

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

**CONCENTRAÇÃO DE ARGILOMINERAIS 2:1 EM
SOLOS SUBTROPICAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Vanessa Thoma Bertolazi

Santa Maria, RS, Brasil

2013

PPGCS/UFSM, RS

BERTOLAZI, Vanessa Thoma

Mestre

2013

**CONCENTRAÇÃO DE ARGILOMINERAIS 2:1 EM SOLOS
SUBTROPICAIS.**

Vanessa Thoma Bertolazi

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do solo, Área de Concentração em Relação Solo-Paisagem, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Ciência do Solo

Orientador: Prof. Fabrício de Araújo Pedron

Santa Maria, RS, Brasil

2013

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bertolazi, Vanessa Thoma

Concentração de argilominerais 2:1 em solos subtropicais / Vanessa Thoma Bertolazi.-2013.
34 p.; 30cm

Orientador: Fabrício de Araújo Pedron
Coorientador: Ricardo Simão Diniz Dalmolin
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, RS, 2013

1. Mineralogia do solo 2. Difractometria de raio-x
3. Análise térmica I. Pedron, Fabrício de Araújo
II. Dalmolin, Ricardo Simão Diniz III. Título.

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Rurais
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo**

**A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado**

**CONCENTRAÇÃO DE ARGILOMINERAIS 2:1 EM SOLOS
SUBTROPICAIS**

elaborada por
Vanessa Thoma Bertolazi

Como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Ciência do Solo

COMISSÃO EXAMINADORA:

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

Antônio Carlos Azevedo, Dr. (Esalq/USP)

Edgardo Ramos Medeiros, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 22 de fevereiro de 2013.

*Aos meus pais, que com seu amor e carinho
moldaram meu caráter para que me tornasse
digna de minhas conquistas...**dedico esta obra.***

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmãos por todo amor, carinho e apoio em todas as etapas de minha vida.

À Leonardo Silveira, que com seu companheirismo e amor foi paciente com minhas dificuldades durante este trabalho.

À família Silveira, pelo carinho e incentivo em minha vida profissional.

Aos colegas do Laboratório de Pedologia: Caroline Battisti, Estéfane Chaves, Jéssica Andrade, Jéssica Rolim, Gabriel Deobald, Joel Berwanger, André Dotto, Jean Bueno, Sara Chagas, Ândrea Franco, Pablo Miguel e Luis Fernando Ruiz, pelo auxílio, apoio e amizade.

Ao prof. Fabrício de Araújo Pedron, pela orientação para execução desta pesquisa e pela sua amizade sincera.

Ao prof. Antonio Carlos de Azevedo, pela colaboração fundamental neste trabalho, atenção e paciência com os iniciantes.

Ao prof. Edgardo Ramos Medeiros, pela disponibilidade e esforço em contribuir com esse trabalho.

Aos meus amigos Estéfane Chaves e Gabriel Deobald, que foram muito mais que colegas, pelo incentivo e amizade que me ajudaram a seguir em frente.

Aos amigos dos laboratórios do Departamento de solos, pelo empréstimo de material e equipamentos.

Ao LMMM por disponibilizar o uso do aparelho de raio-X, em especial a acadêmica Greici Gubert pelo auxílio nesta etapa.

Confia, segue, trabalha e constrói para o bem.

*E guarda a certeza de que, para alcançar a
felicidade, se fazes teu dever, Deus faz o resto.*

Emmanuel

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo
Universidade Federal de Santa Maria

CONCENTRAÇÃO DE ARGILOMINERAIS 2:1 EM SOLOS SUBTROPICAIS

Autor: Vanessa Thoma Bertolazi

Orientador: Fabrício de Araújo Pedron

Data e local da defesa: Santa Maria, 22 de fevereiro de 2013.

Os argilominerais 2:1 expansíveis apresentam elevada importância quando presentes nos solos, mesmo em quantidade pequena, como no caso de solos com elevado grau de alteração secundária. O estudo destes minerais é fundamental para o entendimento do comportamento físico-químico dos solos, no entanto, as técnicas utilizadas nem sempre tem permitido a sua concentração adequada, de forma a facilitar o seu estudo. Por isso, este trabalho teve como objetivo analisar a concentração de argilominerais filossilicatos com estrutura 2:1 através da técnica de dissolução seletiva de óxidos e caulinita, visando o seu estudo por difratometria de raios-X e por análise térmica. As amostras analisadas foram coletadas no Rio Grande do Sul, em diferentes condições climáticas, em perfis de Neossolos (RRd e RRe), Latossolo (LVd) e Vertissolo (VEo). A fração argila dos horizontes A e B destes solos foram separadas e submetidas ao tratamento com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio e posteriormente com NaOH a quente em 10 concentrações diferentes, a partir de 0,5 até 5 mol L⁻¹. Para a caracterização mineralógica utilizou-se as técnicas de difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (ATD). Os resultados obtidos pelas análises de difratometria de raios-X mostraram que para solos mais intemperizados como o Latossolo a solução de NaOH não contribui para a concentrar os minerais 2:1. No entanto, para o Vertissolo a solução de NaOH 4,0 mol L⁻¹ foi mais eficiente na concentração desses minerais. Os Neossolos apresentaram comportamento distinto, sendo que para o RRd nenhuma concentração da solução de NaOH foi eficiente e para o RRe a concentração de 2,5 mol L⁻¹ da solução de NaOH foi a mais adequada para a concentração dos argilominerais 2:1. A extração da caulinita e gibbsita através da solução de NaOH foi apenas parcial para a caulinita, observou-se a permanência deste mineral em boa parte das concentrações. As análises térmicas mostraram predominância de caulinita em relação à gibbsita e minerais 2:1 nas amostras desferificadas. O tratamento mais eficiente, pela análise térmica, para concentração de minerais 2:1 foi o NaOH 4 mol L⁻¹ para as amostras LVd B, RRh A, RRe A e VEo A e o tratamento NaOH 3 mol L⁻¹ para as amostras LVd A e VEo B. A concentração relativa de 2:1 foi maior nas amostras com caráter distrófico.

Palavras-chave: DRX, TG, ATD, mineralogia, pedologia.

ABSTRACT

Dissertation of Master's Degree
Post-Graduate Program in Soil Science
Federal University of Santa Maria

2:1 CLAY MINERALS CONCENTRATION IN SUBTROPICAL SOILS

Author: Vanessa Thoma Bertolazi

Advisor: Fabrício de Araújo Pedron

Date and place of defence: Santa Maria, February 22nd, 2013.

The 2:1 expandable clay minerals have high importance when present in soil, even in small amount, as in the case of soil with a high degree of secondary alteration. The study of these minerals is essential to understanding the physical and chemical behavior of soils, however, the techniques have not always permitted their suitable concentration, in order to facilitate their study. Therefore, this study aimed to analyze the concentration of phyllosilicates clay minerals with 2:1 structure through the technique of selective dissolution of oxides and kaolinite, aiming their study by X-ray diffraction and thermal analysis. The samples were collected in Rio Grande do Sul, in different weather conditions in profiles of Regossols (RRd and RRe), Ferralsol (LVd) and Vertisol (VEo). The clay fraction of A and B horizons of soil were separated and subjected to treatment with dithionite-citrate-bicarbonate and then with warm NaOH in 10 different concentrations, from 0.5 to 5 mol L⁻¹. For mineralogical characterization we used the techniques of X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA). The results obtained by the analysis of X-ray diffraction showed that for most weathered soils as the Ferrasol, the NaOH solution does not contribute to the concentration of the 2:1 mineral. However, to the Vertisol the solution of NaOH 4.0 mol L⁻¹ was more efficient in the concentration of minerals. To the Regossol RRd no concentration of NaOH solution was effective and to the RRe the concentration of 2.5 mol L⁻¹ solution of NaOH was most suitable for concentrating the 2:1 clay. The extraction of kaolinite and gibbsite by NaOH solution was only partial for kaolinite. The thermal analysis showed predominance of kaolinite and gibbsite in relation to the 2:1 minerals in the samples free of oxides. The most effective treatment for the thermal analysis for 2:1 mineral concentration was NaOH 4 mol L⁻¹ for samples LVd B, RRh A, RRe A and Veo A. The NaOH 3 mol L⁻¹ treatment was more efficient for samples LVd A and VEo B. The relative concentration of 2:1 was higher in samples with dystrophic character.

Key-words: XRD, TG, DTA, mineralogy, pedology.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	10
MATERIAL E MÉTODOS	11
RESULTADOS	14
DISCUSSÃO	26
CONCLUSÕES.....	29
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30

CONCENTRAÇÃO DE ARGILOMINERAIS 2:1 EM SOLOS SUBTROPICAIS

INTRODUÇÃO

A vermiculita e a esmectita são filossilicatos 2:1 expansíveis que têm capacidade de expandir-se e expor o espaço entrecamadas, o que aumenta muito a sua Área Superficial Específica (ASE) e, em consequência, sua reatividade (Azevedo & Vidal-Torrado, 2009). Os minerais 2:1 são importantes porque conferem aos solos comportamento físico-químico específico (Kampf et al., 1995a; Azevedo et al., 2012). Estes minerais são amplamente distribuídos nos solos subtropicais do sul do Brasil, desde Neossolos (Pedron et al., 2012) e Vertissolos (Kampf et al., 1995b) até Latossolos (Potter & Kampf, 1981).

O método tradicional de identificação de minerais 2:1, através de difratometria de raios-X (DRX) é baseado na reflexão basal (001), onde se pode verificar o efeito de saturações dos sítios de adsorção com íons específicos (K^+ , Mg^{2+}), líquidos orgânicos polares (glicerol, etileno glicol) e aquecimento (100, 350 e 550°C) na expansividade das camadas. Outros tratamentos químicos são empregados para o estudo dos minerais 2:1 e 2:1HE como a extração de óxidos de ferro (Mehra & Jackson, 1960), caulinita e gibbsita (Norrish & Taylor, 1961, Kampf & Schwertmann, 1982), e o teste de Greene-Kelly (Lim & Jackson, 1986). O uso desses tratamentos em sequência nem sempre produz resultados eficientes, variando conforme a mineralogia predominante em cada classe de solo.

O tratamento químico seletivo proposto por Mehra & Jackson (1960) baseado na mistura ditionito, citrato e bicarbonato de sódio (DCB), objetiva a redução dos óxidos de Fe pedogenéticos. Enquanto o tratamento com NaOH, proposto por Norrish & Taylor (1961) e adaptado por Kampf & Schwertmann (1982), tem sido utilizado para concentrar hematita e goethita em solos ricos em caulinita. Esses tratamentos químicos, originalmente propostos para estudos de óxidos de ferro, vêm sendo aplicados também com o objetivo de concentrar os argilominerais 2:1. Em solos com argila de atividade baixa a menor concentração natural de minerais 2:1 tem dificultado o seu estudo. Alguns autores como Melo et al. (2009) e Souza Júnior et al. (2007) têm alertado que o uso da dissolução da amostra com NaOH 5,0 mol L⁻¹ (Kämpf & Schwertmann, 1983) tem destruído os minerais 2:1, necessitando de uma calibração desta concentração para os diferentes solos.

O método de dissolução de óxidos de Fe pedogenéticos via DCB e de caulinitas e gibbsitas via NaOH foi utilizado por Melo et al. (2009) para a concentração de minerais 2:1. Estes autores verificaram que para Cambissolos com argilas de atividade baixa, a

concentração ideal de NaOH foi de $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ nos horizontes A, Bi e C, e $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ nos horizontes C2, C3 e C4. Os autores apontam ainda que a solução de NaOH $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ possui alta energia de extração, removendo grande parte dos minerais 2:1 secundários. De maneira análoga, também pode haver destruição das ilhas de hidróxi-Al pela solução de NaOH nos 2:1HE.

Os resultados de Melo et al. (2009) sugerem que a concentração de minerais 2:1 em solos pouco intemperizados, com argila de atividade alta, deva ser realizada com baixa concentração da solução de NaOH, já para solos desenvolvidos, com argila de atividade baixa, espera-se utilizar uma concentração mais elevada desta solução. Deste modo, este trabalho tem por objetivo determinar o valor de maior eficiência do extrator NaOH utilizado para concentração de minerais 2:1 em diferentes classes de solo sob clima subtropical no RS, visando o seu estudo por difratometria de raios-X e por análise térmica.

MATERIAL E MÉTODOS

Caracterização dos solos estudados

Para este trabalho foram selecionadas três classes de solos, dois Neossolos Regolíticos (RRh e RRe), um Latossolo Vermelho (LVd) e um Vertissolo Ebânico (VEo). Nos Neossolos foi avaliado apenas o horizonte A, enquanto no Vertissolo e no Latossolo foram avaliados os horizontes A e B. A localização e características ambientais dos solos estudados encontram-se no Quadro 1.

Separação das frações do solo

As amostras de TFSA foram inicialmente tratadas com peróxido de hidrogênio a 30 % (v/v) para remoção da matéria orgânica. Na sequência as amostras foram tratadas com NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ para dispersão das partículas. Após esses tratamentos prévios, a fração areia foi retida em peneira de 0,053 mm, e as frações argila e silte, recolhidas em provetas de 1.000 mL e separadas por sedimentação com base na lei de Stokes (Gee & Bauder, 1986). A argila obtida nessa etapa foi denominada “natural”.

Quadro 1. Classe de solo, localização, material de origem e altitude dos pontos amostrais.

Pontos amostrais	Classificação ⁽¹⁾	Localização	Material de origem	Altitude (m)	Clima ⁽²⁾
LVd	Latossolo Vermelho Distrófico típico	Palmeira das Missões, RS	Basalto	639	Cfa
RRh	Neossolo Regolítico Húmico típico	Bom Jesus, RS	Riólito- riodacito	1055	Cfb
RRe	Neossolo Regolítico Eutrófico típico	Itaara, RS	Basalto	284	Cfa
VEo	Vertissolo Ebânico Órtico típico	Santana do Livramento, RS	Basalto	150	Cfb

⁽¹⁾ Embrapa (2006);

⁽²⁾ Classificação climática de Köppen (Cfa: clima subtropical, com temperatura média do mês mais quente >22°C e temperatura média do mês mais frio <18°C. Cfb: clima subtropical, com temperatura média do mês mais quente <22°C e temperatura média do mês mais frio <18°C). Dados extraídos de IPAGRO (1989).

Extração de óxidos de ferro com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB)

Conforme Mehra & Jackson (1960) pesou-se 2,5 g de argila, em balança de quatro dígitos, em tubos de centrífuga com capacidade de 50 ml, aos quais foram adicionados 40 ml de solução de citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 0,3 mol L⁻¹, 5 ml de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 1 mol L⁻¹ e 1 g de ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) em pó. A mistura foi mantida em banho-maria a 70°C, após quinze minutos iniciais adicionou-se outra porção de 1 g de ditionito de sódio, agitando-se continuamente.

A suspensão foi centrifugada a 3500 rpm por dez minutos e o sobrenadante armazenado para a determinação dos teores de Fe_d e Al_d. O excesso de sais foi removido ao final lavando-se o resíduo por duas vezes com 40 ml de carbonato de amônio [(NH₄)₂CO₃] 0,5 mol L⁻¹ e outra com 40 ml de água destilada. O tratamento com DCB foi realizado com dez repetições, utilizando-se 25 g de argila de cada amostra, para obter-se quantidade suficiente de argila desferrificada para as análises posteriores.

Extração de óxidos de ferro com Oxalato de Amônio ácido

Conforme estabelecido por McKeague & Day (1966), colocou-se 0,2 g de argila em tubo de centrífuga com capacidade de 50 ml, onde se adicionou 40 ml de oxalato de amônio.

A solução foi agitada por 2 horas no escuro. Em seguida a solução foi centrifugada e o sobrenadante armazenado para determinação dos teores de Fe_o e Al_o.

Extração de caulinita e gibbsita com NaOH fervente em diferentes concentrações

A partir das amostras de argila desferrificadas pesou-se 1,5 g colocados em béquer de teflon com dez repetições, adicionou-se respectivamente em cada béquer 120 ml de solução de NaOH nas seguintes concentrações (mol L⁻¹): 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0.

As amostras permaneceram em banho-de-areia a 250°C pelo período de uma hora e meia, conforme Norrish & Taylor (1961) e Singh & Gilkes (1991) adaptado por Melo et al. (2009). Decorrido o tempo necessário, retirou-se o béquer do banho-de-areia deixando-se resfriar, em seguida transferiu-se o conteúdo para tubo de centrífuga. Após cada extração, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante descartado.

Para remover a sodalita formada [Na₄Al₃Si₃O₁₂(OH)] foram efetuadas duas lavagens do resíduo com 40 ml de HCl 0,5 mol L⁻¹ (Norrish & Taylor, 1961) com tempo de contato de 10 minutos para cada lavagem (Singh & Gilkes, 1991), a suspensão foi continuamente agitada com bastão de vidro. O resíduo foi lavado conforme descrito na extração de óxidos de ferro pedogênicos com DCB.

Difratometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas das amostras orientadas, preparadas sobre lâmina de vidro, foram obtidos usando difratômetro com goniômetro vertical, com velocidade angular de 0,5 °2θ min⁻¹, equipado com anodo de Cu e filtro de Ni. O aparelho foi operado a 40 mA e 40 kV. As amplitudes de varredura empregadas nas diferentes amostras de argila foram: 3 a 40 °2θ para as amostras de argila natural, desferrificada (DCB) e tratada sequencialmente com DCB e com NaOH em todas as concentrações.

Análise térmica

A análise térmica das amostras de argila previamente tratadas com DCB, foi realizada em um derivatógrafo com módulo de Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (ATD) simultâneos. Foram utilizados 15 mg (± 1 mg) de argila dispostos em cadinhos de platina e analisados de 30 até 800 °C com taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ até 110 °C e 10

°C min⁻¹ entre 110 e 800 °C, sob atmosfera de gás N₂, com fluxo de 40 ml min⁻¹. Foi utilizado um cadinho de platina vazio como material termicamente inerte de referência.

A quantificação dos minerais foi realizada com base na perda de massa evidenciada pela TG, com intervalos aferidos pelos eventos térmicos produzidos pela ATD. Os minerais 2:1 foram quantificados pela perda de massa nos intervalos de 130 °C ao primeiro evento térmico de desidroxilação. A gibbsita foi quantificada pela perda de massa entre 230 e 300 °C e a caulinita pela perda de massa entre 270 e 730 °C.

O cálculo efetuado para quantificação dos minerais foi o seguinte:

$$\text{Mineral (\%)} = (\text{PM}_{\text{amostra}}/\text{PM}_{\text{mineral puro}}) \times 100$$

Onde: PM: perda de massa em %. As perdas de massa de minerais puros são as seguintes: 2:1 (água nas entrecamadas) = 18%; Gibbsita (desidroxilação) = 34,6% e Caulinita (desidroxilação) = 13,9%.

RESULTADOS

Caracterização geral dos solos

A textura argilosa predomina em todos os pontos amostrais, com exceção do RRe que apresenta textura média. Desta forma a relação silte/argila é mais elevada no RRh, caracterizando o menor grau de desenvolvimento deste solo. O menor valor de argila dispersa no horizonte B do LVd e A do RRh está diretamente relacionado com o grau de flocculação mais elevados nestas amostras. Os maiores valores para CTC pH 7,0 e atividade da argila são observados no VEO e os menores valores aparecem no perfil RRh (Quadro 2).

Quadro 2. Caracterização geral dos solos estudados.

Perfil	Horiz.	Prof. ⁽¹⁾	Areia	Silte	Argila	Argila dispersa	GF ⁽²⁾	Silte/argila	CTC pH7,0	T argila ⁽³⁾	C org.
		cm									
LVd	A	0-25	139	288	573	188	67	0,50	15,8	27,7	21,7
	Bw2	57-98	74	215	711	244	66	0,30	9,2	12,9	7,90
RRh	A	0-20	98	349	553	100	82	0,63	11,9	21,5	39,31
RRe	A	0-10	500	354	120	102	15	2,95	16,5	137,5	12,2
VEo	A	0-30	51	470	479	294	39	0,98	64,2	134,0	29,2
	Bv	30-115	56	397	546	401	27	0,72	68,1	124,7	23,4

⁽¹⁾ Prof.: profundidade;

⁽²⁾ GF: grau de flocculação;

⁽³⁾ T argila: atividade da argila.

Caracterização mineralógica geral da argila

Os difratogramas da argila natural de todos os pontos amostrais (Figura 1) apresentam a reflexão basal de 0,44 nm (caulinita desordenada), 0,71 nm (caulinita) e 0,25 nm (hematita). As reflexões dos minerais 2:1 secundários apresentaram menor intensidade e ausência da reflexão basal (001). Os reflexos 0,40 nm (cristobalita) e 0,31-0,32 nm (plagioclásios) indicam o incipiente grau de alteração primário dos perfis RRe e VEo. A gibbsita foi identificada nas amostras de LVd e RRh, no entanto, seu reflexo em 0,48 nm não foi observado no DRX da argila natural.

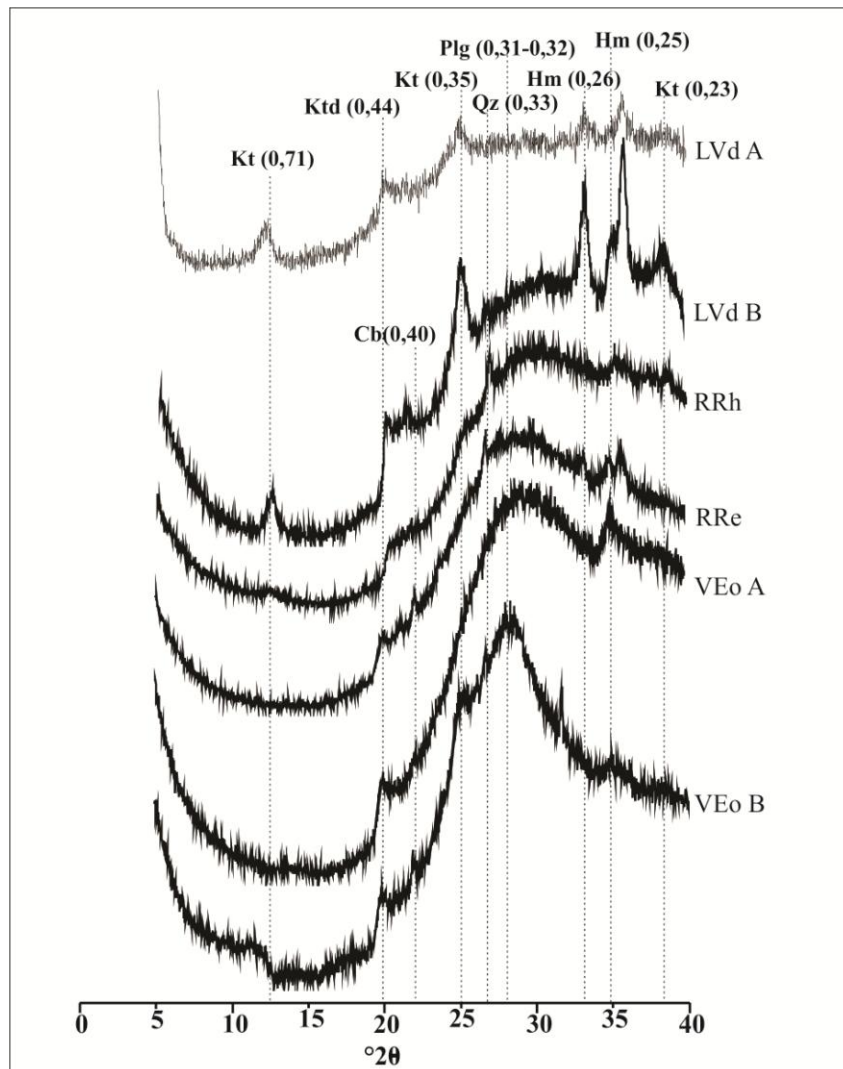


Figura 1. Difratogramas de raios-X de amostras orientadas de argila natural. Espaçamentos d em nanômetros. RRe: Neossolo Regolítico Eutrófico; VEo A: Vertissolo Ebânico Órtico horizonte A; VEo B: Vertissolo Ebânico Órtico horizonte B; RRh: Neossolo Regolítico Húmico típico; LVd A: Latossolo Vermelho Distrófico horizonte A; LVd B: Latossolo Vermelho Distrófico horizonte B. Kt: caulinita, Ktd: caulinita desordenada, Plg: plagioclásio, Qz: quartzo, Hm: hematita, Cb: cristobalita.

Na figura 2 são apresentados os termogramas referentes à ATD para os solos estudados. Verifica-se, através dos reflexos representando reações endotérmicas, a ocorrência de água ligada na superfície das partículas coloidais, com endotermas entre 30 e 130°C. A presença de minerais do tipo 2:1 expansivos foram verificadas em todas as amostras, identificada pelas endotermas entre 130 e o primeiro evento de desidroxilação, que ocorreu a 230°C na amostra RRh devido a reação de desidroxilação da gibbsita, e a 300°C no VEO A devido a ausência de gibssita e desidroxilação da caulinita.

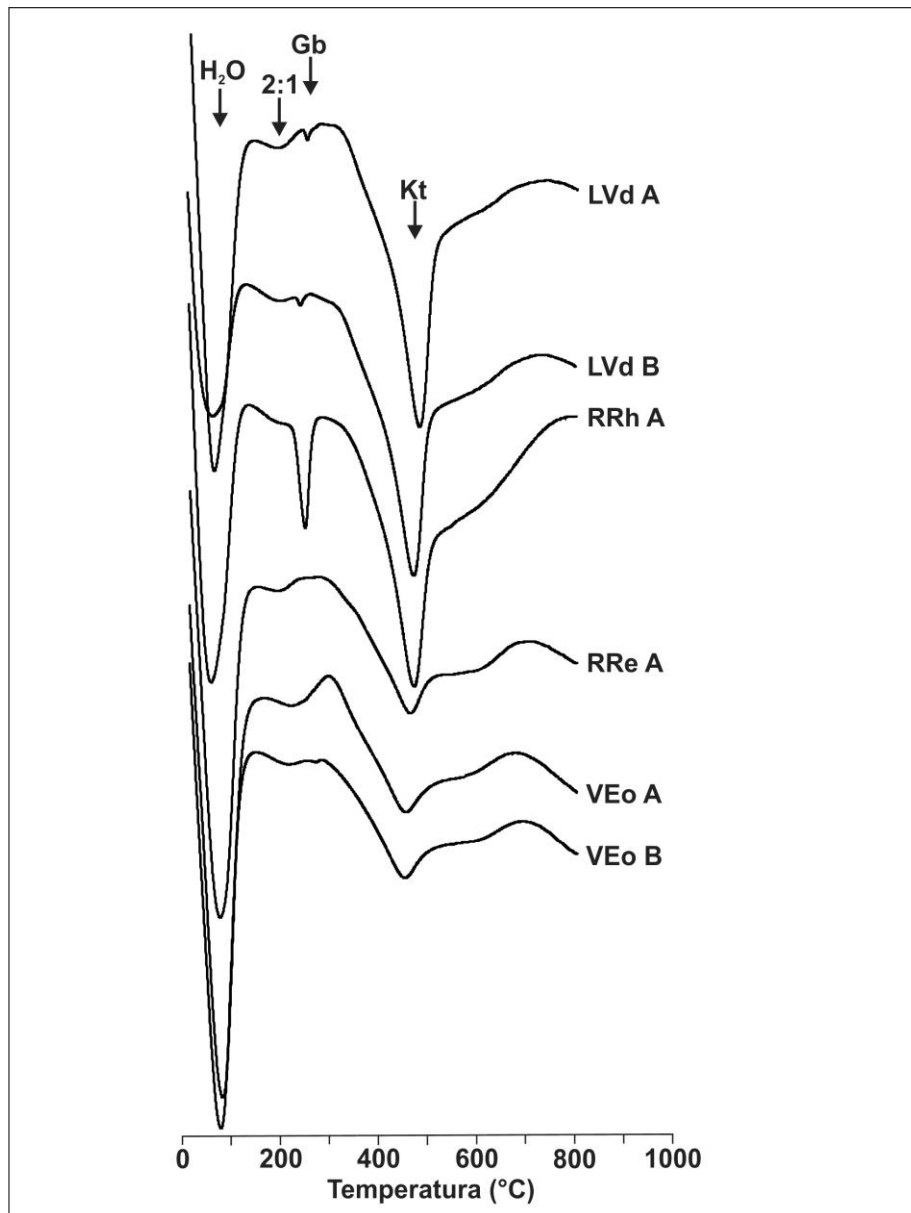


Figura 2. Termogramas referentes à análise térmica diferencial das amostras estudadas. H₂O: água adsorvida na superfície dos minerais, 2:1: argilominerais do tipo 2:1, Gb: gibbsita, Kt: caulinita.

A gibbsita também foi verificada pelas endotermas entre 230 e 300°C, no entanto, somente nas amostras do LVd e RRd. Igualmente aos minerais 2:1, a caulinita foi verificada em todas as amostras pelas endotermas entre 270 e 730 °C. As endotermas da caulinita sugerem maior quantidade nas amostras do LVd e RRh.

Os valores mais elevados de Fe_d e Al_d são observado nos horizontes A e B do perfil LVd seguidos do perfil RRh (Quadro 3). Na determinação do Fe_o os valores mais altos foram observados nos perfis RRe e LVd e na determinação do Al_o destacam-se os Neossolos RRh e RRe com os maiores valores. Nas relações Fe_o/Fe_d e Al_o/Al_d as formas cristalinas predominam sobre as de baixa cristalinidade com valores muito semelhantes, variando entre 0,03 a 0,23 para Fe_o/Fe_d e 0,03 a 0,25 para Al_o/Al_d . As formas cristalinas destes óxidos são superiores nos solos mais desenvolvidos como o LVd e RRh. Nos solos menos desenvolvidos, RRe e VEO, embora também predomine as formas cristalinas, a presença de material de baixa cristalinidade é maior.

Quadro 3. Valores de ferro e alumínio provenientes de óxidos pedogenéticos e de baixa cristalinidade, extraídos com DCB e oxalato de amônio, e suas relações.

Perfil	Horizonte	Fe_d	Fe_o	Al_d	Al_o	Fe_o/Fe_d	Al_o/Al_d
		g kg ⁻¹					
LVd	A	46,0	4,2	44,0	4,6	0,09	0,10
	B	103,0	3,8	155,0	4,4	0,04	0,03
RRh	A	44,0	3,0	114,0	9,0	0,07	0,08
RRe	A	38,0	6,0	23,0	5,8	0,16	0,25
VEo	A	9,4	2,2	19,0	3,7	0,23	0,19
	B	31,0	1,1	15,0	3,0	0,03	0,20

Extração de caulinita e gibbsita com NaOH fervente – concentração de argilominerais 2:1

A figura 3 representa o perfil RRh, na qual se verificou a presença de gibbsita (0,48 e 0,43 nm), caulinita (0,71 e 0,35 nm), quartzo (0,42 e 0,33 nm) e mineral 2:1 (1,40 nm). A argila desferrificada apresentou espaçamento basal de 1,40 nm, sendo o único tratamento a apresentar reflexão na região de ocorrência dos minerais 2:1. Os reflexos referentes a 0,28 e 0,25 nm pertencem à magnetita. Observa-se que a dissolução com solução de NaOH removeu totalmente a gibbsita e grande parte dos minerais 2:1, o que reduziu significativamente a intensidade da reflexão basal (001) até mesmo na concentração de 0,5 mol L⁻¹, a mais baixa utilizada no trabalho.

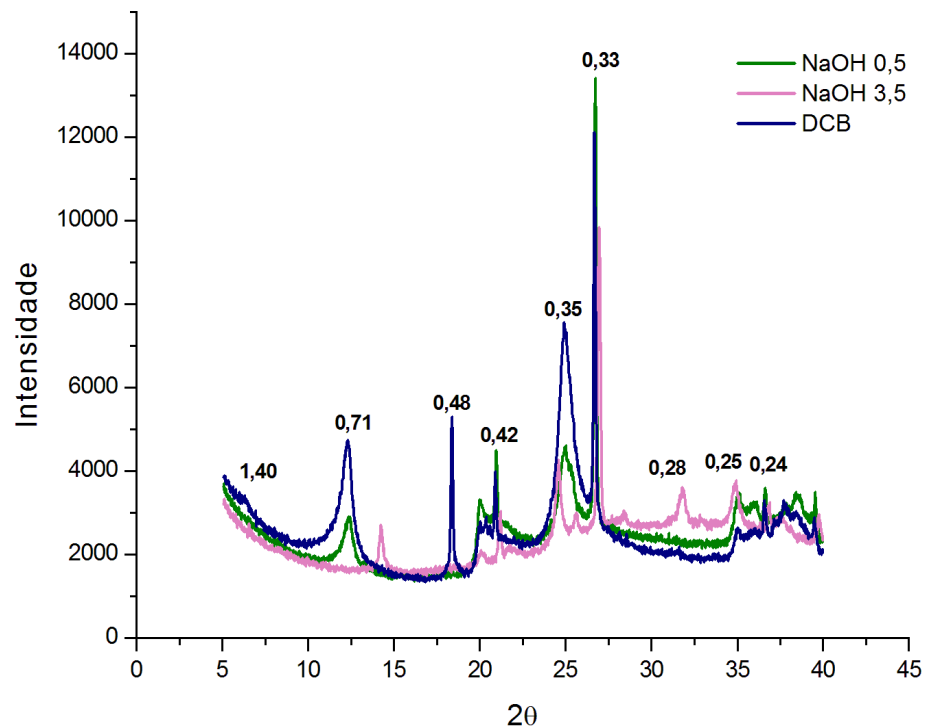


Figura 3. Difratogramas de raios-X de argila desferrificada e tratadas com soluções de NaOH nas concentrações de 0,5 e 3,5 mol L⁻¹, do horizonte A do perfil Neossolo Regolítico Húmico típico (RRh). Espaçamentos d em nanômetros.

Assim como na amostra de argila natural (Figura 1), observa-se na argila desferrificada do RRe (Figura 4) a permanência das reflexões de minerais primários como a cristobalita (0,40 nm) e o quartzo (0,33 nm). Os reflexos 0,29 e 0,25 nm indicam a presença de magnetita, enquanto os reflexos a 0,42, 0,37, 0,34, 0,33, 0,32 e 0,29 nm indicam a presença de feldspato-K (microclínio). A caulinita (0,72 nm) aparece na amostra desferrificada de maneira pouco intensa e com reflexo mal definido, entretanto, a caulinita desordenada (0,44 nm) apresenta uma concentração relativa no tratamento com solução de NaOH 2,5 mol L⁻¹. Os minerais 2:1 são indicados pela presença do espaçamento basal de 1,25 nm (DCB e NaOH 2,5 mol L⁻¹) e 1,20 nm (NaOH 4,0 mol L⁻¹).

No difratograma de raios-X do horizonte A do LVd ocorrem predominantemente os dois reflexos (001) e (002) a 0,72 e 0,35 nm correspondentes a caulinita (Figura 5), observa-se também um reflexo mais fraco a 0,25 correspondente a magnetita. Os argilominerais 2:1 são identificados pelo espaçamento de 1,44 e 1,40 nm. A presença de caulinita desordenada a 0,44 nm e de gibbsita a 0,48 nm foram verificadas na argila desferrificada (DCB), porém, com reflexos pouco definidos.

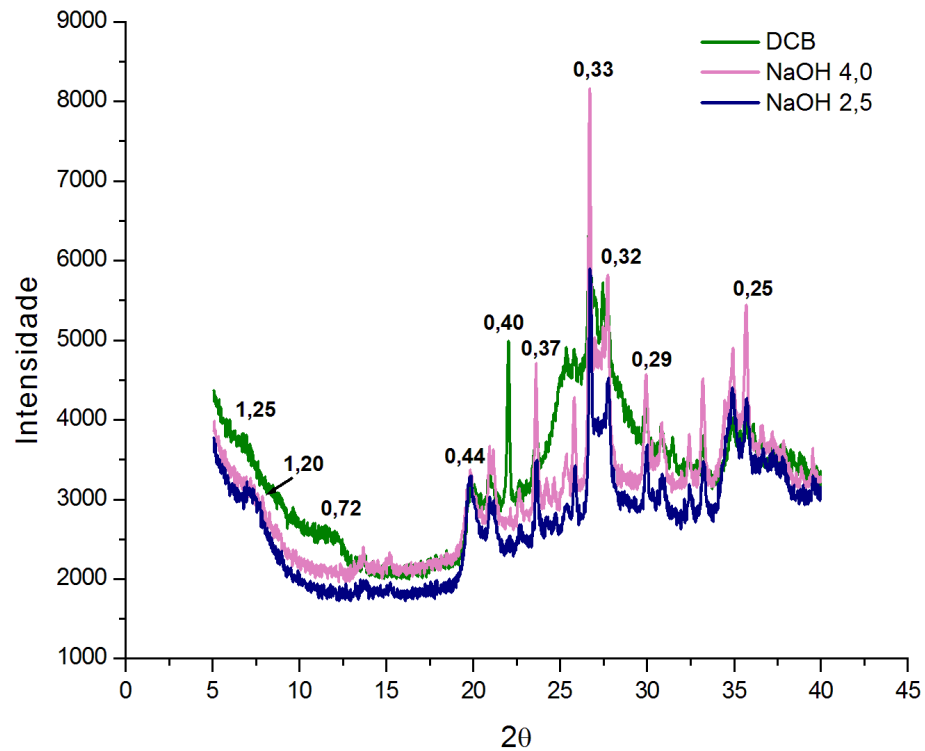


Figura 4. Difratoformas de raios-X de argila desferrificada e tratadas com soluções de NaOH nas concentrações de 2,5 e 4,0 mol L⁻¹, horizonte A do perfil Neossolo Regolítico Eutrófico típico (RRe). Espaçamentos d em nanômetros.

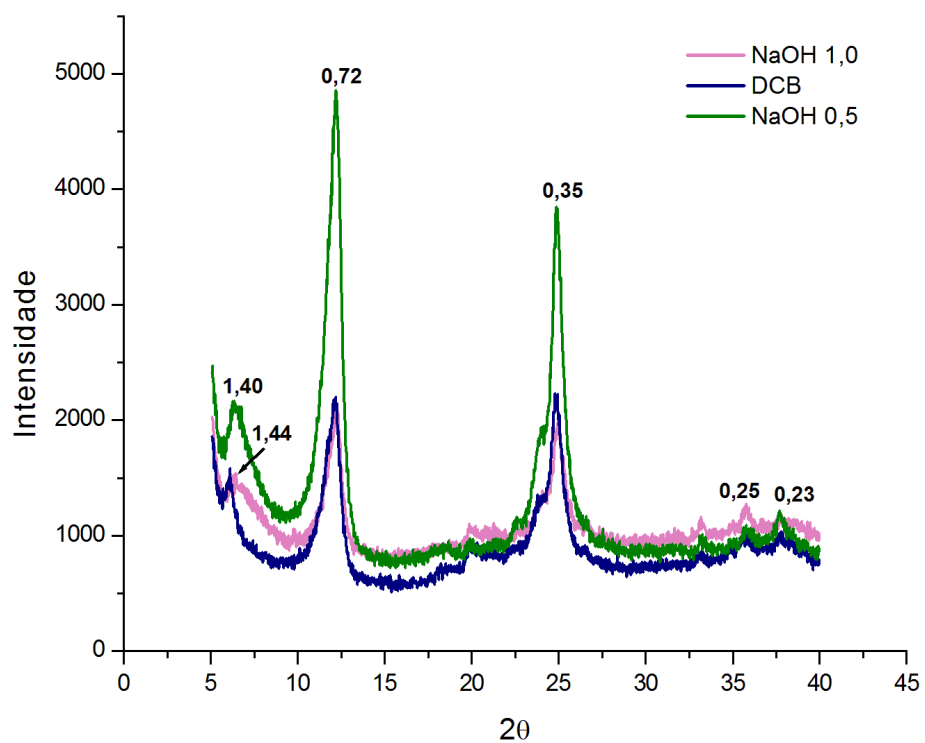


Figura 5. Difratoformas de raios-X de argila desferrificada e tratada com soluções de NaOH nas concentrações de 0,5 e 1,0 mol L⁻¹, horizonte A do perfil Latossolo Vermelho distrófico (LVd). Espaçamentos d em nanômetros.

O horizonte B do LVd é semelhante ao horizonte A quanto ao domínio de reflexos correspondentes a caulinita (0,70, 0,35 e 0,23 nm) e caulinita desordenada (0,44 nm). Entretanto, se percebe a ocorrência de um número maior de reflexos na região entre 30 e 40 °2θ (Figura 6). Os reflexos a 0,28 e 0,25 nm indicam concentração relativa de magnetita. Os reflexos a 0,48 e 0,43 nm indicam a presença de gibbsita na argila desferrificada, sendo que nos tratamentos com NaOH este reflexos é extinto, como esperado. Reflexos de argilominerais 2:1 foram observados a 1,35 nm somente na argila desferrificada, nos demais tratamentos não foi registrada a ocorrência desses minerais nos difratogramas.

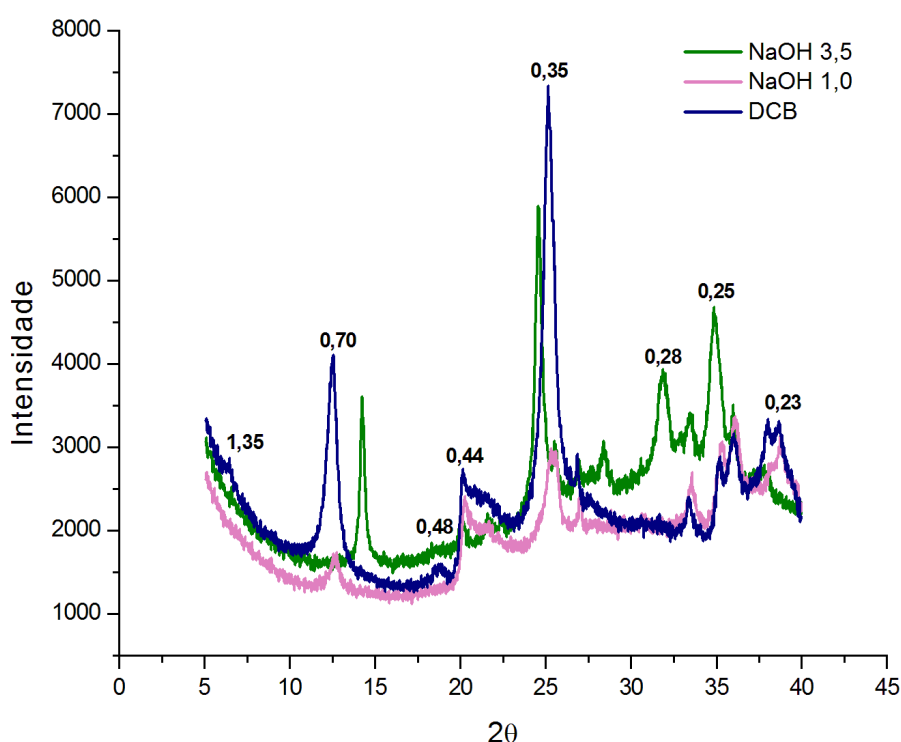


Figura 6. Difratogramas de raios-X de argila desferrificada e tratada com soluções de NaOH nas concentrações de 1,0 e 3,5 mol L⁻¹, do horizonte B do perfil Latossolo Vermelho Distrófico típico (LVd). Espaçamentos d em nanômetros.

Nas amostras referentes ao horizonte A do VEO, apresentadas na figura 7, há indicação da presença de minerais 2:1 pelo reflexo de 1,25 nm para o tratamento com NaOH 4,0 mol L⁻¹. Na argila desferrificada e nas demais concentrações de NaOH houve redução na intensidade dos sinais sem expressão significativa de minerais 2:1. O reflexo referente à caulinita (0,71 nm) está ausente, desta forma, a reflexão em 0,44 nm indica a presença de caulinita muito desordenada no tratamento DCB e com NaOH 1,0 mol L⁻¹.

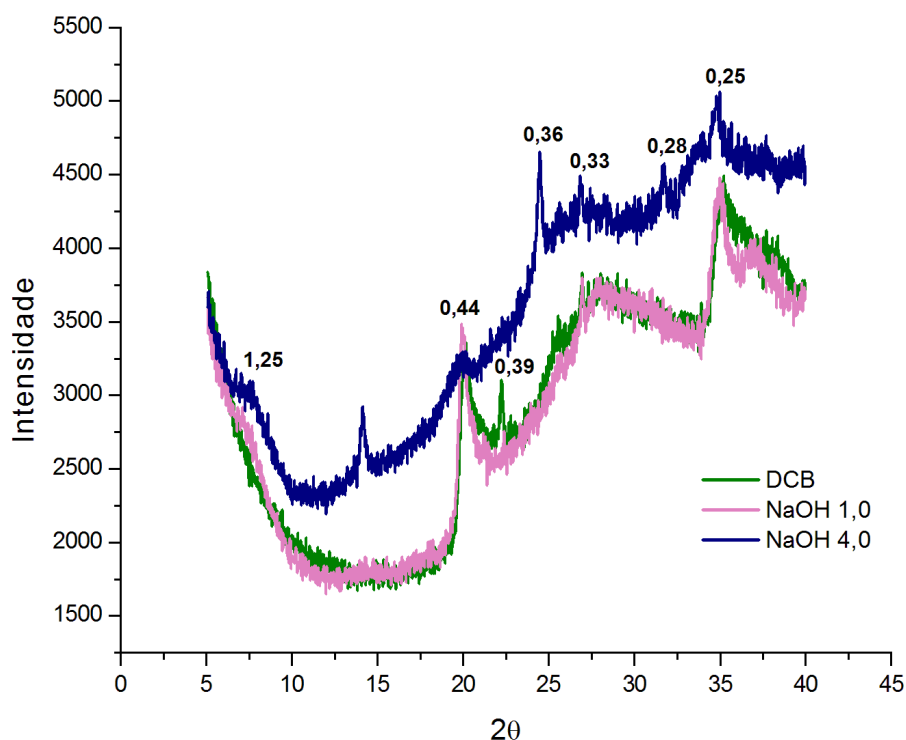


Figura 7. Difratogramas de raios-X de argila desferrificada e tratada com soluções de NaOH nas concentrações de 1,0 e 4,0 mol L⁻¹, do horizonte A do perfil Vertissolo Ebânico Órtico típico (VEo). Espaçamentos d nanômetros.

O horizonte B do perfil VEO (figura 8) apresentou reflexões muito próximas ao horizonte A do mesmo perfil, com expressão dos minerais 2:1 no espaçamento basal de 1,25 nm apenas no tratamento com NaOH 4,0 mol L⁻¹. As demais concentrações de NaOH, assim como a argila natural e desferrificada, apresentaram reflexões com baixa intensidade, dificultando o registro da presença desses minerais. Assim como no horizonte A, não há reflexão referente à caulinita (0,71 nm), observa-se apenas a presença de caulinita desordenada (0,44 nm) com maior intensidade na argila desferrificada.

A quantificação da largura a meia altura (LMH) e intensidade relativa dos reflexos para os diferentes tratamentos com NaOH são apresentadas no quadro 4. Para o solo LVd A a solução de NaOH mais eficiente para concentração dos argilominerais 2:1 foi a 0,5 mol L⁻¹. Para o LVd B o tratamento mais eficiente foi o DCB, sendo o único com registro de LMH abaixo de 1,0 °2θ. Os valores de LMH inferior a 0,1 °2θ foram desconsiderados e marcados como n.d. (não determinados) no quadro 4. O mesmo aconteceu com o solo RRh A. O solo RRe A apresentou concentração de minerais 2:1 nas amostras tratadas apenas com DCB e NaOH 2,0; 2,5 e 4 mol L⁻¹. No Solo VEO A as concentrações ocorreram nas soluções NaOH 1 e 4 mol L⁻¹, enquanto no solo VEO B ela ocorreu somente na solução NaOH 4 mol L⁻¹.

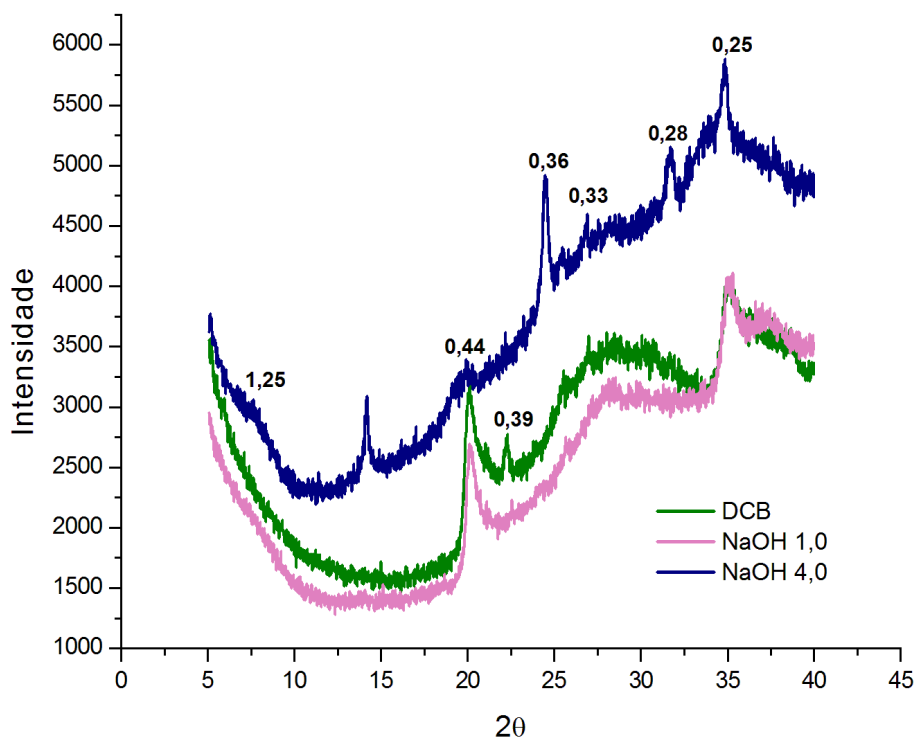


Figura 8. Difratomogramas de raios-X de argila desferrificada e tratada com soluções de NaOH nas concentrações de 1,0 e 4,0 mol L⁻¹, do horizonte B do perfil Vertissolo Ebânico Órtico típico (VEo). Espaçamentos d em nanômetros.

No quadro 5 são apresentados os dados de TG para os diferentes tratamentos com NaOH das amostras estudadas. Verifica-se que o tratamento de menor concentração, NaOH 0,5 mol L⁻¹, já foi suficiente para destruir toda gibbsita eventualmente existente na amostra. A quantidade de caulinita variou de 84,1 a 94,9% nas amostras tratadas com DCB referentes aos solos mais intemperizados como o LVd e o RRh. Nos solos RRe e VEo, menos intemperizados, a caulinita variou de 52,2 a 59,5%. Para as amostras LVd A e RRd A, o tratamento que mais suprimiu caulinita foi o NaOH 5 mol L⁻¹, entretanto, nas demais amostras, o tratamento com 3 e 4 mol L⁻¹ foram mais eficientes.

Quadro 4. Intensidade e largura à meia altura (LMH), obtidos pela difratometria de raios-X, da reflexão basal (001) dos minerais 2:1 da fração argila submetidas aos diferentes tratamentos com DCB e NaOH.

Perfil		AN	DCB	NaOH (mol L ⁻¹)									
				0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
LVd A	I (u.a) ⁽¹⁾	684	1424	2063	1477	523	478	611	513	567	506	655	640
	LMH ⁽²⁾	n.d	1,5	1,7	2,2	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
LVd B	I (u.a)	2706	2870	2485	2125	2403	2460	2093	2385	2324	2765	2412	2713
	LMH	n.d	0,5	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
RRh	I (u.a)	2946	3387	2972	3548	2733	2600	2885	3047	2660	2712	2382	2695
	LMH	n.d	2,5	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
RRe	I (u.a)	2775	3717	3030	2887	3182	3175	3218	3083	3032	3417	2996	3321
	LMH	n.d	2,2	n.d	n.d	n.d	1,7	1,9	n.d	n.d	6,1	n.d	n.d
VEo A	I (u.a)	2554	3105	3322	3034	3059	2770	2709	2501	2576	3241	3227	2772
	LMH	n.d	n.d	n.d	3,4	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	3,0	n.d	n.d
VEo B	I (u.a)	3070	2408	2447	2265	2211	2740	2682	3302	2942	3325	2975	2887
	LMH	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	2,8	n.d	n.d

AN: Argila natural

⁽¹⁾ I (u.a): Intensidade (unidade arbitrária);

⁽²⁾ LMH: largura à meia altura ($^{\circ}2\theta$).

n.d: valores não determinados pela ausência do reflexo característico.

Em relação aos minerais 2:1, os dados da TG mostram uma variação de 5% na amostra RRh A desferrificada até 18% na amostra VEo A desferrificada. Independente do grau de alteração mineralógica dos solos estudados foi verificada a concentração de minerais 2:1 nos tratamentos de maior supressão de caulinita. Esta concentração foi de até 31,3% em relação à amostra desferrificada do perfil RRh A tratada com NaOH 4 mol L⁻¹.

A concentração relativa de 2:1 foi maior nas amostras com caráter distrófico. O tratamento mais eficiente para concentração de minerais 2:1, considerando a sua posterior análise por TG e ATD, foi o NaOH 4 mol L⁻¹ para as amostras LVd B, RRh A, RRe A e VEo A e o tratamento NaOH 3 mol L⁻¹ para as amostras LVd A e VEo B.

Quadro 5. Evolução da concentração ou supressão de minerais, obtidos pela análise térmica, nas diferentes concentrações de dissolução com NaOH, em amostras desferrificadas com DCB.

Amostra	Tratamento	Gibbsita	Caulinita		2:1	
			A ⁽¹⁾	B ⁽¹⁾	A	B
			----- % -----			
LVd A	DCB	3,4	88,2	0,0	8,7	0,0
	NaOH 0,5	0,0	78,4	-9,8	4,9	-3,8
	NaOH 1,0	0,0	76,7	-11,5	4,5	-4,2
	NaOH 1,5	0,0	33,3	-54,9	19,7	+11,0
	NaOH 2,0	0,0	37,0	-51,2	34,1	+25,4
	NaOH 2,5	0,0	21,7	-66,5	33,0	+24,3
	NaOH 3,0	0,0	17,7	-70,5	36,6	+27,9
	NaOH 4,0	0,0	21,4	-66,8	30,2	+21,5
	NaOH 5,0	0,0	15,7	-72,5	25,0	+16,3
LVd B	DCB	1,8	94,9	0,0	7,4	0,0
	NaOH 0,5	0,0	80,1	-14,8	4,4	-3,0
	NaOH 1,0	0,0	73,0	-21,9	5,5	-1,9
	NaOH 1,5	0,0	18,3	-76,6	22,4	+15,0
	NaOH 2,0	0,0	19,7	-75,2	34,7	+27,3
	NaOH 2,5	0,0	27,0	-67,9	39,1	+31,7
	NaOH 3,0	0,0	15,0	-79,9	35,8	+28,4
	NaOH 4,0	0,0	15,2	-79,7	37,1	+29,7
	NaOH 5,0	0,0	19,2	-75,7	34,7	+27,3
RRh A	DCB	6,7	84,1	0,0	5,0	0,0
	NaOH 0,5	0,0	74,8	-9,3	1,9	-3,1
	NaOH 1,0	0,0	69,1	-15,0	2,3	-2,7
	NaOH 1,5	0,0	50,5	-33,6	14,1	+9,1
	NaOH 2,0	0,0	52,8	-31,3	22,7	+17,7
	NaOH 2,5	0,0	41,5	-42,6	17,2	+12,2
	NaOH 3,0	0,0	29,0	-55,1	30,8	+25,8
	NaOH 4,0	0,0	31,3	-52,8	36,3	+31,3
	NaOH 5,0	0,0	16,4	-67,7	34,9	+29,9
RRe A	DCB	0,0	59,5	0,0	10,9	0,0
	NaOH 0,5	0,0	48,9	-10,6	3,9	-7,0
	NaOH 1,0	0,0	45,7	-13,8	3,2	-7,7
	NaOH 1,5	0,0	38,7	-20,8	2,9	-8,0
	NaOH 2,0	0,0	39,5	-20,0	2,7	-8,2
	NaOH 2,5	0,0	36,8	-22,7	2,8	-8,1
	NaOH 3,0	0,0	41,6	-17,9	3,9	-7,0
	NaOH 4,0	0,0	23,7	-35,8	22,6	+11,7
	NaOH 5,0	0,0	33,9	-25,6	1,3	-9,6

⁽¹⁾ A: alteração da % de minerais nos diferentes tratamentos com NaOH. B: % de redução (-) ou concentração (+) de minerais em relação ao tratamento DCB.

Quadro 5 (Continuação). Evolução da concentração ou supressão de minerais, obtidos pela análise térmica, nas diferentes concentrações de dissolução com NaOH, em amostras desferrificadas com DCB.

Amostra	Tratamento	Gibbsita	Caulinita		2:1	
			A ⁽¹⁾	B ⁽¹⁾	A	B
----- % -----						
VEo A	DCB	0,0	52,2	0,0	18,1	0,0
	NaOH 0,5	0,0	66,8	+14,6	5,0	-13,1
	NaOH 1,0	0,0	60,6	+8,4	5,6	-12,5
	NaOH 1,5	0,0	47,6	-4,6	4,1	-14,0
	NaOH 2,0	0,0	45,6	-6,6	4,9	-13,2
	NaOH 2,5	0,0	37,7	-14,5	10,2	-7,9
	NaOH 3,0	0,0	40,2	-12,0	17,3	-0,8
	NaOH 4,0	0,0	16,9	-35,3	30,7	+12,6
	NaOH 5,0	0,0	25,1	-27,1	28,1	+10,0
VEo B	DCB	0,0	56,4	0,0	11,9	0,0
	NaOH 0,5	0,0	48,4	-8,0	1,9	-10,0
	NaOH 1,0	0,0	56,1	-0,3	4,8	-7,1
	NaOH 1,5	0,0	41,1	-15,3	8,2	-3,7
	NaOH 2,0	0,0	53,0	-3,4	10,0	-1,9
	NaOH 2,5	0,0	42,8	-13,6	20,2	+8,3
	NaOH 3,0	0,0	39,5	-16,9	22,8	+10,9
	NaOH 4,0	0,0	27,1	-29,3	18,7	+6,8
	NaOH 5,0	0,0	37,3	-19,1	19,3	+7,4

⁽¹⁾ A: alteração da % de minerais nos diferentes tratamentos com NaOH. B: % de redução (-) ou concentração (+) de minerais em relação ao tratamento DCB.

Perda de massa das amostras tratadas com DCB e NaOH

A remoção dos óxidos de ferro pedogênicos com DCB promoveu uma perda de massa que variou de 104 g kg⁻¹, para o VEO A, a 485,6 g kg⁻¹ para o LVD B. A remoção de massa pelo NaOH foi menor no RRe devido a menor capacidade de extração da solução (2,5 mol L⁻¹) e também aos menores teores de caulinita e gibbsita, em função de ser um solo pouco desenvolvido. Na amostra VEO A a remoção foi maior, 822 g kg⁻¹ devido a maior capacidade de extração da solução (4,0 mol L⁻¹) (Quadro 6).

Quadro 6. Massa de argila removida com as extrações sequenciais com DCB e o tratamento com NaOH mais eficiente na concentração dos minerais 2:1 para as amostras estudadas.

Perfil	Horizonte	DCB	NaOH ⁽¹⁾	Total
		g kg ⁻¹		
LVd	A	332	-	332
	B	486	-	486
RRh	A	201	-	201
RRe	A	396	396	792
VEo	A	104	822	926
	B	160	806	966

⁽¹⁾ Solução de NaOH 2,5 mol L⁻¹ para o perfil RRe e 4,0 mol L⁻¹ para os horizontes A e B do perfil VEo. Os demais perfis não apresentaram concentração de minerais 2:1 com o uso da solução de NaOH, dessa maneira não foi quantificada a perda de massa.

DISCUSSÃO

Natureza dos solos avaliados

Ficou claro pelos dados ambientais, granulométricos, químicos e mineralógicos que os solos LVd e RRh apresentam um maior grau de alteração secundária, conforme descrição de Melfi & Pedro (1977) e Pedron et al. (2012). Já os solos RRe e VEo, apresentam constituição que se caracteriza pela menor alteração secundária e primária. A mineralogia caulinítica com presença de óxidos de Fe e Al como hematita e gibbsita e a baixa expressão de argilominerais 2:1, evidenciados nas análises de DRX e ATD-TG dos solos LVd e RRh conferem com o grau de alteração citado. O mesmo ocorre para os solo RRe e VEo, com mineralogia caulinítica com maior expressão do argilominerais 2:1, ausência de óxidos de Al e menor expressão dos óxidos de Fe.

Os resultados da difratometria de raios-X apontaram dificuldades para o registro de reflexos característicos dos argilominerais 2:1. Os difratogramas referentes às argilas naturais, sem tratamentos prévios, não apresentaram reflexos evidentes de minerais 2:1, mesmo nas amostras dos solos de atividade alta como o RRe e o VEo. Além disso, estas amostras apresentaram um deslocamento da linha de base a partir de 15 °2θ. Os reflexos característicos dos argilominerais 2:1 foram bem evidentes nas amostras do horizonte A do RRh e do RRe, ambos estudados por Pedron et al. (2012).

Concentração dos minerais 2:1

As amostras dos perfis LVd e RRh, tratadas apenas com DCB e analisadas por DRX, apresentaram reflexos mais intensos e com menor LMH para os minerais 2:1. Enquanto os tratamentos com NaOH atuaram muito mais na concentração de outros grupos de minerais, como óxidos primários do tipo magnetita. No horizonte A do LVd verifica-se que a argila desferrificada foi mais eficiente para a concentração dos 2:1 secundários, pois apresenta a menor LMH, e mesmo que o NaOH 0,5 mol L⁻¹ apresente maior intensidade e pequena variação na LMH a escolha da solução DCB deveu-se ao maior valor de d(001) 1,44 nm medido no cume do pico, conforme critério utilizados por Melo et al. (2009).

Estes perfis com menor quantidade de argilominerais 2:1, evidenciada pela alta perda de massa no DCB e pelos teores de 2:1 e caulinita observados nos dados de TG, não apresentaram maior eficiência na concentração de argilominerais 2:1 nas soluções de NaOH sugeridas por Melo et al. (2009), de 3,5 mol L⁻¹ para amostras mais intemperizadas e com menor teor de minerais 2:1.

Para solos com menor alteração intempérica como os perfis RRe e VEO, as soluções de NaOH nas concentrações 1,0, 2,5 e 4,0 mol L⁻¹ foram mais eficientes para a concentração dos argilominerais 2:1. O RRe apresentou maior eficiência na concentração de minerais 2:1 com solução de NaOH 2,5 mol L⁻¹ e 4,0 mol L⁻¹. No entanto, a concentração de NaOH de 2,5 mol L⁻¹ apresentou LMH de 1,9 °2θ, onde o espaçamento basal está em torno de 1,26 nm e maior intensidade e valor de d(001), sendo então considerada a de maior eficiência.

O solo VEO concentrou os minerais 2:1 com maior eficiência no tratamento com NaOH 4,0 mol L⁻¹. Esta concentração foi a mais elevada em relação aos demais solos estudados. Não foram verificados reflexos intensos e bem definidos na análise do DRX para os minerais 2:1.

Os argilominerais 2:1 apresentam maior resistência ao ataque da solução de NaOH, devido a proteção das lâminas octaédricas de Al pelas lâminas tetraédricas de Si (Jackson et al., 1986). No entanto, a configuração química dos solos LVd e RRh propiciam, junto com a ocorrência de gibbsita, uma elevada substituição isomórfica de Si por Al nas lâminas tetraédricas, o que permitiria uma maior eficiência de destruição dos minerais 2:1, mesmo em soluções pouco concentradas como a NaOH 0,5 mol L⁻¹. Kampf & Schwertmann (1982) citam que a elevada substituição isomórfica de Fe por Al nas goethitas podem torná-las mais susceptíveis a dissolução pela ação do NaOH. Os dados mais elevados de Al_d para os solos

LVd e RRh, representam em parte a substituição de Fe por Al nos óxidos cristalinos e ajudam a suportar esta teoria.

Os dados de TG mostraram que as concentrações de gibbsita foram baixas em todas as amostras quando comparadas as concentrações de minerais como a caulinita. Além disso, mesmo o tratamento de menor concentração, com NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) já foi suficiente para destruição total da gibbsita em todas as amostras que ela apareceu. Por isso a concentração relativa de 2:1 em amostras desferrificadas passa, necessariamente, pela destruição da caulinita.

Na amostra desferrificada os dados de TG também mostram a predominância de caulinita em relação à gibbsita e minerais 2:1. Ficou evidente a tendência de redução da caulinita com o aumento da concentração de NaOH nos tratamentos, com exceção dos tratamentos de 4 e 5 mol L^{-1} que tenderam a apresentar concentração de caulinita nas amostras. O mesmo foi verificado para os minerais 2:1, onde a supressão da caulinita parece ter favorecido a concentração destes minerais nas amostras, com maioria em soluções de NaOH 3 e 4 mol L^{-1} .

Os dados de TG apontam para um maior valor de concentração de minerais 2:1 nos LVd e RRh quando comparados aos RRe e VEO. Ressalta-se que o primeiro grupo de solos apresenta maior grau de alteração, neste caso, o resultado da dissolução seletiva de óxidos e caulinita apresenta os argilominerais 2:1 como principal resíduo, o que, relativamente, confere um valor mais elevado para este grupo de minerais. Já os solos RRe e VEO, dada a sua condição de alteração, apresentam como resíduos finais também minerais primários não afetados pelas dissoluções empregadas. Outro dado importante se refere ao resíduo de caulinita no tratamento de maior concentração de NaOH (5 mol L^{-1}), onde houve maior dissolução percentual deste mineral. Este resíduo foi maior nos solos menos desenvolvidos como RRe e VEO, sugerindo que nestes solos as caulinitas são mais resistentes a ação do NaOH concentrado.

CONCLUSÕES

1. Através da análise de raios-X, a extração de caulinita e gibbsita com solução de NaOH em diferentes concentrações não é eficiente para concentração de minerais 2:1 em solos com maior grau de alteração secundária como LVd e RRh. Para solos com menor alteração secundária e primária, como VEo e RRe deve-se optar respectivamente pelas concentrações de 4,0 e 2,5 mol L⁻¹ da solução de NaOH;
2. Os dados de TG indicam que o tratamento mais eficiente para concentração de minerais 2:1 foi o NaOH 4 mol L⁻¹ para as amostras LVd B, RRh A, RRe A e VEo A e o tratamento NaOH 3 mol L⁻¹ para as amostras LVd A e VEo B.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZEVEDO, A. C. & VIDAL-TORRADO, P. Esmectita, Vermiculita, minerais com Hidróxi entrecamadas e Clorita. In: MELO, V. de F. & ALLEONI, L. R. F. Química e mineralogia do solo. Viçosa, MG: SBCS, 2009.

AZEVEDO, A. C.; PEDRON, F. de A.; SARTORI, L. R. & CASARINI, P. G. Filossilicatos 2:1 com hidróxi entre camadas em solos: estado atual do conhecimento e das perspectivas de pesquisa. *Amazonian Journal of Agriculture and Environmental Sciences*, 55: 236-243, 2012.

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, 1986. p.383-411. (Agronomy Series, 9)

GREENE-KELLY, R. The identification of montmorillonoids in clays. *Journal of Soil Science*, 4: 233-237, 1953.

IPAGRO. Instituto de Pesquisas Agropecuárias. Seção de ecologia agrícola. Atlas agroclimático do Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: IPAGRO. 1989. v.1, 102p.

KÄMPF, N.; KLAMT, E. Mineralogia e gênese de Latossolos (Oxisols) e solos podzólicos da região Nordeste do Planalto Sul-Riograndense. *Rev. Bras. Ciência Solo*, 2: 68-73, 1978.

KAMPF, N.; AZEVEDO, A. C. & da COSTA JR, M. I. Estrutura básica de argilomineral 2:1 com hidróxi-Al entrecamadas em Latossolo Bruno do Rio Grande do Sul. *R. Bras. Ci. Solo*, Campinas, 19: 185-190, 1995a.

KAMPF, N.; SCHNEIDER, P. & MELLO, P. F. Alterações mineralógicas em sequência Vertissolo-Litossolo na região da Campanha no Rio Grande do Sul. *R. Bras. Ci. Solo*, Campinas, 19:349-357, 1995b.

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

LIM, C.H. & JACKSON, M.L. Expandable phyllosicate reactions with lithium on heating. *Clays Clay Miner.*, 34:346-352, 1986.

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 dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Proceedings Clays & Clay Mineral Conference*, London, v. 7, 1960. p. 317-327.

MELFI, A. J.; PEDRO, G. Estudo geoquímico dos solos e formações superficiais do Brasil. Parte 1: Caracterização e repartição dos principais tipos de evolução pedogeoquímica. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 7, p. 271-286, 1977.

MELO, V. F.; MATTOS, J. M. S. M. & LIMA, V. C. Métodos de concentração de minerais 2:1 secundários na fração argila visando sua identificação por difratometria de raios-X. *R. Bras. Ci. Solo*, 33:527-539, 2009.

NORRISH, K. & TAYLOR, M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. *J. Soil Sci.*, 12:294-306, 1961.

PEDRON, F.A. Mineralogia, morfologia e classificação de saprolitos e neossolos derivados de rochas vulcânicas no Rio Grande do Sul. Santa Maria, RS Universidade Federal de Santa Maria: Centro de Ciências Rurais. 2007. 160 p. il. (Tese de Doutorado).

PEDRON, F. A.; AZEVEDO, A. C. & DALMOLIN, R. S. D. Alteração mineralógica de Neossolos em uma clima-litossequência no Planalto do Rio Grande do Sul. *Cienc. Rural* vol.42 no.3 Santa Maria Mar. 2012.

POTTER, R. O.; KÄMPF, N. Argilominerais e óxidos de ferro em Cambissolos e Latossolos sob regime climático térmico údico no Rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.5, p. 153-159, 1981.

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.

SOUZA JÚNIOR, I.G.; COSTA, A.C.S.; SAMBATTI, J.A.; PETERNELE, W.S.; TORMENA, C.A.; MONTES, C.R. & CLEMENTE, C.A. Contribuição dos constituintes da fração argila de solos subtropicais à área superficial específica e à capacidade de troca catiônica. *R. Bras. Ci. Solo*, 31:1355-1365, 2007.

WADA, K.; KAKUTO, Y. Intergradient vermiculite-kaolin mineral in a korean Ultisol. *Clays and Clay Minerals*, Clarkson, v. 31, n. 3, p. 183-190, 1983.