

**SAMARA ALVES TESTONI**

**MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA DE LATOSSOLOS E  
NITOSSOLOS BRUNOS COM CARÁTER RETRÁTIL**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC.

Orientador: Dr. Jaime A. de Almeida  
Co-orientador: Dr.<sup>a</sup> Leticia Sequinatto

**LAGES, SC  
2015**

Testoni, Samara Alves  
Mineralogia da fração argila de Latossolos e  
Nitossolos Brunos com caráter retrátil / Samara  
Alves Testoni. - Lages, 2015.  
155 p. : Il. ; 21 cm

Orientador: Jaime Antonio de Almeida  
Coorientador: Letícia Sequinatto  
Inclui bibliografia  
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado de  
Santa Catarina, Centro de Ciências  
Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em  
Ciência do Solo, Lages, 2015.

1. Solos Brunados. 2. Retração. 3. Contração.  
4. Interestratificados. I. Testoni, Samara Alves.  
II. Almeida, Jaime Antonio de. III. Universidade do  
Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação  
em Ciência do Solo. IV. Título

**SAMARA ALVES TESTONI**

**MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA DE LATOSSOLOS E  
NITOSSOLOS BRUNOS COM CARÁTER RETRÁTIL**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC.

**Banca examinadora**

Orientador: \_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Jaime Antonio de Almeida  
(UDESC/Lages – SC)

Co-orientador: \_\_\_\_\_  
Prof. Dr<sup>a</sup>, Letícia Sequinatto  
(UDESC/Lages – SC)

Membros:

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Jackson Adriano Albuquerque  
(UDESC/Lages – SC)

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Antonio Carlos Azevedo  
(ESALQ – USP/São Paulo – SP)

**Lages/SC, 31/08/2015**

*Dedico este trabalho aos meus pais José Carlos e Dulcenalva, por todo o apoio, e à minha querida tia Dulcinea, pelo auxílio em minhas escolhas profissionais.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, sobretudo.

Aos meus pais José Carlos e Dulcenalva, pelos conselhos, pela paciência, por compreenderem minha ausência por longos períodos, pelo amor sem medidas e por todo o apoio. De todo coração, obrigada.

À minha tia Dulcinea, por me apresentar o Colégio Agrícola de Camboriú, e fazer com que eu simplesmente me apaixonasse pela área de Agronomia, buscando seguir por este caminho em minha trajetória profissional.

À minha irmã Marcela, pelas conversas e pelos conselhos valiosos, e ao meu cunhado Carlos pelo carinho e amizade.

Ao meu orientador Jaime Antonio de Almeida, pela atenção, paciência, pelos inúmeros conselhos, pelo conhecimento transmitido com extrema humildade e por sua amizade verdadeira, que levarei para toda a vida.

À professora Letícia Sequinatto, pela orientação, amizade e conhecimentos repassados. Muito obrigada.

Aos meus colegas de laboratório Gabriel, Daniel, Jaime Jr., Genicelli, Pablo, Francisco, Luana, Marciano e à minha querida bolsista Ester. Obrigada pela ajuda e amizade.

Ao Professor Pablo Vidal-Torrado, por permitir visitar a Esalq (USP) para aprender a utilizar o software NEWMOD com o auxílio de seu aluno Gabriel de Andrade, a quem sou muitíssimo grata por toda a ajuda.

À Professora Marilena Folgueras, por conceder o espaço para a realização das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura, na UDESC de Joinville, e pelo valioso auxílio de seus bolsitas Alex e Elder.

Aos membros da banca e a todos os professores que transmitiram seu conhecimento com sucesso, contribuindo muito para esta formação profissional.

A todos os amigos que participaram da minha vida neste período em Lages, em especial ao Paulo, Jordana e de modo muito especial à minha amiga Cleo Correia (*in memoriam*). Agradeço também ao meu melhor amigo e companheiro, Rangel Consalter, pelo apoio nas etapas finais do curso.

À Universidade do Estado de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, em especial aos funcionários José Ferraz Neto, Leandro Hoffmann, Ederson Padilha e Melissa Casa, pela eficiência profissional.

Ao órgão de fomento CAPES, pelo auxílio financeiro concedido.

*“Quem vence o outro é forte. Quem  
vence a si mesmo é invencível.”*

(Lao-Tsé)

## RESUMO

TESTONI, Samara Alves. **Mineralogia da fração argila de Latossolos e Nitossolos Brunos com caráter retrátil**. 2015. 155 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Lages, SC, 2015.

O caráter retrátil é típico de alguns solos de textura muito argilosa encontrados em clima subtropical úmido dos planaltos altimontanos do Sul do Brasil, notadamente nos Latossolos Brunos e Nitossolos Brunos. Nesses solos, observa-se uma retração acentuada da massa do solo após a exposição dos perfis ao secamento por determinado período, resultando na formação de fendas verticais pronunciadas e estruturas prismáticas grandes e muito grandes, que se desfazem em blocos quando manuseadas. Especula-se que tais características estejam relacionadas com a mineralogia da fração argila, porém não há estudos conclusivos a esse respeito, motivação do presente trabalho. Este estudo objetivou avaliar a relação da mineralogia com as propriedades de retração dos solos. Foram utilizados 4 (quatro) Nitossolos Brunos e 2 (dois) Latossolos Brunos com evidência do caráter retrátil, pertencentes aos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, comparando suas características com as de um Latossolo Vermelho não retrátil do Estado do Paraná, todos com textura argilosa e muito argilosa, desenvolvidos de basalto e com conteúdos similares de argila. Para identificar os minerais da fração argila, empregaram-se técnicas de difratometria de raios-X. A análise dos resultados revelou que a maioria dos solos retráteis apresentou composição mineralógica similar, composta de caulinita, interestratificados caulinita-esmectita (C-E) e esmectitas com polímeros de hidróxi-Al entrecamadas, todos em quantidades relativamente elevadas, diferentemente do

Latossolo Vermelho não retrátil, que apresentou baixa quantidade de interestratificados e expressivas quantidades de gibbsita. A assembleia mineralógica presente nos solos retráteis mostrou-se relacionada com as propriedades de retração dos solos, notadamente com a quantidade de interestratificados C-E.

**Palavras-chave:** Solos Brunados. Retração. Contração. Interestratificados.

## ABSTRACT

TESTONI, Samara Alves. **Clay mineralogy of Latossolos and Nitossolos Brunos with retractable character**. 2015. 155 p. Dissertation (Master in Soil Science) – Santa Catarina State University, Graduate Program in Agricultural Sciences, Lages, 2015.

The retractable character is typical of some very clayey soils found in humid subtropical weather of the highland plateaus from Southern Brazil, specifically for Latossolos Brunos and Nitossolos Brunos. These soils, there is a pronounced shrinkage soil mass after exposure and drying of soil profile for a certain period, resulting in the formation of pronounced vertical slits and large and very large prismatic structures that fall apart when handled in blocks. It is speculated that these characteristics are related to clay mineralogy, but there are no conclusive studies in this respect, the present work motivation. Based on the master's degree thesis developed with Latossolos soils and Nitossolos Brunos from Southern Brazil, which was held to quantify the retractable character, this work was done detailed mineralogical characterization of these soils, to evaluate possible relationships fraction mineralogy with the clay soil shrinkage properties, 4 were used (four) Nitossolos Brunos and two (2) Latossolos Brunos with evidence of retractable character belonging to the states of Santa Catarina and Rio Grande do Sul, comparing their characteristics with those of one Latossolo Vermelho (Cascavel) from Paraná, without the presence of shrinkage character, all very clayey, developed from basalt and similar clay contents. To identify clay minerals, employed in techniques of X-ray diffraction, combined with use of software for evaluation of mineralogical details. The Newmod software was used to discriminate and for semiquantification of the presence of interstratified. The results

revealed that most of the retractable soil presented similar mineralogical composition, composed of kaolinite, kaolinite-smectite interstratifieds (K-Sm) and smectite with hydroxy-Al interlayered, all in relatively large amounts, unlike Latossolo Vermelho not retractable, that showed low amount of interstratified and expressive amounts of gibbsite. The mineralogical assembly present in soils retractables was related with the retraction soil properties, especially with the amount of K-Sm interstratifieds.

**Key-words:** Brunos soil. Retraction. Contraction. Interstratified.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	P1/LB <sub>VAC</sub> – Latossolo Bruno Distrófico típico, com caráter retrátil, localizado no município de Vacaria/RS.....	45
Figura 2 -	P2/LV <sub>CN</sub> - Latossolo Vermelho Distrófico retrático úmbrico, com caráter retrátil, localizado no município de Campos Novos/SC.....	46
Figura 3 -	P3/NB <sub>CUR</sub> - Nitossolo Bruno Distrófico húmico latossólico com caráter retrátil, localizado no município de Curitiba/SC.....	47
Figura 4 -	P4/NB <sub>PS</sub> - Nitossolo Bruno Distrófico húmico latossólico rúbico, com caráter retrátil, localizado no município de Ponte Serrada/SC.....	47
Figura 5 -	P5/LB <sub>VAR</sub> - Latossolo Bruno Distrófico nitossólico húmico, com caráter retrátil, localizado no município de Vargeão/SC.....	48
Figura 6 -	P6/NB <sub>PAI</sub> - Nitossolo Bruno Distrófico típico, com caráter retrátil, localizado no município de Painel/SC.....	49
Figura 7 -	P7/LB <sub>CAS</sub> – Latossolo Vermelho distroférico húmico, sem caráter retrátil, localizado do município de Cascavel/PR.....	49
Figura 8 -	Lâminas de argila orientada em processo de secagem ao ar.....	56
Figura 9 -	Lâminas de argila orientada dispostas em dessecador contendo etileno-glicol ao fundo.....	57
Figura 10 -	Representação esquemática para calcular o Índice de Assimetria (IA) da reflexão (001) da caulinita (radiação CuK <sub>α</sub> ).....	60
Figura 11 -	Exemplo de cálculo do índice de assimetria.	61

Figura 12 -	Difratogramas de raios-X* comparativos entre tratamentos de K (25, 350 e 550 °C) e Mg (25 °C e solvatado com etileno-glicol) referente ao Perfil 2, horizonte A, fração argila total, Latossolo Vermelho de Campos Novos (SC) – LV <sub>CN</sub> .....	68
Figura 13 -	Difratogramas de raios-X* comparativos entre tratamentos de K (25, 350 e 550 °C) e Mg (25 °C e solvatado com etileno-glicol) referente ao Perfil 3, horizonte B, fração argila total, Nitossolo Bruno de Curitiba (SC) – NB <sub>CUR</sub> .....	69
Figura 14 -	Difratogramas de raios-X comparativos entre tratamentos de K (25, 350 e 550 °C) e Mg (25 °C e solvatado com etileno-glicol) referente ao Perfil 4, horizonte A, fração argila total, Nitossolo Bruno de Ponte Serrada (SC) – NB <sub>PS</sub> .....	71
Figura 15 -	Difratogramas de raios-X comparativos entre tratamentos de K (25, 350 e 550 °C) e Mg (25 °C e solvatado com etileno-glicol) referente ao Perfil 7, horizonte B, fração argila total, Latossolo Vermelho de Cascavel (PR) – LV <sub>CAS</sub> .....	72
Figura 16 -	Difratogramas de raios-X comparativos entre tratamentos de K (25, 350 e 550 °C) e Mg (25 °C e solvatado com etileno-glicol) referente ao Perfil 1, horizonte A, fração argila fina, Latossolo Bruno de Vacaria (RS) – LB <sub>VAC</sub> .....	77
Figura 17 -	Difratogramas de raios-X comparativos entre tratamentos de K (25, 350 e 550 °C) e Mg (25 °C e solvatado com etileno-glicol) referente ao Perfil 5, horizonte B, fração argila fina, Latossolo Bruno de Vargeão (SC) – LB <sub>VAR</sub> .....	78
Figura 18 -	Difratogramas de raios-X comparativos	80

	entre tratamentos de K (25, 350 e 550 °C) e Mg (25 °C e solvatado com etileno-glicol) referente ao Perfil 6, horizonte A, fração argila fina, Nitossolo Bruno de Painel (SC) – NB <sub>PAI</sub> .....	
Figura 19 -	Difratogramas de raios-X comparativos entre tratamentos de K (25, 350 e 550 °C) e Mg (25 °C e solvatado com etileno-glicol) referente ao Perfil 7, horizonte A, fração argila fina, Latossolo Vermelho de Cascavel (PR) – LV <sub>CAS</sub> .....	81
Figura 20 -	Difratogramas de raios-X comparativos entre tratamentos de K (25, 350 e 550 °C) e Mg (25 °C e solvatado com etileno-glicol) referente ao Perfil 1, horizonte B, fração argila grossa, Latossolo Bruno de Vacaria (RS) – LB <sub>VAC</sub> .....	84
Figura 21 -	Difratogramas de raios-X comparativos entre tratamentos de K (25, 350 e 550 °C) e Mg (25 °C e solvatado com etileno-glicol) referente ao Perfil 4, horizonte A, fração argila grossa, Nitossolo Bruno de Ponte Serrada (SC) – NB <sub>PS</sub> .....	86
Figura 22 -	Difratogramas de raios-X comparativos entre tratamentos de K (25, 350 e 550 °C) e Mg (25 °C e solvatado com etileno-glicol) referente ao Perfil 6, horizonte B, fração argila grossa, Nitossolo Bruno de Painel (SC) – NB <sub>PAI</sub> .....	87
Figura 23 -	Difratogramas de raios-X comparativos entre tratamentos de K (25, 350 e 550 °C) e Mg (25 °C e solvatado com etileno-glicol) referente ao Perfil 7, horizonte A, fração argila grossa, Latossolo Vermelho de Cascavel (PR) – LV <sub>CAS</sub> .....	88
Figura 24 -	Comparativo entre difratograma experimental (obtido por difratometria de	

	raios-X) e difratograma calculado (obtido através do NEWMOD) referente ao Perfil 1, horizonte B, fração argila total, Latossolo Bruno de Vacaria (RS) – LB <sub>VAC</sub> .....	100
Figura 25 -	Comparativo entre difratograma experimental (obtido por difratometria de raios-X) e difratograma calculado (obtido através do NEWMOD) referente ao Perfil 6, horizonte A, fração argila total, Nitossolo Bruno de Painel (SC) – NB <sub>PAI</sub> .....	101
Figura 26 -	Comparativo entre difratograma experimental (obtido por difratometria de raios-X) e difratograma calculado (obtido através do NEWMOD) referente ao Perfil 7, horizonte A, fração argila total, Latossolo Vermelho de Cascavel (PR) – LV <sub>CAS</sub> .....	102
Figura 27 -	Micrografia (MEV) de amostra saturada com magnésio, pertencente ao Perfil 1, horizonte A, fração argila grossa, Latossolo Bruno de Vacaria (RS) – LB <sub>VAC</sub> .....	105
Figura 28 -	Micrografia (MEV) de amostra saturada com magnésio, pertencente ao Perfil 6, horizonte B, fração argila grossa, Nitossolo Bruno de Painel (SC) – NB <sub>PAI</sub> .....	106
Figura 29 -	Micrografia (MEV) de amostra saturada com magnésio, pertencente ao Perfil 7, horizonte A, fração argila fina, Latossolo Vermelho de Cascavel (PR) – LV <sub>CAS</sub> .....	106
Figura 30 -	Correlação entre Grau de Contração a 105°C (GC 105°C) e Largura a Meia Altura na reflexão 001 (LMA <sub>001</sub> ), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração argila total.....	112
Figura 31 -	Correlação entre Grau de Contração a 105°C (GC 105°C) e Dimensão Média do Cristalito na reflexão 001 (DMC <sub>001</sub> ), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração	

	argila total.....	113
Figura 32 -	Correlação entre Grau de Contração a 105°C (GC 105°C) e Número Médio de Camadas (NMC), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração argila total.....	113
Figura 33 -	Correlação entre Índice de Retração a 105°C (IR 105°C) e Índice de Assimetria (IA), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração argila total.....	114
Figura 34 -	Correlação entre Grau de Contração a 105°C (GC 105°C) e Índice de Assimetria (IA), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração argila total.....	115
Figura 35 -	Correlação entre Índice de Retração a 105°C (IR 105°C) e Largura a Meia Altura na reflexão 001 (LMA <sub>001</sub> ), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração argila fina.....	116
Figura 36 -	Correlação entre Índice de Retração a 105°C (IR 105°C) e Dimensão Média do Cristalito na reflexão 001 (DMC <sub>001</sub> ), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração argila fina.....	117
Figura 37 -	Correlação entre Índice de Retração a 105°C (IR 105°C) e Número Médio de Camadas (NMC), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração argila fina.....	117
Figura 38 -	Correlação entre Índice de Retração a 105°C (IR 105°C) e Largura a Meia Altura na reflexão 001 (LMA <sub>001</sub> ), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração argila grossa.....	118
Figura 39 -	Correlação entre Índice de Retração a 105°C (IR 105°C) e Dimensão Média do Cristalito na reflexão 001 (DMC <sub>001</sub> ), para todos os	

	perfis estudados, horizontes A e B, fração argila grossa.....	119
Figura 40 -	Correlação entre Índice de Retração a 105°C (IR 105°C) e Número Médio de Camadas (NMC), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração argila grossa.....	120
Figura 41 -	Correlação entre Grau de Contração a 105°C (GC 105°C) e Índice de Assimetria (IA), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração argila grossa.....	120
Figura 42 -	Correlação entre Grau de Contração a 105°C (GC 105°C) e Índice de Assimetria (IA), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração argila total.....	121

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 -	Classificação e localização dos solos estudados.....	44
Quadro 2 -	Síntese dos resultados obtidos para a retração dos solos, através do Método da Seringa – COLE mod (SCHAFER & SINGER, 1976), Método da Mercúrio Metálico – GC (HALUSCHAK, 2006) e Método do Preenchimento do Anel com Areia – IR, COLE mod = Coeficiente de Extensibilidade Linear modificado; GC = Grau de Contração do solo em %; IR = Índice de Retração do solo (SILVA, 2015).....	50
Quadro 3 -	Valores relativos às percentagens de cada mineral calculados através do software HighScore Plus e obtidos com base nas estimativas das áreas dos picos nas respectivas posições (1,42 nm / 0,72 nm / 0,48 nm) para a fração argila total.....	73
Quadro 4 -	Valores relativos às percentagens de cada mineral calculados através do software HighScore Plus e obtidos com base nas estimativas das áreas dos picos nas respectivas posições (1,42 nm / 0,72 nm / 0,48 nm) para a fração argila fina.....	82
Quadro 5 -	Valores relativos às percentagens de cada mineral calculados através do software HighScore Plus e obtidos com base nas estimativas das áreas dos picos nas respectivas posições (1,42 nm / 0,72 nm / 0,48 nm) para a fração argila grossa.....	89
Quadro 6 -	Valores referentes aos parâmetros cristalográficos ( $LMA_{001}$ – Largura a Meia Altura no plano $001$ ; $DMC_{001}$ – Dimensão Média do Cristalito no plano $001$ ; NMC – Número Médio de Camadas e IA – Índice de	

	Assimetria) das “caulinitas” nas amostras da fração argila total.....	93
Quadro 7 -	Valores referentes aos parâmetros cristalográficos ( $LMA_{001}$ – Largura a Meia Altura no plano $001$ ; $DMC_{001}$ – Dimensão Média do Cristalito no plano $001$ ; $NMC$ – Número Médio de Camadas e $IA$ – Índice de Assimetria) das “caulinitas” nas amostras da fração argila fina.....	94
Quadro 8 -	Valores referentes aos parâmetros cristalográficos ( $LMA_{001}$ – Largura a Meia Altura no plano $001$ ; $DMC_{001}$ – Dimensão Média do Cristalito no plano $001$ ; $NMC$ – Número Médio de Camadas e $IA$ – Índice de Assimetria) das “caulinitas” nas amostras da fração argila grossa.....	95
Quadro 9 -	Valores percentuais dos minerais que compõem as amostras, estimados pelo software NEWMOD para os horizontes A e B dos perfis estudados, pertencentes à fração argila total.....	99
Quadro 10 -	Valores relativos à quantificação das subfrações argila fina e argila grossa para os horizontes A e B dos perfis estudados.....	104
Quadro 11 -	Distribuição das formas das partículas da fração argila das amostras de solo, avaliadas por MEV.....	107
Quadro 12 -	Correlação de Pearson entre os teores totais de argilominerais C-E e 2:1 HE nos solos e a reprodutibilidade dos mesmos, medida através do IR $105^{\circ}C$ , $GC105^{\circ}C$ e COLE mod.....	108
Quadro 13 -	Correlação de Pearson entre os parâmetros cristalográficos da caulinita e a reprodutibilidade dos mesmos, medida através do IR $105^{\circ}C$ , $GC105^{\circ}C$ e COLE mod.....	109

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
2.1	SISTEMA BRASILEIRO DE CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS.....	17
2.2	LATOSSOLOS BRUNOS DO SUL DO BRASIL.....	17
2.3	NITOSSOLOS BRUNOS DO SUL DO BRASIL.....	19
2.4	CARÁTER RETRÁTIL.....	23
2.5	MINERALOGIA DO SOLO.....	24
2.6	ARGILOMINERAIS.....	25
<b>2.6.1</b>	<b>Identificação dos argilominerais</b> .....	26
<b>2.6.2</b>	<b>Argilominerais com hidróxi-Al entrecamadas</b> .....	33
<b>2.6.3</b>	<b>Argilominerais interestratificados</b> .....	38
<b>3</b>	<b>HIPÓTESE</b> .....	41
<b>4</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	42
4.1	OBJETIVO GERAL.....	42
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	42
<b>5</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	43
5.1	DESCRIÇÃO DOS SOLOS E LOCAIS DE COLETA.....	43
5.2	ANÁLISES FÍSICAS.....	51
<b>5.2.1</b>	<b>Determinação das frações areia, silte e argila</b> .....	51
<b>5.2.2</b>	<b>Fracionamento da argila</b> .....	52
<b>5.2.3</b>	<b>Quantificação das frações argila fina e argila grossa</b> .....	53
5.3	ANÁLISES MINERALÓGICAS.....	53
<b>5.3.1</b>	<b>Pré-tratamentos para remoção de óxidos de ferro da fração argila</b> .....	53
<b>5.3.2</b>	<b>Saturação das amostras da fração argila com solução de KCl e MgCl<sub>2</sub></b> .....	54
<b>5.3.3</b>	<b>Identificação dos componentes da fração argila por difratometria de raios-X</b> .....	55
<b>5.3.4</b>	<b>Semi-quantificação dos componentes da fração</b> .....	58

	argila pelo software HighScore Plus.....	
5.3.5	Discriminação da caulinita e interestratificados através do software NEWMOD.....	61
5.3.6	Identificação da forma dos minerais através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	64
5.3.7	Correlações entre os atributos físicos e mineralógicos do solo.....	64
6	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	65
6.1	MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA TOTAL.....	65
6.2	MINERALOGIA DAS FRAÇÕES ARGILA FINA E ARGILA GROSSA.....	74
6.2.1	Mineralogia da argila fina.....	75
6.2.2	Mineralogia da argila grossa.....	83
7	<b>PARÂMETROS CRISTALOGRAFICOS DAS “CAULINITAS”.....</b>	90
8	<b>ESTIMATIVA DOS ARGILOMINERAIS INTERESTRATIFICADOS.....</b>	96
9	<b>QUANTIFICAÇÃO DAS FRAÇÕES ARGILA FINA E ARGILA GROSSA.....</b>	103
10	<b>FORMAS E DIMENSÕES DOS ARGILOMINERAIS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....</b>	105
11	<b>CORRELAÇÕES ENTRE PROPRIEDADES FÍSICAS DOS SOLOS E MINERALOGIA.....</b>	108
11.1	AVALIAÇÃO DAS CORRELAÇÕES PARA A FRAÇÃO ARGILA TOTAL.....	111
11.2	AVALIAÇÃO DAS CORRELAÇÕES PARA A FRAÇÃO ARGILA FINA.....	115
11.3	AVALIAÇÃO DAS CORRELAÇÕES PARA A FRAÇÃO ARGILA GROSSA.....	118
12	<b>CONCLUSÕES.....</b>	123
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	124
	<b>ANEXOS.....</b>	138

## 1 INTRODUÇÃO

O caráter retrátil é típico de alguns solos encontrados sob condições de clima subtropical úmido dos planaltos altimontanos do Sul do Brasil, tais como os Latossolos e Nitossolos. Nessas classes de solos com colaração brunada e avermelhada, ocorre retração acentuada da massa do solo após a exposição dos perfis ao efeito do secamento, com formação de fendas verticais pronunciadas e estruturas prismáticas grandes e muito grandes, que se desfazem em blocos quando manuseadas. Nos cortes com maior exposição solar, os blocos tendem naturalmente a se individualizar em unidades estruturais cada vez menores, acumulando-se na parte inferior do perfil, configurando uma forma triangular semelhante a uma “saia” (EMBRAPA, 2013).

Embora nos Latossolos e Nitossolos predomine a caulinita, o caráter retrátil decorre possivelmente da presença de argilominerais 2:1 com hidróxi-Al entrecamadas, interestratificados caulinita-esmectita e/ou da pequena dimensão dos argilominerais da fração argila do solo (EMBRAPA, 2013). A Capacidade de Troca de Cátions (CTC) destes solos não é muito alta, e quando se converte seus valores para 100 g de argila (Valor T da argila) situa-se entre 8 a 15  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ . Tais valores indicam baixa atividade, mas são superiores a muitos outros Latossolos puramente cauliniticos ou cauliniticos-oxidicos de outras regiões brasileiras, e, além disso, o valor supera a CTC da caulinita, que geralmente varia de 3 a 8  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  – com uma CTC média de 5,7  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ , segundo Singh & Gilkes (1992) – indicando provável contribuição de argilominerais com carga negativa mais alta. Essa CTC mais alta pode ser decorrente da presença de argilominerais 2:1 HE e, ou da contribuição de interestratificados caulinita-esmectita, junto com a caulinita, como sugerido na literatura, onde Churchman et al (1994) afirmam que tanto a esmectita quanto os interestratificados

caulinita-esmectita possuem CTC maior (50 a 100  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ ) do que a caulinita ( $<10 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$ ). Entretanto, nos casos dos solos selecionados para esta pesquisa, tanto um (minerais 2:1HE) quanto o outro (interestratificados caulinita-esmectita) quando puros, deveriam aumentar mais expressivamente os valores da CTC do solo, mesmo quando em proporções pequenas no solo. No caso dos 2:1, se a intercalação com polímeros de Al for muito alta, o bloqueio das cargas negativas desses argilominerais pode ser muito elevado, reduzindo drasticamente a CTC original do mineral. Se a quantidade de caulinita-esmectita for alta, também esses argilominerais, quando puros deveriam manter valores de CTC mais baixos que a esmectita, porém superiores ao da caulinita (caulinita-esmectita pura com 10% de camadas 2:1 de esmectitas podem ter CTC entre 20 e 30  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ ). Entretanto, deve-se considerar que nos ambientes ácidos e lixiviantes, onde ocorrem padrões de DRX similares aos de caulinita-esmectita, as camadas 2:1 dos cristais interestratificados também podem estar bloqueadas, parcialmente ou quase completamente, por polímeros de hidróxi-Al nas entrecamadas. Isto pode torná-las pouco contribuidoras para o aumento da CTC do solo como um todo, entretanto, não pode reduzir a expansividade dos interestratificados caulinita-esmectita, já que as camadas 2:1 podem contrair parcialmente pelo secamento do solo, mesmo que estejam pouco intercaladas com os polímeros.

Considerando a fragilidade conceitual do caráter retrátil, sua atual adoção como critério essencial na definição das classes de solos citadas, assim como as consequências que seu reconhecimento (ou não) pode trazer para o enquadramento taxonômico dos referidos solos, tornam-se importantes os estudos que procurem elucidar mais detalhadamente as causas mineralógicas da retração da massa de solo, bem como definir esse atributo de maneira mais precisa. Perante isso, o presente trabalho propõe-se a fazer um estudo minucioso da fração argila

dos solos que apresentam o caráter retrátil, buscando estabelecer e ter um melhor entendimento da (s) possível (eis) causa (s) mineralógica (s) envolvida (s) no processo e associar ao grau de ocorrência nos solos, o que poderá repercutir na sua definição.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 SISTEMA BRASILEIRO DE CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS**

O atual Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SBCS) consiste numa evolução do antigo sistema norte americano, formulado por Baldwin et al, (1938) e modificada por Thorp e Smith (1949). As mudanças realizadas no decorrer desta evolução foram sempre motivadas pela apropriação das modificações às carências que se iam revelando, com a realização de levantamentos em escalas médias e pequenas, em que concorriam classes de categorias hierárquicas mais elevadas. O enfoque principal dirigia-se sempre ao nível hierárquico de grandes grupos de solos, aliado ao exercício da criatividade tentativa no que corresponde ao nível de subgrupo, posto que classes dessa categoria nunca foram estabelecidas no sistema antigo. Importantes mudanças foram realizadas na trajetória da classificação de solos no sentido de sua nacionalização, desde o nível de ordem até o nível de família, até a redefinição, extinção e inclusão de classes. Dentre os aperfeiçoamentos, destacam-se ajustes, correções e redefinições de conceitos básicos relativos à saturação de bases, caráter flúvico, caráter plânico, caráter rúbico, cerosidade, superfície de compressão, horizontes A antrópico, B textural, B latossólico, B incipiente, B nítico, B espódico, B plânico e horizonte glei. Foi sugerida também a criação dos caracteres retrátil, espódico, redóxico e sômbrico (EMBRAPA, 2013).

### **2.2 LATOSSOLOS BRUNOS DO SUL DO BRASIL**

Segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, que teve sua última edição lançada em 2013, os Latossolos constituem uma classe cuja evolução é muito avançada, com

atuação expressiva de processo de latolização (ferralitização), resultando em intemperização intensa dos constituintes minerais primários, e mesmo secundários menos resistentes, e concentração relativa de argilominerais resistentes e/ou óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, com inexpressiva mobilização ou migração de argila, ferrólise, gleização ou plintização.

O qualificativo bruno aplicado à denominação de classes de solo foi empregado pela primeira vez no Brasil durante os trabalhos de Levantamento de Solos realizados por Camargo et al, (1962) no sul de Minas Gerais, quando foi constatada a existência dos Solos Brunos Ácidos, que mais tarde viriam a ser firmados como Cambissolos por Jacomine et al, (1972). Logo em seguida, Bennema e Camargo (1964), no seu “esboço para a classificação de solos brasileiros” também mencionavam a existência de Latossolos Brunos de Altitude em várias regiões do Brasil, tais como em Vacaria (RS), Campos do Jordão, Apiaí e Itaré (SP) (KER, 1997) (ALMEIDA, 2008), que foram estabelecidos para “separar os solos de áreas montanhosas ou de altos platôs, frias e úmidas” (ALMEIDA, 2008).

Por ocasião do Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado do Rio Grande do Sul (LE MOS et al, 1967; BRASIL, 1973), então sob a coordenação do Dr. Raimundo da Costa Lemos, novamente o termo bruno passa a ser empregado na denominação de várias classes de solo, tais como na dos extintos Lateríticos Bruno Avermelhados, na dos Solos Brunos Gleizados e no reconhecimento definitivo de uma nova classe de Latossolos, desenvolvida de rochas efusivas básicas, de ocorrência expressiva na região de maiores altitudes do Estado do Rio Grande do Sul, que viria ser então denominada de Latossolo Bruno (ALMEIDA, 2008).

No caso do Latossolo Bruno da Unidade de Mapeamento (UM) Vacaria, já se fazia menção da presença de fendilamentos em cortes expostos ao sol, e no caso dos solos da UM Erval

Grande, ao incremento no grau de desenvolvimento de estrutura, passando de fraca, quando úmida, à forte, em cortes expostos ao sol, após desidratação mais pronunciada. Presença de revestimentos foscos, e presença de cutans (“coatings”) na superfície dos agregados estruturais ou nos poros também foram mencionadas na descrição de perfis desses solos. Como esta classe foi identificada principalmente nas regiões de altitude mais elevada do Sul do Brasil, ficou caracterizada como sendo um dos Latossolos “menos desenvolvidos” (CARVALHO, 1982) ou mais “subtropicais” do país. Tais conceitos e denominação do Latossolo Bruno foram posteriormente utilizados no Levantamento de Reconhecimento de Solos do Estado de Santa Catarina (UFSM; SUDESUL, 1973) e no Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado do Paraná (EMBRAPA, 1984), quando tal classe foi reconhecida durante as atividades de mapeamento (ALMEIDA, 2008).

A partir daí, outras menções de ocorrência de Latossolos Brunos foram relatadas no Estado de São Paulo (OLIVEIRA et al, 1999), Rio de Janeiro e Minas Gerais (OLIVEIRA et al, 1983), sempre relacionadas às regiões de altitudes elevadas, e desenvolvidos de rochas efusivas, de caráter básico ou intermediário. A conceituação definitiva do Latossolo Bruno foi publicada oficialmente pela EMBRAPA no início da década de 80 do século passado (CARVALHO, 1982).

### 2.3 NITOSSOLOS BRUNOS DO SUL DO BRASIL

De acordo com a ordem de considerações que governam a formação das classes (CLINE, 1949) de solos, os Nitossolos constituem uma classe com avançada evolução pedogenética, devido à atuação do processo de ferralitização com intensa hidrólise, originando uma composição caulínico-oxídica ou

virtualmente caulínica, ou com presença de argilominerais 2:1 com hidróxi-Al entrecamadas (VHE e EHE) (EMBRAPA, 2013).

A Terra Bruna Estruturada foi constatada como classe de ocorrência expressiva durante os Estudos Expeditos de Solos nos estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina (EMBRAPA, 1978). A classe foi proposta para abranger principalmente os solos brunos que até então haviam sido enquadrados na classe dos Lateríticos Amarelos e Bruno Avermelhados nos Levantamentos de Reconhecimento anteriores realizados nos dois estados (BRASIL, 1973; UFSM; SUDESUL, 1973), denominação considerada inapropriada, pela alusão que o termo sugeria com processos de Laterização. Tais solos foram reconhecidos em vários locais durante aquelas duas viagens, principalmente nas imediações de Caxias do Sul, Nova Prata e Bento Gonçalves no Rio Grande do Sul e em Santa Cecília, Lages, Caçador, Fraiburgo e Lebon Régis, em Santa Catarina (ALMEIDA, 2008).

Das anotações registradas nestes estudos, em vários perfis, já se percebia as dificuldades para uma adequada conceituação desta classe, devido à sobreposição de parâmetros com os da classe dos Latossolos Brunos e com as modalidades brunas dos Cambissolos Húmicos derivados de rochas efusivas no ambiente subtropical. Os comentários registrados durante o Estudo Expedito de Solos do Estado de Santa Catarina, no exame de um perfil de Terra Bruna Estruturada, na BR-282 no trecho Campos Novos-Lages (EMBRAPA, 1980) ilustra de maneira clara as dificuldades que se tinha, à época, e que até hoje não foram adequadamente resolvidas, de diferenciação entre Latossolo Bruno e Terra Bruna Estruturada: “As análises são compatíveis com Terra Bruna Estruturada A proeminente textura muito argilosa. Com base nos dados analíticos, dentro dos conhecimentos atuais, não se sabe como distinguir TERRA BRUNA de LATOSSOLO BRUNO. Assim, em princípio, os dados podem ser coadunantes com ambas as classes.

Presentemente são esses solos diferenciados com base na cerosidade ou superfícies brilhantes. Essa, no momento, constitui a essencial distinção entre TERRA BRUNA ESTRUTURADA e LATOSSOLO BRUNO”.

Embora já houvesse sido mencionada anteriormente a possibilidade de estabelecimento de um novo tipo de horizonte B diagnóstico, sugerido como do tipo “estrutural” ou “nítido” (EMBRAPA, 1980), tal alternativa não foi contemplada na conceituação da classe por Carvalho (1982), que definiu vagamente a classe como contendo um “horizonte B textural nem sempre positivamente identificado como tal”. Tal alternativa deveu-se, é claro, à ausência de consenso quanto à criação de um novo tipo de horizonte B diagnóstico e, portanto, a vaga definição não deve ser creditada unicamente ao autor.

As Terras Brunas Estruturadas assemelham-se às Terras Roxas Estruturadas quanto às formas e grau de desenvolvimento da estrutura, que nesta classe apresenta-se em blocos subangulares e angulares, ou prismática composta destas, com grau moderado ou forte, associada à presença de cerosidade em grau e quantidade pelo menos moderada e comum. As Terras Brunas Estruturadas, contudo apresentam cerosidade geralmente menos evidente, diferentemente da primeira, o que sempre dificultou a definição de limites mais precisos que permitissem diferenciá-las dos Latossolos Brunos e das modalidades brunas de Cambissolos derivados de rochas eruptivas com maior espessura de perfis.

Apesar de a Terra Bruna Estruturada ter sido provisoriamente conceituada como restrita a solos desenvolvidos de rochas efusivas de caráter básico ou intermediário, com conteúdos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  iguais ou superiores a 15% (similar ao das modalidades roxas), durante o mapeamento executado pelo Projeto Radambrasil e EMBRAPA, deparou-se com a existência de solos classificados a campo como Terra Bruna Estruturada, cujas análises químicas revelaram possuir conteúdos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

entre 10 e 14%, principalmente quando derivados de riodacitos, os quais não puderam ser adequadamente enquadrados nesta classe. Mencionou-se então a possibilidade de seu enquadramento como Terra Bruna Estruturada Similar, opção já utilizada, sem muito consenso, para as modalidades Roxas com conteúdos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  inferiores a 15%.

Tal problemática somente foi resolvida mais tarde, com a publicação da primeira e segunda edição do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 1999); (EMBRAPA, 2006), quando foi reconhecido o horizonte B Nítico e foi criada a ordem dos Nitossolos, os quais passaram a englobar a maior parte das modalidades Roxas e Brunas das Terras Estruturadas, independentemente dos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Desde então, tais solos foram enquadrados como Nitossolos Vermelhos, Nitossolos Brunos e Nitossolos Háplicos.

Após o reconhecimento inicial da nova classe das Terras Brunas Estruturadas no Levantamento Exploratório das folhas Porto Alegre, Uruguaiana e Lagoa Mirim (KER et al, 1986), tais solos foram sendo identificados de forma concomitante ou em etapas subsequentes nas regiões de clima mais frio e nas altitudes mais elevadas do Sul do Brasil, tanto no estado do Paraná (EMBRAPA, 1984), como no Rio Grande do Sul (PALMIERI, 1986) e Santa Catarina (OENNING, 1984, não publicado; PALMIERI, 1986; BOGNOLA, 1995).

A classe das Terras Brunas Estruturadas, posteriormente denominada de Nitossolo Bruno, ocupa expressivas extensões geográficas no Sul do Brasil, principalmente associada a áreas com vegetação original de Floresta Ombrófila Mista ou aos Campos Subtropicais entremeados com Matas de Araucária.

Devido à sua ocorrência em relevo suavemente ondulado e ondulado, a boa profundidade dos solos e às características físicas favoráveis ao uso agrícola, o avanço da agricultura mecanizada, da fruticultura de clima temperado e dos

florestamentos com *Pinus* tem sido muito rápido nestes solos, observando-se atualmente forte descaracterização da vegetação original na maioria das regiões onde ocorrem esses solos.

No Rio Grande do Sul, a área de abrangência dos Nitossolos Brunos corresponde a aproximadamente 8% da área total do estado (KER et al, 1986), em Santa Catarina, considerando as áreas em que esta classe ocorre como unidade simples ou como componente dominante em associações de solos a área corresponde a aproximadamente 12% do estado (POTTER, 2004). Já no Paraná, estima-se que ocupe uma área equivalente a 1% do espaço geográfico daquele estado (EMBRAPA, 1984).

## 2.4 CARÁTER RETRÁTIL

É comumente usado para as classes de Latossolos e Nitossolos, ambos Brunos e Vermelhos, de textura argilosa e muito argilosa, que apresentam retração acentuada da massa de solo após exposição dos perfis ao efeito do secamento, resultando na formação de fendas verticais pronunciadas e estruturas prismáticas grandes e muito grandes que se desfazem em blocos quando manuseadas. Este caráter é típico de alguns solos encontrados sob condições de clima subtropical úmido dos planaltos altimontanos do Sul do Brasil, sendo requisito obrigatório para enquadramento dos solos nas subordens Latossolo Bruno e Nitossolo Bruno (EMBRAPA, 2013), podendo ou não ocorrer nas modalidades vermelhas dessas mesmas ordens (Exemplo: Latossolo Vermelho Distroférrico retrático). Segundo Moser (1990), uma das características mais marcantes que podem ser observadas nesses solos é a capacidade de contração decorrente da perda de umidade, aspecto este que pode ser evidenciado pela presença de uma macroestrutura prismática nos cortes de estrada expostos à secagem.

Conforme Lepsch (2011), a *montmorilonita* (pertencente ao grupo das esmectitas), possui, além da sua superfície externa, superfícies internas, razão pela qual este é um dos argilominerais mais ativos e com maior área superficial específica do solo. Ela se expande muito quando umedecida e se contrai quando seca, Esta alta capacidade de contração e expansão pode resultar em algumas consequências para a agricultura. Em um solo contendo muita montmorilonita seca, as moléculas de água saem dos espaços entre as lâminas, ocasionando uma contração, tornando a consistência do solo extremamente dura, com rachaduras. Quando úmido esse solo se expande muito e é extremamente pegajoso. Esta característica está intimamente relacionada ao caráter retrátil, observado nos solos selecionados para esta pesquisa.

Embora nas classes de solos deste estudo predomine a caulinita, um argilomineral não expansivo, o caráter retrátil decorre possivelmente da presença de argilominerais 2:1 com hidróxi-Al entrecamadas (VHE e EHE), interestratificados e/ou da pequena dimensão dos argilominerais presentes na fração argila, conforme sugerido por EMBRAPA (2013). Carecendo ainda de definição mais precisa e de critérios quantitativos, o caráter retrátil abre janelas para trabalhos de pesquisa que busquem elucidar as eventuais causas mineralógicas envolvidas no processo, bem como a intensidade ou grau de ocorrência da mesma.

## 2.5 MINERALOGIA DO SOLO

Devido à ação do intemperismo, a rocha ou sedimento se altera formando uma camada de material friável que pode se transformar em solo, através da ação do clima associada a outros fatores, como a vegetação, drenagem e tempo. O solo, dessa forma, constitui-se essencialmente de uma mistura de minerais, primários e secundários, associados normalmente com matéria orgânica, em pequena percentagem. A intensidade do

intemperismo determina a natureza dos materiais constituintes do solo, além dos tipos de minerais secundários que irão compor o mesmo (MONIZ, 1975).

A ocorrência dos minerais constituintes de cada solo é condicionada pelo material de origem, pelo intemperismo e pela pedogênese, incluindo etapas de estabilidade, transformações e neoformações minerais (KÄMPF et al, 2003). Torna-se importante estudar a fração mineralógica do solo, pois sua contribuição é grande no processo de classificação dos diferentes tipos de solo, sendo utilizada principalmente, como um dos critérios de diferenciação de classes taxonômicas.

## 2.6 ARGILOMINERAIS

Uma grande variedade de minerais de graus variados de cristalinidade ocorre na fração argila do solo. De maneira geral, estes minerais podem ser divididos em minerais de argila cristalinos, predominantemente filossilicatos – e outros minerais (óxidos, hidróxidos e sais). Devido à sua grande área de superfície específica e carga de superfície, estes minerais são locais muito importantes para as reações físicas e químicas do solo (WHITE, 2009).

Por muitos anos o pequeno tamanho das partículas de argila impediu que os cientistas elucidassem sua estrutura mineral. Pensava-se que a fração argila consistia de fragmentos minerais inertes encapsulados em um gel amorfo de sesquióxidos hidratados e ácidos silícicos. A superfície do gel seria anfótera, o balanço entre acidez e alcalinidade seria dependente do pH do solo. Entre pH 5 e 8, a superfície seria normalmente carregada negativamente (deficiente em prótons), o que poderia contribuir com as propriedades de troca catiônica observadas no solo. Durante os anos 30, todavia, a natureza cristalina dos minerais de argila foi inequivocadamente estabelecida por difração de raios-X

(DRX). Encontrou-se que a maioria dos minerais tinha estrutura de filossilicato similar à de micas e cloritas. Os vários grupos minerais foram identificados por seu espaçamento característico, medido por DRX, e sua composição de cela unitária deduzida por análise elementar. Estudos subsequentes usando microscopia eletrônica de varredura e de transmissão confirmaram as conclusões dos trabalhos anteriores (WHITE, 2009).

### 2.6.1 Identificação dos argilominerais

A técnica de difração de raios X envolve o direcionamento de um feixe de raios-X (radiação eletromagnética de comprimento de onda de 0,1 a 10 nm) sobre uma amostra de argila (partículas < 2  $\mu\text{m}$  de diâmetro). Raios-X monocromáticos, cujos comprimentos de onda são da mesma ordem que os espaços (espaçamentos) dos planos atômicos do cristal (0,1-0,2 nm) são os mais úteis. A amostra de argila pode ser um pó ou uma pulverização seca sobre uma lâmina de vidro, que dá uma orientação preferencial dos cristais plaquiformes. Como os raios-X penetram um cristal, uma pequena quantidade de sua energia é absorvida pelos átomos que se tornam “excitados” e emitem radiação em todas as direções. A radiação de um plano atômico que está em fase forma um feixe refletido coerente que pode ser detectado por um filme sensível a raios-X. Para um feixe de raios-X paralelos de comprimento, onde  $\lambda$  (lâmbda), incidindo num cristal a um ângulo  $\Theta$  (theta), a condição necessária para a radiação refletida para os planos atômicos estarem em fase é:  $n \lambda = 2 d \text{ sen } \Theta$ . Onde  $n$  é um integral e  $d$  é o espaçamento característico do plano atômico, Esta equação é um enunciado matemático da Lei de Bragg (WHITE, 2009).

A difratometria de raios-X é a mais poderosa ferramenta para estudo de minerais do solo, particularmente aqueles presentes na fração argila. A cada ano são ampliados substancialmente seus

horizontes de aplicação na identificação e caracterização (tamanho, grau de cristalinidade, substituintes isomórficos) dos compostos cristalinos presentes nos solos. Além disso, a difratometria de raios-X é insubstituível nos estudos de gênese do solo, em particular nas transformações da rocha fresca em solo. Os estudos de gênese subsidiam a sistematização (classificação) dos conhecimentos, melhorando e ampliando o poder preditivo sobre o comportamento dos solos (RESENDE et al, 2005).

Além disso, dentro dos minerais acessórios há os resíduos de intemperismo de minerais primários resistentes que foram reduzidos ao tamanho coloidal, e minerais de solo sintetizados durante a pedogênese. Os últimos compreendem principalmente hidróxidos e oxihidróxidos de Al e Fe, que ocorrem como partículas discretas ou com revestimento fino sobre os minerais de argila. A cristalinidade destes minerais varia marcadamente dependendo do seu modo de formação, da presença de outros elementos, como inclusões e sua idade. Pensou-se previamente que alguns, como o hidróxido de ferro e a ferrihidrita, eram amorfos, mas agora se sabe que formam cristais extremamente pequenos e possuem uma ordem de curta distância: isto é, sua estrutura é regular sobre distâncias de alguns nanômetros, mas desordenada sobre grandes distâncias (dezenas de nanômetros) (WHITE, 2009).

Hoje, tem-se o entendimento de que as argilas são essencialmente compostas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um ou mais membros de um grupo relativamente restrito de minerais, para o qual se adaptou a designação de *minerais de argila*. São essencialmente silicatos de alumínio hidratados, com magnésio ou ferro substituindo total ou parcialmente o alumínio em alguns minerais e que, em alguns casos, incluem elementos cristalinos ou alcalinos-terrosos como constituintes essenciais. Pertencem todos aos filossilicatos (COSTA, 2004).

Na grande maioria dos casos, os minerais de argila são os constituintes predominantes da fração argila do solo. Os minerais de argila mais frequentes nos solos são principalmente minerais dos grupos da caulinita, das esmectitas e das micas. Além destes, encontram-se também, em razoável proporção em certos solos, minerais de outros grupos: cloritas, vermiculitas e minerais de camadas mistas. Os tipos de minerais de argila sintetizados no solo dependem principalmente da razão Si/Al e da proporção de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos da rocha-mãe, da duração do período em que os elementos libertados se mantêm na zona de alteração e da duração do período da alteração. Para conjuntos definidos de condições de formação, verifica-se tendência para o predomínio de determinado tipo de mineral. No entanto, como durante a formação do solo se pode verificar variações apreciáveis daquelas condições podem encontrar-se no mesmo solo minerais de vários tipos (COSTA, 2004).

Segundo Kämpf et al (2012), a importância dos argilominerais deve-se à sua peculiar e significativa contribuição às propriedades físicas (textura, estrutura, consistência, permeabilidade, expansão e contração etc) e às propriedades químicas (disponibilidade de nutrientes, CTC, pH, sorção etc.) do solo, decorrentes, principalmente, do seu pequeno tamanho de partícula (propriedades coloidais), elevada área superficial e reatividade de superfície. Esses efeitos são reconhecidos também nos atributos com base mineralógica usados na distinção de classes de solos (Embrapa, 2006), como, por exemplo: atividade da fração argila (CTC), superfícies de fricção (*slickensides*), caráter árico, razão molecular Ki ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), e nos conceitos de horizonte B latossólico, horizonte vértico e outros.

Conforme descrito por Kämpf et al (2012), o termo *argilomineral* usualmente refere-se aos minerais filossilicatos (BAILEY, 1980; SANTOS, 1989; CURI et al, 1993), que ocorrem predominantemente em argilas. O termo *filossilicato* (do grego

*phyllos*, lâmina ou folha) origina-se do aspecto laminar ou folhado apresentado por macrocristais de minerais filossilicatos, notadamente nas micas e vermiculitas; as “lâminas” ou “folhas”, destacáveis com relativa facilidade nos citados minerais são, na realidade, camadas. Filossilicatos são silicatos, cuja composição básica é  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{-2}$ , em que três dos oxigênios de cada tetraedro são compartilhados entre tetraedros adjacentes, formando lâminas planas (KLEIN & HURLBUT JR, 1993).

Ker et al (2012), afirmam que a maioria dos processos físicos e químicos que ocorrem nos solos é controlada pela reatividade da superfície dos argilominerais. Por consequência, esta reatividade é condicionada pela estrutura dos minerais, mediante sítios ativos na superfície das partículas que interagem com outras substâncias ou com os componentes da solução do solo (JOHNSTON & TOMBÁ CZ, 2002). Nos argilominerais 1:1, as superfícies basais, decorrentes de um empilhamento de camadas, são uma superfície siloxana e uma superfície formada pelos grupos de OH, Nos argilominerais 2:1, ambas as superfícies basais são do tipo siloxana. Já as superfícies laterais, também decorrentes do empilhamento de camadas, tanto nos argilominerais 1:1 e 2:1, constituem-se pelas terminações das lâminas tetraedrais e octaedrais, que formam grupos OH em coordenação incompleta com os cátions Si e Al.

Na estrutura dos filossilicatos, os átomos estão dispostos em planos, por isto, é importante reconhecer a hierarquia dos átomos na estrutura: os planos de átomos unem-se para formar as lâminas (tetraedral ou octaedral), as lâminas unem-se para formar as camadas (1:1 ou 2:1), e as camadas unem-se para formar os minerais (1:1, 2:1, etc). As estruturas da pirofilita e do talco são tomadas como modelo inicial da estrutura dos filossilicatos, sendo bastante didático apresentar a estrutura dos outros filossilicatos 2:1 com variações destes modelos (AZEVEDO & TORRADO, 2009).

Embora seja corrente a concepção de que a variação no volume de solos com grande teor de argilominerais 2:1 expansíveis decorra da variação de volume dos próprios minerais ao se expandirem ou se contraírem, Quirk & Ayilmore (1971) e Tessier (1984) propõem que a origem destas variações de volume esteja relacionada com a dinâmica da água nos poros com diâmetro da ordem de 1 a 2  $\mu\text{m}$ , criados entre *quase-cristais* e *domínios*. Segundo Quirk & Ayilmore (1971) e Tessier (1984), a saída de água das entrecamadas é um fenômeno que exige muita energia e não ocorre em condições de campo. O aumento na ASE do solo pela presença de minerais 2:1 expansivos não se manifesta plenamente porque os coloides formam agregados microscópicos. No caso das montmorilonitas, as partículas arranjam-se em um primeiro nível em estruturas denominadas “*quase-cristais*” (QUIRK & AYILMORE, 1971). O tamanho dos *quase-cristais* varia com o íon saturante, aumentando na ordem  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Mg} < \text{Ca}$ . Os *quase-cristais* podem-se associar e formarem domínios, em um segundo nível de organização estrutural. A extensa área exposta dos minerais 2:1 expansíveis, especialmente as esmectitas, resulta na magnificação das propriedades de adesão, quando o solo está molhado, e de coesão, quando seco. As forças de adesão referem-se à atração entre superfícies de natureza diferente (por exemplo, entre a superfície do argilomineral e a dos implementos agrícolas) e as de coesão entre superfícies de natureza semelhante (por exemplo, entre as superfícies de duas partículas de argilominerais) (AZEVEDO & TORRADO, 2009).

A esmectita aumenta a CTC do solo, favorecendo a retenção de íons. Além disto, a presença de esmectita no solo, frequentemente, está relacionada com solos pouco ácidos e com alta concentração de cátions básicos em solução, o que favorece o desenvolvimento da maioria das culturas agrícolas. Embora as esmectitas não tenham, em tese, capacidade de fixar K, relatos

deste fenômeno podem ser encontrados na literatura (BORCHARDT, 1989). Especula-se que, quando ocorre fixação de K em solos esmectíticos, é a presença de vermiculita ou mica que produz o fenômeno. Os argilominerais primários podem se encontrar a meio caminho de transformações no solo, isto é, interestratificados vermiculita-esmectita, ou mica-esmectita, podem apresentar fixação de K em suas porções “não-esmectíticas”. A grande ASE e o pequeno tamanho das esmectitas fazem com que as forças de adesão e coesão tornem-se muito mais pronunciadas nos solos esmectíticos que nos solos onde predominam outros tipos de argilominerais (AZEVEDO & TORRADO, 2009).

Como regra geral, o umedecimento do solo aumenta o componente de adesão, enquanto seu secamento produz aumento no componente de coesão. Este comportamento é muito mais evidente macroscopicamente nos solos esmectíticos. Assim, esses solos, quanto mais úmidos, são de difícil manejo porque aderem aos implementos ou a qualquer superfície em contato (adesão extrema) e, quando secos, são extremamente duros (coesão extrema), dificultando sua mobilização e infiltração de água (AZEVEDO & TORRADO, 2009). A adsorção de água e solutos por partículas de argila ( $< 2 \mu\text{m}$  de tamanho) depende não apenas do tamanho de sua área de superfície específica, mas também do tipo dos minerais presentes (WHITE, 2009).

Do ponto de vista de manejo, solos esmectíticos mostram intervalo de umidade ótimo (friabilidade) muito estreito, quando comparados com solos onde predominam outros argilominerais. Este comportamento é influenciado, além do grau de umidade, pelo cátion saturante; por exemplo, as esmectitas saturadas com Na apresentam comportamento plástico em amplitude de maior umidade que quando saturadas com Ca. Por isso, em alguns casos, usa-se calcário para diminuir o comportamento plástico destes solos (AZEVEDO & TORRADO, 2009).

A grande variação de volume que ocorre nos solos esmectíticos de acordo com a umidade provoca o amassamento de raízes e dificulta o crescimento e desenvolvimento de plantas, enquanto a excessiva microporosidade dificulta a difusão de fluídos (AZEVEDO & TORRADO, 2009).

A caulinita é um mineral de argila formado, estruturalmente, por duas folhas, uma de sílica e outra de alumínio, sendo denominado mineral bilaminado ou de grade 1:1. A estrutura é do tipo não expansiva e essa rigidez, devido ao fato das camadas estarem unidas por ligação OH-O, impede que moléculas de água penetrem entre as camadas que compõem o mineral; a água e os íons adsorvidos à partícula de argila ficam, portanto, situados apenas na sua superfície externa, não penetrando entre as camadas, como pode ocorrer com outros minerais de argila (KIEHL, 1979).

Os cristais de caulinita, vistos ao microscópio eletrônico, apresentam formato hexagonal ou pseudo-hexagonal e tamanho considerado grande se comparados com os cristais de montmorilonita, os quais são até 500 vezes menores. Em média os diâmetros dos cristais de caulinita estão entre 0,2 a 2  $\mu\text{m}$ , podendo variar de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ . O espaçamento basal ou eixo *c* da caulinita é de 0,72 nanômetros. Comparada com outros minerais de argila, a retenção de água, a coesão, a plasticidade, a contração, a dilatação, a capacidade de troca catiônica e a superfície específica da caulinita apresenta valores baixos (KIEHL, 1979).

A caulinita ocorre em solos que sofreram lixiviação de bases, portanto, com baixa concentração de cátions; ela é mais abundante nas frações argila dos solos de clima quente e úmido, podendo ser encontrada, também, em solos de outros climas. A caulinita é geralmente um produto da intemperização química de feldspato de sódio, de potássio e de micas hidratadas (KIEHL, 1979).

Os filossilicatos são caracterizados pelo paralelismo dos planos de átomos em sua estrutura. Estes planos formam unidades coesas, as camadas. Estas camadas podem se expandir quando interagem com determinados íons. Por isso, a identificação de minerais 2:1 é baseada na reflexão basal (001) que permite quantificar a expansão das camadas de acordo com a saturação dos sítios de adsorção com íons específicos ( $K^{+1}$ ,  $Mg^{+2}$ ), líquidos orgânicos polares (glicerol, etileno glicol) e aquecimento (100, 350 e 550°C). Com o controle cuidadoso das condições das amostras, sua correta identificação pode ser feita por difratometria de raios-X (DRX). Uma dificuldade comum na identificação de minerais do grupo dos filossilicatos 2:1 é a ocorrência de minerais interestratificados, que mostram alternância entre camadas que expandem (como as esmectitas) e que não expandem (como as micas) (AZEVEDO & TORRADO, 2009).

### **2.6.2 Argilominerais com hidróxi-Al entrecamadas**

Merecem destaque algumas espécies de argilominerais identificadas como as principais constituintes dos solos brasileiros, como a caulinita, as micas, a vermiculita, as esmectitas, a vermiculita e a esmectita com hidróxi-Al entrecamadas e os aluminossilicatos mal cristalizados (KÄMPF et al, 2003). Dentre estes, pode-se relacionar a ocorrência do caráter retrátil nos Latossolos e Nitossolos Brunos com a presença de argilominerais 2:1 com hidróxi-Al entrecamadas (VHE e EHE), interestratificados, e/ou da pequena dimensão dos argilominerais presentes na fração argila. Nos Latossolos e nos Nitossolos, a caulinita tem sido identificada como o componente dominante, seguida de argilominerais 2:1 com polímeros de hidróxi-Al entrecamadas (2:1HE) e baixa proporção de gibbsita (FASOLO, 1978, PALMIERI, 1986; ALMEIDA et al, 2003).

Segundo Almeida (2003), uma característica peculiar dos solos mais intemperizados desenvolvidos de basalto (principalmente nos Latossolos e Nitossolos), se dá pela presença de argilominerais 2:1 com polímeros de hidróxi-Al entrecamadas em quantidades expressivas, que variam entre 5 e 30% do total de argilominerais presentes. Esta ocorrência, aparentemente incompatível face o alto grau de intemperismo destes solos, sendo pouco comum nos Latossolos, na verdade reflete condições especiais que ocorreram na formação destes solos, onde o ambiente ácido garantiu a preservação deste tipo de minerais pela paulatina intercalação de polímeros amorfos de alumínio provenientes da destruição das argilas, aumentando a estabilidade termodinâmica dos mesmos, conforme demonstrado por Karathanasis et al, (1988) e fazendo com que persistam no solo junto com a caulinita. Tais argilominerais têm recebido diferentes denominações, tais como vermiculita aluminosa, vermiculita cloritizada, ou vermiculita com polímeros de hidróxi-Al entrecamadas (BARNHISEL & BERTSCH, 1989). Considerando-se uma possível ausência de procedimentos precisos na sua identificação, estes argilominerais poderiam ser denominados simplesmente de argilominerais 2:1 com polímeros de Al entrecamadas (2:1HE). Considerando que os basaltos não contêm, ou contêm pouca mica, parece inadequado identificá-los como vermiculitas (com polímeros de hidróxi-Al), pois essas normalmente derivam-se daquelas. Partindo desta premissa Kämpf et al (1995), usando procedimentos de concentração destes argilominerais, tratamentos de remoção dos polímeros com citrato de sódio e testes de Greene-Kelly, concluíram tratar-se de esmectitas com polímeros de hidróxi-Al entrecamadas (EHE), mais especificamente do tipo montmorilonita-beidelita.

Argilominerais 2:1 com hidróxi-Al entrecamadas (VHE – vermiculita e EHE – esmectitas) são minerais pedogênicos formados em ambientes ácidos, pela intercalação de polímeros de

Al no espaço entrecamadas das estruturas 2:1 da vermiculita e da esmectita. Os polímeros de hidróxi-Al modificam significativamente as propriedades físico-químicas dos minerais, proporcionalmente ao grau de preenchimento da entrecamada e a estabilidade dos componentes. Quanto à sua estrutura, os argilominerais 2:1 possuem uma superfície siloxana cuja composição é de cargas negativas permanentes, que permitem a complexação coletiva dos polímeros de carga positiva (AlOH, FeOH), dentre os quais os hidróxi-Al são os mais importantes. Os polímeros de AlOH, liberados no intemperismo do próprio mineral ou de outros minerais, por complexação com a superfície siloxana, preenchem parcial ou completamente o espaço entrecamadas do argilomineral. A relação OH/Al destes polímeros é  $< 3$ , isto é, não constituem um hidróxido, como por exemplo,  $Al(OH)_3$ , sendo por isso chamados de hidróxi-Al (Fontes, 1990). Eventualmente, quando a lâmina AlOH preenche todo os espaços entrecamadas, o mineral torna-se similar a uma clorita “aluminosa”, pois apresenta uma unidade estrutural 2:1, com uma lâmina octaedral adicional e o espaçamento basal fixo em 1,4 nm (JACKSON, 1963). Por esta razão, estes minerais foram chamados de clorita aluminosa, clorita secundária, clorita pedogênica, clorita-vermiculita, vermiculita aluminosa e outros termos (BARNHISEL & BERTSCH, 1989).

Atualmente, são identificados segundo as características do mineral original, por exemplo, vermiculita ou esmectita, acrescido do termo hidróxi-Al entrecamadas (NEWMAN & BROWN, 1987; BARNHISEL & BERTSCH, 1989), abreviadamente VHE e EHE. Essa identificação exige a remoção do material entrecamadas com citrato de sódio, seguida dos tratamentos com Mg, K e glicerol, usualmente aplicados na distinção de vermiculita e esmectitas. Os argilominerais VHE e EHE ocorrem com bastante frequência em solos ácidos (LEPSCH & BUOL, 1974; KÄMPF & KLAMT, 1978; CURI et al, 1984;

ALMEIDA et al, 2000; MARQUES et al, 2002). Como condições favoráveis à formação de lâminas hidróxi-Al entrecamadas em vermiculita e esmectitas, são citados (RICH, 1968): 1) intemperismo ativo para liberar íons Al; 2) ambiente moderadamente ácido, com pH em torno de 5; 3) baixo teor de matéria orgânica, para evitar a complexação do Al; e 4) umedecimento e secamento frequentes.

Já o processo de formação de interestratificados caulinita-esmectita, é considerado intermediário na transformação dos minerais 2:1 expansíveis em minerais 1:1, através da aluminização progressiva das entrecamadas dos minerais 2:1 (KUKOVSKY, 1969; KARATHANASIS & HAJEK, 1983; WADA & KAKUTO, 1983), cujos mecanismos envolvem a solubilização e a remoção do Si da lâmina tetraedral (KUKOVSKY, 1969), bem como um rearranjo da estrutura associado a processos de dissolução e precipitação (ALTSCHULER et al, 1963; KARATHANASIS & HAJEK, 1983; WATANABE et al, 1992).

Esses minerais ocorrem principalmente na fração argila grossa (2 – 0,2 mm) dos solos, tendendo a aumentar de concentração nos horizontes superficiais do perfil do solo (LEPSCH & BUOL, 1974; DEMATTÊ & HOLOWAYCHUCK, 1977; OLIVEIRA, 1977; KÄMPF & KLAMT, 1978; PÖTTER & KÄMPF, 1981; MÖLLER & KLAMT, 1982; CURI et al, 1984; ALMEIDA et al, 2000), indicando sua formação pedogênica e resistência ao intemperismo. A biociclagem de silício também pode contribuir para a estabilidade da VHE e EHE nos horizontes superficiais do solo. A ocorrência da esmectita, nos horizontes superficiais, e da esmectita com hidróxi-Al, nos horizontes subsuperficiais de solos, tem sido interpretada com uma transformação EHE – esmectita, por despolimerização do Al entrecamadas por meio de complexação com ácidos orgânicos.

O preenchimento do espaço entrecamadas na vermiculita e na montmorilonita por Al-OH ou Fe-OH produz modificações

significativas nas propriedades químicas e físicas desses minerais: reduz a carga permanente, aumenta a carga variável, reduz a área superficial interna e a capacidade de expansão e contração. Aos hidróxi-Al entrecamadas, também é atribuída a fixação de ânions (fosfatos, boratos, sulfatos) e metais pesados (BARNHISEL & BERTSCH, 1989) além de serem a causa de teores muito elevados de  $Al^{+3}$  em certas condições ambientais (MARQUES et al, 2002). Por sua natureza dinâmica, os argilominerais 2:1 com hidróxi-Al entrecamadas estão sujeitos a transformações por práticas de manejo do solo. Neste sentido, é de supor-se que sistemas de manejo que favoreçam o acúmulo de compostos orgânicos no solo (por exemplo, plantio direto), possam, a longo prazo, resultar em remoção de material hidróxi-Al entrecamadas da VHE e EHE (KÄMPF et al, 2003), uma vez que o Al que compõe as ilhas hidróxi pode ser complexado pela matéria orgânica.

Vermiculita e esmectita têm capacidade de expandir-se e expor o espaço entrecamadas, o que aumenta bastante a área superficial específica (ASE) e, em consequência, sua reatividade, adesão e coesão (AZEVEDO & TORRADO, 2009). Sendo reatividade a tendência que uma reação química tem em acontecer. A maioria dos processos químicos e físicos é controlada pela reatividade da superfície dos argilominerais. Esta reatividade é condicionada pela estrutura dos minerais, mediante sítios ativos na superfície das partículas que interagem com outras substâncias, ou com componentes da solução do solo (JOHNSTON, 1996; JOHNSTON & TOMBÁ CZ, 2002). Valores altos de Capacidade de Troca de Cátions (CTC), plasticidade e pegajosidade do solo são efeitos da presença destes minerais na fração argila. Quando vermiculita e esmectita apresentam intercalação do espaço entrecamadas por polímeros hidróxi, transformando-se em esmectita hidróxi entrecamadas (EHE) e vermiculita com hidróxi entrecamadas (VHE), sua expansividade, bem como a expressão da CTC, plasticidade e pegajosidade, ficam

comprometidas, proporcionalmente ao grau de intercalação (o que implica em dizer que, quanto mais polímeros hidróxi-Al adentrarem as entrecamadas destes minerais, mais reduzidas serão as características de expansividade, CTC, plasticidade e pegajosidade nos solos contendo estes minerais). No entanto, a resistência ao intemperismo dos minerais 2:1 HE (isto é, EHE e VHE) é maior que a de seus congêneres sem hidróxi entrecamadas (esmectitas e vermiculitas).

Quando comparados com os filossilicatos 1:1, os argilominerais 2:1 imprimem suas características físicas, químicas e morfológicas típicas no solo mesmo quando presentes em proporção menor. Para uso agrícola, solos com dominância de minerais 2:1 expansíveis requerem práticas especiais de preparo mecânico, irrigação, controle de compactação, tráfego de máquinas e de animais (AZEVEDO & TORRADO, 2009).

### **2.6.3 Argilominerais interestratificados**

Segundo Cuadros et al (2010), os argilominerais interestratificados são muito importantes no grupo dos minerais de argila por diversas razões. Em primeiro lugar, porque eles são abundantes, podendo ser encontrados em quase todos os ambientes, sejam eles terrestres, marinhos ou em água doce. Em segundo lugar, porque os argilominerais interestratificados contribuem largamente para a obtenção de informações geológicas – abrangendo desde um passado distante (informação contida no argilomineral original) até o presente (o “presente” geológico) – indicadas pelos tipos de interestratificações e suas características específicas. Em terceiro lugar, a interestratificação em argilominerais é importante, pois ela revela algumas relações cristal químicas essenciais, isto é, o real funcionamento da química dos cristais de argila, bem como informações sobre as ligações químicas e sobre as estruturas dos cristais. Deste modo,

os minerais de argila interestratificados são elementos-chave para estudar os processos de modificação da composição química e da estrutura do cristal destes minerais, como eles são afetados pelas condições ambientais e como eles influenciam as características físicas e químicas do ambiente onde se encontram. Eles são amplamente definidos com base na distância entre as camadas de seus componentes, que incluem as propriedades de expansão que alguns deles possuem. Isto implica em dizer que o espaço entrecamadas é um importante elemento na definição dos minerais de camadas mistas (CUADROS, 2010).

A interestratificação regular e irregular de minerais de argila produz minerais de camadas mistas. As cloritas, por exemplo, são formadas por interestratificação regular de camadas de brucita com Al-substituído e mica biotita. O espaçamento  $d$  é um consistente 1,4 nm. Cloritas secundárias podem se formar em solos quando lâminas de hidróxi-Al polimerizado acumulam-se nas intercadas de vermiculitas ou esmectitas intemperizadas. Com a melhoria das técnicas de DRX, observou-se que ocorre comumente a interestratificação irregular em minerais de argila do solo. Camadas mistas de minerais na proporção 2:1 são mais comuns, especialmente intergradações de illita e esmectita, e clorita e esmectita. Todavia, a interestratificação com esmectita também ocorre em ambientes ácidos, e pode ser um índice potencial para avaliar a intensidade de intemperismo do solo. Segundo Moore & Reynolds (1997), os padrões de difração de raios-X de argilominerais interestratificados representam alguns dos problemas mais difíceis de interpretação, particularmente se, como é o caso frequente, as espécies de interestratificados estão presentes em misturas físicas que incluem tipos de argilas simples. Para facilitar o entendimento de tal problemática, faz-se uso de múltiplas análises, tais como tratamentos com aquecimento e tratamentos que incluem solvatação com água e etileno-glicol (EG), e para identificar as espécies de interestratificados com

sucesso, é preciso considerar o padrão de difração como um todo, desta forma, a largura e a simetria de cada pico de difração pode ser diagnosticada juntamente com a posição e a intensidade do pico.

Segundo Cuadros et al (2009), os interestratificados são estruturas em que as camadas de mais de um argilomineral encontram-se empilhadas dentro do cristal. Isto é possível devido a duas unidades estruturais que compõem os argilominerais, as chamadas lâminas tetraedrais e octaedrais, que possuem características geométricas e químicas similares. Consequentemente, camadas de diferentes tipos e diferentes composições (A e B), onde cada uma corresponde a um diferente argilomineral (por exemplo, esmectita e ilita), podem se desenvolver juntas, criando uma sequência de camadas alternativa (e.x., ABBABABAAB). O número de camadas não é necessariamente restrito a apenas duas. Se a sequência de camadas é considerada randômica, o mineral interestratificado é definido como randômico. Minerais interestratificados são chamados ordenados se há um padrão na sequência de camadas. Conforme descrito por Cuadros (2010), a caulinita-esmectita (C-E) trata-se de um mineral interestratificado interessante, devido a diferenças na estrutura (para a caulinita, argilomineral 1:1, a estrutura é TO – 1 lâmina tetraedral de silício e 1 lâmina octaedral de alumínio, e, para a esmectita, a estrutura é TOT – 2 lâminas tetraedrais de silício e entre elas há uma lâmina octaedral de alumínio) e na composição química (ampla e variável para a esmectita e simples e fixa para a caulinita) entre os dois tipos de camadas. E em relação ao mecanismo de transformação, Cuadros e seus colaboradores (2010) observaram ainda que a transformação da esmectita dentro da caulinita via interestratificado caulinita-esmectita ocorre através da perda progressiva de uma das lâminas tetraedrais nas camadas de esmectita e do consequente aumento do teor de hidroxila na superfície da lâmina octaedral agora

exposta (DUDEK et al, 2006). Cuadros et al (2010) ainda afirmam que as transformações químicas durante a caulinição da esmectita ocorrem somente após a perda das lâminas tetraedrais e após o colapso das camadas.

### **3 HIPÓTESE**

O caráter retrátil decorre da presença de argilominerais 2:1, argilominerais 2:1 com hidróxi-Al entre camadas e de interestratificados caulinita-esmectita nos solos estudados e o grau com que a característica manifesta-se no solo depende do tipo e da proporção desses minerais.

## 4 OBJETIVOS

### 4.1 OBJETIVO GERAL

Este estudo tem como objetivo geral realizar uma análise detalhada da mineralogia de solos Nitossolos e Latossolos que apresentam o caráter retrátil, com a finalidade de elucidar melhor as causas desta característica nos solos onde ocorre.

### 4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Determinar as frações areia, silte e argila dos horizontes A e B dos solos coletados;
- II. Realizar a separação das frações argila e silte, e posteriormente argila fina e argila grossa e proceder à quantificação das mesmas;
- III. Remover os óxidos de ferro da fração argila e saturá-la com solução de KCl e MgCl<sub>2</sub>;
- IV. Identificar os componentes da fração argila por Difractometria de Raios-X (DRX) e proceder à semi-quantificação dos mesmos pelo software HighScore Plus;
- V. Efetuar a discriminação da caulinita e interestratificados através do software NEWMOD;
- VI. Identificar a forma dos minerais através do uso de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- VII. Estabelecer correlações entre os atributos físicos e mineralógicos do solo.

## **5 MATERIAL E MÉTODOS**

### **5.1 DESCRIÇÃO DOS SOLOS E LOCAIS DE COLETA**

Os solos coletados para este estudo foram Nitossolos e Latossolos derivados de basalto com caráter retrátil evidente, previamente identificado a campo, e localizam-se nos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, totalizando 6 (seis) perfis com estas características. Em comparação a estes solos com caráter retrátil, foi coletado 1 (um) perfil, também derivado de basalto, com mineralogia caulinítica, que não apresenta caráter retrátil e localiza-se no estado do Paraná. Para a condução desta pesquisa utilizou-se amostras dos horizontes A e B – uma vez que nestes dois horizontes o caráter retrátil pode manifestar-se mais expressivamente – com a finalidade de avaliar possíveis diferenças no grau de retração pela influência da matéria orgânica. No quadro 1 é feita a identificação dos solos estudados.

Quadro 1 - Classificação e localização dos solos estudados.

Nº	Hor,	Perfil	Classificação	Local
P1	A B	LB <sub>VAC</sub>	Latossolo Bruno Distrófico típico	Vacaria RS
P2	A B	LV <sub>CN</sub>	Latossolo Vermelho Distrófico retrático úmbrico	Campos Novos SC
P3	A B	NB <sub>CUR</sub>	Nitossolo Bruno Distrófico húmico latossólico	Curitibanos SC
P4	A B	NB <sub>PS</sub>	Nitossolo Bruno Distrófico húmico latossólico rúbico	Ponte Serrada SC
P5	A B	LB <sub>VAR</sub>	Latossolo Bruno Distrófico nitossólico húmico	Vargeão SC
P6	A B	NB <sub>PAI</sub>	Nitossolo Bruno Distrófico típico	Painel SC
P7*	A B	LV <sub>CAS</sub>	Latossolo Vermelho Distroférico húmico	Cascavel PR

\*Solo sem a presença de caráter retrátil

Fonte: Samara Alves Testoni

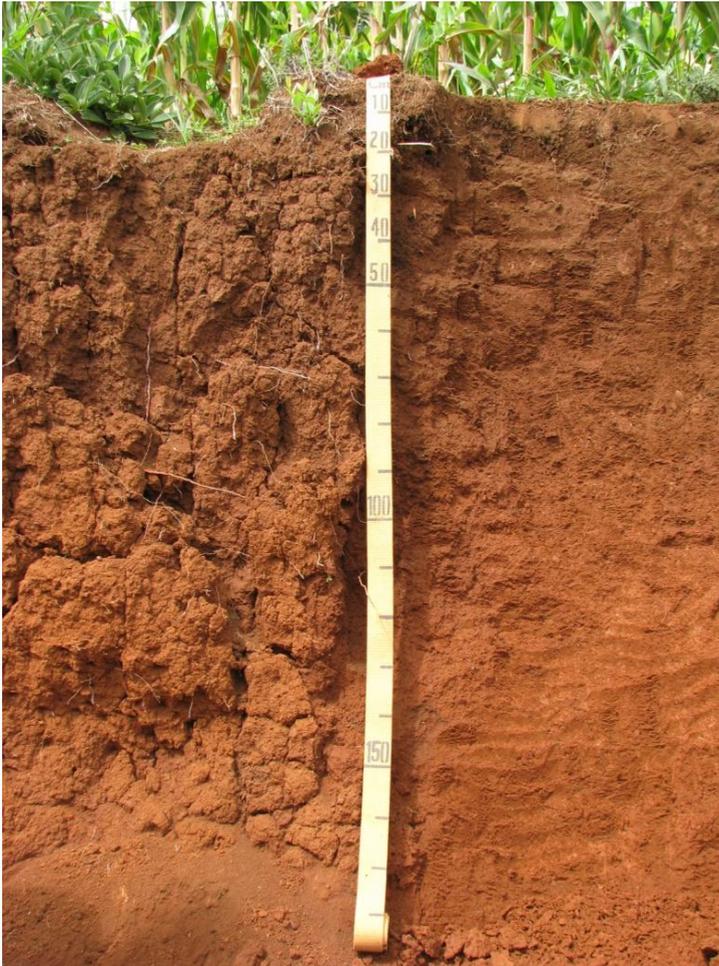
As descrições morfológicas completas para cada um dos perfis supracitados já foram realizadas em outros estudos e constam nos anexos deste trabalho. O solo P1/LB<sub>VAC</sub> (Figura 1) foi descrito em EMBRAPA (2000), os solos P2/LV<sub>CN</sub> (Figura 2); P3/NB<sub>CUR</sub> (Figura 3); P4/NB<sub>PS</sub> (Figura 4); P5/LB<sub>VAR</sub> (Figura 5) e P6/NB<sub>PAI</sub> (Figura 6); foram descritos na VIII Reunião Nacional de Correlação e Classificação dos Solos de Santa Catarina (Santa Catarina, 2012) e o solo P7/LV<sub>CAS</sub> (Figura 7), foi descrito por Guidhin (2006).

Figura 1 - P1/LB<sub>VAC</sub> – Latossolo Bruno Distrófico típico, com caráter retrátil, localizado no município de Vacaria/RS.



Fonte: Sérgio Shimizu (IBGE)

Figura 2 - P2/LV<sub>CN</sub> - Latossolo Vermelho Distrófico retrático úmbrico, com caráter retrátil, localizado no município de Campos Novos/SC.



Fonte: Sérgio Shimizu (IBGE)

Figura 3 - P3/NB<sub>CUR</sub> - Nitossolo Bruno Distrófico húmico latossólico com caráter retrátil, localizado no município de Curitibaanos/SC.



Fonte: Sérgio Shimizu (IBGE)

Figura 4 - P4/NB<sub>PS</sub> - Nitossolo Bruno Distrófico húmico latossólico rúbrico, com caráter retrátil, localizado no município de Ponte Serrada/SC.



Fonte: Sérgio Shimizu (IBGE)

Figura 5 - P5/LB<sub>VAR</sub> - Latossolo Bruno Distrófico nitossólico húmico, com caráter retrátil, localizado no município de Vargeão/SC.



Fonte: Sérgio Shimizu (IBGE)

Figura 6 - P6/NB<sub>PAI</sub> - Nitossolo Bruno Distrófico típico, com caráter retrátil, localizado no município de Paine!/SC.



Fonte: SILVA, 2015

Figura 7 - P7/LB<sub>CAS</sub> – Latossolo Vermelho distroférico húmico, sem caráter retrátil, localizado do município de Cascavel/PR.



Fonte: SILVA, 2015

Os solos foram descritos e analisados quanto aos principais atributos físicos em dissertação de mestrado conduzida por Silva (2015). Dentre as determinações físicas, constam daquele trabalho resultados das seguintes análises físicas: granulometria, densidade do solo e de partículas, porosidade, retenção de água, área superficial específica, conteúdos de matéria orgânica, limites de Atterberg e Coeficiente de Extensibilidade Linear (COLE). Este coeficiente foi determinado pelo método da seringa, modificado por Schafer & Singer (1976), doravante denominado COLE mod, e pelo método utilizando mercúrio metálico, do qual foi calculado um índice de retração denominado Grau de Contração (GC), e por uma nova metodologia proposta por Silva (2015) para estimar o COLE em substituição ao método da resina Saran, denominada Índice de Retração (IR). Uma síntese dos resultados obtidos por Silva (2015) para esses três índices de retração é indicada no quadro 2.

Quadro 2 - Síntese dos resultados obtidos para a retração dos solos, através do Método da Seringa – COLE mod (SCHAFFER & SINGER, 1976), Método da Mercúrio Metálico – GC (HALUSCHAK, 2006) e Método do Preenchimento do Anel com Areia – IR, COLE mod = Coeficiente de Extensibilidade Linear modificado; GC = Grau de Contração do solo em %; IR = Índice de Retração do solo, Silva (2015) (Continua)

Perfil	Hor.	COLE mod 105°C	GC 105°C	IR 105°C
			-----%-----	
P1 – LB <sub>VAC</sub> *	A	0,14	0,13	0,06
	B	0,15	0,19	0,08
P2 – LV <sub>CN</sub>	A	0,14	0,22	0,06
	B	0,17	0,25	0,07
P3 – NB <sub>CUR</sub>	A	0,22	0,27	0,10
	B	0,20	0,28	0,08
P4 – NB <sub>PS</sub>	A	0,20	0,27	0,08

Quadro 2 - Síntese dos resultados obtidos para a retração dos solos, através do Método da Seringa – COLE mod (SCHAFFER & SINGER, 1976), Método da Mercúrio Metálico – GC (HALUSCHAK, 2006) e Método do Preenchimento do Anel com Areia – IR, COLE mod = Coeficiente de Extensibilidade Linear modificado; GC = Grau de Contração do solo em %; IR = Índice de Retração do solo, Silva (2015) (Conclusão).

	B	0,22	0,22	0,12
P5 – LB <sub>VAR</sub>	A	0,14	0,13	0,06
	B	0,15	0,19	0,08
P6 – NB <sub>PAI</sub>	A	0,18	0,28	0,12
	B	0,19	0,31	0,10
P7 – LV <sub>CAS</sub>	A	0,16	0,14	0,02
	B	0,14	0,01	0,03

\* P1 – LB<sub>VAC</sub> = Latossolo Bruno, localizado em Vacaria/RS; P2 – LV<sub>CN</sub> = Latossolo Vermelho, localizado em Campos Novos/SC; P3 – NB<sub>CUR</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Cutitibanos/SC; P4 – NB<sub>PS</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Ponte Serrada/SC; P5 – LB<sub>VAR</sub> = Latossolo Bruno, localizado em Vargeão/SC; P6 – NB<sub>PAI</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Painel/SC; P7 – LV<sub>CAS</sub> = Latossolo Vermelho, em Cascavel/PR.  
Fonte: Samara Alves Testoni.

Após a coleta das amostras deformadas, as mesmas foram secas em estufa a 105°C, por um período de 24 horas, Posteriormente, o solo foi desagregado manualmente e em seguida moído em peneira de 2 mm.

## 5.2 ANÁLISES FÍSICAS

### 5.2.1 Determinação das frações areia, silte e argila

Para a determinação das frações da terra fina, utilizou-se 50 g de Terra Fina Seca ao Ar (TFSA), 10 ml de dispersante hidróxido de sódio (NaOH) a 1 mol L<sup>-1</sup> e 80 mL de água destilada. A fração areia foi determinada por peneiramento, a argila pelo

densímetro e o silte por diferença. Após a separação da areia em peneira de 0,053 mm, a fração argila foi separada do silte por procedimentos de dispersão com NaOH, utilizando como base a Lei de Stokes, segundo Jackson (1965), sendo, posteriormente, floculada pela adição de ácido clorídrico (HCl) a  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , com o auxílio de sucessivas agitações e sifonações.

Em seguida, procedeu-se à lavagem das amostras com álcool etílico 100%, para eliminar o excesso de sais de cloreto de sódio (NaCl) formados pela adição simultânea de NaOH e HCl. Estes sais, caso não sejam eliminados, podem provocar interferência na identificação dos minerais do solo, visto que picos de NaCl são coincidentes com picos de alguns minerais do solo.

### **5.2.2 Fracionamento da argila**

Foi realizado o fracionamento da argila total em argila fina (diâmetro  $< 0,2 \mu\text{m}$ ) e argila grossa ( $0,2$  a  $2 \mu\text{m}$ ). Para tanto, procedeu-se ao seguinte: da separação da argila e do silte através das sucessivas agitações e sifonações, obteve-se uma alíquota de aproximadamente 2 litros de argila total. Este conteúdo foi homogeneizado manualmente e transferido para tubos de centrífuga de 100 mL de volume, até uma altura de coluna de líquido equivalente a 10 cm, o que correspondeu à aproximadamente 80 mL de alíquota contendo argila total. Cada amostra foi centrifugada 5 vezes (até o sobrenadante apresentar-se medianamente límpido), a uma rotação de 2400 rpm por 35 minutos. A cada centrifugação, foram adicionadas cerca de 2 a 3 gotas de NaOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$  para melhor dispersão da argila. Todos os tubos foram colocados em aparelho de ultrassom por cerca de 5 a 10 minutos com o objetivo de auxiliar na dispersão do material sedimentado a cada centrifugação. Para adicionar o conteúdo de 80 mL de argila total em cada tubo, utilizou-se o auxílio de uma balança e também de uma pipeta, para uma maior precisão. Ao

final de cada centrifugação, o sobrenadante foi retirado e armazenado, O material sedimentado no tubo correspondeu à fração argila grossa e o sobrenadante retirado do tubo correspondeu à fração argila fina de cada amostra de argila total. A fração argila fina (partículas com diâmetro menor que  $0,2 \mu\text{m}$ ) foi transferida para garrafas pet, totalizando um volume total de aproximadamente 1500 mL. Já a fração argila grossa (partículas com diâmetro entre  $0,2$  e  $2,0 \mu\text{m}$ ), com volume consideravelmente menor, foi armazenada, em sua totalidade, em tubos falcon de 50 ml.

### **5.2.3 Quantificação das frações argila fina e argila grossa**

Para realizar a quantificação das frações argila fina e grossa desferrificadas, primeiramente efetuou-se a separação das mesmas, centrifugando-as 5 vezes a 3600 rpm por 15 minutos. Após a separação através de sucessivas centrifugações, as alíquotas resultantes de ambas subfrações foram dispostas em pequenas bandejas de alumínio e colocadas para secar em estufa sob temperatura de  $105^{\circ}\text{C}$  por cerca de 24 horas. Foram realizadas 2 repetições por amostra. Após a secagem, procedeu-se à pesagem das amostras em balança de precisão. Para obtermos um resultado mais preciso, optou-se por realizar 2 pesagens para cada recipiente, além das 2 repetições. Foi feita uma média aritmética e obtiveram-se os valores referentes às percentagens (em gramas) de cada subfração de argila.

## **5.3 ANÁLISES MINERALÓGICAS**

### **5.3.1 Pré-tratamentos para remoção de óxidos de ferro da fração argila**

Historicamente, até algum tempo, a quase única preocupação com os óxidos de Fe no solo era de como removê-los, sem alterar os minerais silicatados, que são os minerais de interesse quase exclusivo. O método para remoção dos óxidos de Fe de maior sucesso é DCB, onde são usados Ditionito (atua como redutor), Citrato (atua como quelante) e Bicarbonato (atua como tamponante).

Para eliminar (ou reduzir) o teor de ferro das amostras de argila fina e grossa utilizou-se esta metodologia supracitada, que emprega DCB (MEHRA & JACKSON, 1960). Primeiramente, floculou-se a argila com HCl a  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , e posteriormente centrifugou-se as amostras a 2000 rpm por 5 minutos, adicionou-se 80 mL de solução de Citrato-Bicarbonato, e, logo após, adicionou-se 1 g de ditionito de sódio em cada amostra. Em seguida, colocou-se as amostras para agitar, em um agitador horizontal, por 12 horas a 120 rpm. Após a agitação, descartou-se o sobrenadante e repetiu-se todo o procedimento anterior por mais 2 vezes, até que a suspensão das amostras apresentasse uma coloração acinzentada. Em seguida, o sobrenadante foi descartado e as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 minutos. Na última etapa, as amostras passaram por sucessivas lavagens (4 vezes) com álcool etílico 50%, onde o sobrenadante foi centrifugado e descartado a cada lavagem para que todo o excesso de sais fosse eliminado. Finalizadas estas etapas, procedeu-se à saturação das amostras com soluções de Cloreto de Potássio (KCl) e Cloreto de Magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ) e à solvatação com etileno glicol (EG).

### **5.3.2 Saturação das amostras da fração argila com solução de KCl e $\text{MgCl}_2$**

As amostras de argila previamente isenta de sais foram separadas em duas partes iguais (por volume) e transferidas para

frascos snap-caps de 100 mL. Posteriormente, adicionou-se 50 mL de solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e agitou-se manualmente. As amostras foram deixadas em repouso por 2 horas e após a floculação da argila, retirou-se o sobrenadante. Transferiu-se a argila para tubos de centrifuga de 100 mL, equilibrou-se o peso dos tubos por pesagem e centrifugou-se a 1500 rpm por 5 minutos. Esta operação foi realizada por mais 2 vezes, e, na última centrifugação, adicionou-se 20 mL de água destilada e homogeneizou-se a argila saturada com K através do auxílio de um vórtex. Para finalizar o processo de saturação, realizou-se a lavagem com álcool 50% (uma parte de álcool e uma parte de água destilada – 1:1) por 3 vezes.

Para proceder à saturação com a solução de  $\text{MgCl}_2$ , foram realizadas as mesmas etapas, porém agora, as amostras foram saturadas com Mg.

### **5.3.3 Identificação dos componentes da fração argila por difratometria de raios-X**

Após a desferrificação e posterior saturação das amostras com K e Mg, procedeu-se à confecção das lâminas de argila orientada para serem analisadas por difratometria de raios-X (DRX).

O preparo de uma lâmina de argila orientada é utilizado amplamente para avaliação dos argilominerais por DRX. Isto se deve ao fato de que os argilominerais silicatados apresentam, geralmente, a forma placoide. Esta característica facilita a disposição dos mesmos de maneira orientada, perpendicularmente ao eixo cristalográfico  $c$ , onde ocorrem as reflexões basais no plano  $(001)$ , as quais pertencem aos picos mais diagnósticos dos filossilicatos presentes na fração argila, tais como as caulinitas, que predominam nos solos em questão. Para confeccionar as lâminas, utilizou-se pequenas lâminas de vidro, com dimensões de

aproximadamente 2 x 5 cm, gotejando-se a suspensão contendo argila total, fina ou grossa, de modo que toda a superfície da lâmina fosse coberta de maneira uniforme, e não muito espessa (Figura 8). Após, deixou-se secar ao ar, em temperatura ambiente, tanto as lâminas de argila saturadas com K quanto com Mg.

Para as amostras com K, procedeu-se ainda a aquecimentos sob diferentes temperaturas, inserindo-se as lâminas em mufla e aquecendo-as a 100, 350 e 550 °C, por 4 horas cada uma (WHITTIG & ALLARDICE, 1986). Este procedimento é realizado para estimar o grau de intercalação de Al nas entrecamadas dos minerais expansíveis, e desta forma, estimar sua proporção nas entrecamadas.

Para as amostras com Mg, procedeu-se a apenas mais um tratamento, além da secagem ao ar, onde as lâminas foram glicoladas. O processo de glicolação das lâminas foi feito inserindo-as em um dessecador contendo um recipiente com etileno-glicol ao fundo (Figura 8). Este dessecador é levado a estufa, sob temperatura de 60 °C, por um período de 24 horas. Com o aquecimento contendo vapor de etileno glicol no interior do dessecador, ocorrerá a solvatação das amostras, formando-se um aspecto levemente oleoso em sua superfície.

Figura 8 - Lâminas de argila orientada em processo de secagem ao ar.



Fonte: Samara Alves Testoni.

Figura 9 - Lâminas de argila orientada dispostas em dessecador contendo etileno-glicol ao fundo.



Fonte: Samara Alves Testoni.

Realizados os pré-tratamentos, procedeu-se à caracterização mineralógica através da técnica de difratometria de raios-X (DRX), utilizando-se um difratômetro de raios-X, modelo PHILIPS PW 1830, controlado por computador, dotado de monocromador de grafite e goniômetro vertical, pertencente ao Laboratório de Gênese e Mineralogia dos Solos da UDESC-CAV. A fonte de radiação utilizada foi a de  $\text{Cu K}\alpha$  e o equipamento foi operado a 30 kV e 30 mA. Para analisar todas as amostras, os intervalos angulares das irradiações variaram entre 3 a  $44^\circ 2\theta$ , com intervalo de  $0,01^\circ 2\theta$  para cada 1 s. Ressalta-se que todas as amostras foram lidas em lâminas de argila orientada, porém, de

acordo com o tratamento, utilizou-se intervalos de radiações distintos. A identificação dos minerais foi feita segundo os critérios de Brindley & Brown (1980) e Whittig & Allardice (1986).

#### **5.3.4 Semi-quantificação dos componentes da fração argila pelo software HighScore Plus**

Obtidos os difratogramas, oriundos da análise por difratometria de raios-X, realizou-se uma semi-quantificação dos minerais com o auxílio do software HighScore Plus (Panalytical). Esta semi-quantificação foi feita com base no cálculo de áreas de cada um dos picos principais dos minerais identificados pela difratometria de raios-X, nas amostras de argila total, fina e grossa saturadas com Mg, onde os valores foram automaticamente calculados através do recurso *fitprofile*, o qual considera a posição média do pico após o tratamento matemático que simula o formato do pico. Para tal processo, foi dada especial atenção aos picos em aproximadamente 0,14 nm, correspondentes a minerais 2:1 e 2:1 HE (com hidróxi-Al entrecamadas) e em aproximadamente 0,72 nm, cuja reflexão basal corresponde ao mineral caulinita e possivelmente interestratificados caulinita-esmectita.

A partir dos cálculos das áreas destes picos, foi possível estimar a quantidade relativa dos minerais na amostra e obter outros importantes parâmetros para este estudo, tais como  $DMC_{001}$  (Dimensão Média do Cristalito para a reflexão basal *001*), NMC (Número Médio de Camadas), LMA (Largura a Meia Altura do pico) e IA (Índice de Assimetria). É importante destacar que estes parâmetros podem não representar adequadamente os parâmetros da caulinita, uma vez que os valores obtidos pelo software para este mineral foram feitos pressupondo que na posição 0,72 nm houvesse apenas a caulinita, sendo que neste estudo considera-se a

ocorrência conjunta de caulinita e de interestratificados nesta posição.

Para o cálculo das quantidades dos minerais na posição 1,4 nm e 0,72 nm, considerou-se a área de cada pico e calculou-se a proporção dos mesmos, que foi obtida em percentagem. Já para o cálculo do DMC, utilizou-se a Equação de Scherer, que é apresentada a seguir:

$$DMC(hkl) = (k \cdot \lambda \cdot 57,3 / \beta \cdot \cos\theta), \text{ onde:}$$

$DMC(hkl)$  = Diâmetro Médio do Cristalito no conjunto de planos hkl (com base no Índice de Müller);

$K = 0,9$  (constante);

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação utilizada;

$\theta$  = ângulo de Bragg da reflexão

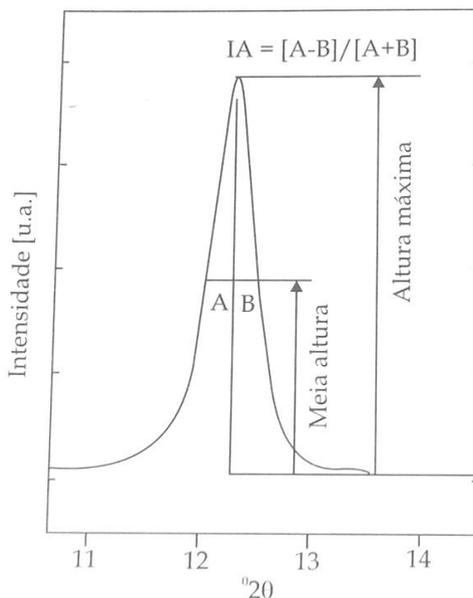
57,3 = fator que transforma o valor de  $\beta$  em graus para radianos

$\beta$  = Largura a Meia Altura (LMA) corrigida da reflexão (em  $^{\circ} 2\theta$ )

O cálculo do NMC é feito dividindo-se o valor correspondente ao DMC pelo espaçamento do mineral (em nanômetros). Por fim, os valores relativos ao IA foram obtidos traçando-se uma linha perpendicular desde o ponto de maior agudez do pico (cume) até a linha base do difratograma, medindo-se na posição correspondente à largura a meia altura do pico, o comprimento lateral direito (B) e esquerdo (A) (Figura 10) e, a partir destes valores, calcula-se o IA, conforme Melo & Wypych (2009), através da seguinte fórmula:

$$IA = (A-B) / (A+B)$$

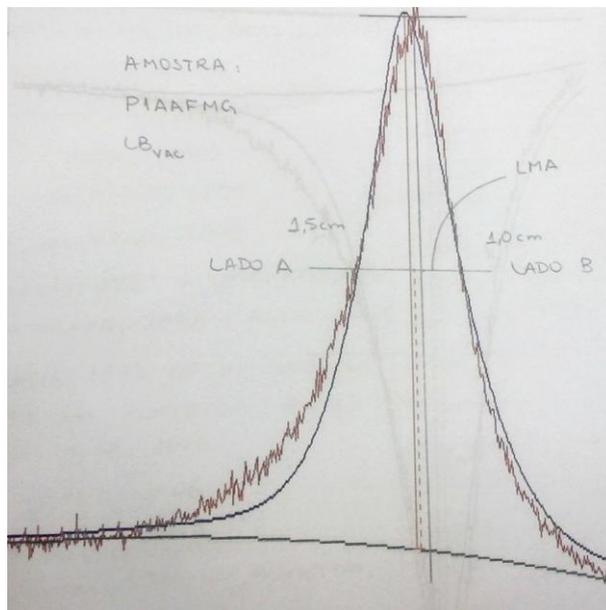
Figura 10 - Representação esquemática para calcular o Índice de Assimetria (IA) da reflexão (001) da caulinita (radiação  $\text{CuK}_\alpha$ ).



Fonte: MELO & WYPYCH, 2009.

Quanto maior for o valor de A (lado esquerdo), maior será o IA. Uma perfeita simetria resultaria em valor zero, Um exemplo de cálculo desse índice é mostrado na figura 11, para a amostra P1  $\text{LB}_{\text{VAC}}$ , horizonte A, fração argila fina, saturada com Mg.

Figura 11 - Exemplo de cálculo do índice de assimetria



Fonte: Samara Alves Testoni.

### 5.3.5 Discriminação da caulinita e interestratificados através do software NEWMOD

Utilizou-se o software NEWMOD (REYNOLDS, 1985) para semi-quantificar, através dos difratogramas de raios-X, a percentagem dos minerais existentes, e também para discriminar a presença de caulinita e interestratificados nos solos estudados. De acordo com Moore & Reynolds (1997), ao nível de pesquisa, os padrões calculados, obtidos pelo NEWMOD, são de grande valor para estimar a composição de argilominerais simples e para identificá-los, bem como para compor e identificar os tipos de ordenação de argilominerais de camadas mistas

(interestratificados); e para gerar intensidades para padronizações quantitativas.

Através de uma simulação, é possível criar uma modelagem (difratograma calculado) que irá gerar um gráfico de acordo com o difratograma de raios-X original (difratograma experimental) e com alguns parâmetros específicos para cada argilomineral, tais como espaçamento (nm), grau de cristalinidade, teor de ferro, teor de silício e também a quantidade do argilomineral na amostra, que é ajustada na etapa final da modelagem, denominada *Mix Patterns*. Além destes, há as variáveis instrumentais, que devem ser ajustadas de acordo com o equipamento DRX utilizado e o conjunto de amostras a ser lido, tais como *Lambda*, que se refere ao comprimento de onda da radiação utilizada; *Divergence Slit*, referente ao valor correspondente à abertura para que o feixe de radiação incida sobre a amostra; *Goniometer Radius*, raio referente à posição em que o goniômetro encontra-se ao difratar a amostra; *Soller Slit*; refere-se ao ângulo que capta o feixe de difração; *Sample Length*, refere-se ao comprimento da lâmina de vidro utilizada (é um parâmetro que influencia na leitura, pois dependendo do tamanho da lâmina as partículas estarão em maior ou menor concentração, o que pode gerar uma leitura distinta); *Quartz Ref Int*, refere-se ao padrão interno de referência de quartzo; *Sigma Star*, parâmetro relacionado à orientação perfeita das partículas, de modo que estas estejam sobrepostas umas às outras. O objetivo principal da modelagem, através do uso de todos os parâmetros citados, é tornar o difratograma calculado pelo NEWMOD o mais semelhante possível do difratograma experimental, gerado pelo DRX.

Realizou-se a modelagem apenas para as amostras de fração argila total, saturadas com Mg. Estas amostras não foram desferrificadas, tendo sido feita a remoção do ferro apenas na fração argila fina e argila grossa. Devido a isso, para realizar a

modelagem da caulinita, optou-se por utilizar a serpentina, uma vez que esta possui Fe em sua composição, o que pode ocorrer na caulinita, mas numa proporção muito baixa. A escolha por serpentina adequou-se melhor às modelagens, pois as amostras não desferrificadas apresentaram uma considerável diferença de intensidade entre os picos (001) e (002) da caulinita. Isto ocorre devido à radiação incidente no pico (002) reduzir sua intensidade em função da presença de Fe na amostra.

É importante destacar também que o NEWMOD não simula fases que contenham VHE e EHE, porém, é possível simular a VHE substituindo-a por clorita aluminosa (presente no software), uma vez que esta possui polímeros de Al em sua composição, e, além disso, em solos, a clorita é predominantemente aluminosa, e possui hidróxido de Al. Ainda com menção ao uso da clorita, pode-se optar por utilizar a clorita dioctaedral ou trioctaedral, Neste estudo, optamos pela primeira, pois, a maior parte dos argilominerais 2:1 presente nestes solos possui lâminas dioctaedrais e geralmente apresenta baixos teores de Mg e Fe na lâmina octaedral, devido à ação do intemperismo.

Simulou-se também o argilomineral esmectita através do software, que oferece duas opções: esmectita com 1 ou 2 moléculas de água e esmectita com 1 ou 2 moléculas de glicol. Optou-se por utilizar a esmectita com 2 moléculas de água apenas, porque, dadas as condições de alta umidade predominante na região onde as lâminas foram preparadas, torna-se bastante provável que as entrecamadas se hidratem com 2 moléculas de água, e não apenas com uma molécula. Os tratamentos com etileno glicol não foram utilizados na simulação, uma vez que na grande maioria das amostras não houve nenhuma modificação na posição dos reflexos em relação aos tratamentos com magnésio, tanto para argilominerais 2:1 HE com picos em torno de 1,4 nm, como para os interestratificados caulinita-esmectita, com picos na posição em torno de 0,74 nm.

### **5.3.6 Identificação da forma dos minerais através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas nas subfrações argila fina e grossa. Para isso, foi depositada uma pequena quantidade do material em acetona (para auxiliar no processo de secagem da argila), aplicando-se posteriormente uma seção de 5 minutos em ultrassom. Em seguida, esta suspensão foi disposta em um pequeno suporte, pré-aquecido em chapa sob temperatura de 50-70°C, para promover a secagem da amostra. Em seguida, o pequeno suporte contendo a amostra foi recoberto com partículas de ouro em um recobridor automático, que tem como objetivo facilitar a incidência do feixe de elétrons sobre a amostra, assim que a mesma for inserida no microscópio. No MEV utilizado, as aproximações podem chegar a 600.000 vezes, no entanto, utilizamos o intervalo entre 5.000 a 80.000 vezes para analisar as amostras deste estudo.

As amostras foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Centro de Ciências Tecnológicas (CCT) da UDESC, localizado em Joinville (SC), coordenado pela professora Dra. Marilena Valadares Folgueras, com o auxílio dos bolsistas de iniciação científica Alex e Elder.

### **5.3.7 Correlações entre os atributos físicos e mineralógicos do solo**

Com base nos resultados físicos obtidos em Dissertação de Mestrado por Silva (2015), para os mesmos solos, foram estabelecidas correlações com os atributos mineralógicos estudados neste trabalho, com o objetivo de compreendermos as causas e os efeitos do caráter retrátil nestes solos.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA TOTAL

Em praticamente todas as amostras dos horizontes A e B dos solos com caráter retrátil estudados, a composição mineralógica da fração argila total foi similar, com predomínio de picos com valores em torno de 0,72 nm e 0,36 nm, normalmente atribuídos à caulinita (BROWN et al, 1978; DIXON, 1989). secundados por picos menos intensos, com valor  $d$  em torno de 1,42 nm, geralmente indicativos da presença de argilominerais de camada 2:1 ou clorita (MACEWAN & WILSON, 1980). Com baixa intensidade na maioria das amostras, também foram detectados picos em torno de 0,48 nm e 0,43nm, atribuídos à gibbsita, e 0,27 nm, atribuíveis à goethita e/ou hematita.

Na maioria dos solos, os resultados indicaram a ocorrência de uma assembleia mineralógica relativamente simples, com predomínio de caulinita, secundada por argilominerais 2:1 com polímeros de hidróxi-Al nas entrecamadas (2:1 HE) e pequena quantidades de gibbsita, goethita e hematita. Esta entrada de polímeros de hidróxi-Al entre as camadas dos minerais 2:1 expansíveis ocorre, de acordo com Corti et al (1998), na seguinte sequência (utilizando a esmectita como exemplo para mineral 2:1 expansível): esmectita → esmectita com hidróxi-Al entrecamadas → caulinita.

No perfil de Latossolo Vermelho distroférico de Cascavel (PR), embora ainda tenham predominado os minerais com picos na posição da caulinita, verificaram-se picos mais intensos nas posições em torno de 1,42 nm e 0,48 nm, indicativos de quantidades mais altas de minerais de camada 2:1 e gibbsita, respectivamente. Este comportamento denota diferenças contrastantes com os demais solos.

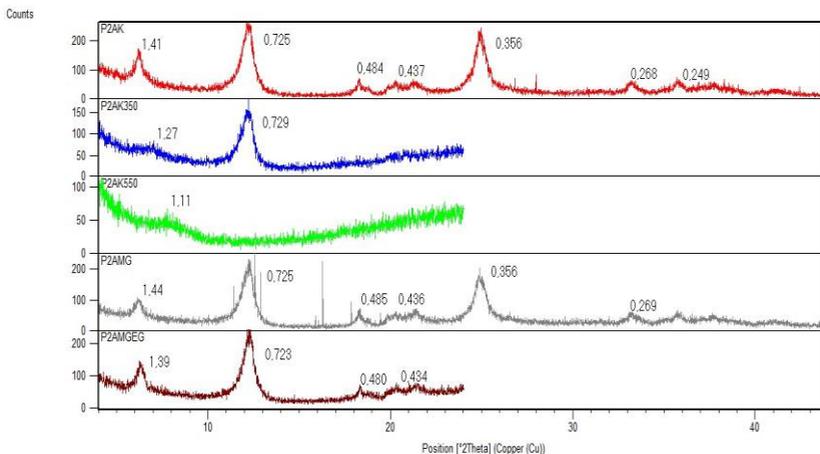
Em todas as amostras dos horizontes com caráter retrátil, os picos na posição de 0,72 nm são largos e com assimetria em direção a ângulos  $2\Theta$  mais baixos. Já na posição de 0,36 nm, a assimetria ocorre em direção a ângulos  $2\Theta$  mais altos. A maior largura dos picos da caulinita pode ser indicativa de uma menor dimensão dos cristais (WILDING & TESSIER, 1988), e também de maior desordem estrutural dos minerais (BROWN et al, 1978).

Além disso, as assimetrias tais como as indicadas, podem apontar tanto para uma desordem no empilhamento das camadas da caulinita (BROWN et al, 1978), – que está diretamente relacionada com o aumento no teor de ferro nas caulinitas (MESTDAGH et al, 1980) – como também para a presença de interstratificações de camadas 2:1 nos cristais de caulinita, o que corrobora com os estudos feitos por Thiry (1982) e Tessier (1984), onde afirmam que caulinitas com menor tamanho tipicamente possuem pequenas quantidades de esmectita interstratificada, o que também pode significar que estas caulinitas relativamente pequenas são derivadas geralmente de interstratificados caulinita-esmectita (THIRY & WEBER, 1977; THIRY, 1982; TESSIER, 1984; CORTI & SANJURJO, 1993). O intenso fendilhamento observado em Latossolos e Nitossolos nas regiões de altitude no sul do Brasil também pode estar relacionado ao arranjo de cristalitos da caulinita de pequena dimensão, originando uma microestrutura flexível, responsável pela contração e expansão do solo com a variação da umidade (KAMPF et al, 2012), conforme verificado por Wilding & Tessier (1988) em Vertissolos.

Entretanto, como a impregnação com etileno-glicol, ou os tratamentos térmicos não promoveram nenhuma modificação na posição dos reflexos na posição em torno de 0,72 nm, não foi possível concluir, apenas com as ferramentas de DRX, sobre a presença e proporção de interstratificados nas amostras dos solos retráteis.

As características que se pode observar nos difratogramas do Perfil 2, horizonte A, Latossolo Vermelho de Campos Novos (SC) – LV<sub>CN</sub> (Figura 12), se assemelham às observadas nos Perfis 3 e 5, para o mesmo horizonte, Nitossolo Bruno de Curitiba (SC) – NB<sub>CUR</sub> e Latossolo Bruno de Vargeão (SC) – LB<sub>VAR</sub>, respectivamente, onde os picos com maior intensidade e maior área se encontram na posição 0,72 nm e 0,35 nm, aproximadamente, o que pode ser indicativo da presença de caulinita juntamente com um interstratificado. Os picos em torno de 1,4 nm apresentam menor intensidade e uma área relativamente pequena. No tratamento com etileno-glicol (P2AMGEG) não há expansão das camadas e aparecem picos muito pouco definidos e com baixa intensidade na posição de 0,48 nm e 0,43 nm, indicativos de uma pequena quantidade de óxido de alumínio gibbsita. Os tratamentos com K 25°C (P2AK) e Mg 25°C (P2AMG) apresentaram comportamentos similares, com expressão de um pico em 1,4 nm e redução da intensidade dos picos nas posições 1,4 nm, 0,72 nm e 0,35 nm no tratamento com Mg 25°C. O tratamento com K 550°C (P2AK550) promoveu uma destruição dos picos da caulinita, além da formação de um patamar, que decai a partir de valor em torno de 1,1 nm, indicando a presença de alta quantidade de polímeros de alumínio entrecamadas nos minerais de camada 2:1, assim como a presença de minerais interstratificados, que também pode estar contribuindo para a conformação deste pico. Resultados similares foram obtidos por Herbillon et al (1981) e Yerima et al (1985), que atribuíram a ocorrência de tal colapso dos picos à presença de polímeros de hidróxi-Al nas entrecamadas dos minerais 2:1.

Figura 12 - Difratoogramas de raios-X\* comparativos entre tratamentos de K (25, 350 e 550 °C) e Mg (25 °C e solvatado com etileno-glicol) referente ao Perfil 2, horizonte A, fração argila total, Latossolo Vermelho de Campos Novos (SC) – LV<sub>CN</sub>



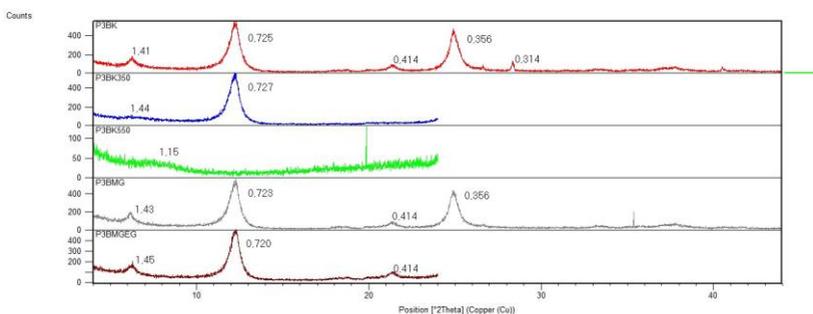
\*Os valores correspondentes aos picos dos minerais encontram-se em nanômetros (nm)

Fonte: Samara Alves Testoni

O padrão dos difratogramas do Perfil 3, horizonte B, Nitossolo Bruno de Curitiba (SC) – NB<sub>CUR</sub> (Figura 13) é bastante similar ao encontrado nos Perfis 2 e 5, para o mesmo horizonte, Latossolo Vermelho de Campos Novos (SC) – LV<sub>CN</sub> e Latossolo Bruno de Vargeão (SC) – LB<sub>VAR</sub>, respectivamente, em que se pode observar um predomínio de minerais do grupo da caulinita juntamente com interestratificados, o que está sendo indicado pelos picos largos e assimétricos que ocorrem na posição 0,72 nm. Há ocorrência de picos de muito baixa intensidade na posição em torno de 1,4 nm, comportamento este indicativo de que há pouca quantidade de minerais 2:1 na fração argila total dos solos, no horizonte B, e maior quantidade de interestratificados

1:1-2:1 e caulinita, Nos tratamentos com K 25°C (P3BK), Mg 25°C (P3BMG) e Mg com etileno-glicol (P3BMGEG) há picos em torno de 0,41 nm que estão relacionados à presença de goethita. Como pode ser observado no tratamento com etileno-glicol (P3BMGEG) não houve modificação na posição dos picos através da glicolação da amostra, possivelmente devido à presença de polímeros de Al nas entrecamadas dos minerais 2:1, que impedem a expansão das camadas. As amostras tratadas com K 25°C (P3BK) e Mg 25°C (P3BMG) apresentaram comportamento semelhante, onde os picos pertencentes ao minerais 2:1, em ambos os tratamentos, sofreram modificação de pequena magnitude, fazendo com que os mesmos praticamente desaparecessem no tratamento com K 350°C (P3BK350), pois a contração irregular das camadas promoveu sua “diluição” no intervalo entre 1,4 e 1,0 nm. No tratamento com K 550°C (P3BK550), a caulinita é destruída, e há a formação de um pequeno patamar, que começa a decair em torno de 1,1 nm.

Figura 13 - Difratogramas de raios-X\* comparativos entre tratamentos de K (25, 350 e 550 °C) e Mg (25 °C e solvatado com etileno-glicol) referente ao Perfil 3, horizonte B, fração argila total, Nitossolo Bruno de Curitibaanos (SC) – NB<sub>CUR</sub>

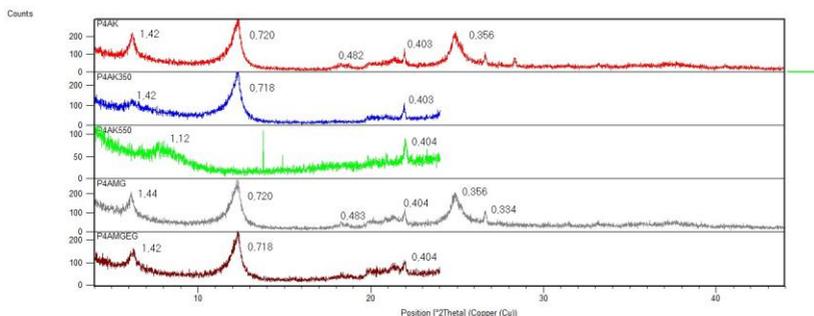


\*Os valores correspondentes aos picos dos minerais encontram-se em nanômetros (nm)

Fonte: Samara Alves Testoni

Os difratogramas do Perfil 4, horizonte A, Nitossolo Bruno de Ponte Serrada (SC) – NB<sub>PS</sub> (Figura 14) expressaram-se de modo similar aos dos Perfis 1 e 6, para o mesmo horizonte, correspondentes ao Latossolo Bruno de Vacaria (RS) – LB<sub>VAC</sub> e Nitossolo Bruno de Painel (SC) – NB<sub>PAI</sub>, onde há dominância dos picos 0,72 nm e 0,35 nm, atribuídos à caulinita, consideravelmente assimétricos em direção a ângulos  $2\theta$  menores, e indicativos da presença de caulinita juntamente com interestratificados caulinita-esmectita. Pode-se observar também menores quantidades de minerais do tipo 2:1, cujos picos encontram-se na posição 1,4 nm no tratamento com Mg (P4AMG e P4AMGEG). Há evidências de picos em 0,48 e 0,33 nm, indicativos de gibbsita e quartzo, respectivamente. A presença de pequenos picos em torno de 0,404 nm em todos os tratamentos se refere à ocorrência de plagioclásios na amostra, possivelmente cristobalita. Não há expansão evidenciada pelo tratamento com etileno-glicol (P4AMGEG), uma vez que os picos permanecem na mesma posição, em torno de 1,4 nm. Assim como nas amostras anteriores, os tratamentos com K 25°C (P4AK) e Mg 25°C (P4AMG) apresentaram-se muito similares. O tratamento com K 350°C (P4AK350) promoveu ligeiro colapso nas camadas, mantendo ainda um pico relativamente pequeno em 1,4 nm. O tratamento com K 550°C (P4AK550) revela a manutenção de um background consideravelmente alto, seguido de uma queda deste background em torno de 1,1 nm, indicando que há quantidades consideráveis de polímeros de alumínio nas entrecamadas dos minerais 2:1 e, que também pode haver polímeros nas entrecamadas dos interestratificados, cuja presença pode estar contribuindo para o comportamento de diluição dos picos.

Figura 14 - Difratogramas de raios-X comparativos entre tratamentos de K (25, 350 e 550 °C) e Mg (25 °C e solvatado com etileno-glicol) referente ao Perfil 4, horizonte A, fração argila total, Nitossolo Bruno de Ponte Serrada (SC) – NB<sub>PS</sub>



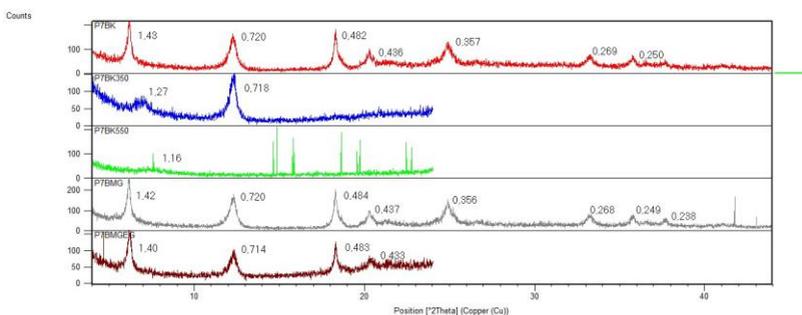
\* Os valores correspondentes aos picos dos minerais encontram-se em nanômetros (nm)

Fonte: Samara Alves Testoni

O horizonte B do Perfil 7, Latossolo Vermelho de Cascavel (PR) – LV<sub>CAS</sub> (Figura 15), apresentou um comportamento mineralógico distinto dos solos observados anteriormente, porém semelhante ao horizonte A deste mesmo solo. O pico de maior intensidade ocorre em torno de 1,4 nm, seguido por picos também intensos da reflexão 001 da caulinita (0,72 nm) e das reflexões da gibbsita (0,48 e 0,43 nm). Conforme será discutido posteriormente, os picos na posição da caulinita (0,72 e 0,36 nm) foram menos largos e assimétricos do que nos solos com características retráteis, indicando possivelmente caulinitas com maior dimensão dos cristais e menor desordem estrutural, além de baixa quantidade de interstratificados. Na glicolação, não há expansão perceptível das camadas, uma vez que os picos se mantêm em aproximadamente 1,4 nm, denotando a ocorrência de minerais 2:1 com polímeros entrecamadas. Novamente, as amostras tratadas com K 25°C (P7BK) e Mg 25°C (P7BMG) são semelhantes, tanto em termos de intensidade quanto em termos de posição e área. O aquecimento com K 350°C

(P7BK350) promoveu um colapso, porém incompleto, com a formação de pico na posição em torno de 1,2 nm. O aquecimento a 550°C (P7BK550) promoveu uma diluição dos reflexos, ocasionando a formação de um patamar suave com posição média em torno de 1,1 nm, indicando que os minerais de camada 2:1 apresentam quantidades altas de polímeros de Al, além da possibilidade de ocorrência de interestratificados.

Figura 15 - Difratogramas de raios-X comparativos entre tratamentos de K (25, 350 e 550 °C) e Mg (25 °C e solvatado com etileno-glicol) referente ao Perfil 7, horizonte B, fração argila total, Latossolo Vermelho de Cascavel (PR) – LV<sub>CAS</sub>



\*Os valores correspondentes aos picos dos minerais encontram-se em nanômetros (nm)

Fonte: Samara Alves Testoni

Com base nos difratogramas, procedeu-se à estimativa das quantidades de cada mineral através de cálculos relativos às áreas dos picos. Estes cálculos foram realizados com o auxílio do programa High Score Plus, e referem-se a uma aproximação das percentagens dos componentes das frações argila total (Quadro 3), argila fina (Quadro 4) e argila grossa (Quadro 5).

Quadro 3 - Valores relativos às percentagens de cada mineral calculados através do software HighScore Plus e obtidos com base nas estimativas das áreas dos picos nas respectivas posições (1,42 nm / 0,72 nm / 0,48 nm) para a fração argila total

Perfil	Horizonte	Estimativa da área		
		1,42 nm	0,72 nm	0,48 nm
		-----%-----		
P1 – LB <sub>VAC</sub> *	A	31,0	69,0	-
	B	22,0	78,0	-
P2 – LV <sub>CN</sub>	A	18,0	82,0	-
	B	21,0	79,0	-
P3 – NB <sub>CUR</sub>	A	16,0	84,0	-
	B	13,0	87,0	-
P4 – NB <sub>PS</sub>	A	36,0	64,0	-
	B	15,0	85,0	-
P5 – LB <sub>VAR</sub>	A	25,0	75,0	-
	B	20,0	80,0	-
P6 – NB <sub>PAI</sub>	A	20,0	80,0	-
	B	20,0	80,0	-
P7 – LV <sub>CAS</sub>	A	24,0	49,0	27,0
	B	31,0	43,0	27,0

\* P1 – LB<sub>VAC</sub> = Latossolo Bruno, localizado em Vacaria/RS; P2 – LV<sub>CN</sub> = Latossolo Vermelho, localizado em Campos Novos/SC; P3 – NB<sub>CUR</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Cutitibanos/SC; P4 – NB<sub>PS</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Ponte Serrada/SC; P5 – LB<sub>VAR</sub> = Latossolo Bruno, localizado em Vargeão/SC; P6 – NB<sub>PAI</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Painel/SC; P7 – LV<sub>CAS</sub> = Latossolo Vermelho, em Cascavel/PR.

Fonte: Samara Alves Testoni

Observa-se no quadro 3, que as quantidades de minerais de camada 2:1 são expressivas para a maioria dos solos retráteis, variando entre 13 e 36% e com valor médio de 21%. Mesmo que apresentem propriedades de contração reduzida considerando a presença dos polímeros de Al entrecamadas, é plausível supor que possam estar contribuindo para as propriedades de retração constatadas nesses solos. Já o Latossolo Vermelho de Cascavel,

pela maior quantidade de gibbsita e de caulinitas possivelmente com menor quantidade de interestratificações de camada 2:1, isto possivelmente seja o fator responsável pela baixa característica retrátil desse solo.

## 6.2 MINERALOGIA DAS FRAÇÕES ARGILA FINA E ARGILA GROSSA

Os componentes mineralógicos em ambas as frações foram os mesmos encontrados na fração argila total, tendo sido identificados caulinita, esmectitas com polímeros de hidróxi-Al entrecamadas, interestratificados caulinita-esmectita e em menores quantidades gibbsita, quartzo e óxidos de ferro. Entretanto, há uma mudança substancial na proporção dos componentes. Para a maioria das amostras, na fração argila grossa, a quantidade de argilominerais 2:1 HE é expressivamente maior, às vezes superando a quantidade de minerais com picos na posição da caulinita.

De modo similar ao ocorrido com a argila total, a contração das camadas dos argilominerais 2:1 apresentou-se incompleta, com posição central do pico entre 1,05 nm e 1,15 nm. Nas amostras solvatadas com etileno-glicol (glicoladas) também não houve expansão perceptível na maioria das amostras, o que corrobora a hipótese de haver forte intercalação de polímeros de hidróxi-Al entrecamadas, que possivelmente estão impedindo esta expansão. Em algumas amostras, no entanto, observou-se ligeira expansão, o que sugere que a estrutura básica dos argilominerais 2:1 seja de esmectitas.

Estes resultados, no entanto, são de certo modo contraditórios, uma vez que geralmente os minerais do grupo esmectitas são constituídos de cristais muito pequenos, e, portanto, deveriam estar concentrados na argila fina, ao invés da argila grossa, como ocorrido, Kämpf et al, (2012) questionam a

ocorrência de vermiculitas em solos desenvolvidos de basalto, uma vez que a maior parte delas, encontradas em distintos ambientes, é resultante da transformação de micas. Como a presença de micas nos basaltos do Sul do Brasil tem sido relatada como pouco expressiva, a presença de VHE nos solos derivados dessas rochas seria pouco provável. Em trabalho realizado em Latossolo Bruno do RS (KÄMPF et al, 1995) no qual os autores trataram amostras da argila para remoção dos polímeros, os autores concluíram tratar-se de esmectitas (EHE).

### 6.2.1 Mineralogia da argila fina

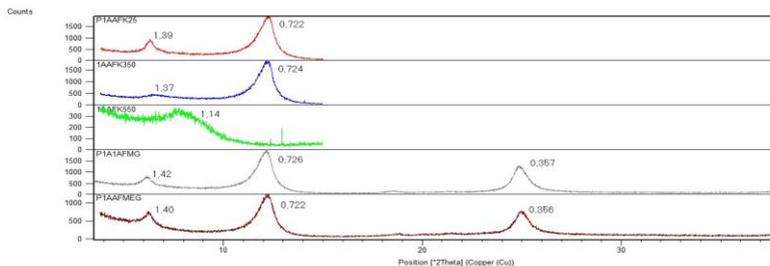
Na figura 16 (Perfil 1, horizonte A, Latossolo Bruno de Vacaria (RS) – LB<sub>VAC</sub>) observa-se no tratamento Mg 25°C (P1AAF<sub>M</sub>G), o predomínio de picos na posição da caulinita, ou seja, picos em 0,72 nm e picos em 0,35 nm aproximadamente. Como segundo componente da argila fina, há picos em torno de 1,4 nm. Este segundo componente encontra-se em uma menor proporção em termos de área, correspondente a um valor que varia de 10 a 15 % deste mineral na amostra.

Não houve nenhuma modificação substancial nos picos nas amostras de Mg tratadas com EG (P1AAF<sub>M</sub>EG), o que pode tanto indicar esmectitas como vermiculitas com polímeros hidróxi entrecamadas, já que as mesmas não expandem pela glicolação. Parece ter havido pequena ampliação da largura do pico em 0,72 nm, e, além disso, o pico na posição da caulinita apresenta-se bastante largo e assimétrico, configurando uma “saia” em direção a ângulos  $2\theta$  mais baixos, cuja feição, tem sido tradicionalmente atribuída à presença de interstratificados 1:1-2:1. O que se pode observar neste difratograma (Figura 16), é a possibilidade de ocorrência da caulinita juntamente com um interstratificado composto de caulinita e possivelmente esmectita (C-E).

Em relação aos picos de minerais 2:1, que ocorreram em torno de 1,4 nm, quando as amostras foram tratadas com K e receberam aquecimento a 350°C (P1AAF350), observou-se que este ocasionou uma diluição muito grande dos picos, formando um patamar suave ondulado, com posição entre 1,4 nm e 1,0 nm. Este comportamento é indicativo de possíveis mudanças diferenciadas nos espaçamentos das várias camadas dos cristais. Ao se aquecer esta amostra de argila fina no tratamento com K a 550°C (P1AAF550), observou-se a formação de um patamar relativamente largo e elevado com máximo em torno de 1,1 nm, porém ainda muito assimétrico, tanto em direção a ângulos mais baixos, quanto em direção a ângulos mais altos. Essa feição pode ser indicativa de dois fatores: alta quantidade de polímeros de alumínio entrecamadas, e devido à própria presença destes polímeros nas entrecamadas dos interestratificados. É possível ainda, afirmar que o desaparecimento do pico na posição em 0,72 nm, confirma a destruição da porção caulinítica que existia na amostra (ou da porção de cristais com características de caulinita), o que tanto pode incluir a destruição da própria caulinita, como a destruição das camadas 1:1 dos cristais do interestratificado, restando camadas 2:1 da esmectita, que possivelmente uniram-se às outras esmectitas puras, indicadas nos picos de 1,4 nm.

De modo geral, o comportamento do Perfil 1, discutido acima, é bastante similar ao comportamento observado nos Perfis 4 e 5, para o mesmo horizonte, Nitossolo Bruno de Ponte Serrada (SC) – NB<sub>PS</sub> e Latossolo Bruno de Vargeão (SC) – LB<sub>VAR</sub>, respectivamente.

Figura 16 - Difratogramas de raios-X comparativos entre tratamentos de K (25, 350 e 550 °C) e Mg (25 °C e solvatado com etileno-glicol) referente ao Perfil 1, horizonte A, fração argila fina, Latossolo Bruno de Vacaria (RS) – LB<sub>VAC</sub>



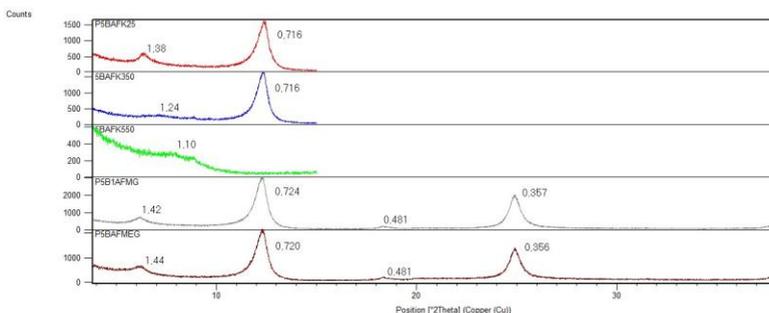
\* Os valores correspondentes aos picos dos minerais encontram-se em nanômetros (nm)

Fonte: Samara Alves Testoni

A análise comparativa do Perfil 5, horizonte B, Latossolo Bruno de Vargeão (SC) – LB<sub>VAR</sub>, apresentada na figura 17, é bastante similar à observada nos Perfis 2 e 3, para o mesmo horizonte, Latossolo Vermelho de Campos Novos (SC) – LV<sub>CN</sub> e Nitossolo Bruno de Curitiba (SC) – NB<sub>CUR</sub>, respectivamente, cujo comportamento também apresentou-se bastante semelhante ao horizonte A deste mesmo solo, com predomínio de picos na posição de 0,72 nm, indicativo de uma presença muito maior de caulinita em mistura com interestratificados caulinita–2:1, e picos com boa expressão, porém com baixa intensidade, em torno de 1,4 nm. Não há uma boa expressão de picos em torno de 0,48 nm, o que nos leva a concluir que há gibbsita, porém em pouca quantidade. Não há modificação do pico pelo efeito da adição de etileno glicol (P5BAFMEG), indicando que o pico possui quantidade significativa de polímeros de alumínio entrecamadas, que impedem a ocorrência de alteração na posição destes picos. Os tratamentos com K 25°C (P5BAFK25) e Mg 25°C (P5BAFMG) apresentaram-se bastante semelhantes, e o aquecimento da amostra com K a 350°C (P5BAFK350) diluiu os

picos entre 1,4 nm e 1,0 nm, sem que ocorresse a definição de um pico, mas sim, ocorrendo uma contração irregular das camadas, impedindo a formação de um pico. O aquecimento com K a 550°C (P5BAFK550) continuou a apresentar indefinição até 1,1 nm, e a partir desta mesma posição, o pico começa a decair suavemente, até a posição em torno de 1,0 nm, evidenciando uma possível ocorrência de altas quantidades de alumínio em mistura com os interestratificados, que também estão contribuindo para a ocorrência deste comportamento.

Figura 17 - Difratogramas de raios-X comparativos entre tratamentos de K (25, 350 e 550 °C) e Mg (25 °C e solvatado com etileno-glicol) referente ao Perfil 5, horizonte B, fração argila fina, Latossolo Bruno de Vargeão (SC) – LB<sub>VAR</sub>



\* Os valores correspondentes aos picos dos minerais encontram-se em nanômetros (nm)

Fonte: Samara Alves Testoni

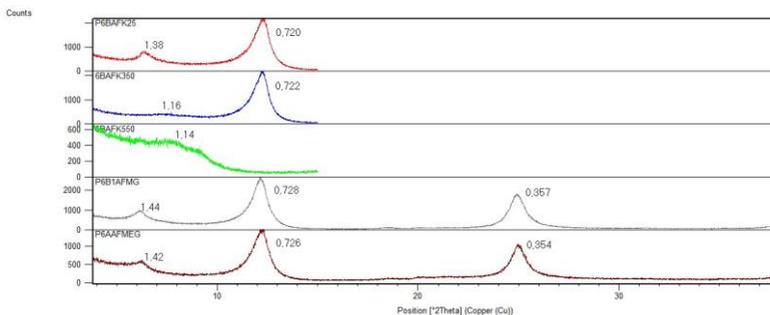
Pode-se observar no Perfil 6, horizonte A, Nitossolo Bruno de Painei (SC) – NB<sub>PAI</sub> (Figura 18), a ocorrência de uma baixíssima quantidade de argilominerais 2:1, através dos picos expressos em baixa intensidade na região de 1,4 nm. Além disso, há picos com grande intensidade e muito maior área na região de 0,72 nm, indicando que na argila fina, assim como nos demais solos, domina a caulinita juntamente com o interestratificado. Não há evidências de gibbsita nesta amostra, o que se trata de um fator

diferencial em relação aos outros solos. Merecem destaque os picos na posição em torno de 0,72 nm, que se apresentam bastante largos e assimétricos. Esta assimetria pode ser notada quando analisamos, na figura 18, a aproximação que ocorre no lado direito da base da curva, sendo que esta quase intercepta a linha que marca a posição do ângulo, mantendo-se mais elevada e assimétrica à esquerda, indicativo, portanto, da presença de interestratificados caulinita-esmectita juntamente com a caulinita. O tratamento com Mg e etileno-glicol (P6BAFMG) não promoveu nenhuma modificação do pico em 1,4 nm, indicando minerais 2:1 com polímeros de alumínio entrecamadas. Já o tratamento com K 25°C (P6BAFK25) apresentou comportamento bastante semelhante ao tratamento com Mg 25°C (P6BAFMG). No tratamento com K 350°C (P6BAFK350), praticamente não houve a formação de um pico, houve apenas o desaparecimento do pico pouco intenso que aparecia em 1,4 nm, porém, ao se destruir a caulinita, no tratamento com K 550°C (P6BAFK550), formou-se um patamar bastante alto e também uma encosta, começando em torno de 1,1 nm, indicando a presença de polímeros de alumínio entrecamadas em grande quantidade. Ainda com relação a este tratamento, há uma característica interessante, em que apesar da pouca quantidade de minerais 2:1 e da destruição da caulinita, pode-se observar a ocorrência de um patamar relativamente intenso, que acredita-se não ser devido apenas à presença de minerais 2:1, mas pode ter a contribuição da parte dos interestratificados do tipo 1:1-2:1, que não foram destruídos quando sofreram aquecimento a 550°C. Todavia, vale ressaltar que, como estes minerais 2:1 possivelmente contêm polímeros de alumínio entrecamadas, há a ausência de um colapso na posição até 1,0 nm.

A análise feita para o Perfil 6 estende-se aos Perfis 2 e 3, para o mesmo horizonte, Latossolo Vermelho de Campos Novos (SC) – LV<sub>CN</sub> e Nitossolo Bruno de Curitiba (SC) – NB<sub>CUR</sub>,

respectivamente, uma vez que os comportamentos destes Perfis foram bastante similares.

Figura 18 - Difratogramas de raios-X comparativos entre tratamentos de K (25, 350 e 550 °C) e Mg (25 °C e solvatado com etileno-glicol) referente ao Perfil 6, horizonte A, fração argila fina, Nitossolo Bruno de Painel (SC) – NB<sub>PAI</sub>



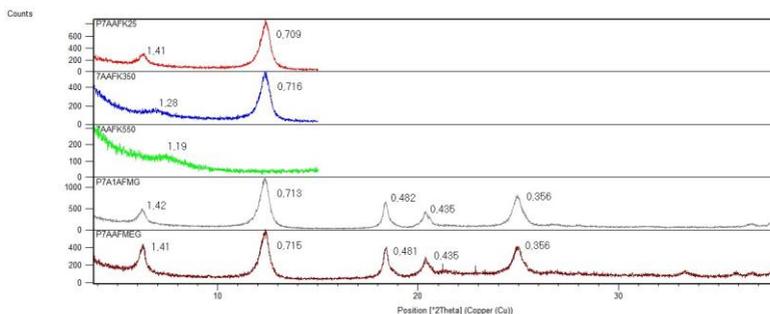
\* Os valores correspondentes aos picos dos minerais encontram-se em nanômetros (nm)

Fonte: Samara Alves Testoni

De modo similar aos demais Perfis, no Perfil 7, horizonte A, Latossolo Vermelho de Cascavel (PR) – LV<sub>CAS</sub> (Figura 19), também apresentou picos em 0,72 nm com maior intensidade comparados aos picos em 1,4 nm, com menor intensidade. A assimetria observada nos solos anteriormente discutidos está expressivamente menor neste Perfil e aparecem, nos tratamentos com Mg 25°C (P7AAF<sub>MG</sub>) e Mg com etileno-glicol (P7AAF<sub>MEG</sub>) picos relativamente bem expressos, e um pouco mais intensos do que os picos observados em 1,4 nm, nas posições em torno de 0,48 nm, indicando a ocorrência expressiva de gibbsita neste solo. O tratamento com etileno-glicol (P7AAF<sub>MEG</sub>) não promoveu uma modificação substancial nos picos de 1,4 nm e 0,72 nm, exceto que, o pico em 1,4 nm tornou-se um pouco mais intenso neste tratamento, em relação aos demais. O tratamento com K 25°C (P7AAF<sub>K25</sub>) apresentou

semelhança de comportamento em relação ao tratamento com Mg 25°C (P7AAFMG), sendo que o tratamento com Mg apresentou picos nas regiões de 0,48 nm e 0,43 nm, que referem-se à presença de gibbsita na amostra. O tratamento com K 350°C (P7AAF350) promoveu uma contração parcial das camadas, com a formação de um pico na região de 1,2 nm. Este pico encontra-se muito distante da posição 1,0 nm, onde seria relacionado à ocorrência de um mineral expansivo puro (Ex.: vermiculita ou a esmectita) sem nenhum elemento entrecamadas, que possivelmente produziria esta contração, formando um pico em torno de 1,0 nm. Já o tratamento com K 550°C (P7AAF550), promoveu a destruição do pico da caulinita (e da porção caulínica do interestratificado), confirmando sua presença, e ao mesmo tempo, promoveu a formação de um patamar medianamente alto, que se define em aproximadamente 1,2 nm, sendo indicativo então, de alta quantidade de polímeros presentes nas entrecamadas, que estão impedindo a expansão.

Figura 19 - Difratogramas de raios-X comparativos entre tratamentos de K (25, 350 e 550 °C) e Mg (25 °C e solvatado com etileno-glicol) referente ao Perfil 7, horizonte A, fração argila fina, Latossolo Vermelho de Cascavel (PR) – LV<sub>CAS</sub>



\* Os valores correspondentes aos picos dos minerais encontram-se em nanômetros (nm)

Fonte: Samara Alves Testoni

No quadro 4, estão indicadas as proporções relativas dos minerais de argila e da gibbsita estimados com base no cálculo das áreas, onde se observa quantidades bem mais baixas de minerais de camada 2:1 em relação às verificadas na argila total e na argila grossa.

Quadro 4 - Valores relativos às percentagens de cada mineral calculados através do software HighScore Plus e obtidos com base nas estimativas das áreas dos picos nas respectivas posições (1,42 nm / 0,72 nm / 0,48 nm) para a fração argila fina

Perfil	Horizonte	Estimativa da área		
		1,42 nm	0,72 nm	0,48 nm
		-----%-----		
P1 – LB <sub>VAC</sub> <sup>*</sup>	A	14,0	86,0	-
	B	10,0	90,0	-
P2 – LV <sub>CN</sub>	A	11,0	89,0	-
	B	15,0	85,0	-
P3 – NB <sub>CUR</sub>	A	5,0	95,0	-
	B	5,0	95,0	-
P4 – NB <sub>PS</sub> <sup>**</sup>	A	13,0	87,0	-
	B	-	-	-
P5 – LB <sub>VAR</sub>	A	15,0	85,0	-
	B	12,0	88,0	-
P6 – NB <sub>PAI</sub>	A	10,0	90,0	-
	B	15,0	85,0	-
P7 – LV <sub>CAS</sub>	A	15,0	65,0	20,0
	B	20,0	59,0	21,0

\* P1 – LB<sub>VAC</sub> = Latossolo Bruno, localizado em Vacaria/RS; P2 – LV<sub>CN</sub> = Latossolo Vermelho, localizado em Campos Novos/SC; P3 – NB<sub>CUR</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Cutitibanos/SC; P4 – NB<sub>PS</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Ponte Serrada/SC; P5 – LB<sub>VAR</sub> = Latossolo Bruno, localizado em Vargeão/SC; P6 – NB<sub>PAI</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Painel/SC; P7 – LV<sub>CAS</sub> = Latossolo Vermelho, em Cascavel/PR

\*\* Os valores das estimativas das áreas não constam para este perfil devido a uma falha na obtenção do DRX

Fonte: Samara Alves Testoni

## 6.2.2 Mineralogia da argila grossa

Os difratogramas do Perfil 1, horizonte B, Latossolo Bruno de Vacaria (RS) – LB<sub>VAC</sub> (Figura 20) foram semelhantes às do Perfil 2, horizontes A e B, Latossolo Vermelho de Campos Novos (SC) – LV<sub>CN</sub> e do horizonte A do próprio Perfil 1.

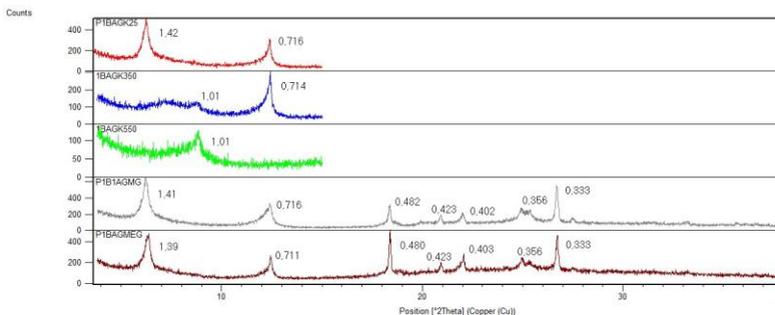
A intensidade dos picos nessas amostras se inverte em relação à argila fina, ou seja, são mais intensos, e com maior área, na posição de 1,4 nm, indicativos da dominância de filossilicatos de camada 2:1 em relação à caulinita, com picos a 0,72 nm.

Nesta fração, também os picos do mineral gibbsita tem melhor expressão e maior intensidade, indicando estarem em quantidades iguais ou semelhantes à caulinita no horizonte B. A gibbsita também está presente no horizonte A, porém em menor quantidade. Na argila grossa também se observa maior quantidade de quartzo, com reflexões agudas em aproximadamente 0,42 nm e 0,33 nm. De maneira semelhante ao ocorrido com as amostras dos demais horizontes já avaliados, os picos na posição 0,72 nm são bastante assimétricos para ângulos  $2\Theta$  mais baixos. Porém, ocorre uma característica interessante no tratamento com etileno glicol, (P1BAGMEG), onde praticamente não houve nenhuma modificação do pico em 1,4 nm, mas houve um estreitamento do pico em torno de 0,72 nm, que deixou de apresentar a assimetria comentada anteriormente. Como picos de interestratificados regulares de C-E geralmente ocorrem em posição em torno de 0,80 a 0,85 nm (CUADROS et al, 2010), é possível que, em se tratando de interestratificados não regulares, os picos desses minerais tenham sido diluídos nesse intervalo, e, portanto, não configuram uma posição característica.

Em relação aos tratamentos com K, houve muita semelhança dos picos tratados com K 25°C (P1BAGK25) e Mg 25°C (P1BAGMG), tanto em termos de intensidade do pico quanto em relação à posição do pico. O aquecimento da amostra

com K 350°C (P1BAGK350) não promoveu um colapso para 1,0 nm, pelo contrário, promoveu uma diluição do pico entre 1,4 e 1,0 nm, com término em torno de 1,1 nm, conforme indicado na figura 20 (P1BAGK350). Entretanto, diferentemente dos demais horizontes e frações já analisadas, o tratamento com K 550°C (P1BAGK550) promoveu a ocorrência de um pico melhor definido em torno de 1,0 nm, o que, nesta fração argila grossa, para o horizonte B, pode ser indicativo da presença de argilominerais 2:1 com quantidade menor de alumínio entrecamadas, porém, ainda assim há polímeros, pelo fato de o background se manter alto.

Figura 20 - Difratogramas de raios-X comparativos entre tratamentos de K (25, 350 e 550 °C) e Mg (25 °C e solvatado com etileno-glicol) referente ao Perfil 1, horizonte B, fração argila grossa, Latossolo Bruno de Vacaria (RS) – LB<sub>VAC</sub>,



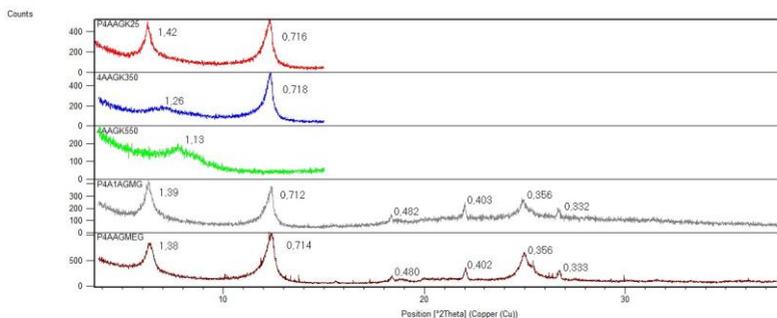
\* Os valores correspondentes aos picos dos minerais encontram-se em nanômetros (nm)

Fonte: Samara Alves Testoni

O comportamento da próxima amostra, Perfil 4, horizonte A, Nitossolo Bruno de Ponte Serrada (SC) – NB<sub>PS</sub> (Figura 21) apresentou-se similar ao observado na mesma amostra para o horizonte B e nos Perfis 3 e 5, horizontes A e B, Nitossolo Bruno de Curitiba (SC) – NB<sub>CUR</sub> e Latossolo Bruno de Vargeão (SC) – LB<sub>VAR</sub>, respectivamente, onde a proporção de

área e intensidade dos picos de 1,4 e 0,72 nm são semelhantes, indicando que, para estes perfis, na fração argila grossa, aparentemente há uma quantidade similar de argilominerais 2:1 (posição em 1,4 nm) e argilominerais 1:1 (posição 0,71 nm) juntamente com os interestratificados 1:1-2:1 (posição em torno de 0,71 nm) , porque as áreas e as intensidades são relativamente similares nas amostras com Mg (P4AAGMG e P4AAGMEG). Há picos pequenos e pouco expressivos de gibbsita e também de quartzo. Nota-se que na amostra com Mg e etileno-glicol (P4AAGMEG) houve uma redução na intensidade no pico de 1,4 nm e uma melhor expressão do pico em 0,72 nm. Há também a ocorrência de assimetria na região de 0,72 nm. Os tratamentos com K 25°C (P4AAGK25) e Mg 25°C (P4AAGMG) novamente apresentaram comportamento semelhantes. O aquecimento com K 350°C (P4AAGK350) foi capaz de ocasionar uma diluição bastante grande dos picos, não chegando a ocorrer a formação de um pico, mas apenas de um patamar largo, com um decréscimo da intensidade começando a ocorrer por volta de 1,2 nm e 1,3 nm. O aquecimento com K 550°C (P4AAGK550) promoveu um colapso relativamente uniforme das camadas, com posição média em torno de 1,1 nm e é possível observar uma descida suave para média a partir dessa posição para 1,0 nm, indicando a mesma situação anterior, onde há possibilidade de haver grande quantidade de polímeros de alumínio entrecamadas. O comportamento deste pico, sem a definição de uma posição muito clara, pode estar relacionado à ocorrência dos interestratificados, uma vez que a caulinita, bem como a porção caulínica do interestratificado C-E, parece ter sido destruída.

Figura 21 - Difratogramas de raios-X comparativos entre tratamentos de K (25, 350 e 550 °C) e Mg (25 °C e solvatado com etileno-glicol) referente ao Perfil 4, horizonte A, fração argila grossa, Nitossolo Bruno de Ponte Serrada (SC) – NB<sub>PS</sub>



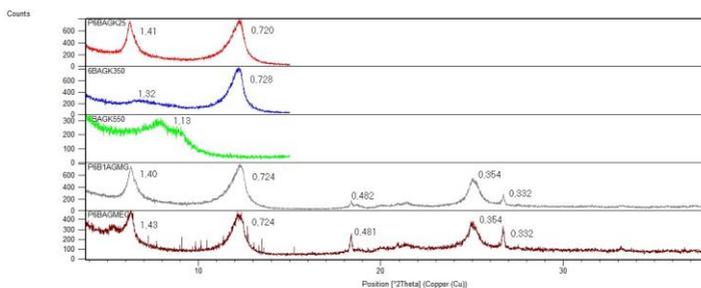
\*Os valores correspondentes aos picos dos minerais encontram-se em nanômetros (nm)

Fonte: Samara Alves Testoni

O comportamento da amostra do Perfil 6, horizonte B, Nitossolo Bruno de Painei (SC) – NB<sub>PAI</sub> (Figura 22), é bastante similar às amostras anteriores, e também à do horizonte A do mesmo Perfil, possuindo quantidades relativamente similares de picos e áreas, entretanto, pode-se notar que a quantidade de minerais de camada 2:1 é ligeiramente menor que a quantidade do (s) mineral (is) com pico em 0,72 nm, indicando que a soma de interestratificados com a caulinita na argila grossa, é um pouco maior que a quantidade de argilominerais 2:1. De modo bem expresso, aparecem os picos da gibbsita (0,48 nm) e do quartzo (0,33 nm). O tratamento Mg e etileno glicol (P6BAGMEG) não modificou a posição dos picos, indicando então que estes argilominerais 2:1 possuem hidróxi-Al entrecamadas. Já as amostras sob tratamento com K 25°C (P6BAGK25) e Mg 25°C (P6BAGMG) apresentaram comportamento semelhante, o que se pode inferir observando os picos em 1,4 e 0,72 nm. Ao se aquecer

a amostra com K a 350°C (P6BAGK350) é ocasionada uma diluição, com a formação de um patamar suave ondulado com máximo em torno de 1,3 nm. Já na amostra tratada com K a 550°C (P6BAGK550), se evidencia um pouco melhor um pico em 1,0 nm, porém ainda, o pico principal que ocorreu em 1,3 nm foi deslocado para 1,1 nm, possivelmente pela presença de polímeros de hidróxi-Al entrecamadas ou de interestratificados presentes na amostra. A contração parcial das camadas para valor em torno de 1,0 nm pode indicar que parcela dos filossilicatos de camada 2:1 apresentam pouca ou nenhuma intercalação com polímeros.

Figura 22 - Difratogramas de raios-X comparativos entre tratamentos de K (25, 350 e 550 °C) e Mg (25 °C e solvatado com etileno-glicol) referente ao Perfil 6, horizonte B, fração argila grossa, Nitossolo Bruno de Painel (SC) – NB<sub>PAI</sub>



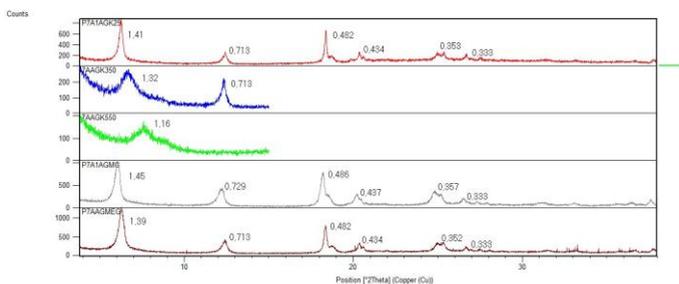
\*Os valores correspondentes aos picos dos minerais encontram-se em nanômetros (nm)

Fonte: Samara Alves Testoni

Os difratogramas do horizonte A do Perfil 7, Latossolo Vermelho de Cascavel (PR) – LV<sub>CAS</sub> (Figura 23), apresentaram semelhança com os difratogramas das argilas grossas anteriores, com predomínio de argilominerais 2:1, porém houve maior concentração desses minerais do que nos demais solos. Há picos relativamente bem expressos na posição de 0,48 nm, indicativos de gibbsita, e picos nas posições 0,42 e 0,33 nm, indicativos de uma pequena quantidade de quartzo, que é comum de ocorrer nas

argilas grossas. Não há expansão perceptível nos picos em 1,4 nm pela glicolação, indicando que há ocorrência de minerais 2:1 com polímeros de hidróxi-Al entrecamadas. As amostras tratadas com K a 25°C (P7AAGK25) são muito similares às amostras tratadas com Mg a 25°C (P7AAGMG), tanto em termos de intensidade quanto em termos de posição do pico e em área. E o aquecimento com K a 350°C (P7AAGK350) promoveu um colapso das camadas, porém, não completo. Formou-se uma ligeira elevação na região de 1,0 nm, porém a maior parte das argilas não sofreu colapso completo a esta temperatura, levando então, à formação de picos na posição 1,3 nm. O aquecimento da amostra tratada com K a uma temperatura um pouco mais alta, 550 °C (P7AAGK550), promoveu uma contração um pouco maior, mas ainda com pico principal em 1,1 nm, comportamento este indicativo de uma quantidade expressivamente alta de minerais do tipo 2:1 com grandes quantidades de polímeros de alumínio entrecamadas, havendo também, a possibilidade de ocorrência dos interestratificados, devido à ocorrência da diluição dos reflexos.

Figura 23 - Difratogramas de raios-X comparativos entre tratamentos de K (25, 350 e 550 °C) e Mg (25 °C e solvatado com etileno-glicol) referente ao Perfil 7, horizonte A, fração argila grossa, Latossolo Vermelho de Cascavel (PR) – LV<sub>CAS</sub>



\* Os valores correspondentes aos picos dos minerais encontram-se em nanômetros (nm)

Fonte: Samara Alves Testoni

No quadro 5, estão indicadas as proporções relativas dos minerais de argila e da gibssita na fração argila grossa, quando pertinente, estimadas com base no cálculo das áreas dos picos principais. Observa-se concentrações bem mais altas dos minerais de camada 2:1 nessa fração, que variaram de 29% no horizonte B do solo Nitossolo do Painel, até 59% no mesmo horizonte do Latossolo Bruno de Vacaria.

Quadro 5 - Valores relativos às percentagens de cada mineral calculados através do software HighScore Plus e obtidos com base nas estimativas das áreas dos picos nas respectivas posições (1,42 nm / 0,72 nm / 0,48 nm) para a fração argila grossa

Perfil	Horizonte	Estimativa da área		
		1,42 nm	0,72 nm	0,48 nm
		-----%-----		
P1 – LB <sub>VAC</sub> *	A	54,0	46,0	-
	B	59,0	41,0	-
P2 – LV <sub>CN</sub>	A	56,0	44,0	-
	B	58,0	42,0	-
P3 – NB <sub>CUR</sub>	A	38,0	62,0	-
	B	35,0	65,0	-
P4 – NB <sub>PS</sub>	A	47,0	53,0	-
	B	37,0	63,0	-
P5 – LB <sub>VAR</sub>	A	44,0	56,0	-
	B	34,0	66,0	-
P6 – NB <sub>PAI</sub>	A	35,0	65,0	-
	B	29,0	71,0	-
P7 – LV <sub>CAS</sub>	A	44,0	22,0	35,0
	B	58,0	16,0	26,0

\* P1 – LB<sub>VAC</sub> = Latossolo Bruno, localizado em Vacaria/RS; P2 – LV<sub>CN</sub> = Latossolo Vermelho, localizado em Campos Novos/SC; P3 – NB<sub>CUR</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Cutitibanos/SC; P4 – NB<sub>PS</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Ponte Serrada/SC; P5 – LB<sub>VAR</sub> = Latossolo Bruno, localizado em Vargeão/SC; P6 – NB<sub>PAI</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Painel/SC; P7 – LV<sub>CAS</sub> = Latossolo Vermelho, em Cascavel/PR

Fonte: Samara Alves Testoni

## 7 PARÂMETROS CRISTALOGRÁFICOS DAS “CAULINITAS”

Tradicionalmente, a presença de picos nas posições de 0,72 nm e 0,36 nm em solos derivados de basalto do extremo Sul do Brasil, tem sido interpretada como resultante da presença de caulinita (FASOLO, 1978; CURI et al., 1984; BOGNOLA, 1996; ALMEIDA et al., 2000 ), embora alguns autores também façam referência à contribuição de picos de interestratificados não regulares. Partindo-se do pressuposto de que os picos em torno de 0,72 nm sejam unicamente devidos à presença de caulinita, e com base no software HighScore Plus, foram calculados os principais parâmetros cristalográficos referentes ao pico na posição 0,72 nm para as frações argila total, fina e grossa (Quadros 6, 7 e 8, respectivamente).

A posição dos picos nos planos  $hkl$  001 e 002 teve valores entre 0,35 nm e 0,74 nm, devendo-se salientar, no entanto, que os valores de  $d_{001}$  e  $d_{002}$  foram obtidos automaticamente através do recurso “fitprofile” do software HighScore Plus, o qual considera a posição média do pico após o tratamento matemático que simula o formato do pico. Caso considerássemos como posição central do pico da caulinita o ponto de maior intensidade e agudez (cume), os valores de  $d$  ocorreriam em ângulos  $2\theta$  maiores, e, portanto, teriam valores menores, aproximando-se mais dos valores comumente encontrados em caulinitas em vários ambientes (MELO et al, 2002; CORRÊA et al, 2008). Estas considerações são importantes, na medida em que afetam a determinação da Dimensão Média do Cristalito ( $DMC_{001}$ ), Número Médio de Camadas (NMC) e a própria Largura a Meia Altura ( $LMA_{001}$ ), como veremos a seguir.

Pressupondo que os picos assimétricos na posição em torno de 0,72 nm sejam resultantes unicamente da presença de

caulinitas de pequena dimensão e alta desordem estrutural, a posição média do reflexo desse mineral, obtida automaticamente (ou mesmo manualmente), representaria o espaçamento médio dos planos  $hkl$  001 e 002. Neste caso, o valor  $d_{001}$  é calculado num ângulo  $2\theta$  menor, resultando num valor  $d$  maior do que o obtido no ponto de maior intensidade e agudez (cume). Disso resulta que o valor da DMC no plano 001 será menor, implicando na existência de caulinitas de pequena espessura de cristais, e, conseqüentemente, ao calcularmos o número médio de camadas, isto resultará em cristais como baixíssimo número das mesmas, conforme pode ser observado para as frações argila total, fina e grossa, nos quadros 6, 7 e 8, respectivamente. Estes parâmetros, em princípio, estão em desacordo com o formato e a dimensão dos cristais observados nas análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), conforme será discutido adiante. Além do mais, os valores obtidos para  $DMC_{001}$  e NMC são expressivamente menores do que os referidos para caulinitas na maioria dos trabalhos com solos internacionais e de vários ambientes brasileiros (MELO et al, 2002; CORRÊA et al, 2008), os quais referem como intervalos de  $DMC_{001}$ , valores entre 20,3 e 37,0 e NMC entre 28,3 e 59,0.

Por outro lado, a LMA no plano 001, quando calculada pela posição média levando em conta a simulação de toda a extensão do mesmo, também resulta em  $LMA_{001}$  com valores de ângulo  $2\theta$  muito elevados, com intervalo entre 0,60 e 0,97 para as amostras de argila total (Quadro 6), entre 0,54 e 0,94 para as amostras de argila fina (Quadro 7) e entre 0,36 e 0,93 para as amostras de argila grossa (Quadro 8). Tais valores são expressivamente superiores aos que vem sido apontados para caulinitas de vários ambientes e litologias em solos, Melo et al (2002), referem valores de  $LMA_{001}$  para solos derivados de rochas sedimentares do Grupo Barreiras (ES) entre 0,29 e 0,39, enquanto em trabalhos internacionais, tais como o de Melo et al (2001)

encontraram valores entre 0,30 e 0,97 para solos brasileiros ricos em caulinita, embora esse último valor tenha sido muito pouco frequente.

Portanto, as características contrastantes das supostas caulinitas estudadas quanto a DMC<sub>001</sub>, NMC e LMA<sub>001</sub>, conjugadas ao fato dos picos apresentarem expressiva assimetria para ângulos mais baixos, são fatores que sugerem que os reflexos na posição em torno de 0,72 nm não são devidos unicamente à presença de caulinita, podendo ser indicativas da contribuição de picos de minerais interstratificados, possivelmente do tipo caulinita-esmectita (C-E), uma vez que interstratificados tais como caulinita-esmectita, são de ocorrência rara, segundo Wada & Kakuto (1983).

Ainda com relação aos parâmetros cristalográficos, foram calculados, com base nas considerações e resultados obtidos por Singh & Gilkes (1992) e Melo & Wypych (2009), os índices de assimetria (IA) para as amostras dos horizontes A e B das frações argila total, fina e grossa (Quadros 6, 7 e 8, respectivamente). Os referidos autores sugerem que esse parâmetro pode ser um artifício complementar para a identificação de interstratificação de camadas 2:1 nos cristais de caulinita.

Quanto aos solos retráteis, para as amostras oriundas da fração argila total, os valores de IA variaram de 0,14 a 0,38; para as amostras de argila fina variaram entre 0,10 a 0,24 e para as amostras de argila grossa o intervalo ficou entre 0,16 e 0,42, indicando expressiva assimetria dos reflexos. Valores bem mais baixos foram obtidos para as amostras de solo não retrátil, de Cascavel, que apresentaram valores entre 0,08 e 0,13 para argila total, valores entre 0,12 e 0,16 para a argila fina e valores entre 0,21 e 0,24 para a argila grossa, conforme pode ser observado nos quadros 6, 7 e 8. Interpretando-se estes resultados com base no pressuposto de que a assimetria dos picos na posição em torno de 0,72 nm é devida à contribuição de interstratificados caulinita-

esmectita, haveria, portanto maior quantidade destes minerais nos solos retráteis em relação ao Latossolo Vermelho de Cascavel (PR).

Quadro 6 - Valores referentes aos parâmetros cristalográficos ( $LMA_{001}$  – Largura a Meia Altura no plano 001;  $DMC_{001}$  – Dimensão Média do Cristalito no plano 001;  $NMC$  – Número Médio de Camadas e  $IA$  – Índice de Assimetria) das “caulinitas” nas amostras da fração argila total

Perfil	Horizonte	$d_{001}^{**}$	$LMA_{001}$	$DMC_{001}$	$NMC$	$IA$
		--nm--	-- $^{\circ}2\theta$ --	--nm--		
P1 – LB <sub>VAC</sub> *	A	0,742	0,88	9,8	13,2	0,36
	B	0,733	0,88	10,0	13,6	0,22
P2 – LV <sub>CN</sub>	A	0,726	0,86	10,5	14,4	0,17
	B	0,725	0,66	14,3	19,8	0,22
P3 – NB <sub>CUR</sub>	A	0,727	0,71	13,0	17,8	0,14
	B	0,726	0,74	12,3	17,0	0,20
P4 – NB <sub>PS</sub>	A	0,726	0,68	13,6	18,7	0,38
	B	0,726	0,79	11,5	15,8	0,34
P5 – LB <sub>VAR</sub>	A	0,725	0,66	14,2	19,6	0,21
	B	0,724	0,65	14,5	20,0	0,20
P6 – NB <sub>PAI</sub>	A	0,732	0,97	9,0	12,2	0,18
	B	0,734	0,95	9,1	12,4	0,18
P7 – LV <sub>CAS</sub>	A	0,721	0,74	12,5	17,4	0,08
	B	0,722	0,60	16,3	22,4	0,13

\* P1 – LB<sub>VAC</sub> = Latossolo Bruno, localizado em Vacaria/RS; P2 – LV<sub>CN</sub> = Latossolo Vermelho, localizado em Campos Novos/SC; P3 – NB<sub>CUR</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Cutitibanos/SC; P4 – NB<sub>PS</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Ponte Serrada/SC; P5 – LB<sub>VAR</sub> = Latossolo Bruno, localizado em Vargeão/SC; P6 – NB<sub>PAI</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Painel/SC; P7 – LV<sub>CAS</sub> = Latossolo Vermelho, em Cascavel/PR

\*\* Valor determinado na posição em que o pico apresenta maior agudez e intensidade

Fonte: Samara Alves Testoni

Quadro 7 - Valores referentes aos parâmetros cristalográficos ( $LMA_{001}$  – Largura a Meia Altura no plano 001;  $DMC_{001}$  – Dimensão Média do Cristalito no plano 001; NMC – Número Médio de Camadas e IA – Índice de Assimetria) das “caulinitas” nas amostras da fração argila fina

Perfil	Horizonte	$d_{001}^{**}$	$LMA_{001}$	$DMC_{001}$	NMC	IA
		--nm--	-- $^{\circ}2\theta$ --	--nm--		
P1 – LB <sub>VAC</sub> *	A	0,732	0,90	9,8	13,4	0,20
	B	0,723	0,94	9,4	13,0	0,17
P2 – LV <sub>CN</sub>	A	0,723	0,75	12,2	16,9	0,14
	B	0,727	0,76	12,1	16,6	0,10
P3 – NB <sub>CUR</sub>	A	0,724	0,73	12,6	17,4	0,10
	B	0,722	0,73	12,7	17,6	0,16
P4 – NB <sub>PS</sub>	A	0,723	0,83	10,9	15,1	0,24
	B	-	-	-	-	-
P5 – LB <sub>VAR</sub>	A	0,728	0,92	9,6	13,2	0,23
	B	0,724	0,72	12,9	17,8	0,10
P6 – NB <sub>PAI</sub>	A	0,732	0,88	10,0	13,7	0,20
	B	0,731	0,90	9,8	13,5	0,12
P7 – LV <sub>CAS</sub>	A	0,718	0,54	18,3	25,3	0,12
	B	0,727	0,56	17,5	24,1	0,16

\* P1 – LB<sub>VAC</sub> = Latossolo Bruno, localizado em Vacaria/RS; P2 – LV<sub>CN</sub> = Latossolo Vermelho, localizado em Campos Novos/SC; P3 – NB<sub>CUR</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Cutitibanos/SC; P4 – NB<sub>PS</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Ponte Serrada/SC; P5 – LB<sub>VAR</sub> = Latossolo Bruno, localizado em Vargeão/SC; P6 – NB<sub>PAI</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Painel/SC; P7 – LV<sub>CAS</sub> = Latossolo Vermelho, em Cascavel/PR

\*\* Valor determinado na posição em que o pico apresenta maior agudez e intensidade

Fonte: Samara Alves Testoni

Quadro 8 – Valores referentes aos parâmetros cristalográficos ( $LMA_{001}$  – Largura a Meia Altura no plano  $001$ ;  $DMC_{001}$  – Dimensão Média do Cristalito no plano  $001$ ;  $NMC$  – Número Médio de Camadas e  $IA$  – Índice de Assimetria) das “caulinitas” nas amostras da fração argila grossa

Perfil	Horizonte	$d_{001}^{**}$	$LMA_{001}$	$DMC_{001}$	$NMC$	$IA$
		--nm--	-- $^{\circ}2\Theta$ --	--nm--		
P1 – LB <sub>VAC</sub> *	A	0,723	0,69	13,6	18,8	0,38
	B	0,719	0,61	15,7	21,9	0,38
P2 – LV <sub>CN</sub>	A	0,720	0,60	16,0	22,2	0,30
	B	0,717	0,55	18,0	25,1	0,26
P3 – NB <sub>CUR</sub>	A	0,719	0,56	17,5	24,3	0,20
	B	0,720	0,57	17,2	23,9	0,25
P4 – NB <sub>PS</sub>	A	0,720	0,62	15,4	21,4	0,42
	B	0,728	0,58	16,7	23,0	0,28
P5 – LB <sub>VAR</sub>	A	0,720	0,51	19,7	27,4	0,26
	B	0,718	0,50	20,1	28,1	0,23
P6 – NB <sub>PAI</sub>	A	0,718	0,77	11,8	16,4	0,16
	B	0,727	0,93	9,5	13,0	0,20
P7 – LV <sub>CAS</sub>	A	0,727	0,44	23,5	32,4	0,24
	B	0,720	0,36	31,6	43,9	0,21

\* P1 – LB<sub>VAC</sub> = Latossolo Bruno, localizado em Vacaria/RS; P2 – LV<sub>CN</sub> = Latossolo Vermelho, localizado em Campos Novos/SC; P3 – NB<sub>CUR</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Cutitibanos/SC; P4 – NB<sub>PS</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Ponte Serrada/SC; P5 – LB<sub>VAR</sub> = Latossolo Bruno, localizado em Vargeão/SC; P6 – NB<sub>PAI</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Painel/SC; P7 – LV<sub>CAS</sub> = Latossolo Vermelho, em Cascavel/PR

\*\* Valor determinado na posição em que o pico apresenta maior agudez e intensidade

Fonte: Samara Alves Testoni

## 8 ESTIMATIVA DOS ARGILOMINERAIS INTERESTRATIFICADOS

Para realizar a estimativa quanto à quantidade e ao tipo dos argilominerais interestratificados eventualmente presentes nos solos estudados, utilizou-se o software NEWMOD. Através deste recurso, procedeu-se a uma tentativa de simulação dos componentes mineralógicos presentes nos perfis estudados. Para se efetuar estas simulações, alguns pressupostos básicos foram considerados, sendo descritos a seguir:

- I. Tendo em vista que a grande maioria dos filossilicatos de camadas 2:1 presentes nas amostras não apresentaram expansão de suas camadas nos tratamentos com etileno glicol, foram, desta forma, identificados como sendo esmectitas com polímeros de hidróxi-Al entrecamadas (EHE). Como o software não possui arquivos com dados para este mineral, utilizou-se para a simulação dos mesmos a clorita, que igualmente, não sofre expansão pela glicolação,
- II. Os gráficos oriundos das modelagens feitas no NEWMOD, constam apenas para a fração argila total, Nesta fração, não foi realizada a remoção dos óxidos de ferro, e há de se considerar que estes componentes interferem na expressão do pico da caulinita no plano 002, reduzindo sensivelmente sua intensidade. Ao se tentar utilizar a caulinita na simulação, esta não mostrou-se adequada. Por essa razão, utilizou-se a serpentina, cujas características são similares à da caulinita, e se adequaram melhor, tendo em vista que esse mineral apresenta ferro na sua composição,

- III. Para a simulação dos interestratificados, testaram-se dois tipos destes minerais: serpentina-clorita (serpentina em substituição à caulinita e clorita em substituição à vermiculita HE) e serpentina-esmectita, utilizando-se um ou outro de acordo com os melhores resultados obtidos na simulação,
- IV. Para os interestratificados selecionados para a simulação, testaram-se vários graus de interestratificação de camadas 2:1, que variaram de 5 a 20%, Na maioria dos casos, os melhores resultados foram obtidos utilizando-se 5 a 10% de camadas 2:1, o que está de acordo com a literatura internacional, que indica para solos mais intemperizados, derivados de rochas básicas, baixa proporção de camadas 2:1 em interestratificados caulinita-esmectita, havendo o predomínio da porção caulínica (Melo et al, 2001). Isto é coerente com as condições de intemperismo intenso às quais estes solos, nas regiões tropicais úmidas, estão sujeitos (Juo, 1980; Dixon, 1989),
- V. As simulações foram feitas utilizando-se apenas os difratogramas obtidos nas amostras saturadas com magnésio, embora quando da utilização do software, se recomende proceder a simulação sobre os difratogramas Mg e etileno glicol. Esta alternativa foi usada levando-se em consideração que não houve alteração perceptível na posição dos reflexos nos tratamentos com etileno-glicol, devido, à presença de polímeros de hidróxi-Al presentes no espaço entrecamadas da porção 2:1 que compõe o mineral interestratificado. Outras causas prováveis da não expansão se devem à irregularidade da disposição das camadas 2:1 nos cristais, que diluem os reflexos, e, à baixa proporção de camadas 2:1 nos mesmos.

Os valores referentes às percentagens dos minerais contidos nos perfis estudados foram simulados pelo software NEWMOD e podem ser observados no quadro 9. Em seguida, podem ser observadas algumas modelagens realizadas pelo software, presentes nas figuras 24, 25 e 26, contendo os difratogramas experimentais (obtidos por difratometria de raios-X) em comparação aos difratogramas calculados (obtidos através do NEWMOD).

Os maiores valores encontrados para as percentagens de interestratificados caulinita-esmectita nos solos NB<sub>CUR</sub> (horizontes A e B), NB<sub>PS</sub> (horizonte B) e NB<sub>PAI</sub> (horizontes A e B), sugerem que estes solos apresentem maior capacidade de retração, o que corrobora com os resultados obtidos por Silva (2015) em sua pesquisa de Mestrado, onde afirma que, de acordo com o Método do Preenchimento do Anel de Areia (o qual originou o Índice de retração dos solos), estes mesmos solos enquadraram-se na classificação Muito retrátil e Retrátil, segundo análise de agrupamento.

A estimativa das quantidades de interestratificados foram feitas considerando valores relativos. Isto significa que, a partir das quantidades usadas para simular serpentina (simulando a caulinita) e Serpentina-Esmectita (simulando caulinita-esmectita) pelo software NEWMOD, os valores foram relativizados para proceder o cálculo da % de caulinita e da C-E, com base na área total dos picos na posição de 0,72 nm. Portanto, a estimativa das quantidades de 2:1 e gibbsita, quando pertinente, foi feita com base no software Higscore Plus.

Observa-se que as quantidades estimadas de interestratificados C-E foram bastante expressiva para a maioria das amostras, com excessão do Latossolo Vermelho não retrátil de Cascavel. Para as amostras dos solos retráteis, a quantidade de interestratificados C-E representou 41 a 51% dos minerais tradicionalmente interpretados como sendo unicamente caulinitas

de baixa cristalinidade e alta desordem estrutural. Já no Latossolo de Cascavel, a quantidade estimada de interestratificados foi bem menor, sendo de 20% no horizonte A e 30% no horizonte B.

Considerando esses resultados, parece plausível a hipótese de que as características de retração dos Nitossolos e Latossolos Brunos do Sul do Brasil esteja ligada à contribuição das expressivas quantidades de filossilicatos de camada 2:1 junto com a de interestratificados C-E, já que ambos são minerais com propriedades de contração-expansão, embora limitadas pela presença dos polímeros hidróxi entrecamadas.

Quadro 9 - Valores percentuais dos minerais que compõem as amostras, estimados pelo software NEWMOD para os horizontes A e B dos perfis estudados, pertencentes à fração argila total

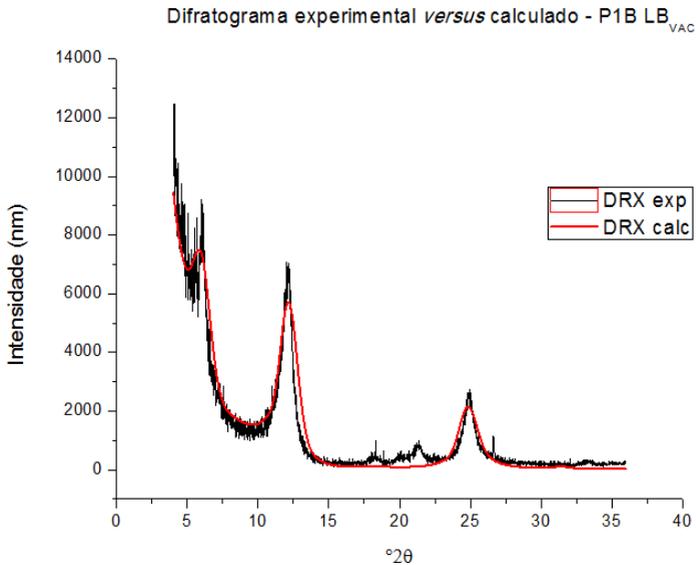
Perfil	Horizonte	2:1 HE	Caulinita	C-E	Gibbsita**
-----%-----					
P1 – LB <sub>VAC</sub> *	A	26	43	31	-
	B	23	39	38	-
P2 – LV <sub>CN</sub>	A	22	41	37	-
	B	20	40	40	-
P3 – NB <sub>CUR</sub>	A	20	40	40	-
	B	16	41	43	-
P4 – NB <sub>PS</sub>	A	30	34	36	-
	B	17	41	42	-
P5 – LB <sub>VAR</sub>	A	22	38	40	-
	B	24	38	38	-
P6 – NB <sub>PAI</sub>	A	24	38	38	-
	B	21	39	40	-
P7 – LV <sub>CAS</sub>	A	24	49	12	15
	B	30	31	13	26

\* P1 – LB<sub>VAC</sub> = Latossolo Bruno, localizado em Vacaria/RS; P2 – LV<sub>CN</sub> = Latossolo Vermelho, localizado em Campos Novos/SC; P3 – NB<sub>CUR</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Cutitibanos/SC; P4 – NB<sub>PS</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Ponte Serrada/SC; P5 – LB<sub>VAR</sub> = Latossolo Bruno, localizado em Vargeão/SC; P6 – NB<sub>PAI</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Painel/SC; P7 – LV<sub>CAS</sub> = Latossolo Vermelho, em Cascavel/PR

\*\* Gibbsita: valores calculados com base na porcentagem obtida pelo High Score Plus

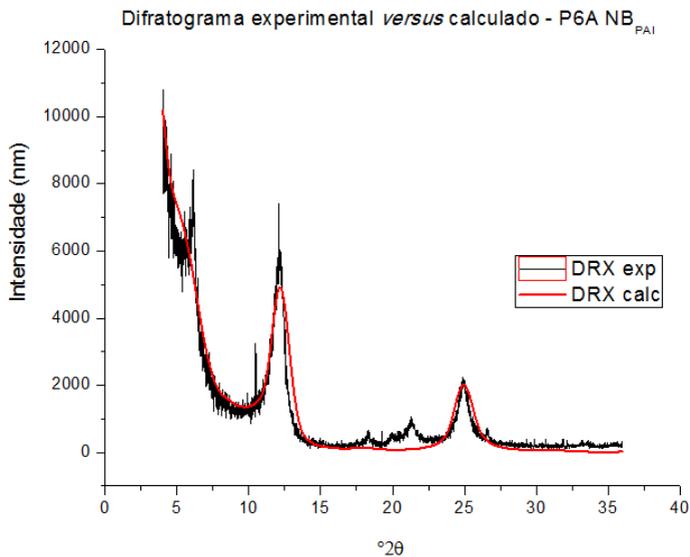
Fonte: Samara Alves Testoni

Figura 24 - Comparativo entre difratograma experimental (obtido por difratometria de raios-X) e difratograma calculado (obtido através do NEWMOD) referente ao Perfil 1, horizonte B, fração argila total, Latossolo Bruno de Vacaria (RS) – LB<sub>VAC</sub>



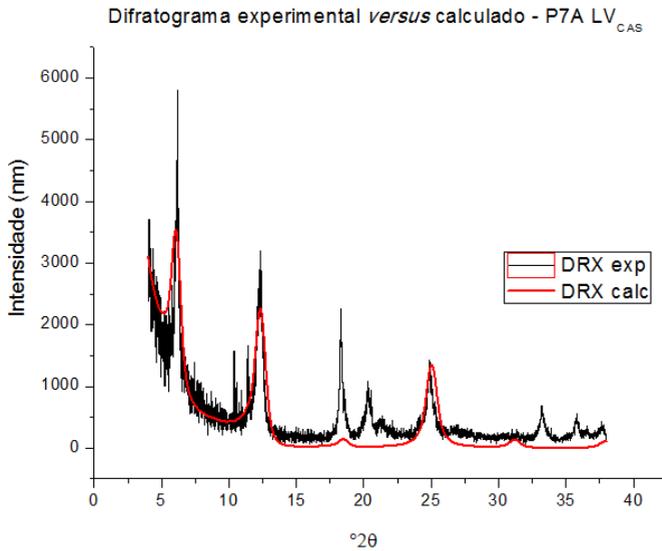
Fonte: Samara Alves Testoni

Figura 25 - Comparativo entre difratograma experimental (obtido por difratometria de raios-X) e difratograma calculado (obtido através do NEWMOD) referente ao Perfil 6, horizonte A, fração argila total, Nitossolo Bruno de Painel (SC) – NB<sub>PAI</sub>



Fonte: Samara Alves Testoni

Figura 26 - Comparativo entre difratograma experimental (obtido por difratometria de raios-X) e difratograma calculado (obtido através do NEWMOD) referente ao Perfil 7, horizonte A, fração argila total, Latossolo Vermelho de Cascavel (PR) – LV<sub>CAS</sub>



Fonte: Samara Alves Testoni

## 9 QUANTIFICAÇÃO DAS FRAÇÕES ARGILA FINA E ARGILA GROSSA

Através da quantificação das subfrações da argila pertencente aos perfis estudados, obtiveram-se os valores dispostos no quadro 10, onde pode-se observar que, para a maioria das amostras estudadas, houve dominância da fração argila fina sobre a fração argila grossa, à exceção do Perfil 1, horizonte A, Latossolo Bruno de Vacaria (RS) – LB<sub>VAC</sub>, que apresentou uma percentagem de argila grossa ligeiramente maior em relação à argila fina. Todavia, há que considerar os resultados apresentados no quadro 10 com cautela, já que, principalmente no horizonte A para a maioria dos perfis, a proporção de argila fina foi menor em relação ao horizonte B. Este fato pode ser indicativo de uma subestimação nas quantidades de argila fina, oriunda, possivelmente, de deficiências no processo de dispersão da argila, devido ao efeito da matéria orgânica do solo no aumento da estabilidade dos microagregados no horizonte A.

Estes resultados, em princípio, corroboram com a hipótese levantada por Quirk & Ayilmore (1971) e Tessier (1984), os quais argumentam que embora seja corrente a concepção de que a variação no volume de solos com grande teor de argilominerais 2:1 expansíveis decorra da variação de volume dos próprios minerais ao se expandirem ou se contraírem, é possível que a origem destas variações de volume esteja relacionada com a dinâmica da água nos poros com diâmetro da ordem de 1 a 2  $\mu\text{m}$  (a fração argila grossa possui diâmetro entre 0,2 e 2,0  $\mu\text{m}$ ), criados entre *quase-cristais* e *domínios*,

Quadro 10 - Valores relativos à quantificação das subfrações argila fina e argila grossa para os horizontes A e B dos perfis estudados

Perfil	Horizonte	Argila fina	Argila grossa
P1 - LB <sub>VAC</sub> *	A	49	51
	B	74	26
P2 - LV <sub>CN</sub>	A	59	41
	B	56	44
P3 - NB <sub>CUR</sub>	A	68	32
	B	73	27
P4 - NB <sub>PS</sub>	A	71	29
	B	71	29
P5 - LB <sub>VAR</sub>	A	68	32
	B	90	10
P6 - NB <sub>PAI</sub>	A	62	38
	B	80	20
P7 - LV <sub>CAS</sub>	A	82	18
	B	76	24

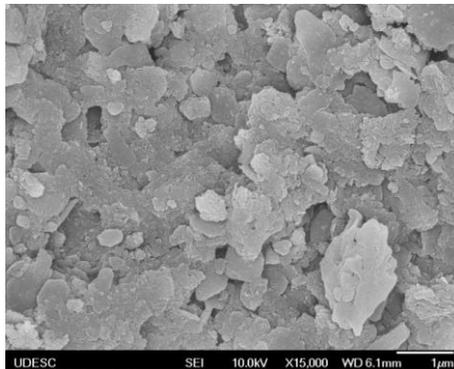
\* P1 - LB<sub>VAC</sub> = Latossolo Bruno, localizado em Vacaria/RS; P2 - LV<sub>CN</sub> = Latossolo Vermelho, localizado em Campos Novos/SC; P3 - NB<sub>CUR</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Cutitibanos/SC; P4 - NB<sub>PS</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Ponte Serrada/SC; P5 - LB<sub>VAR</sub> = Latossolo Bruno, localizado em Vargeão/SC; P6 - NB<sub>PAI</sub> = Nitossolo Bruno, localizado em Painel/SC; P7 - LV<sub>CAS</sub> = Latossolo Vermelho, em Cascavel/PR

Fonte: Samara Alves Testoni

## 10 FORMAS E DIMENSÕES DOS ARGILOMINERAIS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

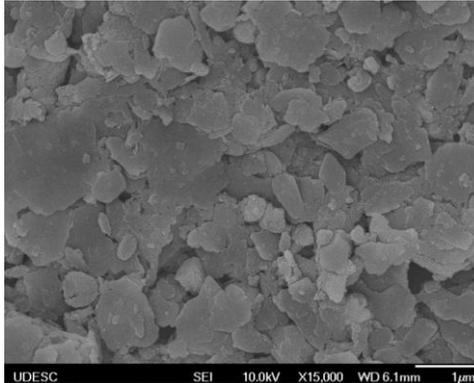
Segundo Curi e Kämpf (2012), o crescente avanço nas técnicas de microscopia eletrônica e a sua aplicação em estudos de minerais do solo oferecem notáveis perspectivas ao conhecimento dos constituintes do solo. Para o caso de partículas de argilas maiores (com aproximadamente 0,2 a 2  $\mu\text{m}$ ), a caracterização das mesmas pode ser feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), enquanto as partículas de argila menores ( $<0,2 \mu\text{m}$ ) podem ser analisadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Ambas as análises nos permitem a observação direta da continuidade ou descontinuidade das formações e transformações minerais (NAHON, 1991), em contraste com a “mistura” de minerais observada na difratometria de raios-X tradicional da fração argila. A seguir, são apresentadas micrografias de algumas amostras, destacando suas formas e dimensões.

Figura 27 - Micrografia (MEV) de amostra saturada com magnésio, pertencente ao Perfil 1, horizonte A, fração argila grossa, Latossolo Bruno de Vacaria (RS) – LB<sub>VAC</sub>.



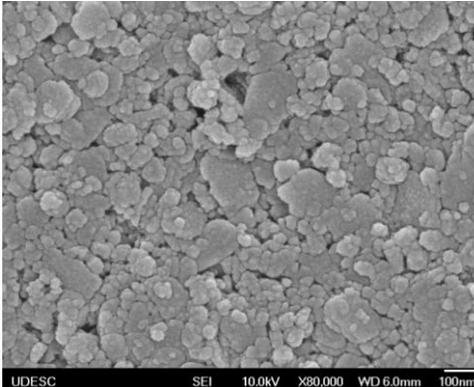
Fonte: Samara Alves Testoni.

Figura 28 - Micrografia (MEV) de amostra saturada com magnésio, pertencente ao Perfil 6, horizonte B, fração argila grossa, Nitossolo Bruno de Painel (SC) – NB<sub>PAI</sub>,



Fonte: Samara Alves Testoni.

Figura 29 - Micrografia (MEV) de amostra saturada com magnésio, pertencente ao Perfil 7, horizonte A, fração argila fina, Latossolo Vermelho de Cascavel (PR) – LV<sub>CAS</sub>.



Fonte: Samara Alves Testoni.

As amostras avaliadas quanto ao formato de partículas apresentaram predominância de partículas com formato “semi-circular” para o Latossolo Bruno de Vacaria – SC (Figura 27),

“alongado” e “semi-circular” para o Nitossolo Bruno de Painel – SC (Figura 28) e “circular” e “semi-circular” para o Latossolo Vermelho de Cascavel – PR (Figura 29).

As amostras apresentaram entre 2,7 e 10% de faces euédricas, se apresentando na seguinte ordem: LV>>NB>LB. A percentagem de faces euédricas foi estimada dividindo-se o valor referente ao somatório de faces euédricas na amostra pelo número máximo possível (600 faces euédricas, considerando que 100% das partículas possuem 6 faces).

Quadro 11 – Distribuição das formas das partículas da fração argila das amostras de solo, avaliadas por MEV.

Amostra	P7AAG	P6BAG	P1AAG	
	-----%-----			
Partículas sem face euédrica	Al	2,63	23,81	16,67
	C	39,47	14,29	12,50
	SC	34,21	38,10	33,33
	FI	5,26	14,29	29,17
	Total	81,58	90,48	91,67
Partículas com faces euédricas <sup>1</sup>	1F	2,63	4,76	4,17
	2F	2,63	0,00	0,00
	3F	2,63	4,76	4,17
	4F	7,89	0,00	0,00
	5F	2,63	0,00	0,00
	6F	0,00	0,00	0,00
	%FE	10,09	3,17	2,78

Al, C, SC e FI = alongada, circular, semi-circular e forma indefinida, Total = percentagem das partículas sem faces euédricas, <sup>1</sup> partículas com 1, 2, 3, 4, 5 e 6 faces euédricas, FE = percentagem de faces euédricas na amostra.

Fonte: Samara Alves Testoni.

## 11 CORRELAÇÃO ENTRE A RETRAÇÃO DOS SOLOS E A MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA

A seguir, são apresentados gráficos que mostram as correlações entre propriedades físicas obtidas em trabalho de dissertação de Mestrado que utilizou os mesmos solos (SILVA, 2015), com os atributos e parâmetros mineralógicos obtidos neste trabalho. Os valores de índices de retração obtidos por Silva (2015), através do Método da Seringa, doravante denominado COLE mod (Coeficiente de Extensibilidade Linear modificado) (SCHAFER & SINGER, 1976), Método do Mercúrio Metálico – doravante denominado GC 105 °C (Grau de Contração) (HALUSCHAK, 2006) e Método do Preenchimento do Anel com Areia – doravante denominado IR 105 °C (Índice de Retração) constam no quadro 2.

Quadro 12 – Correlação de Pearson entre os teores totais de argilominerais C-E e 2:1 HE nos solos e a retratibilidade dos mesmos, medida através do IR 105°C, GC105°C e COLE mod.

	IR 105	GC 105	COLE mod
C-E Solo AT	0,19 <sup>ns</sup>	0,105 <sup>ns</sup>	0,224 <sup>ns</sup>
C-E Solo AF	-0,39 <sup>ns</sup>	-0,0268 <sup>ns</sup>	-0,202 <sup>ns</sup>
C-E Solo AG	0,869**	0,741**	0,524 <sup>ns</sup>
2:1 HE Solo AT	-0,361 <sup>ns</sup>	-0,423 <sup>ns</sup>	-0,104 <sup>ns</sup>
2:1 HE Solo AF	-0,638*	-0,537*	-0,527 <sup>ns</sup>
2:1 HE Solo AG	0,0447 <sup>ns</sup>	0,0696 <sup>ns</sup>	0,152 <sup>ns</sup>

AT=concentração no solo calculada utilizando-se a concentração na argila total;  
 AF= concentração no solo calculada utilizando-se a concentração na argila fina;  
 AG= concentração no solo calculada utilizando-se a concentração na argila  
 grossa; <sup>ns</sup>não significativo; \*significativo à 5% de probabilidade;  
 \*\*significativo à 1% de probabilidade.

Fonte: Samara Alves Testoni,

Quadro 13 – Correlação de Pearson entre os parâmetros cristalográficos da  
 caulinita e a retratibilidade dos mesmos, medida através do IR 105°C,  
 GC105°C e COLE mod.

	IR 105°C	GC 105°C	COLE mod
LMA001AT	0.566*	0.623*	0.416 <sup>ns</sup>
LMA001 AF	0.716**	0.612*	0.471 <sup>ns</sup>
LMA001 AG	0.693**	0.7858**	0.398 <sup>ns</sup>
DMC001 AT	-0.585*	-0.677**	-0.487 <sup>ns</sup>
DMC001 AF	-0.782**	-0.686**	-0.46 <sup>ns</sup>
DMC001 AG	-0.773**	-0.922**	-0.513 <sup>ns</sup>
NMC AT	-0.594*	-0.683**	-0.496 <sup>ns</sup>
NMC AF	-0.785**	-0.683*	-0.456 <sup>ns</sup>
NMC AG	-0.772**	-0.921**	-0.516 <sup>ns</sup>
IA AT	0.54*	0.382 <sup>ns</sup>	0.476 <sup>ns</sup>

IA AF	0.134 <sup>ns</sup>	-0.0308 <sup>ns</sup>	0.0923 <sup>ns</sup>
IA AG	0.02 <sup>ns</sup>	0.2 <sup>ns</sup>	0.4 <sup>ns</sup>

LMA<sub>001</sub>= largura a meia altura na reflexão 001; DMC=dimensão média do cristalito na reflexão 001; NMC=número médio de camadas; IA=índice de assimetria; AT= argila total; AF= argila fina; AG= argila grossa, <sup>ns</sup> não significativo; \*significativo à 5% de probabilidade; \*\*significativo à 1% de probabilidade.

Fonte: Samara Alves Testoni

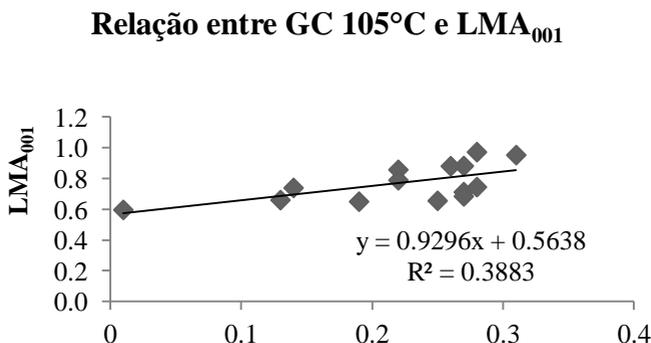
## 11.1 AVALIAÇÃO DAS CORRELAÇÕES PARA A FRAÇÃO ARGILA TOTAL

Para a fração argila total, dentre os três índices que avaliaram a retração dos solos, o que melhor se correlacionou com a LMA<sub>001</sub> (Figura 30), com a DMC<sub>001</sub> (Figura 31) e com o NMC (Figura 32) foi o GC 105 °C, e o índice com mais baixa correlação foi o COLE mod 105 °C (Quadro 12). Observa-se que quanto maior foi, a LMA<sub>001</sub> maior também foi o GC 105°C, Já para a DMC<sub>001</sub> e o NMC a relação é inversamente proporcional, onde o GC 105 °C é maior quanto menores forem a DMC<sub>001</sub> e o NMC.

Esses resultados são coerentes e confirmam em parte a hipótese central do trabalho, acerca da contribuição dos minerais interestratificados nas características de retração. Os altos valores de LMA<sub>001</sub>, conforme comentado anteriormente, estão relacionados não só a presença do mineral caulinita, mas também da participação de interestratificados não regulares, cujos picos principais, ocorrendo próximos aos da posição da caulinita, acabam formando um único pico, largo e assimétrico para ângulos 2θ mais baixos, que na maioria das vezes é interpretado como sendo unicamente de caulinitas de pequeno tamanho e com alta desordem estrutural. Desse modo, o aumento da LMA<sub>001</sub> acaba se configurando como uma medida indireta do aumento na

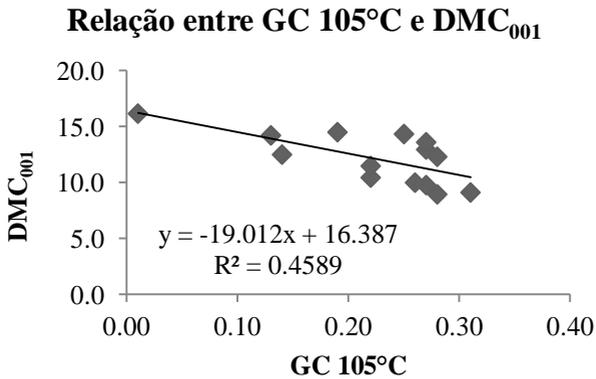
quantidade de interestratificados. A  $LMA_{001}$ , erroneamente mensurada pela LMA da conjugação dos picos dos dois minerais, é utilizada no cálculo da  $DMC_{001}$  pela fórmula de Scherer, da qual resulta que quanto maior a LMA menor será a dimensão dos cristalitos. Por outro lado, o NMC é calculado dividindo-se a  $DMC_{001}$  pelo espaçamento  $c$  da caulinita (0,72 nm). Assim, quanto maior a LMA, menores serão a DMC e o NMC. Portanto, maiores LMA implica e mais interestratificados, assim como menores DMC e NMC também pode resultar em maior presença dos mesmos, daí a relação inversa existente entre aumento dos índices de retração com os dois últimos parâmetros. Estas conclusões não podem ser extrapoladas para todas as situações, mas se adequam bem às amostras deste trabalho.

Figura 30 - Correlação entre Grau de Contração a 105°C (GC 105°C) e Largura a Meia Altura na reflexão 001 ( $LMA_{001}$ ), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração argila total



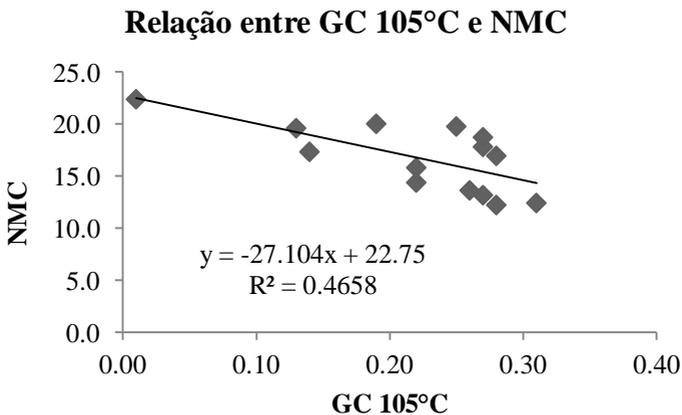
Fonte: Samara Alves Testoni

Figura 31 - Correlação entre Grau de Contração a 105°C (GC 105°C) e Dimensão Média do Cristalito na reflexão 001 (DMC<sub>001</sub>), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração argila total



Fonte: Samara Alves Testoni

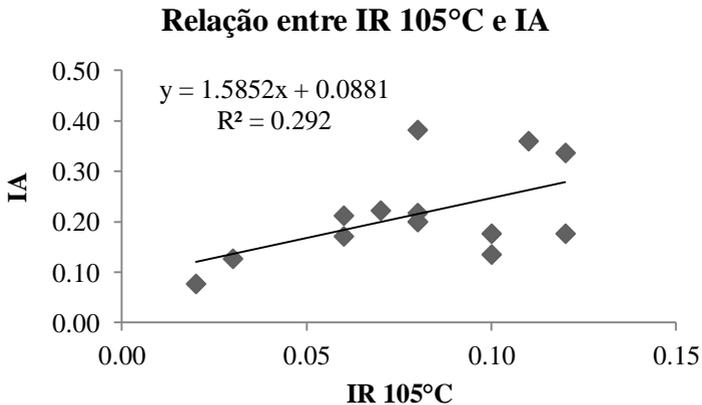
Figura 32 - Correlação entre Grau de Contração a 105°C (GC 105°C) e Número Médio de Camadas (NMC), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração argila total



Fonte: Samara Alves Testoni

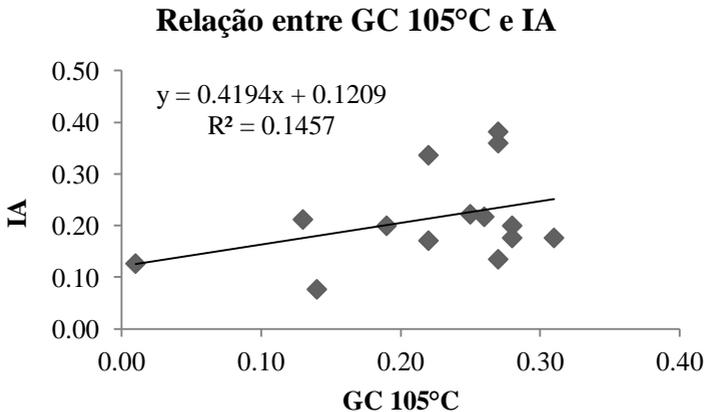
Com relação ao IA, o índice de retração que melhor se correlacionou foi o IR 105°C (Figura 33, Quadro 12), sendo que o GC 105°C apresentou correlação mais baixa com o IA dos solos pesquisados, como pode ser observado na figura 34. O comportamento do IA em relação ao IR 105°C apresentou-se diretamente proporcional, isto é, quanto maior o IA, maior o IR 105 °C. Estes resultados são coerentes, na medida em que o IA é uma medida do grau de assimetria do pico a 0,72 nm, e quanto maior essa, em princípio, maior é a participação de interestratificados C-E.

Figura 33 - Correlação entre Índice de Retração a 105°C (IR 105°C) e Índice de Assimetria (IA), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração argila total



Fonte: Samara Alves Testoni

Figura 34 - Correlação entre Grau de Contração a 105°C (GC 105°C) e Índice de Assimetria (IA), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração argila total



Fonte: Samara Alves Testoni

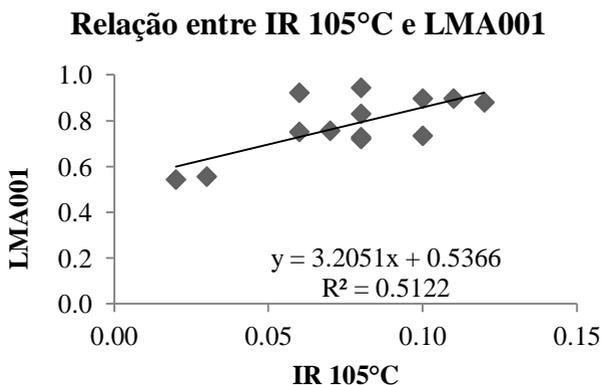
Com relação às percentagens de interestratificados caulinita-esmectita (C-E) e de argilominerais 2:1 HE nos solos, o parâmetro que melhor se correlacionou foi o GC 105°C, porém, ambas apresentaram um baixo valor de  $R^2$ , de modo semelhante ao ocorrido entre GC 105°C e IA.

## 11.2 AVALIAÇÃO DAS CORRELAÇÕES PARA A FRAÇÃO ARGILA FINA

Para a fração argila fina, o IR 105°C foi o que melhor se correlacionou com os parâmetros cristalográficos  $LMA_{001}$ ,  $DMC_{001}$  e  $NMC$ , apresentando valores de  $R^2$  maiores em relação aos observados na fração argila total. Para a  $LMA_{001}$ , a relação foi diretamente proporcional, com o IR 105°C aumentando conforme o aumento da  $LMA_{001}$  (Figura 35). Já para a  $DMC_{001}$  e o  $NMC$ ,

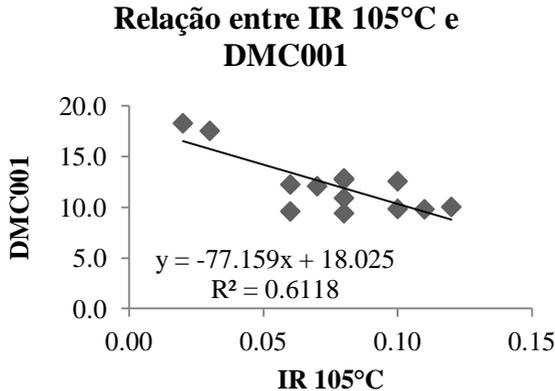
ocorreu o inverso, ou seja, o IR 105° aumentou com a redução desses parâmetros (Figuras 36 e 37), valendo as mesmas considerações feitas para os resultados da argila total. No caso da argila fina, as correlações foram bem melhores do que as da argila total, possivelmente devido ao fato de que na fração mais fina, as áreas dos picos em 0,72 nm são expressivamente mais altas do que na argila total, permitindo monitorar com mais detalhe os parâmetros cristalográficos da suposta caulinita.

Figura 35 – Correlação entre Índice de Retração a 105°C (IR 105°C) e Largura a Meia Altura na reflexão 001 (LMA<sub>001</sub>), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração argila fina.



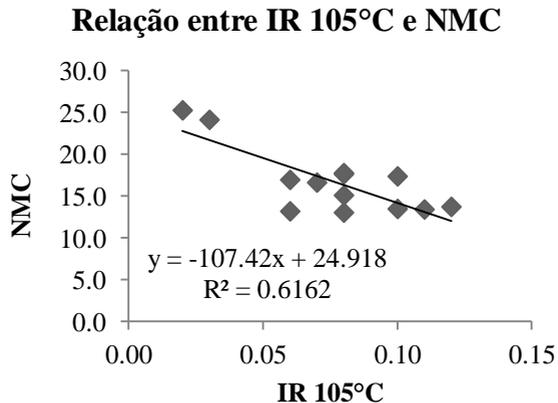
Fonte: Samara Alves Testoni.

Figura 36 – Correlação entre Índice de Retração a 105°C (IR 105°C) e Dimensão Média do Cristalito na reflexão 001 (DMC<sub>001</sub>), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração argila fina.



Fonte: Samara Alves Testoni.

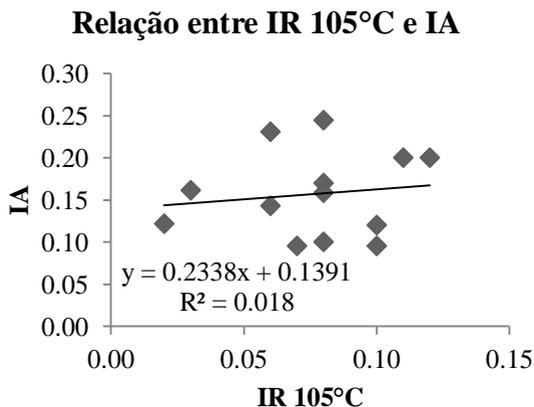
Figura 37 – Correlação entre Índice de Retração a 105°C (IR 105°C) e Número Médio de Camadas (NMC), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração argila fina



Fonte: Samara Alves Testoni

Para o IA, a correlação com os três índices (IR 105°C, GC 105°C e COLE mod) responsáveis pela mensuração do caráter retrátil dos solos foi extremamente baixa, não sendo, deste modo, significativa. Em todos os casos, no entanto, evidencia uma tendência positiva, ou seja, os índices de retração citados tendem a aumentar com o aumento do IA, um exemplo deste caso pode ser observado na figura 38.

Figura 38 – Correlação entre Grau de Contração a 105°C (GC 105°C) e Índice de Assimetria (IA), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração argila fina



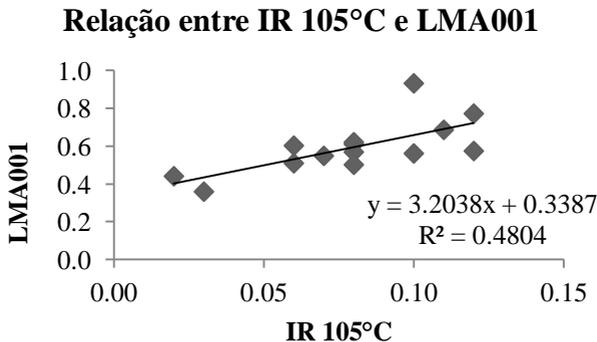
Fonte: Samara Alves Testoni

### 11.3 AVALIAÇÃO DAS CORRELAÇÕES PARA A FRAÇÃO ARGILA GROSSA

Semelhante ao ocorrido para a fração argila fina, a metodologia que melhor se correlacionou com os parâmetros cristalográficos  $LMA_{001}$ ,  $DMC_{001}$  e  $NMC$  foi o IR 105°C,

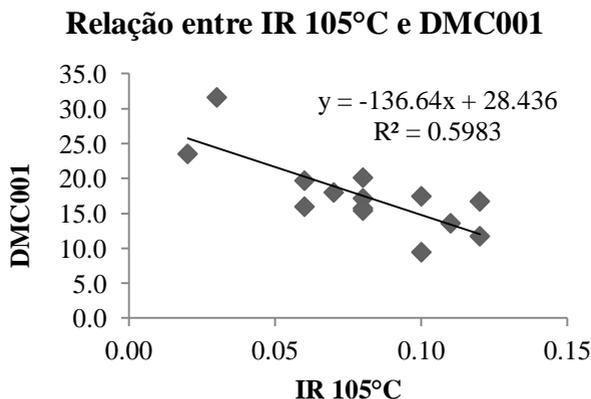
apresentando valores de  $R^2$  um pouco menores, porém não tão baixos quanto os valores observados nas correlações com os demais índices de retração dos solos (GC 105°C e COLE mod). As propriedades cristalográficas apresentaram a mesma tendência de comportamento observada nas frações argila total e argila fina, quando correlacionadas com os índices de retração. Deste modo, o IR 105°C aumentou de acordo com o aumento da  $LMA_{001}$  (Figura 39) observado para todos os perfis. Com relação à DMC e ao NMC, pôde-se observar que estes apresentaram comportamento inverso, diminuindo seus valores conforme o aumento do IR 105°C (Figuras 40 e 41).

Figura 39 – Correlação entre Índice de Retração a 105°C (IR 105°C) e Largura a Meia Altura na reflexão 001 ( $LMA_{001}$ ), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração argila grossa



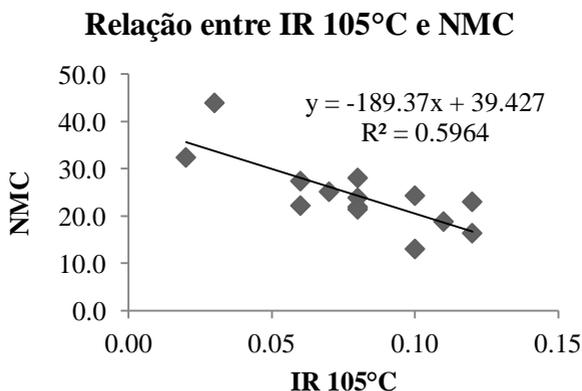
Fonte: Samara Alves Testoni

Figura 40 – Correlação entre Índice de Retração a 105°C (IR 105°C) e Dimensão Média do Cristalito na reflexão 001 (DMC<sub>001</sub>), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração argila grossa



Fonte: Samara Alves Testoni

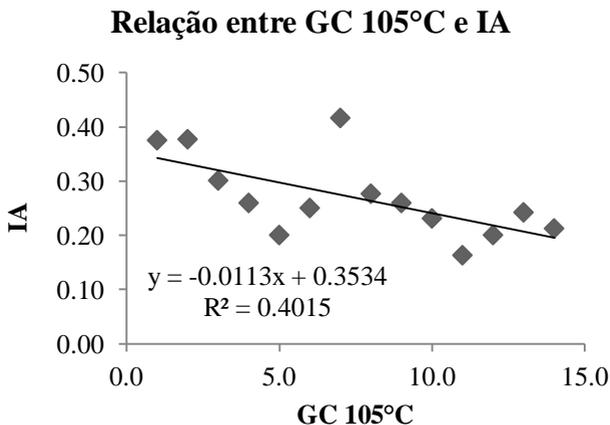
Figura 41 – Correlação entre Índice de Retração a 105°C (IR 105°C) e Número Médio de Camadas (NMC), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração argila grossa



Fonte: Samara Alves Testoni,

Com relação ao IA, o índice que apresentou melhor correlação foi o GC 105°C (Figura 42), enquanto que os outros índices (IR 105°C e COLE mod) apresentaram baixíssima correlação. O comportamento do IA em relação ao GC 105°C para a fração argila grossa foi diferente do comportamento observado para as frações argila total e argila fina, onde os índices de retração aumentaram de acordo com o aumento do IA. No entanto, na argila grossa, as áreas dos picos em torno de 0,72 nm (de onde se extraem os parâmetros cristalográficos e o índice de assimetria) são muito pequenas em relação às áreas dos picos dos argilominerais 2:1HE. Desse modo, a determinação dos parâmetros cristalográficos e do IA se torna pouco precisa, com maior possibilidade de erros.

Figura 42 – Correlação entre Grau de Contração a 105°C (GC 105°C) e Índice de Assimetria (IA), para todos os perfis estudados, horizontes A e B, fração argila total



Fonte: Samara Alves Testoni

De um modo geral, para as três frações analisadas anteriormente, os índices que apresentaram mais estreita relação com as propriedades mineralógicas estudadas foram o IR 105°C e o GC 105°C, sendo o COLE mod o índice que apresentou menor correlação. O GC 105 °C correlacionou-se satisfatoriamente com os parâmetros cristalográficos da fração argila total. Já o IR 105°C correlacionou-se melhor com os parâmetros cristalográficos apenas das frações argila fina e grossa.

## 12 CONCLUSÕES

1 – A maioria das amostras dos horizontes A e B dos solos com caráter retrátil estudados, apresentou assembleia mineralógica da fração argila similar, com predomínio de caulinita, interestratificados caulinita-esmectita (C-E) e esmectita com polímeros de hidróxi-Al nas entrecamadas (2:1 HE); como componentes menores ocorreram gibbsita, goethita e hematita;

2 – Tomando-se como pressuposição de que os picos largos e assimétricos em torno de 0,72 nm fossem devidos unicamente à presença de caulinitas com alta desordem estrutural, seus parâmetros cristalográficos indicaram que se trataria de caulinitas com grande  $LMA_{001}$  e com muito baixa  $DMC_{001}$  e  $NMC$ , pouco compatíveis com os parâmetros referidos para caulinitas encontradas em diferentes ambientes mundiais;

3 – Com base na modelagem dos difratogramas de raios-X (DRX) utilizando-se o software Newmod, concluiu-se que grande parte da área dos picos, normalmente atribuídos à caulinita, se deve à presença de caulinitas em associação com interestratificados C-E, cujas quantidades foram expressivamente altas nos solos retráteis estudados;

4 – A mineralogia da fração argila mostrou-se relacionada com as propriedades de retração apresentadas pelos solos, notadamente com a quantidade de interestratificados C-E, EHE e argila fina.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, J. A. **Breve história dos solos brunos tropicais do sul do Brasil**. VIII Reunião Nacional de Correlação e Classificação de Solos (Santa Catarina), 2008.

ALMEIDA, J. A. ; TÓRRENT, J. ; BARRÓN, V. **Cor, formas do fósforo e adsorção de fosfatos em latossolos desenvolvidos de basalto do extremo sul do Brasil**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, 27: 985-2002, 2003.

ALMEIDA, J.A.; MAÇANEIRO, K.C. & KLAMT, E. **Mineralogia da fração argila de solos vermelhos com horizontes superficiais brunados do Planalto de Lages (SC)**. R. Bras. Ci. Solo, 24:815-828, 2000.

ALTSCHULER, Z. S., DWORNIK, E.J., KRAMER, H. **Transformation of montmorillonite to kaolinite during weathering**. Clays and Clay Minerals, Vol. 46, 1998.

AZEVEDO, A.C. & TORRADO, P.V. Esmectita, Vermiculita, Minerais com hidróxi entrecamadas e Clorita. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F. **Química e Mineralogia do Solo**. SBCS, Viçosa, Parte I, 695 p. 2009.

BAILEY, S.W. **Structures of layer silicates**. In: BRINDLEY, G.W. & BROWN, G. eds. Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification. London, Mineralogical Society, 1980. p.2-123.

BALDWIN, M.; KELLOG, C. E.; THORP, J. **Soil Classification**. Washington, DC, 1938. P. 979-1001. (Agriculture Yearbook, n. 1938).

BARNHISEL, R.I.; BERTSCH, P.M. **Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite**. Wisconsin: Soil Science Society of America, 1989. p.729-788. SSSA Book Series, 1.

BENNEMA, J. & CAMARGO, M. N. **Segundo esboço parcial de classificação de solos brasileiros**; subsidio à VI Reunião Técnica de Levantamento de Solos. Rio de Janeiro, DPEA/DPFS, 1964. 45p.

BOGNOLA, I.A. **Caracterização química, física e mineralógica de solos intermediários entre Latossolos Brunos e Latossolos Roxos**. Viçosa, MG, UFV, 1996. 205p. (Tese M.S.).

BORCHARDT, G. Smectites. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.675-727.

BRASIL. 1973. Ministério da Agricultura. Departamento Nacional de Pesquisa Agropecuária. Divisão de Pesquisa Pedológica. **Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado do Rio Grande do Sul**. Recife, 431p. (Boletim Técnico, 30).

BRINDLEY, G.W. ; BROWN, G. (Ed.) **Cristal structures of clay minerals and their X ray identification**. London: Mineralogical Society, 1980. p. 305-360.

BROWN, G. ; BRINDLEY, G.W. **X-ray diffraction procedures for clay mineral identification.** London: Mineralogical Society, 1980. p. 305-360.

BROWN, J. S., & NEWMAN, S. E. (1987). **Cognitive apprenticeship: Teaching the craft of reading, writing and mathematics (Technical Report No. 403).** BBN Laboratories, Cambridge, MA. Centre for the Study of Reading, University of Illinois. January, 1987.

BROWN, G.; NEWMAN, A. C. D.; RAYNER, J. H. & WEIR, A. H. **The structures and chemistry of soil clay minerals.** Chichester, John Wiley & Sons, 1978. p.29-178.

CAMARGO, M.N.; HIRANO, C.; FREITAS, F.G.; JACOMINE, P.K.T.; ANTUNES, F.S.; SILVEIRA, C.O. & BENNEMA, J. **Levantamento dos solos da região de influência do reservatório de Furnas.** Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, 1962. 462p.

CARVALHO, A.P. **Conceituação de Latossolo Bruno.** EMBRAPA – Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Rio de Janeiro. 1982. p.16-20 (circular Técnica, 1).

CHURCHMAN, G. J., SLADE, P. G., SELF, P. G., JANIK, L. J. **Nature of interstratified kaolinite-smectites in some Australian soils.** Australian. J. Soil. Res. 32, 805-822, 1994.

CLINE, M.G. Profile studies of the normal soils of New York. I. Profile sequence involving Brown Forest, Gray Brown Podzolic, and Brown Podzolic Soils. Soil. Sci. 68:259-272. 1949. In: **VIII Reunião Nacional de Correlação e Classificação de Solos** (Santa Catarina), 2008.

CORRÊA, M.M.; KER, J.C.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M.P.F.; CURI, N. **Propriedades cristalográficas de caulinitas de solos do ambiente Tabuleiros Costeiros, Amazônia e Recôncavo Baiano.** Seção II – Química e Mineralogia do Solo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 32:1857-1872, 2008.

CORTI, G., SANJURJO, M. J. F., UGOLINI, F. C. **Randomly interstratified kaolinite-smectite from Galicia (NW Spain): a new procedure for determination.** Clays and Clay Minerals, Vol. 46, 1998.

CORTI, G., SANJURJO, M.J. **Transformazione pedogenetica di smectite in caolinite in un suolo acido della Galizia (Spagna).** Quaderni di Scienza del Suolo, 5:5-22, 1993.

COSTA, J.V.B. da. **Caracterização e constituição do solo.** Fundação Calouste Gulbenkian, 7 ed. Lisboa. Março, 2004.

CUADROS, J., FIORE, S., HUERTAS, F.J. Introduction to mixed-layer clay minerals. 2010. In: FIORE, S., CUADROS, J., HUERTAS, F.J (editors). **Interstratified Clay Minerals: Origin, Characterization and Geochemical Significance.** AIPEA Educational Series, Pub. N.1, Digilabs, Bari, Italy, pp. 175, 2009.

CURI, N.; LARACH, J.O.I.; KÄMPF, N.; MONIZ, A.C. & FONTES, L.E.F. **Vocabulário de Ciência do Solo.** Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1993. 89 p.

CURI, N. & KÄMPF, N. **Caracterização do Solo.** eds. Pedologia; Fundamentos. Viçosa, MG, SBCS, 2012. 343p.

CURI, N.; FRANZMEIER, D. P. **Toposequence of Oxisols from the Central Plateau of Brazil.** Soil Science Society of America Journal, v.48, n.2, p. 341-346, 1984.

CURI, N.; KÄMPF, N. & RESENDE, M. **Mineralogia, química, morfologia e geomorfologia de solos originados de rochas efusivas das Encostas Superior e Inferior do Nordeste, no Rio Grande do Sul.** R. Bras. Ci. Solo, 8:269-276, 1984.

DEMATTÊ, J.L.I. & HOLOWAYCHUCK, N. **Solos da região de São Pedro, Estado de São Paulo. Propriedades granulométricas e químicas.** R. Bras. Ci. Solo, 1:92-98, 1977.

DIXON, J.B. **Kaolin and serpentine group minerals.** p. 467-525, 1989.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos.** 3.ed. Rio de Janeiro, 2013. 353p.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** Rio de Janeiro. 2006. 306p.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema de Avaliação da Aptidão Agrícola das Terras.** Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo. Embrapa- SPI. Brasília, 1978.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** Brasília, Serviço de Produção de Informação. 1999. 412p.

EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Levantamento de reconhecimento de solos do Estado do Paraná.** Londrina: IAPAR. 1984. 2v.788p.

FASOLO, P.J. **Mineralogical identification of four igneous extrusive rocks derived oxisols from state of Parana, Brazil.** West Lafayette, Purdue University, 1978. 108 p. (Tese de Mestrado).

FONTES, M. P. F. **Vermiculita ou esmectita com hidróxi nas entrecamadas: proposição da nomenclatura.** Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 15, n.1, p. 24 – 28, 1990.

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

HERBILLON, A. J., FRANKART, R., VIELVOYE, L. **An occurrence of interstratified kaolinite-smectite minerals in a red-black soil toposequence.** Clay Minerals, 16:195-201, 1981.

JACKSON, M.L., 1956. **Soil Chemical Analysis Advanced Course.** Dept. of Soils, Univ. of Wis. Madison 6, Wis.

JACKSON, M. L. **Soil Chemical Analysis.** 2. ed. Madison: Department os Soil Science-University of Wisconsin. Advanced Course, 1963. 991p. (mimeografado).

JACOMINE, P.T.K.; RIBEIRO, M.R. & MONTENEGRO, J.O. **Levantamento exploratório-reconhecimento de solos do**

**Estado da Paraíba.** Rio de Janeiro. 1972. 683p. (Boletim Técnico, 15, SUDENE/DRN Série Pedologia, 8).

JOHNSTON, C.T.; TOMBÁČZ, E. **Surface Chemistry of Soil Minerals.** Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 2002. pp. 37-67.

JOHNSTON, C.T. **Sorption of organic compounds on clay minerals: A surface functional group approach.** Boulder, Clay Minerals Society Workshop Lectures, 1996. v.8. p.2-44.

JUO, A.S.R **Mineralogical characteristics of Alfisols and Ultisols.** p. 69-86, 1980.

KÄMPF, N.; MARQUES, J.J; CURI, N. **Mineralogia dos solos brasileiros.** eds. Pedologia; Fundamentos. Viçosa, MG, SBCS, 2012. 343p.

KÄMPF, N.; AZEVEDO, A.C. ; DA COSTA JR. M.I. **Estrutura básica de argilominerais 2:1 com hidróxi –Al entrecamadas em Latossolo Bruno do Rio Grande do Sul.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v. 19 , p. 185-199, 1995 a.

KÄMPF, N. & KLAMT, E. **Mineralogia e Gênese de Latossolos (Oxisols) e Solos Podzólicos da Região Nordeste do Planalto Sul-Riograndense.** Revista Brasileira de Ciência Solo, Campinas, v. 2, p.68-73, 1978.

KARATHANASIS, A. D. **Compositional and solubility relationships between Al-hidroxiinterlayered soil smectites and vermiculites.** Soil Science Society of America Journal, Madison, 52: 1500-1508. 1988.

KARATHANASIS, A. D., HAJEK, B. F. **Transformation of smectite to kaolinite in naturally acid soil systems: Structural and thermodynamic consideration.** Soil Science Society Am J 47:158-163, 1983.

KELLOG, C.E. **Preliminary suggestions for the classification and nomenclature of great soil groups in tropical and equatorial regions.** Common. Bur. Soil Sci. Tech. Comm., 46: 76-85, 1949.

KER, J.C. **Latossolos do Brasil: Uma revisão.** Geonomos, 5:17-40, 1997. Disponível em: <http://www.igc.ufmg.br/geonomos/indice51.htm>. Acesso em 16 de outubro de 2013.

KER, J. C. 1997. **Latossolos do Brasil: Uma Revisão.** Belo Horizonte, MG, Geonomos. 1997. v. 5, n. 1, p. 17-40.

KER, J.C. & RESENDE, M. **Caracterização química e mineralógica de solos brunos subtropicais do Brasil.** R. bras. Ci. Solo, 14:215-225, 1990.

KER, J.C.; ALMEIDA, J.A.; FASOLO, J.P. & HOCHMÜLLER, D.P. **Levantamento exploratório de solos.** Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Levantamento de Recursos Naturais. Folha SH 22, Porto Alegre e parte das folhas SH 21 e SI 22 Lagoa Mirim. Rio de Janeiro. 1986. 796p.

KIEHL, E. J. **Manual de edafologia: relações solo-planta.** São Paulo: Agronômica Ceres. 1 ed, 1979. 262 p.

KLEIN, C. & HURLBUT, JR., C.S. **Manual of mineralogy**. New York, John Wiley, 1993. 681 p. In: **Pedologia; Fundamentos**. Viçosa, MG, SBCS, 2012. 343. p.

KUKOVSKY, E. G. Alteration processes in clay minerals. Clay Minerals, 8:1969-1970, 1969. In CORTI, G., SANJURJO, M. J. F., UGOLINI, F. C. **Randomly interstratified kaolinite-smectite from Galicia (NW Spain): a new procedure for determination**. Clays and Clay Minerals, Vol. 46, 1998.

LEMOS, R.C. et al. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul**. Primeira etapa, Planalto Riograndense. Pesq. Agropec. Bras. 1967. 2-71-209.

LEPSCH, I.F. & BUOL, S.W. **Investigations in na Oxisolo-Ultisol toposequence in S.Paulo State, Brazil**. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 38:491-496, 1974.

MacEWAN, D.M.C. & WILSON, M.J. **Interlayer and intercalation complexes of clay minerals**. London, Mineralogical Society, 1980. p.197-248.

MARQUES, J. J. G. S. M.; TEIXEIRA, W.G.; SCHULZE, D.G & CURI, N. **Mineralogy of soils with unusually high exchangeable Al from the western Amazon Region**. Clay Mineralogy, v. 37, p. 651-661, 2002.

MEHRA, O.P., JACKSON, M.L. **Remoção de óxidos de ferro de solos e argilas através do sistema tamponante ditionito-citrato com bicarbonato de sódio**. Argilas e Argilominerais, 7:317-327, 1960.

MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F (eds). **Química e Mineralogia do Solo**. SBCS, Viçosa, Parte I, 695 p. 2009.

MELO, V. F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; SINGH, B.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. **Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do Grupo Barreiras no Município de Aracruz, Estado do Espírito Santo**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 26:53-64, 2002.

MELO, V.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. **Chemical and Mineralogical Properties of Kaolinite-Rich Brazilian Soils**. Soil Science Society of America Journal. Vol. 65. July-August, 2001.

MESTDAGH, M. M., VIELVOYE, L. & HERBILLON, A. J. **Iron in kaolinite: II. The relationship between kaolinite crystallinity and iron content**. Clay Miner., 15:1-13, 1980.

MÖLLER, M.R.F. & KLAMT, E. **Identificação e gênese de argilominerais em latossolo roxo de Santo Ângelo (RS)**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v.6, p.161-166, 1982.

MONIZ, A. C. **Elementos de Pedologia**. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, p. 390, 1975.

MOORE, D.M. & REYNOLDS, ROBERT C. Jr. **X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 2 ed. Oxford University, 1997.

MOSER, J. M. **Solos**. In: IBGE – FUNDAÇÃO INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Geografia do Brasil: região sul**. Rio de Janeiro, 1990. p. 151-187.

NAHON, D.B. **Introduction to the petrology of soils and chemical weathering**. New York, John Wiley & Sons, 1991. 313 p.

NEWMAN, A.C.D. & BROWN, G. **The chemical constitution of clays**. ed. Chemistry of clays and clay minerals. Harlow, Longmans, 1987. p.1-128.

OLIVEIRA, J.B. **Solos do Estado de São Paulo: descrição das classes registradas no mapa pedológico**. Campinas, Instituto Agrônomico. 1999. 108 p. (Boletim científico, 45).

OLIVEIRA, V.; COSTA, A.M.R.; AZEVEDO, W.P.; CAMARGO, M.N.; LARACH, J.O.I. **Levantamento Exploratório de Solos** - Folhas SF.23/24 - Rio de Janeiro/Vitória.

OLIVEIRA, J.B. **Latossolos da quadrícula de Campinas, SP. II Características Morfológicas e Químicas**. Rev. Bras. Cienc. Solo, 1:108-114. 1977.

PALMIERI, F. **A study of a climosequence of soils derived from volcanic rock parent material in Santa Catarina and Rio Grande do Sul States, Brazil**. West Lafayette, Purdue University, 1986. 259p. (Tese Ph.D.)

PÖTTER, R.O.; CARVALHO, A.P.; FLORES, C.A. & BOGNOLA, I. **Solos do Estado de Santa Catarina. - Rio de Janeiro: Embrapa Solos**. (Embrapa Solos. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento; n. 46). 2004.

PÖTTER, R.O. & KÄMPF, N. **Argilo-minerais e óxidos de ferro em cambissolos e latossolos sob regime climático térmico údico no Rio Grande do Sul.** R. Bras. Ci. Solo, 5:153-159, 1981.

QUIRK, J.P. & AYILMORE, L.A.G. Domain and quasi-crystalline regions in clay systems. Soil. Sci. Soc. Am. J., 35:652-654, 1971. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F (eds). **Química e Mineralogia do Solo.** SBCS, Viçosa, Parte I, 695 p. 2009.

RAYAN, P. C., HUERTAS, F. J. **The temporal evolution of pedogenic Fe-smectite to Fe-kaolin via interstratified kaolin-smectite in a moist tropical soil chronosequence.** Geoderma 151, 1-15, 2009.

RESENDE, M. et al. **Mineralogia de solos brasileiros: interpretação e aplicações.** Lavras: Editora UFLA, 2005. 192 p.

REYNOLDS, R.C. Jr. **NEWMOD, a computer program for the calculation of one-dimensional diffraction patterns of mixed-layered clays.** R. C. Reynolds, 8 Brook Rd., Hanover, NH, USA. 1985.

RICH, C.I. Hydroxy interlayers in expansible layer silicates. Clays Clay Miner., 16:15-30,1968. In: **Pedologia; Fundamentos.** Viçosa, MG, SBCS, 2012. 343. p.

RODRIGUES, T.E. **Caracterização e gênese de solos brunos do maciço alcalino de Poços de Caldas - MG.** Piracicaba, ESALQ, 1984. 255p. (Tese D.S.)

SANTOS, H. G. et al; **Proposta de atualização da segunda edição do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** Dados eletrônicos. — Rio de Janeiro : Embrapa Solos, 2009.

SANTOS, H. G. et al; **Proposta de atualização da segunda edição do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** Dados eletrônicos – Documentos – Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2012.

SANTOS H. G. et al; **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** Brasília (DF): Embrapa, 2013. 3 ed. rev. ampl. 353 p.

SANTOS, P.S. Ciência e tecnologia das argilas. São Paulo, Edgard Blücher, 1989. 408 p. In: **Pedologia; Fundamentos.** Viçosa, MG, SBCS, 2012. 343. p.

SCHAFFER, W. M. & SINGER, M.J. **A new method of measuring shrink-swell potential using soil pastes.** Vol. 40 Soil Sci. Soc. Am. J. 1976.

SILVA, L. **Caráter retrátil de Nitossolos e Latossolos do Sul do Brasil.** Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo). Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias, Lages, SC. 2015.

TESSIER, D. Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation [Ph. D thesis]. Paris, France: Université de Paris, VII. 361 p, 1984. In: CORTI, G., SANJURJO, M. J. F., UGOLINI, F. C. **Randomly interstratified kaolinite-smectite from Galicia (NW Spain): a new procedure for determination.** Clays and Clay Minerals, Vol. 46, 1998.

THIRY, M. Les kaolinites de Provins: Géologie et cristallinité. Bull Mineral, 105:521-526, 1982 in CORTI, G., SANJURJO, M. J. F., UGOLINI, F. C. **Randomly interstratified kaolinite-smectite from Galicia (NW Spain): a new procedure for determination.** Clays and Clay Minerals, Vol. 46, 1998.

THIRY, M., WEBER, F. Convergence de comportement entre les interstratifiés kaolinite-smectite et les fire-clays. Clay Mineral, 12:83-91, 1977. In: CORTI, G., SANJURJO, M. J. F., UGOLINI, F. C. **Randomly interstratified kaolinite-smectite from Galicia (NW Spain): a new procedure for determination.** Clays and Clay Minerals, Vol. 46, 1998.

THORP, J.; SMITH, G. D. **Higher categories for soil classification.** Soil Science, Baltimore, v. 67, p. 117-126, 1949.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA. SUPERINTENDÊNCIA DE DESENVOLVIMENTO DA REGIÃO SUL. 1973. **Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado de Santa Catarina.** Santa Maria, Universidade Federal de Santa Maria, 2v.

WADA, K., KAKUTO, Y. **Intergradiente vermiculite-kaolin mineral in a Korean Ultisol.** Clays and Clay Minerals, 31:183, 190, 1983.

WATANABE, T., SAWADA, Y., RUSSELL, J. D., McHARDY, W. J., WILSON, M. J. **The conversion of montmorillonite to interstratified halloysite-smectite by weathering in the Omi Acid Clay Deposit, Japan.** Clay Mineral, 27:159-173, 1992.

WHITE, R. E. **Princípios e Práticas da Ciência do Solo.** Organização Andrei, São Paulo, 2009. 4 ed. 409 p.

WHITING, L. D. ; ALLARDICE, W. R. **X-ray diffraction techniques**. Physical and mineralogical methods. 2. ed. Madison : SSSA, 1986. p. 331-362.

WILDING, L.P. & TESSIER, D. **Genesis of Vertisols: Shrink-swell phenomena**. College Station, Soil Management Support Services and Texas A&M University System, 1988. p.55-81. (Techn. Monogr., 18).

YERIMA, B. P. K., CALHOUN, F. G., SENKAYI, A. L., DIXON, J. B. **Occurrence of interstratified kaolinite-smectite in El Salvador vertisols**. Soil Science Society Am J, 49:462-466, 1985.

## ANEXOS

### ANEXO 1

#### **Descrição morfológica – P1 - LB<sub>VAC</sub>**

DATA: 13/10/1999

CLASSIFICAÇÃO ANTERIOR: LATOSSOLO BRUNO ÁLICO  
epidistrófico A proeminente textura muito argilosa

CLASSIFICAÇÃO ATUAL: LATOSSOLO BRUNO Distrófico  
típico

LOCALIZAÇÃO: cerca de 5 km de Vacaria na estrada para Bom  
Jesus, 550 metros além da entrada para a Unidade do Centro de  
Uva e Vinho da Embrapa, barranco do lado direito.

COORDENADAS: 28°30'47.40"S; 50°53'36.90"W

SITUAÇÃO NA PAISAGEM: terço superior de encosta com 5%  
de declive

ALTITUDE: 1000 m

LITOLOGIA E FORMAÇÃO GEOLÓGICA: rochas basálticas  
do Grupo São Bento, Juro-Cretáceo.

MATERIAL ORIGINÁRIO: produtos de alteração das rochas  
acima mencionadas

RELEVO LOCAL: suave ondulado

RELEVO REGIONAL: suave ondulado e ondulado

EROSÃO: não aparente

DRENAGEM: bem acentuadamente drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA: campo subtropical

USO ATUAL: pastagem

DESCRITO E COLETADO: Gustavo Ribas Curcio, Américo  
Pereira de Carvalho, Márcio Rossi, Jaime Antônio de Almeida e  
Maurício Rizzato Coelho,

#### **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

**A1** – 26 cm; bruno-escuro (8,5YR 3/3), bruno a bruno-escuro (8,5YR 4/2, seco); muito argilosa; moderada grande a pequena blocos subangulares que se desfaz em moderada a forte pequena e muito pequena granular; ligeiramente dura, friável a firme, plástica e pegajosa; transição gradual e plana,

**A2** – 44 cm; bruno-escuro (8,5YR 3/3,5), bruno a bruno-escuro (8,5YR 4/2, seco); muito argilosa; moderada pequena e média blocos subangulares que se desfaz em moderada a forte pequena e muito pequena granular; dura, friável, plástica e pegajosa; transição clara e plana,

**AB** – 65 cm; bruno a bruno-escuro (8,5YR 4/3, úmido e seco); muito argilosa; moderada grande blocos subangulares que se desfaz em moderada a forte pequena e muito pequena granular; dura, friável, plástica e pegajosa; transição clara e plana,

**BA** – 80 cm; bruno a bruno-escuro (7,5YR 4/4); muito argilosa; fraca a moderada grandes blocos subangulares que se desfaz em moderada pequena e muito pequena granular; muito dura, friável a firme, plástica e pegajosa; transição clara e plana,

**Bw1** – 100 cm; bruno-forte (7,5YR 4/6); muito argilosa; fraca grande blocos subangulares que se desfaz em moderada pequena e muito pequena granular; muito dura, friável, ligeiramente plástica e pegajosa; transição difusa e plana,

**Bw2** – 130 cm; bruno-avermelhado (6,0YR 4/4); muito argilosa; fraca grande blocos subangulares que se desfaz em moderada pequena e muito pequena granular; muito dura, friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa a pegajosa; transição difusa e plana,

**Bw3** – 177 cm; vermelho-amarelado (5YR 4/6); muito argilosa; fraca grande blocos subangulares que se desfaz em moderada muito pequena e pequena granular; muito dura, friável a firme, ligeiramente plástica e pegajosa; transição difusa e plana,

**Bw4** – 220 cm+; bruno-forte (7,5YR 4/6); muito argilosa; fraca grande blocos subangulares que se desfaz em moderada pequena e

muito pequena granular; muito dura, friável a firme, ligeiramente plástica e pegajosa,

**RAÍZES:** A1 – muitas fasciculadas finas e médias; A2 – muitas a comuns fasciculadas finas; AB – comuns finas; BA, Bw1 e Bw2 – poucas finas; Bw3 e Bw4 – raras finas,

**POROS:** A1 e A2 – muitos muito pequenos e pequenos comuns médios; AB – muitos muito pequenos e pequenos, comuns médios, poucos grandes; BA – muitos muito pequenos e pequenos, poucos médios e grandes; Bw1 – muitos muito pequenos e pequenos, comuns médios; Bw2 – muitos muito pequenos e pequenos, comuns médios, poucos grandes; Bw3 e Bw4 – comuns pequenos e muito pequenos, poucos médios.

## **ANEXO 2**

### **Descrição morfológica – P2- LV<sub>CN</sub>**

DATA – 24/07/99,

CLASSIFICAÇÃO ATUAL – Latossolo Vermelho Distrófico retrático úmbrico,

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO - Rodovia BR-470, trecho Campos Novos - Curitibaanos, a 13,2Km após o trevo principal de acesso a Campos Novos e a cerca de 2km antes do trevo para São José do Cerrito, em barranco do lado direito da rodovia, Município de Campos Novos, SC,

COORDENADA– 27° 22' 34,93|S; 51° 05' 26,92| W

SITUAÇÃO, DECLIVE e COBERTURA VEGETAL SOBRE O

PERFIL - Coletado em barranco de corte de estrada, topo de elevação, com área de relevo suave ondulado, cerca de 6% de declive, sob vegetação de campo nativo,

ALTITUDE - 939m,

LITOLOGIA – Basalto,

FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Serra Geral,

MATERIAL ORIGINÁRIO – Produtos de alteração do basalto,  
 CRONOLOGIA – Jurássico Triássico, Grupo São Bento,  
 PEDREGOSIDADE – Não pedregoso,  
 ROCHOSIDADE - Não rochoso,  
 RELEVO LOCAL – Suave ondulado,  
 RELEVO REGIONAL – Ondulado,  
 EROSÃO – Não aparente,  
 DRENAGEM - Bem drenado,  
 USO ATUAL – Campo nativo,  
 CLIMA – Cfb,

DESCRITO E COLETADO POR - Joelcio Gmach; Douglas A,  
 N, de Oliveira; Jaime Antonio Almeida,

### **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

**A1** 0 – 11 cm, bruno-avermelhado escuro (5YR 3/3, úmido);  
 bruno avermelhado escuro (5YR 3/4, seco); muito argilosa,  
 moderada muito pequena e pequena granular; ligeiramente duro,  
 friável à firme; transição gradual e plana.

**A2** 11 – 35 cm, bruno-avermelhado escuro ( 5YR 3/3, úmido);  
 vermelho amarelado (5YR 4/6, seco); muito argilosa; fraca à  
 moderada pequena e média blocos subangulares e moderada  
 pequena granular;, ligeiramente dura, friável à firme; transição  
 gradual e plana,

**AB** 35 – 50 cm, bruno-avermelhado escuro (5YR 3/4 úmido);  
 bruno avermelhado (5YR 4/4, seco); muito argilosa; fraca à  
 moderada pequena e média blocos subangulares; ligeiramente  
 duro, friável; transição gradual e plana,

**BA** 50 – 71 cm, bruno-avermelhado escuro (4YR 3/4, úmido);  
 vermelho amarelado (4YR 4/6 seco); argilosa; moderada pequena  
 e média blocos subangulares; ligeiramente duro, friável à firme;  
 transição gradual e plana,

**Bw1** 71 – 98 cm, bruno avermelhado escuro (3,5YR 3/4, úmido);  
 bruno avermelhado escuro (3,5YR 3/8, seco); argilosa, fraca à  
 moderada, pequena e média blocos subangulares e forte pequena e

muito pequena granular; ligeiramente duro, friável a firme; transição difusa e plana,

**Bw2** 98 – 220 cm, vermelho escuro (2,5YR 3/6, úmido); vermelho escuro (2,5YR 4/6, seco); argilosa, fraca muito pequena e pequena blocos subangulares e forte pequena e muito pequena granular; duro, friável; transição difusa e plana,

**Bw3** 220 – 350 cm + (coletada amostra com trado na profundidade de 350 cm), Atividade da Argila: Bw1: 7,4; Bw2: 7,5; Relação textural = 1,09.

### ANEXO 3

#### **Descrição morfológica – P3 - NB<sub>CUR</sub>**

**DESCRIÇÃO GERAL:** PROJETO: XXXIV *Congresso Brasileiro de Ciência do Solo*, INSTITUIÇÃO: EPAGRI-CIRAM (Empresa de Pesquisa e Extensão Rural de SC-Centro de Informações de Recursos Ambientais e de Hidrometeorologia de Santa Catarina); IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística); UDESC-DSRN (Universidade do Estado de Santa Catarina-Departamento de Solos e Recursos Naturais); UFSC (Universidade Federal de Santa Catarina).

**DATA:** 16/10/2012

**CLASSIFICAÇÃO:** NITOSSOLO BRUNO.

**UNIDADE DE MAPEAMENTO:** Vacaria.

**LOCALIZAÇÃO:** Aproximadamente 1 km a partir do trevo de Curitiba na BR470 sentido a Campos Novos no lado esquerdo da via.

**MUNICÍPIO E ESTADO:** Curitiba - SC.

**COORDENADAS:** 27°18'42,2"S e 50°35'26,8"W (Datum SAD69).

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL:** barranco em beira de estrada com aproximadamente 10% de declive coberto por gramíneas.

**ALTITUDE:** 1018 m.

**LITOLOGIA:** Basalto.

**FORMAÇÃO GEOLÓGICA:** Serra Geral.

**CRONOLOGIA:** Juro-Cretáceo.

**MATERIAL ORIGINÁRIO:** Intemperismo/alteração do material supracitado.

**PEDREGOSIDADE:** Não pedregoso.

**ROCHOSIDADE:** Não rochoso.

**RELEVO LOCAL:** Suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL:** Ondulado.

**EROSÃO:** Não aparente.

**DRENAGEM:** Bem drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA:** Floresta subtropical perenifólia (floresta ombrófila mista) e vegetação campestre de altitude (campo subtropical).

**USO ATUAL:** Pastagem.

**CLIMA:** Cfb.

**DESCRITO E COLETADO POR:** Antônio Lunardi Neto; Denilson Dortzbach; Jaime Antônio Almeida; Pablo Grahl dos Santos e Sérgio Hideiti Shimizu.

### **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

**A1** - 0-15 cm; bruno-escuro (7,5YR 3/3, úmido) e bruno-acinzentado-escuro (10YR 4/2, seco); moderada pequena granular e moderada pequena e muito pequena blocos angulares e subangulares; dura, friável, plástica e pegajosa; transição plana e gradual.

**A2** - 15-40 cm; bruno-escuro (7,5YR 3/3, úmido) e bruno-acinzentado-escuro (10YR 4/2, seco); moderada pequena e muito

pequena blocos angulares e subangulares e moderada pequena granular; dura, friável, plástica e pegajosa; transição plana e clara. **AB** - 40-55 cm; bruno-escuro (7,5YR 3/3, úmido) e bruno (7,5YR 4/3, seco); moderada pequena e muito pequena blocos angulares e subangulares; dura, friável a firme, plástica e pegajosa; transição plana e gradual.

**BA** - 55-80 cm; bruno-avermelhado-escuro a bruno-avermelhado (5YR 3,5/4, úmido) e bruno-avermelhado (5YR 4/4, seco); forte grande prismática que se desfaz em moderada média e pequena blocos subangulares e angulares; cerosidade fraca e comum; muito dura, firme, ligeiramente plástica e pegajosa; transição plana e gradual.

**Bt<sub>1</sub>** - 80-128 cm; bruno-avermelhado-escuro (5YR 3/4, úmido) e bruno-avermelhado (5YR 4/4, seco); forte grande prismática que se desfaz em moderada média e pequena blocos subangulares; cerosidade moderada e comum; muito dura a extremamente dura, firme, ligeiramente plástica e pegajosa; transição plana e difusa.

**Bt<sub>2</sub>** - 128/180 cm; bruno-avermelhado-escuro (5YR 3/4, úmido) e bruno-avermelhado (5YR 4/4, seco); forte grande prismática que se desfaz em moderada média e pequena blocos subangulares; cerosidade moderada e comum; superfícies foscas comuns vermelho-amareladas; muito dura, firme, ligeiramente plástica e pegajosa; transição plana e difusa.

**Bt<sub>3</sub>** - 180-210+ cm; bruno-avermelhado-escuro a bruno-avermelhado (4YR 3,5/4, úmido); fraca a moderada grande prismática que se desfaz em fraca a moderada média e grande blocos subangulares; superfícies foscas comuns vermelho-amareladas; friável, plástica e ligeiramente pegajosa.

**RAÍZES** – Abundantes fasciculadas finas no A1 e A2; muitas fasciculadas finas no AB e BA; comuns fasciculadas finas no Bt<sub>1</sub>; poucas fasciculadas finas no Bt<sub>2</sub> e raras fasciculadas finas no Bt<sub>3</sub>.

**OBSERVAÇÕES:**

- Grãos de quartzo milimétricos e centimétricos comuns no AB, BA e Bt<sub>1</sub>, raros centimétricos nos demais horizontes inferiores;
- Pelotas centimétricas de material orgânico na parte inferior do B;
- Intensa atividade biológica de cupins até o Bt<sub>1</sub>;
- Intenso fendilhamento no B quando seco “caráter retrátil”;
- Capeamento de plasma vermelho-amarelado (5YR 4/6) no Bt<sub>3</sub> recobrando toda a face de alguns macroagregados principalmente nas fendas maiores, idem no Bt<sub>2</sub>, mas em menor quantidade.

## **ANEXO 4**

### **Descrição morfológica – P4 – NB<sub>ps</sub>**

DATA – 25/06/2008

CLASSIFICAÇÃO ATUAL – Nitossolo Bruno Distrófico húmico latossólico rúbrico,

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO - BR-282 – trecho Vargeão – Ponte Serrada a 16,5Km após o trevo de Vargeão e a 3 km antes do acesso a Ponte Serrada, Ponte Serrada, SC,

COORDENADA – 26° 51’ 22,91S; 52° 02’ 32,71W

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL – topo de elevação com 5% de declive sob culturas anuais,

ALTITUDE – 1065m,

LITOLOGIA – Efusivas ácidas – Dacito,

FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Serra Geral,

MATERIAL ORIGINÁRIO – produto de decomposição das rochas supracitadas,

CRONOLOGIA – Jurássico Triássico, Grupo São Bento,

PEDROGOSIDADE – Não pedregoso,

ROCHOSIDADE – Não rochoso,  
 RELEVO LOCAL – Suave ondulado,  
 RELEVO REGIONAL – Ondulado,  
 EROSÃO– Não aparente,  
 DRENAGEM – Bem drenado,  
 VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta Ombrófila Mista (com pinheiros),  
 USO ATUAL – Culturas anuais,  
 CLIMA – Cfb  
 DESCRITO E COLETADO POR – Jaime Antonio de Almeida, Murillo Pundek, João Bertoldo de Oliveira, César da Silva Chagas, José Augusto Laus Neto, Denílson Dortzbach, André da Costa,

### DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

**A1 0 – 21 cm;** bruno (7,5YR 4/2, úmido); bruno avermelhado escuro (5YR 3/3, seco); muito argilosa; moderada média e pequena granular; firme; plástico a muito plástico e pegajoso; transição gradual e plana,

**A2 21 – 34 cm;** bruno (7,5YR 4/3, úmido); bruno escuro (7,5YR 3/2, seco); muito argilosa; moderada média blocos subangulares e moderada média e pequena granular; firme; plástico a muito plástico e pegajoso; transição clara e plana,

**AB 34 – 66 cm;** bruno (7,5YR 4/4, úmido); bruno (7,5YR 4/4, seco); muito argilosa; moderada a fraca média e pequena blocos subangulares; friável; plástico a muito plástico e pegajoso; transição gradual e plana,

**BA 66 – 86 cm;** bruno forte (7,5YR 5/6, úmido); bruno forte (7,5YR 4/6, seco); muito argilosa; moderada a fraca média e pequena blocos subangulares; cerosidade fraca e pouca; friável; plástico a muito plástico e pegajoso; transição difusa e plana,

**Bt1 86 – 130 cm;** bruno forte (7,5YR 4/6, úmido); bruno forte (7,5YR 5/6, seco); muito argilosa; moderada a fraca média prismática que se desfaz em moderada a fraca média e 367

pequena blocos subangulares; cerosidade fraca e pouca; friável; plástico e pegajoso; transição difusa e plana,

**Bt2 130 – 159 cm;** bruno forte (6YR 4/6, úmido); bruno forte (7,5YR 5/8, seco); muito argilosa; moderada a fraca média e pequena blocos subangulares e angulares; cerosidade moderada e pouca; firme; ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso; transição clara e plana,

**Bt3 159 – 217 cm+;** vermelho escuro (3,5YR 4/6, úmido); vermelho amarelado (5YR 4/6, seco); muito argilosa; moderada a fraca média e pequena blocos subangulares; cerosidade moderada e comum; friável a firme; ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso,

**OBSERVAÇÕES:** Raízes: A1: poucas, muito finas e finas, A2; AB E Bt1: raras e finas, Ausente nos demais horizontes, Atividade de Argila: Bt1: 12,9; Bt2: 10,1; Bt3: 9,6; Relação Textural: 1,05.

## ANEXO 5

### Descrição morfológica – P5 - LB<sub>VAR</sub>

DATA – 25/06/2008

CLASSIFICAÇÃO ATUAL – Latossolo Bruno Distrófico nitossólico húmico, textura muito argilosa, álico, caulínico, mesoférrico, fase floresta subtropical perenifólia altimontana (mista com pinheiros), relevo suave ondulado,

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO: BR-282, trecho Vargeão – Ponte Serrada a 10Km após o trevo principal de Vargeão, 100m antes do Km 467, em barranco do lado direito da rodovia, Município de Vargeão,

COORDENADAS – 26° 51' 13,3"S; 52° 05' 56"W

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL – topo de elevação com declividade de 3% sob vegetação herbácea e arbustiva em contato com culturas anuais,

ALTITUDE – 1043m

LITOLOGIA – Efusivas ácidas - Dacito

FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Grupo São Bento – Formação Serra Geral

MATERIAL ORIGINÁRIO – produto de decomposição das rochas supracitadas

CRONOLOGIA – Jurássico – Cretáceo – 120 - 140 Ma

PEDREGOSIDADE – não pedregoso

ROCHOSIDADE – não rochoso

RELEVO LOCAL – suave ondulado

RELEVO REGIONAL – ondulado

EROSÃO – não aparente

DRENAGEM – bem drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta Ombrófila Mista (com pinheiro)

USO ATUAL – culturas anuais

CLIMA – Cfb

DESCRITO E COLETADO POR – Jaime Antonio de Almeida, Murillo Pundek, João Bertoldo de Oliveira, César da Silva Chagas, José Augusto Laus Neto, Denílson Dortzbach, André da Costa,

## **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

**A1** 0–30cm; bruno muito escuro (10YR 2/2, úmido); bruno avermelhado escuro (5YR 3/2, seco); muito argilosa; moderada pequena a muito pequena granular; muito friável; plástico e pegajoso; transição gradual e plana,

**A2** 30–71cm; bruno acinzentado muito escuro (10YR 3/2, úmido); bruno avermelhado escuro (5YR 3/2, seco); muito argilosa; fraca média blocos subangulares e moderada média e pequena granular; friável; plástico e pegajoso; transição clara e plana,

**AB** 71–80cm; bruno escuro (10YR 3/3, úmido); bruno escuro (7,5YR 3/4, seco); muito argilosa; fraca a moderada média blocos subangulares e moderada média e pequena granular; friável a

muito friável; plástico a muito plástico e pegajoso; transição clara e plana,

**BA** 89–94cm; bruno (8YR 4/3, úmido); bruno amarelado escuro (10YR 4/6, seco); muito argilosa; fraca a moderada média e pequena blocos subangulares; friável; plástico a muito plástico e pegajoso; transição gradual e plana,

**Bw1** 94–123cm; bruno amarelado escuro (8YR 4/4, úmido); bruno amarelado escuro (10YR 4/6, seco); muito argilosa; fraca a moderada média e pequena blocos subangulares e forte muito pequena granular; friável; plástico e pegajoso; transição gradual e plana,

**Bw2** 123–174cm; bruno forte (7,5YR 4/6, úmido); bruno forte (7,5YR 5/6, seco); muito argilosa; moderada a fraca média prismática que se desfaz em moderada a fraca média e pequena blocos subangulares; cerosidade fraca e pouca; firme; ligeiramente plástico e pegajoso; transição difusa e plana,

**Bw3** 174–206cm; bruno (7,5YR 4,5/4, úmido); bruno forte (7,5YR 5/6, seco); muito argilosa; fraca a moderada pequena blocos subangulares e angulares; cerosidade fraca e pouca; firme; ligeiramente plástico e pegajoso,

### **OBSERVAÇÕES:**

Raízes: A1 e A2 – muitas, finas e médias

AB; BA; Bw1; Bw2 – comuns e finas

- Intensa atividade de formigas no Bw1 e Bw2.

## **ANEXO 6**

### **Descrição morfológica – P6 - NB<sub>PAI</sub>**

DATA – 23/06/2008

CLASSIFICAÇÃO – Nitossolo Bruno Distrófico típico, textura muito argilosa, Amoderado, álico, caulínítico, mesoférrico, fase

moderadamente rochosa, floresta subtropical perenifólia  
 altimontana (mista com pinheiros), relevo ondulado,  
**LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO-** Trevo da BR-282  
 com a SC-438, pela SC-438 em direção a Paniel e São Joaquim, a  
 21,4Km do trevo e a 2,1Km após a Polícia Rodoviária, em  
 barranco do lado esquerdo da rodovia, Município de Paniel,  
**COORDENADAS** – 27° 53' 41,8"S; 50° 07' 45"W  
**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O**  
**PERFIL** – meia encosta com 15% de declive, sob campo com  
 araucárias e matas de galeria,  
**ALTITUDE** – 1150m  
**LITOLOGIA** – Basalto  
**FORMAÇÃO GEOLÓGICA** – Grupo São Bento; Formação Serra  
 Geral  
**MATERIAL ORIGINÁRIO** – produto da decomposição das  
 rochas supracitadas  
**CRONOLOGIA** – Jurássico – Cretáceo – 120 - 140 Ma  
**PEDREGOSIDADE** – não pedregosa (no perfil)  
**ROCHOSIDADE** – moderadamente rochoso  
**RELEVO LOCAL** – ondulado  
**RELEVO REGIONAL** – ondulado  
**EROSÃO** – não aparente  
**DRENAGEM** – moderadamente drenado  
**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** – Floresta Ombrófila Mista (com  
 pinheiro)  
**USO ATUAL** – pastagem  
**CLIMA** – Cfb  
**DESCRITO E COLETADO POR** – Jaime Antonio de Almeida,  
 Murillo Pundek João Bertoldo de Oliveira, César da Silva Chagas,  
 José Augusto Laus Neto, Denílson Dortzbach, André da Costa,

## **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

**A** 0-17cm; (8YR 4/4, úmido); bruno forte (7,5YR 4/6, seco); muito argilosa; moderada a fraca blocos subangulares e moderada pequena e média granular; ligeiramente duro a duro; friável a firme; plástico e pegajoso, transição gradual,

**AB** 17-43cm; bruno amarelado escuro (10YR 4/4, úmido); bruno forte (7,5YR 4/6, seco); muito argilosa; moderada a fraca média prismática que se desfaz em moderada a fraca grande blocos subangulares; duro; firme; plástico e pegajoso; transição gradual,

**BA** 43-63cm; bruno amarelado escuro (9YR 4/4, úmido); bruno amarelado escuro (10YR 4/6, seco); muito argilosa; moderada a fraca média prismática que se desfaz em moderada a fraca média blocos subangulares; firme; duro; plástico e pegajoso; transição difusa,

**Bt1** 63-94cm; vermelho amarelado (8YR 4/6, úmido); bruno amarelado (10YR 5/6, seco); muito argilosa; moderada grande prismática que se desfaz em moderada média blocos subangulares, duro; firme; plástico e pegajoso; transição difusa,

**Bt2** 94-127cm; bruno amarelado escuro 9YR 4/6, úmido); bruno amarelado (10YR 5/8, seco); muito argilosa; moderada a forte prismática que se desfaz em moderada média e grande blocos subangulares; cerosidade fraca e comum; firme; plástico e pegajoso; transição difusa e plana,

**Bt3** 127-146cm; bruno amarelado escuro (10YR, 4/6, úmido); bruno amarelado (10YR 5/6, seco); muito argilosa; moderada média prismática que se desfaz em moderada média e grande blocos angulares; cerosidade fraca e comum; firme; plástico e ligeiramente pegajoso; transição gradual e plana.

**Bt4** 146-174cm; bruno amarelado (10YR 5/6, úmido); bruno amarelado (10YR 5/6, seco); argilosa; moderada grande blocos subangulares; firme a muito firme; ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso; transição abrupta e plana,

**BC** 174-190 cm+,

**OBSERVAÇÕES:**

**Bt1** – o consenso para a cerosidade foi fraca e pouca (Jaime: fraca e comum); (Bertoldo: moderada e comum),

**Bt2** – cerosidade (Bertoldo: moderada e comum); (César: Moderada e pouca),

**Bt3** – presença de cutans (ferri argilans) grau moderado na superfície dos blocos com cores 7,5YR 5/8,

**Bt4** – presença de cutans de grau forte e comuns nas faces verticais (ferri argilans) com cores 7,5YR 5/8,

Na porção inferior do Bt4, próximo ao contato com a camada do manganês, observa-se cores de redução apresentando mosqueados com cores 7,5YR 5/8,

**Raízes:** A – muitas e fasciculadas

AB – muitas e fasciculadas

BA – comuns Bt1 – poucas

Bt2/ Bt3/ Bt4 – raras

## **ANEXO 7**

### **Descrição morfológica – P7 – LV<sub>CAS</sub>**

DATA – 1996

CLASSIFICAÇÃO – Latossolo Vermelho distroférico húmico, textura muito argilosa, húmico, caulínítico, distroférico, fase moderadamente rochosa, floresta subtropical perenifólia altimontana (mista com pinheiros), relevo ondulado,

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO- Município de Cascavel (PR), localizado no Terceiro Planalto Paranaense, fazendo parte do Planalto de Guarapuava, situados entre os Rios Iguaçu e Piquiri, limitando-se a oeste pelo rio Paraná e a leste pela serra da Boa Esperança

COORDENADAS –27° 22' 27''S; 53° 27' 19''W

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL – De maneira geral, o Terceiro Planalto é a região fisiográfica paranaense mais simples pelas suas formas e estruturas, com chapadas de encostas suaves

ALTITUDE – 781 m

LITOLOGIA – Basalto vacuolar

MATERIAL ORIGINÁRIO – produto da decomposição das rochas supracitadas

CRONOLOGIA – Jurássico – Cretáceo – 120 - 140 Ma

PEDREGOSIDADE – não pedregosa (no perfil)

ROCHOSIDADE – moderadamente rochoso

RELEVO LOCAL – ondulado

RELEVO REGIONAL – ondulado

EROSÃO – não aparente

DRENAGEM – acentuadamente drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta tropical

USO ATUAL – pastagem

CLIMA – Cfa

Obs.: Coletado e descrito segundo Lemos & Santos (1996)

## DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

**Bw1** 67-145cm; vermelho escuro (2,5YR,3/6, úmido); textura muito argilosa; estrutura moderada, muito pequena, bloco subangular; consistência úmida friável; consistência molhada plástico e pegajoso.

**Bt4** 145–176cm; vermelho (10R 4/6, úmido); textura argilosa; estrutura moderada, muito pequena, com blocos subangulares; consistência úmida firme; consistência plástica e pegajoso.