg^{2+}(O,66\text{Å})$ pelo $Fe^{2+}(O,75\text{Å})$

ou, $Al^{3+}(O,51\text{Å})$ pelo $Fe^{3+}(O,64\text{Å})$ nas camadas octaédricas. Devido à semelhança de cargas, haverá apenas pequenas modificações do arranjo geométrico na camada onde ocorre a substituição, dadas as diferenças de dimensões entre íons.

2) Substituição Heterovalente - Quando os íons têm cargas diferentes. São exemplos deste tipo, as substituições do $Si^{4+}(O,42\text{Å})$ pelo $Al^{3+}(O,51\text{Å})$ nas camadas tetraédricas ou do $Al^{3+}(O,51\text{Å})$ pelo $Mg^{2+}(O,66\text{Å})$ nas camadas octaédricas. Nesse tipo de substituição produz-se uma modificação elétrica do edifício mineral, levando necessariamente a uma compensação de cargas.

No primeiro caso mencionado a consequência principal é, por exemplo, uma modificação no arranjo dos planos X, Y, Z com os átomos de oxigênio não estando mais em contato, como idealizado no modelo simplificado dos planos. Quando as cavidades octaédricas são completamente preenchidas pelos cátions Mg^{2+} , define-se uma camada denominada trioctaédrica, dado todas as cavidades serem ocupadas. Em contraposição, quando o preenchimento é feito pelos cátions Al^{3+} , apenas duas sobre três das cavidades são ocupadas, e a camada é denominada dioctaédrica. Esses dois casos definem as duas (2) séries cristal químicas de STEVENS. No quadro II são apresentadas as constituições catiônicas das duas séries cristal químicas.

Tipo	Série	Série
F	trioctaédrica (Mg)	dioctaédrica (Al)
1/1	Antigorita $Si_2O_5Mg_3(OH)_4$	Caolinita $Si_2O_5Al_2(OH)_4$
2/1	Talco $Si_4O_{10}Mg_3(OH)_2$	Pirofilita $Si_4O_{10}Al_2(OH)_2$
2/1-1	Clorita s.s. $Si_4O_{10}Mg_6(OH)_8$	Clorita di. (Al) $Si_4O_{10}Al_4(OH)_8$

QUADRO II - Constituição catiônica de 2 grandes séries cristal químicas (caso das folhas neutras)

FONTE: PEDRO (1980)

Quando substituições num tipo de camada são compensadas por substituições inversas na outra camada, a folha permanece neutra, e a compensação é dita integral, ocorrida no seio da folha (intrafoliar). É o caso do mineral serpentina de fórmula $(\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x)\text{O}_5 (\text{Mg}_{3-x}\text{Al}_x)\text{OH}_4$.

Quando as substituições ocorrem num só tipo de camada ou mesmo nas camadas octaédricas e tetraédricas, mas sem compensação de cargas intrafoliares, o folheto deve ser compensado por um preenchimento extrafoliar, isto é, nos espaços interfoliares (compensação no seio do edifício).

No último caso mencionado a compensação das cargas foliares poderá ser feita de quatro maneiras:

1) Quando a carga é elevada e inteira (>1), a compensação é feita por cátions desidratados, ou também denominados secos: $\text{K}^+, \text{Ca}^{+2}$. É o caso das micas e micas duras.

2) Quando a carga é inferior a 1, a compensação é realizada geralmente por cátions hidratados: $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x, \text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_y, \text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_z$. É o caso dos argilominerais 2/1 expansíveis.

A compensação pode ser também efetuada por:

3) Grupos catiônicos polimerizados tais como: $\text{Al}_n(\text{OH})_m^{3(n-m)+}$. É o caso dos edifícios intergrades ou, pseudocloristas.

4) Compensação por uma camada de hidróxidos mistos tais como: $(\text{Mg}_{3-x}\text{Al}_x (\text{OH})_2)^{x+}$. É o caso das cloritas.

No caso das folhas neutras, o espaço interfoliar permanece vazio, e a ligação entre folhetos é feita através de ligações de H nas espécies 1/1 e, por força de Van Der Waals, nas 2/1. Nas folhas carregadas a unidade do edifício é conseguida pelo preenchimento dos espaços interfoliares, como visto acima. Nos quadros III e IV são apresentadas as características principais dos argilominerais 2/1, sobretudo quanto aos aspectos: substituições isomórficas, folhas e modos de compensação.

Em decorrência do tipo de compensação dos espaços interfoliares, as espécies de

argilominerais apresentam comportamento diferenciado. Assim, por exemplo, quando a compensação é feita por cátions secos, o grau de fixação dos folhetos é elevado, e a distância entre as unidades estruturais (folha e espaço interfoliar) é constante. O Quadro V apresenta um resumo da caracterização interfoliar para o caso das espécies denominadas clássicas.

As substituições isomórficas são responsáveis, não apenas por modificações cristal químicas, como as indicadas acima, mas também por modificações cristalográficas tais como: modo de empilhamento das folhas, espessura dos cristalitos. Esses aspectos não serão vistos nesse texto, podendo entretanto ser apreciados nos trabalhos de Pedro (1979) e Pedro (1980).

Assinalamos, para finalizar, a relação existente entre a constituição da camada interfoliar e a CTC - Capacidade de Troca de Cátions. No caso do grupo das ilitas e argilas micáceas, os cátions interfoliares não são trocáveis, e a CTC é da ordem de 30 a 40 meq./100g. Nas vermiculitas, os cátions interfoliares são hidratados e facilmente trocáveis, e a CTC é da ordem de 100 a 150 meq./100g. Nas esmectitas os cátions interfoliares são também facilmente trocáveis, e a CTC é da ordem de 80 a 120 meq./100 g.

No quadro VI pode-se apreciar a faixa usual de valores da CTC de alguns argilominerais.

A CTC da caolinita, por exemplo, devido à substituição isomórfica, é desprezível. A maior fonte de cargas elétricas existentes é devida à quebra das arestas dos cristalitos desse mineral. Por outro lado, no caso da montmorilonita e vermiculita, a substituição isomórfica é responsável por aproximadamente 80% do total da Capacidade de Troca de Cátions. Tais fatos revelam que não só a Substituição Isomórfica é responsável pela CTC dos argilominerais ou, ainda, dos solos.

QUADRO III - ESPÉCIES 2/1 DIOCTAÉDRICAS (ALUMINOFERRÍFERAS)

Famílias	Presença ou Ausência de Substituições	Valor da Carga da Folha (z)	Valor Substituição Tetraédrica (x)	Espécies	Constituição Cristaloquímica	
					Folhas	Espaço Interfoliar
Micas Duras	Substituição Si - Al (tetraédrica e/ou octaédricas)	2	2	Margarita	(Si ₂ Al ₂) O ₁₀ Al ₂ (OH) ₂	Ca
Micas		1	1	Muscovita	(Si ₃ Al) O ₁₀ Al ₂ (OH) ₂	K
Illitas		0,6 < x < 1	0,6 < x < 1	Illitas	(Si _{4-x} Al _x) O ₁₀ (Al _{2-y} Mg _y) (OH) ₂	K _{x+y}
Esmectitas	Substituição Octaédrica	z < 0,6	x = 0,6	Beidellitas	(Si _{4-x} Al _x) O ₁₀ Al ₂ ou (OH) ₂ Al _{2-y} Mg _y	Na _{x+y} (H ₂ O) _n Ca _{x+y} / 2 (H ₂ O) _n
					x = 0	Montmorillonita
-	Sem Substituição	z = 0	x = 0	Pirofillita	Si ₄ O ₁₀ Al ₂ (OH) ₂	-

FONTE: Pedro (1980)

QUADRO IV - ESPÉCIES 2/1 TRIOCTAÉDRICAS (FERROMAGNESIANAS)

Famílias	Presença ou Ausência de Substituições	Valor da Carga da Folha (z)	Valor Substituição Tetraédrica (x)	Espécies	Constituição Cristaloquímica	
					Folhas	Espaço Interfoliar
Micas duras		2	2	Clintonita	$(Si_2Al_2) O_{10} Mg_3 (OH)_2$	Ca
Micas		1	1	Flogopita Biotitas	$(Si_3Al) O_{10} Mg_3 (OH)_2$ Fe II	K
Illitas	Substituição Si - Al (tetraédricas e/ou octaédricas)	0,6	z 1	Vermiculitas	$(Si_{4-x}Al_x) O_{10} (Mg_{3-y}Al_y) OH_2$ Fe II Fe III	$Mg_{x-y} (H_2O)_n$ 2
				Saprolitas	$(Si_{4-x}Al_2) O_{10} Mg_3 (OH)_2$ (Mg _{3-y} Al _y)	$Na_{x-y} (H_2O)_n$ $Ca_{x-y} (H_2O)_n$ 2
Esmectitas	Substituição Octaédrica	z 0,6	x 0,6	Hectorita	$Si_4O_{10} (Mg_{3-y}Li_y) (OH)_2$	$Na_y (H_2O)_n$ $Ca_y (H_2O)_n$ 2
				Talco	$Si_4O_{10} Mg_3 (OH)_2$	

FONTE: Pedro (1980)

NATUREZA	GRAU DE FIXAÇÃO	GRUPO	EQUIDIS- TÂNCIA (Å)	ESTABILIDADE DO ESPAÇO IN- TERFOLIAR	VARIABILIDADE DA EQUIDISTÂ- NCIA
Cátions secos	Fixos	Micas e Argilas	10	Estável	Constante
Cátions Hidratados	Trocável	Vermiculita Esmectitas	15	Instável	Variável
Hidróxidos Mistos	Fixos	Cloritas	14	Estável	Constante

FONTE: PEDRO (1979)

Compensação das folhas 2/1

QUADRO V - Caracterização Interfoliar

MINERAL	CTC
Caolinitia	3-15
Haloista - 2H ₂ O	5-10
Haloista - 4H ₂ O	10-40
Montmorilonita	80-150
Ilita	10-40
Vermiculita	100-150
Clorita	10-40
Paligorsquita	20-30

QUADRO VI - Principais Argilominerais e respectivas
CTC (meq./100 g.)

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

BESOAIN, E. Minerologia de arcilhas de suelos. San José, Costa Rica: Instituto Interamericano de Cooperacion Para la Agricultura, 1985, 1205 p.

PEDRO, G. Les Minéraux Argileux. In: Pédologie - 2 Constituants et propriétés du sol. Masson, Paris, 1979. 459 p.

PEDRO, G. Papel & Influência das Características Mineralógicas sobre as Modalidades de Organização dos Materiais Argilosos nas Condições de Meio Superficial. In: Reunião aberta da Industria da Cal, 5. Boletim n.12 da... 1980, p. 14-59.

SANTOS, P. de S. . Fundamentos. In: Tecnologia de Argilas. São Paulo: Edgard Biucher: Edusp, v. 1, 1975, 340 p.