

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

Juliana Lorensi

**MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA DE UM ARGISSOLO
SUBMETIDO AO SISTEMA DE PLANTIO DIRETO
POR VINTE E QUATRO ANOS**

PPGCS/UFSM, RS

LORENSI, Juliana

Doutora

2018

Santa Maria, RS
2018

Juliana Lorensi

**MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA DE UM ARGISSOLO SUBMETIDO AO
SISTEMA DE PLANTIO DIRETO POR VINTE E QUATRO ANOS**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutora em Ciência do Solo**

Orientador: Prof. Dr. Fabrício de Araújo Pedron

Santa Maria, RS
2018

Lorensi, Juliana
MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA DE UM ARGISSOLO
SUBMETIDO AO SISTEMA DE PLANTIO DIRETO POR VINTE E
QUATRO ANOS / Juliana Lorensi.- 2018.
128 p.; 30 cm

Orientador: Fabrício de Araújo Pedron
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós
Graduação em Ciência do Solo, RS, 2018

1. Sistema de plantio direto na palha 2. Ausência de
cultivo 3. Campo nativo 4. Mineralogia do solo I. de
Araújo Pedron, Fabrício II. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

© 2018

Todos os direitos autorais reservados a Juliana Lorensi. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

E-mail: julianalorensisolos@gmail.com

Juliana Lorenzi

MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA DE UM ARGISSOLO SUBMETIDO AO SISTEMA DE PLANTIO DIRETO POR VINTE E QUATRO ANOS

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Ciência do Solo**

Aprovado em 27 de março de 2018:

Fabício de Araújo Pedron, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Ricardo Bergamo Schenato, Dr. (UFSM)

Ricardo Simão Diniz Dalmolin, Dr. (UFSM)

Elisandra Pocojeski, Dra. (UTFPR)

Pablo Miguel, Dr. (UFPel)

Santa Maria, RS
2018

Dedico este trabalho aos meus filhos Giulia e Javier Luiz.

*Graças à sua existência, meu maior projeto de vida têm sido tornar-me
uma pessoa melhor.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por zelar de forma tão presente por todos os meus dias e pelos dias das pessoas que me são caras.

Universidade Federal de Santa Maria, pela formação acadêmica oportunizada desde a Graduação em Agronomia. De forma especial, agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela possibilidade de realização do Mestrado e Doutorado. A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), pela concessão de bolsa de estudos.

A minha filha Giulia Lorensi Gonçalves, meu alicerce, minha joia mais preciosa e verdadeira luz... Nada do que eu possa dizer expressaria o quanto teu apoio foi fundamental para conseguir ultrapassar todas as dificuldades enfrentadas. Obrigada por existir em minha vida, e por ser a minha grande companheira de todas as horas. Você é um ser humano incrível, tenho muito orgulho de fazer parte do que és!

Ao meu filho Javier Luiz Lorensi Diaz de Carvalho, a quem gastei durante o desenvolvimento deste trabalho, como uma verdadeira bênção, trouxestes contigo todo o amor, a paz e o bem que ainda faltavam em minha vida... Teu sorriso me encanta, e foi meu grande alento durante os últimos tempos.

Ao meu companheiro, amigo, colega de profissão Luiz Felipe Diaz de Carvalho, minha gratidão imensa por teres se transformado em muito mais do que um colega de doutorado... Obrigada por preencher minha vida com alegrias, novos e velhos projetos, sonhos, confiança, apoio, companheirismo, paz e amor! Desde que você chegou, todos os novos dias são imensamente melhores do que ontem.

Aos meus pais Celito Lorensi e Maria Toniolo Lorensi... Agradeço pela vida, educação, princípios, valores e amor recebidos nessa jornada terrena.

Aos meus sogros Oscar Luiz Moreira de Carvalho e Lígia Diaz de Carvalho, pela torcida e apoio emocional, e principalmente, a preciosa ajuda nos cuidados com o pequeno Javier, possibilitando a finalização da última etapa da escrita e correções.

Ao meu orientador Fabrício de Araújo Pedron, pela oportunidade de ser a tua primeira orientada de doutorado, de trabalhar contigo nesta etapa da minha formação profissional, pelo teu conhecimento compartilhado, e sobretudo, pela convivência maravilhosa... Posso dizer com segurança que o meu orientador é um ser humano ímpar, sem dúvidas, uma das pessoas de melhor coração que já tive a oportunidade de conhecer.

Aos demais mestres do PPGCS, principalmente aos que colaboraram em diversos sentidos para a conclusão deste percurso, com conselhos, ensinamentos e oportunidades.

Aos Professores Ricardo Simão Diniz Dalmolin e Ricardo Bergamo Schenato, pela excelente convivência no grupo de pesquisa, contribuições e avaliação deste trabalho. A professora Elisandra Pocojeski e ao Professor Pablo Miguel, pela disponibilidade em contribuir na avaliação dos resultados expostos, bem como, pelo convívio aprazível nos anos anteriores, como colegas de curso e de departamento.

Ao funcionário Heverton Heinz, secretário do PPGCS, por toda sua presteza e dedicação, sempre imediatas, e também pela amizade que construímos ao longo desses anos. Da mesma forma, sou grata a laboratorista Elci Gubiani, pelo auxílio indispensável na realização de importantes análises.

Ao inesquecível sr. Luiz Francisco Alves Finamor (in memoriam), o lendário “Fina”!... Querido amigo, não por acaso aniversariávamos no mesmo dia. Embora partistes um pouco antes do combinado, estivestes presente em todas as etapas desta jornada. Antes, no estreito e animado convívio diário, nas pausas para os cafezinhos e almoços... Momentos felizes, sempre repletos de muitos conselhos e anedotas. Agora, segues eternizado nas minhas preces e em meu coração. Obrigada pelo teu carinho paternal.

Aos bolsistas mais incríveis que já passaram pela Pedologia da UFSM: Marina, Amanda, Rafael, Pedro, Débora, Flávia, Ana, Vinícius, Nicolas, João Pedro, Ismael. Obrigada pelo convívio, vocês tornaram o doutorado muito mais feliz.

Aos colegas de Pós-Graduação e de setor, pela troca de experiências e conhecimentos, convívio agradável e amizades construídas, especialmente aos queridos Gabriel, Luiz Antônio, Jéssica, Ândrea, Taciara, Luciano, Daniela, Fabiane, Alessandra, Raquel, Mayara, Mariana e Maísa.

Aos amigos queridos Aline Paim Ferreira, Raquel Silveira Coden, Adilson Bitencourt e Luciane Fritzen, de maneira especial à Nathália Riveros Ciâncio e Fábio Pacheco Menezes... Vocês são pessoas singulares, e foram absolutamente incríveis nos momentos em que a vida se mostrou inoportunamente equivocada.

Finalmente, à minha querida colega Angélica Silveira Bonumá, ser um humano iluminado e angelical até no nome. A minha vida durante o doutorado pode não ter ocorrido como havia idolatrado, mas sem dúvidas, a oportunidade de te conhecer, conviver, e compartilhar experiências contigo, tornou as frustrações de toda a natureza pequenas. Sou grata pelo magnífico legado que esses anos proporcionaram, a tua amizade!

“Quando somos bons para os outros, somos melhores ainda para nós”.

Benjamin Franklin.

"Os rios não bebem sua própria água; as árvores não comem seus próprios frutos. O sol não brilha para si mesmo; e as flores não espalham sua fragrância para si. Viver para os outros é uma regra da natureza. A vida é boa quando você está feliz, mas a vida é muito melhor quando os outros estão felizes por sua causa".

Papa Francisco.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Representação esquemática da formação de quelatos, onde M é um cátion metálico.....39
- Figura 2 - Representação esquemática das reações químicas envolvidas na formação e transformação dos óxidos de Fe segundo algumas variáveis ambientais. MO – Matéria Orgânica.....50
- Figura 3 - Esquema apresentando a difratometria de raios-X59
- Figura 4 - (a) Pico de uma partícula grande e bem cristalinizada com largura do pico à meia altura = b; (b) pico de outra partícula menor ou pior cristalinizada, com largura de pico à meia altura = B61
- Figura 5 - a) Curva termogravimétrica diferencial típicas com a identificação de três eventos térmicos de perda de massa, anotado com números; e b) Curvas TG de montmorillonita cálcica64
- Figura 6 - Localização da área de coleta73
- Figura 7 - Localização dos tratamentos sobre foto aérea em experimento de longa duração na área experimental do Departamento de Solos da Universidade Federal de Santa Maria. SPD1= sistema de plantio direto 1 (sem pastejo); SPD2= Sistema de Plantio Direto 2 (com simulação de pastejo livre no inverno); CN= Campo Nativo e SC= sem cultivo (solo desnudo)75
- Figura 8 - Método para determinação de índices de cristalinidade da caulinita por DRX (radiação $\text{CuK}\alpha$): Método de Hughes e Brown (1979) – ICHB80
- Figura 9 - Difratogramas de raios-x de amostras da fração argila tratadas com NaOH, na camada de 0-5 cm, em Argissolo, após 24 anos de implantação de cultivos sob plantio direto sem simulação de pastejo (SPD1), plantio direto com simulação de pastejo (SPD2), sem cultivo (SC) e testemunha campo nativo (CN). Espaçamento d em nm.88
- Figura 10 - Difratogramas de raios-x de amostras da fração argila tratadas com NaOH, na camada de 5-10 cm, em Argissolo, após 24 anos de implantação de cultivos sob plantio direto sem simulação de pastejo (SPD1), plantio direto com simulação de pastejo (SPD2), sem cultivo (SC) e testemunha campo nativo (CN). Espaçamento d em nm.....89
- Figura 11 - Difratogramas de raios-x de amostras da fração argila tratadas com DCB, na camada de 0-5 cm, em Argissolo, após 24 anos de implantação de cultivos sob plantio direto sem simulação de pastejo (SPD1), plantio direto com simulação de pastejo (SPD2), sem cultivo (SC) e testemunha campo nativo (CN). Espaçamento d em nm.90
- Figura 12 - Difratogramas de raios-x de amostras da fração argila tratadas com DCB, na camada de 5-10 cm, em Argissolo, após 24 anos de implantação de cultivos sob plantio direto sem simulação de pastejo (SPD1), plantio direto com simulação de pastejo (SPD2), sem cultivo (SC) e testemunha campo nativo (CN). Espaçamento d em nm.91

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1- Propriedades químicas e físicas da terra fina seca ao ar de um Argissolo, nas camadas 0-5 cm e 5-10 cm, para testemunha campo nativo (CN) e tratamentos sem cultivo (SC), plantio direto sem simulação de pastejo (SPD1), plantio direto com simulação de pastejo (SPD2), após 24 anos de implantação..... 83
- Tabela 2 - Teores de Fe e Al, extraídos pelo DCB (Fe_d e Al_d) e oxalato ácido de amônio (Fe_o e Al_o), na fração argila das camadas 0-5 cm e 5-10 cm de um Argissolo, após 24 anos de implantação de cultivos sob plantio direto sem simulação de pastejo (SPD1), plantio direto com simulação de pastejo (SPD2), sem cultivo (SC) e testemunha campo nativo (CN)..... 92
- Tabela 3 - Dados cristalográficos dos óxidos de ferro na fração argila das camadas 0-5 cm e 5-10 cm de um Argissolo, após 24 anos de implantação de cultivos sob plantio direto sem simulação de pastejo (SPD1), plantio direto com simulação de pastejo (SPD2), sem cultivo (SC) e testemunha campo nativo (CN)..... 95
- Tabela 4 - Valores de correlação de Pearson entre as variáveis da cristalografia dos óxidos de Fe da fração argila e MO, nas camadas 0-5 cm e 5-10 cm de um Argissolo, após 24 anos de implantação de cultivos sob plantio direto sem simulação de pastejo (SPD1), plantio direto com simulação de pastejo (SPD2), sem cultivo (SC) e testemunha campo nativo (CN)..... 98
- Tabela 5 - Dados cristalográficos da caulinita e teor de minerais 2:1, na fração argila das camadas 0-5 cm e 5-10 cm de um Argissolo, após 24 anos de implantação de cultivos sob plantio direto sem simulação de pastejo (SPD1), plantio direto com simulação de pastejo (SPD2), sem cultivo (SC) e testemunha campo nativo (CN)..... 102
- Tabela 6 - Valores de correlação de Pearson entre as variáveis cristalográficas da Caulinita da fração argila e MO, nas camadas 0-5 cm e 5-10 cm, em Argissolo, após 24 anos de implantação de cultivos sob plantio direto sem simulação de pastejo (SPD1), plantio direto com simulação de pastejo (SPD2), sem cultivo (SC) e testemunha campo nativo (CN)..... 103

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	23
2	REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1.	FUNÇÕES AMBIENTAIS E INTEMPERISMO DOS SOLOS.....	17
2.2.	IMPLICAÇÕES DA UTILIZAÇÃO AGRÍCOLA DOS SOLOS.....	26
2.3.	TÉCNICAS DE CULTIVO DOS SOLOS UTILIZADAS NO BRASIL: ASPECTOS HISTÓRICOS, CARACTERIZAÇÃO E PRINCIPAIS DECORRÊNCIAS	28
2.4.	RELAÇÕES DAS TÉCNICAS DE CULTIVO COM A MATÉRIA ORGÂNICA DOS SOLOS	32
2.4.1	Alterações mineralógicas e do ambiente edáfico promovidas pelo sistema de plantio direto	35
2.5.1	Óxidos de ferro pedogênicos	44
2.5.2	Caulinita	53
2.6	TÉCNICAS COMUMENTE UTILIZADAS PARA AVALIAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO E CAULINITAS	57
2.6.1	Dissolução química seletiva	57
2.6.2	Difratometria de raios-X	58
2.6.3	Termogravimetria e Análise térmica diferencial	63
2.7	JUSTIFICATIVAS PARA A REALIZAÇÃO DESTA PESQUISA	65
3	HIPÓTESES	69
4	OBJETIVOS	71
4.4	OBJETIVO GERAL	71
4.5	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	71
5	MATERIAL E MÉTODOS	73
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DE COLETA E AMOSTRAGEM	73
5.2	PREPARO DAS AMOSTRAS, CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E OBTENÇÃO DA ARGILA	76
5.3	ANÁLISES MINERALÓGICAS NA FRAÇÃO ARGILA	77
5.3.1	Difração de raios-x	77
5.3.2	Extração seletiva dos óxidos de Fe de baixa cristalinidade	77
5.3.3	Extração seletiva de óxidos de Fe pedogenéticos	77
5.3.4	Concentração, quantificação e identificação dos óxidos de Fe pedogenéticos	78
5.3.5	Avaliação da caulinita via DRX	79
5.4	ANÁLISE TÉRMICA.....	81
5.5	ANÁLISES ESTATÍSTICAS	81
5.6	CARACTERIZAÇÃO DOS ATRIBUTOS FÍSICOS E QUÍMICOS DO SOLO	82
5.7	MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA	86
5.8	ABUNDÂNCIA DOS ÓXIDOS DE FE.....	91
5.9	CARACTERÍSTICAS CRYSTALOGRAFICAS DOS ÓXIDOS DE FERRO.....	94
5.10	CRISTALINIDADE DA CAULINITA E TEORES DOS MINERAIS 2:1	101
6	CONCLUSÕES	107

7	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	109
8	REFERÊNCIAS.....	111
	ANEXOS.....	123
	ANEXO A - HISTÓRICO DOS SISTEMAS DE CULTURAS UTILIZADOS NAS PARCELAS DO EXPERIMENTO DE LONGA DURAÇÃO, IMPLANTADO NUM ARGISSOLO VERMELHO EM SANTA MARIA - RS, NO PERÍODO DE 1991 ATÉ 2008.....	124
	APÊNDICE A - DESCRIÇÃO GERAL DO PERFIL DE SOLO REPRESENTATIVO DAS PARCELAS QUE COMPÕEM O EXPERIMENTO.	126
	APÊNDICE B - FOTO DEMONSTRATIVA DA COLETA DO SOLO NAS PROFUNDIDADES 0 – 5 CM E 5 – 10 CM, COMPONDO AS DUAS SEÇÕES DE SOLO AMOSTRADAS NAS PARCELAS QUE COMPÕEM OS TRATAMENTOS.....	127
	APÊNDICE C– MÉDIAS DAS REPETIÇÕES PARA OS PRINCIPAIS PARÂMETROS DE CRISTALINIDADE DA CAULINITA.	128

RESUMO

MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA DE UM ARGISSOLO SUBMETIDO AO SISTEMA DE PLANTIO DIRETO POR VINTE E QUATRO ANOS

AUTORA: Juliana Lorensi

ORIENTADOR: Fabrício de Araújo Pedron

Nas últimas décadas, cada vez mais têm-se intensificado o desenvolvimento e aprimoramento de técnicas que vislumbrem proporcionar a sustentabilidade dos sistemas agrícolas produtivos, ao mesmo tempo que incrementem seus rendimentos. Nesse cenário, inclui-se o sistema de plantio direto na palha (SPD), onde seu uso contínuo, observando-se as práticas preconizadas pelo sistema de manejo, além da preservação do solo, têm oportunizado efeitos notórios quanto a melhoria dos seus atributos físicos, químicos, biológicos e possivelmente dos mineralógicos. Este trabalho teve como objetivo verificar qualitativamente, por meio da avaliação dos atributos químicos, da utilização de técnicas de difração de raios-X e análise térmica, os efeitos do sistema de semeadura direta sobre a mineralogia, principalmente dos óxidos de Fe e da caulinita (Kt), resultantes da utilização dos seguintes manejos: i) ausência de cultivo agrícola, ii) SPD sem pastejo, iii) SPD com simulação de pastejo e iv) testemunha campo nativo, nas camadas 0-5 cm e 5-10 cm do solo, pelo período de 24 anos, em um Argissolo Vermelho da Depressão Central do Rio Grande do Sul. Apesar de ocorrerem alterações em alguns atributos físicos e químicos, através das técnicas utilizadas, não foi possível evidenciar os efeitos dos tratamentos na alteração na mineralogia dos óxidos de Fe, da Kt e quantidades de 2:1 após 24 anos de implantação no Argissolo. A abundância dos óxidos de Fe indicou a predominância das formas cristalinas sobre as de baixa cristalinidade em todos os tratamentos e na testemunha, que não se diferenciaram entre si nas duas camadas. As substituições isomórficas de Fe por Al foram mais expressivas nos óxidos menos cristalinos. A cristalografia dos óxidos de Fe remeteu à maior ocorrência de goethita (Gt) em comparação à hematita (Hm), corroborando os resultados identificados nos reflexos dos difratogramas de Raios-X. A substituição isomórfica (SI) foi mais expressiva na Gt, e a predominância das larguras à meia altura (LMA) maiores nesses óxidos, indicaram seu menor grau de cristalinidade em comparação às Hm. Os diâmetros médios dos cristais (DMC) indicaram ocorrência de cristais maiores na Hm, porém com menor abundância em comparação à Gt. Os valores mais elevados da Relação Gt/Gt+Hm na porção mais superficial indicam favorecimento da formação da Gt nesta profundidade. Verificou-se a expressividade da Kt desordenada em relação às formas mais cristalinas. Nas duas camadas não houveram distinções entre tratamentos com relação ao desenvolvimento dos cristais de Kt. O tratamento SC expressou efeito das perdas de solo na expressividade da Kt, no IC da Kt e na presença dos minerais 2:1.

Palavras-chave: Sistema de plantio direto na palha. Ausência de cultivo. Campo nativo. Mineralogia do solo.

ABSTRACT

CLAY FRACTION MINERALOGY OF A PALEUDALF AFTER SUBMITTED TO TWENTY-FOUR YEARS OF NO-TILLAGE SYSTEM

AUTHOR: Juliana Lorensi

ADVISOR: Fabrício de Araújo Pedron

In the last decades, it has been more intensive the development and improvement of techniques which aim to provide the sustainability of productive farming systems, while increasing their yields. In this scenario, is included the no-tillage system (SPD), which continuous use, observing the practices recommended by the management system besides the soil preservation practices, has been showed noticeable effects on the improvement of soil physical, biological and, possibly, mineralogical attributes. The main goal of this work was to evaluate the no-tillage system effects on the soil Fe oxides and kaolinite (Kt), resulted from 24 years using the following management systems: i) absence of agricultural cultivation, ii) SPD without grazing, iii) SPD with grazing simulation and iv) native pasture – control. The effects evaluation was made through a chemical attributes analysis, use of x-ray diffraction and thermal analysis techniques, applied on soil layers of 0-5cm and 5-10cm in a Typic Paleudalf of the Central Depression region of Rio Grande do Sul. Although some physical and chemical attributes were altered, through the techniques used it was not possible to show treatments effects on Fe oxides, Kt and 2: 1 amounts mineralogy changes after 24 years of implantation on the Paleudalf. The Fe oxides abundance indicated the predominance of crystalline forms over the low crystallinity ones in all treatments and in the control, which did not have differences between the two layers. The isomorphous substitutions of Fe for were more significant in the less crystalline oxides. The Fe oxides crystallography referred to the greater occurrence of goethite (Gt) in comparison to the hematite (Hm), corroborating the results identified in the reflexes of the x-ray diffractograms. The isomorphous substitution (SI) was more expressive in Gt, and the predominance of widths at higher half (LMA) in these oxides indicated their lower degree of crystallinity compared to Hm. The average crystal diameters (DMC) indicated higher crystal occurrence in Hm, but with lower abundance compared to Gt. The higher values of the $Gt / Gt + Hm$ ratio in the more superficial portion indicate there is a Gt formation promotion at this depth. It was verified a disordered Kt expressiveness in relation to more crystalline forms. In the two layers there were no distinctions between treatments with respect to the development of Kt crystals. The SC treatment showed the soil losses effect on Kt expressiveness, Kt IC and 2: 1 minerals.

Key words: No-tillage system on straw. Lack of cultivation. Native pasture. Soil mineralogy.

1 INTRODUÇÃO GERAL

A mineralogia do solo pode apresentar analogamente as impressões digitais da história deste recurso natural, além de sugerir a expressão de características físicas, químicas e biológicas distintas a cada solo, influenciando a forma como a maioria dos processos ocorrem nos ambientes em que esses se inserem. Existe o entendimento de que a composição mineralógica do ambiente edáfico, também possa refletir em suas características, alguns efeitos da ação antrópica, de acordo com a finalidade do uso a que o solo estiver submetido (agrícola, industrial, manutenção da cobertura natural, floresta, etc.), além de, outras particularidades, como tempo e intensidade com que essas utilizações ocorrem, etc.

Dos muitos papéis que se atribuem aos solos, sem dúvida o uso agrícola é um dos mais expressivos e intensos. A exemplo do que acontece no restante do mundo e no Brasil, as atividades agrícolas do Rio Grande do Sul (RS) têm assumido, nas últimas décadas, cada vez mais, características de uso intensivo das terras, o que sugere redução da qualidade dos atributos químicos, físicos e biológicos dos solos. Concernente a essas mudanças, Karathanasis e Wells (1989) estimam que ao longo do tempo, inevitavelmente também ocorram modificações na mineralogia desse recurso natural.

Os solos desempenham função fundamental na compensação das emissões de dióxido de carbono (CO₂) e outros gases de efeito estufa. Ao atuarem na mitigação, torna-se relevante que seu uso seja apropriado, não apenas considerando melhorias da sua qualidade em termos físicos e químicos, mas também, como nos aspectos ligados à redução do aumento de CO₂ atmosférico. Neste sentido, desde os meados do século passado, têm-se desenvolvido e aprimorado a utilização da técnica de plantio iniciada nos Estados Unidos da América e Inglaterra, que não utiliza o revolvimento do solo (“zero tillage”), conhecido no Brasil como Sistema de Plantio Direto na Palha (SPD).

Muitos trabalhos já evidenciaram melhorias nos aspectos físicos, químicos e biológicos dos solos após utilização por vários anos consecutivos do SPD em relação ao Plantio Convencional (PC) (LAL, 1976), desde que respeitadas as suas premissas básicas. O incremento dos teores de matéria orgânica do solo (MO) é um dos efeitos decorrentes de um SPD bem conduzido. Através dos seus compostos, a MO adicionada e estabilizada pode influenciar diferentes características, tais como intervir no intemperismo de minerais, acelerando ou retardando a neoformação de minerais secundários, diminuir o grau de

cristalinidade de alguns óxidos de Fe, alterar relações hematita/goethita (Hm/Gt) e mesmo imprimir efeitos sobre os processos pedogenéticos (KÄMPF et al., 2009).

Apesar disso, pouco já foi explorado com relação aos efeitos do emprego continuado deste sistema sobre a assembleia mineralógica do solo, ainda que esses se relacionem diretamente com os demais atributos já pesquisados. A informação sobre o alcance e dinâmica destas alterações em pedoambientes pode contribuir para o desenvolvimento, consolidação ou aprimoramento das práticas agrícolas que vislumbrem a produção ambientalmente sustentável, e que colaborem para o aumento da produtividade dos solos.

Neste cenário, este trabalho pretendeu contribuir para a investigação das possíveis alterações qualitativas e quantitativas de alguns dos principais componentes da mineralogia (Óxidos de Fe e Kt), de um Argissolo (dada a sua expressividade nos solos agrícolas do sul do RS), em que se tinha aplicada a condução controlada experimentalmente do SPD. Nele são apresentadas inicialmente uma revisão bibliográfica geral, que discorre, principalmente, sobre a formação, importância e funções ambientais desempenhados pelos solos; implicações da utilização agrícola dos solos; técnicas de cultivo dos solos utilizadas no Brasil: caracterização, aspectos históricos e principais decorrências; mineralogia dos óxidos de Fe e Kt; alterações mineralógicas e do ambiente edáfico promovidas pelo SPD; e finalmente, sobre as técnicas comumente utilizadas para identificação e quantificação dos óxidos de Fe e Kt.

Na sequência, são expostas as metodologias utilizadas para as avaliações dos efeitos sobre a química e a mineralogia do Argissolo pesquisado, submetido a quatro diferentes usos (sem cultivo, campo nativo e dois sistemas de plantio direto), pelo período de vinte e quatro anos, em área a que se teve acesso ao histórico de uso. Sobre a mineralogia, testou-se a sensibilidade da utilização da difratometria de Raios-X (DRX) e da análise térmica diferencial (ATD), onde se entendeu que através da utilização de repetições de campo, fosse possível, aumentar a confiabilidade dos dados. Finalmente, são apresentados e discutidos os resultados químicos e mineralógicos obtidos, e as conclusões deste trabalho.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1. FUNÇÕES AMBIENTAIS E INTEMPERISMO DOS SOLOS

A partir dos pressupostos apresentados por Jenny (1941), existe o entendimento instituído de que o solo é um recurso natural lentamente renovável, encontrado em diferentes posições da paisagem e resultante da alteração das rochas e sedimentos, por influência dos agentes climáticos e organismos vivos, ao longo do tempo (STRECK et al., 2008). Apesar de existirem diversos conceitos para definir o que é o solo, de acordo com a área de conhecimento a que esse se aplica (agrícola, industrial, construção civil, etc.) (KÄMPF; CURI, 2012a), com vistas da ciência do solo, esse recurso natural é considerado um meio poroso com estrutura e biologicamente ativo, que se desenvolveu (e continua se desenvolvendo) na crosta da superfície terrestre. Neste contexto, a pedosfera ocorre como um envoltório distinto da natureza, concomitantemente à litosfera, hidrosfera e atmosfera, ocupando, assim, posição peculiar nas diversas esferas que afetam a vida humana (SCHROEDER, 1984; RESENDE et al., 2007).

No que se refere as principais funções atribuídas aos solos, destacam-se seis papéis ecológicos vitais, a citar: 1) meio para crescimento de plantas, 2) sistema de reciclagem de nutrientes e dejetos orgânicos, 3) modificador da atmosfera, 4) hábitat para organismos edáficos, 5) meio para obra de engenharia e 6) sistema para suprir e purificar a água (BRADY; WEIL, 2013a).

Majoritariamente, os solos que ocorrem no planeta, são formados a partir das rochas, expressando em suas características e potencial de uso, a “carga genética” da composição mineralógica dos materiais que os originaram. Ao longo de milhões de anos, estes minerais vêm se transformando e se reciclando continuamente nas rochas, as quais vão se transformando através do intemperismo, formando o solo.

A transformação que promove a alteração e dissolução de rochas e minerais, e consequente formação dos solos, por meio de processos físicos, químicos e biológicos é chamada de intemperismo (KÄMPF et al., 2009). A intensidade deste processo é variável em razão das condições ambientais, sendo influenciada principalmente pelo clima e temperatura (WHITE; BRANTLEY, 1995). O intemperismo químico/bioquímico é responsável pelas alterações, transformações e neofomações de minerais nos solos (KÄMPF et al., 2009). A remoção do silício (Si), por exemplo, se dá inicialmente nos minerais primários, e com o avanço

da evolução do processo pedogenético, atua também sobre os minerais secundários, podendo, sob estágios mais avançados, formar a Kt, gibbsita e óxidos de Fe (KÄMPF; CURI, 2012b). Os processos de intemperismo que alteram os silicatos primários em argilas envolvem progressiva hidratação, oxidação de ferro ferroso e uma mudança na coordenação do alumínio, transformando grande parte dos Al tetraédricos em octaédricos (EGGLETON; ASPANDIAR, 2007).

Este intemperismo químico diz respeito além da dissolução de minerais, também à nucleação e crescimento de novas fases minerais, naquilo que distinguimos por minerais primários e secundários, este último resultante da intemperização dos primeiros, ou de outros secundários.

O resíduo do intemperismo químico é rico em componentes de baixa solubilidade, os quais podem sofrer cristalização, originando novas fases minerais mais estáveis, em equilíbrio com as condições ambientais ocorrentes (LOUGHNAN, 1969). O tipo e o grau de desintegração de um mineral são controlados pela composição da solução do solo, e da sua interação com o ambiente em que está inserido, o que denota a este recurso natural o conceito de sistema aberto.

A complexidade abrangida nas alterações do material de origem dos solos, em conjunto com os mecanismos pedogenéticos envolvidos, é muito mais relevante nas regiões tropicais. Isto reflete, principalmente, os efeitos da temperatura e precipitação destes locais, possibilitando o desenvolvimento de perfis mais evoluídos, ainda que possam ser bastante distintos em sítios muito próximos da paisagem (ESPINDOLA, 2008). Obviamente, essas condições de formação mais intensas dos solos são acompanhadas por intemperismo mais pronunciado dos seus minerais, que por sua vez, refletem grande variabilidade, de acordo com as condições ambientais ocorrentes, além das diferenças atribuídas ao material de origem.

2.2. IMPLICAÇÕES DA UTILIZAÇÃO AGRÍCOLA DOS SOLOS

Além do conceito de intemperismo que ocorre espontaneamente na natureza, há que se considerar o denominado intemperismo intencional, onde ocorre interferência sobre os mecanismos envolvidos nos processos de intemperização, em condições distintas do ambiente natural do solo (KÄMPF et al., 2009). Assim, o intemperismo não necessariamente trata-se de

algo remoto, sendo um processo contínuo, que merece atenção no cotidiano e nas práticas e planejamento de uso dos solos.

Desses processos naturais e de influência antrópica, resultam o balanço entre as taxas de intemperismo dos minerais primários e formação dos secundários, de grande interesse para entender o desenvolvimento dos solos. Isso deve-se aos efeitos na sua composição química, mineralógica e na sorção de nutrientes e metais pesados, bem como, na própria morfologia dos solos (Mc BRIDE, 1994). De acordo com esta obra, o entendimento dessa dinâmica é fundamental para o gerenciamento e planejamento de uso dos solos em bacias hidrográficas, influenciados, entre outros, pelo intemperismo dos silicatos. Este por sua vez, é considerado o mais importante sumidouro ou dreno de prótons da litosfera, e ao tamponar concentrações atmosféricas de efeito estufa, regula gases como o CO₂ acumulado, ou seja, com implicações no controle de mudanças climática globais.

Assim, a percepção acerca deste recurso natural como um sistema aberto, coloidal e frágil instiga a reflexão sobre os impactos da ação antrópica, como promotora de amplas transformações neste ambiente. Suas implicações variam de acordo com a intensidade e adequação na condução dos distintos usos, mantendo ou não a sustentabilidade do sistema. Disso, podem decorrer mudanças nas características intrínsecas de cada solo, tais como aquelas que remetem aos seus atributos, dentre os quais, os já citados, químicos, físicos, biológicos e mineralógicos.

Em nosso planeta, ao longo de milênios, o fornecimento de MO ao solo, proveniente das formações vegetais têm oferecido condições para o desenvolvimento característico das propriedades dos solos. Seu efeito precede deveras a influência humana, de forma que, diversas destas propriedades podem se manter mesmo após intensa utilização pelas civilizações (ESPINDOLA, 2008). Com relação ao impacto das atividades antrópicas sobre a pedogênese, temos que, de acordo com a natureza dos complexos organominerais ocorrentes, e da atividade biológica dos solos, se condiciona significativamente o processo de formação do solo, influenciando atributos importantes, tais como estrutura, trocas iônicas, natureza do complexo sortivo, entre outros.

Sob esta perspectiva de provimento de material orgânico, se inserem as atividades agrícolas, que datam de mais de 10.000 nos atrás, quando os homens passaram a organizarem-se em grupos e ocupar terras, de acordo com a qualidade do solo, clima e disponibilidade de água, aprendendo a domesticar plantas e animais, ao mesmo tempo em que deixaram de ser

nômades (LEPSCH, 2011). Desde esses tempos primórdios, quando o homem sulcava o solo com arados rudimentares feitos de madeira, até os dias atuais, o avanço das sociedades e da agricultura se mantém em estreita relação com o potencial produtivo dos solos. Este por sua vez, reflete características intrínsecas aos atributos deste recurso natural, em conjunto com os aspectos do seu manejo.

A degradação do solo, causada pelo seu uso inapropriado, atormentou a humanidade desde os primórdios da agricultura (LAL, 2009). O autor adverte que atualmente, apesar dos acréscimos de produção oportunizados pelas variedades melhoradas, os rendimentos das culturas são impactados negativamente pela erosão acelerada, e pelo esgotamento dos nutrientes e da MO do solo, decorrentes das práticas de cultivo extrativistas.

Atualmente 33 % do solo do planeta Terra são classificados de moderadamente a altamente degradados, devido à erosão, salinização, compactação, acidificação e poluição química (FAO, 2015). Nesta perspectiva, a Ciência do Solo deve desempenhar um papel crucial no cumprimento das necessidades sociais, produtivas e ambientais atuais e emergentes do século XXI, onde a população deverá atingir cerca de 10 bilhões de pessoas, além de intensificar aspirações para uma dieta saudável e elevar padrões de vida (LAL, 2007).

2.3. TÉCNICAS DE CULTIVO DOS SOLOS UTILIZADAS NO BRASIL: ASPECTOS HISTÓRICOS, CARACTERIZAÇÃO E PRINCIPAIS DECORRÊNCIAS

Naquilo que se entende por agricultura contemporânea, as técnicas agrícolas utilizadas embasaram-se inicialmente no sistema de manejo conhecido como plantio convencional (PC), que se caracteriza pelo preparo do solo para a semeadura. A prática inclui revolvimento da camada edáfica superficial, o que eleva a sua suscetibilidade à erosão e acelera a degradação de compostos orgânicos, reduzindo a qualidade química, física e biológica dos solos.

Não obstante a isso, na sua fase incipiente, a intensificação do setor agrícola brasileiro também foi fortemente influenciada pelas tecnologias utilizadas no hemisfério norte, como reflexo da ampla imigração proveniente deste para o nosso país. Pode-se dizer que por décadas o sistema implantado inseria primordialmente o PC, realizado com arados de aiveca, de discos e grades pesadas. O uso massivo e exacerbado destes implementos gerou impactos ambientais

indesejáveis, ao ponto de, provocarem danos relevantes na degradação dos solos e outros recursos naturais, em vastas áreas (BRUCE et al., 1990; STONE; SILVEIRA, 2001).

A partir do começo da década de 1970, alguns agricultores brasileiros pioneiros, observando a insustentabilidade deste sistema de manejo dos solos, passaram a adotar um preceito já utilizado em outros países, como Estados Unidos e Inglaterra, colocando em prática o que hoje conhecemos como SPD (DENARDIN et al., 2005). Este seria o início de uma significativa revolução conservacionista, que iniciada na Região Sul do Brasil, aos poucos, foi se alastrando pelas fronteiras agrícolas do território nacional.

Em princípio, o SPD foi investigado nos Estados Unidos da América (EUA) ainda na década de 1940, e mais intensamente no final de 1950, enquanto na Europa nas décadas de 1960 e 1970 (DERPSCH, 2003, SALTON, 1998). A publicação da EMBRAPA (2015) apresenta as políticas de estímulo à adoção do SPD e indica que a terminologia “Plantio Direto” provém do conceito "zero tillage", ou não revolvimento. Destaca os ingleses e americanos como os primeiros a realizarem pesquisas e desenvolverem equipamentos mecanizados adaptados a esse sistema, buscando combater as ervas daninhas sem intervenção mecânica. Conforme essa referência, somente após 1955, com o desenvolvimento da molécula do dessecante "paraquat" pela Imperial Chemical Industries, ocorreu um impulso significativo aos primeiros trabalhos e nos fundamentos de formação da palha, base para o uso do sistema. Montgomery (2007) corrobora os esforços feitos nos EUA na época do desenvolvimento e implantação da técnica, principalmente no sentido de minimizar os efeitos dos diferentes tipos de erosão da camada superior do solo, particularmente, da erosão superficial em áreas em declive, e da eólica nas planícies.

O SPD preconiza o não revolvimento do solo, a manutenção da cobertura vegetal e a rotação de culturas, princípios básicos propostos pela FAO (2008). Em decorrência disto, a sua implementação promove ao longo do tempo, incremento da qualidade do solo, em termos de atributos físicos, químicos e biológicos, principalmente na camada edáfica superficial, e por consequência, na produtividade das culturas (SÁ, 1999). Dentre os benefícios no sistema edáfico, a umidade residual, a atividade microbiana, a estabilidade de agregados (SILVA; MIELNICZUK, 1998) e a disponibilidade de nutrientes, exemplificam variáveis alteradas de forma positiva, devido ao incremento e a estabilização da MO (BAYER et al., 2006).

De acordo com Scherer et al. (2007) a manutenção dos resíduos vegetais e a disposição de adubos e corretivos de acidez em superfície também contribuiriam de forma favorável.

Apesar disso, atualmente, muito têm se questionado em relação aos reais benefícios da adubação e correção da acidez apenas na camada superficial. Da mesma forma, atenta-se aos impactos da não observação de premissas básicas do sistema nas lavouras, tais como, a retirada dos terraços nos locais em que se aplicariam e da falta de rotação de culturas. A esse respeito, por exemplo, estima-se que a utilização do SPD sem contemplar a alternância de espécies, pode apresentar ao longo do tempo, os mesmos problemas fitossanitários, prejuízos de produtividade e nos atributos da qualidade do solo que os comumente atribuídos ao PC (ANGELETTI et al., 2016). Além disso, existem diferenças sutis inerentes às regiões tropicais que devem ser consideradas ao avaliar a aplicabilidade do SPD, como no caso de solos propensos ao esmagamento da estrutura (LAL, 1989).

No que se refere à evolução da área cultivada no SPD no Brasil, os registros assinalam que no ano agrícola 1972/1973, cerca de 180 hectares foram cultivados no país utilizando esta técnica (CASARÃO JÚNIOR et al., 2012). Com o passar das décadas, houve a consolidação do sistema, e a extensão territorial cultivada apresentou a partir da década de 1992, extraordinária expansão, passando de 1 milhão de hectares para 25 milhões de hectares em 2007. Isto decorreu, principalmente, da disponibilidade de semeadoras de plantio direto no mercado nacional adequadas aos vários tipos de solo existentes no Brasil.

Dados sobre a safra de 2013/2014 indicam que SPD se consolidou como técnica de cultivo em praticamente todas as culturas, exceto para arroz e mandioca, mas, apesar disto, apresenta grande potencial de ser utilizado com sucesso para ambos (CONAB, 2013). Sua recente valorização é atribuída à capacidade de mitigação das emissões de gases de efeito estufa. Disso decorre a sua valorização ambiental e social, potencializando uma agricultura cada vez mais sustentável ao longo do tempo.

Para o ano agrícola 2014/2015 a produção brasileira pretendia atingir 204,53 milhões de toneladas, considerando área total utilizada para o plantio em torno de 57,66 milhões de hectares, englobando todos os sistemas de cultivo (CONAB, 2015). Atualmente, o Brasil apresenta cerca de 35 milhões de hectares sob SPD, constituindo cerca de 60 % do total do seu espaço destinado à de culturas de grãos (FEBRAPDP, 2015; INAGAKI, et al., 2016). Estima-se, no entanto, que ano a ano exista a tendência do aumento do tamanho das áreas cultivadas utilizando, ainda que gradualmente, a inserção das técnicas preconizadas pelo SPD, dada a

pressão antrópica e a crescente demanda mundial por alimentos e fibras, que incidem necessariamente, na maior atenção sobre a sustentabilidade do uso das terras.

Conforme exposto, esta propensão também decorre dos avanços tecnológicos serem cada vez mais destinados a esse método de cultivo. Estima-se que esta expressividade nas fronteiras agrícolas brasileiras siga se ampliando, inclusive nas culturas alternativas à rotação/sucessão, a citar a safra de milho safrinha 2016/17, em Mato Grosso do Sul, onde a área plantada é de 1,75 milhões de hectares, significando incremento de 5,1 % em relação à área da safra anterior, implantada utilizando a técnica em sua totalidade (CONAB, 2017).

No país, muitas destas áreas já ultrapassam os 30 anos de produção agrícola sob este sistema de manejo, ocupando desde a década passada, o segundo lugar no planeta, atrás apenas dos EUA (DERPSCH, 2003). Nos Estados da Região Sul, de acordo com os dados do Censo Agropecuário (IBGE, 2006), o RS comportava na época, em termos de região, o maior percentual de estabelecimentos utilizando o SPD, perfazendo 45 % do território agrícola, de um total de mais de 160 mil estabelecimentos considerados na pesquisa.

Na sequência estariam o Paraná (PR) e Santa Catarina (SC), respectivamente, com 36 % e 19 % das lavouras empregando a técnica. Com relação a ocorrência de terras degradadas nas áreas dos estabelecimentos agropecuários desta Região, no mesmo ano, o IBGE assinalou um total de 28.652 hectares erodidas, desertificadas, salinizadas, etc., estando 54 % delas no RS, 26 % no PR e 20 % em SC.

Considerando que o tempo de utilização de um sistema de manejo deva ser apreciado para ponderação dos seus efeitos (COSTA et al., 2003), pode-se inferir que ainda se conhece pouco sobre a dinâmica da assembleia mineralógica dos solos submetidos à condição de utilização do SPD por longos períodos. O entendimento das possíveis modificações que possam decorrer, especialmente das relacionadas ao maior aporte e acúmulo de material orgânico e mineral em superfície, pode ser essencial tanto para a compreensão das rotas de evolução pedogenética como da geoquímica desses solos a longo prazo.

Neste sentido, acredita-se que as análises detalhadas quantitativas e qualitativas das alterações dos minerais do solo, principalmente estruturais, possam ser capazes de produzir dados que contribuirão de forma significativa para o entendimento do comportamento do solo em SPD. Tais informações podem servir para fomentar a tomada de decisão em relação às práticas de manejos adotadas.

2.4. RELAÇÕES DAS TÉCNICAS DE CULTIVO COM A MATÉRIA ORGÂNICA DOS SOLOS

O carbono atmosférico é inserido no solo na sua fração orgânica, através da fixação proveniente da atividade fotossintética dos vegetais, sendo ciclado na decomposição destes materiais pelos organismos que formam as diversas cadeias tróficas do planeta. O acúmulo de C orgânico no solo representa retenção do CO₂ atmosférico no ambiente edáfico, oportunizando implicações positivas na diminuição nas taxas de concentração deste gás de efeito estufa na atmosfera (BAYER; MIELNICZUK, 2008).

Em termos mundiais, nos últimos anos as preocupações com o aumento dos níveis de CO₂ atmosféricos suscitaram interesse considerável, em relação ao potencial de dissipação de carbono orgânico do solo (BAKER et al., 2007). De acordo com esses autores, os solos são vistos por muitos como um reservatório empobrecido de C, que pode ser recarregado.

A MO desempenha papel crucial na qualidade do solo e pode atuar como um coletor atmosférico de C-CO₂ em sistemas conservacionistas (CAMPOS et al., 2011). Ela engloba resíduos vegetais em diversos estágios de decomposição, a biomassa microbiana, as raízes e a fração mais estável, denominada húmus. Classificada como um componente da fase sólida do solo, a MO é capaz de implicar efeitos sobre a sua aptidão produtiva, por afetar a disponibilidade de nutrientes, a capacidade de troca de cátions (CTC), amenizar implicações dos elementos e compostos tóxicos, incrementar o potencial de infiltração e retenção de água, a aeração e a atividade biológica (SILVA et al., 2000).

Desta maneira o solo é considerado o receptáculo final dos resíduos orgânicos de origem vegetal, animal e de produtos das suas transformações (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). Com relação à degradabilidade dos constituintes dos resíduos orgânicos, os substratos variam de prontamente assimiláveis até os de assimilação muito lenta, onde os primeiros não são persistentes, enquanto os últimos tendem a se acumularem no solo, onde se estabilizam fortemente. Esta estabilização é favorecida pelas ligações destas formas mais estáveis com a fração mineralógica, podendo ocorrer reações nesta interface.

Mudanças no uso da terra podem resultar em fontes ou sumidouros de carbono atmosférico, dependendo de práticas de gerenciamento (CARVALHO et al., 2010). Acerca dos aspectos qualitativos do uso do solo, os fatores que controlam a decomposição e o acúmulo de

MO assumem grande importância, já que esta é crucial para a produtividade sustentável dos solos agrícolas, especialmente nos trópicos. Dada a sua importância, o uso do solo para fins da produção de alimentos e fibras, influencia de sobremaneira o fluxo das taxas de decomposição do material vegetal, e pode implicar mudanças ambientais globais (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). Conforme esses autores, o balanço entre deposição e decomposição dos resíduos determinam o armazenamento ou a perda da MO, ou seja, na capacidade de o material orgânico ser incorporado à matriz do solo, no processo denominado ciclagem da MO. Esta por sua vez, apresenta grande heterogeneidade e complexidade funcional, sendo a dinâmica dos seus componentes influenciada em razão da estabilidade química dos mesmos, e da associação das frações, e suas características comportamentais.

A proteção que ocorre na fração mais resguardada quimicamente, por exemplo, deve-se à interação dos colóides orgânicos e minerais, por mecanismos determinados principalmente pela mineralogia e textura dos solos. Apesar disto, mesmo nesta fração da MO, ocorre suscetibilidade às alterações causadas pelo uso da terra. A decomposição e a mineralização da MO são passíveis de serem influenciadas pelas intervenções feitas nos solos, tais como manejos, por ocasião das mudanças na comunidade microbiana e sua atividade, incidindo respostas imediatas na ciclagem de MO e nutrientes.

A esse respeito, Campos et al. (2011) reportaram que os sistemas de rotação de culturas foram mais influentes no estoque de C do solo do que os sistemas de preparo, em estudo avaliando efeitos de uso de SPD e rotação de culturas por 19 anos, em Argissolo Vermelho originalmente degradado no Sul do Brasil. Apesar disso, obtiveram que taxa média de sequestro de C dos sistemas de cultivo maior em SPD do que PC. Este resultado foi associado à maior entrada de C oportunizada pelas culturas, devido à melhoria da qualidade do solo em SPD de longo prazo. A esse respeito, as implicações dos sistemas de manejo refletem diretamente as taxas de adição e perdas da MO, e muitos estudos já demonstraram os reflexos dessa influência sobre os atributos físicos, químicos e biológicos dos solos. Especialmente nas regiões tropicais e subtropicais, ocorrem incrementos dessas taxas de adição, devido à ampliação ou recuperação do potencial produtivo deste recurso natural.

A vegetação é a principal responsável pela deposição de materiais orgânicos no solo, especialmente através da queda de material morto oriundo dos restos culturais do dossel. Destes, forma-se a serapilheira ou resteva, que juntamente com a rizodeposição no solo próximo das raízes, e as características de qualidade e quantidade dos materiais aportados,

assumem papel determinante nas propriedades da MO, em conjunto com as condições ambientais (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

Assim, em contrapartida à degradação do sistema edáfico que ocorre com a retirada/incorporação da cobertura vegetal no PC, o SPD seguindo as premissas do sistema, com rotação de culturas e manutenção da cobertura vegetal promove a fixação do carbono atmosférico no solo, pois o C mantém-se nas plantas e na palhada, proporcionando condição de maior equilíbrio do sistema, e sendo incorporado ao solo na ciclagem deste material. A esse respeito Souza et al. (2014) obtiveram em sistemas conduzidos sob SPD por longo tempo, valores de carbono orgânico total semelhantes aos obtidos em campo nativo. Esses resultados indicaram condições menos oxidativas no ambiente solo, aferindo este sistema de manejo como favorável à manutenção dos estoques de carbono do solo.

Outros numerosos estudos em diferentes solos, demonstraram que PC resulta em uma grande diminuição nos teores de carbono orgânico total da superfície do solo (GUO; GIFFORD, 2002; DIEKOW et al., 2009; CARVALHO et al., 2010), assinalando que sob SPD, em até 5 cm de profundidade, esses teores são semelhantes àqueles de pastagens nativas (BAYER et al., 2006; SOUZA et al., 2014), podendo superá-los na camada 0-2,5 cm (SOUZA et al., 2014), principalmente em razão da adição de N mineral (fertilização) e da menor produção de formas nitrogenadas de baixa mobilização do solo.

Ao contrário do que inicialmente se estimava, as taxas de acúmulo de C em solos tropicais e subtropicais sob SPD podem ser inclusive superiores àquelas verificadas em solos de regiões de clima temperado (BAYER; MIELNICZUK, 2008), com significativos reflexos sobre a qualidade dos atributos desses solos. A esse respeito, temos que nas áreas de Cerrado brasileiro cultivadas neste sistema, a estrutura, textura e mineralogia dos solos, aliadas a quantidade de resíduos de colheita anual, podem afetar a taxa de C acumulado (BAYER et al., 2006). Estes autores obtiveram nas condições deste bioma, maior estabilidade física da MO associada a minerais de argila em Latossolo argiloso. Relataram taxa média de sequestro de C em solos tropicais sob SPD estimada em $0,35 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, semelhante ao $0,34 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ descrito por eles para solos de regiões temperadas, mas inferior a $0,48 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ estimado para solos subtropicais do sul do Brasil. Nas mesmas condições, evidenciaram que os níveis originais de C dos solos nativos deste bioma não sofreram decréscimo após 23 anos de PC no Latossolo argilo arenoso, exceto quando o solo foi submetido a erosão (15 % de perda de C),

ou após 25 anos no Latossolo argiloso. Neste trabalho, em comparação com o solo convencionalmente cultivado, os estoques de C em lixívia de argila arenosa com SPD aumentaram $2,4 \text{ Mg ha}^{-1}$ (taxa de sequestro de C = $0,30 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) e no Latossolo argiloso cerca de $3,0 \text{ Mg ha}^{-1}$ (taxa de sequestro C = $0,60 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$). Com isso, inferiu-se que, a adoção e o gerenciamento adequado do SPD mesmo em solos de Cerrado, apresenta potencial de drenar significativos teores de C atmosférico, com capacidade de contribuir para atenuar as mudanças climáticas globais, além de proporcionar o aumento da produção de alimentos.

Investigando os mecanismos de influência no estoque de carbono, em solos temperados com predomínio de minerais 2:1, Deneff et al. (2004) compararam SPD com PC, e obtiveram no último, a tendência de maior armazenamento de teores de C do que no SPD, onde predominam os macroagregados. Apesar de registrarem que a redução da macroagregação favoreceu a manutenção do C no solo, os níveis de carbono orgânico total, bem como o C associado aos microagregados que compõem os macroagregados apresentaram maiores valores acumulados no sistema conservacionista.

2.4.1 Alterações mineralógicas e do ambiente edáfico promovidas pelo sistema de plantio direto

As mudanças promovidas no ambiente edáfico pelo uso contínuo do SPD incluem temperatura mais úmida e mais fria, regime que afeta processos no solo, promovendo a elevação dos níveis de MO, das taxas de infiltração, da acidez superficial e dos teores de Ca, Mg e K extraíveis (LAL, 1976; COSTA et al., 2003). O incremento da MO aliado ao aporte da adubação na camada superficial do solo, muitas vezes gerando acúmulo de nutrientes nesta região, são fatores capazes de influenciar as propriedades químicas, físicas e biológicas deste ambiente. Em conjunto essas mudanças promovem a condição de um novo equilíbrio dinâmico no sistema solo, aliadas as alterações mineralógicas passíveis de ocorrer (KARATHANANISIS; WELLS, 1989). Modificações na mineralogia de óxidos de Fe são atribuídas a transformações nas condições pedoambientais resultantes da implementação do SPD, o que normalmente leva a um aumento do conteúdo da MO (INDA et al., 2010). Conforme já apresentado, inclusive a presença de alguns óxidos de Fe relaciona-se diretamente com o conteúdo de MO do solo. Aqui se enquadram as condições para ocorrência da Gt que compreendem elevados teores de MO e

pH ácido, ao contrário da Hm, que exige baixos teores para se estabilizar (BIGHAM et al., 2002; FINK et al., 2016).

Diante do exposto, e considerando tais alterações decorrentes do incremento da MO no sistema edáfico, estima-se que grande parte das relações dinâmicas que ocorrem na mineralogia dos solos submetidos ao SPD sejam influenciadas, principalmente em áreas onde o sistema é bem conduzido por longos períodos. Destacam-se aqui, principalmente mudanças no regime de intemperismo dos minerais primários e secundários, especialmente dos últimos. Com relação ao grau de desenvolvimento dos minerais, existem teorias que apontam para a dissolução seletiva dos mais bem cristalinizados, oportunizando a formação de formas amorfas, por ocasião da abundância de disponibilidade de MO (KÄMPF; SCHWERTMAN, 1983).

A MO apresenta-se no solo comumente na forma de complexos organo-mineral, tendo significativa importância na sua acidez (MOTTA; MELO, 2009), e interferindo de diversas formas nas condições que regem, entre outros, a dinâmica da estabilidade dos minerais no ambiente edáfico. As substâncias orgânicas e a atividade dos organismos dos solos influenciam nas reações químicas e alterações físicas que perfazem o intemperismo dos minerais primários e secundários, resultando em compostos de maior estabilidade sob influência do clima e atividade biológica (ANJOS et al., 2008). De acordo com esses autores, em solos tropicais as diferenças de intensidades são nítidas entre os processos de intemperismo da superfície em comparação as zonas mais profundas do perfil do solo. Em contraponto com solos de regiões temperadas, o intemperismo de minerais primários ocorre de forma mais intensa em profundidade, enquanto a MO do solo, ao contrário, mantém-se na porção mais superficial, geralmente sendo intemperizada de forma rápida.

Estudos mostraram que a MO do solo é estabilizada nas partículas mais finas (SCHÖNING et al., 2005). Isto pode ser atribuído à sua adsorção e ligação química com as superfícies dos minerais, bem como, pela formação de agregados estáveis que levam a uma redução da taxa de decomposição da MO em relação aos materiais desprotegidos. Estima-se que esse comportamento com relação às estruturas se assemelhe ao que geralmente é proporcionado na formação de agregados em SPD bem conduzidos. De acordo com esses autores, várias correlações entre óxidos de Fe e carbono orgânico do solo enfatizam a importância desses óxidos com respeito ao armazenamento da MO do solo. Eles referem que um dos efeitos decorrentes da adsorção da MO com a superfície dos óxidos é a sua maior

proteção à acessibilidade pelos microorganismos decompositores, e remetem que a concentração de carbono orgânico em horizontes minerais das principais ordens do solo ocorrentes em florestas temperadas está intimamente relacionada com o Fe extraível por ditionito, ou seja, que diz respeito ao material mais bem cristalinizado.

Normalmente o carbono orgânico é relativamente livre, ou têm poucas associações com a fração mineral, perfazendo a fração mais leve e mais grosseira, e muitas vezes referida como MO particulada (KAY; ANGERS, 1999). As ligações da MO às superfícies dos minerais podem ocorrer através de diferentes mecanismos, tais como: a) atração eletrostática; b) pontes catiônicas (coordenação de superfície e interação eletrostática); c) protonação; d) interações de van der Waals; e) interação hidrofóbica (DICK et al., 2009). Esses autores expõem que a participação de cada um destes mecanismos na interação de compostos orgânicos com minerais é dependente da mineralogia ocorrente; do pH; da força iônica e de cátions presentes na solução do solo e complexo sortivo; e ainda, de características intrínsecas ao composto orgânico, como sua composição, estrutura e conformação.

As interações ocorrentes resultam em implicações sobre os mecanismos de intemperismo dos minerais, imprimindo efeitos nas suas características mineralógicas e por consequência, na sua dinâmica com o complexo sortivo dos solos. Por exemplo, os grupos funcionais da MO como ácidos carboxílicos e fenólicos são carregados negativamente, e interagem com minerais de cargas positivas, como óxidos de Fe, podendo interferir dentre outros, sobre a adsorção dos fosfatos (SCHERTMANN et al., 1986; FINK et al., 2014b). No mesmo sentido, de acordo com Schwertmann (1991a) e Schwertmann (1991b), a elevação nos teores de MO, tais como as proporcionadas pelo SPD bem conduzido, e suas consequências favorecem os principais mecanismos de dissolução e remobilização dos óxidos de Fe no ambiente pedogênico, os quais incluem reações de redução e de complexação.

Elucidando essas influências ocasionadas pelo aporte de MO no solo, Fink et al. (2016) enumeram alguns dos efeitos da adsorção de grupos orgânicos funcionais em óxidos de Fe que podem desencadear reações de a) adsorção de ânions por pontes catiônicas (com os íons trivalentes de Fe e Al), b) aumento da ASE dos óxidos em razão de retardos no ordenamento atômico, c) mudanças nas cargas superficiais de superfície, d) competição com outros ânions por sítios de adsorção e e) dessorção de ânions adsorvidos. Eles remetem ainda, que grupos funcionais negativamente carregados em substâncias orgânicas podem interagir com minerais carregados positivamente, como óxidos de Fe e alterar adsorção de P. Acerca disso Fink et al.

(2014b) destacam os efeitos do SPD sobre a disponibilidade do P, sugerindo que os baixos valores comuns aos solos tropicais e subtropicais, normalmente relacionados à adsorção de fosfato pelas superfícies minerais, podem ser atenuados quando MO é acumulada nos solos.

Neste conjunto de alterações propiciadas no solo, a MO também atua como principal componente no controle da atividade do Al^{3+} em solução, podendo ser considerada um dreno do Al liberado na dissolução dos minerais silicatados (MOTTA; MELO, 2009). Neste caso, pesam os mecanismos de adsorção do Al^{3+} , em que prevalecem ligações com elevado grau de energia, com a MO controlando sua dinâmica no solo.

De forma geral, os ácidos orgânicos simples e quelantes provenientes da MO interferem sobre o intemperismo dos minerais, majoritariamente de duas maneiras (ANJOS et al., 2008). A primeira delas é a redução do pH a partir da ionização dos grupos carboxílicos, genericamente ilustrada pela reação (2), sendo influenciadas principalmente pelos compostos ácido fórmico e acético.



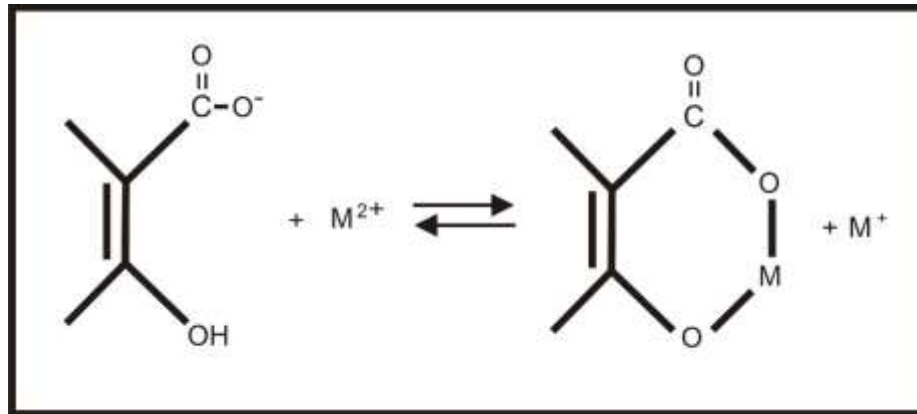
Enquanto isso, na segunda situação, o intemperismo ocorre a partir da formação de complexos quelantes, onde destaca-se o ácido cítrico. Essas reações de complexação se dão nas superfícies dos minerais, através da formação de quelatos formados nas ligações com os grupos carboxílicos.

No entanto, o mecanismo pelo qual os ligantes orgânicos aumentam a dissolução dos minerais ainda não é conhecido. Assume-se que o seu efeito neste sentido pode decorrer da ação direta sobre a superfície mineral, polimerizando e enfraquecendo a ligação entre os cátions e a rede mineral (HAUSRATH, 2009). Da mesma forma, a depleção de elementos na superfície de um mineral também pode resultar de impactos bióticos, como por exemplo a liberação facilitada de Fe e P em condições de abundância de materiais orgânicos.

Em presença de compostos orgânicos no solo, esses tenderão a ligar-se com íons metálicos, na reação de intemperismo denominada complexação (KÄMPF et al., 2009). Essa reação pode influenciar muito a solubilidade principalmente de Fe e Al, favorecendo-a. Isto decorre do aumento na velocidade da decomposição dos minerais do solo, em razão da formação dos complexos superficiais entre as superfícies dos minerais silicatados e óxidos, e os compostos húmicos e outros ácidos orgânicos da MO, liberando esses metais para a solução do solo.

Os grupos funcionais das substâncias carboxílicas, carbonílicas e hidroxi-fenólicas são os principais complexantes orgânicos desses íons metálicos, através de ligações covalentes ou eletrovalentes, podendo formar os quelatos que são estruturas muito estáveis. Eles ocorrem quando um metal se liga a mais de um grupo funcional (Figura 2). Essa formação de complexos é mais acentuada em solos saturados, pois os microrganismos anaeróbios tendem a formar mais substâncias complexantes e redutoras em comparação aos aeróbios.

Figura 1 - Representação esquemática da formação de quelatos, onde M é um cátion metálico.



Fonte: KÄMPF et al. (2009).

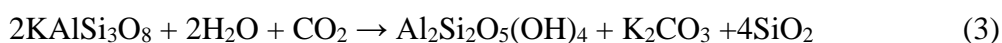
A ocorrência de reações de complexação por grupos carboxílicos possui capacidade de proporcionar a dissolução dos minerais devido à transferência da densidade eletrônica do ligante para o metal. Isto faz com que a carga negativa seja transferida para o interior da esfera de coordenação, o que eleva a polarização da superfície e diminui a estabilidade das ligações metal-oxigênio da rede cristalina (HANKE et al., 2015). De acordo com esses autores, alterações no estágio de oxidação do metal, resultantes da transferência de elétrons pelo ligante durante a formação do complexo, também podem influenciar o processo de dissolução, uma vez que podem alterar o raio iônico do metal. Durante a formação do cristal, a concomitância com a ocorrência dessas ligações de complexação, é capaz de inibir ou retardar o crescimento de alguns planos cristalográficos (HENNEBERRY et al., 2012).

Enquanto isso, grupos não carboxílicos da MO do solo podem influenciar no diâmetro dos cristais de argila. Neste sentido, estruturas C-O-Alquil e N-Alquil de carboidratos interagem com a superfície dos minerais através de ligações polares, conforme Potes et al. (2010), podendo alterá-los através de dissoluções e precipitações consecutivas. Essas influências sobre o diâmetro dos cristais ocasionadas pelas interações com a MO ainda guardam

dependência com especificidades de cada mineral, diferenciando-se com relação à intensidade (HANKE et al., 2015; HENNEBERRY et al., 2012; HECKMAN et al., 2013).

No mesmo sentido, elevadas concentrações de sílica dissolvida podem ser relacionadas em solos com altos teores de MO. É provável que os ácidos orgânicos incrementem a atividade da sílica por meio de reações de complexação com trocas de ligantes. Do contrário, na ausência dos materiais orgânicos complexantes, pode ocorrer a diminuição das taxas de dissolução do Si, que fica protegido das reações de hidrólise em ambiente aquoso (WELCH; ULLMAN, 1993). De acordo com Ehrlich (1990) acredita-se que a ação de solubilização da sílica ocorra a partir da quebra das ligações Si-O-Si ou Si-O-Al, ou ainda, por remoção dos cátions que conformam a estrutura cristalina dos minerais, rompendo-os.

A ação bioquímica que também ocorre nas reações de intemperismo envolvendo minerais e organismos vivos, refere-se principalmente à influência das substâncias ácido carbônico (proveniente da transformação da MO bruta e da respiração destes organismos) e dos quelantes orgânicos (gerados por microorganismos e vegetais superiores). Assim, reações de hidrólise dos minerais podem ser intensificadas pela respiração desses organismos heterotróficos (ANJOS et al., 2008). Exemplificando isto temos o incremento da dissolução do ortoclásio até Kt e outros produtos solúveis, e da calcita em bicarbonato solúvel, conforme as reações (3) e (4), demonstradas a seguir:



Alguns minerais que possuem Fe na sua constituição também apresentam intemperismo desencadeado e influenciados pelas atividades dos organismos, como por exemplo a imediata oxidação do íon ferroso (Fe^{2+}), que pode ser rapidamente seguida de precipitação de íon férrico (Fe^{3+}), na forma de hidróxido, óxido, fosfato ou sulfato. A bactéria acidófila *Thiobacillus ferrooxidans* é um dos principais espécimes destes microorganismos capazes de promover a oxidação dos íons ferrosos Fe^{2+} à forma precipitada Fe^{3+} (EHRlich, 1990). Em contrapartida, por ocasião da disponibilidade de agentes orgânicos quelantes, provenientes das transformações dos resíduos vegetais no solo, esses íons podem manterem-se solúveis, em decorrência de reações de complexação.

A maioria das formas de Fe provenientes do intemperismo dos minerais possui baixa solubilidade, sendo assim, pouco disponíveis à assimilação pelos vegetais e microorganismos,

em formas livres na solução do solo (COSTA; BIGHAM, 2009). A produção de compostos complexantes de Fe pelos organismos nos solos (incluindo raízes), em condições químicas distintas, facilita a dissolução dos óxidos de Fe e sua absorção pelas plantas. Dentre esses compostos estão agentes quelantes denominados sideróforos, produzidos pela microbiota edáfica. Da mesma forma, os exudatos radiculares (ácido maleico, ácido cítrico, etc.) e foliares (fenóis, etc.) produzidos pelas plantas, e os produtos da decomposição destes materiais vegetais (ácidos fúlvicos e ácidos húmicos), atuam como complexantes do Fe disponível em solução, facilitando as reações de dissolução das formas sólidas dos óxidos de Fe.

As reações de redução e oxidação das formas de Fe no solo também são mediadas pelos processos metabólicos dos microrganismos, de acordo com a ausência ou presença de O₂ no ambiente edáfico. Em sua ausência ou baixos níveis, a forma oxidada, Fe³⁺ dos óxidos de Fe assume papel de receptor de elétrons nos processos metabólitos da fauna microbiana aeróbia, e da anaeróbia facultativa e obrigatória. Nesta situação, a decomposição dos resíduos orgânicos e os próprios processos metabólitos dos organismos desencadeiam condições para a redução à forma Fe²⁺, tornando-o solúvel. A esse respeito, associada à decomposição da MO, se exemplifica na reação (5) a redução da Hm, com liberação de CO₂ no meio.



No mesmo sentido, na reação (6), compreendemos que, de acordo com Schwertmann et al. (1986), em ambiente anaeróbio a redução da forma Fe³⁺ é decorrente da atividade microbiana, em que a MO serve de fonte de energia, e a partir da transferência de elétrons e redução da forma Fe³⁺ para Fe²⁺, ou seja, também promovendo a ocorrência da forma solúvel.



Um outro bom exemplo que reflete os efeitos mencionados é o processo de ferralitização (KÄMPF; CURI, 2012b), comum nos ambientes tropicais úmidos, onde predominam temperaturas e precipitação pluviométricas elevadas, com conseqüente evapotranspiração maior. Nesse cenário, ocorre um favorecimento da ocorrência do ácido carbônico (H₂CO₃), devido a rápida decomposição dos ácidos orgânicos. Considerado um ácido fraco e não complexante, ele propicia a manutenção do pH superior a 5,0 no solo, condição que eleva a solubilidade da sílica em relação aos óxidos de Fe e Al. Isto facilita a remoção parcial ou total da sílica e o conseqüente acúmulo de Fe e Al, em conjunto com a lixiviação dos cátions básicos, promovida pelas condições ambientais de afluência de chuvas. Na seqüência o íon ferroso liberado dos silicatos é oxidado, precipitando em forma de óxidos de Fe, tais como Gt e Hm,

enquanto o Al disponibilizado desses silicatos une-se com os Si restantes, formando minerais do tipo 1:1 através da monossilicização, como por exemplo, a Kt. Neste último, havendo dessilicização mais severa, dá-se o processo de alitização, e os Al presentes precipitam como gibbsitas.

Na condição ambiental contrastante à anterior, a decomposição incompleta da liteira florestal em climas temperados frios favorece a produção de grandes quantidades de ácidos orgânicos, resultando em elevação da acidez. Esse estado do pH solubiliza a grande parte dos minerais primários, na reação conhecida como acidólise, restando em sua maioria, apenas os muito resistentes, principalmente o quartzo (FONTES, 2012).

Não obstante ao efeito de intemperismo dos minerais, as substâncias orgânicas podem ainda influenciar a neoformação de minerais secundários silicatados, tornando-a mais rápida, ou mais lenta, dependendo da situação. Exemplo disso é a formação de complexos que impedem a precipitação de compostos de Al. As condições de elevação na capacidade de complexação são ampliadas em situações de baixas temperaturas do solo e umidade elevada, tais como as oportunizadas pelo SPD. Neste caso, Kt e gibbsitas sofrem alterações, ocorrendo liberação de Al destes minerais, que é facilmente complexado. Neste mesmo sentido, destaque é atribuído à facilitação da formação dos minerais amorfos, também por ocasião de condições de complexação (STEVENSON, 1994). Os quelantes orgânicos são capazes de promover distorções na rede cristalina dos hidróxidos de Al, propiciando a conformação de estruturas desordenadas ou amorfas, podendo, inclusive, alterar o tipo de óxido formado.

Ainda, na pedogênese, as substâncias húmicas que compõem a MO participam de forma ativa dos processos pedogenéticos do solo, em especial dos horizontes diagnósticos O e H hístico, A chernozêmico, A húmico e B espódico (FONTANA et al., 2008). Assim, além das diversas influências sobre a mineralogia, na pedologia dependendo do teor de C orgânico das substâncias húmicas, estas podem servir para embasamento na separação de horizontes diagnósticos ricos em C orgânico.

Portanto, através da ação dos seus compostos a MO é capaz de imprimir efeitos sobre importantes características dos solos, facilitando o intemperismo de minerais, interferindo nas taxas de neoformação de minerais secundários, diminuindo o grau de cristalinidade de óxidos de Fe, promovendo modificações nas relações Hm/Gt (KÄMPF; SCHWERTMAN, 1983), e, ainda, atuando sobre processos pedogenéticos (BUOL et al., 1980; FANNING; FANNING,

1989). As interações entre as frações orgânicas e minerais dos solos também são variáveis, de acordo com o teor e tipo de argila e da estrutura de solo predominante (macro ou micro agregado). Nesse contexto de diversas interações, tais como as possivelmente oportunizadas na mineralogia dos solos pelo aporte de MO e adubos em superfície através do SPD, torna-se relevante considerar, que todas estas relações são dinâmicas. Elas podem expressar efeitos ambientais na qualidade dos sistemas produtivos, direta ou indiretamente, o que torna grande a importância do seu esclarecimento através de pesquisas, a exemplo do que se propôs neste estudo.

2.5 CARACTERIZAÇÃO GERAL DOS ARGISSOLOS E DA SUA MINERALOGIA PREDOMINANTE

Dentre as classes de solos que ocorrem no Brasil, os Argissolos apresentam grande expressividade, destacando-se dentre os principais solos agrícolas cultivados no país. São constituídos a partir de material mineral, apresentando como característica distintiva, horizonte B textural, abaixo do A ou E, argila de atividade baixa, ou argila de atividade alta em concomitância com baixa saturação por bases, e/ou carácter alítico na maior parte do horizonte B (SANTOS et al., 2013). Esses solos são geralmente profundos a muito profundos, variando de bem drenados a imperfeitamente drenados, sendo originados de diversos materiais como basaltos, granitos, arenitos, argilitos e siltitos (STRECK et al., 2008). Devido à sua representatividade (maior área de ocorrência) e diversidade de ambientes em que se sucedem (desde relevo suave ondulado até forte ondulado), são largamente utilizados nas atividades agropecuárias no Estado do RS, o que justifica sua escolha para o desenvolvimento desta pesquisa.

Outro aspecto importante a ser ressaltado nos Argissolos é a sua grande variabilidade morfológica. De acordo com Pedron et al. (2012), esses solos apresentam variabilidade morfológica que afeta o seu potencial agrícola, demandando práticas de manejo específicas, muitas vezes na mesma gleba. A sequência de horizontes, a textura do horizonte A, o gradiente textural e a cor são exemplos de atributos morfológicos que apresentam elevada variação, e influenciam entre outros, retenção de água, susceptibilidade a erosão, penetração de raízes e fertilidade do solo.

Com relação à mineralogia, na fração argila dos Argissolos ocorre predomínio de Kt e grande ocorrência de óxidos de ferro (óxidos de Fe), ambos explorados neste estudo, por serem importantes para o entendimento da sua dinâmica de desenvolvimento. Para melhor detalhar os aspectos referentes a estas características, a seguir, são abordadas particularidades inerentes a esses argilominerais, de ocorrência expressiva nesta classe de solos.

2.5.1 Óxidos de ferro pedogênicos

O Fe é o quarto elemento mais abundante da crosta da terra, perfazendo cerca de 5,6 % do seu conteúdo, o que oportuniza que os óxidos de Fe sejam encontrados em grandes quantidades na natureza, representando os óxidos metálicos mais importantes dos solos (COSTA; BIGHAM, 2009). No ambiente edáfico o Fe encontra-se dissolvido ou formando complexos orgânicos na solução do solo, e dentro da estrutura cristalina de uma ampla diversidade de minerais, principalmente silicatos e óxidos de Fe. Estes últimos, podem ser encontrados nas frações areia e silte, na forma de minerais primários, como magnetita e ilmenita.

Já na fração argila, são identificados como minerais secundários, sendo provenientes do intemperismo químico e biológico de minerais primários ricos em Fe, que dependendo das condições ambientais, podem vir a formar os óxidos de Fe. Num primeiro momento, são considerados de baixa cristalinidade, em decorrência da sua rápida formação (quando comparados aos filossilicatos) e da presença de cátions metálicos substituindo o Fe na estrutura cristalina, podendo evoluir, posteriormente, para maiores graus de cristalinização (KÄMPF et al., 2009).

Os óxidos de Fe são comumente encontrados em solos e materiais sedimentares, refletindo em suas características, basicamente, as condições ambientais que influenciaram a sua formação (CORNELL; SWERTMANN, 2003; KÄMPF et al., 2012). A concentração dos óxidos de Fe em solos pode variar de 1 a 500 g kg⁻¹, guardando relação com fatores externos, como o material de origem e grau de intemperização, e internos como processos pedogênicos de acumulação e remoção (COSTA; BIGHAM, 2009; KÄMPF et al., 2012).

Em razão da sua baixa solubilidade, desde que identificadas, quantificadas e caracterizadas as fases minerais ocorrentes, estas são utilizadas como indicadores diagnósticos

das condições ambientais em que foram formadas. Dentre o que oportuniza as maiores implicações a esse respeito, temos, principalmente, condições de aeração e de drenagem dos solos, e por assim dizer, o registro de episódios das reações de oxidação, redução, bem como, de complexação, a exemplo das que podem ocorrer com os grupos funcionais da MO.

Os óxidos de Fe são, desta forma, utilizados como indicadores pedogênicos, através da quantificação das suas diferentes fases minerais, sendo empregados como critério para classificação dos solos (COSTA; BIGHAM, 2009; RESENDE et al., 2012; SANTOS et al., 2013; SOIL SURVEY STAFF, 2014). Isto deve-se às condições de formação específicas, distribuição ou ausência dos distintos óxidos de Fe no solo, que guardam relação particularmente, com as situações de aeração e drenagem deste ambiente e, portanto, com os processos pedogenéticos (KÄMPF et al., 2012).

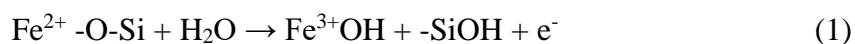
As diferentes espécies de óxidos de Fe encontradas no ambiente edáfico são formadas a partir do Fe liberado das estruturas dos minerais silicatados na solução do solo, e podem ser acumuladas no solo ao longo do processo de intemperismo, dadas as características físico-químicas deste elemento (COSTA; BIGHAM, 2009). O fato de possuir valência 0 (Fe metálico), 2^+ e 3^+ , sendo as duas últimas mais comuns nos óxidos encontrados nos ambientes naturais, é indicativo de que as condições de oxidação e de redução interferem sobre sua dinâmica nos solos. Ainda, é relevante mencionar que seu raio atômico varia de 0,64 nm a 0,74 nm, nas formas oxidada e reduzida, respectivamente.

A elevada estabilidade termodinâmica dos óxidos de Fe^{3+} propiciam que estes persistam por longos períodos de tempo na natureza, sob condições de boa aeração (KÄMPF et al., 2012). Do contrário havendo condições para dissolução, esta ocorrerá por reações de redução microbiana, complexação por ligantes orgânicos ou protonação, nesta ordem de influência no solo, ocorrendo a forma Fe^{2+} .

As taxas de dissolução são influenciadas pelo tipo de óxido, tamanho e grau de desordem do cristal e substituição isomórfica (SI) por Al, onde são incrementadas pelo menor tamanho e maior desordem dos cristais, e reduzidas com a ocorrência de SI por Al. Essas reações de dissolução são ainda favorecidas por defeitos, deslocamentos e fraturas nos cristais (SCHWERTMANN, 1991).

Durante a evolução do intemperismo destes materiais, o Fe encontrado na forma de Fe^{2+} nos minerais primários, especialmente nos silicatados, é disponibilizado por meio de protólise

e oxidação, hidrolisando-se em contato com a água, passando a conformar os óxidos Fe^{3+} , de acordo com a reação geral apresentada a seguir (1):



Utiliza-se a razão Fed/Fet (Fed: forma extraída com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB); Fet: Fe total, extraída por ataque sulfúrico) para se estimar o grau de transformação dos minerais silicatados, e por assim dizer, do grau de intemperização destes materiais. Após sua formação (precipitação), esses óxidos podem ser novamente dissolvidos à forma Fe^{2+} através de redução microbiana, ou ainda, pela complexação por ligantes orgânicos, que podem disponibilizar novamente formas de Fe^{3+} .

Assim temos que, desde que sejam formadas, as fases minerais dos óxidos de Fe têm sua composição e distribuição suscetíveis às transformações contínuas, de acordo com as variações nas características do ambiente pedogênico. Neste sentido, cita-se, por exemplo, o predomínio de hematita (Hm) e goethita (Gt) em condições aeróbicas, enquanto em ambientes anaeróbicos sazonais, ocorrem tipicamente Gt, lepidocrocita (Lp) e ferrihidrita (Fhd).

As condições ambientais também podem ser contrastantes o suficiente para que diferentes tipificações de minerais ocorram numa amostra, de forma que a oxirredução ou concentração de Fe possam estar expressas distintamente a poucos milímetros de distância (RESENDE et al., 2012). Esses autores sugerem que a partir disso decorram diferenças, tais como, na largura do pico à meia altura (LMA), dentre outras. Por esse motivo, no solo os argilominerais além de se encontrarem intimamente ligados, costumam apresentar tamanho de cristal, grau de cristalinidade entre outras características, diferentes daquelas consideradas padrão, obtidas nos minerais isolados.

A estrutura predominante dos óxidos de Fe consta de arranjos de íons oxigênio (O) e hidroxilas (OH), de empacotamento denso, onde o Fe ocupa sítios intersticiais octaédrais. Assim, a unidade estrutural básica desses óxidos são os octaedros, diferenciando-se entre si por apresentarem arranjos distintos destas unidades estruturais e das ligações que as unem uns aos outros. O grau de cristalinização e o tamanho do cristal são, no entanto, variáveis e dependem das condições em que os cristais foram formados, sendo em sua grande maioria, bem

cristalinizadas, e facilmente determinadas pela técnica de Difração de Raios-X (CORNELL; SWERTAMNN, 2003).

As superfícies dos óxidos de Fe possuem sítios com cargas elétricas que contribuem para ocorrência de sorção de cátions, ânions e de outros minerais (COSTA; BIGHAAN, 2009). Essas cargas podem ser, portanto, positivas ou negativas, dependendo do pH ocorrente nas arestas quebradas desses minerais, da presença em superfície de grupamentos ferrol ou aluminol, e, em razão da existência ou não da substituição do Fe por Al. Desta forma, os grupos funcionais superficiais destes óxidos possuem caráter anfótero, ou seja, atuam como ácidos ou bases, de acordo com as características químicas predominantes no meio, principalmente, de acordo com o pH. Esta particularidade assume relevante importância nos solos em que estes óxidos são encontrados de forma mais expressiva, tais como Latossolos e Argissolos (RESENDE et al., 2007; STRECK et al., 2008, KÄMPF et al., 2012).

Conforme mencionado, os óxidos de Fe podem apresentar substituição parcial de Fe por outros cátions, dependendo da disponibilidade destes substituintes, o que guarda relação com especificidades do ambiente de formação desses óxidos (KÄMPF et al., 2009). Essas alterações são muito comuns nos materiais encontrados na natureza (COSTA; BIGHAM, 2009), de maneira que, a composição química dos óxidos de Fe naturalmente formados na crosta terrestre, refletem aspectos químicos do ambiente de gênese destes minerais, entre outras características da condição do meio no momento da sua formação (FITZPATRICK; SCHWERTMANN, 1982). Disso também decorrem influências sobre os atributos químicos e mineralógicos desses óxidos de Fe.

Relação negativa é atribuída entre substituição de Fe por Al e cristalinidade, medida pelos espaçamentos (d) e pela LMA, indicando que sua ocorrência dificulta a cristalinização, do mesmo modo que acontece na presença de MO (FITZPATRICK; SCHWERTMANN, 1982). A esse respeito, Kämpf; Schwertmann (1983) já sugeriam que os componentes orgânicos proporcionam efeitos de favorecimento na cristalinização de formas amorfas de hidróxidos de Fe.

As SI se dão preferencialmente com cátions metálicos de valência entre 2^+ a 4^+ , que apresentem número de coordenação 6 ou octaédrica. Assim, o grau de substituição do Fe por outros cátions decorre principalmente da similaridade do tamanho do raio iônico e da valência do cátion substituinte ao Fe (CORNELL; SCHWERTAMNN, 2003; COSTA; BIGHAM,

2009). Também pesam a propensão destes íons em formar estruturas cristalinas análogas, e ainda, sua concentração no meio de formação.

Até o momento, pesquisas se dedicaram especialmente para o esclarecimento dos mecanismos envolvidos nas SI de Fe por Al nas Gt (KÄMPF et al., 2009). Sua ocorrência é bastante comum e é possível graças à similaridade entre valência (III) e tamanho do raio iônico do Fe e do Al ($Al^{3+} = 0,51$ nm), ocorrendo na posição octaedral desses óxidos de Fe. Os estudos reportam que em ambientes de baixa atividade de Si e alta atividade de Al, comum aos solos intemperizados das regiões tropicais, essa substituição varia entre média a alta, com valores entre 0,15 a 0,33 mol mol⁻¹. Valores inferiores a 0,15 mol mol⁻¹ (considerados baixos) desta SI são atribuídos à ocorrência de Gt em solos ligeiramente ácidos, eutróficos e redoximórficos, situação em que a mobilidade do Fe supera a do Al. A respeito da SI de Fe por Al em Hm, temos que em Latossolos brasileiros os valores ocorrem entre 40 e 170 mmol mol⁻¹ e, além disso, também foi citada a substituição de O²⁻ por OH na estrutura cristalina deste óxido (COSTA; BIGHAM, 2009).

A determinação da SI na Gt é possível através de um procedimento que utiliza difração de raios-X. De acordo com Schulze (1984), a SI pode ser estimada utilizando posições dos reflexos (110), (111) e (130), em que estes são deslocados a ângulos maiores, e conseqüente, menor valor de (d), conforme acréscimo do teor de Al na estrutura. Conforme exposto, isto decorre do menor raio do substituinte em relação ao Fe³⁺. Assim, quando Al substitui Fe na estrutura da Gt, a medida do tamanho da célula unitária diminui (FITZPATRICK; SCHWERTMANN, 1982; SCHULZE, 1984), sendo a cristalinidade da partícula também prejudicada.

De forma geral, SI mais elevadas nos óxidos de Fe estão relacionadas a solos mais intemperizados com maior atividade de Al (FITZPATRICK; SCHWERTMANN, 1982). Além disso, os mesmos fatores que favorecem a formação da Gt favorecem a SI neste mineral (SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985). Assim, em termos de expressividade, a Gt encontrada nos Latossolos do Brasil reporta maior grau de SI em relação à Hm (CURI, 1984; SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985).

Já a área superficial dos minerais por unidade de massa (m² g⁻¹), definida por área superficial específica (ASE), diz respeito à capacidade dos óxidos de Fe apresentarem em sua estrutura, grupos funcionais aptos a interagir com espécies iônicas na fase líquida e com gases

(COSTA; BIGHAM, 2009). Eles destacam ainda, que esta característica também é influenciada por atributos dos minerais, tais como, tamanho das partículas, guardando dependência com o tipo e grau de SI, e com condições do ambiente de formação (pH, temperatura, pressão, composição química da solução, etc.).

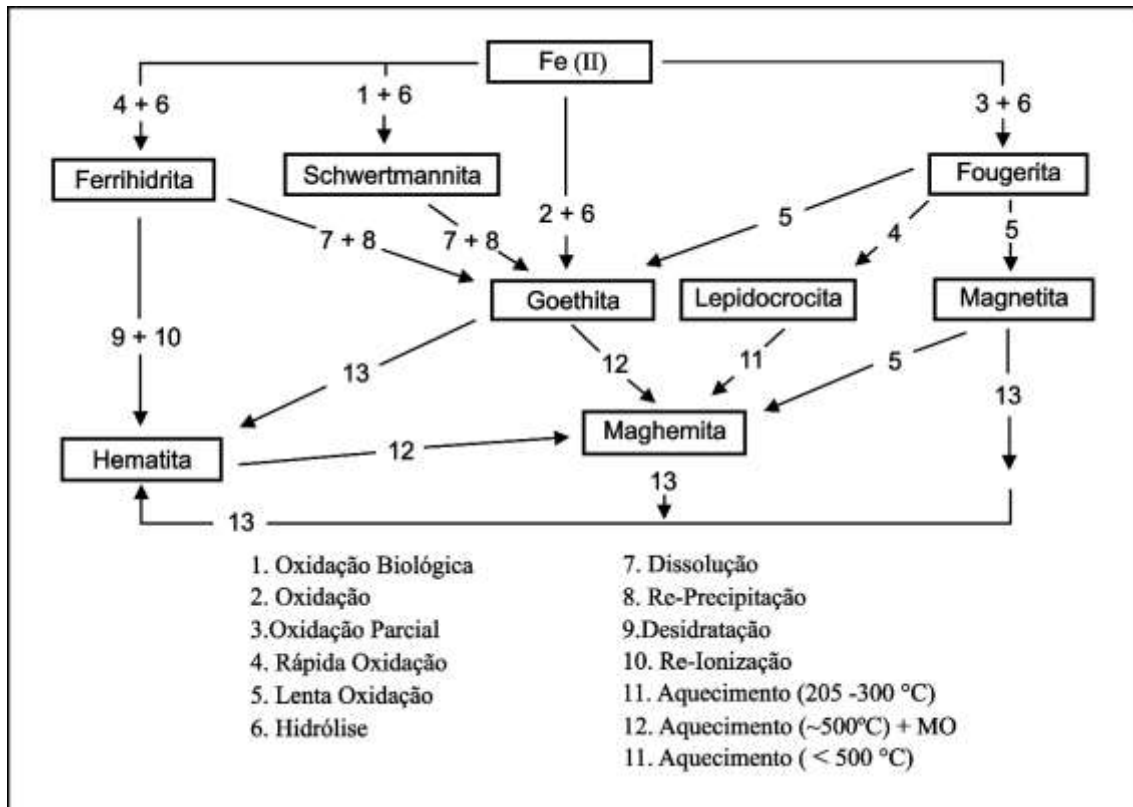
Sendo os cristais de óxidos bastante pequenos (5-150 nm), devido à alta energia de cristalinização envolvida, bem como, a outros fatores inibitórios, como complexação do Fe solúvel pela MO, as desordens na estrutura destes cristais são corriqueiras, incrementando muito os valores de ASE e contribuindo de forma expressiva para sua reatividade (SCWERTMANN, 1991). Elevados valores de ASE dos óxidos de Fe decorrem do seu pequeno tamanho e da ocorrência de baixo grau de cristalinidade.

Em qualquer tamanho de partícula, os óxidos de Fe são utilizados como indicadores do pedoambiente (COSTA; BIGHAM, 2009). Dentre as principais formas de óxidos de Fe pedogênicos comumente encontradas nos solos estão a Hm (α -Fe₂O₃) e a Gt (α -FeOOH), que ocorrem em conjunto com menores quantidades de maghemita (Mgh) (γ -Fe₂O₃) e Fhd (Fe₅HO₈.4H₂O) (KÄMPF; SCHWERTMANN, 1983). Os distintos processos envolvidos na formação e evolução dos óxidos de Fe em diferentes condições ambientais são apresentados na figura 1.

A Fhd constitui-se de uma forma mal cristalizada de ferro, de coloração marrom, detectada em situações de má drenagem. É considerado um precursor de outros diversos óxidos de Fe mais estáveis e mais bem cristalizados, principalmente da Hm, que se forma através de uma via sólida (BIGHAM et al., 2002; CORNELL; SWERTAMNN, 2003; COSTA; BIGHAN, 2009).

De acordo com as condições do meio, a Fhd apresenta baixo grau de ordenamento estrutural, podendo formar outros diferentes óxidos de Fe, como a Gt. Neste caso, a formação envolve necessariamente etapas de dissolução e posterior precipitação à Gt. Isto decorre dos octaedros presentes na Fhd compartilharem suas faces, o que impede a transformação direta via estado sólido, para Gt (COSTA; BIGHAM, 2009). Nesta situação, a dissolução envolve rompimento das ligações do tipo O-O entre os octaedros, oportunizando a nucleação e crescimento de novos octaedros de Fe, que virão a constituir a Gt, de forma que, torna-se mais sujeita à influência dos atributos químicos da solução do solo em comparação à rota de formação da Hm.

Figura 2 - Representação esquemática das reações químicas envolvidas na formação e transformação dos óxidos de Fe segundo algumas variáveis ambientais. MO – Matéria Orgânica.



Fonte: Costa; Bigham (2009).

Sendo comumente encontrada em associação a outros óxidos de Fe, tais como a Gt, Hm e Lp, a Fhd tem sua identificação em solos dificultada em razão das baixas concentrações de ocorrência. Conforme Schwertmann e Kämpf (1985), esta forma de óxido de Fe tende a sofrer rápida conversão em outras espécies minerais, exceto se submetido à estabilização por compostos orgânicos ou se adsorver ao Si.

A Mgh é um mineral ferromagnético comum em solos desenvolvidos de rochas vulcânicas básicas (COSTA; BIGHAM, 2009) formado principalmente a partir da oxidação total ou parcial da magnetita, com estrutura cristalina muito semelhante a essa. É um óxido isomórfico à Hm, possuindo características ferromagnéticas, em razão do desequilíbrio estequiométrico de spins na sua estrutura. A Mgh possui conformação cúbica, composta por tetraedros e octaedros de Fe e sítios vacantes provenientes da alteração da valência do Fe ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) (SHWERTMANN; TAYLOR 1989; BIGHAM et al., 2002). Eles indicam que a

principal rota de formação consiste na oxidação do Fe^{2+} da sua estrutura durante o intemperismo ou queima de resíduos orgânicos da superfície dos solos, na presença de outros óxidos de Fe.

A Hm é o segundo mineral mais comumente encontrado em condições naturais, identificado em solos e rochas sedimentares, metamórficas e magmáticas, tendo sido um dos primeiros minerais analisados por difração de raios-X, por ocasião da ampla distribuição geográfica em que ocorre (COSTA; BIGHAM, 2009). Da mesma forma que a Gt, é extremamente estável, sendo, por isso, geralmente considerado membro final da transformação de outros óxidos de Fe (CORNELL; SWERTAMNN, 2003).

A ocorrência da Hm é muito usual nas regiões tropicais e intertropical quente e úmida, podendo ser detectada em grandes quantidades em solos bem drenados, preferencialmente nas posições mais estáveis do terreno, e sendo responsável pela pigmentação avermelhada dos solos. Em termos estruturais, e de acordo com Bigham et al. (2002) desenvolve-se em camadas de íons O sobrepostas no “eixo z”, tendo 2/3 dos octaedros ocupados por Fe^{3+} , onde cada um destes octaedros compartilha uma face com outro da camada sobreposta. Com relação à ASE, as Hm encontradas na natureza possuem valor máximo de $47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (TORRENT et al., 1994).

Finalmente, a Gt é o óxido de Fe mais comum, sendo identificado em praticamente todos os ambientes pedogênicos (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989; COSTA; BIGHAM, 2009), guardando relação com a sua elevada estabilidade termodinâmica em condições de temperatura ambiente (CORNELL; SWERTAMNN, 2003). É considerada uma das primeiras formas provenientes do intemperismo dos minerais primários, sendo assim, principalmente identificada em solos jovens ou nos horizontes próximos às rochas (CURI; FRANZMEIER, 1984). Sua coloração varia de tons amarelados até o marrom, com larga utilização para fins industriais.

Assim como a Hm, a Gt possui distribuição e formação diretamente influenciadas pelas características particulares do ambiente em que ocorrem. A respeito disso, aquelas encontradas em solos formam-se a partir de rochas com baixa concentração de Fe, em regiões de climas mais frios e úmidos, e/ou em posições do relevo em que haja um favorecimento do acúmulo de água ou temperaturas mais baixas. Sua ampla presença em solos e sedimentos também é atribuída às diversas rotas que levam a sua formação.

Em termos estruturais, a Gt é formada por cadeias duplas de octaedros de $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ no decorrer do “eixo z”. Estas possuem vacâncias nos espaços octaedrais das cadeias duplas, em razão dos Fe^{3+} ocuparem somente metade dos sítios nos octaedros, sendo ligadas umas às outras através do compartilhamento de um íon O apical e por pontes de hidrogênio (BIGHAM

et al., 2002). A estrutura mais compacta em relação à Hm resulta em valores da ASE muito mais elevados, variando entre 21 e 700 m² g⁻¹ (CORNELL; SWERTMANN, 2003).

Diante do exposto, temos que, a formação da Hm e da Gt segue rotas diferentes, mas é considerada competitiva, visto que as condições que favorecem a gênese de uma são desfavoráveis à outra. Portanto, a predominância de uma dessas fases sobre a outra, guarda relação direta com o meio onde esses minerais se encontram (COSTA; BIGHAM, 2009).

Nos solos a Hm é formada através de uma reação no estado sólido, a partir do seu precursor, a Fhd, sendo favorecida pelas seguintes condições ambientais: a) elevado teor de Fe na rocha original, o que favorece a alta liberação de Fe; b) pH em torno de 7,0, condição química que facilita a agregação da Fhd; c) temperaturas elevadas e baixa atividade de água, que incrementam a desidratação e a estabilidade; d) rápida decomposição e mineralização da biomassa, resultando em pequena complexação do Fe.

Na natureza ocorre ampla variação destas condições ambientais, conforme profundidade do solo, posição na paisagem e das condições de drenagem do perfil. Isto também influencia o favorecimento da ocorrência de uma ou outra rota de formação, entre Hm ou Gt, a partir da Fhd. Desta maneira, em condição de teores elevados de MO na porção superficial do solo, ocorre a complexação do Fe, impedindo a precipitação da Fhd, e por consequência, da Hm, beneficiando a nucleação dos octaedros de Fe e a formação da Gt.

Por outro lado, embora a Gt apresente distribuição mais abrangente em termos de distribuição global, nas regiões tropicais, onde predominam as temperaturas elevadas na superfície do solo, há um favorecimento para predomínio da Hm nesta condição. Isto pode ser observado em climossequências que consideraram a variação da idade do solo, onde se reporta o favorecimento da Gt em condições mais frias e solos mais jovens, em detrimento da Hm (KÄMPF; SCHWERTMANN, 1983). Esses autores obtiveram que para formação desses dois óxidos, a diminuição do pH incrementa a formação de Gt na rota de transformação da Fhd, em prejuízo da Hm. Eles destacam que em condições de predomínio de baixas temperaturas, a influência do pH sobrepõe a da temperatura, enquanto onde predominam as temperaturas mais elevadas, este fator é mais importante do que o pH. Ainda, sobre a influência da variação do material de origem, rochas pobres em Fe e com altas concentrações de Na⁺ e K⁺, favorecem a formação de Gt, enquanto naquelas ricas em Fe e pobres em Na⁺ e K⁺, ocorre maior formação de Hm. Em se tratando de um mesmo material de origem, as condições químicas distintas são

o principal fator de influência sobre o tipo de óxido de Fe formado, de maneira que, Hm predomina nas partes mais altas do terreno, enquanto Gt está presente em maiores quantidades nas porções inferiores. Da mesma forma, em hidrossequências de solos mais aerados (bem drenados) tendem a apresentar valores mais elevados de Hm, enquanto nos mal drenados, há um favorecimento na dissolução da Hm, predominando a Gt (SCWERTAMANN; TAYLOR, 1989).

Nota-se, portanto, que a distribuição da Hm e Gt nos solos é bastante variável. Diante do exposto, os principais fatores que favorecem a formação de Gt em detrimento a da Hm no solo, colaborando para aumentar a relação $Gt/(Gt + Hm)$, temos os menores teores de Fe no material de origem, as baixas temperaturas, o maior grau de umidade e teor de MO e os valores de pH mais baixos (KÄMPF; SCHWERTMANN, 1983; SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985; SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989; V. F. MELO et al., 2001b). Ainda pesam que as características mineralógicas distintas destes dois óxidos de Fe, tais como grau de substituição isomórfica de Fe por Al na estrutura, grau de cristalinidade, tamanho e forma do mineral, guardam relação com o material de origem, nível de intemperismo e condições biopedoclimáticas (MELO et al., 2001b).

2.5.2 Caulinita

A caulinita (Kt) é o filossilicato mais presente nos solos em geral, principalmente nos altamente intemperizados, perfazendo em termos de volume, cerca de 70 % da composição mineralógica dos solos, e por admitir maior abrangência de ambientes, é considerada um dos minerais de maior ocorrência, principalmente nos solos ácidos desenvolvidos sob condições de tropicalidade e subtropicalidade (KÄMPF et al., 2009; MELO; WYPYCH, 2009; RESENDE et al., 2012; KÄMPF et al., 2012). Sua grande expressividade decorre principalmente, do processo de dessilicação, comum nesses ambientes.

Considerando sua formação geológica a partir da hidrólise parcial de feldspatos e ou outros argilominerais, nas condições ambientais dos solos, a gênese da Kt é beneficiada por relações mais elevadas de Al/Si, pH baixo e praticamente ausência de Na, Ca, Mg, Fe e K na solução do solo (MELO; WYPYCH, 2009). Esses autores enfatizam que a neogênese é o processo de formação mais expressivo das Kt, onde ocorre a dissolução de minerais primários, seguida da reprecipitação do Si e do Al, a partir da solução do solo. Existe ainda a possibilidade

de transformação direta das micas e feldspatos até minerais cauliníticos, através de intemperismo físico, sob condições de temperatura, umidade e lixiviação elevadas, de ocorrência menos expressiva.

Dentre as principais características deste argilomineral estão a baixa reatividade, baixa CTC (3 a 15 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$), baixa substituição isomórfica (suas cargas são majoritariamente pH dependentes, originadas nas bordas ou superfícies de quebras das camadas), não expansibilidade (ligações por pontes de H entrecamadas). Com relação à forma, nos solos apresentam empilhamento desordenado, com formato de sanfonas quando de origem pedogênica e hexagonal, quando de origem geogênica.

Sendo um aluminossilicato lamelar natural do tipo 1:1, apresenta dois tipos de superfície, assimétricas e eletricamente neutras, sendo um lado constituído por uma estrutura do tipo gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$ – lado da lamela recoberto por grupamentos OH) e o outro por uma estrutura do tipo sílica (SiO_2 – lado da lamela recoberto por íons de O) (SCHULZE, 1989; McBRIDE, 1994). A maneira e a perfeição do empilhamento das lâminas tetraedrais e octaedrais que formam a Kt não são constantes, o que constitui o principal diferencial entre as argilas pertencentes a este grupo (VIEIRA, 1975). Assim, esses minerais são considerados de baixa cristalização, em relação aos demais materiais cristalinos.

Geralmente as Kt encontradas em solos são altamente desordenadas, e muitos dos reflexos nos difratogramas de raios-X (DRX) não apresentam padrões precisos. Isto se dá em razão de normalmente apresentam desordenação no empilhamento das camadas, que crescem preferencialmente no plano X-Y (largura-comprimento), em prejuízo ao eixo Z (espessura). Com isso, apresentam-se na forma de placas, o que lhes insere na classe dos filossilicatos. O crescimento em espessura decorre da união das camadas 1:1 adjacentes, por meio de ligações de H, onde a distância interplanar basal do mineral verifica-se em torno de 0,72 nm, sendo o espaço entrecamadas fixo.

Essas desordens estruturais têm seu grau diretamente influenciado pela variação do teor de Fe nas Kt, que podem ter cerca de 2 até 15 % de Fe^{3+} em substituição ao Al^{+3} , na lâmina octaédrica (MELO; WYPYCH, 2009; KÄMPF et al., 2012). Estudos de Melo et al. (2001a) reportam valores entre 10,9 e 28,9 g kg^{-1} para os teores de Fe_2O_3 extraído com solução de NaOH 5 mol L^{-1} fervente, em Kt de solos brasileiros, medida que é utilizada para se estimar a SI.

A cristalização pode ser inibida pelo Fe estrutural, o que também ocorre na presença de cátions alcalinos, onde o primeiro atua como impureza comum na estrutura da Kt (CHURCHMAN, 2000). De acordo com esse autor, à medida que Fe aumenta em quantidade, desloca os átomos de Al, e a tensão de cristal pode aumentar, limitando assim o seu crescimento, de modo que o tamanho de partícula e a ordem estrutural provavelmente serão diminuídos por um alto teor de Fe.

Entre os fatores empregados para explicar as variações na cristalinidade da Kt considera-se a drenagem, o material de origem e a profundidade do perfil (HUGHES; BROWN, 1979). Conforme estes autores, as Kt com maior grau de cristalinidade são encontradas em maiores profundidades, geralmente em solos bem drenados formados sobre substrato granítico ou sedimentares.

Em decorrência das variações existentes no ordenamento estrutural das Kt, foram criados os denominados índices de cristalinidade ou índice de Hinckley, que são medidos por DRX, e servem para estimar o grau de desordem desses minerais em sedimentos. Já para as Kt dos solos, utiliza-se medir o índice proposto por Hughes e Brown (1979), a partir das intensidades do reflexo (020) a 0,446 nm (h_1) e de cerca de 0,243 nm (h_2 , no *background*), entre os reflexos (131, 200) e (003), utilizando $I = 1,93h_1/h_2$. Neste caso, índices superiores a 40 indicam boa cristalização das Kt, enquanto para valores entre 10 e 5, se referem a Kt desordenadas. Para diferentes solos brasileiros, diversos estudos encontraram valores entre 3,7 e 26,3 (MELO et al., 2002a; MELO; WYPYCH, 2009).

As Kt também são qualificadas de acordo com a LMA do reflexo (001), considerada inversamente proporcional a dimensão dos domínios de difração, e que serve para estimar o DMC (001), equiparado à sua espessura. Verifica-se o efeito da elevação do teor de Fe no grau de desordem de forma indireta, através do incremento no valor de LMA (001), assim como do espaçamento $d(001)$. Esses efeitos refletem interferências ocorridas durante a formação do mineral, durante o intemperismo e a pedogênese.

O DMC é estimado indiretamente no domínio (001) a partir de difratogramas de raios-X de amostras orientadas, tomando-se a LMA dessa reflexão e utilizando a equação de Scherrer (MELO; WYPYCH, 2009), apresentada nesta revisão no item que trata da difratometria de raios-X. De acordo com esses autores, os diferentes estágios de intemperismos dos solos se refletem nas características da Kt, onde, de forma geral, em solos jovens, a Kt apresenta menor espessura, ou seja, menor DMC (001), devido ao menor empilhamento de camadas. Eles ainda

reiteram que, independente das condições pedoclimáticas, as Kt apresentam reduzido crescimento na região basal, com crescimento preferencial nas direções a e b (crescimento em placas). O formato de placas hexagonais é atribuído ao empacotamento fechado dos O e H em um padrão hexagonal, o que não é observado em minerais com baixa cristalinidade. Nas condições do solo, a formação da Kt sob influência de outros minerais, da MO e de íons que não fazem parte da estrutura do mineral resulta em formação de partículas que diferem da forma hexagonal. Há que se considerar ainda, que pela própria ação do intemperismo as faces euhédricas podem ser desgastadas.

Já a ASE da Kt é atribuída principalmente às superfícies externas planares das bordas. Isto se dá em razão destes argilominerais não possuírem expansibilidade em condições ambientais, já que não apresentam superfície interna, ao terem suas camadas unidas por pontes de H. Assim, via de regra a Kt apresenta baixos valores de ASE. Estimando valores desta característica em argilas desferrificadas, Melo et al. (2001a) encontraram valores entre 35,3 e 80,6 m² g⁻¹ para ASE em solos brasileiros do Grupo Barreiras, no Espírito Santo. Eles relacionaram o maior valor aos menores valores de DMC (001) e do tamanho da partícula na direção a e b, e identificaram que em profundidade a ASE é inferior, relacionando este resultado à menor interferência de partículas orgânicas e minerais, situação em que os cristais da Kt atingem os maiores tamanhos.

No que se refere à interação com outros materiais, a Kt possui elevada afinidade com metais pesados, com ânions fosfato e alta capacidade de retenção de moléculas de agroquímicos. De acordo com Kämpf et al. (2012), em razão dos óxidos e dos materiais húmicos apresentarem elevada afinidade com metais pesados, ocorre um aumento da sorção destes nos argilominerais. Assim, estima-se que a sorção de metais e ânions é mais eficiente nas situações em que a Kt está associada à óxidos de Fe. Conforme Bayer et al. (2001) a interação com a MO avaliada pelas suas taxas de decomposição, remetem ao fato de que solos com cargas variáveis, como os caulíníficos, são capazes de contribuir para o incremento do sequestro de carbono.

2.6 TÉCNICAS COMUMENTE UTILIZADAS PARA AVALIAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO E CAULINITAS

Diante do exposto até aqui, percebe-se a complexidade envolvida nos assuntos que se referem ao sistema solo, tornando-o difícil de ser analisado. Apesar disto, ao longo dos últimos anos, muitas técnicas foram desenvolvidas buscando compreender as transformações dinâmicas que ocorrem no ambiente edáfico. O avanço do conhecimento desta ciência é fruto da elaboração teórica e da investigação de modelos por meio de técnicas e instrumentos adequados (FABRIS et al., 2009).

A identificação e caracterização das espécies minerais em amostras de solos ocorre hegemonicamente a partir de metodologia complexa, envolvendo a análise conjunta de resultados analíticos disponíveis (RESENDE et al., 2011). Embora exista um número bastante elevado de técnicas possíveis para as análises de mineralogia, as ferramentas básicas continuam a constituir os principais instrumentos para a realização das pesquisas nesta área (FABRIS et al., 2009).

Neste texto serão apresentados aspectos gerais referentes a algumas técnicas utilizadas em estudos mineralógicos dos solos, a maioria delas empregadas neste trabalho, e que são as mais comumente utilizadas nas pesquisas dos argilominerais e óxidos expressivos ocorrentes nos solos tropicais. Graças a sua utilização, muito têm se elucidado sobre a gênese dos solos, contribuindo para avanços na sistematização dos conhecimentos e auxiliando na compreensão dos processos já ocorridos, bem como, da predição do comportamento deste recurso natural.

2.6.1 Dissolução química seletiva

A determinação da distribuição relativa das formas de Fe e Al no solo é melhor evidenciada através de procedimentos de dissolução seletiva (ABREU JR. et al., 2009), podendo ainda ser utilizados para obtenção da fração oxídica em metodologias de extração sequencial e seletiva (MELO et al., 2002b).

Diferentes técnicas utilizando Ditionito-Citrato-Bicarbonato (DCB), nas variações do método original proposto por Mehra e Jackson (1960), são utilizados para extrair formas de Fe livres ou pedogênicas, que perfazem, principalmente, os óxidos cristalinos como Hm e Gt. Podem ainda, extrair formas de baixa cristalinidade como a Fhd, e não cristalinos ou amorfos,

bem como, aquelas ligadas pelos compostos orgânicos aos constituintes do solo (ABREU JR. et al., 2009).

Quando empregadas na sequência de técnicas para remoção de formas de Fe e Al pouco cristalinas, como o tratamento com oxalato ácido de amônio (OAA), a forma de Al extraída pelo DCB diz respeito àquela que perfaz a substituição isomórfica do Fe na estrutura cristalina dos óxidos. O uso da extração que utiliza OAA na ausência de luz visa obter a fração do Fe e do Al dos materiais amorfos e óxidos pouco cristalinos. Finalmente, as formas de Fe e Al que se encontram complexadas à MO podem ser quantificadas através da extração com pirofosfato de Na alcalino a pH 10,0.

Todas essas determinações possuem importantes aplicações nas pesquisas em mineralogia dos solos, pedogênese, classificação, e no entendimento do comportamento químico e físico do solo (MELO et al., 2001b; INDA JÚNIOR; KÄMPF, 2003).

2.6.2 Difractometria de raios-X

A técnica da difratometria de raios-X surgiu na Alemanha em 1895, sendo aplicada aos estudos de diversos materiais, incluindo os minerais. A metodologia é atualmente a técnica padrão na identificação e estudo dos minerais, na análise das suas fases e determinação das estruturas cristalográficas (SCHULZE, 1989) sendo sua utilização uma prática rotineira, em conjunto com outras técnicas analíticas.

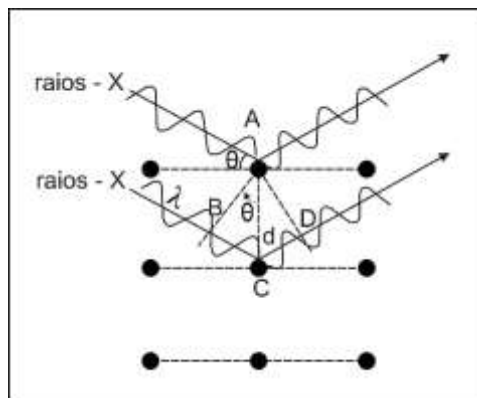
Por se tratar de uma das ferramentas mais difundidas na identificação e caracterização (incluindo tamanho de cristal, grau de cristalinidade, substituintes isomórficos) de materiais policristalinos como os minerais do solo (situação onde ocorre mais de uma fase cristalina), vêm sendo amplamente utilizada nas pesquisas desses materiais, especialmente dos presentes na fração argila (GONÇALVES et al., 2008; FABRIS et al., 2009; RESENDE et al., 2012). Neste sentido, seu uso aplica-se às pesquisas que investem, entre outros, na detecção das alterações mineralógicas dos solos, tais como aquelas que se estima capazes de serem proporcionadas pelos diferentes usos deste recurso natural.

A descoberta dos raios-X remonta estudos experimentais de Wilhelm Conrad Röntgen investigando raios catódicos em 1895, mas sua aplicação na identificação de minerais só ocorreu depois que Marx Von Laue sugeriu em 1912, que a estrutura atômica periódica de um

crystal poderia ser utilizada para difratar os raios (RESENDE et al., 2012). De acordo com esses autores, o avanço dessa compreensão permitiu entender que a difração de raios-x pelos cristais dos minerais reside na sua dispersão pelos elétrons dos átomos sem que ocorra mudança do comprimento de onda.

Tal fenômeno resulta da interferência construtiva das ondas de feixes difratados por planos atômicos da estrutura ou rede cristalina do mineral, justificada pela Lei de Bragg. Nesta, a condição para que ocorra a referida interferência construtiva (em fase) é dependente da diferença (em números inteiros) do comprimento de onda (λ) que diz respeito à distância percorrida pelo feixe de raios-x difratados, esquematicamente ilustrado na figura 3.

Figura 3 - Esquema apresentando a difratometria de raios-X



Fonte: Resende et al. (2011).

Nota-se que o caminho óptico percorrido pelo raio incidente (2) é maior no plano inferior, na razão que equivale a BCD. Sendo $DC=BC$, temos que, $\lambda=2BC$, e uma vez aplicando nisso a trigonometria, $BC=d.\text{sen}\theta$, e assim, $2BC= 2 d.\text{sen}\theta$. Caso a difração ocorra em fase, ou seja, havendo interferência construtiva, a diferença do caminho percorrido pelo raio será um número inteiro (n) de comprimento de onda (λ), em que a denominada Lei de Bragg se dá por (7):

$$n \lambda = 2d.\text{sen}\theta \quad (7)$$

sendo:

n = número inteiro (1,2,3...) dizendo respeito à ordem de difração ou reflexão

λ = comprimento de onda dos raios-x incidentes

d = distância entre os planos atômicos (analogamente a impressão digital dos minerais)

θ = ângulo de Bragg

Assim, a Lei de Bragg é fundamentada na periodicidade da distribuição atômica da rede cristalina, e apenas para alguns valores de θ as reflexões oriundas de todos os planos paralelos alcançados pelos raios-x serão adicionadas (estarão em fase). É importante destacar que o plano refletido demonstra sua intensidade incrementada em resposta ao maior número de planos.

O princípio fundamental da interpretação dos difratogramas através da aplicação da referida Lei consiste no cálculo da distância (d), que é a distância entre os planos atômicos, e se constitui de uma característica intrínseca de cada mineral, sendo o principal parâmetro na identificação dos minerais presentes em uma amostra (RESENDE et al., 2012). Ainda, neste sentido, para cada mineral existem diferentes intensidades relativas para cada pico, representadas pelas várias reflexões de um mesmo mineral num dado difratograma. Dentre estes, o mais intenso é atribuído valor 100, sendo designados aos demais, valores relativos às suas intensidades.

Entre outros, a descoberta dos raios-x finalmente oportunizou evidenciar a estrutura dos cristais como sendo organizada em arranjo tridimensional regular dos átomos. Desde então, isto têm auxiliado no entendimento de grande parte das propriedades físicas e químicas destes materiais. O desalinhamento das unidades individuais da estrutura cristalina, implicam variações nestas estruturas, que são passíveis de serem distinguidas entre os minerais através de um difratograma de raios-x. Isto pode ser determinado em razão do deslocamento, largura, intensidade e ombreira dos picos de difração, etc.

Além destas informações sobre a identificação das fases minerais, a DRX também serve para determinar o grau de cristalinidade e tamanho da partícula. Assim, tão menor será o tamanho da partícula ou cristal (menor grau de cristalinidade), quanto mais largo for o pico do difratograma, e o oposto, para os picos estreitos (Figura 4).

Essa determinação do tamanho dos cristais refere-se ao tamanho dos seus domínios coerentes (não necessariamente ao tamanho físico do cristal) e é obtida ao comparar-se a LMA da amostra analisada, com outra de um cristal maior usado como referência, inferindo-se valores a partir da conhecida Lei de Scherrer (KLUG; ALEXANDER, 1954), em que se têm (8):

$$\text{DMC} = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (8)$$

Onde:

DMC= diâmetro médio do cristal, perpendicular ao ângulo difratado

K = Fator de forma (convencionalmente =0,9)

λ = comprimento de onda dos raios-x

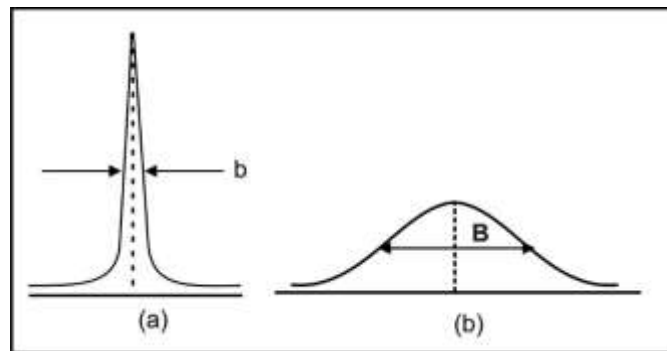
β = largura da linha pura ($\beta= B-b$)

B = Largura da amostra à meia altura do ângulo 2θ (mensurada diretamente no difratograma)

b = Largura à meia altura da referência (usualmente quartzo em ângulo 2θ)

θ = ângulo da incidência da radiação em radianos

Figura 4 - (a) Pico de uma partícula grande e bem cristalinizada com largura do pico à meia altura = b ; (b) pico de outra partícula menor ou pior cristalinizada, com largura de pico à meia altura = B



Fonte: Resende et al. (2011).

Esse tamanho ou grau de cristalinidade dos minerais é uma informação muito importante para obtenção do grau de substituição isomórfica de certos minerais primários e secundários, ou seja, das quantidades de locais que um determinado elemento ocupa em lugar de outro na estrutura cristalina, sem causar alterações relevantes nesta (RESENDE et al., 2012). Sobre isso, em Latossolos desenvolvidos de basalto, as Gt tendem a apresentar tamanhos menores que as Hm (CURI; FRANZMEIER; 1984). Para verificação destas informações, torna-se importante a determinação da expressão dos picos dos minerais, nas suas características intrínsecas, tais como a largura do pico a meia altura (LMA), diâmetro médio do cristal (DMC), grau de cristalinidade, substituição isomórfica, pois estes valores estão ligados à identificação específica de cada mineral (RESENDE et al., 2011).

A interpretação conjunta das informações geradas pelos difratogramas como resposta aos planos atômicos dos minerais à radiação dos raios-x é tarefa que exige treinamento e acurácia. Além disso, para obtenção de bons resultados, as amostras precisam ser coletadas e pré-tratadas

com rigor científico analítico, assegurando a representatividade e “limpeza” do material, respectivamente.

Com relação a isto, é fundamental a remoção de materiais cimentantes indesejáveis para que ocorra a obtenção de um bom difratograma, sempre atentando-se aos cuidados que evitem danificar as amostras, dado o pequeno tamanho e grande superfície específica dos argilominerais do solo (FABRIS et al., 2009). A esse respeito cita-se necessidade de atenção ao tipo de moagem, e nas etapas de secagem, remoção de materiais como sais solúveis, carbonatos, MO, óxidos de Fe, óleos, que utilizam equipamentos e/ou reagentes específicos para possibilitar a limpeza do material, preservando a qualidade da amostra. Finalmente, de acordo com esses autores, procede-se a escolha do método de disposição da amostra (orientada ou pó), que permitirá, de acordo com o grupo de minerais que se pretende privilegiar identificar, uma melhor leitura dos minerais ocorrentes. Neste caso, amostras orientadas costumam ser utilizadas em filossilicatos, devido às características da natureza planar destes materiais, enquanto amostras não orientadas ou em pó, são comumente utilizadas quando não se pretende gerar orientação preferencial, como nos casos em que se deseja um levantamento mais completo da mineralogia do material.

Após a escolha do tipo de montagem das amostras, estas podem ainda, ser submetidas a tratamentos químicos diferenciais, empregados vislumbrando ampliar a identificação das fases através de investigação de propriedades específicas de alguns grupos de minerais. A esse respeito, cita-se a saturação por Mg que possibilita expansão uniforme das camadas, minimizando variações de amostras secas ao ar, ideal para estudos de argilas expansivas como as vermiculitas e esmectitas.

A saturação por K serve para distinguir vermiculitas de cloritas, e com glicol ou glicerol, permite discriminar e separar argilominerais expansíveis que intercalam compostos orgânicos, promovendo a expansão das camadas e conseqüente deslocamento dos picos característicos. A elevação de temperatura também pode ser utilizada para, através da distinta estabilidade dos minerais, identificar argilas expansivas que sofrem colapso, ou distinguir cloritas das Kt, que se rompem quando expostas a temperaturas entre 500 e 550°C. Por fim, materiais magnéticos podem ser separados das outras fases nesta etapa dos tratamentos, facilitando a identificação destes materiais no emprego da DRX.

A busca e identificação das fases de argilominerais e minerais associados compreende a etapa final desta metodologia. Nela se agrega o conjunto de informações de todos os resultados obtidos, podendo ser realizada manualmente ou com o auxílio de softwares específicos para esta finalidade, permitindo a comparação automática, mais rápida e eficiente dos dados, facilitando a identificação mineralógica pretendida.

Conforme apresentado, a DRX foi empregada neste trabalho em razão de se tratar de uma das técnicas de maior praticidade e presteza na identificação e caracterização (incluindo tamanho de cristal, grau de cristalinidade, substituintes isomórficos) de materiais policristalinos como os minerais do solo, especialmente dos presentes na fração argila (RESENDE et al., 2012; GONÇALVES et al., 2008). A análise dos difratogramas obtidos possibilitou a caracterização qualitativa, com determinação das espécies minerais presentes nesta fração granulométrica de cada amostra, bem como, uma avaliação semi-quantitativa de cada uma dessas espécies minerais.

2.6.3 Termogravimetria e Análise térmica diferencial

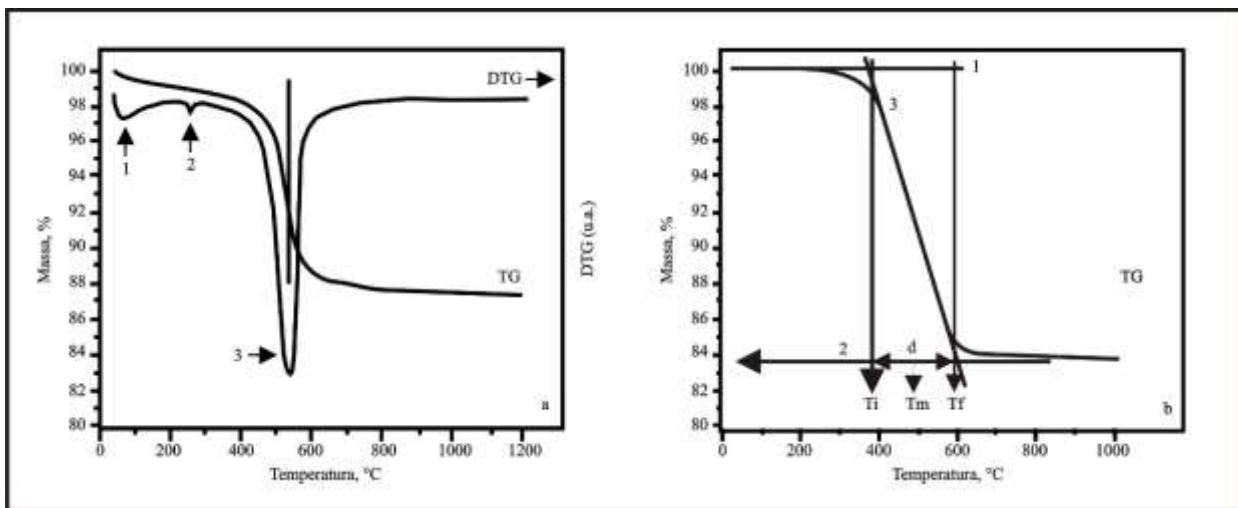
Na técnica da termogravimetria (TG) a massa de uma determinada substância é medida em função da temperatura, que varia, aumentando de forma controlada, ou é fixada, variando-se o tempo de exposição (FABRIS et al., 2009). De acordo com esses autores, na curva termogravimétrica, dois eventos térmicos são observados, onde se registra no eixo das ordenadas a percentagem de massa da amostra, com valores decrescentes de cima pra baixo, enquanto no eixo das abscissas, se assinalam os valores de temperatura ou do tempo, decrescentes da esquerda para a direita. Quando as curvas TG são submetidas à primeira derivada, obtemos a denominada Termogravimetria Derivada (DTG), a qual trata-se de um procedimento matemático que facilita a interpretação sobre os constituintes da amostra. Estas curvas apresentam três eventos térmicos.

A figura 5 (a) apresenta as curvas TG e DTG de uma amostra, com os eventos térmicos registrados para ambas. A leitura do evento térmico da DTG se faz na inflexão do pico da curva (em 3 na figura ilustrativa).

Para interpretação dos eventos térmicos (Figura 5b), inicialmente traçamos uma linha tangente à linha inicial da curva, onde não existe variação notória de massa (1) e outra linha tangente no final da curva (2), onde a massa já puder ser observada como constante, após

ocorrência do evento térmico. A seguir, traça-se uma outra tangente (3) sobre a curva inclinada, onde se dá o registro do evento térmico. Esta última tangente irá interceptar (1) e (2), e as projeções dos eventos térmicos no eixo das abcissas irão apontar a temperatura de início do evento térmico (T_i), e no final (T_f). Entre estas duas temperaturas ocorrerá um intervalo, o qual ao ser dividido por dois, indicará o ápice do evento térmico. A intercepção de (2) com o eixo das ordenadas expõe a perda de massa no evento térmico, através da subtração da intercepção de (3) com (1) menos intercepção de (3) com (2).

Figura 5 - a) Curva termogravimétrica diferencial típicas com a identificação de três eventos térmicos de perda de massa, anotado com números; e b) Curvas TG de montmorillonita cálcica



Fonte: Adaptado de Fabris et al. (2009).

Já na Análise Térmica Diferencial (ATD), a diferença de temperatura entre a substância e o material utilizado como referência é mensurada em relação à temperatura, durante o tempo em que a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Remontando aos seus aspectos históricos, temos que sua aplicação denota ao nome de H. L. Lê Chatelier, que em 1887, publicou “De l’action de la chaleur sur les argilles” em que descreveu um método útil ao estudo de argilas e minerais (IONASHIRO, 2005). O aprimoramento deste recurso permitiu desenvolver o que hoje conhecemos por ATD. O avanço dos estudos permitiu o entendimento de como ocorriam modificações nas substâncias, conforme intensificação do aquecimento. A partir dela obtém-se a curva térmica diferencial ou ATD, onde as diferenças de temperatura são dispostas no eixo das ordenadas, com as reações

endotérmicas voltadas para baixo e t ou T em abcissas, com valores crescentes da esquerda para a direita.

Desta forma, temos que, do mesmo modo que para outros materiais, a técnica ATD permite que a disposição de amostras de argilas submetidas a sucessivas temperaturas, mensuradas através de um termopar, resultem na geração de gráficos cartesianos da temperatura em função do tempo, a que se denominam “curvas de aquecimento” (MELO; WYPYCH, 2009). As descontinuidades provocadas pelo aquecimento indicam transições de fase ou reações de desidratação, de decomposição, etc. Sua aplicação nos estudos de minerais do solo é uma importante ferramenta para avaliação das variações de massa dos minerais 2:1 e Kt. Atualmente a técnica termogravimétrica permite a mensuração simultânea dos eventos endo e exotérmicos.

A metodologia que utiliza avaliações fundamentadas na ATD em argilominerais do solo é atualmente empregada com expressividade nos estudos de materiais caulíníticos. Assim, a utilização desta análise em conjunto com outras técnicas analíticas pode ser uma ferramenta muito interessante nas pesquisas de mineralogia do solo. Não obstante a isso, na fração argila, devido as suas características multifásicas, ocorrem dificuldades nessas determinações quantitativas, mesmo quando da utilização de pré-tratamentos para remoção seletiva de minerais das amostras. Outra limitação é a baixa precisão das determinações em solos jovens, com quantidades apreciáveis de minerais primários e secundários do tipo 2:1, quando eventos térmicos são sobrepostos, em razão da inexistência de tratamentos seletivos para dissolução destes materiais.

Assim a ATD foi utilizada nesta pesquisa buscando estimar a quantidade de Kt presente em amostras de argila previamente desferrificadas, com base na perda de massa, referente ao efeito de desidroxilação (COSTA et al., 2004). A técnica permitiu ainda, obter a cristalinidade do argilomineral nessas amostras, seguindo classificação de Smykatz-Kloss (1975), onde avalia-se o grau de desordem na estrutura da Kt de acordo com a temperatura de desidroxilação deste mineral, bem como, a quantificação do percentual de minerais 2:1 presentes.

2.7 JUSTIFICATIVAS PARA A REALIZAÇÃO DESTA PESQUISA

Os argilominerais e os óxidos são os constituintes mais abundantes na fração argila do solo (CURI et al., 1993), desempenhando importantes funções tanto sobre os processos geoquímicos, como sobre a própria gênese dos solos. Devido à sua natureza reativa, possivelmente refletem susceptibilidade aos efeitos das modificações impostas pela nova

condição de cultivo oportunizadas pelo SPD continuado. O esclarecimento do impacto deste novo cenário sobre as alterações cristaloquímicas dos minerais dos solos a ele submetidos, pode contribuir para a elucidação das possíveis tendências dos processos de alterações mineralógicas e neogênese da camada superficial do solo, colaborando entre outros, para o melhor entendimento da dinâmica dos nutrientes e contaminantes nesses solos.

Na sequência evolutiva dos processos de intemperismo bioquímico, dentre os principais minerais remanescentes nos solos bem intemperizados estão as argilas silicatadas (BRADY; WEIL, 2013b), onde destaca-se a Kt. Devido a sua ampla ocorrência em diversas classes de solos, tais como os desenvolvidos nas zonas subtropicais, estudos que considerem as possíveis dinâmicas envolvidas nas suas características mineralógicas, como as decorrentes de diferentes sistemas de manejo agrícolas ao longo do tempo, são importantes.

Os óxidos de Fe pedogenéticos refletem as condições pedoambientais a que foram submetidos no decorrer da sua formação, tais como temperatura, umidade, pH, Eh, etc (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989), sendo continuamente sujeitos à modificações, de acordo com as adequações às novas condições ocorrentes. Mudanças, tais como, as proporcionadas pela deposição de material superficial e ausência de revolvimento do solo característicos do SPD, intensificam as possibilidades de surgimento das interações organominerais, consideradas as grandes responsáveis pela estabilização da MO do solo, podendo, entre outros, afetar estes óxidos. Além das espécies de grupos da MO do solo presentes, tais interações também decorrem do tipo e das características da superfície do mineral, significando que fases mineralógicas distintas, podem contribuir com a estabilização de diferentes grupamentos de carbono (WATTEL KOEKOEK et al., 2001).

Em razão da fração argila ser a mais reativa no solo, acredita-se que nela é possível verificar a melhor expressão das influências deste manejo diferenciado. Estima-se que isto aconteça principalmente em resposta à interação desta fração mineral com a MO aportada ao solo através do SPD, com frequência e quantidades elevadas.

Assim, neste estudo se buscou averiguar a ocorrência de modificações nos óxidos mais comuns ocorrentes nestes solos, como os óxidos de Fe, considerando-se a sua elevada reatividade (BALDOCK et al., 1992), bem como, da Kt, que apesar de apresentar baixa reatividade, pode sofrer alteração estrutural por força do pedoambiente (MELO; WYPYCH, 2009; VASCONCELOS et al., 2008).

Conforme exposto até aqui, ao longo das últimas décadas, estudos avaliando experimentos de longa duração têm demonstrado de forma clara diversos benefícios provenientes do uso continuado do SPD, sobre propriedades físicas e químicas dos solos tropicais e subtropicais brasileiros (COSTA et al., 2003; MIELNICZUK et al., 2003). Apesar de existentes, são pouco expressivas pesquisas que se dediquem a avaliar as alterações mineralógicas procedentes deste cenário (SILVA NETO et al., 2008; INDA et al., 2010). Buscando atender esta necessidade, este trabalho almejou contribuir para a geração de informações em solos nestas condições, no sul do Brasil, investigando os possíveis efeitos na mineralogia do solo sob uso de SPD por 24 anos, com ênfase nos óxidos de Fe e da Kt de um Argissolo, classe representativa dentre os solos ocorrentes no Estado do RS.

3 HIPÓTESES

Diante do exposto, para a realização deste trabalho foi considerada a seguinte hipótese:

- O incremento de MO na camada superficial do solo sob plantio direto, ao longo dos anos, provoca alteração mineralógica de caráter estrutural, quando comparado a solo sob campo nativo e sem cultivo.

OBJETIVOS

3.4 OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa teve por objetivo estudar os efeitos do SPD de longa duração na estrutura dos minerais do solo, com vistas a identificar mudanças no comportamento dos minerais neste novo ambiente bio-físico-químico. Vislumbrou-se, assim, avaliar as implicações em termos de alterações mineralógicas na Kt e óxidos de Fe na fração argila, decorrentes do uso contínuo da técnica do SPD pelo período de vinte e quatro anos, em experimento conduzido sob condições controladas em um solo representativo do Estado do RS.

3.5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

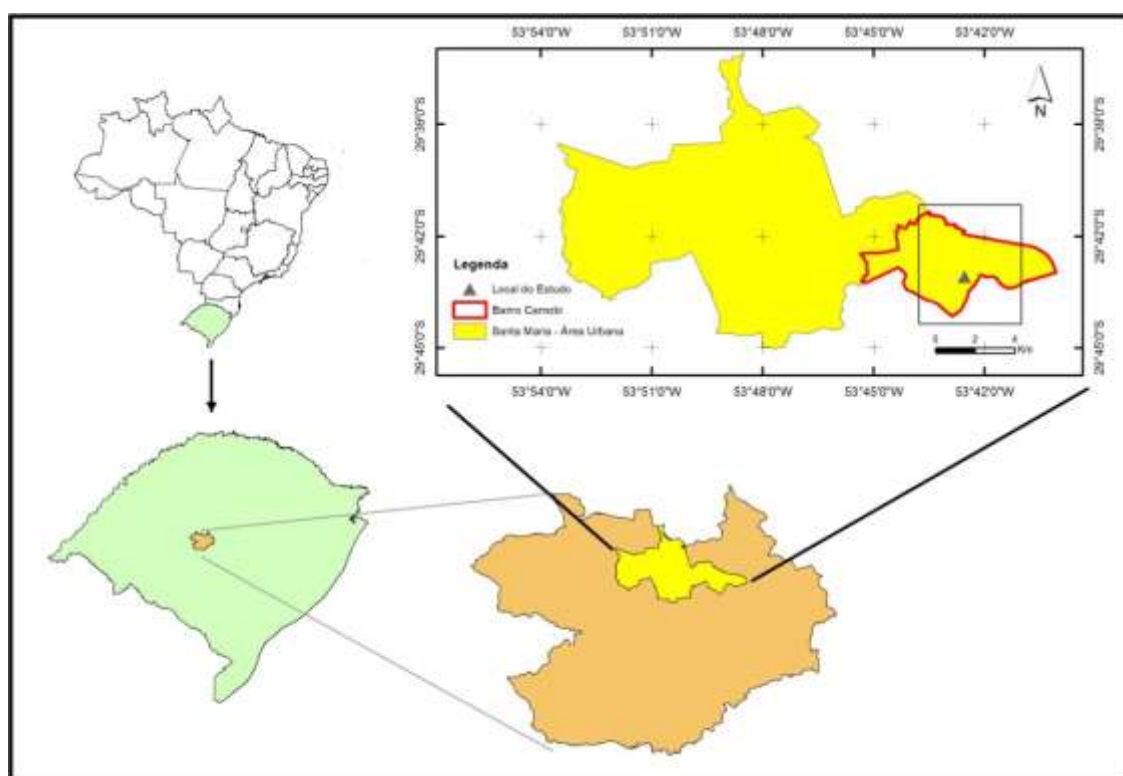
- Verificar se no período considerado os sistemas de manejo diferenciados promoveram alterações no conteúdo de argila, nos atributos químicos e nos teores de P na camada superficial.
- Caracterizar a mineralogia das amostras de solos estudadas e determinar as alterações qualitativas nas fases minerais presentes nos tratamentos avaliados;
- Avaliar a relação entre o teor de MO e atributos mineralógicos;
- Verificar se o SPD promove a dissolução preferencial de minerais secundários da fração argila de um Argissolo;
- Verificar se o SPD promove alteração nas propriedades cristalográficas em óxidos de ferro e Kt da fração argila de um Argissolo.

4 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DE COLETA E AMOSTRAGEM

A área de coleta das amostras deste estudo está situada no campo experimental do Departamento de Solos da Universidade Federal de Santa Maria, município de Santa Maria, pertencente à região fisiográfica da Depressão Central do estado do RS, entre as coordenadas geográficas 29° 45' de latitude sul e 53° 42' de longitude oeste e altitude de cerca de 84 m acima do nível do mar (Figura 6). De acordo com a classificação climática de Köppen (1948) e Köppen et al. (1953), o clima que ocorre nesta região é o “Cfa”, com temperaturas médias anuais de 19,3 °C e precipitação média anual de mais de 1700 mm (MORENO, 1961).

Figura 6 - Localização da área de coleta



Fonte: A autora.

O local das coletas possui solo classificado como Argissolo Vermelho Distrófico típico, pertencente à Unidade de Mapeamento São Pedro (BRASIL, 1973; STRECK et al., 2008). A litologia da área é constituída por rochas sedimentares, da formação geológica Formação Santa

Maria, que data do Triássico superior. Seu material de origem é composto por siltito argiloso (Membro Alemoa) da Formação Santa Maria, ocorrendo em relevo suave ondulado (APÊNDICE A).

O espaço comporta um experimento de longa duração (24 anos na ocasião da amostragem, ocorrida em março de 2015), ao qual se teve acesso aos dados do histórico de uso (ANEXO A). Para explorar o efeito do SPD de longa duração na mineralogia dos solos, foram considerados os seguintes tratamentos: i) Sistema de Plantio Direto sem pastejo (SPD 1), ii) o Sistema de Plantio Direto com simulação de pastejo livre no inverno (SPD 2), iii) Área sem Cultivo (SC) e iv) Testemunha Campo Nativo (CN) (Figura 7). A respeito do procedimento de simulação de pastejo, refere-se à remoção de grande parte da palhada correspondente à cultura de inverno, enquanto o tratamento sem pastejo, trata-se da manutenção nas parcelas, de toda a cobertura vegetal correspondente ao cultivo da estação fria. Após a implantação, em ambos os tratamentos SPD, as premissas de cultivo do sistema estiveram inclusas durante a condução do experimento, tais como, dessecação da cultura antecessora (quando necessário), não revolvimento do solo para semeadura, correção de acidez em cobertura e adubação na porção superficial, rotação de culturas, entre outros.

As parcelas SC consistiam de áreas dessecadas para manter a ausência da cobertura vegetal durante todo o ano (solo desnudo), não incluindo a prática de revolvimento do solo. Nestas áreas, a manutenção da superfície do solo exposta às condições climáticas e à ação erosiva da chuva por 16 anos, determinou a perda progressiva de uma camada de solo de aproximadamente 1 cm de espessura por ano, equivalente a aproximadamente $150 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ de solo (LANZANOVA, 2009). Com base nisto, estima-se que aos 24 anos de utilização, cerca de 24 cm da porção superficial do solo tenha sido perdida por erosão.

O experimento de longa duração foi implantado sobre área originalmente conduzida com pastagem nativa, onde predominavam espécies gramíneas de estação quente, apresentando na camada de 0–0,20 m de profundidade, antes da sua instalação, os seguintes valores de granulometria e fertilidade do solo: 87 g kg^{-1} de argila; 660 g kg^{-1} de areia total; 253 g kg^{-1} de silte; $\text{pH-H}_2\text{O} = 4,50$; $\text{P} = 1,80 \text{ mg dm}^{-3}$; $\text{K} = 33 \text{ mg dm}^{-3}$; $\text{MO} = 24,6 \text{ g kg}^{-1}$; $\text{Al} = 1,4 \text{ Cmolc kg}^{-1}$; $\text{Ca} + \text{Mg} = 2,6 \text{ Cmolc kg}^{-1}$; $\text{CTC efetiva} = 4,08 \text{ Cmolc dm}^{-3}$; e saturação por Al = $34,31 \text{ g kg}^{-1}$ (DEBARBA, 1993).

Figura 7 - Localização dos tratamentos sobre foto aérea em experimento de longa duração na área experimental do Departamento de Solos da Universidade Federal de Santa Maria. SPD1= sistema de plantio direto 1 (sem pastejo); SPD2= Sistema de Plantio Direto 2 (com simulação de pastejo livre no inverno); CN= Campo Nativo e SC= sem cultivo (solo desnudo)



Fonte: Carvalho (2017). Adaptado pela autora.

No presente estudo amostras compostas representativas de cada parcela foram coletadas, embaladas em sacos plásticos e identificadas para transporte até o laboratório. Para tanto, utilizou-se pá de corte e régua, obtendo-se amostras estratificadas nas camadas 0-5 cm e 5-10 cm (APÊNDICE B). Das dezenove parcelas que constituem o experimento de longa duração (Figura 7), foram utilizadas três parcelas (sorteadas aleatoriamente) de cada tratamento para coleta de material, as quais compuseram três amostras compostas representativas (R1, R2 e R3). Cada uma dessas constou de três pontos de coletas, distribuídos em diferentes seções da paisagem (seção superior, média e baixa), incluindo pelo menos 5 sub-amostras em cada ponto.

5.2 PREPARO DAS AMOSTRAS, CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E OBTENÇÃO DA ARGILA

As amostras foram secas ao ar, destorroadas e peneiradas (<2 mm), resultando na fração terra fina seca ao ar (TFSA), armazenada em potes plásticos fechados. Nessa realizaram-se análises químicas – determinação do complexo de troca (Ca, Mg, K, Na, Al), H+Al e pH – análises físicas – argila dispersa em água e granulometria total – conforme metodologia proposta por Donagema et al. (2011), e se separou a argila para realização das análises mineralógicas.

Realizou-se a determinação do C orgânico total (COT) do solo na fração menor que <0,5 milímetros, através de combustão seca em Auto-analisador Elementar. Com os valores determinados, foi calculado o teor de MO e foram testadas correlações com os parâmetros de cristalinidade dos óxidos de Fe e da Kt, verificando-se ainda, a influência da MO no incremento da capacidade de troca de cátions (CTC).

Visando a obtenção da fração argila para realização das análises e caracterização mineralógica geral, as amostras de TFSA foram inicialmente tratadas com H₂O₂ a 30 % (v/v) para remoção da MO (MELO, 2001b). A dispersão das partículas foi promovida utilizando-se quatro repetições de 60 g deste material, movimentado durante 6 horas em agitador horizontal a 120 oscilações por minuto, usando duas esferas de nylon em recipientes snap caps, contendo 150 mL de água deionizada a pH 10,0, obtida empregando-se 1 g de Na₂CO₃ para 10 L de água deionizada (MELO, 2001b). A fração areia foi retida em peneira de 0,053 mm, sendo desprezada, e as frações argila e silte, recolhidas em provetas de 1.000 mL, separadas a seguir por sedimentação com base na lei de Stokes (GEE; BAUDER, 1986), através de centrifugação à 800 rpm, durante quatro minutos. Apenas a fração de argila foi submetida a análise mineralógica, devido à sua reatividade.

Para obtenção das amostras de argila pura, foram realizadas lavagens sucessivas das alíquotas de amostras contendo silte e argila, com a mesma solução utilizada para dispersão da TFSA, seguidas de centrifugação, recolhendo-se o sobrenadante centrifugado em recipiente reservado. Este procedimento de extração do sobrenadante contendo argila suspensa foi repetido até que a alíquota coletada estivesse completamente translúcida. Para cada seis litros deste conteúdo recolhido, adicionou-se 30 mL de solução de CaCl₂ 0,5 mol L⁻¹ buscando

promover a floculação da argila (MELO, 2001b). Na sequência foi extraído e descartado por sifonamento o sobrenadante, dispondo-se o material floculado, em estufa a 50 °C, até obtenção do seu estado pastoso. Para proceder a limpeza, eliminando-se os resíduos de sais formados, realizaram-se lavagens sucessivas da argila pastosa com álcool etílico 96 %, seguidas de centrifugação, até que o sobrenadante extraído não formasse precipitado em teste de nitrato de prata. Procedeu-se a secagem do material sólido em estufa a 50 °C, seguida de moagem com almofariz de ágata com pistilo e armazenamento em recipientes plásticos fechados, para posterior utilização nos tratamentos subsequentes.

5.3 ANÁLISES MINERALÓGICAS NA FRAÇÃO ARGILA

5.3.1 Difração de raios-x

A identificação mineralógica foi obtida em material proveniente das amostras da fração argila desferrificadas e com óxidos de Fe concentrados (metodologia detalhada a seguir), deu-se a partir de DRX, realizados em goniômetro vertical equipado com filtro de Ni e radiação $\text{CuK}\alpha$, operado a 20 mA e 40 kV. A velocidade de varredura e o intervalo 2θ de leitura empregados foram específicos para cada mineral analisado.

5.3.2 Extração seletiva dos óxidos de Fe de baixa cristalinidade

Para determinar as quantidades e a composição química dos óxidos de Fe de baixa cristalinidade foram utilizadas extrações com oxalato de amônio (OAA) 0,2 mol L⁻¹, na ausência de luz (MCKEAGUE; DAY, 1966). Para tanto, se dispôs em tubos de ensaio 0,4 g de amostra e 10 mL de oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ pH 3. Após a agitação por duas horas, a suspensão foi centrifugada e os extratos utilizados para determinação dos teores de Fe e de Al por espectrometria de absorção atômica (EAA).

5.3.3 Extração seletiva de óxidos de Fe pedogenéticos

Para obter os teores dos óxidos de Fe pedogenéticos foram realizadas quatro extrações sucessivas (30 min cada) com DCB (ditionito de sódio-citrato de sódio-bicarbonato de sódio)

em banho-maria (65 °C). Em tubos de centrífuga foram adicionados 2,0 g de amostra, 40 mL de citrato de sódio 0,3 mol L⁻¹, 5 mL de bicarbonato de sódio 1 mol L⁻¹ e 1 g de ditionito de sódio em pó no início do aquecimento, e mais 1 g após 15 min, repetindo-se este último procedimento por mais duas vezes, agitando-se constantemente o interior dos tubos com bastão de vidro (MEHRA; JACKSON, 1960). Os teores de Fe e de Al obtidos no conteúdo destas extrações, foram determinados por espectrometria de absorção atômica (EAA).

5.3.4 Concentração, quantificação e identificação dos óxidos de Fe pedogenéticos

Os óxidos de Fe pedogenéticos da fração argila foram concentrados através de tratamento das amostras com NaOH 5 mol L⁻¹ a quente (NORRISH; TAYLOR, 1961), adicionando-se Si na forma de metassilicato de sódio (Na₂SiO₃·5H₂O), de modo que a concentração de Si na solução fosse de 0,2 mol L⁻¹, evitando, assim, a dissolução dos óxidos de Fe com alta substituição isomórfica por Al (KÄMPF; SCHWERTMANN, 1982). A sodalita [Na₄Al₃Si₃O₁₂(OH)] formada durante o tratamento com NaOH 5 mol L⁻¹ foi removida através de duas lavagens sucessivas utilizando 50 mL de solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ (NORRISH; TAYLOR, 1961), com tempo de contato argila-solução de dez minutos cada, sendo a suspensão continuamente agitada com bastão de vidro (SINGH; GILKES, 1991).

A fração de óxidos de Fe concentrada foi analisada por DRX. As lâminas foram montadas em pó, utilizando intervalos de leituras com amplitudes de 10 a 80 °2θ para a caracterização da Gt e Hm, com velocidade angular de 5 °2θ/minuto, em modo por passos (step), com tempo de leitura de 1 s por passo. Utilizou-se NaCl (halita) como padrão interno para o refinamento das distorções instrumentais (referentes à posição e largura a meia altura dos picos). Obteve-se a mistura de aproximadamente 50 mg g⁻¹ triturando-se a amostra em almofariz contendo NaCl.

A partir dos DRX, identificaram-se os principais reflexos, Largura à Meia Altura (LMA) e a área dos reflexos identificados, tornando possível estimar a participação relativa de cada mineral nas amostras, através de uma relação percentual da área de cada um em relação à área total obtida da soma das áreas individuais de todos os minerais. Para interpretação dos resultados utilizou-se o Software MATCH! 3.0, que permite a identificação de fases minerais, a partir de dados de difração provenientes de amostras em pó.

A relação (R) entre Gt e Hm ($R = Gt/Gt+Hm$) foi mensurada com base na área dos reflexos Hm(012) e Gt(110), obtidos por DRX, de acordo com proposto por Torrent e Cabedo (1986), em amostras previamente tratadas com NaOH 5 mol L⁻¹. Para o cálculo multiplicou-se a área do pico da Gt(110) por 0,3, em razão da intensidade da Hm(012) (KÄMPF; SCHWERTMANN, 1982). Em cada amostra, se utilizou a posição dos picos de halita para corrigir os valores das posições dos picos da Hm e da Gt.

O diâmetro médio do cristal (DMC) da Hm e Gt foi calculado a partir da LMA das reflexões (104), (110) e (112) da Hm e (110), (130) e (111) da Gt, fazendo uso da equação apresentada por Scherrer (KLUG; ALEXANDER, 1954). Para obtenção da LMA corrigida, empregou-se equação ajustada por Melo et al. (2001b) baseando-se nos dados expostos por Klug e Alexander (1954). Para o cálculo da substituição isomórfica (SI) de Fe por Al na Gt, utilizou-se equação sugerida por Schulze (1984):

$$\text{molAl \%} = 1730 - 572 \cdot c$$

$$\text{onde } c = 1 / (1/d_{111}^2 - 1/d_{110}^2)^{1/2}$$

Os teores de Hm e Gt da fração argila foram estimados empregando-se os teores de Fe₂O₃-DCB obtidos para cada amostra, considerando-se a relação Gt/(Gt+Hm), a fórmula mínima desses minerais (MELO et al., 2001a). As estimativas de Gt e Hm foram obtidas da seguinte forma:

$$\text{FeGt \%} = [Gt/(Gt+Hm)] \times (\text{Fed \%} - \text{Feo \%})$$

$$\text{Gt \%} = \text{FeGt \%} \times 1,59$$

$$\text{FeHm \%} = \text{FeGt \%} - (\text{Fed \%} - \text{Feo \%})$$

$$\text{Hm \%} = \text{FeHm \%} \times 1,43$$

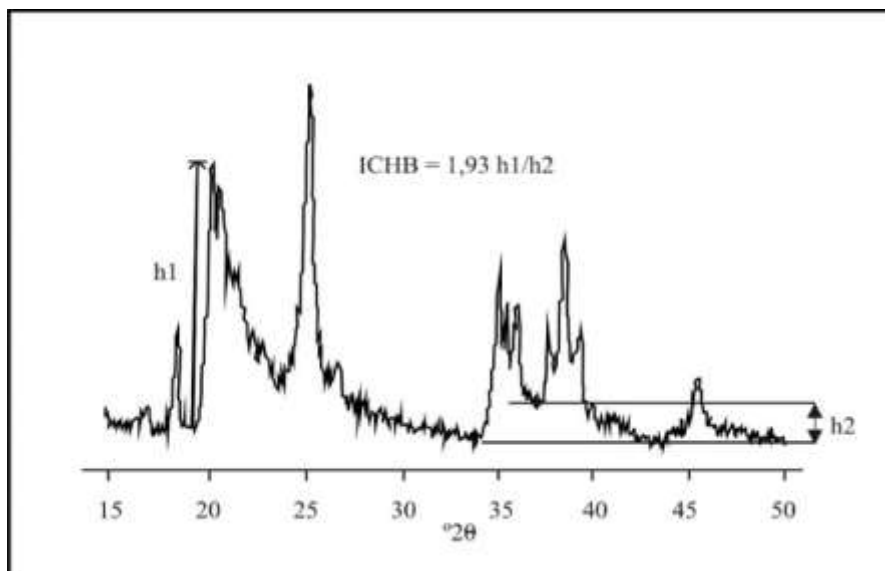
5.3.5 Avaliação da caulinita via DRX

Para estudar a Kt na fração argila, os óxidos de Fe foram removidos por meio de dissolução via DCB, conforme apresentado no item 5.4.2. Para remoção do excesso de sais, procedeu-se lavagem dos resíduos das extrações DCB com solução de (NH₄)₂CO₃ 1 mol L⁻¹ e água deionizada/álcool etílico 96 %. A quantidade de material extraído foi determinada através da diferença entre a massa seca (24 h em estufa a 60 °C) antes e depois do tratamento.

Parte do material desferrificado, composto principalmente por Kt, foi utilizada para estudos cristalográficos deste mineral por DRX (lâminas em pó). Para o cálculo do DMC da Kt foi utilizada a LMA das reflexões (002), (110) e (001). De maneira equivalente ao realizado nos óxidos de Fe, o DMC foi obtido pela equação de Scherrer (KLUG; ALEXANDER, 1954; MELO et al., 2001a).

O índice de cristalinidade da Kt foi calculado de acordo com as técnicas empregadas por Hughes e Brown (1979). Para o cálculo deste índice, utiliza-se a relação da altura da reflexão (020), a que se denomina valor h_1 , multiplicado pelo valor 1,93, e a diferença entre linha de base suspensa, formada pelos tripletes na região do 35 a 40 °2 θ , e a linha base real do difratograma, que corresponde a h_2 (Figura 8). Para o cálculo do índice de assimetria da Kt (IA) foi utilizada a LMA da reflexão (001) (SINGH; GILKES, 1992a), sendo o mesmo considerado como diretamente proporcional ao nível de interstratificação de camadas 2:1 na estrutura da Kt (MELO; WYPYCH, 2009).

Figura 8 - Método para determinação de índices de cristalinidade da caulinita por DRX (radiação $\text{CuK}\alpha$): Método de Hughes e Brown (1979) – ICHB



Fonte: Melo; Wypych (2009) modificada pela autora.

5.4 ANÁLISE TÉRMICA

Os resíduos do DCB foram secos em estufa a 40 °C, triturados em almofariz e submetidos a análise de TG e ATD, que foram realizadas em um equipamento derivatógrafo com módulo de TG e ATD simultâneos. A quantificação da Kt foi efetuada com base na perda de massa evidenciada pela TG, com intervalos aferidos pelos eventos térmicos produzidos pela ATD. As amostras foram introduzidas em atmosfera de Nitrogênio com taxa de aquecimento de 20 °C por minuto até atingir a temperatura de 1.000 °C, obtendo-se, assim, os espectros característicos para cada amostra.

A quantidade de Kt presente no resíduo desferrificado foi estimada pela perda de massa nos intervalos aproximados de 300 e 900 °C, considerando-se uma perda de massa de 13,9 %, referente ao efeito de desidroxilação (COSTA et al., 2004). Os teores de Kt da amostra desferrificada foram corrigidos para a amostra natural, descontando-se a perda de massa da extração com DCB (Melo et al., 2001ab).

A cristalinidade da Kt também foi estimada através da análise térmica de amostras desferrificadas seguindo classificação de Smykatz-Kloss (1975). Através desta técnica, avaliou-se o grau de desordem na estrutura da Kt de acordo com a temperatura de desidroxilação deste mineral.

De maneira análoga foram quantificados os minerais 2:1, a partir da perda de massa nos intervalos de 130 °C, ao primeiro evento térmico de desidroxilação da Kt, considerando-se uma perda de massa de 18 %, referente à saída da água presente nas entrecamadas dos minerais 2:1 (EARNEST, 1988).

5.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As diferenças entre os tratamentos foram avaliadas através da análise de variância e, quando detectadas diferenças significativas, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), utilizando o ambiente estatístico R (R CORE TEAM, 2017). Para medir a associação entre variáveis mineralógicas entre si e com o conteúdo de MO, utilizou-se correlação de Pearson, realizadas utilizando o software Excell (MICROSOFT OFFICE, 2013).

5.6 CARACTERIZAÇÃO DOS ATRIBUTOS FÍSICOS E QUÍMICOS DO SOLO

As propriedades físicas e as químicas obtidas no complexo sortivo do solo e na sua composição mineral, nas profundidades estudadas e tratamentos considerados, são apresentadas na tabela 1. Com relação às propriedades físicas estimadas, os comportamentos entre tratamentos foram em sua maioria estatisticamente iguais para os parâmetros argila, silte e areia.

Apenas o tratamento SC diferiu dos demais para argila dispersa em água (ADA), obtendo valores significativamente maiores nas camadas 0-5 e 5-10 cm, com incremento de 43 % e 35 %, respectivamente, em comparação com a testemunha CN. Aqui faz-se necessário relacionar que as parcelas sob tratamento SC possivelmente tenham sofrido perdas de material nos primeiros 24 cm desde a superfície durante os anos de condução do experimento (até a ocasião da coleta das amostras), podendo ter influenciado esta e outras variáveis avaliadas. Isto guarda relação com o que foi apresentado por LANZANOVA (2009) aos 16 anos de condução do experimento, referindo-se a perda progressiva de uma camada de solo de aproximadamente 1 cm de espessura por ano, equivalente a aproximadamente $150 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ de solo, por ação de processos erosivos.

Os dois SPD apresentaram valores de ADA estatisticamente semelhantes aos apreciados para CN nas duas profundidades, indicando inalterabilidade deste atributo por ocasião do uso agrícola. Em termos gerais, o incremento de ADA entre as profundidades 0-5 e 5-10 cm foi de 32 % para a testemunha CN, e 23 %, 28 % e 40 % para os tratamentos SC, SPD1 e SPD2, respectivamente. Este gradiente textural denota tendência de percolação da fração argila para a seção mais profunda em todos os tratamentos.

No que se refere às propriedades químicas, os valores de Al^{3+} e de pH em água ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) quantificados não diferiram estatisticamente entre tratamentos em cada profundidade considerada. O comportamento do pH usando o extrator KCl (pH_{KCl}) apresentou tendência semelhante ao verificado para $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$.

Na parcela SC se evidenciou a importância do aporte de material vegetal no sistema edáfico para os parâmetros MO, COT, N e relação C/N onde foram quantificados os seus menores valores nas duas camadas. As parcelas sob uso de SPD apresentaram comportamentos

semelhantes ao CN, com valores elevados e iguais estatisticamente para todas as variáveis citadas, exceto para relação C/N, em que foram semelhantes ao SC.

Tabela 1- Propriedades químicas e físicas da terra fina seca ao ar de um Argissolo, nas camadas 0-5 cm e 5-10 cm, para testemunha campo nativo (CN) e tratamentos sem cultivo (SC), plantio direto sem simulação de pastejo (SPD1), plantio direto com simulação de pastejo (SPD2), após 24 anos de implantação.

Propriedade	0-5 cm				5-10 cm			
	CN	SC ⁽¹⁾	SPD1 ⁽²⁾	SPD2 ⁽²⁾	CN	SC ⁽¹⁾	SPD1 ⁽²⁾	SPD2 ⁽²⁾
Argila (ADA), g kg ⁻¹	36b	63a	37b	39b	53b	82a	51b	64b
Argila, g kg ⁻¹	116a	98a	92a	100a	113a	113a	104a	114a
Silte, g kg ⁻¹	251a	229a	241a	238a	238a	249a	238a	231a
Areia, g kg ⁻¹	633a	673a	666a	663a	649a	639a	658a	655a
pH _{H2O}	5,28a	5,24a	5,54a	5,34a	5,23a	5,11a	5,02a	5,08a
pH _{KCl}	4,37a	4,24a	4,93a	4,73a	4,28a	4,13a	4,22a	4,30a
MO %	3,47a	0,84b	2,63a	2,81a	1,78a	0,85b	1,72a	1,54a
COT %	2,02a	0,49b	1,53a	1,63a	1,03a	0,49b	1,00a	0,89a
N %	0,16a	0,05b	0,14a	0,15a	0,09a	0,05b	0,10a	0,09a
C/N %	12,83a	10,23b	11,23b	10,75b	11,86a	10,33b	10,37b	10,28b
P, mg kg ⁻¹	4,73b	8,23b	45,24a	44,27a	3,19b	3,09b	42,80a	34,66a
K, cmol _c kg ⁻¹	0,07ab	0,05b	0,08ab	0,09a	0,04ab	0,03b	0,08a	0,08a
Na, cmol _c kg ⁻¹	0,02a	0,01b	0,03a	0,02a	0,02a	0,01a	0,03a	0,02a
Ca ²⁺ , cmol _c kg ⁻¹	2,71a	1,17b	4,19a	3,37a	2,21a	1,10a	2,27a	2,12a
Mg ²⁺ , cmol _c kg ⁻¹	0,48a	0,02b	0,47a	0,41ab	0,29a	0,01b	0,15ab	0,21ab
Al ³⁺ , cmol _c kg ⁻¹	0,39a	0,66a	0,56a	0,61a	0,52a	1,15a	0,85a	1,07a
H+Al, cmol _c kg ⁻¹	3,57ab	2,54b	3,16ab	4,82a	3,23a	3,23a	4,27a	4,13a
S, cmol _c kg ⁻¹	3,29a	1,24b	4,77a	3,90a	2,56a	1,15a	2,52a	2,42a
V %	48b	67ab	89a	85a	59a	50a	74a	63a
CTC _{pH7} , cmol _c kg ⁻¹	6,86b	3,78c	7,93ab	8,71a	5,79ab	4,38b	6,79a	6,55a

(1) Amostras coletadas após manutenção de solo desnudo pelo período de 24 anos.

(2) Amostras coletadas no ano agrícola 2015/2016, aos 24 anos de introdução dos sistemas de plantio direto, nas parcelas submetidas a esses tratamentos.

*Médias seguidas de mesma letra, na linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

A facilidade ou não de decomposição da MO guarda relação direta com a relação C/N do solo. Isto assinala que o SC e as parcelas cultivadas sob SPD não obtiveram o mesmo grau de equilíbrio no solo entre aporte e decomposição de MO, em comparação com CN. Este desempenho justifica-se por provavelmente haver maior estabilização do atributo neste tratamento, em razão da ausência de perturbação seja pela retirada de material (por pastejo ou colheita de grãos nos SPD), seja pela exposição do solo sem cobertura vegetal (SC) ao longo dos anos.

Aliado a isso, conforme Vieira et al. (2014), materiais vegetais mais heterogêneos apresentam graus de decomposição distintos, favorecendo a diversidade da microbiota no solo. Considerando que são eles que realizam a degradação da MO, liberando os nutrientes, a degradação pode ser mais rápida, favorecendo uma menor relação C/N. Ou seja, os resultados sugerem que os cultivos conduzidos nos SPD em sistemas de rotação e sucessão de culturas, por diversificarem o material aportado ao solo, não seriam tão eficientes quanto a vegetação instaurada no tratamento CN, com relação à conversão da biomassa de C orgânico estável no solo. Esse resultado assemelha-se aos encontrados por Fink et al. (2014a), em que, embora não tenham evidenciado modificações na maioria dos elementos químicos da solução em usos com lavoura sob SPD, comparados ao campo nativo, observaram maior efeito de incremento nestes parâmetros referentes ao ingresso de MO no uso do solo com pastagem.

Em comparação com SC, SPD1 e SPD2 resultaram em 51 % e 45 % de incremento nos valores de COT, respectivamente, na camada 0-5 cm. Disso procedeu maior potencial de acidez ($H + Al$), possivelmente devido aos grupos $-COOH$ e $-OH$ da MO, e maior capacidade de troca catiônica (CTC) nestas parcelas. O incremento do conteúdo de COT nas camadas superficiais de solo conduzidas sob SPD é amplamente reportado na literatura (DIECKOW et al., 2009; INDA et al., 2013; SANTOS et al., 2011), o que é atribuído às características menos oxidativas do ambiente e ao incremento da biomassa microbiana nestas camadas superficiais do solo. Os maiores teores deste atributo também podem ser explicados pela condição de maior umidade do solo (HANKE et al., 2015), de forma que se remete esse desempenho à recente introdução do sistema conservacionista bem consolidado nestas áreas (INDA et al., 2013). Os resultados

encontrados neste trabalho são coerentes aos obtidos por Bayer et al. (2002), onde em um SPD obtiveram $7,55 \text{ Mg ha}^{-1}$ (25 %) mais C e 741 kg ha^{-1} (29 %) mais N do que o solo convencionalmente cultivado na profundidade 0-175 mm em um Argissolo do Sul do Brasil. Da mesma forma, Inda et al. (2010) observaram acréscimo de 50 % no COT no SPD em comparação ao sistema de plantio convencional, em um Latossolo Bruno Alumínico do Sul do Brasil, em experimento conduzido por 27 anos.

Valores estatisticamente inferiores aos demais tratamentos, também foram claramente verificadas no SC para os parâmetros Mg, S e CTC_{pH7} nas duas camadas, e em Ca para 0-5 cm. É aceitável que em partes este comportamento das parcelas SC decorra da falta de aporte de material orgânico, e da sua manutenção na condição de solo desnudo. Ao compararmos SC com os demais tratamentos, considerando os valores de CTC_{pH7} conjuntamente com os teores mensurados para ADA e MO, fica claro o papel do aporte de resíduos vegetais no incremento desse relevante atributo químico. Ou seja, a MO incrementou a capacidade de retenção de nutrientes nos tratamentos com menores teores de ADA. Os tratamentos não diferiram entre si na camada 5-10 cm, mas em 0-5 cm o SC apresentou menor valor de soma de bases (S). Nas parcelas cultivadas e CN, os valores elevados de S na seção 0-5 cm podem ser relacionados com os resíduos dos vegetais na superfície, que por ocasião da mineralização desses materiais, é seguida de retenção dos nutrientes pela CTC, principalmente nas cargas provenientes da MO.

As estimativas obtidas para fósforo (P) assinalam influência da adubação nas duas seções de profundidades consideradas. Isto foi evidenciado pelos valores significativamente maiores medidos nas parcelas sob os dois SPD, em relação aos demais tratamentos em que não foi empregada adubação química fosfatada seguindo os preceitos do SPD ao longo dos anos. Essa tendência já era esperada, considerando que além das demais parcelas não recebem esse aporte de P, na ocasião da coleta, era perceptível a presença de adubos minerais não solubilizados na superfície do solo, nas parcelas conduzidas sob os tratamentos conservacionistas. Ou seja, os resultados obtidos provavelmente decorreram da sua aplicação em linha na camada superficial ou mesmo em cobertura (superfície do solo), de acordo com o cultivo estabelecido em cada estação do ano, durante a condução deste experimento.

Em comparação com SC, poderia-se atribuir parte desse comportamento dos valores de P elevados nos SPD, à ocupação dos sítios de adsorção na superfície dos óxidos de Fe e Al pela MO do solo. Estima-se que a MO possa ter influência na adsorção de fosfato no solo, uma vez que pode competir pelos sítios de adsorção, ou seja, resultando na diminuição da adsorção

específica entre fosfato e solo. Enquanto isso, as parcelas SC estariam expostas à grupos de superfície energética elevada dos óxidos de Fe e Al, aumentando a adsorção de P. Esse comportamento observado é condizente com o obtido por Inda et al. (2010) que avaliaram os efeitos sobre a mineralogia em SPD conduzido por 26 anos, no que diz respeito aos minerais hidróxi-alumínio intercalados de um Latossolo subtropical no sul do Brasil.

Diante dos resultados expostos até aqui, e considerando o incremento da MO e de COT em conjunto com a utilização de adubos na camada superficial do solo, pode-se assumir que ocorreram fatores capazes de influenciar grande parte das propriedades químicas, físicas e provavelmente biológicas do ambiente em questão. A retirada do material vegetal no tratamento com simulação de pastejo no inverno no SPD2 não implicou em prejuízos nos atributos químicos e físicos. Estima-se que nas condições testadas, nos dois sistemas conduzidos sob SPD, de acordo com Karathanasis e Wells (1989), houveram condições para o estabelecimento de um novo equilíbrio dinâmico no solo cultivado, principalmente em relação às parcelas SC, podendo influenciar a mineralogia ocorrente (INDA et al., 2010).

5.7 MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA

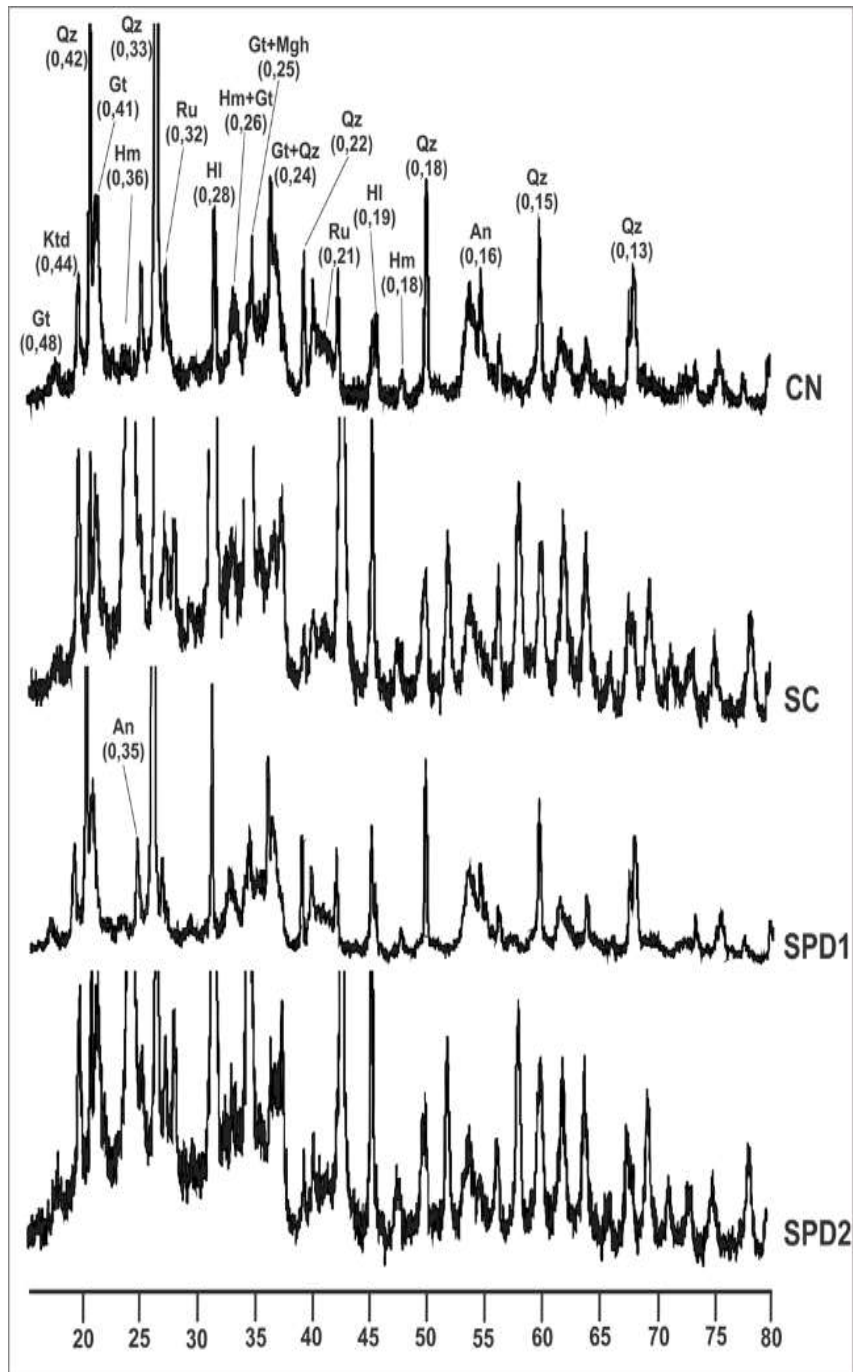
Considerando os reflexos dos DRX, os quatro tratamentos apresentaram composição mineralógica semelhante nos resíduos da fração argila com óxidos de Fe concentrados (Figuras 9 e 10) e desferrificados (figuras 11 e 12), nas duas camadas. Nas maiores intensidades dos reflexos de difração dos difratogramas realizados no material com Fe concentrado (tratadas NaOH 5,0 mol L⁻¹ fervente), identificou-se qualitativamente, a predominância de Gt (0,41 e 0,48 nm) seguida por Hm (0,36 e 0,18 nm), em 0-5 cm e 5-10 cm para todos os tratamentos. Assim, através dos DRX não foi possível verificar efeitos dos tratamentos sobre a diferenciação dos principais óxidos de Fe avaliados. Apenas nas intensidades foi perceptível alguma diferenciação, tanto entre os tratamentos, como entre as camadas. Esse resultado é coerente com os dados apresentados por Gonçalves et al. (2008), avaliando efeito de diferentes manejos por 24 anos em um Latossolo. Ainda foram identificados minerais primários anatásio (0,35 nm), Rutilo (0,32 nm) e bastante expressividade dos reflexos de quartzo (0,42 - 0,33 - 0,22 - 0,18 - 0,15 - 0,13 nm), o que provavelmente reflete influência da litologia.

Para os minerais encontrados nas amostras desferrificadas (tratadas com DCB), os resultados também se assemelharam bastante nas duas camadas, tendo-se obtido na maioria dos tratamentos, expressividade nos reflexos de Kt (0,71 - 0,44 - 0,25 - 0,16 nm). Foi possível discriminar a presença de minerais 2:1 (1,33), ainda que em reflexos bastante discretos (Figura 11 e Figura 12). Os DRX das amostras desferrificadas evidenciaram que em todos os tratamentos, nas duas camadas, a Kt apresentou predominantemente elevado grau de desordem, o que pode ser visualizado nos reflexos a 0,44 nm, mais intensos em relação aos da Kt 001 (0,71 nm). Relaciona-se a baixa cristalinidade da Kt a substituição isomórfica de Si por Al e de Al por Fe nos octaedros (HERBILLON et al., 1976). No mesmo sentido, a literatura reporta que a cristalinidade da Kt é menor, ou seja, é maior o grau de desordenação do mineral, quanto maior o teor de óxidos de Fe no material de origem (DIXON, 1989). Além disso, ocorreu presença expressiva de quartzo em comparação a todos os demais minerais, com reflexos em (0,33 - 0,22 - 0,18 - 0,15 - 0,13 nm).

No presente trabalho, mesmo com a manutenção ou aporte de níveis mais elevados de MO, e com as melhorias obtidas em outros atributos químicos nos dois sistemas conservacionistas, os seus efeitos não foram suficientes para desencadear mudanças significativas na assembleia mineralógica do solo identificáveis via DRX, nas duas camadas avaliadas. Fica subentendida a não ocorrência de reações de dissolução e neoprecipitação relevantes, nas condições de temperatura e umidade incididas, no período considerado. O comportamento observado mantém também coerência com o que fora identificado por Inda et al. (2013), onde apesar de obterem alterações nos atributos químicos das fases sólida e líquida, o mesmo não ocorreu na identificação e caracterização dos argilominerais via DRX, avaliando o efeito sobre a intercalação de polímeros hidróxi-Al nas entrecamadas, após 26 anos de implantação do SPD em Latossolo Bruno do Sul do Brasil.

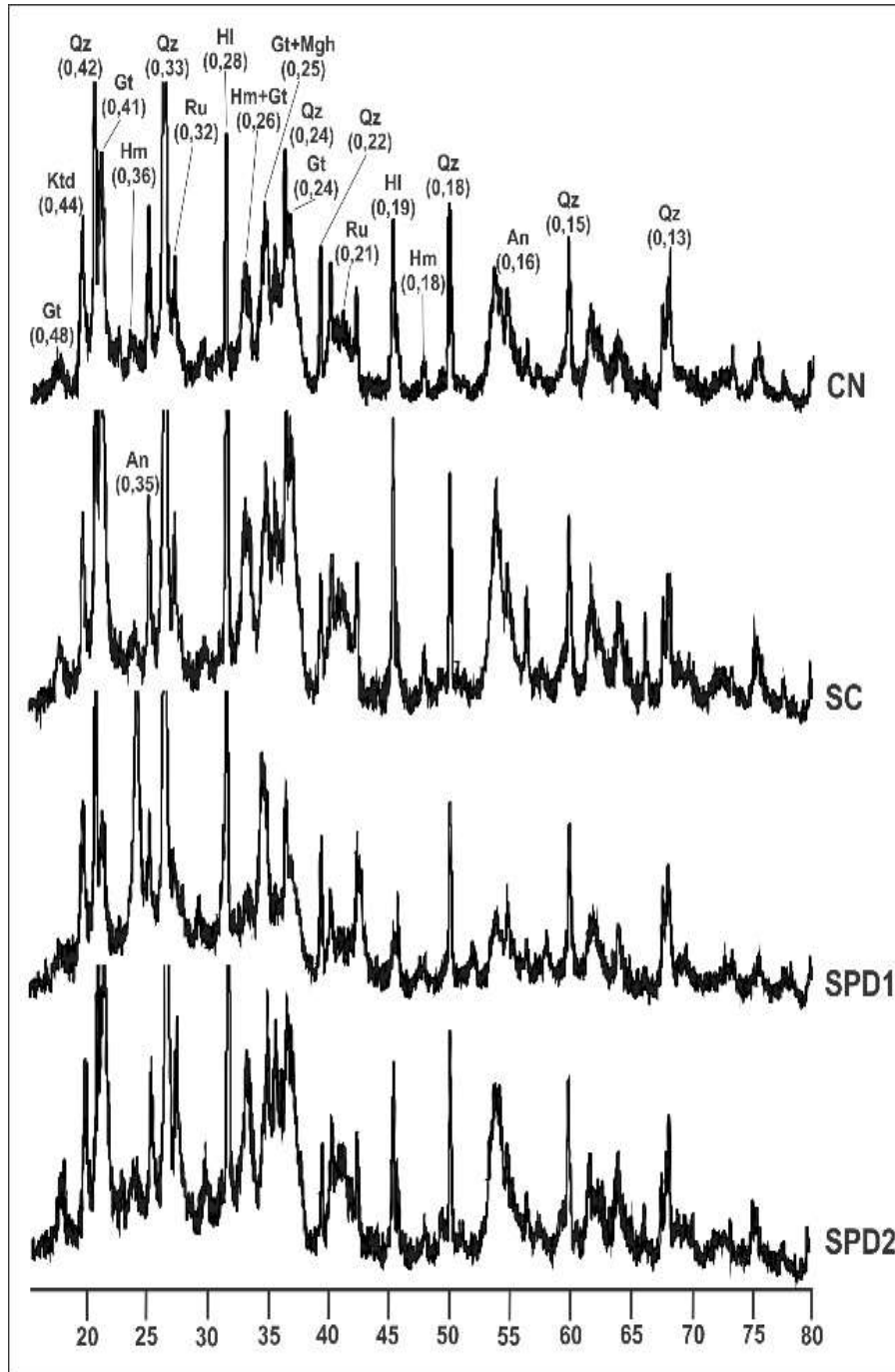
Enquanto isso, FINK et al. (2014a), avaliando um Argissolo Vermelho do Sul do Brasil, submetido a diferentes usos e a 27 anos de aplicação de cama de aves em lavoura e dejetos de bovinos em pastagens, em comparação com campo nativo, auferiram no uso sob pastagem, mudanças na mineralogia, evidenciando a dissolução de minerais 2:1 da fração argila, a partir do decréscimo da intensidade e área de reflexão destes minerais nos difratogramas, assim como maior atividade de Al e Si na solução.

Figura 9 - Difratoformas de raios-x de amostras da fração argila tratadas com NaOH, na camada de 0-5 cm, em Argissolo, após 24 anos de implantação de cultivos sob plantio direto sem simulação de pastejo (SPD1), plantio direto com simulação de pastejo (SPD2), sem cultivo (SC) e testemunha campo nativo (CN). Espaçamento d em nm.



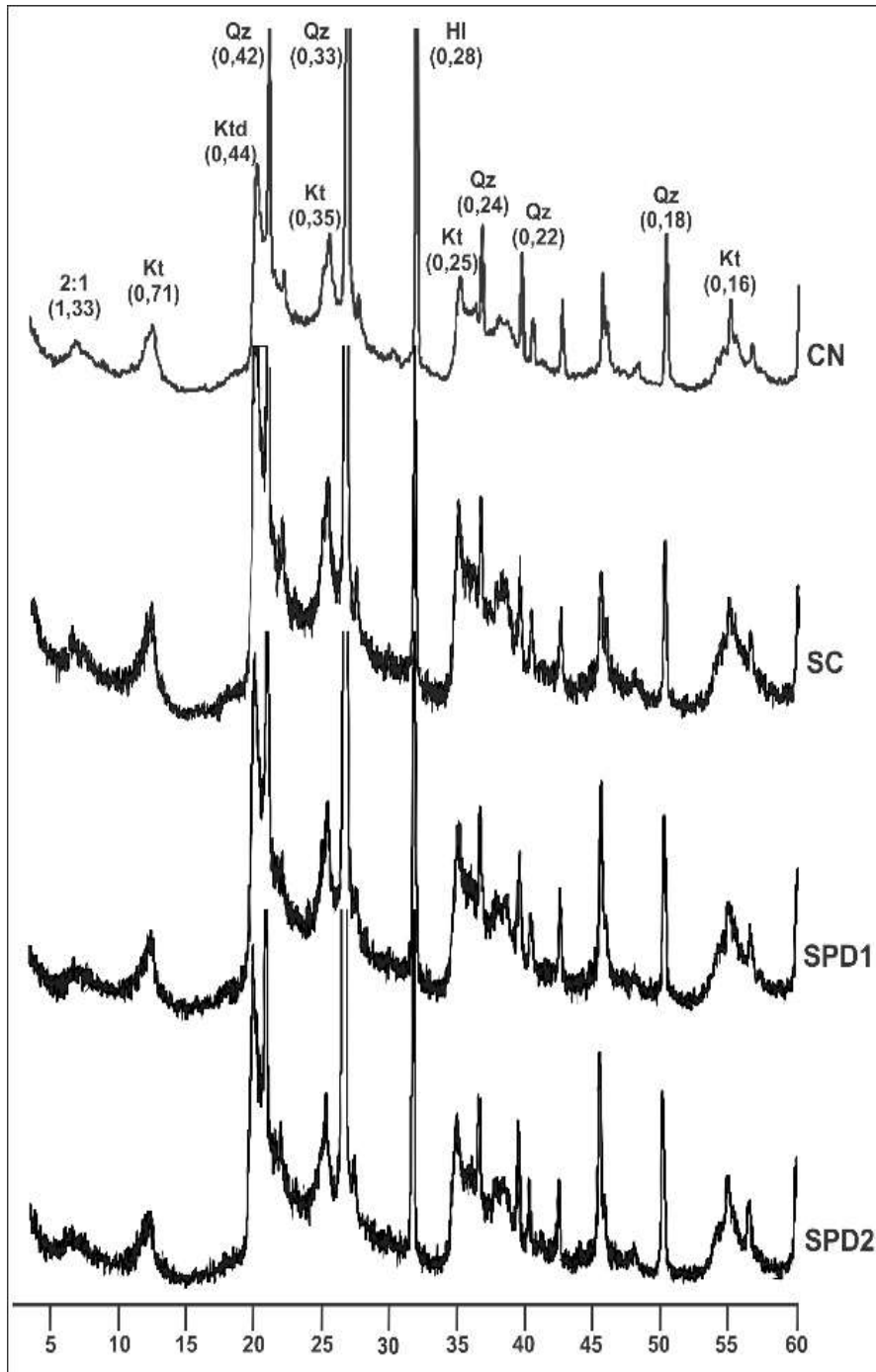
Ktd: caulinita desordenada; Qz: quartzo; Hl: halita; Gt: goethita; Hm: hematita; Mgh: maghemita; Ru: rutilo, An: anatásio.

Figura 10 - Difratomogramas de raios-x de amostras da fração argila tratadas com NaOH, na camada de 5-10 cm, em Argissolo, após 24 anos de implantação de cultivos sob plantio direto sem simulação de pastejo (SPD1), plantio direto com simulação de pastejo (SPD2), sem cultivo (SC) e testemunha campo nativo (CN). Espaçamento d em nm.



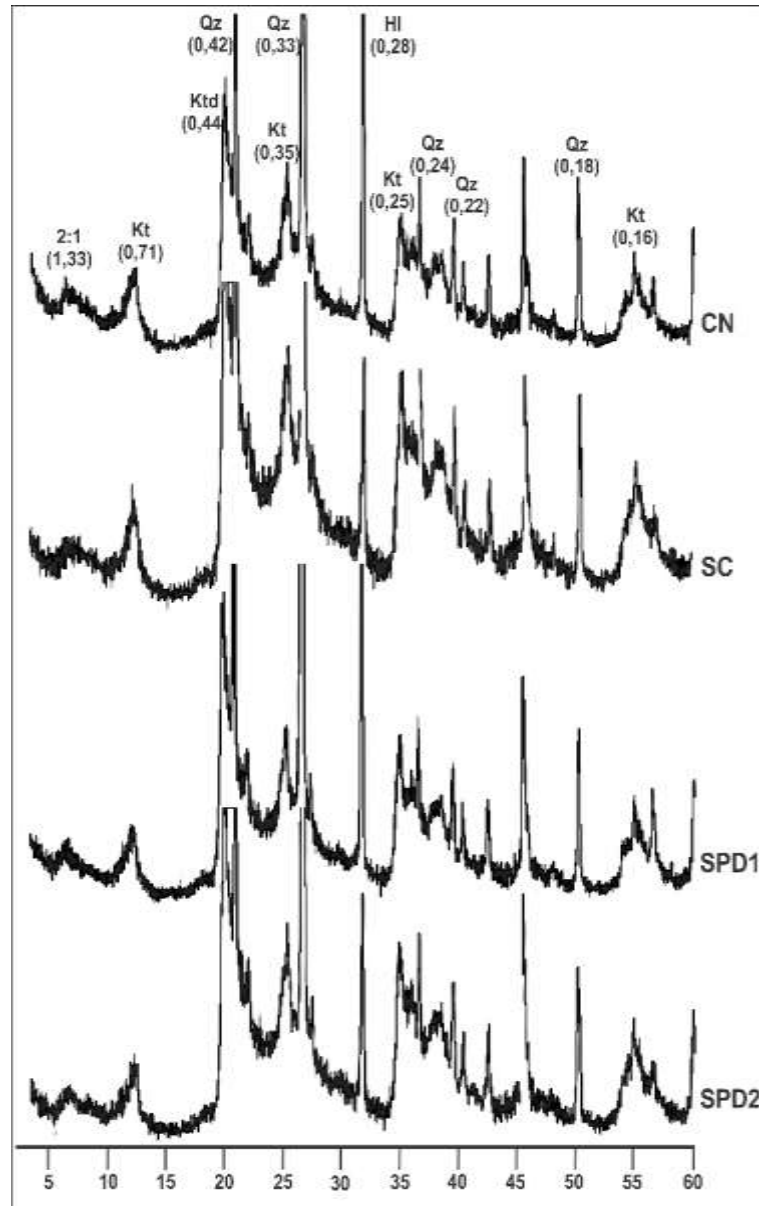
Ktd: caulinita desordenada; Qz: quartzo; HI: halita; Gt: goethita; Hm: hematita; Mgh: maghemita; Ru: rutilo, An: anatásio

Figura 11 - Difratogramas de raios-x de amostras da fração argila tratadas com DCB, na camada de 0-5 cm, em Argissolo, após 24 anos de implantação de cultivos sob plantio direto sem simulação de pastejo (SPD1), plantio direto com simulação de pastejo (SPD2), sem cultivo (SC) e testemunha campo nativo (CN). Espaçamento d em nm.



Kt: caulinita; Ktd: caulinita desordenada; Qz: quartzo; HI: halita

Figura 12 - Difratoogramas de raios-x de amostras da fração argila tratadas com DCB, na camada de 5-10 cm, em Argissolo, após 24 anos de implantação de cultivos sob plantio direto sem simulação de pastejo (SPD1), plantio direto com simulação de pastejo (SPD2), sem cultivo (SC) e testemunha campo nativo (CN). Espaçamento d em nm.



Kt: caulinita; Ktd: caulinita desordenada; Qz: quartzo; HI: halita

5.8 ABUNDÂNCIA DOS ÓXIDOS DE FE

As concentrações médias de Fe e Al extraídos após a dissolução seletiva com os tratamentos DCB e OAA são apresentados na tabela 2. Os valores destas variáveis obtidos nos

tratamentos deste estudo foram iguais entre si dentro das duas camadas avaliadas. As estimativas dos materiais menos cristalinos, extraídos pelo OAA (Fe_o) foram mais baixas, variando de 8,17 a 12,65 $g\ kg^{-1}$. Comumente são referidas correlações entre os óxidos de Fe de baixa cristalinidade e o teor de COT (KÄMPF; DICK, 1984; SILVA NETO et al., 2008, HANKE et al., 2015.), em decorrência de processos contínuos de dissolução-precipitação desencadeados pela MO.

Estima-se que quanto maior o teor de MO presente, maior a ocorrência de complexação de Fe, diminuindo sua disponibilidade na solução do solo, o que incrementa a precipitação de óxidos de baixa cristalinidade ou amorfos. Apesar disso, os maiores valores de MO na seção mais superficial não foram suficientes para incrementar os teores de Fe_o em relação à camada 5-10 cm, e para distinguir esse efeito entre os tratamentos.

Tabela 2 - Teores de Fe e Al, extraídos pelo DCB (Fe_d e Al_d) e oxalato ácido de amônio (Fe_o e Al_o), na fração argila das camadas 0-5 cm e 5-10 cm de um Argissolo, após 24 anos de implantação de cultivos sob plantio direto sem simulação de pastejo (SPD1), plantio direto com simulação de pastejo (SPD2), sem cultivo (SC) e testemunha campo nativo (CN).

Tratamentos	Fe_d	Fe_o	Fe_o/Fe_d	Al_d	Al_o
0-5 cm					
CN	104,79a	9,71a	0,09a	0,03 a	0,093b
SC	113,06a	9,72a	0,09a	0,03 a	0,113a
SPD1	103,60a	11,75a	0,11a	0,04 a	0,106ab
SPD2	100,97a	12,65a	0,13a	0,03 a	0,090b
5-10 cm					
CN	108,21a	9,78a	0,09a	0,03b	0,120a
SC	112,48a	8,17a	0,07a	0,03b	0,110a
SPD1	105,86a	12,60a	0,12a	0,04a	0,100a
SPD2	105,21a	11,15a	0,11a	0,04ab	0,100a

*Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Al_d e Fe_d : Alumínio e Ferro (respectivamente) extraídos com ditionito de sódio-citrato de sódio-bicarbonato de sódio; Al_o e Fe_o : Alumínio e Ferro (respectivamente) extraídos com Oxalato ácido de amônio; Fe_o/Fe_d : relação Ferro oxalato, ferro ditionito.

A esse respeito, avaliando um Argissolo Vermelho Distrófico típico conduzido com SPD e sistema convencional por 21 anos, Inda et al. (2013) obtiveram diminuição de Fe_d nas camadas superiores do solo sob SPD, enquanto para plantio convencional, foram obtidos

valores mais baixos de Fe_d e Fe_o com o incremento da profundidade, e elevação dos seus valores na superfície. Da mesma forma, Silva Neto et al. (2008) avaliando um Latossolo Vermelho da região Centro-Oeste brasileiro, conduzido sob SPD por 18 anos, também encontraram a diminuição dos teores de Fe_d em direção à superfície, atribuindo esse resultado ao provável reordenamento dos óxidos de Fe com dissolução predominantemente redutiva da Hm e Mgh nas camadas mais superficiais, e a neoformação de óxidos de Fe de baixa cristalinidade (Fhd) em camadas mais profundas. Eles também obtiveram relações positivas com a profundidade nos teores de Fe_d e Fe_o , para um dos Latossolos conduzidos sob SPD, presumindo mobilização do Fe ao longo do perfil, e ocorrência de reordenamento desses minerais após o estabelecimento do SPD, também indicada pelo aumento significativo da razão Fe_o/Fe_d com aumento da profundidade. Os autores atribuíram esse comportamento às condições ambientais que propiciariam redução na região não perturbada pelo SPD, que levariam a dissolução dos óxidos de Fe, seguida de carregamento para camadas mais profundas, onde ocorreria neoformação.

Ainda sobre os óxidos menos cristalinos, os valores de Fe_o mensurados neste estudo podem ser considerados baixos em comparação aos de Fe_d . De acordo com Kämpf e Curi (2000) e Schwertmann et al. (1982) o comportamento reporta ao predomínio de formas mais cristalinas de óxidos de Fe (por exemplo, Hm, Gt e Mgh), típicas dos solos com estágio mais avançados de intemperismo (KÄMPF et al., 2000), em relação às menos cristalinas (Fhd), corroborando com os resultados obtidos nos DRX. Isto também se verifica na baixa razão Fe_o/Fe_d , parâmetro que também não se diferenciou estatisticamente entre tratamentos nas duas camadas consideradas, com valor máximo de 0,13, indicando a predominância de fases cristalinas nos óxidos de Fe (SCHWERTMANN et al., 1982). A relação Fe_o/Fe_d reflete de forma direta a proporção entre óxidos secundários de Fe de baixa cristalinidade e os de alta cristalinidade (KÄMPF et al., 1988; FONTES; WEED, 1991).

A respeito das formas mais cristalinas dos óxidos de Fe ou Fe relativo à totalidade dos óxidos de Fe pedogênicos, extraídas pelo DCB (Fe_d), as as concentrações mensuradas foram elevadas e semelhantes (variando entre 100,97 e 113,06 g kg⁻¹). Atribui-se a baixa variabilidade à homogeneidade do material de origem dos solos, quanto aos teores do elemento Fe. Já os valores elevados, geralmente ocorrem, em resposta à natureza do material de origem, quanto ao teor dos minerais primários ferromagnesianos e os teores de Hm e Gt da fração argila dos solos (BARBAR; MELO, 2008).

Analisando os resultados de Fe_d e Fe_o em conjunto com os minerais identificados nos difratogramas tratados com NaOH fervente (óxidos de Fe concentrados), temos que o óxido de Fe cristalino com reflexos isolados mais expressivos foi a Gt, que também pode ser identificada em associação com a Mgh. A Hm, além de apresentar reflexos menores, também ocorre associada à Gt. Ou seja, aparentemente, predominaram as condições para formação das formas cristalinas de Gt em relação à Hm. Diante dos resultados obtidos, estima-se que a não verificação de aumento dos níveis de Fe_d na camada superficial do solo nos tratamentos sob SPD de longa duração, foi provavelmente associada à mobilização (dissolução/neoformação) e reordenação de tipos de óxidos de Fe com maior cristalinidade (Gt, Hm e Mgh) nesta seção do solo.

Quanto ao Al^{3+} extraído pelo DCB (teor de $Al_2O_3 - Al_d$), refere-se ao Al que encontra-se na estrutura dos óxidos de ferro cristalinos (Hm e Gt), substituindo isomorficamente o Fe^{3+} (BIGHAM et al., 1978; CURI; FRANZMEIER, 1984; SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985, MELO et al., 2001b; BARBAR; MELO, 2008). Enquanto isso, o Al extraído pelo OAA (teor de $Al_2O_3 - Al_o$), diz respeito aos substituintes do Fe^{3+} nos óxidos de Fe de baixa cristalinidade. Esta informação relevante é utilizada para estimar a SI ocorrida nos estudos da cristalografia dos minerais da fração argila. Considerando que os valores de Al_d foram menores do que os de Al_o , pode-se inferir a ocorrência de maiores substituições de Fe por Al nos óxidos de Fe menos cristalinos.

5.9 CARACTERÍSTICAS CRISTALOGRÁFICAS DOS ÓXIDOS DE FERRO

Com base nos DRX, obteve-se os valores médios dos parâmetros cristalográficos da Gt e Hm, que são apresentados na tabela 3. A relação Gt/Gt+Hm não diferiu para os tratamentos dentro das camadas. Apesar disso, a maior abundância de Gt identificadas em relação às Hm, remetem à ideia da formação preferencial deste óxido nas condições testadas, possivelmente favorecidas pelas características ambientais que beneficiam a sua rota de formação em detrimento da Hm. Isto pode ser verificado nos resultados de porcentagem desses óxidos, onde os valores foram muito superiores para Gt em relação aos da Hm. Apesar das diferenças nos teores, o solo apresentou coloração avermelhada, refletindo o poder pigmentante da Hm (RESENDE, 1976).

Tabela 3 - Dados cristalográficos dos óxidos de ferro na fração argila das camadas 0-5 cm e 5-10 cm de um Argissolo, após 24 anos de implantação de cultivos sob plantio direto sem simulação de pastejo (SPD1), plantio direto com simulação de pastejo (SPD2), sem cultivo

Trat.	R=Gt/Gt+Hm	DMC					LMA					SI		(%)	
		Hm	Hm	Gt	Gt	Gt	Hm	Hm	Gt	Gt	Gt	Hm	Gt	Hm	Gt
		(110)	(112)	(110)	(130)	(111)	(110)	(112)	(110)	(130)	(111)				
nm					°2θ										
0 – 5 cm															
CN	0,96a	nd	13,66	10,36a	9,55b	13,96a	0,89a	0,32a	0,61a	0,81a	1,18a	4,34a	15,57a	0,61a	14,43ab
SC	0,99a	24,50	nd	13,50a	13,18ab	11,18a	0,33a	0,08a	0,61a	0,54ab	0,77a	6,19a	10,23a	0,14a	16,27a
SPD1	1,00a	22,49	nd	10,90a	11,90ab	16,04a	0,40a	0,00a	0,85a	0,62ab	1,03a	4,96a	8,73a	0,00a	14,60ab
SPD2	0,86a	30,35	nd	16,41a	38,41a	29,33a	0,39a	0,00a	0,53a	0,33b	0,37a	3,32a	13,54a	1,91a	11,92b
5 – 10 cm															
CN	0,84a	26,78a	19,68	13,64a	11,72a	9,71a	0,26a	0,52a	0,57a	0,71a	1,58a	4,71a	10,48a	2,29a	13,11a
SC	0,80a	26,77a	nd	15,51a	9,36a	22,87a	0,55a	0,17a	0,73a	1,21a	0,59a	6,41a	9,48a	2,88a	13,38a
SPD1	0,70a	20,43a	nd	9,89a	10,85a	19,08a	0,31a	0,16a	1,38a	0,56a	0,72a	5,78a	13,17a	3,97a	10,42a
SPD2	0,62a	18,16a	nd	17,62a	14,25a	13,23a	0,94a	0,59a	0,94a	0,51a	1,13a	4,55a	11,21a	4,92a	9,48a

(SC) e testemunha campo nativo (CN).

*Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Hm: hematita; Gt: Goethita; DMC: diâmetro médio do cristal; LMA: largura a meia altura; SI: substituição isomórfica.

A quantidade de Hm variou de zero a 1,91 % na camada superficial, e de 2,29 a 4,92 % na camada de 5-10 cm, não havendo sido discriminadas diferenças entre os tratamentos para as duas profundidades (Tabela 3). Enquanto isso, para a Gt obteve-se valores entre 11,92 a 16,27 % na camada superficial, e 9,48 % a 13,38 % na camada de 5-10 cm, que também não diferiram entre si para os tratamentos desta última camada.

Na camada superficial verificou-se diferenças nas quantidades de Gt para os tratamentos, onde em SPD1 ocorreram as menores quantidades, e em SC, as maiores. Possivelmente o conteúdo de argila expressivamente maior neste último tratamento oportunizou manutenção mais intensa na umidade no solo, favorecendo a formação deste óxido, apesar dos valores mais baixos de MO. Considerando que a distribuição ou até mesmo a ausência dos óxidos de Fe no solo, relaciona-se diretamente com as condições de aeração e drenagem de cada ambiente, os resultados costumam refletir efeitos dos processos pedogenéticos (KÄMPF et al., 2012).

De acordo com Costa e Bigham (2009), o grau de empacotamento da estrutura da Hm que envolve o compartilhamento de faces e arestas entre os octaedros é maior em relação ao da Gt, podendo conferir menor estabilidade, em razão das forças de tensão ocorrentes entre os cátions metálicos coordenantes das estruturas. Disto pode decorrer maior facilidade de dissolução-precipitação da Hm influenciada pela MO. Além disso, diferenças na morfologia e tamanho de agregados (como as que podem ser atribuídas aos distintos teores de argila), são capazes de interferir sobre o fluxo hídrico no solo, e por consequência, na dissolução dos minerais.

Aparentemente os incrementos de MO oriundos do aporte de resíduos no CN e nos dois SPD não resultaram em elevação nos valores da Gt, da mesma forma com o que pode ser observado nos valores semelhantes da relação Gt/Gt+Hm. Faz-se importante considerar que o Fe possui habilidade de sofrer alterações no seu estágio de oxidação devido a sua natureza como metal de transição, onde a MO enquanto doadora e aceptora de elétrons, facilita a dissolução do mineral através de reações redox (HANKE et al., 2015). Acerca da facilidade de formação em ambientes pedogênicos, esses autores referem que o produto de solubilidade (Kps) da Gt (10^{-42}) é muito inferior ao da Fhd (10^{-37}), que é a principal forma precursora da Hm, favorecendo a formação da Gt. Independente do processo de formação da Hm e Gt, a proporção de ambos os óxidos de ferro no solo é dependente do ambiente.

Os principais fatores que favorecem a formação da Gt no solo concorrem para elevar a relação Gt/Gt+Hm (KÄMPF; SCHWERTMANN, 1983; MELO et al., 2001b). Destes destacam-se menores teores de Fe no material de origem, baixas temperaturas, maior grau de umidade, teores de MO mais elevados e valores de pH mais baixos (SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985; SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989). Coexistem assim, um grande número de variáveis que podem intervir, tornando difícil estabelecer correlação entre os teores de Fe_d com a relação Gt/Gt+Hm (MELO et al., 2001b). No que se refere às variações impressas pelo material de origem, por exemplo, reporta-se maiores valores de Gt/Gt+Hm na fração argila aos solos originados de rochas ácidas, e os menores para os solos provenientes de rochas básicas (SINGH, GILKES, 1992b). No presente estudo, estas correlações também não puderam ser verificadas com clareza (Tabela 4).

Além do teor e da proporção dos óxidos de Fe, a forma e o tamanho do cristal destes minerais são diretamente influenciados pelo ambiente de formação. Conforme Schwertmann e Kämpf (1985) e Kämpf e Curi (2000), a correspondência entre o ambiente e as propriedades da Hm e Gt repercutem, portanto, as alterações das condições ambientais justificando o caráter indicador pedoambiental desses óxidos de Fe. Nos dados obtidos neste estudo, verifica-se que houve predomínio de valores maiores dos DMC das Hm em relação às Gt. Na Hm o DMC₁₁₀ variou entre 18,16 e 30,35 nm (Tabela 3), mas a comparação das médias na camada 0-5 cm não pode ser realizada, porque no CN esse parâmetro não pode ser determinado. Enquanto isso, em 5-10 cm, DMC₁₁₀ não diferiu estatisticamente entre tratamentos.

O DMC₁₁₂ só pode ser calculado para o tratamento CN, e por isso, as comparações entre médias também não puderam ser determinadas (Tabela 3). A Hm (104) não foi determinada para nenhum tratamento em razão da sua sobreposição com a Gt (130), dada a proximidade destas reflexões. Na Gt o DMC₁₁₂ e DMC₁₁₁ não diferiram entre tratamentos nas duas profundidades, variando de 9,89 a 17,62 nm na direção (110) e 9,71 a 29,33 em (111). Já para Gt (130), as amplitudes foram entre 9,36 e 38,41 nm, e foram iguais estatisticamente em 5-10 cm e diferentes em 0-5 cm, onde SPD2 foi o tratamento em que os cristais foram maiores que os demais (Tabela 3).

Como as amplitudes mais expressivas entre os valores de DMC foram verificadas na direção Gt(130), estima-se que a Gt seja o óxido mais influenciado pelas condições ambientais ocorrentes nesses solos formados sobre material sedimentar, nas condições testadas. Os valores de DMC das Gt nas direções (110) e (111) foram similares em algumas amostras, o que de

acordo com Schwertmann e Kämpf (1985) e Fontes e Weed (1991), é um comportamento típico, atribuído ao formato isodimensional deste óxido em solos tropicais úmidos.

Tabela 4 - Valores de correlação de Pearson entre as variáveis da cristalografia dos óxidos de Fe da fração argila e MO, nas camadas 0-5 cm e 5-10 cm de um Argissolo, após 24 anos de implantação de cultivos sob plantio direto sem simulação de pastejo (SPD1), plantio direto com simulação de pastejo (SPD2), sem cultivo (SC) e testemunha campo nativo (CN).

	Al _d	Al _o	Fe _d	Fe _o	Fe _o /Fe _d	SI _{Hm}	SI _{Gt}	R=Gt/Gt+Hm	MO
0-5 cm									
Al _d	1								
Al _o	0,46	1							
Fe _d	-0,16	0,80	1						
Fe _o	0,50	-0,41	-0,76	1					
Fe _o /Fe _d	0,41	-0,54	-0,85	0,99	1				
SI _{Hm}	0,19	0,95	0,92	-0,66	-0,77	1			
SI _{Gt}	-0,86	-0,82	-0,34	-0,16	-0,02	-0,62	1		
R=Gt/Gt+Hm	0,39	0,82	0,61	-0,60	-0,66	0,85	-0,59	1	
MO	-0,16	-0,82	-0,84	0,29	0,43	-0,79	0,62	-0,38	1
5-10 cm									
Al _d	1								
Al _o	-0,78	1							
Fe _d	-0,79	0,24	1						
Fe _o	0,94	-0,54	-0,91	1					
Fe _o /Fe _d	0,90	-0,44	-0,95	0,99	1				
SI _{Hm}	-0,10	-0,51	0,68	-0,33	-0,44	1			
SI _{Gt}	0,93	-0,62	-0,79	0,97	0,94	-0,13	1		
R=Gt/Gt+Hm	-0,83	0,64	0,73	-0,68	-0,69	0,28	-0,58	1	
MO	0,46	0,16	-0,81	0,74	0,80	-0,70	0,67	-0,20	1

Al_d e Fe_d: Alumínio e Ferro (respectivamente) extraídos com ditionito de sódio-citrato de sódio-bicarbonato de sódio; Al_o e Fe_o: Alumínio e Ferro (respectivamente) extraídos com Oxalato ácido de amônio; Fe_o/Fe_d: relação Ferro oxalato, ferro ditionito; SI_{Hm}: substituição isomórfica na hematita; SI_{Gt}: Substituição isomórfica na goethita; R=Gt/Gt+Hm: relação goethita, goethita mais hematita; MO: matéria orgânica.

Aparentemente os tratamentos incluindo aporte de resíduos não influenciaram a diferenciação dos tamanhos dos minerais. Estima-se que quanto mais elevados os teores de COT e N no solo, mais abundante a quantidade de grupos carboxílicos e C-O-Alquil na MO, geralmente implicando em diminuição dos valores de DMC dos minerais (HANKE et al., 2015). De acordo com esses autores, o efeito se dá na medida que ocorrem processos contínuos de dissolução/precipitação, graças a interação destes grupos funcionais com as superfícies dos

minerais, ao mesmo tempo em que bloqueiam o eixo de crescimento dos cristais. Nos óxidos de Fe essas interações se dão através de pares de elétrons isolados dos átomos O e N, podendo ocorrer através de mecanismos de trocas de ligantes, trocas aniônicas, ou interações não coulombicas (ou seja, não eletrostáticas, ou sem envolver atrações entre cargas de elétrons).

Para um mesmo mineral, o DMC fornece informações sobre o hábito de crescimento dos cristais (NETTO, 1996). Na Gt, a variação dos tamanhos dos cristais pode ainda ser utilizado como método padrão para quantificar a SI (SCHWERTMANN; CARLSON, 1994; FRIEDL; SCHWERTMANN, 1996), guardando relação com as diferenças de ambientes de formação, taxa de formação dos óxidos de ferro, inibidores de cristalização como MO e idade da Gt.

Os valores de SI de Fe^{+3} por Al^{+3} nas estruturas das Gt variaram entre 8,73 e 15,57 %, sendo menores nas Hm, onde ocorreram na ordem entre 3,32 e 6,41 %, em ambas não diferindo entre tratamentos nas duas profundidades (Tabela 3). Ou seja, verifica-se através da ocorrência deste comportamento similar, a homogeneidade dos cristais quanto ao grau de SI por Al^{+3} das populações de Gt e de Hm, independente do uso do solo. A literatura reporta que a ocorrência variações de valores de SI do Fe^{+3} pelo Al^{+3} na Gt também reflete diferenças nos ambientes pedogenéticos, onde valores elevados são geralmente encontrados em solos altamente intemperizados (CURI; FRANZMEIER, 1984; SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985).

Existe uma tendência para associação entre SI na Gt e Hm (SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985; SINGH; GILKES, 1992b; MELO et al., 2001b). Esta disposição pode ser verificada através do coeficiente linear da equação de regressão ajustada entre SI na Gt e na Hm, com declividade da reta igual 0,5. Esses autores referem a existência de uma acomodação na estrutura da Hm de aproximadamente metade do Al presente na Gt, nas situações de coexistência dos óxidos nos solos. Levando em conta o maior grau de SI da Gt em relação à Hm, em conjunto com os valores obtidos para Al_a , obteve-se para este mineral, correlação significativa (tabela 4) para o teor de Al quantificado pela extração com DCB e a SI, tendo sido inversa para a camada 0-5 cm ($r=-0,86$) e direta, em 5-10 cm ($r=0,93$).

A literatura remete que a estrutura da Hm possui menor potencial de acomodação de Al^{3+} substituído em relação à Gt (SCHWERTMANN et al., 1979; SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985; SCHWERTMANN, 1988; FONTES; WEED, 1991). A substituição isomórfica do Al na Gt já foi detectada até a ordem de 33 moles % (SCHULZE; SCHWERTMANN, 1984; RESENDE, 2011), e estando esse valor muito próximo do valor máximo (NORRISH;

TAYLOR, 1961). Nas condições ocorrentes no Brasil foram reportados valores na ordem de 28 a 30 moles % para Latossolos (RESENDE, 1976). No RS, Schwertmann e Kämpf (1985) mensuraram valores entre 13 e 25 moles %, enquanto Kämpf et al. (1988) obtiveram até 36 moles % para Gt de 4 a 17 moles % para Hm.

Na Gt, assim como para outros minerais, a substituição iônica de Al por Fe na sua estrutura, tem um efeito marcado sobre a sua cristalinidade. A consequência mais relevante é a diminuição no tamanho da célula unitária, que decorre do menor raio iônico do Al^{3+} em relação ao Fe^{3+} (NORRISH; TAYLOR, 1961). Ao mesmo tempo, a própria estabilidade dos cristais às reações redutivas é aumentada, em decorrência do estado de oxidação constante do Al. Conforme Schulze e Schwertmann (1984), as propriedades das Gt guardam relação com a combinação das SI de Fe^{+3} por Al^{+3} e os defeitos estruturais dos minerais, onde existe a tendência de diminuição do tamanho do cristal com o incremento da substituição por Al, bem como, redução dos defeitos estruturais. Segundo esses autores, dessas alterações no tamanho do cristal, decorreriam alterações em importantes propriedades das Gt, em que destacam-se variações na área superficial do cristal, no seu conteúdo estrutural de OH, nas propriedades térmicas e magnéticas, na adsorção de fosfato e nas reações de dissolução.

Os valores de LMA variaram entre zero e $0,94 \text{ } ^{\circ}2\theta$ para Hm e $0,33$ e $1,38 \text{ } ^{\circ}2\theta$ para Gt (Tabela 3). Esta é uma propriedade estreitamente relacionada com o grau de cristalinização dos cristais. Portanto, assinala para o seu desenvolvimento e quantidade de defeitos ocorrentes. De forma geral, os valores de LMA expressaram tamanho de partícula menor para Gt, o que condiz com a tendência usualmente encontrada em solos (GUAUBERTO et al., 1987; FONTES; WEED, 1990; RESENDE et al., 2011).

Os resultados obtidos para LMA (Tabela 3) corroboram os reflexos identificados nos DRX, em que apesar de ocorrerem como menor frequência, verifica-se predomínio de reflexos mais bem definidos para Hm do que para Gt (Figuras 9 e 10). Com base nas médias de LMA obtidas para as Hm, verificou-se a igualdade estatística deste atributo entre os tratamentos nas duas camadas. Apesar disso, foi possível verificar predominância de valores menores na direção (112), em comparação com a (110). Para Gt, prevaleceram valores mais elevados de LMA, e houve diferença estatística detectada para os tratamentos na camada 0-5 cm na direção (130). Nesta, o tratamento CN apresentou o maior valor de LMA, indicando menor grau de cristalinidade, enquanto que os demais tratamentos não diferenciaram-se uns dos outros, sendo

mais bem cristalinizados. Esse resultado parece assinalar para influência da MO da parcela testemunha, na inibição da cristalinização.

Na camada 5-10 cm essas diferenças não foram verificadas, assim como, nas duas camadas para as direções (110) e (111) da Gt. Costuma-se utilizar a LMA da reflexão (111) como parâmetro para avaliar o grau de cristalinidade do mineral (MELO et al., 2001b), quanto menor a LMA maior o grau de cristalinidade da Gt. Neste caso, reporta-se que os menores valores de LMA (111) referem-se à Gt de maior grau de cristalinidade, indicando menor SI de Fe^{+3} por Al^{+3} na sua estrutura (FITZPATRICK; SCHWERTMANN, 1982). Avaliando-se a relação entre LMA da Gt na direção (111) e SI da Gt, obteve-se valor alto e significativo ($R = -0,86$) para a camada 0-5 cm, não se verificando o mesmo para a camada mais profunda. Diante dos resultados obtidos, infere-se que as condições ambientais oportunizadas pela condução do SPD, por 24 anos, não foram suficientes para imprimir efeitos sobre a cristalinização dos minerais.

5.10 CRISTALINIDADE DA CAULINITA E TEORES DOS MINERAIS 2:1

O teor de Kt variou entre 50 e 60 % nos solos, indicando a sua predominância na constituição mineralógica das amostras deste estudo (Tabela 5). Esse resultado é reportado na literatura como característico à maioria dos solos brasileiros altamente intemperizados, que registram mais de 50 % de Kt no conteúdo da fração argila (MELO et al., 2001a). De acordo com Dixon (1989), teores elevados de Kt condizem com as condições de intemperismo intensas que incidem sobre os solos tropicais úmidos. Eles reportam que sob condições de altas temperaturas, umidade e lixiviação, é provável que os minerais primários mais comuns, como micas e feldspatos sejam rapidamente alterados para Kt.

No presente estudo, a camada 0-5 cm SC apresentou menor teor de Kt em relação aos demais tratamentos, diferenciando-se estatisticamente destes (Tabela 5). Esta parcela foi também a que apresentou valores mais baixos nos teores de Hm e mais elevados de Gt. Provavelmente esse resultado esteja vinculado com as expressivas perdas superficiais de solo ocorridas neste tratamento ao longo dos 24 anos de condução do experimento, que podem ter ocasionado perdas seletivas dos materiais. Enquanto isso, em 5-10 cm, todos os tratamentos não implicaram efeitos sobre as diferenças nas quantidades de Kt. A manutenção das taxas

homogêneas nos demais tratamentos e na maior profundidade provavelmente esteja associada a estabilidade deste mineral (MELO; WYPICH, 2009).

Tabela 5 - Dados cristalográficos da caulinita e teor de minerais 2:1, na fração argila das camadas 0-5 cm e 5-10 cm de um Argissolo, após 24 anos de implantação de cultivos sob plantio direto sem simulação de pastejo (SPD1), plantio direto com simulação de pastejo (SPD2), sem cultivo (SC) e testemunha campo nativo (CN).

Tratamentos	%	Caulinita					2:1	
		LMA (001)	DMC (001)	IC	IA	t_{id}	t_{md}	(%)
		Nm						
0-5 cm								
CN	58a	1,02a	8,75a	16a	0,12a	334,89ab	489,10a	15a
SC	51b	0,99a	8,91a	16a	0,37a	308,39b	486,08b	5c
SPD1	57a	0,90a	10,35a	17a	0,36a	342,12a	486,06b	11b
SPD2	60a	1,08a	8,44a	17a	0,20a	335,08ab	485,82b	13ab
5-10 cm								
CN	50a	0,94a	9,39a	18ab	0,37a	323,77a	486,60a	6ab
SC	53a	1,08a	8,33a	12b	0,11a	306,42a	489,30a	5b
SPD1	54a	0,99a	9,36a	21a	0,34a	325,11a	485,53a	9ab
SPD2	55a	0,91a	10,65a	16ab	0,17a	318,21a	489,45a	10a

*Médias seguidas de mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

DMC: diâmetro médio dos cristais no plano 001; IC: índice de cristalinidade de Hughes; Brown (1979); IA: índice de assimetria; t_{id} : temperatura do início da desidroxilação; t_{md} : temperatura no pico de máxima desidroxilação; LMA: largura a meia altura.

Os valores de $d(001)$ para a Kt variaram de 7,1728 a 7,4123 Å (APÊNDICE C), com média de 7,2616Å. De acordo com Koppi e Skjemstad (1981) atribui-se variações nos valores de $d(001)$ à entrada de Fe e outros elementos na estrutura da Kt, estando relacionadas com o seu tamanho, em que nas menores partículas geralmente ocorrem os maiores valores de $d(001)$. Apesar disto, esses autores encontraram baixo coeficiente de correlação ($r = -0,29$) entre $d(001)$ e DMC. No presente trabalho, esse coeficiente apresentou valor de $r = -0,62$ na camada 0-5 cm

e $r=0,61$ em 5-10 cm ((Tabela 6). Assim, apenas na porção mais superficial, se confirmaria a relação inversa entre tamanho de partícula e valor de $d(001)$.

Tabela 6 - Valores de correlação de Pearson entre as variáveis cristalográficas da Caulinita da fração argila e MO, nas camadas 0-5 cm e 5-10 cm, em Argissolo, após 24 anos de implantação de cultivos sob plantio direto sem simulação de pastejo (SPD1), plantio direto com simulação de pastejo (SPD2), sem cultivo (SC) e testemunha campo nativo (CN).

	d								%	
	(001)	IC Kt	IA	DMC	LMA	Tmd	Tid	% Kt	2:1	MO
0-5 cm										
d(001)	1									
IC Kt	-0,25	1								
IA	-1,00	0,24	1							
DMC	-0,62	0,26	0,63	1						
LMA	0,68	-0,03	-0,69	-0,97	1					
Tmd	0,73	-0,75	-0,72	-0,24	0,16	1				
Tid	0,39	0,48	-0,38	0,37	-0,16	0,18	1			
% Kt	0,72	0,43	-0,72	-0,16	0,38	0,25	0,85	1		
% 2:1	0,82	0,18	-0,82	-0,14	0,32	0,51	0,84	0,96	1	
MO	0,78	0,11	-0,77	-0,02	0,18	0,57	0,87	0,91	0,99	1
5-10 cm										
d(001)	1									
IC Kt	-0,01	1								
IA	-0,46	0,88	1							
DMC	0,61	0,37	0,13	1						
LMA	-0,29	-0,52	-0,42	-0,93	1					
Tmd	0,39	-0,88	-0,92	0,10	0,12	1				
Tid	-0,06	0,96	0,91	0,51	-0,69	-0,80	1			
% Kt	0,98	-0,06	-0,52	0,46	-0,11	0,38	-0,15	1		
% 2:1	0,82	0,53	0,12	0,85	-0,69	-0,09	0,53	0,74	1	
MO	-0,04	0,91	0,87	0,60	-0,79	-0,70	0,99	-0,16	0,54	1

d pico(001): distância no plano 001; IC Kt: índice de cristalinidade da caulinita (HUGHES; BROWN, 1979); IA: índice de assimetria; DMC: diâmetro médio do cristal no plano 001; LMA: largura à meia altura no plano 001; Tmd: temperatura de máxima desidroxilação; Tid: temperatura de início da desidroxilação; % Kt: porcentagem de caulinita; % 2:1: porcentagem de minerais 2:1; MO: matéria orgânica.

A LMA da Kt variou de 0,90 até 1,08 nm, não apresentando diferenças significativas relativas aos efeitos dos tratamentos nas duas camadas (Tabela 5). Esta é uma característica que pode ser inversamente relacionada ao tamanho de domínios de difração. Estima-se que quando presentes, as variações identificadas possam refletir presença de interestratificados (SINGH;

GILKES, 1992a) ou mesmo ocorrência de Fe estrutural (MELO et al., 2002a). Em Kt de solos altamente degradados, desenvolvidos em sedimentos terciários (Grupo Barreiras), MELO et al. (2001a) encontraram menores valores de LMA nas amostras onde ocorreram os maiores valores de DMC, a exemplo do identificado neste trabalho, e confirmadas pelas elevadas correlações negativas (Tabela 6).

O DMC da Kt (001) variou entre 8,33 e 10,65 nm (Tabela 5), apresentando valores semelhantes aos mensurados para algumas Gt (Tabela 3), da mesma forma que relatado por Ghidin et al. (2006). Esses valores foram inferiores à maioria dos obtidos por Melo (2001a) investigando sobre as propriedades químicas e mineralógicas de Kt no Brasil. Os autores observaram que o crescimento dos minerais de Kt foram beneficiados pelo menor efeito inibitório de desenvolvimento dos cristais conferido pela MO. No presente trabalho não houveram boas correlações entre MO e DMC da Kt (Tabela 6), principalmente em 0-5 cm ($r = -0,02$), assim como também foi apreciado por Ghidin et al. (2006), obtendo-se uma correlação moderada positiva em 5-10 cm ($r = 0,60$).

O índice de cristalinidade de Hughes e Brown (IC) variou entre 12 e 21, tendo-se encontrado valores estatisticamente iguais entre si em 0-5 cm, e com diferenças em 5-10 cm (Tabela 5). Nesta camada o maior valor foi registrado no tratamento SPD1, que não diferiu de CN e de SPD2, enquanto SC apresentou o menor valor diferente dos demais. Baixos IC (entre 5,4 e 5,8) são reportados para solos altamente degradados (SINGH; GILKES, 1992a), enquanto para materiais caulíníticos de referência, como as Kt da Geórgia, os valores de IC são elevados (entre 38 e 83).

Avaliando conjuntamente os teores de MO e valores de IC (Tabela 6), obteve-se que, na porção mais superficial, onde a quantidade de aporte e manutenção desses materiais foi mais expressiva, a correlação foi muito baixa ($r = 0,11$), enquanto em 5-10 cm, onde os teores de MO foram menores, essa correlação foi bastante elevada e positiva ($r = 0,91$). Esses resultados parecem refletir o efeito inibitório da MO sobre a cristalinização da Kt. Verificando-se a correlação entre quantidade de Kt e IC, obteve-se em 0-5 cm uma fraca correlação positiva (0,43), enquanto na região mais profunda, essa correlação foi menor e negativa (- 0,06) (Tabela 6). Acerca disso, para solos mais intemperizados, Melo et al. (2001b) citam a ocorrência de incremento no teor de Kt com o aumento do IC, e referem que, apesar deste ser um índice empírico, não fornecendo informações sobre os defeitos estruturais, pode ser considerado um

instrumento útil na classificação de amostras de Kt desordenadas. Ou seja, quando a correlação entre quantidade de Kt e IC é baixa, como identificado neste trabalho, possivelmente, a maioria das Kt do solo sejam desordenadas.

Os índices de assimetria (IA) foram estatisticamente iguais entre tratamentos nas duas camadas avaliadas, com valores variando entre 0,11 e 0,37 (Tabela 5). Verificando as correlações deste atributo com outros considerados (Tabela 6), obteve-se na profundidade 0-5 cm elevados valores do coeficiente de correlação de Pearson entre IA e as variáveis temperatura de máxima desidroxilação (t_{md}) ($r = -0,72$), % de Kt ($r = -0,72$), % 2:1 ($r = -0,82$) e conteúdo de MO ($r = -0,77$). Enquanto isso, em 5-10 cm, essa relação foi elevada e positiva para MO ($r = 0,87$), também rementendo a ideia de que na porção mais superficial, ocorra um efeito limitante para esse atributo. Ainda, nesta profundidade, ocorreu forte correlação entre IA com a t_{md} ($r = -0,92$) e com a temperatura de início da desidroxilação (t_{id}) ($r = 0,91$).

A respeito dos valores da t_{md} , estes variaram de 485,53 °C a 489,45 °C, sendo iguais estatisticamente em 5-10 cm para os tratamentos distintos e diferentes entre si em 0-5 cm (Tabela 5). Nesta última camada, a maior temperatura e diferente das demais foi registrada no tratamento CN. Os valores de referência de T_{md} para Kt são superiores a 540°C, mas pode-se atribuir ocorrência de temperaturas menores para Kt encontradas em solos aos tamanhos de cristal e cristalinidade reduzidos (MELO et al., 2001a; SINGH; GILKES, 1992a). Da mesma forma, eventos térmicos costumam apresentar temperaturas mais baixas nas Kt desordenadas (MELO et al. 2001a; MELO; WYPYCH, 2009; FERREIRA, 2010), o que nos leva a inferir, que apesar da quantidade de MO mais elevada na camada superficial, a testemunha CN teria Kt com grau de ordenação maior em comparação aos tratamentos testados. No que no presente trabalho a correlação de t_{md} com IC foi de $r = -0,75$ na camada 0-5 cm e $r = -0,88$ em 5-10 cm (Tabela 6), ou seja, valores altos e inversos nas duas camadas, sugerindo predominância de Kt desordenadas.

As t_{id} apresentaram valores variando entre 306,42 e 342,12 °C, também com médias iguais entre tratamentos em 5-10 cm e distintas estatisticamente em 0-5 cm (Tabela 5). Nesta profundidade, a menor t_{id} ocorreu no tratamento SC, não diferindo do CN e do SPD2. Enquanto isso, no SPD1, verificou-se t_{id} maior e também igual estatisticamente ao CN e SPD2. Estabelecendo-se correlações entre esse parâmetro e outros mensurados para a Kt, obteve-se altas correlações positivas na camada 5-10 cm para IC da Kt ($r = 0,96$), IA ($r = 0,91$) e negativa para t_{md} ($r = -0,80$) (Tabela 6).

A quantidade de minerais 2:1 variou entre 5 e 13 %, resultando em diferenças estatísticas entre os tratamentos para as duas camadas (Tabela 5). Em 0-5 cm o SC apresentou menor % desses minerais, diferindo de todos os demais. Enquanto isso os dois SPD não se diferenciaram entre si, apresentando teores intermediários, e CN, as maiores quantidades, sendo semelhante ao SPD2. Na camada 5-10 cm, SC apresentou novamente os menores teores de minerais 2:1, se distinguindo estatisticamente da testemunha e dos tratamentos SPD, que não diferiram entre si. Provavelmente os valores mais baixos encontrados em SC ocorreram em razão das perdas de material que incidiram nas parcelas deste tratamento ao longo dos anos, enquanto nos demais, ocorreu maior teor em CN na camada superficial e a manutenção dos teores do CN, nos dois sistemas conservacionistas.

De acordo com Huang et al. (2007), esses resultados podem ser atribuídos à potencialização da capacidade de complexação de Al oportunizada pela presença de MO, reduzindo a ocorrência de intercalação dos minerais 2:1 com os hidróxi-Al, e em consequência, a quantidade de 2:1 expansíveis. A esse respeito, INDA et al. (2010) avaliando os efeitos a longo prazo (26 anos) de um SPD em comparação a plantio convencional na intercalação de minerais hidróxi-Al de um Latossolo subtropical no Sul do Brasil, obteve complexação pela MO de mais de 90 % do total do Al solúvel para ambos os usos. Neste estudo não foram identificadas alterações significativas para os tratamentos nos minerais 2: 1 em termos de extensão ou intercalação de hidróxi-polímeros de Al, utilizando DRX. Os autores atribuem o efeito ao maior conteúdo de MO, que resultou em tendência de redução do grau de intercalação de camadas de hidróxi-Al no solo sob SPD. Eles obtiveram que a atividade de Al e de Si em solução indicou estabilidade para os minerais 2:1 da fração argila parcialmente ocupados pelos hidróxi-Al em SPD.

6 CONCLUSÕES

Nos atributos físicos ocorreu incremento de argila em profundidade, onde o tratamento SC expressou efeitos das perdas de material ocorridas ao longo dos 24 anos de solo exposto.

Os atributos químicos, de forma geral, exprimiram os benefícios remetidos pela literatura ao SPD e acúmulo de P em superfície.

Os DRX não discriminaram diferenças na mineralogia dos óxidos de Fe presentes, na Kt e na expressão dos minerais 2:1 entre os tratamentos, nas camadas de solo consideradas.

A abundância dos óxidos de Fe indicou a predominância das formas cristalinas sobre as de baixa cristalinidade em todos os tratamentos, e ambas não se diferenciaram entre os tratamentos nas duas camadas. Isto remete que as condições proporcionadas pelos SPD não promoveram dissoluções do material cristalino em favorecimento da formação de novos minerais de baixa cristalinidade. As SI de Fe por Al foram mais expressivas nos óxidos menos cristalinos.

A cristalografia dos óxidos de Fe remeteu à maior ocorrência de Gt em comparação à Hm, corroborando os resultados identificados nos reflexos dos DRX. A SI foi mais expressiva na Gt, e a predominância das LMA maiores nesses óxidos, indicaram seu menor grau de cristalinidade em comparação às Hm. Os DMC indicaram ocorrência de cristais maiores na Hm, porém com menor abundância em comparação à Gt. Os valores mais elevados da Relação $Gt/Gt+Hm$ na porção mais superficial indicam favorecimento da formação da Gt nesta camada.

Verificou-se a expressividade da Kt desordenada em relação às formas mais cristalinas. Nas duas camadas não houveram distinções entre tratamentos com relação ao desenvolvimento dos cristais de Kt. O tratamento SC expressou efeito das perdas de solo na expressividade da Kt, no IC da Kt e na presença dos minerais 2:1.

Não foi possível evidenciar os efeitos dos tratamentos testados, nas profundidades consideradas, em termos de alteração na mineralogia dos óxidos de Fe, da Kt e quantidades de 2:1 após 24 anos de implantação dos dois SPD no Argissolo.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em razão da escassez de avaliações sob a óptica mineralógica, explorando as implicações decorrentes do uso continuado do SPD, algumas considerações referentes à realização deste estudo são pertinentes.

Em primeiro lugar, é relevante destacar a complexidade envolvida na escolha de uma área experimental, em que se tenha controle do seu histórico de uso. Infelizmente, não é raro, que locais onde já tenham sido desenvolvidas pesquisas, e a partir das quais, se possa contar com dados confiáveis, para alicerçar a investigação, sejam desativados, seja por abandono, seja por atribuição de uma nova finalidade de uso do local. Outro fator que pesa, é a confiabilidade das informações disponíveis, no caso da utilização de experimentos com histórico de uso. Esses fatores dificultam a implantação de pesquisas em ambientes que oportunamente, poderiam expressar bem os efeitos dos objetos de estudo.

Por esta razão, as vezes necessário adaptar-se às disponibilidades existentes, como no caso deste trabalho, em que, pretendia-se realizar a comparação do SPD com área de plantio convencional. No entanto, não houve sucesso na identificação (e disponibilização) de uma área que comportasse os dois usos por longo período desde sua implantação, e que em concomitância oferecesse acesso à histórico confiável de condução dos manejos. Assim, as amostras foram coletadas em ambiente que mantém o solo descoberto durante todo o ano, sem cultivos agrícolas que contribuam para o incremento da MO, em comparação com sistemas em que se simulam práticas de campo usualmente utilizadas em SPD, incluindo pastejo do gado, no que poderia ser entendido como um sistema de integração lavoura-pecuária.

Aliado a isso, a utilização de algumas técnicas mais rebuscadas, que poderiam contribuir para identificação mais precisa dos efeitos dos tratamentos nos minerais do solo estudados, por vezes esbarra em limitações financeiras ou de necessidade de treinamento de pessoal, o que demandaria tempo ou recursos que nem sempre se dispõe. Neste sentido, o uso de técnicas mais rebuscadas complementares à DRX e ATD, possivelmente possam contribuir para melhor elucidação dos propósitos deste estudo.

De qualquer forma, considerou-se válidos os resultados alcançados, que servem para contribuição na geração de dados iniciais sobre a assembleia mineralógica da camada superficial deste solo (aquela que expressa os principais efeitos do sistema conservacionista implantado), que aporta diversas pesquisas desenvolvidas desde sua instalação, em 1991.

Estima-se que estas informações sirvam de base para controle dos eventos ocorridos até aqui, embora devam ser complementadas com a utilização de técnicas mais apuradas, tais como as que explorem com maior ênfase as particularidades das interações da MO presente em cada tratamento com a mineralogia do solo, bem como, permitam maior entendimento sobre a dinâmica dos minerais de natureza menos cristalina, nas condições testadas.

8 REFERÊNCIAS

ABREU JR., C. A. et al. Métodos analíticos utilizados em química do solo. In: MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2009. pt. 2, p. 529 – 685.

ANGELETTI, M. P. et al. Utilização de espécies vegetais como cobertura de solo no sistema plantio direto e como adubação verde na região serrana do es. **Revista Científica Intelletto**. Venda Nova do Imigrante, ES, Brasil. V. 2, n. 1, p. 87 – 102, 2016.

ANJOS, L. H. C., et al. Matéria orgânica e pedogênese. In: SANTOS GA ET AL. (Eds), **Fundamentos da matéria orgânica dos solos: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Metrópole Editora, 2008. p. 65 – 86.

BAKER, J.M. et al. Tillage and soil carbon sequestration—What do we really know? **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 118, p. 1 – 5, 2007.

BALDOCK, J.A. et al. Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state ¹³C NMR spectroscopy. **Biogeochemistry**, v. 16, p. 1 – 42, 1992.

BARBAR, L. C.; MELO, V. F. Variabilidade das características químicas e mineralógicas de solos da região metropolitana de Curitiba (PR). **Scientia Agraria**, v. 9, n. 2, p. 187 – 197, 2008.

BAYER, C. et al. Changes in soil organic matter fractions under subtropical no-till cropping systems. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, p. 1473 – 1478, 2001.

BAYER, C. et al. Stocks and humification degree of organic matter fractions as affected by no-tillage on a subtropical soil. **Plant Soil**, v. 238, p. 133 – 140, 2002.

BAYER, C., et al. Carbon sequestration in two Brazilian Cerrado soils under no-till. **Soil & Tillage Research**, v. 86, p. 237 – 245, 2006.

BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Dinâmica e função da matéria orgânica. In: SANTOS. G. A.; SILVA, **Fundamentos da matéria orgânica dos solos: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Metrópole Editora, 2008. p. 07 – 16.

BIGHAM, J, M; FITZPATRICK, R. W.; SCHULZE, D. Iron oxides. In: DIXON, J. B.; SCHULZE, D. G. (Ed.) **Soil mineralogy with environmental applications**. Madson: Soil Science Society of America Book Series, 2002. p. 323 – 366.

BIGHAM, J.M. et al. Iron oxide mineralogy of well-drained Ultisols and Oxisols: I. Characterization of iron oxides in soil clays by Mössbauer spectroscopy, X-ray diffractometry, and selected chemical techniques. **Soil Science Society of America Journal**, v. 42, n. 7, p. 816 – 825, 1978.

BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **Elementos da Natureza e Propriedades dos Solos**. 3. ed. – Porto Alegre: Bookman, 2013a. Cap. 1, p. 1 – 29.

BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **Elementos da Natureza e Propriedades dos Solos**. 3. ed. – Porto Alegre: Bookman, 2013b. Cap. 2, p. 30 – 64.

BRASIL. Ministério de Agricultura. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul**. Recife, 1973.

BRUCE, R.R.; LANGDALE, G.W.; DILLARD, A.L. Tillage and crop rotation effect on characteristics of a sandy surface soil. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 54, p. 1744 – 1747, 1990.

BUOL, S.W.; HOLE, F.D.; MC CRACKEN, R.J. **Soil genesis and classification**. Ames: Iowa State University Press, 1980. 404p.

CAMPOS, B. C. et al. Carbon stock and its compartments in a subtropical oxisol under long-term tillage and crop rotation systems. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, v. 35, p. 805 – 817, 2011.

CARVALHO, J.L.N. Impact of pasture, agriculture and crop-livestock systems on soil C stocks in Brazil. **Soil Till. Res.**, v. 110, p. 175 – 186, 2010.

CARVALHO, L. F. D. **Foto aérea das parcelas experimentais**. 2017. 1 fotografia, color. Foto capturada com sistema de aeronave remotamente pilotada, modelo Phantom 04, câmera DJI 12Mp, em 23 de janeiro de 2017.

CASARÃO JÚNIOR, R. et al. Plantio direto no Sul do Brasil: **Fatores que facilitaram a evolução do sistema e o desenvolvimento da mecanização conservacionista**. Londrina: Iapar, 2012. 77 p.

CHURCHMAN, G. J. The alteration and formation of soil mineral by weathering. In: HUANG, P. M.; LI, Y.; SUMNER, E. **Handbook of soil sciences: properties and process**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2000. section F. p. 01 – 54.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de grãos. Brasília: Conab, 2013. Acomp. safra bras. grãos, v. 1 – Safra 2013/14, n. 1 - Terceiro Levantamento, dez. 2013. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_12_10_16_06_56_boletim_portugues_dezembro_2013.pdf>. Acessado em 29 de julho de 2015.

CONAB. **Companhia Nacional de Abastecimento**. Acompanhamento da safra brasileira de grãos. Brasília: Conab, 2015. Acomp. safra bras. Grãos, v.2 - Safra 2014/15, n. 9 - Nono levantamento, junho 2015. Disponível em:<http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_06_11_09_00_38_boletim_graos_junho_2015.pdf> Acessado em 29 de julho de 2015.

CONAB. **Companhia Nacional de Abastecimento**. Acompanhamento da safra brasileira de grãos. Brasília: Conab, 2017. Acomp. safra bras. Grãos, v. 4, safra 2016/17, n.9 - Nono levantamento, junho 2017. Disponível em:<http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17_06_08_09_02_48_boletim_graos_junho_2017.pdf>, acessado em 05 de junho de 2017.

- CORNELL, R. M.; SWERTAMNN, U. **The iron oxides – structure, properties, reactions, occurrences and uses**. 2. Ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2003. 664p.
- COSTA, A. S. C., et al. Clay mineralogy and cation exchange capacity of Brazilian soils from water contents determined by thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v. 413, p. 73 – 79, 2004.
- COSTA, A. S. C.; BIGHAM, J. M. Óxidos de ferro. In: MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: SBCS, 2009. pt. 1, p. 505 – 572.
- COSTA, F. S. et al. Propriedades físicas de um Latossolo Bruno afetadas pelos sistemas plantio direto e preparo convencional. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, MG, v. 27, n. 3, p. 527 – 535, 2003.
- CURI, N. et al. **Vocabulário de Ciência do solo**. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1993, 90p.
- CURI, N., FRANZMEIER, D. Toposequence of Oxisols from Central Plateau of Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 48, p. 341 – 346, 1984.
- DEBARBA, L. **Sistemas de produção de milho adaptados à conservação do solo**. 1993. 150 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia -) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1993.
- DENARDIN, J.E., et al. **Manejo de enxurrada em sistema plantio direto**. Porto Alegre: Fórum Estadual de Solo e Água, 2005. 88p.
- DENEF, K. et al. Carbon Sequestration in Microaggregates of No-Tillage Soils with Different Clay Mineralogy. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 68, p. 1935 – 1944, 2004.
- DERPSCH, R. Conservation tillage, no-tillage and related technologies. In: GARCIA-TORRES, L.; BENITES, J. MARTINEZ-VILELA, A.; HOLGADO-CABRERA, A. **Conservation agriculture**. Dordrecht: Springer, 2003. cap. 10. p. 181 – 190.
- DICK, D.P. et al. Química da matéria orgânica no solo. In: MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: SBCS, pt. 2, p. 1 – 68, 2009.
- DIEKOW, J. et al. Land use, tillage, texture and organic matter stock and composition in tropical and subtropical Brazilian soils. **Eur. J. Soil Sci.** v. 60, p. 240 – 249, 2009.
- DIXON, J.B. Kaolin and serpentine group minerals. In DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Sci. Soc. Am. P. 1989. p. 467 – 526.
- DONAGEMMA, G. K. et al (Org.). **Manual de métodos de análise de solos**. 2. ed. rev. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230 p. (Embrapa Solos. Documentos, 132).

EARNEST, C. M. **Compositional Analysis by Thermogravimetry**. Philadelphia: American Society of Testing Materials, 1988. 289p.

EGGLETON, R.A.; ASPANDIAR, M. **Environmental Mineralogy: Honours Shortcourse**, 18 – 22 June 2007. CRC LEME: Open File Report 206. 2007. 159p.

EHRlich, H. L. **Geomicrobiology**. New York: Marcel Dekker Inc., 1990. 646p.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Políticas de estímulo à adoção do Sistema Plantio Direto**. Texto 1 - Características e Evolução do Sistema Plantio Direto no Brasil. Disponível em:

<<http://www22.sede.embrapa.br/plantiodireto/PoliticaEstimulo/politicasativ3texto1.htm>> ...
Acessado em 29 de julho de 2015.

ESPINDOLA, C. R. Alterações mineralógicas nas formações superficiais dos trópicos úmidos. In: **Retrospectiva crítica sobre a pedologia: um repasse bibliográfico**. Campinas: UNICAMP, 2008. Cap. 8, p. 169 – 194.

FABRIS, J. D. et al. Métodos físicos de análises em mineralogia dos solos. In: MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2009. pt. 1, p. 611 – 695.

FANNING, D.S; FANNING, M.C.B. **Soil morphology, genesis, and classification**. New York: John Wiley & Sons, 1989. 395p.

FAO and ITPS. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Status of the World's Soil Resources (SWSR). Main Report**. Food and Agriculture Organization of the United Nations and Intergovernmental Technical Panel on Soils, Rome, Italy. 2015. 94p. Disponível em:< <http://www.fao.org/3/a-i5199e.pdf>> (acessado em janeiro de 2017).

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Investing in Sustainable Agricultural Intensification: The Role of Conservation Agriculture**. A Framework for Action. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, Italy, 2008. Disponível em: < http://www.fao.org/ag/ca/doc/proposed_framework.pdf> (Acessado em 20/01/2017).

FEBRAPDP - **Federação Brasileira de Plantio Direto na Palha**. Disponível em:<<http://www.febrapdp.org.br>> (acessado 05/06/2015), 2015.

FERREIRA, M. M. **Caracterização de argilas caulínicas do Quadrilátero Ferrífero visando seu potencial de aplicação na indústria de cerâmica**. 2010. 95 f. Dissertação (Mestrado em Evolução Crustal e Recursos Naturais) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

FINK J. R. et al. Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability. **Ciência e Agrotecnologia**. v. 40, n. 4, p. 369 – 379, Jul – Aug. 2016.

- FINK, J. R. et al. Chemical and mineralogical changes in a Brazilian Rhodic Paleudult under different land use and managements. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 38, p. 1304 – 1314, 2014a.
- FINK, J. R. et al. Mineralogy and phosphorus adsorption in soils of south and central-west Brazil under conventional and no-tillage systems. **Acta Sci. Agron**, v. 36, n. 3, p. 379 – 387, 2014b.
- FITZPATRICK, R. W.; SCHWERTMANN, U. Al-substituted goethite--an indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa: **Geoderma**, v. 27, p. 335 – 347, 1982.
- FONTANA, A. et al. Substâncias húmicas como suporte à classificação de solos brasileiros. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 32, p. 2073 – 2080, 2008. Disponível em:<
<http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v32n5/28.pdf>> Acessado em 12/01/2018.
- FONTES, M. P. F. Intemperismo de rochas e minerais. In: KER, J.C. et al. (Eds.). **Pedologia: fundamentos**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2012. cap. 6. p. 171 – 206.
- FONTES, M. P. F.; WEED, S. B.. Iron Oxides in Selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 55, p. 1143 – 1149, 1991.
- FRIEDL, J.; SCHWERTMANN, U. Aluminium influence on iron oxides: XVIII. The effect of Al substitution and crystal size on magnetic hyperfine fields of natural goethites. **Clay Minerals**, v. 31, p. 455 – 464, 1996.
- GEE, G.W.; BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A., ed. **Methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods**. 2. ed. Madison: American Society of Agronomy, Soil Science Society of America (Agronomy Series, 9), 1986. pt. 1. p. 383 – 411.
- GHIDIN, A. A. et al. Topossequências de Latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. i – mineralogia da fração argila **R. Bras. Ci. Solo**, v. 30, p. 293 – 306, 2006.
- GONÇALVES, D., et al. Mineralogia de um Latossolo Vermelho Distrófico submetido a diferentes manejos por 24 anos. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 32, p. 2647 – 2652, 2008, Número Especial.
- GUO, L. B., GIFFORD, R. M. Soil carbon stocks and land use change: a meta-analysis. **Glob. Change Biol.** v. 8, p. 345 – 360, 2002.
- HANKE, D. et al. Influência da matéria orgânica no diâmetro médio de minerais da fração argila de solos desenvolvidos de basalto no Sul do Brasil. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 39, p. 1611 – 1622, 2015.
- HAUSRATH, E. M. et al. Elemental release rates from dissolving basalt and granite with and without organics ligands. **Americal Journal of Science**, v. 309, p. 633 – 660, 2009.

- HECKMAN, K. et al.. Sorptive fractionation of organic matter and formation of organo-hydroxy-aluminum complexes during litter biodegradation in the presence of gibbsite. **Geochim Cosmochim Acta.**, v. 121, p. 667 – 83, 2013.
- HENNEBERRY, Y. K. et al. Structural stability of coprecipitated natural organic matter and ferric iron under reducing conditions. **Org Geochem**, v. 41, p. 81 – 9, 2012.
- HERBILLON, A. J. et al. Iron in Kaolinite with Special Reference to Kaolinite from Tropical Soils. **Clay Miner.**, v. 11, p. 201 – 220, 1976.
- HUANG L., TAN W., LIU F., HU H., HUANG Q. Composition and transformation of 1.4 nm minerals in cutan and matrix of Alfisols in Central China. **J Soils Sedim**, v. 7, p. 240 – 46, 2007.
- HUGHES, J.C.; BROWN, G. A crystallinity index for soil kaolins and its relation to parent rock, climate and soil nature. **J. Soil Sci.**, v. 30, p. 557 – 563, 1979.
- IBGE, 2006. **Censo Agropecuário 2006**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/estadosat/temas.php?sigla=rs&tema=censoagro>. Acessado em 29 de junho de 2015.
- INAGAKI, T. M., et al. Macroagregados como indicadores de qualidade em sistema plantio direto. **Revista Plantio Direto** - Edição 151. Jul 08, p. 5 – 10, 2016.
- INDA, A. V., et al. Aluminum hydroxy-interlayered minerals and chemical properties of a Subtropical Brazilian Oxisol under no-tillage and conventional tillage. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 34, p. 33 – 41, 2010.
- INDA, A. V., et al. Iron oxides dynamics in a subtropical Brazilian Paleudult under long-term no-tillage management. **Sci. Agric.**, v. 70, p. 48 – 54, 2013.
- INDA, A. V.; KÄMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 27, p. 1139 – 1147, 2003.
- IONASHIRO, M., 2005. **Giolito: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. v. 1. São Paulo: Giz, 2005. 80p.
- JENNY, H. **Factors of soil formation**. New York: McGraw-Hill, 1941. 281 p.
- KÄMPF, N. et al. Mineralogia dos solos brasileiros. In: KER, J.C.; CURI, N.; SCHAEFER, C.E.G.R.; VIDAL-TORRADO, P. (Eds.). **Pedologia: fundamentos**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2012. cap. 4. p. 81 – 145.
- KÄMPF, N. et al. Oxide minerals. **Handbook of Soil Science**. Boca Raton: CRC Press, 2000. p. 125 – 168.

KÄMPF, N., CURI, N.; MARQUES J. J. Intemperismo e ocorrência de minerais no ambiente solo. In: MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: SBCS, 2009. pt. 1. p. 333 – 380.

KÄMPF, N.; CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. In: CURI, N. et al. (Eds.). **Tópicos em ciência do solo**. v. 3. Viçosa: SBCS, 2003. p. 1 – 54.

KÄMPF, N.; CURI, N. Conceito do solo e sua evolução histórica. In: KER, J.C. et al. (Eds.). **Pedologia: fundamentos**. Viçosa: SBCS, 2012a. cap. 1. p. 1 – 20.

KÄMPF, N.; CURI, N. Formação e evolução do solo (pedogênese). In: KER, J.C. et al. (Eds.). **Pedologia: fundamentos**. Viçosa: SBCS, 2012b. cap. 7. p. 207 – 302.

KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de atributos e ambientes pedogenéticos geoquímicos. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R. (Ed.). **Tópicos em Ciência do Solo**. v. 1. Viçosa: SBCS, 2000. p. 107 – 138.

KÄMPF, N.; DICK, D. P. Óxidos de ferro em Cambissolos Brunos no Rio Grande do Sul e Sul de Minas Gerais. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 8, p. 183 – 8, 1984.

KÄMPF, N.; KLANT, E.; SCHNEIDER, P. Óxidos de ferro em Latossolos do Brasil sudeste e sul. In: **reunião de classificação, correlação de solos e interpretação de aptidão agrícola**, 3., 1988, Rio de Janeiro. Anais...Rio de Janeiro: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Serviço Nacional de Levantamento e Classificação do Solo, p. 153 – 183, 1988.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The 5 M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soil. **Clays Clay Miner.**, v. 30, p. 401 – 408, 1982.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 29, p. 27 – 39, 1983.

KARATHANASIS, A. D.; WELLS, K. L. A comparison of mineral weathering trends between two management systems on a catena of loess-derived soils. **SSSAJ**, v. 53, i. 2, p. 582 – 588, 1989.

KAY, B. D.; ANGERS, D. A. Soil structure. In: Sumner, M. E. (ed.) **Hand Book os soil Science**. ed. CRC Press. p. 229 – 264, 1999.

KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. New York: John Wiley & Sons, 1954. 716p.

KÖPPEN, W. **Climatologia**. México: Fundo de Cultura Economica, 1948. 466p.

KÖPPEN, W.; GEIGER, R.; POHL, A. **Klima der Erde (mapa)**. Germany: American Distributor. 1953.

- LAL, R. Conservation Tillage for Sustainable Agriculture: Tropics Versus Temperate Environments. **Advances in Agronomy**, v. 42, p. 85 – 197, 1989.
- LAL, R. No-tillage effects on soil properties under different crops in western Nigeria. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 40, p. 762 – 768. 1976.
- LAL, R. Soil Science and the Carbon Civilization. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 71, n. 5, p. 1425 – 1437. June 2007.
- LAL, R. Soils and food sufficiency. A review. **Agron. Sustain. Dev.**, v. 29, p. 113 – 133, 2009.
- LANZANOVA, M. E. **Sistemas de culturas em plantio direto adaptados à pequena propriedade relacionados com à erosão e atributos de um Argissolo Vermelho**. 2009. 263p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.
- LEPSCH, I. F. **19 Lições de pedologia**. São Paulo. Oficina de textos, 2011. inserir capítulo, p. 22 – 39.
- LOUGHNAN, F. C. **Chemical weatering of the silicate minerals**. New York: John Wiley & Sons, 1969. 449p.
- MATCH! - **Phase Identification From Powder Diffraction Data** - Version 2 Version 3,0 for Windows. Copyright 2003-2014 Crystal Impact, H. Putz & K.Brandenburg GbR. Bonn, Germany.
- McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406p.
- McKEAGUE, J. A.; DAY, J. H. Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soil. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 46, p. 13 – 22, 1966.
- MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionitecitrate system buffered with sodium bicarbonate. Proceedings **Clays & Clay Mineral** Conference, London, v. 7, p. 317 – 327, 1960.
- MELO, V. F. et al. Mineralogia das frações areia, silte e argilade sedimentos do grupo Barreiras no Município de Aracruz, Estado do Espírito Santo. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 26, p. 26 – 29, 2002b.
- MELO, V. F. et al. Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do grupo barreiras no município de aracruz, estado do Espírito Santo. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 26, p. 53 – 64, 2002a.

MELO, V. F., et al. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. **Rev. Bras. Ci. Solo**, v. 25, p. 19 – 32, 2001b.

MELO, V.F., et al. Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils. **Soil Sci. Soc. Am. J**, v. 65, p. 1324 – 1333, 2001a.

MELO, V.F.; WYPICH, F. Caulinita e haloisita. In: MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: SBCS, 2009. p. 427 – 504.

MICROSOFT OFFICE. **Editor de planilhas Excel**, versão 2013, Sistema Operacional Windows 10.

MIELNICZUK, J. et al. Manejo de solos e culturas e sua relação com os estoques de carbono e nitrogênio do solo. In: CURI, N. et al., eds. **Tópicos em ciência do solo**. v.3. Viçosa: SBCS, 2003. p. 209 – 248.

MONTGOMERY, D. R. **Dirt: the erosion of civilizations**. University of California Press, 2007, 295p.

MOREIRA, F. M. S; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. 2 ed. Lavras: Editora UFLA, 2006. 729 p.

MORENO, J. A. **Clima do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: Secretaria da Agricultura, 1961. 38 p.

MOTTA, A. C. V.; MELO, V. F. Química dos solos ácidos. In: MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: SBCS, 2009. pt. 2, p. 313 – 380.

NETTO, A.R. **Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas e solos brasileiros**. 1996. 144p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1996.

NORRISH, K.; TAYLOR, M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. **J. Soil Sci.**, v. 12, p. 294 – 306, 1961.

PEDRON, F. A. ROSA, A. S.; DALMOLIN R. S. D. Variação das características pedológicas e Classificação taxonômica de argissolos Derivados de rochas sedimentares. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 36, p. 1 – 9, 2012.

R CORE TEAM (2017). **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2017.

RESENDE, M. et al. **Mineralogia de solos brasileiros: interpretações e aplicações**. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2011. 206p.

RESENDE, M. et al. **Pedologia: base para distinção de ambientes**. 5 ed. rev. Lavras: Editora UFLA, 2007. 322p.

- RESENDE, M. et al. Princípios da classificação dos solos. In: KER, J.C. et al. (Eds.). **Pedologia: fundamentos**. Viçosa: SBCS, 2012. p. 21 – 46.
- RESENDE, M. **Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of Central Plateau of Brazil**. 1976. 237 f. Thesis (PhD) – Purdue University, Prudue, 1976.
- SÁ, J.C.M. Manejo da fertilidade do solo no plantio direto. In: SIQUEIRA, J.O. et al., eds. **Soil fertility, soil biology, and plant nutrition interrelationships**. Lavras: SBCS, 1999. p. 267 – 320.
- SALTON, J. C. Sistema Plantio Direto. **O produtor pergunta, a Embrapa responde**. Organizado por SALTON, J.C.; HERNANI, L.C.; FONTES, C.Z. – Brasília: Embrapa-SPI, Dourados: Embrapa-CPAO, 1998. 248p.
- SANTOS, H. G. et al. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3 ed. rev. ampl. Brasília: Embrapa, 2013. 353 p.
- SANTOS, N.Z. et al. Forages, cover crops and related shoot and root additions in no-till rotations to C sequestration in a subtropical Ferralsol. **Soil Tillage Research**, v. 111, p. 208 – 218, 2011.
- SCHERER, E.E.; BALDISSERA, I.T.; NESI, C.N. Propriedades químicas de um Latossolo Vermelho sob plantio direto e adubação com esterco de suínos. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 31, p. 123 – 131, 2007.
- SCHÖNING, I., KNICKER, H., KÖGEL-KNABNER, I. Intimate association between O/N-alkyl carbon and iron oxides in clay fractions of forest soils. **Organic Geochemistry**, v. 36, p. 1378 – 1390, 2005.
- SCHROEDER, D. **Soils: Facts and concepts** (trad. para inglês e adaptação por GETHING, P. A.). Bern: Potash Institute. 1984.
- SCHULZE, D. G.; SCHWERTMANN, U. The influence of aluminium on iron oxides: x. properties of Al-substituted goethites. **Clay Minerals**, v. 19, p. 521 – 539, 1984.
- SCHULZE, D.G. **An introduction to soil mineralogy**. In: Dixon, J. B.; Weed, S. B. (eds.) **Mineral in soil environments**. 2 ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. chap 1. p. 1 – 34.
- SCHULZE, D.G. The influence of aluminium on iron oxides. VIII – unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. **Clays Clay Miner.**, v. 32, p. 36 – 44, 1984.
- SCHWERTMANN, U. Solubility and dissolution of iron oxides. **Plant soil**, v. 130, p. 1 – 25, 1991a.

SCHWERTMANN, U. Solubility and dissolution of iron oxides. In: CHEN, Y.; HADAR, Y., eds. **Iron nutrition and interaction in plants**, 1991b. p. 3 – 27.

SCHWERTMANN, U. Some properties of soil and synthetic iron oxides. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, B.A.; SCHWERTMANN, U. **Iron in soils and clay minerals**. Dordrecht: D. Reidel Publishing Co., 1988. chap 9. p. 203 – 250.

SCHWERTMANN, U., et al. The influence of aluminium on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. **Clays Clay Miner.**, v. 29, p. 269 – 276, 1979.

SCHWERTMANN, U.; CARLSON, L. Aluminium influence on iron oxides: XVII. Unit-cell parameters and aluminium substitution of natural goethites. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v. 58, p. 256 – 61, 1994.

SCHWERTMANN, U.; KODAMA, H. FISCHER, W.R. Mutual interactions between organic and iron oxides. In: HUANG, P. M.; SCHNITZER, M. (Ed.), **Interactions of soil minerals with natural organic microbes**. Madson: SSSA, p. 379 – 438, 1986.

SCHWERTMANN, U.; SCHULZE, D. G; MURAD, E. Identification of ferrhydrite in soils by dissolution kinetics differential x-ray diffraction and mössbauer spectroscopy, **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 46, p. 869 – 875, 1982.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. W. Iron oxides. In: Dixon, J. B.; Weed, S. B. (eds.) **Mineral in soil environments**. 2nd ed. Madison: **Soil Science Society of America**. p. 379 – 438, 1989.

SHWERTMANN, U; KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of Southern and Central Brazil. **Soil Sci.**, v. 139, p. 344 – 350, 1985.

SILVA NETO, L.F. et al. Óxidos de ferro em Latossolos tropical e subtropical brasileiros em plantio direto. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 32, p. 1873 – 1881, 2008.

SILVA, I. F.; MIELNICZUK, J. Sistemas de cultivo e características do solo afetando a estabilidade de agregados. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 22, p. 311 – 317, 1998.

SILVA, L. S.; CAMARGO, F. de O.; CERETTA, C. A. Composição da fase sólida orgânica do solo. In: MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**, v. 3, p. 63 – 90, 2000.

SINGH, B.; GILKES, R. J. Weathering of a chromian muscovite to kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, Clarkson, v. 39, n. 6, p. 571 – 579, 1991.

SINGH, B.; GILKES, R.J. Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of south-western Australia. **J. Soil Sci.**, v. 43, p. 77 – 98, 1992b.

SINGH, B.; GILKES, R.J. Properties of soil kaolinites from south-western Australia. **J. Soil Sci.**, v. 43, p. 645 – 667, 1992a.

- SMYKATZ-KLOSS, W. **Differential Thermal Analysis, Applications and Results in Mineralogy**, New York: Springer, 1975. 158p.
- SOIL SURVEY STAFF. **Keys to soil taxonomy**. 12 ed. Washington: United States Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service. 2014. 360 p.
- SOUZA, E. D. et al. Soil quality indicators in a Rhodic Paleudult under long term tillage Systems. **Soil & Tillage Research**. v. 139, p. 28 – 36, 2014.
- STEVENSON, F. J. **Humus chemistry genesis, composition, reactions**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons. 1994. 496p.
- STONE, L. F.; SILVEIRA P. M. Efeitos do sistema de preparo e da rotação de culturas na porosidade e densidade do solo. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 25, p. 395 – 401, 2001.
- STRECK, E. V. et al. **Solos do Rio Grande do Sul**. 2 ed. Porto Alegre: EMATER/RS – ASCAR. 2008. 222 p.
- TORRENT, J.; CABEDO, A. Sources of iron oxides in reddish brown soil profiles from calcarenites in Southern Spain. **Geoderma**, v. 37, p. 57 – 66, 1986.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; BARRÓN, V. Phosphate sorption by natural hematites. **European Journal of Soil Science**, v. 45, p. 45 – 51, 1994.
- VASCONCELOS, I. F., et al. EXAFS analysis of cadmium(II) adsorption to kaolinite. **Chemical Geology**, v. 249, p. 237 – 249, 2008.
- VIEIRA, C. R. et al. Alterações da relação C/N de um latossolo vermelho-amarelo sob diferentes coberturas vegetais em Brasnorte – MT. **Revista do Instituto Florestal**, v. 26, n. 2, p. 183 – 191, 2014.
- VIEIRA, L. S. **Manual de ciência do Solo**. São Paulo, Agronômica Ceres, 1975. 464p.
- WATTEL-KOEKKOEK E. J. W. et al. Amount and composition of clay-associated soil organic matter in a range of kaolinitic and smectitic soils. **Geoderma**, v. 99, n. 27 – 49, 2001.
- WELCH S. A.; ULLMAN W. L. The effect of organic acids on plagioclase dissolution rates and stoichiometry. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 57, p. 2725 – 2736, 1993.
- WHITE, A. F.; BRANTLEY, S. L. Chemical weathering rates of silicate minerals: An overview. **Rev. Mineral.**, v. 31, p. 1 – 22, 1995.

ANEXOS

ANEXO A - HISTÓRICO DOS SISTEMAS DE CULTURAS UTILIZADOS NAS PARCELAS DO EXPERIMENTO DE LONGA DURAÇÃO, IMPLANTADO NUM ARGISSOLO VERMELHO EM SANTA MARIA - RS, NO PERÍODO DE 1991 ATÉ 2008.

Ano	Tratamentos (sistemas de culturas)						
	1	2	3	4	5	6	7
	Inv/Ver*	Inv/Ver	Inv/Ver	Inv/Ver	Inv/Ver	Inv/Ver	Inv/Ver
1991	POU/MFP**	POU/MI	CHIC/MI	AVP+ERV/MI	POU/MUC	CNA	TREAZ/MI
1992	RMFP/MFP	SDES/SDES	CHIC/MI	AVP+ERV/MI	RMUC/MUC	CNA	TREAZ/MI
1993	RMFP/MFP	SDES/SDES	POU/MI	AVP+ERV/MI	RMUC/MUC	CNA	TREAZ/MI
1994	RMFP/MFP	SDES/SDES	POU/MI	AVP+ERV/MI	RMUC/MUC	CNA	TREAZ/MI
1995	RMFP/GIRFP	SDES/SDES	POU/SOJ	AVP/SOJ	RMUC/GIRMUC	CNA	AZEV/SOJ
1996	RGIRFP/MFP	SDES/SDES	POU/MI	AZEV+ERV/MI	RGIRMUC/MUC	CNA	NFOR/MI
1997	RMFP/FPREFP	SDES/SDES	POU/SOJ	AVP/SOJA	RMUC/FPREMUC	CNA	AZEV/SOJ
1998	RFPREFP/MFP	SDES/SDES	POU/MI	AZEV+ERV/MI	RFPREMUC/MUC	CNA	NFOR/MI
1999	RMFP/MFP	SDES/SDES	POU/MI	AZEV/MI	RMUC/MUC	CNA	AVP/MI
2000	RMFP/MFP	SDES/SDES	POU/MI	AZEV+ERV/MI	RMUC/MUC	CNA	NFOR/MI
2001	RMFP/MFP	SDES/SDES	POU/MI	AZEV+ERV/MI	RMUC/MUC	CNA	NFOR/MI
2002	RMFP/SOJ	SDES/SDES	POU/SOJ	AZEV+ERV/SOJ	RMUC/SOJ	CNA	NFOR/SOJ
2003	POU/MFP	SDES/SDES	POU/MI	AZEV+ERV/MI	POU/MUC	CNA	NFOR/MI
2004	RMFP/SOJ	SDES/SDES	POU/SOJ	AZEV+ERV/SOJ	RMUC/SOJ	CNA	NFOR/SOJ
2005	POU/MFP	SDES/SDES	POU/MI	AZEV+ERV/MI	POU/MUC	CNA	NFOR/MI
2006	RMFP/SOJ	SDES/SDES	POU/SOJ	AZEV+ERV/SOJ	RMUC/SOJ	CNA	NFOR/SOJ
2007	POU/MFP	SDES/SDES	POU/MI	AZEV+ERV/MI	POU/MUC	CNA	NFOR/MI
2008	RMFP/SOJ	SDES/SDES	POU/SOJ	AZEV+ERV/SOJ	RMUC/SOJ	CNA	NFOR/SOJ

Inv = Inverno; Ver = Verão. ** POU = Pousio; MFP = Milho (*Zea mays*) + Feijão-de-Porco (*Canavalia ensiformis*); RMFP = Resíduos de Milho + Resíduos de Feijão-de-Porco; RMUC = Resíduos de Milho + Resíduos de Mucuna; GIRFP = Girassol (*Helianthus annuus*) + Feijão-de-Porco; GIRMUC = Girassol + Mucuna; RGIRFP = Resíduos de Girassol + Resíduos de Feijão-de-Porco; RGIRMUC = Resíduos de Girassol + Resíduos de Mucuna; SDES = Solo Descoberto; CHIC = Chicharo (*Lathyrus sativus*); MI = Milho; MUC = Milho + Mucuna (*Stizolobium* sp.); CNA = Campo Nativo; TREAZ = Tremoço Azul (*Lupinus angustifolius*); AVP + ERV = Aveia Preta (*Avena strigosa*) + Ervilhaca (*Vicia Sativa*); SOJ = Soja (*Glycine max*); AZEV + ERV = Azevém (*Lolium multiflorum*) + Ervilhaca; NFOR = Nabo Forrageiro (*Raphanus sativus*); AZEV = Azevém; AVP = Aveia Preta; FPREFP = Feijão Preto (*Phaseolus vulgaris*) + Feijão-de-Porco; FPREMUC = Feijão Preto + Mucuna; RFPREFP = Resíduos de Feijão Preto + Resíduos de Feijão-de-Porco; RFPREMUC = Resíduos de Feijão Preto + Resíduos de Mucuna.

Fonte: Lanzaova (2009). Os tratamentos 4 e 7 correspondem aos SPD1 e SPD2 deste estudo, respectivamente.

APÊNDICES

APÊNDICE A - DESCRIÇÃO GERAL DO PERFIL DE SOLO REPRESENTATIVO DAS PARCELAS QUE COMPÕEM O EXPERIMENTO.

CLASSIFICAÇÃO: Argissolo Vermelho Distrófico típico.

LOCALIZAÇÃO: Área do experimento de perdas de solo (com calhas de coletas) do Departamento de Solos, UFSM.

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL: Descrito e coletado em trincheira aberta no topo da coxilha sob campo nativo, com 3 a 8 % de declive.

LITOLOGIA: Rochas sedimentares.

FORMAÇÃO GEOLÓGICA: Formação Santa Maria.

CRONOLOGIA: Triássico superior.

MATERIAL ORIGINÁRIO: Siltito argiloso da Formação Santa Maria.

PEDREGOSIDADE: Não pedregosa.

ROCHOSIDADE: Não rochosa.

RELEVO LOCAL: Suave ondulado.

RELEVO REGIONAL: Suave ondulado a ondulado.

EROSÃO: Não aparente.

DRENAGEM: Bem drenado a imperfeitamente drenado.

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA: Floresta estacional semidecidual e savana.

USO ATUAL: Área experimental conduzida com Campo Nativo, Sem Cultivo e cultura anual conduzida em Sistema de Plantio Direto.

CLIMA: Cfa, da classificação de Köppen.

DESCRITO E COLETADO POR: Fabrício de A. Pedron e Juliana Lorensi.

APÊNDICE B - FOTO DEMONSTRATIVA DA COLETA DO SOLO NAS PROFUNDIDADES 0 – 5 CM E 5 – 10 CM, COMPONDO AS DUAS SEÇÕES DE SOLO AMOSTRADAS NAS PARCELAS QUE COMPÕEM OS TRATAMENTOS.



APÊNDICE C– MÉDIAS DAS REPETIÇÕES PARA OS PRINCIPAIS PARÂMETROS DE CRISTALINIDADE DA CAULINITA.

IC Kt: índice de cristalinidade da caulinita (Hughes & Brown); IA: índice de assimetria; DMC: diâmetro médio do cristal no plano 001; T_{md}: temperatura de máxima desidroxilação; T_{id}: temperatura de início da desidroxilação; Kt: caulinita; 2:1: minerais 2:1; LMA Kt(001): largura à meia altura no plano 001; d pico(001): distância no plano 001.

Tratamento	IC Kt	IA	DMC (nm)	T _{md}	T _{id}	Kt (%)	2:1 (%)	LMA Kt(001)	d pico(001) Å
0-5 cm									
CN/0-5 cm R1	11	0,26	10,35	488,67	327,64	56	15	0,870	7,2611
CN/0-5 cm R2	14	0,00	8,07	490,26	329,16	60	15	1,100	7,4123
CN/0-5 cm R3	22	0,09	7,83	488,37	347,88	59	13	1,100	7,3388
SC/0-5 cm R1	15	0,34	8,55	486,26	315,53	52	6	1,030	7,1960
SC/0-5 cm R2	18	0,51	8,56	485,57	304,99	50	5	1,020	7,2786
SC/0-5 cm R3	14	0,25	9,62	486,41	304,66	52	5	0,930	7,1728
SPD1/0-5 cm R1	15	0,49	10,26	486,13	334,06	54	11	0,900	7,2312
SPD1/0-5 cm R2	18	0,25	9,54	485,62	343,67	56	10	0,930	7,1844
SPD1/0-5 cm R3	17	0,34	11,25	486,42	348,62	60	13	0,880	7,2430
SPD2/0-5 cm R1	19	0,47	8,96	484,14	352,99	59	15	0,980	7,3267
SPD2/0-5 cm R2	16	0,12	9,71	486,99	317,08	60	13	0,950	7,2548
SPD2/0-5 cm R3	16	0,00	6,64	486,32	335,17	60	12	1,300	7,3086
5-10 cm									
CN/5-10 cm R1	20	0,51	9,42	486,46	344,24	48	8	0,940	7,1901
CN/5-10 cm R2	18	0,13	9,07	484,92	330,26	47	6	0,970	7,2370
CN/5-10 cm R3	18	0,46	9,67	488,42	296,82	55	5	0,920	7,2312
SC/5-10 cm R1	12	0,11	9,45	489,97	302,62	51	5	0,970	7,1844
SC/5-10 cm R2	12	0,05	7,29	489,40	316,90	55	7	1,200	7,1960
SC/5-10 cm R3	13	0,17	8,25	488,52	299,73	52	4	1,080	7,3631
SPD1/5-10 cm R1	23	0,49	8,37	485,98	317,79	54	8	1,060	7,2078
SPD1/5-10 cm R2	16	0,47	9,86	485,38	332,03	56	11	0,950	7,3510
SPD1/5-10 cm R3	25	0,04	9,85	485,24	325,50	52	7	0,960	7,2371
SPD2/5-10 cm R1	21	0,07	11,48	490,92	316,75	57	11	0,820	7,2726
SPD2/5-10 cm R2	14	0,10	8,92	490,88	317,15	54	10	1,050	7,3815
SPD2/5-10 cm R3	14	0,34	11,54	486,56	320,74	55	8	0,850	7,2194