

**ARTHUR STEFANELLI GASPARINI**

**MINERAIS DA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS AMAZÔNICOS E SÍNTESE DE  
ÓXIDOS DE ALUMÍNIO: MORFOLOGIA E CRISTALINIDADE**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Maurício Paulo Ferreira Fontes

Coorientador: João Carlos Ker

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

G249m  
2023 Gasparini, Arthur Stefanelli, 1994-  
Minerais da fração argila de solos amazônicos e síntese de  
óxidos dealumínio: morfologia e cristalinidade / Arthur  
Stefanelli Gasparini. – Viçosa, MG, 2023.  
1 tese eletrônica (127 f.): il. (algumas color.).

Inclui anexo.

Orientador: Maurício Paulo Ferreira Fontes.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,  
Departamento de Solos, 2023.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2023.711>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Solos - Amazônia. 2. Mineralogia do solo. 3. Caulinita.  
4. Gibbsita. 5. Goethita. 6. Bayerita. 7. Pseudoboehmita.  
8. Gama-Alumina. I. Fontes, Maurício Paulo Ferreira, 1951-.  
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Solos.  
Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas.  
III. Título.

CDD 22. ed. 631.49811

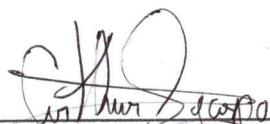
**ARTHUR STEFANELLI GASPARINI**

**MINERAIS DA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS AMAZÔNICOS E SÍNTESE DE  
ÓXIDOS DE ALUMÍNIO: MORFOLOGIA E CRISTALINIDADE**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 31 de agosto de 2023.

Assentimento:

  
\_\_\_\_\_  
Arthur Stefanelli Gasparini  
Autor

  
\_\_\_\_\_  
Maurício Paulo Ferreira Fontes  
Orientador

*À minha família*

## **AGRADECIMENTOS**

À Irene Aparecida Stefanelli e Antônio Gasparini, meus pais, pelo amor, apoio confiança, incentivo e dedicação. Ao meu irmão, Bruno Stefanelli Gasparini, e aos meus primos e tias, por todo companheirismo e ensinamentos. Também agradeço ao restante de minha família, especialmente ao meu tio Roberto Freitas, pelos inúmeros exemplos de vida.

À minha namorada, Larissa, por todo carinho, apoio e incentivo.

Aos meus amigos e colegas, pelos momentos felizes e de crescimento, os quais tornaram essa caminhada muito proveitosa de ser trilhada. Agradeço em particular àqueles que me acompanharam no Laboratório de Mineralogia do Solo.

Ao Professor Maurício Fontes, pelo enorme apoio e inspiração, e pelos ensinamentos, confiança e orientação, que em muito enriqueceram meu aprendizado nesta etapa.

Ao Professor João Ker, pelos ensinamentos, sugestões e apoio nas várias etapas deste trabalho.

À professora Cristine Muggler, pelo apoio, amizade e ensinamentos.

Ao Departamento de Solos e seus professores, pelos ensinamentos e oportunidades.

Ao laboratorista José Maurício, pelo apoio durante a execução das análises deste trabalho.

Aos demais laboratoristas do Departamento de Solos que auxiliaram direta e indiretamente em minhas análises, e aos demais funcionários que se dedicam ao bom funcionamento do departamento, tornando-o um ambiente agradável e proveitoso.

A todos que, direta ou indiretamente, participaram ou contribuíram com a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## **BIOGRAFIA**

ARTHUR STEFANELLI GASPARINI, filho de Irene Aparecida Stefanelli e Antonio Gasparini, nasceu na cidade de Ribeirão Preto, São Paulo, no dia 09 de abril de 1994.

Ingressou na Universidade Federal de Viçosa em 2012, no curso de Engenharia Florestal, concluindo-o no primeiro semestre de 2017. Durante este período acadêmico, foi bolsista de iniciação científica no Departamento de Engenharia Florestal – UFV, monitor no Departamento de Solos - UFV e bolsista do Programa de Apoio ao Ensino da Fundação Arthur Bernardes nesse mesmo departamento

Em Março de 2017, iniciou o curso de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, do Departamento de solos da Universidade Federal de Viçosa, sob orientação do professor Maurício P. F. Fontes, defendendo sua dissertação em Fevereiro de 2019.

Em Março de 2019, ingressou no curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, no mesmo departamento e instituição, sob orientação do professor Maurício P. F. Fontes, e coorientação do professor João Carlos Ker. Neste período, atuou como monitor nível 2, ministrando aulas teóricas e práticas para cursos de graduação. Defendeu sua tese em agosto de 2023.

## RESUMO

GASPARINI, Arthur Stefanelli, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2023. **Minerais da fração argila de solos amazônicos e síntese de óxidos de alumínio: morfologia e cristalinidade**. Orientador: Maurício Paulo Ferreira Fontes. Coorientador: João Carlos Ker.

A Amazônia é um importante bioma brasileiro, sendo considerada a maior e uma das mais biodiversas florestas tropicais do planeta. É também o mais extenso bioma deste país, ocupando quase metade de seu espaço territorial. Porém, apesar de sua importância, observa-se que ainda há grande necessidade de promover o avanço do conhecimento acerca dos solos amazônicos e suas inter-relações. Trabalhos recentes vêm mostrando que as gibbsitas de solos amazônicos apresentam características morfológicas e cristalinidade mais semelhantes àquelas de gibbsitas provenientes de depósitos geológicos, quando comparadas às gibbsitas de solos de outras regiões do Brasil. De forma semelhante, observa-se normalmente que as caulinitas dos solos amazônicos são mais cristalinas do que aquelas de outras regiões do Brasil. Informações sobre quais fatores levam à formação de caulinitas e gibbsitas mais cristalinas nessa região, entretanto, são relativamente escassas. Nesse contexto, objetivou-se com esse estudo avaliar a mineralogia e as características cristalográficas dos minerais mais comuns em solos amazônicos de terra firme, buscando-se estabelecer relações entre esses atributos com seu ambiente de formação. Foram avaliadas amostras dos horizontes A e B de 23 solos amazônicos bem desenvolvidos de terra firme, as quais foram caracterizadas do ponto de vista químico, físico e mineralógico. Observou-se, com os resultados obtidos, que as goethitas dos solos avaliados apresentaram teores elevados de alumínio estrutural, e a cristalinidade desse mineral foi melhor em goethitas mais substituídas por alumínio. As caulinitas e gibbsitas apresentaram melhor cristalinidade nos solos amazônicos, quando comparadas àquelas de solos de outras regiões do Brasil. A melhor cristalinidade da caulinita nesses solos pode estar relacionada à rápida ciclagem biogeoquímica de silício, favorecendo a permanência de caulinitas na forma de cristais grandes e de boa cristalinidade. Observa-se que a cristalinidade da caulinita é afetada também pelo material de origem dos solos, com caulinitas mais cristalinas sendo identificadas em solos derivados de rochas

sedimentares. Solos derivados de rochas cristalinas, por outro lado, apresentaram caulinitas de pior cristalinidade, mas ainda melhor do que aquela de solos de outras regiões do Brasil. Além do estudo de minerais do solo, observa-se uma crescente necessidade de produção e caracterização de minerais sintéticos, particularmente, dos óxidos de alumínio. Além da importância desses materiais para aplicações industriais, o estudo de seus processos de síntese pode contribuir para melhorar o entendimento sobre a gênese de minerais de alumínio no solo. A síntese desses materiais foi conduzida priorizando a utilização de protocolos simples e de fácil execução. Buscou-se ainda produzir e caracterizar óxidos de alumínio sintéticos na presença de aditivos que representam componentes abundantes nos solos, além de testar a influência de ciclos de umedecimento e secagem sobre os materiais sintetizados. As metodologias de síntese utilizadas foram eficientes para a produção de nanocristais de bayerita de elevada cristalinidade, de forma rápida e simples. Variações na técnica utilizadas permitiram produzir ainda pseudoboehmita e  $\gamma$ -alumina sintéticas. As metodologias apresentadas, portanto, permitiram a síntese de três óxidos de alumínio puros, por meio de técnicas simples, rápidas e de fácil condução.

Palavras-chave: Solos Amazônicos. Mineralogia de Solos. Caulinita. Gibbsita. Goethita. Minerais Sintéticos. Bayerita. Pseudoboehmita. Gama-Alumina.

## ABSTRACT

GASPARINI, Arthur Stefanelli, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August, 2023. **Minerals from the clay fraction of Amazonian soils and synthesis of aluminum oxides: morphology and crystallinity.** Adviser: Maurício Paulo Ferreira Fontes. Co-adviser: João Carlos Ker.

The Amazon is an important Brazilian biome, being considered the largest and one of the most biodiverse tropical forests on the planet. It is also the most extensive biome in this country, occupying almost half of its territorial space. However, despite its importance, it is observed that there is still a great need to promote the advancement of knowledge about the Amazonian soils and their interrelationships. Recent work has shown that gibbsites from Amazonian soils have morphological characteristics and crystallinity more similar to those of gibbsites from geological deposits, when compared to gibbsites from soils in other regions of Brazil. Similarly, it is commonly observed that kaolinites from Amazonian soils are more crystalline than those from other regions of Brazil. Information about which factors lead to the formation of more crystalline kaolinites and gibbsites in this region, however, is relatively scarce. In this context, the aim of this study was to evaluate the mineralogy and crystallographic characteristics of the most common minerals in Amazonian upland soils, seeking to establish relationships between these attributes and the formation environment of these soils. Samples of the A and B horizons of 23 well-developed dry land soils, distributed in 7 Amazonian cities, were evaluated. These samples were characterized from a chemical, physical and, specially, mineralogical point of view. It is observed that the goethites of the evaluated soils presented high levels of structural aluminum, and the crystallinity of this mineral was better in goethites more replaced this cation. Kaolinites and gibbsites showed better crystallinity in Amazonian soils, when compared to soils from other regions of Brazil. The better kaolinite crystallinity in these soils may be related to the rapid biogeochemical cycling of silicon, favoring the permanence of kaolinites in the form of large crystals with good crystallinity. It is observed that the crystallinity of kaolinite is also affected by the parent material of the soils, with more crystalline kaolinites being identified in soils derived from sedimentary rocks. Soils derived from crystalline rocks, on the other hand, presented kaolinites of worse crystallinity, but still better than that of soils from other regions of

Brazil. In addition to the study of soil minerals, there is a growing need for the production and characterization of synthetic minerals, particularly aluminum oxides. In addition to the importance of these materials for industrial applications, the study of their synthesis processes can contribute to a better understanding of the genesis of aluminum minerals in the soil. The synthesis of these aluminum oxides was conducted prioritizing the use of simple and easy-to-execute protocols. This work also sought to produce and characterize synthetic aluminum oxides in the presence of additives that represent abundant components in soils, in addition to testing the influence of wetting and drying cycles on the synthesized materials. The synthesis methodologies used were efficient for the production of high crystallinity synthetic bayerite nanocrystals. Variations in the technique used allowed the production of synthetic pseudoboehmite and  $\gamma$ -alumina. The methodologies presented, therefore, allowed the synthesis of three pure aluminum oxides, through simple, fast and easy-to-conduct techniques.

Keywords: Amazonian Soils. Soil Mineralogy. Kaolinite. Gibbsite. Goethite. Synthetic Minerals. Bayerite. Pseudoboehmite. Gamma-Alumina.

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1.....	12
1. INTRODUÇÃO.....	12
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	15
2.1. Seleção de amostras.....	15
2.2. Análises físicas.....	17
2.3. Digestão com Ácido Sulfúrico.....	17
2.4. Análises mineralógicas.....	18
2.4.1. Separação das frações areia, silte e argila.....	18
2.4.2. Concentração de óxidos de ferro.....	18
2.4.3. Dissolução seletiva de óxidos de ferro.....	19
2.4.4. Difratomia de Raios-X.....	20
2.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	22
2.4.6. Análise dos resultados.....	22
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
3.1. Atributos físicos.....	23
3.2. Atributos mineralógicos.....	25
3.3. Atributos cristalográficos.....	37
3.3.1. Óxidos de ferro e titânio.....	37
3.3.2. Caulinita e gibbsita.....	51
4. CONCLUSÕES.....	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70
CAPÍTULO 2.....	82
1. INTRODUÇÃO.....	82
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	85
2.1. Síntese de bayerita.....	85
2.1.1. Modificações da técnica.....	86
2.1.2. Influência de aditivos.....	86
2.1.3. Magnetização da bayerita.....	87
2.1.4. Umedecimento e secagem.....	88
2.2. Caracterização dos minerais sintéticos.....	88
2.2.1. Difratomia de Raios-X.....	89
2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	89

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	90
3.1. Síntese e caracterização de bayerita.....	90
3.2. Modificações no processo de síntese.....	93
3.2.1. Tratamentos T2 e T4.....	93
3.2.2. Tratamentos T3.....	95
3.2.3. Tratamento T5.....	96
3.3. Produção de gama-alumina.....	102
3.4. Influência de aditivos sobre a síntese de bayerita.....	105
3.4.1. Influência de TFSA sobre a síntese de bayerita.....	105
3.4.2. Influência de sílica gel sobre a síntese de bayerita.....	107
3.4.3. Influência de caulim sobre a síntese de bayerita.....	107
3.4.4. Influência de nitrato de ferro (III) sobre a síntese de bayerita.....	109
3.5. Magnetização da bayerita.....	110
3.6. Influência de dos ciclos de umedecimento e secagem sobre a bayerita.....	112
4. CONCLUSÕES.....	117
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	118
ANEXOS.....	124

## CAPÍTULO 1

### MINERAIS DE SOLOS AMAZÔNICOS: CRISTALINIDADE E MORFOLOGIA

#### 1. INTRODUÇÃO

A Amazônia é um importante bioma brasileiro. Ocupando uma área de aproximadamente 7 milhões de km<sup>2</sup>, a floresta amazônica é considerada a maior floresta tropical do mundo, e apresenta um dos índices de diversidade biológica mais elevados do planeta (Menin, 2007). Este bioma está inserido na maior bacia hidrográfica do mundo, com uma área de 6,1 x10<sup>6</sup> km<sup>2</sup>, e uma descarga fluvial média de 209.000 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (Guyot et al., 2007).

Os solos da Amazônia são, em sua maioria, caulíníticos, com ocorrência frequente de gibbsita (Chauvel, 1981; Guyot et al., 2007; Kitagawa; Möller, 1979; Marques et al., 2010; Moreira, 2016; Schaefer et al., 2017). Esses minerais são, em conjunto com goethita e hematita, dois dos constituintes mineralógicos mais comuns e abundantes na fração argila dos solos tropicais (Fontes e Weed, 1991). A goethita, responsável pelas cores amareladas de muitos solos, é um óxido de ferro de ocorrência generalizada neste ambiente, e apresenta grande influência nas propriedades físicas e químicas do solo (Churchman e Lowe, 2012; Kämpf et al., 2012; Schwertmann e Taylor, 1989). Por representarem os principais minerais presentes na fração argila dos solos amazônicos de terra firme (não inundáveis), esses componentes possuem grande influência em diversas características edáficas de interesse socioeconômico e ambiental.

A caulinita é o filossilicato mais onipresente em solos e, também, um dos mais abundantes, especialmente em baixas latitudes (Dixon, 1989; Varajão et al., 2001; White e Dixon, 2002). A abundância deste mineral neste ambiente se deve a vários fatores, como sua possibilidade de gênese *in situ*, sua elevada resistência ao intemperismo (White e Dixon, 2002), e à possibilidade de se originar pelo intemperismo de diversas espécies minerais distintas (Dixon, 1989). Apesar de sua abundância nos solos amazônicos, a caulinita é considerada um componente mineral pouco reativo nos solos, especialmente quando comparada a filossilicatos do tipo 2:1, como a montmorilonita e a vermiculita. Em solos bem desenvolvidos,

entretanto, a abundância desse mineral, somada à escassez de outros componentes minerais de maior reatividade, faz com que muitas propriedades e reações do solo sejam governadas pelas propriedades deste mineral (Hughes et al., 2009).

A gibbsita é o óxido de alumínio mais abundante dos solos. É um mineral de ocorrência bastante comum sob diversas condições climáticas e em várias classes de solos, especialmente naqueles mais desenvolvidos (Fontes, 2012; Ker, 1997). A maior presença da gibbsita em solos pedogeneticamente velhos é explicada pela elevada lixiviação de sílica desses ambientes. A remoção excessiva de sílica promove a desestabilização dos aluminossilicatos, resultando em um excesso de alumina que precipita na forma de gibbsita (Hsu, 1989; Vazques, 1981). Por essa razão, as proporções entre caulinita e gibbsita nos solos são frequentemente inversamente relacionadas, sendo a decomposição da primeira um dos mecanismos de gênese da segunda (Hsu, 1989). Apesar de ser menos abundante quando comparada à caulinita, a gibbsita apresenta também enorme importância econômica e ambiental. Alguns estudos, por exemplo, relacionam a maior presença de gibbsita no solo com uma maior estabilidade dos agregados (Ferreira et al., 1999; Vitorino et al., 2003). Ela é também o principal constituinte das bauxitas, principalmente daquelas provenientes de regiões tropicais (Frost et al., 1999; Kloprogge et al., 2006; Sampaio et al., 2005).

Os óxidos de ferro, especialmente goethita e hematita, possuem efeitos bastante pronunciados sobre características dos solos de grande interesse agrícola e ambiental. Esses minerais possuem influência marcante na agregação e cimentação de outras partículas do solo, e uma forte capacidade de adsorção de fósforo e outros componentes inorgânicos e orgânicos (Schwertmann e Taylor, 1989). Assim como os óxidos de alumínio, os óxidos de ferro apresentam também grande importância nos fenômenos de adsorção de ânions e metais pesados (Hsu, 1989; Schwertmann e Taylor, 1989; Selim 2012). A goethita é ainda um importante indicador de diferentes ambientes geoquímicos e pedogenéticos (Inda Junior, 2002; Melo et al., 2020; Muggler, 1998). Diferenças no grau de substituição isomórfica de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  nesse mineral, por exemplo, podem constituir evidências de mudanças no ambiente ao longo da evolução dos solos (Almeida et al., 2000; Fontes, 1988).

Por representarem componentes importantes da fração mais reativa dos solos, características como a morfologia e a cristalinidade desses minerais se mostram relevantes em uma ampla variedade de aplicações. A cristalinidade e a

morfologia são propriedades que se relacionam com aspectos como a reatividade química dos minerais, afetando diretamente atributos como a capacidade adsorviva. Os óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade, por exemplo, são considerados os principais componentes da adsorção de fósforo nos solos (Fontes e Weed, 1996; Moreira et al., 2006).

Trabalhos recentes vêm mostrando que as gibbsitas de solos amazônicos apresentam características morfológicas e cristalinidade mais semelhantes às daquelas de gibbsitas provenientes de bauxitas, quando comparadas às gibbsitas de solos de outras regiões do Brasil (Gasparini, 2019). De forma semelhante, observa-se que as caulinitas dos solos amazônicos são, normalmente, de boa cristalinidade (Hughes, 1980). Informações sobre quais fatores levam à formação de caulinitas e gibbsitas mais cristalinas nessa região, entretanto, são relativamente escassas, notadamente para a gibbsita.

É notável que, apesar de o grande esforço realizado por diversos pesquisadores para promover o avanço do conhecimento sobre os solos da Amazônia, há ainda grande necessidade de ampliar o entendimento sobre os solos deste bioma e suas inter-relações (Schaefer et al., 2017), o que motiva a execução deste trabalho. Assim, objetivou-se com esse estudo avaliar os solos bem desenvolvidos de terra firme do Estado do Amazonas quanto à sua mineralogia, e estudar os atributos cristalográficos desses minerais, estabelecendo relações entre esses atributos com seu ambiente de formação.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Seleção de amostras

Foram utilizadas neste trabalho amostras de solos provenientes do Estado do Amazonas, obtidas do Banco de Solos do Estado do Amazonas do Laboratório de Mineralogia – DPS/UFV. Foram escolhidos solos das classes dos Latossolos e Argissolos, selecionados com objetivo de obter uma amostragem diversificada de solos amazônicos em termos de localização e materiais de origem. Com isso, foram utilizados solos provenientes de 7 municípios amazonenses: Manaus, Presidente Figueiredo, Manicoré, Apuí, São Gabriel da Cachoeira, Rio Preto da Eva e Humaitá (Tabela 1, Figura 1).

As amostras selecionadas foram coletadas em duas faixas de profundidade: de 0 a 20 cm (horizonte A) e de 80 a 100 cm (horizonte B). Ao todo, foram utilizadas 45 amostras, derivadas de 23 solos de terra firme. As amostras compostas (formadas por 10 subamostras para o horizonte A, e por 3 para o horizonte B) foram coletadas com trado do tipo holandês em áreas de floresta nativa ou remanescente, com o mínimo de atividade antrópica (Moreira, 2016).

Tabela 1. Identificação, localização e classificação<sup>1</sup> dos solos estudados.

N.	Hor.	Município	Material de Origem – Formações geológicas	Classe <sup>1</sup>
1	A	Manaus	Argilitos – Alter do Chão	Latossolo Amarelo
	B			
2	A	Presidente Figueiredo	Argilitos – Alter do Chão	Latossolo Amarelo
	B			
3	A	Manicoré	Granitos – Suíte Intrusiva Serra da Providência	Latossolo Vermelho Amarelo
	B			
4	A	Manicoré	Argilitos, arenitos finos e siltitos – Içá	Latossolo Vermelho Amarelo
	B			
5	A	Apuí	Arenitos com intrusão de diques de diabásio – Ipixuna	Latossolo Amarelo
	B			
6	A	Apuí	Arenitos com intrusão de diques de diabásio – Ipixuna/Beneficente	Latossolo Amarelo

Continua

Tabela 1. Continuação

N.	Hor.	Município	Material de Origem	Classe <sup>1</sup>
7	A	Apuí	Arenitos com intrusão de diques de diabásio – Ipixuna	Latossolo Amarelo
	B			
8	A	Apuí	Arenitos com intrusão de diques de diabásio – Ipixuna	Latossolo Vermelho
	B			
9	A	São Gabriel da Cachoeira	Granitos e gnaisses – Complexo Cauaburi - Fácies Santa Izabel do Rio Negro	Latossolo Amarelo
	B			
10	A	Presidente Figueiredo	Granitos – Complexo Cauaburi - Fácies Tarsira	Argissolo Amarelo
	B			
11	A	Manicoré	Granitos – Alter do Chão	Argissolo Vermelho Amarelo
	B			
12	A	Manicoré	Granitos – Suíte Intrusiva Mapuera	Argissolo Vermelho Amarelo
	B			
13	A	Apuí	Arenitos e siltitos – Içá	Argissolo Amarelo
	B			
14	A	São Gabriel da Cachoeira	Granitos e gnaisses – Suíte Intrusiva Serra da Providência	Argissolo Amarelo
	B			
15	A	Manicoré	Granitos – Suíte Intrusiva Serra da Providência	Latossolo Amarelo
	B			
16	A	Apuí	Arenitos com intrusão de diques de diabásio – Beneficente	Latossolo Amarelo
	B			
17	A	São Gabriel da Cachoeira	Granitos – Complexo Cauaburi - Fácies Tarsira	Latossolo Amarelo
	B			
18	A	São Gabriel da Cachoeira	Granitos e gnaisses – Complexo Cauaburi - Fácies Tarsira	Latossolo Amarelo
	B			
19	A	Rio Preto da Eva	Arenitos – Suíte Intrusiva Serra da Providência	Argissolo Amarelo
	B			
20	A	Humaitá	Arenitos finos, siltitos e argilitos – Ipixuna	Argissolo Amarelo
	B			
21	A	São Gabriel da Cachoeira	Granitos e gnaisses – Suíte Intrusiva Rio Uaupés	Argissolo Amarelo
	B			
22	A	São Gabriel da Cachoeira	Granitos – Suíte Intrusiva Rio Uaupés	Latossolo Amarelo
	B			
23	A	São Gabriel da Cachoeira	Granitos e gnaisses – Complexo Cauaburi - Fácies Tarsira	Latossolo Amarelo
	B			

<sup>1</sup>Classificação realizada de acordo com o SiBCS (Santos et al., 2018)

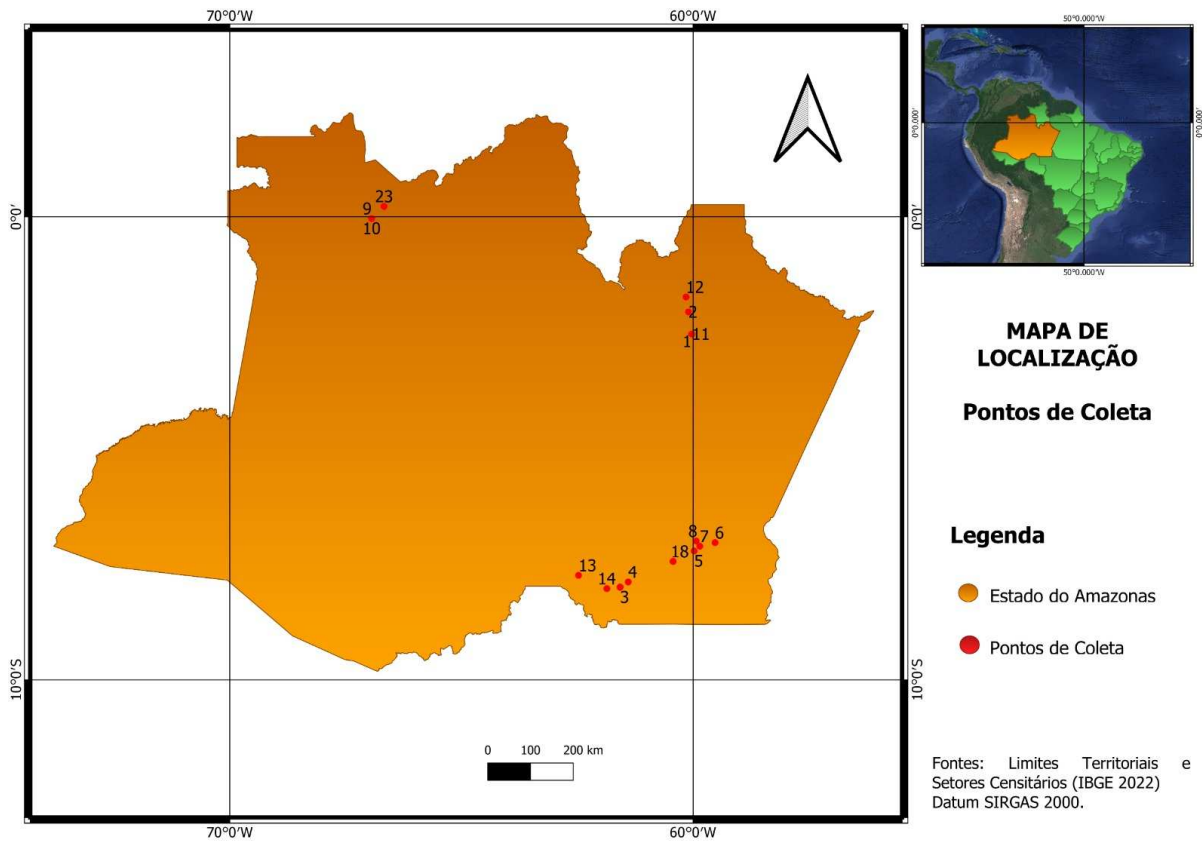


Figura 1. Localização geográfica das amostras de solos.

## 2.2. Análises físicas

Foi realizada a avaliação da distribuição das partículas minerais dos solos estudados nas classes de tamanho areia, silte e argila, segundo Teixeira et al. (2017). A dispersão dos agregados das amostras se deu por agitação lenta (50 rpm por 16 horas em agitador vertical) de 20 gramas de TFSA em 100 ml de solução de hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Passado o tempo de agitação, a suspensão foi transferida para proveta através de uma peneira de 0,053 mm de abertura montada sobre funil. A garrafa e a peneira foram lavadas com água deionizada, a qual foi transferida para a proveta até completar o seu volume, para que toda a TFSA fosse transferida. Com este material, foram determinados os teores de silte e argila pelo método da pipeta.

## 2.3. Digestão com Ácido Sulfúrico

Os teores totais de Si, Al, Fe e Ti da fração argila foram avaliados após a

digestão da TFSA pela metodologia do Ataque Sulfúrico (Teixeira et al., 2017). Com os dados dos teores de Si, Al e Fe, foram calculados os índices Ki e Kr.

## **2.4. Análises mineralógicas**

### **2.4.1. Separação das frações areia, silte e argila**

Para permitir a melhor avaliação dos minerais presentes em cada fração granulométrica, foram separadas as frações areia, silte e argila. A dispersão dos agregados da TFSA foi feita por agitação lenta em agitador horizontal por 16 horas, em solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Após a agitação, as amostras foram passadas por peneira de 0,053 mm para a separação da fração areia. A solução remanescente, contendo as frações argila e silte, foi então transferida para proveta de 1 L, e seu volume foi preenchido com água deionizada, sendo o material mineral ressuspensionado. Passado o tempo necessário para a sedimentação da fração silte, a solução contendo apenas argila foi sifonada para recipientes plásticos. O volume da proveta foi então completado com uma solução de água deionizada com pH ajustado a próximo de 10 com carbonato de sódio, e o material decantado foi ressuspensionado para iniciar um novo ciclo de sedimentação-sifonamento, o qual foi repetido até a remoção da fração argila. Para promover a floculação das argilas já separadas, concentrando-as no fundo do pote, foi utilizada uma solução de cloreto de cálcio 1 mol L<sup>-1</sup>.

Após separadas, as frações areia e silte foram secas em estufa, maceradas em almofariz de ágata e armazenadas em sacos plásticos identificados. As amostras da fração argila, separadas e floculadas, foram transferidas para tubos Falcon de 50 ml, e centrifugadas por 5 minutos a 3000 rpm para separar a argila em suspensão, sendo descartada a solução remanescente. Após este procedimento, essas amostras de argila foram levadas ao freezer até o congelamento da solução, e subsequentemente submetidas à liofilização. Após este procedimento, as argilas foram cuidadosamente maceradas e armazenadas em sacos plásticos identificados.

### **2.4.2. Concentração de óxidos de ferro**

Para permitir a avaliação dos óxidos de ferro e titânio de forma

individualizada, foi realizada a remoção de silicatos e gibbsita por meio da dissolução da argila em NaOH 5 mol L<sup>-1</sup> sob aquecimento (Kämpf e Schwertmann, 1982; Norrish e Taylor, 1961; Singh e Gilkes, 1991). Em béqueres de teflon, foram adicionadas 3 g de argila (separadas pelo procedimento descrito anteriormente) e 100 mL de solução de NaOH mol L<sup>-1</sup>. Os béqueres foram então colocados em banho de areia sob aquecimento por 2 horas. Passado o tempo de aquecimento, o material foi centrifugado, sendo o sobrenadante descartado. Foram então realizadas uma lavagem utilizando NaOH 5 mol L<sup>-1</sup>, seguida de três lavagens com HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, e mais três lavagens em água deionizada. O material remanescente foi seco em estufa a 40 °C, triturado em almofariz de ágata e armazenado em sacos plásticos identificados.

#### **2.4.3. Dissolução seletiva de óxidos de ferro**

Para permitir o estudo da caulinita e gibbsita com menor interferência dos óxidos de ferro, foi realizada a dissolução seletiva dos óxidos de ferro. Para isso, foi utilizado o método citrato-ditionito (Coffin, 1963) com adaptações. Esse método (CD) foi preferido em relação ao método DCB (ditionito-citrato-bicarbonato) (Mehra e Jackson, 1958) por utilizar temperaturas mais brandas durante o processo de dissolução.

Em tubos Falcon, foram adicionadas 0,5 g de argila, 20 ml da solução de citrato + ácido cítrico e 1 g de ditionito. A cada bateria de análises, foi preparada também uma amostra "branca", sem adição de argila. Após a adição do ditionito, os tubos foram levados ao banho-maria a 50°C por 30 minutos, sendo agitados até a completa suspensão do material mineral. A agitação foi realizada logo após os tubos serem colocados no banho maria, e novamente a cada cinco minutos após isto. Antes da segunda agitação, foi adicionado mais 1 g de ditionito de sódio a cada tubo Falcon. Passados 30 minutos no banho-maria, os tubos foram centrifugados por 5 minutos a 3000 rpm, sendo o extrato coletado e armazenado em geladeira. Para garantir uma boa remoção dos óxidos de ferro, o procedimento descrito neste parágrafo foi repetido de cinco a sete vezes. Após a última extração, as argilas foram lavadas 3 vezes em água deionizada para remover o excesso de sódio. Quando necessário, foi usada uma solução de cloreto de cálcio 1 mol L<sup>-1</sup> durante este procedimento, para promover a floculação das argilas. Após a lavagem, as amostras

foram congeladas e submetidas à liofilização. Os teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram determinados posteriormente por espectroscopia de absorção atômica.

#### 2.4.4. Difratometria de Raios-X

A fração argila dos solos estudados foi submetida à análise por Difratometria de Raios-X (DRX), utilizando um difratômetro multifuncional Panalytical X'Pert Pro PW 3040/60 com tubo de cobalto ( $\text{CoK}\alpha$ ). Foram utilizadas amostras da fração argila sem tratamento (argila natural), argilas submetidas ao procedimento de remoção dos óxidos de ferro (argila desferrificada) e argilas submetidas ao processo de remoção de silicatos e gibbsita (argila com concentração de óxidos de ferro).

Foram utilizados dois tipos de montagem (lâminas orientadas e amostras em pó não-orientado) para confeccionar as amostras para leitura por DRX. As lâminas orientadas foram preparadas pela adição de uma pasta de argila úmida na superfície de uma lâmina de vidro, a qual foi delicadamente esfregada com auxílio de outra lâmina de vidro, até a formação de um filme delgado de argila sobre a superfície. As amostras preparadas pelo método do pó não-orientado foram montadas pela adição da argila seca e macerada sobre o compartimento de um porta-amostras próprio para a leitura em DRX.

As amostras de argila natural e argila desferrificada foram montadas em lâminas orientadas, e avaliadas de  $4$  a  $60^\circ 2\theta$  com passo de  $0,0777^\circ 2\theta \text{ s}^{-1}$ , operado a  $40 \text{ kV}$  e  $40 \text{ mA}$ . As argilas desferrificadas e as argilas com concentração de óxidos de ferro foram montadas pela técnica do pó não-orientado, e avaliadas de  $4$  a  $80^\circ 2\theta$  com *scan speed* de  $0,0492^\circ 2\theta \text{ s}^{-1}$ , operado a  $40 \text{ kV}$  e  $40 \text{ mA}$ . As amostras avaliadas em pó não-orientado foram dopadas com silício metálico (5 % em massa) para permitir a correção de desvios instrumentais do difratômetro, e o cálculo da Dimensão Média do Cristalito dos minerais avaliados. Considerou-se a distância interplanar  $d_{111}$  de  $0,3135 \text{ nm}$  para o silício metálico.

A cristalinidade da caulinita, gibbsita, goethita e anatásio das amostras estudadas foi avaliada por meio dos métodos da Largura a Meia Altura (LMA) e Dimensão Média do Cristalito (DMC) (Klug; Alexander, 1954). A cristalinidade da caulinita foi avaliada também pelo índice HB de Hughes e Brown (1979), e a da gibbsita, pelo índice  $I_{110/002}$  (Gasparini et al., 2022). A avaliação desses índices foi feita utilizando-se os dados dos difratogramas obtidos para as amostras montadas

pela técnica do pó não-orientado, submetidas ao processo de remoção de óxidos de Fe (para a avaliação de Ct e Gb) e concentração de óxidos de Fe (para avaliar Gt e An). O índice  $I_{110/002}$  foi avaliado nos difratogramas de argilas desferrificadas orientadas.

A DMC foi calculada de acordo com o alargamento dos picos dos minerais, por meio da equação de Scherrer, na qual:

$$DMC_{(hkl)} \text{ (nm)} = (K \cdot \lambda \cdot 57,3) / (LMA_c \cdot \cos\theta)$$

Em que:

$K$  = Constante (0,9)

$\lambda$  = Comprimento de onda do equipamento

57,3 = Fator de conversão de graus para radianos

$LMA_c = LMA_{(hkl)} - LMA_{\text{padrão}}$

$\theta$  = Ângulo de Bragg

A substituição isomórfica de  $Fe^{3+}$  por  $Al^{3+}$  nas goethitas foi também avaliada. A estimativa da porcentagem de substituição isomórfica foi calculada com base nas distâncias interplanares da goethita, corrigidas pela presença do padrão interno. Foi utilizada para isso a equação proposta por Schulze (1984):

$$SI \text{ (fração molar)} = 17,30 - (57,20 \cdot c)$$

Essa equação se baseia na diminuição da dimensão  $c$  da cela unitária da goethita com a substituição isomórfica de  $Fe^{3+}$  por  $Al^{3+}$  (Lei de Vegard), assumindo que há apenas a substituição do  $Fe^3$  por  $Al^{3+}$  neste mineral (Norrish e Taylor, 1961; Schulze, 1982). A dimensão  $c$  da goethita foi calculada pelas duas reflexões mais intensas desse mineral ( $d_{111}$  e  $d_{110}$ ), utilizando a equação:

$$c = [(1/d(111))^2 - (1/d(110))^2]^{-1/2}$$

Os valores de  $d_{111}$  e  $d_{110}$  da goethita foram obtidos a partir de difratogramas de argilas não-orientadas submetidas ao tratamento de concentração de óxidos de ferro.

#### 2.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

Visando caracterizar os minerais avaliados quanto à morfologia, amostras selecionadas foram submetidas ao imageamento pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foram imageadas amostras de argila do horizonte B, submetidas ao tratamento de dissolução seletiva dos óxidos de ferro por CD (amostras 11 e 21, visando avaliar caulinita e gibbsita), e amostras submetidas ao tratamento de concentração de óxidos de ferro (amostras 5 e 23, visando a caracterização dos óxidos de ferro).

O preparo das amostras foi realizado pelo polvilhamento da argila sobre um pedaço de papel sulfite, o qual foi dobrado e prensado para obter uma camada fina de pó. O pó de argila foi preso aos *stubs* por meio fita carbono dupla face, pressionada sobre a camada de argila. As amostras foram metalizadas com ouro no Núcleo de Microscopia e Microanálise da UFV, e alisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL – JSM-6010LA, com resolução de 4 nm e magnificação de 8X a 300.000X, equipado com microssonda para análise química por EDS com resolução de 133 eV, do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Física – UFV. A construção das imagens foi feita por elétrons secundários, enquanto a composição química das amostras foi avaliada pelos raios-X característicos (EDS).

#### 2.4.6. Análise dos resultados

A análise inferencial dos dados foi feita por meio do Teste t de *Student* e pela análise de correlação de Pearson. Essas análises foram realizadas com auxílio do software Past (versão 4.03), assumindo um nível de significância de 5%.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Atributos físicos

Os dados de composição granulométrica, relação silte/argila e classe textural dos solos analisados estão expostos na Tabela 2. De acordo com a proporção das frações argila, silte e areia, os horizontes avaliados foram enquadrados nas classes texturais “Muito argilosa” (40,00 % dos horizontes avaliados), “Argilosa” (35,56 %), “Média” (20,00 %) e “Arenosa” (4,44 %), conforme o Sistema Brasileiro de Classificação do Solo (Santos et al., 2018).

Os teores de argila variaram acentuadamente entre as amostras, com um mínimo de 0,08 kg kg<sup>-1</sup>, até um máximo de 0,92 kg kg<sup>-1</sup>, e média de 0,52 kg kg<sup>-1</sup>. O mesmo foi observado para a fração areia, que variou de 0,04 a 0,92 kg kg<sup>-1</sup>, com média de 0,39 kg kg<sup>-1</sup>. Esses resultados evidenciam uma grande flutuação na proporção de argila e areia dos solos avaliados. Mostram também grande importância da fração argila, a qual representou mais da metade da massa da TFSA em 53,33 % das amostras analisadas.

A fração silte foi consistentemente pouco expressiva nos solos estudados, se mostrando virtualmente ausente (0,00 kg kg<sup>-1</sup>) em duas amostras, e apresentando teor máximo de 0,20 kg kg<sup>-1</sup>, com média de 0,08 kg kg<sup>-1</sup>. A relação silte/argila, importante indicador do desenvolvimento dos solos, apresentou também valores baixos. No horizonte B, essa relação variou de 0,00 a 0,27, com média de 0,16. De acordo com o SiBCS (Santos et al., 2018), valores da relação silte/argila do horizonte B inferiores a 0,7 (solos de textura média) ou 0,6 (solos de textura argilosa ou muito argilosa) indicam solos de “alto grau de intemperismo”. Percebe-se, portanto, que a totalidade dos solos avaliados apresenta-se em estágio avançado de desenvolvimento, segundo esse índice. Porém, sabe-se que, em alguns solos caulínicos, baixas relações silte/argila não necessariamente indicam solos bastante desenvolvidos. Dada a natureza caulínica de muitos dos solos estudados no presente trabalho, conforme será abordado, essa relação entre o desenvolvimento do solo e a textura deve ser tomada com cautela.

Tabela 2. Caracterização textural das amostras de solo.

Amostra	Hor.	Argila <sup>1</sup>	Silte <sup>1</sup>	Areia <sup>1</sup>	Silte/Argila	Classe Textural
		-----kg kg <sup>-1</sup> -----				
1	A	0,64	0,07	0,29	0,11	Muito argilosa
	B	0,82	0,00	0,18	0,00	Muito argilosa
2	A	0,83	0,08	0,09	0,10	Muito argilosa
	B	0,92	0,01	0,07	0,01	Muito argilosa
3	A	0,79	0,08	0,13	0,10	Muito argilosa
	B	0,80	0,08	0,12	0,10	Muito argilosa
4	A	0,66	0,11	0,23	0,17	Muito argilosa
	B	0,75	0,11	0,14	0,15	Muito argilosa
5	A	0,57	0,20	0,23	0,35	Argilosa
	B	0,69	0,16	0,15	0,23	Muito argilosa
6	A	0,67	0,08	0,25	0,12	Muito argilosa
7	A	0,91	0,04	0,05	0,04	Muito argilosa
	B	0,88	0,08	0,04	0,09	Muito argilosa
8	A	0,68	0,14	0,18	0,21	Muito argilosa
	B	0,77	0,14	0,09	0,18	Muito argilosa
9	A	0,39	0,02	0,59	0,05	Argilosa
	B	0,42	0,08	0,50	0,19	Argilosa
10	A	0,52	0,11	0,37	0,21	Argilosa
	B	0,70	0,11	0,19	0,16	Muito argilosa
11	A	0,25	0,06	0,69	0,24	Média
	B	0,48	0,11	0,41	0,23	Argilosa
12	A	0,42	0,8	0,50	0,19	Argilosa
	B	0,61	0,16	0,23	0,26	Muito argilosa
13	A	0,44	0,05	0,51	0,11	Argilosa
	B	0,61	0,07	0,32	0,11	Muito argilosa
14	A	0,54	0,07	0,39	0,13	Argilosa
	B	0,56	0,13	0,31	0,23	Argilosa
15	A	0,52	0,19	0,29	0,37	Argilosa
	B	0,71	0,10	0,19	0,14	Muito argilosa
16	A	0,25	0,05	0,70	0,20	Média
	B	0,33	0,07	0,60	0,21	Média
17	A	0,38	0,10	0,52	0,26	Argilosa
	B	0,46	0,11	0,43	0,24	Argilosa

Continua

Tabela 2. Continuação

Amostra	Hor.	Argila <sup>1</sup>	Silte <sup>1</sup>	Areia <sup>1</sup>	Silte/Argila	Classe Textural
		-----kg kg <sup>-1</sup> -----				
18	A	0,18	0,06	0,76	0,33	Média
	B	0,22	0,06	0,72	0,27	Média
19	A	0,08	0,00	0,92	0,00	Arenosa
	B	0,24	0,02	0,74	0,08	Média
20	A	0,18	0,05	0,77	0,28	Média
	B	0,30	0,06	0,64	0,20	Média
21	A	0,14	0,04	0,82	0,29	Arenosa
	B	0,33	0,07	0,60	0,21	Média
22	A	0,46	0,09	0,45	0,20	Argilosa
	B	0,53	0,04	0,43	0,08	Argilosa
23	A	0,36	0,06	0,58	0,17	Argilosa
	B	0,43	0,08	0,49	0,19	Argilosa

<sup>1</sup> Fonte: Moreira (2016).

### 3.2. Atributos mineralógicos

A composição mineralógica da fração argila dos solos amazônicos estudados, avaliada por Difractometria de Raios-X, se mostrou típica de solos pedogeneticamente desenvolvidos (Tabela 3). Para a elaboração dessa tabela, foram utilizados dados de DRX de amostras de argila natural orientada, argila desferrificada não orientada com padrão interno, e argila com concentração de óxidos de Fe com padrão interno. Os tratamentos aplicados para a remoção seletiva de minerais permitiram detectar fases minerais mascaradas pela presença de outros componentes (como o anatásio, mascarado pela caulinita) ou presente em quantidades muito baixas (como a maghemita).

Caulinita, gibbsita, goethita e anatásio foram observados em todas as amostras avaliadas, em proporções bastante variáveis. Os óxidos de ferro hematita e maghemita foram também detectados, embora de forma menos generalizada e, tipicamente, com reflexões menos intensas do que aquelas da goethita. Essas observações estão de acordo com a literatura, que aponta a goethita como o óxido de ferro mais onipresente em solos (Correa et al., 2008; Fontes e Carvalho Jr., 2005; Fontes e Weed, 1991; Melo et al., 2001a; Schwertmann e Cornell, 2003; Schwertmann e Taylor, 1989). Minerais do tipo 2:1 e ilitas também foram

identificados em alguns solos, mas sempre em proporções bastante baixas.

Apesar da grande variação nas proporções de cada mineral nas diferentes amostras, a composição dos solos avaliados se mostrou bastante simples em termos de assembleia mineralógica. Apenas oito espécies minerais distintas puderam ser identificadas, das quais quatro foram comuns a todas as amostras. Essa homogeneidade mineralógica dos solos, mesmo daqueles derivados de materiais de origem distintos, é comum em solos muito intemperizados (Ker, 1997). Nesse contexto, os componentes minerais predominantes são aqueles com maior estabilidade em um ambiente com forte perda de bases e sílica. Não foram observadas também diferenças na composição mineralógica entre os horizontes A e B dos solos avaliados, conforme esperado.

Tabela 3. Composição mineralógica da fração argila dos solos estudados.

Amostra	Ct	Gb	Gt	Hm	An	Mh	Il	2:1	Amostra	Ct	Gb	Gt	Hm	An	Mh	2:1
1	X	X	X		X				13	X	X	X	X	X		
2	X	X	X	X	X				14	X	X	X	X	X		X
3	X	X	X	X	X	X			15	X	X	X	X	X	X	
4	X	X	X	X	X	X			16	X	X	X	X	X		
5	X	X	X	X	X		X		17	X	X	X	X	X	X	
6	X	X	X	X	X				18	X	X	X	X	X		X
7	X	X	X	X	X				19	X	X	X		X		
8	X	X	X	X	X	X		X	20	X	X	X		X		
9	X	X	X	X	X				21	X	X	X	X	X		
10	X	X	X	X	X				22	X	X	X	X	X		
11	X	X	X	X	X	X		X	23	X	X	X	X	X		
12	X	X	X	X	X	X	X									

Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita; Gt – Goethita; Hm – Hematita; An – Anatásio; Mh – Maghemita; Il – Ilita; 2:1 – Minerais silicatados do tipo 2:1.

Observou-se, por meio da relação de intensidade das reflexões, o predomínio de caulinita e/ou gibbsita em todas as amostras analisadas (Figuras 2, 3 e 4). As reflexões de maior intensidade desses minerais ( $I/I_1 = 100$ , (001) para a caulinita e (002) para a gibbsita) foram as mais intensas observadas nos difratogramas, para todos os solos avaliados. A reflexão (002) da gibbsita, embora sempre presente, apresentou intensidade bastante variável em relação à reflexão (001) da caulinita, sendo possível observar um grupo de amostras com clara predominância deste

último mineral sobre o primeiro (Figura 2). No segundo grupo de amostras (Figuras 2 e 3), a reflexão (002) da gibbsita apresentou maior intensidade, por vezes semelhante ou superior àquela do pico (001) da caulinita.

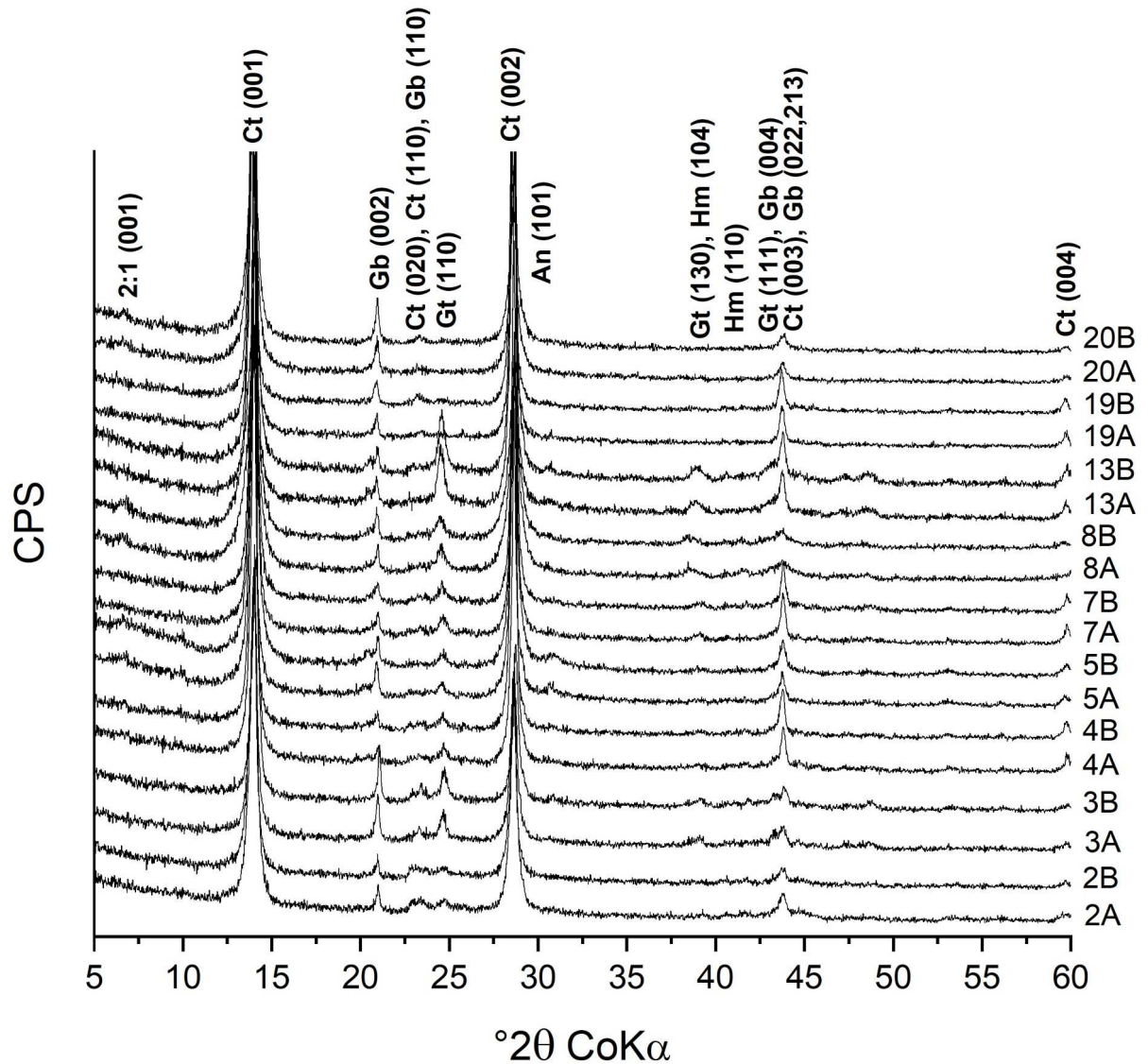


Figura 2. Difratogramas de raios-X da fração argila natural dos solos com predomínio de caulinita (horizontes A e B). Amostras montadas pela técnica do esfregaço (argilas orientadas). 2:1– Minerais silicatados do tipo 2:1, Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita; Gt – Goethita; Hm – Hematita; An – Anatásio.

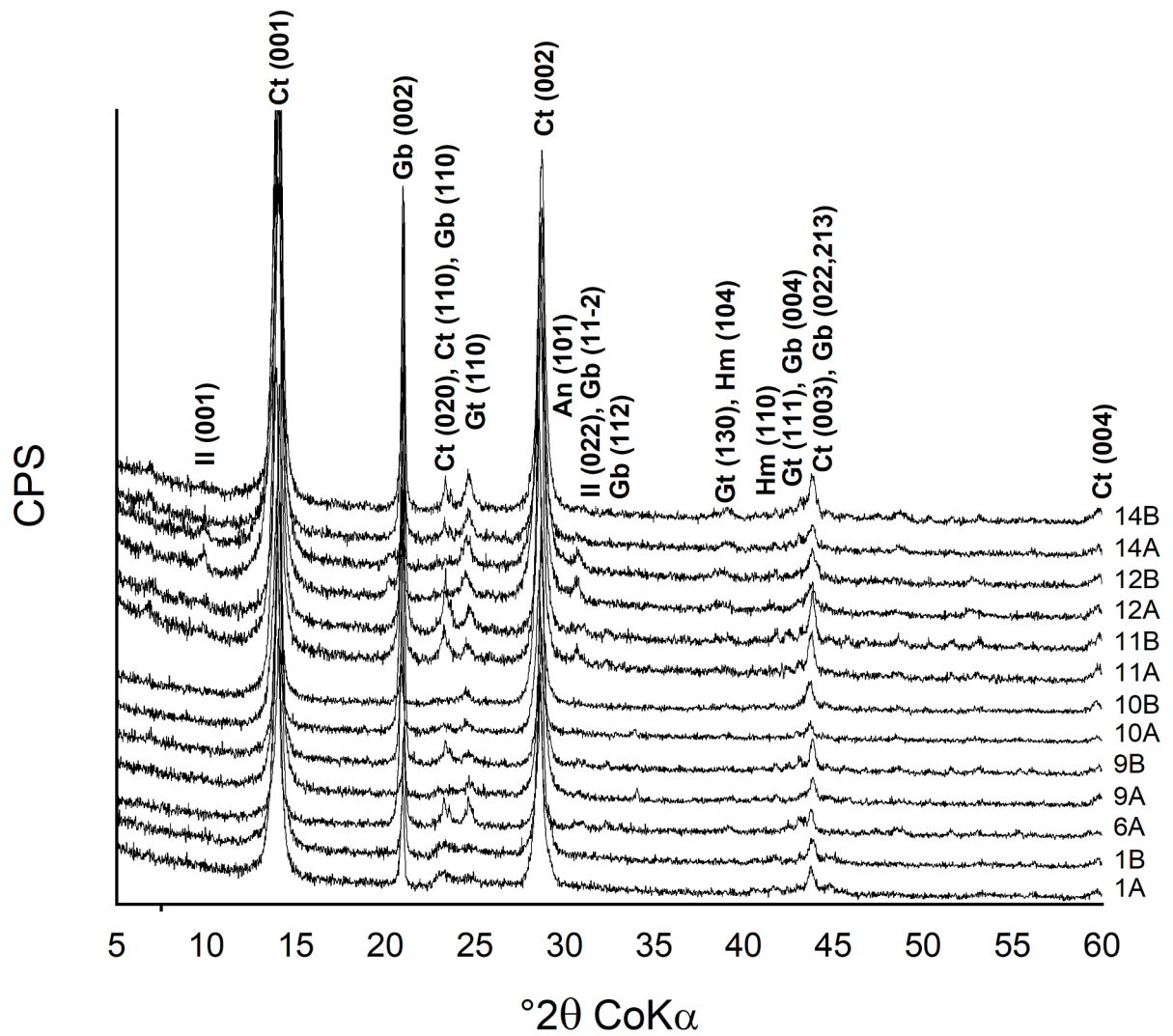


Figura 3. Difratogramas de raios-X da fração argila natural dos solos com predomínio de gibbsita e caulinita (horizontes A e B). Amostras montadas pela técnica do esfregaço (argilas orientadas). Il-lilita, Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita; Gt – Goethita; Hm – Hematita; An – Anatásio.

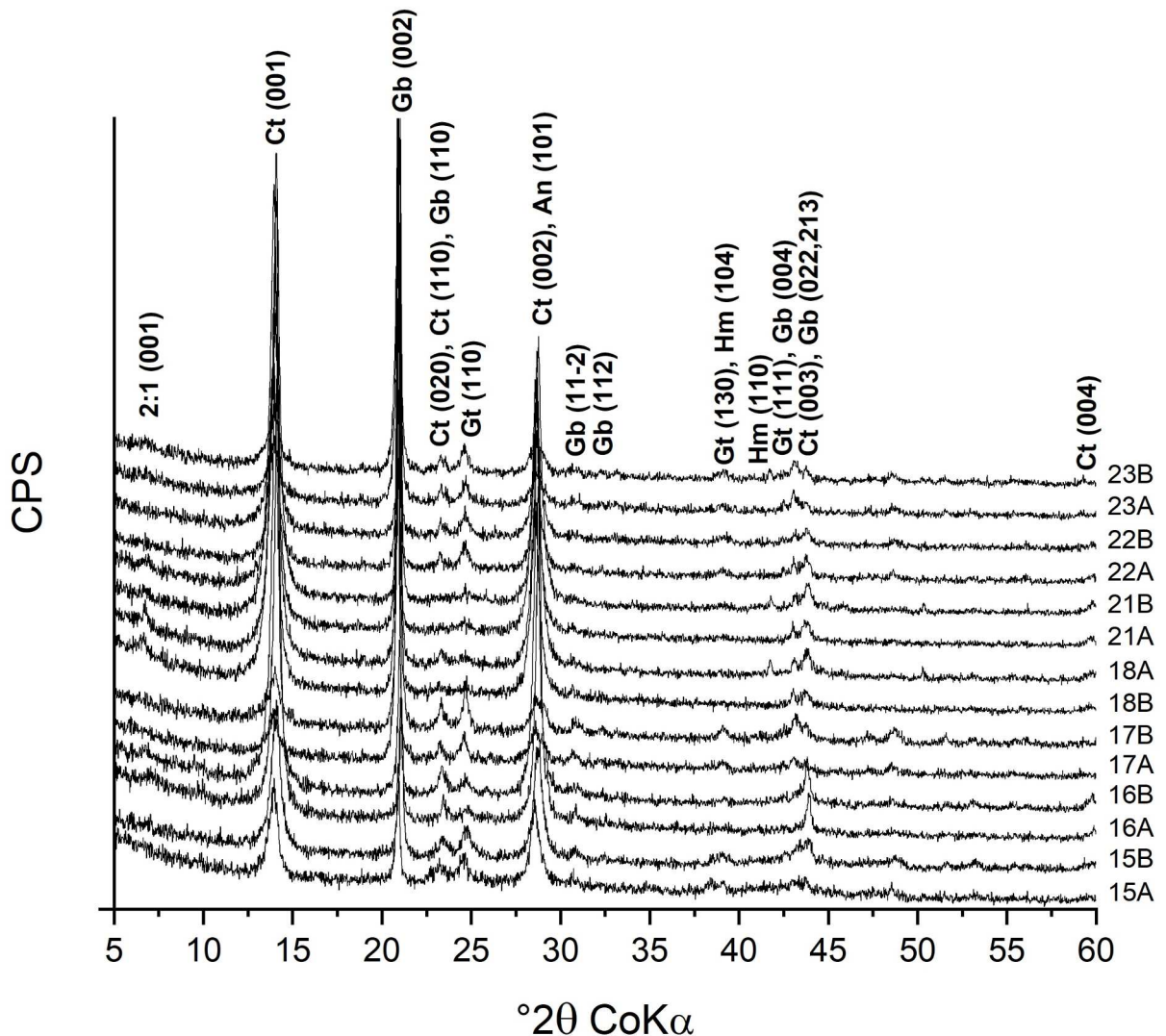


Figura 4. Difratogramas de raios-X da fração argila natural dos solos com predomínio de gibbsita e caulinita (horizontes A e B). Amostras montadas pela técnica do esfregaço (argilas orientadas). 2:1–Minerais silicatados do tipo 2:1, Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita; Gt – Goethita; Hm – Hematita; An – Anatásio.

Nas amostras de argilas orientadas, a magnificação das reflexões basais da caulinita permitiram a identificação das reflexões (001), (002), (003) e (004) deste mineral. Concomitantemente, reflexões alheias ao plano basal apresentaram-se indetectáveis ou com intensidade muito baixa. Observações semelhantes podem ser feitas com relação à gibbsita, cuja reflexão basal (002) se mostrou muito mais intensa do que o esperado em relação à reflexão (110) ( $I_{(110)}/I_{(002)} = 50$ ). Além da intensidade baixa da reflexão (110), outras reflexões importantes da Gb se mostram ausentes ou com baixíssima intensidade em amostras com baixas relações  $I_{(110)}/I_{(002)}$

(Figura 5). Esses resultados, somados às avaliações do índice  $I_{(110)/(002)}$  (discutida no item 3.3.2 – Caulinita e Gibbsita), corroboram as observações de Gasparini et al. (2022), que indicaram que as gibbsitas amazônicas possuem formato predominantemente laminar/placoide, com boa tendência de orientação quando submetidas à montagem em lâminas de argilas orientadas. Nos difratogramas obtidos de argilas não orientadas (Figura 6), foi possível observar reflexões adicionais tanto da caulinita quanto da gibbsita. Esse padrão é típico de minerais com orientação preferencial, sendo bem conhecido para a caulinita, e reforça o caráter orientável de gibbsitas amazônicas (Gasparini et al., 2022).

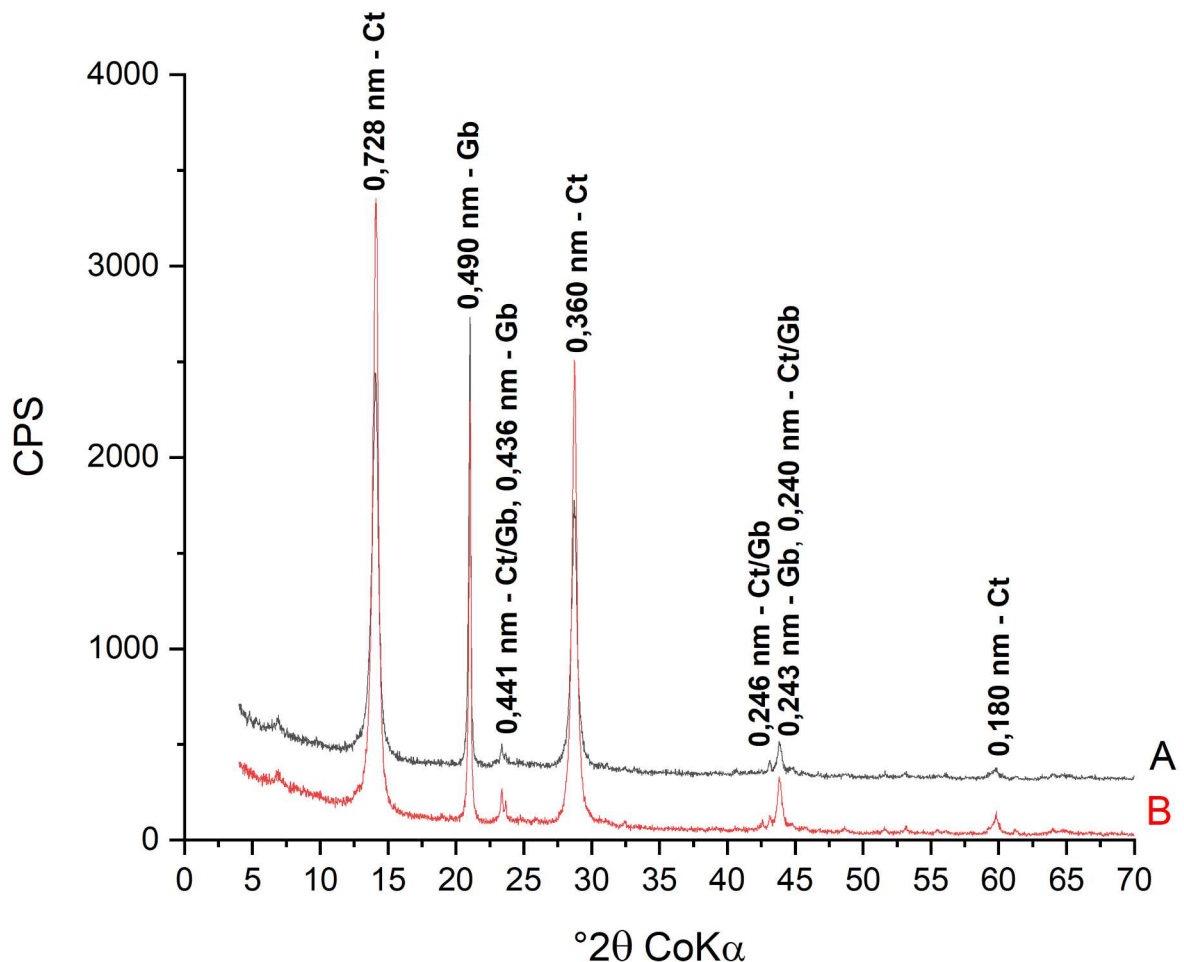


Figura 5. Difratogramas de raios – X da fração argila desferrificada da amostra 14 (horizontes A e B). Amostras montadas pela técnica do esfregaço (argilas orientadas). Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita.

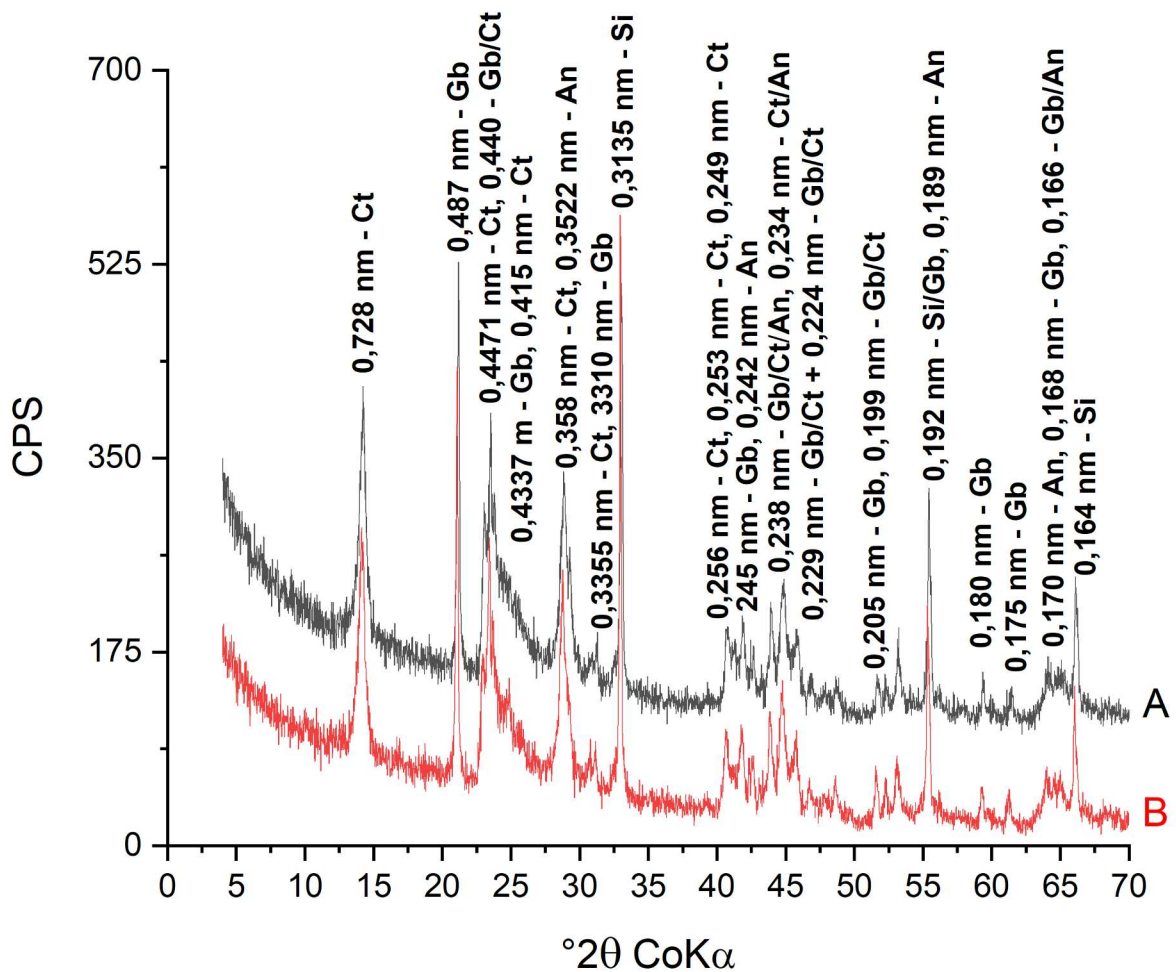


Figura 6. Difratoqramas de raios – X da fração argila desferrificada da amostra 14 (horizontes A e B). Amostras montadas pela técnica do pó (argilas não-orientadas). Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita; An – Anatásio; Si – Silício Metálico (padrão interno).

O predomínio de caulinita em solos amazônicos de terra firme é esperado, conforme discutido anteriormente. Em baixas latitudes, a caulinita pode ser considerada o mineral mais abundante dos solos (Varajão et al., 2001). Isso pode ser explicado pelo fato da caulinita ser um mineral relativamente resistente ao intemperismo, que pode se formar no solo ou ser herdado do material de origem (White e Dixon, 2002) e pode se originar a partir da decomposição de diversas espécies minerais comuns, tanto primárias quanto secundárias. A dominância e estabilidade da caulinita nos solos do bioma amazônico, onde predominam condições favoráveis ao forte intemperismo químico e à lixiviação de sílica, pode estar relacionada à ciclagem de Si, mediada principalmente pela atividade biológica (Lucas et al., 1993). Segundo esses autores, o aporte de silício mediado pela vegetação permitiria a manutenção de concentrações de Si suficientemente altas

para manter essa fase mineral estável.

Os óxidos de ferro foram também observados em todos os solos analisados, conforme apresentado anteriormente. A onipresença dos óxidos de ferro nos solos se relaciona à presença generalizada de ferro na crosta terrestre, e tendência de enriquecimento relativo desse elemento com o intemperismo (Stucki et al., 1987; Zinder et al., 1986). A hematita se mostrou um componente comum dos solos avaliados, estando ausente apenas nas amostras 1, 19 e 20. Nessas amostras, a possibilidade da presença de hematita foi descartada pela observação de proporções entre a intensidade das reflexões da goethita (110) ( $d = 0,418$  nm,  $I/I_1 = 100$ ) e (130) ( $d = 0,269$  nm,  $I/I_1 = 30$ ) próximas de 0,3, e pela ausência de outras reflexões únicas da hematita nos difratogramas. Esses solos apresentaram também coloração bastante amarelada, o que é considerado indicativo da virtual ausência (ou presença bastante limitada) de hematita, dado o forte poder pigmentante desse mineral (Fontes e Carvalho Jr., 2005; Resende et al., 1987).

Nos três solos onde a hematita não foi observada (amostras 1, 19 e 20, representadas pela Figura 7, referente à amostra 1), os teores de  $Fe_2O_3$  extraídos pelo ataque sulfúrico (Tabela A1, Anexos) foram notavelmente baixos (2,57; 0,94 e 0,80 dag  $kg^{-1}$ , respectivamente, para o horizonte B). Os índices Kr desses solos foram também bastante próximos ao  $K_i$ , apresentando diferenças inferiores a 10 %. O predomínio de goethita em solos pobres em Fe está de acordo com a literatura (Kämpf et al., 2012; Schwertmann e Taylor, 1989). Porém, baixos teores de  $Fe_2O_3$  nem sempre resultam na ausência de hematita no solo. Exemplos podem ser observados nas amostras 18 e 21, com, respectivamente, 1,28 e 2,62 dag  $kg^{-1}$  de  $Fe_2O_3$  no horizonte B, e presença clara de hematita. Com isso, não foi possível estabelecer um limiar quanto aos teores de  $Fe_2O_3$  abaixo dos quais a Hm se mostrou ausente.

A presença de maghemita e/ou magnetita nos solos analisados foi inferida pela observação de reflexões pouco intensas desse mineral nos difratogramas ( $d = 0,251$ ,  $0,147$  e  $0,295$  nm), e pela fraca atração magnética observada nas argilas submetidas à concentração de óxidos de ferro. Como as reflexões da magnetita e da maghemita ocorrem em posições bastante próximas, e ambos os minerais apresentam suscetibilidade magnética, é difícil, entretanto, determinar precisamente qual fase mineral está presente. Contudo, pela maior instabilidade da magnetita nas frações mais finas, e natureza secundária da maghemita, assume-se normalmente

que a primeira predomina nas frações areia e silte, enquanto a última tende a ser o mineral magnético dominante na fração argila (Fontes et al., 2000). Assim, neste trabalho, considerou-se que a maghemita representa a fase magnética predominante na fração argila. Destaca-se, entretanto, que ambas as metodologias sugerem participação bastante limitada desse constituinte nos solos avaliados.

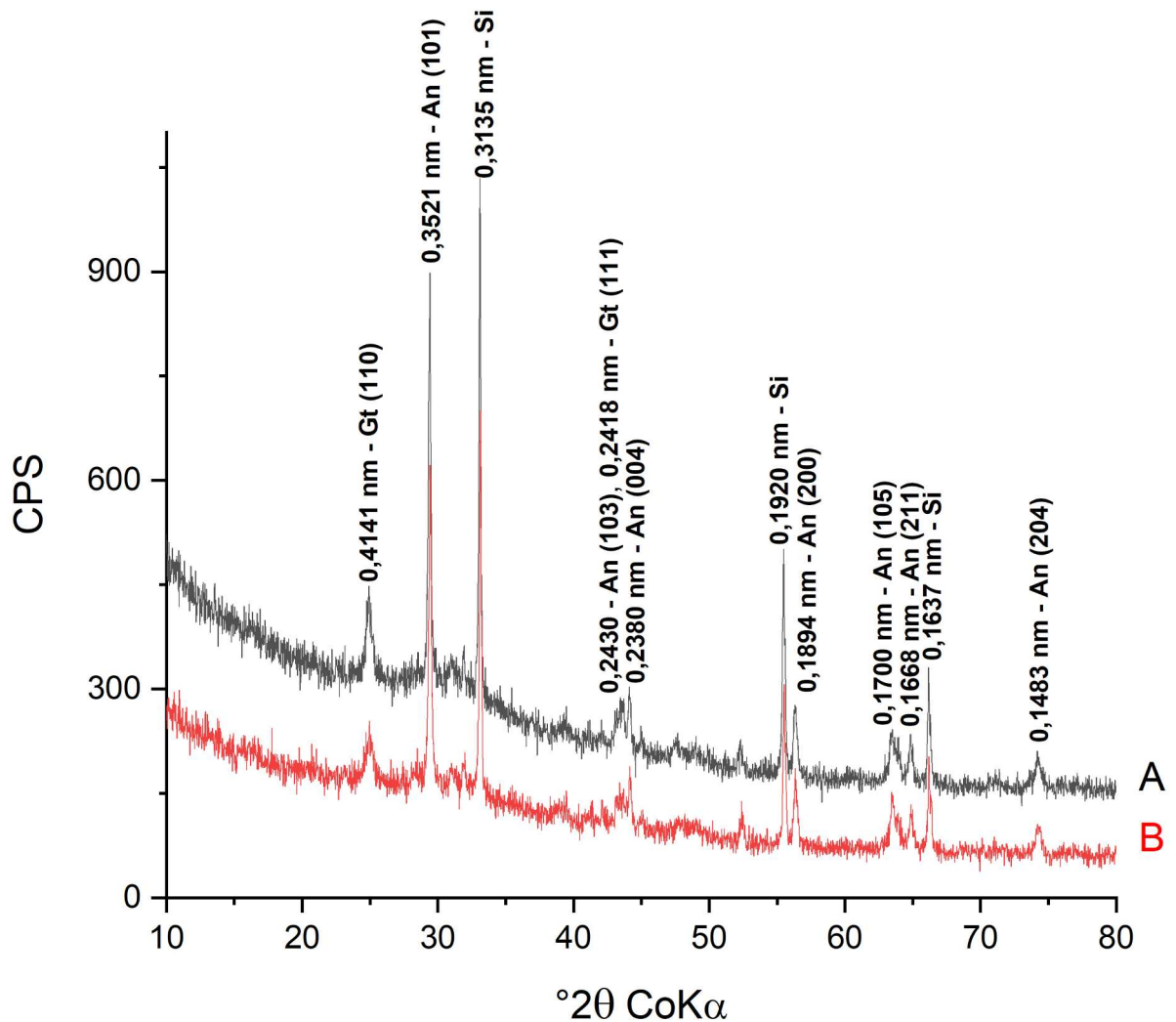


Figura 7. Difratogramas de raios – X da fração argila da amostra 1 (horizontes A e B), submetida à concentração de óxidos de ferro. Amostras montadas pela técnica do pó (argilas não-orientadas). Gt – Goethita; An – Anatásio; Si – Silício Metálico (padrão interno).

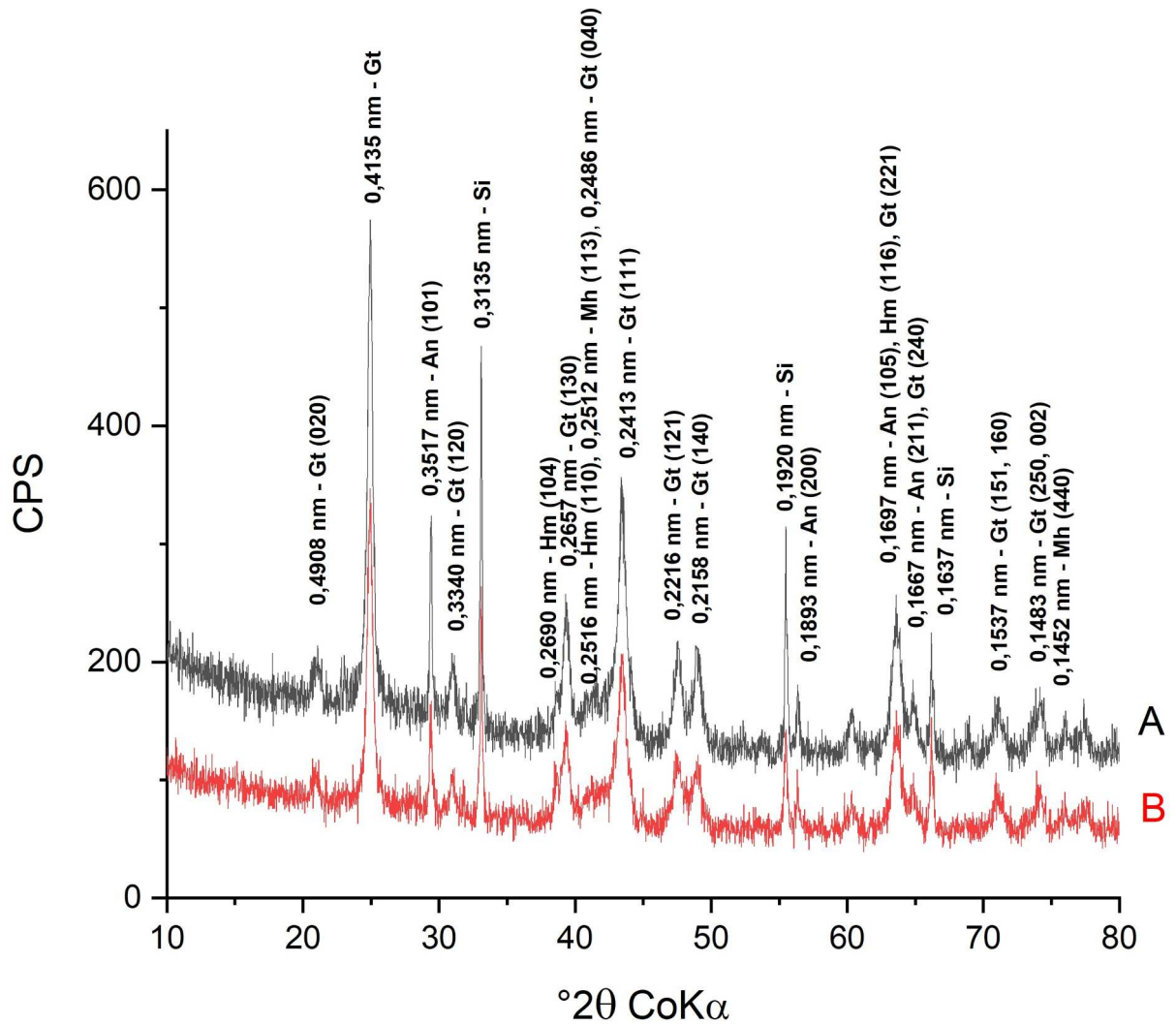


Figura 8. Difractogramas de raios – X da fração argila da amostra 4 (horizontes A e B), submetida à concentração de óxidos de ferro. Amostras montadas pela técnica do pó (argilas não-orientadas). Gt – Goethita; Hm – Hematita; An – Anatásio; Si – Silício Metálico (padrão interno).

A ocorrência de maghemita nos solos está normalmente associada à presença de magnetita no material de origem, fazendo com que solos derivados de rochas como basalto e itabirito apresentem frequentemente alta suscetibilidade magnética (Ayoubi e Adman, 2019; Barbosa et al., 2021; Hu et al., 2020; Lima et al., 2021; Silva Filho, 2019). Essa associação se deve à principal rota de gênese da maghemita nos solos, relacionada à oxidação da magnetita (Deer, 2011; Fontes e Weed, 1991). Porém, no presente trabalho, a ocorrência de maghemita nos solos avaliados não se mostrou restrita àqueles derivados de rochas máficas.

A ocorrência de maghemita nos solos derivados de rochas pobres em magnetita pode ser explicada pela possibilidade de gênese desse mineral por outras vias além da rota oxidativa. Essas vias incluem (i) a transformação de óxidos de Fe

por aquecimento (causado, por exemplo, por incêndios) na presença de componentes orgânicos, (ii) a redução biótica ou abiótica do  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  em microssítios do solo, que se combina com o  $\text{Fe}^{3+}$  em solução e precipita como magnetita, que pode se converter a maghemita; (iii) a produção biogênica de minerais magnéticos e (iv) a transformação da ferridrita em maghemita metaestável, como parte do processo de conversão de ferridrita para hematita (Barrón e Torrent, 2002; Jiang et al., 2018; Maxbauer et al., 2016). Alguns desses processos, como (i) e (iii), devem contribuir para a gênese de maghemita principalmente em superfície. A observação de Mh tanto em superfície quanto em subsuperfície, entretanto, sugere que, caso esses processos sejam importantes para a gênese de Mh nesses solos, a pedoturbação foi eficiente em mobilizar esses minerais para maiores profundidades (Ketterings et al., 2000; Bigham et al., 2002).

O anatásio, óxido de titânio detectado em todos os solos avaliados, é um mineral de origem frequentemente autigênica em solos e sedimentos (Milnes e Fitzpatrick, 1989). A onipresença de anatásio nos solos analisados está de acordo com outros trabalhos da literatura, sugerindo que este é um mineral bastante comum nos solos muito desenvolvidos de terra firme da amazônia (Lima, 2001; Marques et al., 2010; Silva et al., 2011; Xavier, 2013). Porém, diferentemente dos óxidos de Al, e, principalmente, Fe, os óxidos de Ti são pouco estudados no contexto dos solos, principalmente pelo fato de raramente ocorrerem neste ambiente em elevadas concentrações (Milnes e Fitzpatrick, 1989).

Um outro fator que pode dificultar a avaliação do anatásio no solo ocorre pela coincidência da reflexão de maior intensidade desse mineral com a reflexão (002) da caulinita. Com isso, há muitas vezes a necessidade da avaliação de difratogramas de argilas não orientadas (os quais não provocam a magnificação das reflexões basais da caulinita) ou, até mesmo, de argilas submetidas à remoção de silicatos, para sua correta identificação. Esse efeito pode ser percebido facilmente pela comparação dos difratogramas exibidos na Figura 7, na qual o anatásio apresentou a reflexão mais intensa dentre os minerais presentes na amostra, com os difratogramas da mesma amostra na Figura 3, sem tratamento. Também podem ser observados ao se comparar os difratogramas da Figura 5 com aqueles da Figura 6, referentes ao mesmo solo. No presente trabalho, a identificação do anatásio em todas as amostras só foi possível pela avaliação dos difratogramas das argilas submetidas à concentração dos óxidos de Fe (Norrish e Taylor, 1961; Kämpf e

Schwertmann, 1982). Esses resultados mostram a importância dessa técnica para a avaliação do anatásio em solos.

A presença marcante e generalizada de anatásio nos solos bem desenvolvidos avaliados deve estar mais relacionada a sua acumulação residual (enriquecimento relativo), do que à riqueza em titânio dos materiais de origem. Em solos desenvolvidos sobre rochas máficas, a presença de anatásio pode estar relacionada a maior riqueza dessas rochas em minerais primários que contém titânio, como a ilmenita (Anand e Gilkes, 1984; Camêlo et al., 2018; Camêlo et al., 2017; Carvalho Jr, 2000). Porém, os solos avaliados são derivados predominantemente de rochas cristalinas félsicas (granitos e gnaisses, materiais de origem de 53 % das amostras) e sedimentares (27 %). Ao todo, apenas 20 % das amostras são derivadas de rochas com influência máfica (arenitos com intrusão de diabásio), não justificando, dessa forma, a presença generalizada desse mineral nos solos avaliados apenas pelo material de origem. Assim, espera-se que a presença de anatásio nos solos estudados seja decorrente do seu enriquecimento relativo, dada a resistência e estabilidade desse mineral no solo (Carvalho Jr, 2000; Cornu et al., 1999; Fabris et al., 1997). Apesar de ter sido detectado em todas as amostras de solo avaliadas, a proporção desse mineral nas amostras deve ser bastante baixa, com base nos resultados do ataque sulfúrico (Tabela A1, Anexos). A boa intensidade e definição das reflexões do anatásio nos difratogramas (como pode ser observado na Figura 8), portanto, deve-se às características das reflexões desse mineral, e não ao seu predomínio sobre os óxidos de ferro.

A observação de minerais 2:1 e ilita nos solos altamente desenvolvidos avaliados é contraditória, especialmente nos solos bastante ricos em gibbsita, dada a instabilidade desses constituintes em meios dessaturados em sílica (Dhanpat e Kittrick, 1989). Porém, a coexistência de gibbsita e minerais 2:1 não é atípica nos solos (Azevedo e Vidal-Torrado, 2009, Gasparini et al., 2022; Ndayiragije e Delvaux, 2003, Shaw et al., 2010). Nesse caso, espera-se que essas argilas sejam minerais 2:1 com hidróxi entrecamadas (MHE), minerais relativamente comuns (em baixas proporções) em solos altamente desenvolvidos (Ker, 1997). Observações semelhantes podem ser feitas quanto a coexistência de gibbsita e ilita. Porém, relatos da presença de ilita em solos bastante desenvolvidos não são também incomuns (Gasparini et al., 2022; Ker, 1997; Mafra et al., 2002; Pereira et al., 2010).

### 3.3. Atributos cristalográficos

#### 3.3.1. Óxidos de ferro e titânio

Conforme discutido, tanto a goethita quanto o anatásio estiveram presentes em todas as amostras avaliadas, mostrando-se constituintes importantes nos solos amazônicos de terra firme bem desenvolvidos. A aplicação da técnica de concentração de óxidos de Fe (e Ti) permitiu a remoção total de caulinita e gibbsita das amostras, conforme pode ser observado pelos difratogramas das amostras submetidas a esse tratamento (Figuras 7 e 8). Isso permitiu o estudo mais detalhado dos óxidos de Fe e Ti por Difractometria de Raios-X, pela menor interferência de outros constituintes, possibilitando avaliar a reflexão (111) da goethita sem a interferência das reflexões (021) e (004) da gibbsita, dificuldade presente no trabalho de Inda Júnior e Kämpf (2005), nas subamostras sem tratamento.

Dos óxidos de ferro presentes nos solos analisados, apenas a goethita pôde ser avaliada de forma consistente quanto a suas características cristalográficas. A hematita, embora detectada em 20 dos 23 solos estudados, teve sua avaliação dificultada (em termos de características cristalográficas) pela baixa intensidade de suas reflexões, bem como pela interferência da goethita e do anatásio sobre as principais reflexões deste mineral. A maghemita, por sua vez, apresentou reflexões muito fracas, sendo impossível avaliá-la adequadamente.

Na tabela 4 estão apresentadas as distâncias interplanares corrigidas das reflexões (110) e (111) da goethita, e (101) do anatásio, além da LMA e DMC para as mesmas reflexões. Estão apresentadas também as porcentagens de substituição isomórfica de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  nas goethitas, e a relação matemática entre a  $\text{DMC}_{110}$  e  $\text{DMC}_{111}$  deste mesmo mineral. Os resultados da avaliação estatística desses atributos estão exibidos na Tabela 5.

Tabela 4. Distância interplanar corrigida ( $d_c$ ), Largura a Meia Altura (LMA) e Dimensão Média do Cristalito para goethita (Gt) e anatásio (An), e Substituição Isomórfica de  $Fe^{3+}$  por  $Al^{3+}$  e relação entre a DMC (111) e a DMC (110) para a goethita na fração argila dos solos avaliados.

N	Hor.	$d_c$ (nm)			LMA ( $^{\circ}2\theta$ )			DMC (nm)			SI (cmol/mol)	Gt (111)/(110)
		Gt(110)	Gt(111)	An(101)	Gt(110)	Gt(111)	An(101)	Gt(110)	Gt(111)	An(101)		
1	A	0,4139	0,2415	0,3517	0,4400	-	0,2000	32,49	-	228,77	29,07	-
	B	0,4142	0,2418	0,3520	0,5905	-	0,2090	21,97	-	196,68	26,50	-
2	A	0,4128	0,2406	0,3517	0,3388	0,4400	0,2121	50,35	34,20	156,39	36,34	0,68
	B	0,4127	0,2408	0,3520	0,3300	0,4165	0,2139	54,44	38,21	165,90	34,00	0,70
3	A	0,4139	0,2412	0,3521	0,3572	0,4392	0,1997	51,44	37,39	364,08	32,27	0,73
	B	0,4134	0,2413	0,3520	0,4067	0,4216	0,2041	41,01	40,50	343,13	30,14	0,99
4	A	0,4134	0,2416	0,3519	0,4153	0,6565	0,1780	36,58	19,88	454,25	26,94	0,54
	B	0,4136	0,2413	0,3520	0,4749	0,7146	-	28,78	17,49	-	30,57	0,61
5	A	0,4136	0,2415	0,3517	0,4343	0,7872	-	33,15	15,57	-	28,43	0,47
	B	0,4147	0,2414	0,3519	0,4364	0,6453	0,1520	34,88	20,70	-	31,82	0,59
6	A	0,4125	0,2406	0,3517	0,3700	0,6485	0,1483	45,30	20,40	-	35,71	0,45
7	A	0,4134	0,2416	0,3516	0,4337	0,7065	-	46,28	20,82	-	26,94	0,45
	B	0,4139	0,2419	0,3518	0,4139	0,7093	-	40,21	18,73	-	24,79	0,47
8	A	0,4156	0,2428	-	0,5286	0,5486	-	25,18	25,11	-	18,79	1,00
	B	0,4155	0,2427	-	0,5222	0,5450	-	27,09	26,72	-	19,65	0,99
9	A	0,4139	0,2412	0,3521	0,5094	0,7498	0,2153	27,67	17,07	201,24	32,27	0,62
	B	0,4144	0,2413	0,3520	0,5328	0,7813	0,2065	24,52	15,67	161,40	32,26	0,64
10	A	0,4134	0,2413	0,3522	0,4220	0,5609	0,3287	37,28	25,31	59,54	30,14	0,68
	B	0,4139	0,2412	0,3525	0,4072	0,5541	0,3103	39,65	25,79	67,45	32,27	0,65
11	A	0,4147	0,2411	0,3522	0,4593	0,6703	0,1885	34,60	20,52	-	35,01	0,59
	B	0,4141	0,2414	0,3522	0,4116	0,6785	-	36,41	18,87	-	30,56	0,52
12	A	0,4155	0,2424	0,3527	0,4724	0,7093	0,2576	29,65	17,87	91,89	22,85	0,60

Continua

Tabela 4. Continuação

N	Hor.	d <sub>c</sub> (nm)			LMA (°2θ)			DMC (nm)			SI (cmol/mol)	(111)/(110)
		Gt(110)	Gt(111)	An(101)	Gt(110)	Gt(111)	An(101)	Gt(110)	Gt(111)	An(101)		
12	B	0,4152	0,2430	0,3520	0,5500	0,6300	0,3300	22,50	19,95	47,46	15,79	0,89
13	A	0,4148	0,2420	0,3519	0,3947	0,7586	0,1936	42,58	16,95	458,62	25,64	0,40
	B	0,4152	0,2424	0,3520	0,3860	0,7944	0,2570	42,81	15,78	104,02	22,21	0,37
14	A	0,4129	0,2416	0,3522	0,4382	0,5615	0,3321	32,73	24,10	52,24	25,86	0,74
	B	0,4139	0,2419	0,3521	0,4519	0,7192	-	33,81	18,16	-	24,79	0,54
15	A	0,4141	0,2413	0,3522	0,5284	0,6980	-	24,20	17,74	-	31,63	0,73
	B	0,4138	0,2417	0,3517	0,4902	0,7115	-	27,12	17,43	-	26,72	0,64
16	A	0,4100	0,2410	0,3520	-	-	0,2218	-	-	196,68	31,44	-
	B	0,4128	0,2411	0,3517	0,3845	-	0,2059	40,25	-	169,74	31,00	-
17	A	0,4134	0,2411	0,3520	0,3611	0,4670	-	47,11	32,41	-	32,28	0,69
	B	0,4135	0,2413	0,3526	0,3738	0,4423	-	41,37	33,46	-	30,36	0,81
18	B	0,4147	0,2416	0,3520	0,5755	0,7340	0,3265	22,17	16,98	53,83	29,69	0,77
	A	0,4153	0,2421	0,3521	0,5259	0,7659	-	24,48	15,86	-	25,63	0,65
19	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	A	0,4136	0,2413	0,3518	-	-	0,2220	-	-	216,81	30,57	-
	B	0,4131	0,2419	0,3517	-	-	0,2271	-	-	148,13	23,07	-
21	A	0,4144	0,2413	0,3518	0,6033	0,8144	0,3221	20,95	15,00	56,15	32,26	0,72
	B	0,4142	0,2415	0,3521	0,6529	0,7965	0,2978	17,37	14,45	50,52	29,70	0,83
22	A	0,4136	0,2411	0,3521	0,4390	0,6035	0,3273	31,74	21,50	51,28	32,70	0,68
	B	0,4135	0,2409	0,3522	0,4345	0,6107	0,3127	34,92	22,23	64,10	34,62	0,64
23	A	0,4140	0,2412	0,3523	0,4129	0,5383	0,3006	37,10	26,14	66,98	32,48	0,70
	B	0,4139	0,2416	0,3523	0,4449	0,4764	-	32,12	30,49	0,00	28,00	0,95

A goethita apresentou valores médios de  $d_{110}$  e  $d_{111}$  inferiores e bastante distantes de seus valores de referência (0,4139 contra 0,4183 para  $d_{110}$ , e 0,2415 contra 0,2452 nm para  $d_{111}$ ), provavelmente pela presença de  $Al^{3+}$  estrutural, substituindo isomorficamente o  $Fe^{3+}$ . Apesar disso, a amplitude desses valores não foi considerada alta (máximas de 0,4156 e 0,2430 nm, e mínimas de 0,4125 e 0,2406 nm, resultando em uma amplitude de 0,031 e 0,024 nm para  $d_{110}$  e  $d_{111}$ , respectivamente). Isso se deu, provavelmente, pela presença generalizada de elevados teores de  $Al^{3+}$  estrutural nessas goethitas, provocando deslocamentos expressivos nos valores de  $d$  para esse mineral, mas consistentes entre as amostras avaliadas. O anatásio, por sua vez, apresentou  $d_{101}$  médio idêntico ao esperado para amostras de referência (0,3520 nm), e uma variação máxima de apenas 0,0011 nm. Essas observações indicam que o tratamento com NaOH provavelmente não resulta em alterações na estrutura cristalina do anatásio.

Tabela 5 Estatísticas descritivas dos atributos cristalográficos avaliados.

		Média	Máximo	Mínimo	Variância	DP*	CV**
Gt <sub>110</sub>	LMA	0,4540	0,6529	0,3300	0,0057	0,0758	16,70
	DMC	34,36	54,44	17,37	83,2283	9,1230	26,55
Gt <sub>111</sub>	LMA	0,6353	0,8144	0,4165	0,0147	0,1214	19,11
	DMC	22,58	40,50	14,45	51,00	7,14	32,00
An <sub>101</sub>	LMA	0,2447	0,3321	0,1483	0,0036	0,0596	24,37
	DMC	162,59	458,61	47,46	15112,59	122,93	75,61
SI		28,92	36,34	15,79	21,27	4,61	15,94
DMC <sub>111/110</sub>		0,67	1,00	0,37	0,0260	0,1612	24,13

\* Desvio Padrão

\*\* Coeficiente de Variação (%)

A LMA e a DMC de todos os minerais avaliados apresentaram correlações significativas e negativas, conforme esperado, dada a utilização da LMA no cálculo da DMC. A DMC<sub>110</sub> da goethita variou de 17,39 a 54,44 nm, com média de 34,36 nm (Tabela 5), estando em conformidade com os valores frequentemente observados na literatura (Fontes e Weed, 1991; Inda Júnior e Kämpf, 2005; Melo et al., 2001a). A DMC<sub>111</sub> variou de 14,45 a 40,50, com média de 26,05, também dentro da amplitude normalmente observada para esse mineral. A DMC<sub>101</sub> do anatásio apresentou grande variação entre as amostras analisadas, resultando no segundo maior coeficiente de variação (75,61 %) dentre os minerais avaliados neste trabalho quanto à DMC,

menor apenas do que o da gibbsita (87,13 %). Com isso, observa-se que o Anatásio, assim como a gibbsita, apresenta baixa variação quanto as distâncias interplanares de sua principal reflexão, mas elevada variação em suas DMCs.

As relações entre as DMCs (111) e (110) da goethita (relação  $DMC_{111/110}$ ) foram consistentemente inferiores ou iguais a 1,00, indicando que as dimensões do cristalito normais a (111) foram iguais ou inferiores àquelas normais a (110). Relações de  $DMC_{111/110}$  inferiores a 1,00 são indicativas de uma morfologia placoide, e tem sido observado por outros autores em goethitas naturais (Anand e Gilkes, 1987). Essa morfologia é também observada em cristais sintéticos de goethitas altamente substituídas por alumínio (Schulze e Schwertmann, 1984). Porém, é oposto ao que se verifica em goethitas sintetizadas em meio alcalino, que apresentam formato acicular e  $DMC_{111}$  superior à  $DMC_{110}$  (Schulze e Schwertmann, 1984).

Relações  $DMC_{111/110}$  da goethita próximas ou iguais a 1,00, indicativas de morfologia isodimensional (Correa et al., 2008; Fontes e Weed, 1991; Inda Júnior e Kämpf, 2005; Melo et al., 2001a; Schwertmann e Kämpf, 1985) foram observadas na amostra 8 ( $DMC_{111/110}$  de 1,00) e no horizonte B das amostras 3 (0,99), 23 (0,95) e 12 (0,89). Nenhuma amostra avaliada apresentou relação  $DMC_{111/110}$  superior a 1,00, diferentemente de Inda Júnior e Kämpf (2005), que observaram valores entre 1,43 e 1,77 para horizontes B de solos das regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste do Brasil. Ghidin et al. (2006) observaram relações  $DMC_{111/110}$  superiores a 1 em goethitas naturais de Latossolos paranaenses desenvolvidos sobre basalto (Lvdf e LBw), embora valores inferiores e próximos a 1 tenham sido também observados. Essa variabilidade, no entanto, não foi constatada nas goethitas dos solos amazônicos estudados, as quais apresentaram  $DMCs_{111/110}$  inferiores ou próximas/iguais a 1,00, mas nunca superiores.

A morfologia dos cristais de goethita, avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), apresentou resultados consistentes com o esperado pela Difractometria de Raios-X. Foram imageadas amostras de argila submetidas à concentração de óxidos de ferro que apresentaram relações  $DMC_{111/110}$  próximas (horizonte B da amostra 23) ou distantes (horizonte B da amostra 5) de um. Na amostra com  $DMC_{111}$  próximo da  $DMC_{110}$ , os cristais de goethita apresentaram formato predominantemente isodimensional (Figuras 9-a e 9-c), conferindo aos agregados dessa amostra um aspecto grumoso. Essas observações são

concordantes com o esperado para as relações  $DMC_{111/110}$  próximas de 1,0, que preveem cristais aproximadamente esféricos.

Na amostra com goethitas de baixa relação  $DMC_{111/110}$ , foram observados cristais placóides (Figura 9-b e 9-d) e aciculares (Figura 9-d). A presença de cristais placóides ou laminares nessa amostra era esperada, dada sua baixa relação  $DMC_{111/110}$  (0,59). Apesar do predomínio dos cristais laminares sobre aqueles de morfologia acicular, a coexistência de cristais com essas duas morfologias sugere que as baixas relações  $DMC_{111/110}$  podem ser indicativas de morfologias euédricas nos solos amazônicos estudados, enquanto relações de  $DMC_{111/110}$  próximas de 1,00 indicam o predomínio de cristais anédricos de formato isodimensional. Apesar dessas diferenças em termos de morfologia, entretanto, os cristais de goethita apresentaram tamanho bastante pequeno em ambas as amostras, apresentando diâmetro consistentemente inferior a 0,5  $\mu\text{m}$ .

A estimativa da substituição isomórfica mostrou que todas as goethitas dos solos examinados apresentaram substituição de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  (Tabela 4). Isso corrobora outros trabalhos que alegam que, particularmente em solos bastante desenvolvidos e bem drenados, esse tipo de substituição isomórfica é bastante comum (Anand e Gilkes, 1987; Ghidin et al., 2006; Inda Júnior e Kämpf, 2005; Ker, 1997; Fontes e Weed, 1991; Motta e Kämpf, 1992). A proporção de substituição isomórfica variou de 15,79  $\text{cmol mol}^{-1}$  (amostra 12B) até 36,34  $\text{cmol mol}^{-1}$  (amostra 2A), com média de 28,92  $\text{cmol mol}^{-1}$ .

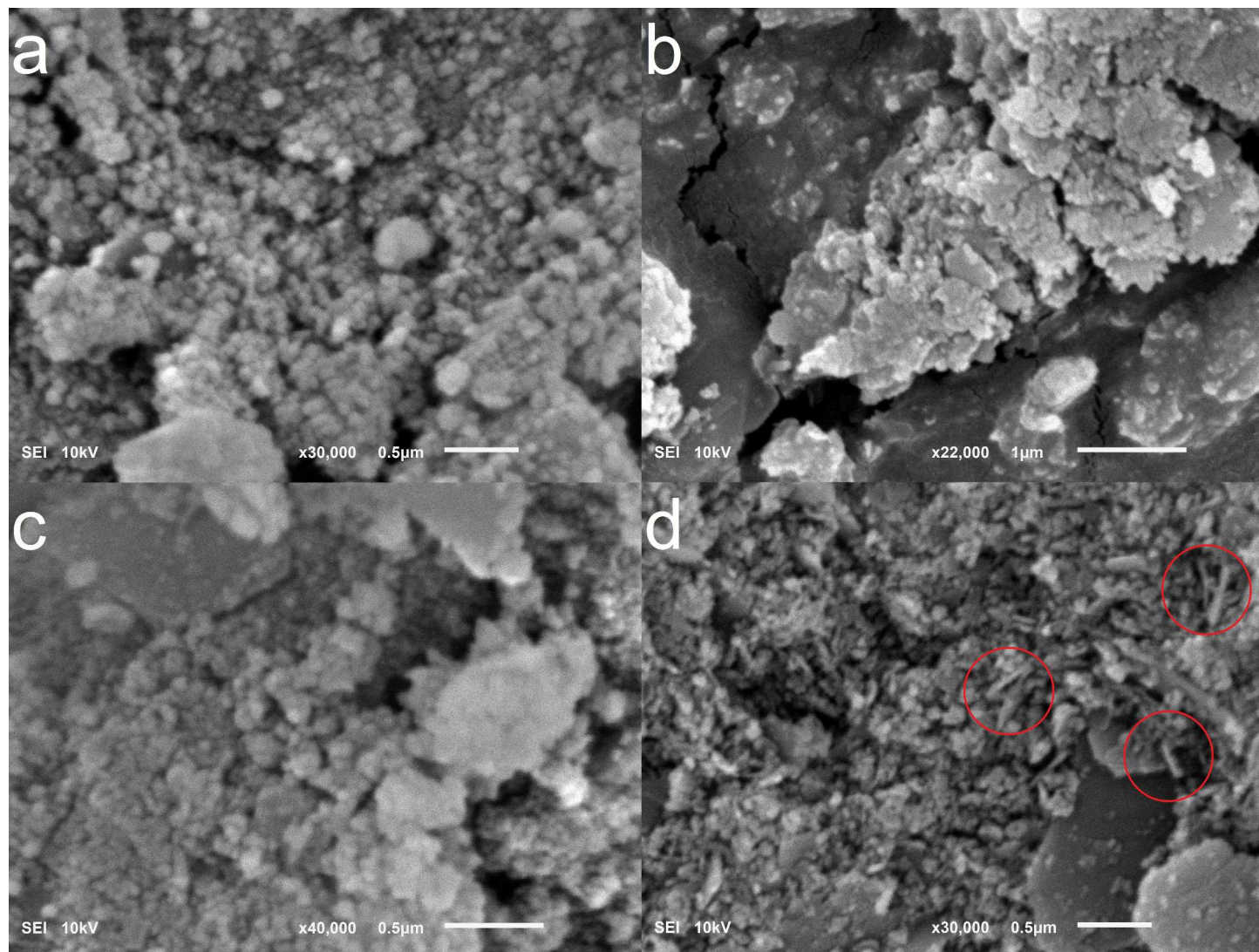


Figura 9. Micrografias da fração argila (submetida ao procedimento de concentração de óxidos de ferro) do horizonte B das amostras 5 (a e c) e 23 (b e d). Os círculos vermelhos destacam cristais de goethita de morfologia acicular.

Do total das amostras avaliadas, 88,89 % apresentaram mais de 20  $\text{cmol mol}^{-1}$  de substituição isomórfica de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , enquanto 51,11 % apresentaram mais de 30  $\text{cmol mol}^{-1}$  de substituição. Em 11,11% das amostras, observou-se que a porcentagem de substituição isomórfica excedeu o valor de 33  $\text{cmol mol}^{-1}$  de Al em goethitas. Esse valor é normalmente estabelecido como limite superior de substituição em goethitas sintéticas (Schwertmann e Taylor, 1989), mas é frequentemente ultrapassado por goethitas de solos (Fontes e Weed, 1991; Ker, 1997; Inda Júnior, 2002; Moller, 1991; Montanari et al., 2010). Esses resultados indicam que os solos bem desenvolvidos do Amazonas estudados apresentam goethitas com elevada porcentagem de substituição isomórfica.

A presença de teores elevados de  $\text{Al}^{3+}$  nas goethitas dos solos bem desenvolvidos analisados corrobora as afirmações de Ker (1997) quanto à abundância desse tipo de substituição isomórfica em Latossolos. Reforçam também as ressalvas deste autor quanto a correlação entre a SI e a abundância de gibbsita nos solos, uma vez que não foram observadas diferenças significativas nos teores de  $\text{Al}^{3+}$  em goethitas de solos ricos e pobres em Gb. Não foram observadas correlações significativas entre a SI e os índices Ki e Kr, ou diferenças significativas entre as médias de SI de goethitas de solos com Ki inferiores e superiores a 1,00. A SI também não se correlacionou significativamente com os teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pelo ataque sulfúrico (Tabela A1, Anexos), indicando que os processos que levam a este fenômeno podem não depender estreitamente dos teores totais de alumínio na fração argila dos solos. Esses resultados contrastam com aqueles de Carvalho Filho et al. (2015), que observaram correlação positiva entre os teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pelo ataque sulfúrico com a SI em goethitas, em solos oxidicos do Quadrilátero Ferrífero. Esses autores constataram também teores menores e mais variáveis de Al nas goethitas (de 5 a 30  $\text{cmol/mol}$ ).

A SI não apresentou correlação significativa com os teores de  $\text{Al}^{3+}$  extraídos por citrato-ditionito (Tabela A1, Anexos). Algumas possíveis explicações incluem: os baixos teores de Fe dos solos (26,67 % das amostras apresentaram teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  abaixo de 3  $\text{dag kg}^{-1}$ , e 52,17 % abaixo de 8  $\text{dag kg}^{-1}$ ), a elevada proporção de alumínio estrutural em todas as amostras, e a possibilidade de extração de Al derivado de outras fontes, como matéria orgânica e óxidos de ferro de baixa cristalinidade (Fontes, 1995). Resultados semelhantes, indicando correlações não significativas entre o  $\text{Al}_d$  e a SI, foram observadas também no trabalho de Ghidin et

al. (2006).

É possível que haja a interferência de substituições isomórficas de  $\text{Fe}^{3+}$  por outros cátions além do  $\text{Al}^{3+}$ . A técnica utilizada neste trabalho para estimar a substituição isomórfica da goethita se baseia na contração regular de sua cela unitária pela introdução de um cátion de menor raio iônico ( $\text{Al}^{3+}$ , de raio iônico de 0,054 nm, contra 0,065 nm do  $\text{Fe}^{3+}$ ). Assim, a ocorrência de substituições isomórficas por outros cátions com raios iônicos distintos pode comprometer a avaliação da SI por essa técnica. Porém, apesar dessas considerações, sabe-se que o  $\text{Al}^{3+}$  substitui o  $\text{Fe}^{3+}$  nas goethitas em proporções muito mais elevadas do que qualquer outro cátion, apresentando, portanto, maior efeito na variação das distâncias interplanares desse mineral (Schwertmann e Taylor, 1989). Assim, assume-se que as substituições de  $\text{Fe}^{3+}$  por outros cátions além do  $\text{Al}^{3+}$  não apresentam, normalmente, influências significativas na alteração das distâncias interplanares de goethitas de solos.

Durante a interpretação dos difratogramas da fração argila submetida à concentração dos óxidos de Fe, não foram observadas reflexões com múltiplos picos para a goethita, conforme observado por Inda Júnior e Kämpf (2005) e Almeida et al. (2000). Isso pode indicar certa homogeneidade na população de goethitas quanto à substituição isomórfica.

Em concordância com a literatura, observou-se que o material de origem apresentou influência limitada na LMA e na DMC das goethitas avaliadas. No presente trabalho, não foram observadas diferenças significativas entre a LMA e a DMC de goethitas derivadas de materiais de origem sedimentares e cristalinos. Anand e Gilkes (1987), em um trabalho com solos australianos, não observaram diferenças na DMC de goethitas derivadas de rochas cristalinas ácidas (granito) e básicas (dolerito). Isso reforça a importância de fatores além do material de origem para definir a natureza e as características dos óxidos de ferro no solo (Melo et al., 2001a), especialmente em solos bastante desenvolvidos. Ao contrário do observado para a goethita, constatou-se que o anatásio apresentou diferenças significativas de cristalinidade (avaliadas pela  $\text{LMA}_{101}$  e  $\text{DMC}_{101}$ ) de acordo com o material de origem. O anatásio presente em solos derivados de rochas sedimentares apresentou maior  $\text{DMC}_{101}$  médio (236,62 nm, contra 115,42 nm para solos derivados de rochas cristalinas) e menor LMA (0,21 °2 $\theta$ , contra 0,28 °2 $\theta$  nos solos de rochas cristalinas), indicando melhor cristalinidade desse mineral em solos derivados de rochas

sedimentares.

No presente trabalho, as goethitas dos horizontes superficiais também não apresentaram diferenças significativas quanto à substituição isomórfica ( $p = 0,05$ ) em relação às aquelas provenientes de horizontes de subsuperfície (média de 29,69% em superfície, e 27,83 % em subsuperfície). Tendências de maior substituição isomórfica das goethitas dos horizontes superficiais, entretanto, são observadas na literatura (Montanari et al., 2010). No presente trabalho, diferenças significativas foram observadas apenas ao assumir um p-valor igual a 0,20.

As demais características cristalográficas avaliadas para a Gt ( $d_{110}$ ,  $d_{111}$ , LMA e DMC para as reflexões (110) e (111), e relação  $DMC_{111/110}$ ) também não apresentaram variação significativa entre as amostras dos horizontes superficiais e subsuperficiais. Esses resultados indicam que, nos solos de terra firme da Amazônia estudados, essas características da goethita são relativamente estáveis dentro de um mesmo perfil de solo. Observações semelhantes, indicando ausência de variações consistentes nos atributos cristalográficos ( $d$ , DMC, LMA e SI) da goethita com a profundidade, foram feitas por Ghidin et al. (2006) para Latossolos paranaenses.

Os resultados da avaliação das correlações entre as características cristalográficas da goethita, realizada pela análise de correlação de Pearson, estão expressos na Figura 10. A correlação entre as distâncias interplanares  $d_{110}$  e  $d_{111}$  da goethita foi fortemente significativa e positiva, conforme esperado. Isso porque, com a substituição isomórfica de  $Fe^{3+}$  por  $Al^{3+}$ , as dimensões da cela unitária da goethita tendem a sofrer diminuição. Embora essa diminuição seja linear apenas para a dimensão  $c$  (e em menor medida, para  $b$ ), espera-se uma diminuição generalizada nos valores de  $d_{hkl}$  da goethita com o aumento da substituição isomórfica. Essa é, inclusive, a base para o cálculo da substituição isomórfica pela redução da dimensão  $c$  da cela unitária desse mineral, utilizada neste trabalho (Schulze, 1984). Isso está de acordo também com as correlações negativas entre as dimensões  $d_{110}$  e  $d_{111}$  com a SI.

A correlação positiva entre as DMCs avaliadas ( $DMC_{110}$  e  $DMC_{111}$ ) é também esperada, dado que se prevê fraco ou nulo crescimento preferencial em goethitas de solo, em oposição às goethitas sintéticas de formato acicular, com crescimento preferencial claramente pronunciado. As demais correlações entre as DMCs e as LMAs (negativas entre  $DMC_{110}$  com a  $LMA_{111}$  e  $DMC_{111}$  com a  $LMA_{110}$ , e positiva entre

a  $LMA_{110}$  e a  $LMA_{111}$ ), eram, portanto, também esperadas, dadas as relações matemáticas entre esses atributos.

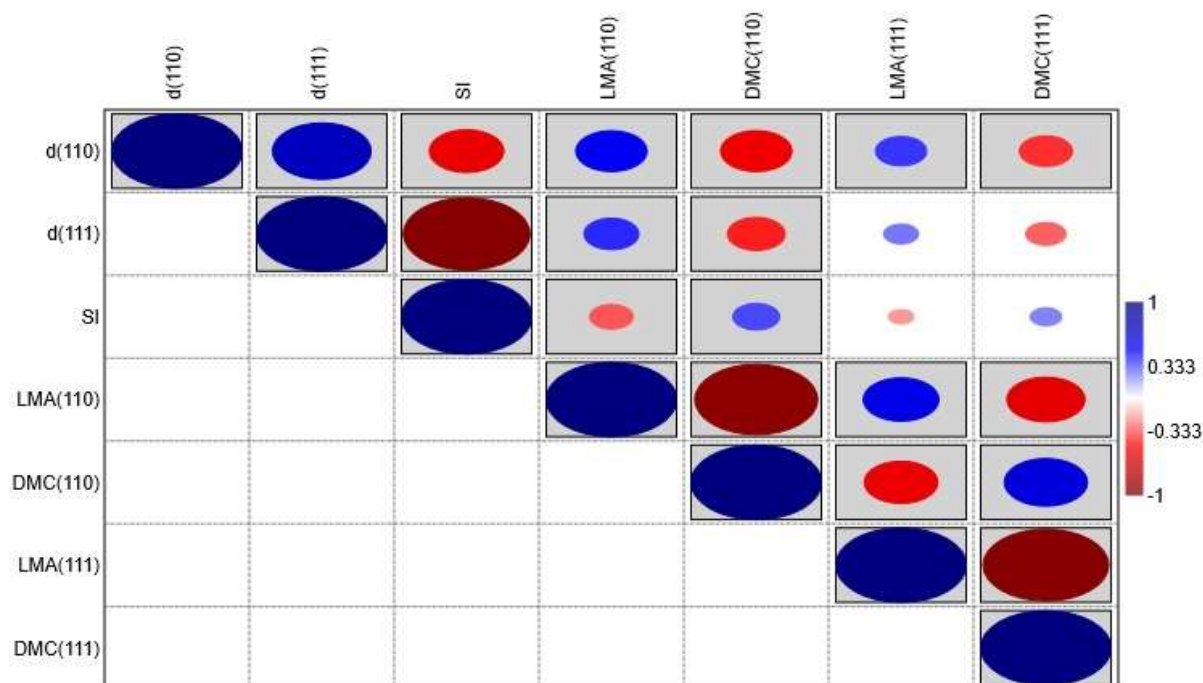


Figura 10. Correlação de Pearson para as características cristalográficas da goethita. Cores azuis representam correlações positivas, enquanto cores vermelhas representam correlações negativas. Correlações significativas ( $p < 0,05$ ) foram destacadas com um quadrado cinza.

A substituição isomórfica (SI) mostrou correlação significativa e negativa com a  $LMA_{110}$  e significativa e positiva com a  $DMC_{110}$  (Figura 10), indicando melhor cristalinidade para goethitas com maior SI, de acordo com esses parâmetros. Esses resultados parecem estar interligados com as correlações significativas entre as distâncias interplanares  $d_{110}$  e  $d_{111}$  com a LMA (positivas) e com a DMC (negativas) (Figura 10). Entretanto, não foram encontradas correlações significativas para  $LMA_{111}$  e  $DMC_{111}$  com a substituição isomórfica. Esses resultados, indicando maior  $DMC_{110}$  em goethitas mais substituídas por  $Al^{3+}$ , são contrastantes com parte da literatura.

Em um trabalho com solos hidromórficos e não hidromórficos, Fitzpatrick e Schwertmann (1982), observaram correlações fracas, mas significativas, entre a  $LMA_{111}$  e a SI, indicando pior cristalinidade em goethitas mais substituídas. A  $LMA_{110}$ , entretanto, não apresentou correlações significativas, de forma oposta ao observado no presente trabalho. Essas correlações também não foram observadas em todos os grupos de amostras. Nas bauxitas ferruginosas avaliadas por esses autores, as

goethitas apresentaram alta porcentagem de substituição isomórfica (20 a 25 %Al), e também alta cristalinidade. É importante destacar, entretanto, que esses autores utilizaram uma metodologia diferente de obtenção das estimativas da SI das goethitas, utilizando uma equação baseada na posição das reflexões (111) e (130). Melo et al. (2001a) observaram também correlação significativa e negativa entre a  $DMC_{111}$  e a SI de Latossolos, Argissolos e Cambissolos brasileiros. Porém, não foi observado no trabalho desses autores correlações entre a  $DMC_{110}$  e a SI. Li et al. (2016), trabalhando com goethitas sintéticas substituídas por Al, observaram uma diminuição nos valores de  $DMC_{110}$  e  $DMC_{221}$  com aumentos na proporção de alumínio estrutural.

Diversos autores, entretanto, não observaram correlações significativas e negativas entre DMC e SI (Almeida et al., 2000; Anand e Gilkes 1987; Aquino et al., 2016; Correa et al., 2008; Ghidin et al., 2006; Moller, 1991). Portanto, observa-se que existem divergências na literatura quanto aos efeitos da substituição isomórfica de  $Al^{3+}$  por  $Fe^{3+}$  nas DMCs da goethita.

Resultados que correlacionam maiores teores de SI com aumentos nas DMCs da goethita, bem como outros indicadores de melhor cristalinidade, são também encontrados na literatura. Schulze e Schwertmann (1984) observaram que, em goethitas sintéticas, aumentos na substituição isomórfica de  $Fe^{3+}$  por  $Al^{3+}$  provocaram aumentos na DMC, até atingir um máximo em valores intermediários de substituição. Esses autores observaram também um segundo máximo de DMC em valores elevados de substituição em uma das baterias de goethitas sintéticas.

Inda Júnior e Kämpf (2005), ao estimar a  $DMC_{110}$  da Gt em amostras de solos submetidos a dissoluções seletivas por ditionito-citrato-bicarbonato (Mehra e Jackson, 1958), observaram que a  $DMC_{110}$  aumentou ao longo da dissolução. Esses autores atribuíram tal fato à maior persistência de cristais com maior proporção de domínios coerentes após esse procedimento. Porém, é possível que, pela maior resistência das goethitas mais substituídas à dissolução pela via redutiva, essas goethitas tenham sido concentradas neste processo. Se as goethitas com maior proporção de SI apresentam maior DMC, sua concentração nas amostras pela remoção de goethitas menos substituídas pode ajudar a explicar o aumento nessas dimensões médias do cristalito da goethita com a dissolução seletiva, conforme observado por esses autores. Ajudam a explicar também o comportamento inverso observado para a hematita (de redução na  $DMC_{110}$  ao longo das dissoluções

seletivas), constatado por esses autores, dada a menor proporção de  $\text{Al}^{3+}$  substituindo isomorficamente esse mineral (Torrent et al., 1987). Assim, para a hematita, os aumentos na DMC provocados pela dissolução de hematitas com menor proporção de domínios coerentes podem ser compensados pelo desgaste (dissolução parcial) de partículas de hematita mais cristalinas, resultando em uma diminuição média das DMCs com a dissolução. Por fim, esses autores concluíram também que, após 720 minutos de dissolução seletiva dos óxidos de Fe, restaram apenas goethitas com elevada substituição por  $\text{Al}^{3+}$  e alta cristalinidade (em comparação com o conjunto de goethitas estudado).

Tendências similares foram observadas no trabalho de Melo et al. (2020), onde foi possível observar tendências de aumento na DMC das goethitas submetidas a dissoluções seletivas de óxidos de Fe, utilizando uma metodologia mais branda baseada na técnica DCB (Mehra e Jackson, 1958) em amostras submetidas previamente à concentração de óxidos de Fe. Embora esses incrementos possam se dever à menor resistência dos cristais menores e menos cristalinos à dissolução, dada a relação competitiva entre cristalinidade e SI com relação à taxa de dissolução da goethita (Fontes, 1988), os deslocamentos do pico (110) em direção a altos ângulos após os tratamentos, observados por Melo et al. (2020), reforçam a argumentação sobre a correlação positiva entre a DMC e a SI.

Outras evidências que podem indicar uma melhoria na cristalinidade da goethita com a substituição isomórfica incluem as menores taxas de dissolução de goethitas sintéticas mais substituídas em meio ácido (Schwertmann, 1984) e redutores fortes (Torrent et al., 1987). Também são observadas correlações positivas entre a SI e a temperatura de desoxidrilação da goethita (Anand e Gilkes, 1987; Schulze e Schwertmann, 1984), embora esse efeito possa se dever ao maior potencial iônico do  $\text{Al}^{3+}$  em relação ao  $\text{Fe}^{3+}$ , resultando em uma maior força de ligação do  $\text{Al}^{3+}$  aos grupos  $\text{OH}^-$  (Li et al., 2016).

Visando obter dados adicionais para avaliar a correlação entre a SI e as DMCs da goethita, foi realizada uma revisão sistemática da literatura (artigos e teses de língua portuguesa e inglesa). Ao todo, foram avaliados os dados de 237 amostras de solos, obtidos de 16 trabalhos, incluindo esta tese, quanto a SI,  $\text{DMC}_{110}$  e  $\text{DMC}_{111}$ . Os resultados da análise de correlação de Pearson para esses dados estão expressos na Figura 11.

É possível observar, por meio dos resultados da correlação de Pearson, que

os dados da literatura suportam as observações do presente trabalho quanto as correlações significativas e positivas entre a SI e a  $DMC_{110}$  para goethitas. O presente trabalho é, entretanto, o primeiro a constatar a correlação positiva entre SI e a  $DMC_{110}$  para goethitas de solo. As correlações entre SI e a  $DMC_{111}$ , não significativas no presente trabalho, se mostraram significativas e negativas pela meta-análise, de forma concordante com Fitzpatrick e Schwertmann (1982) e Melo et al. (2001a).

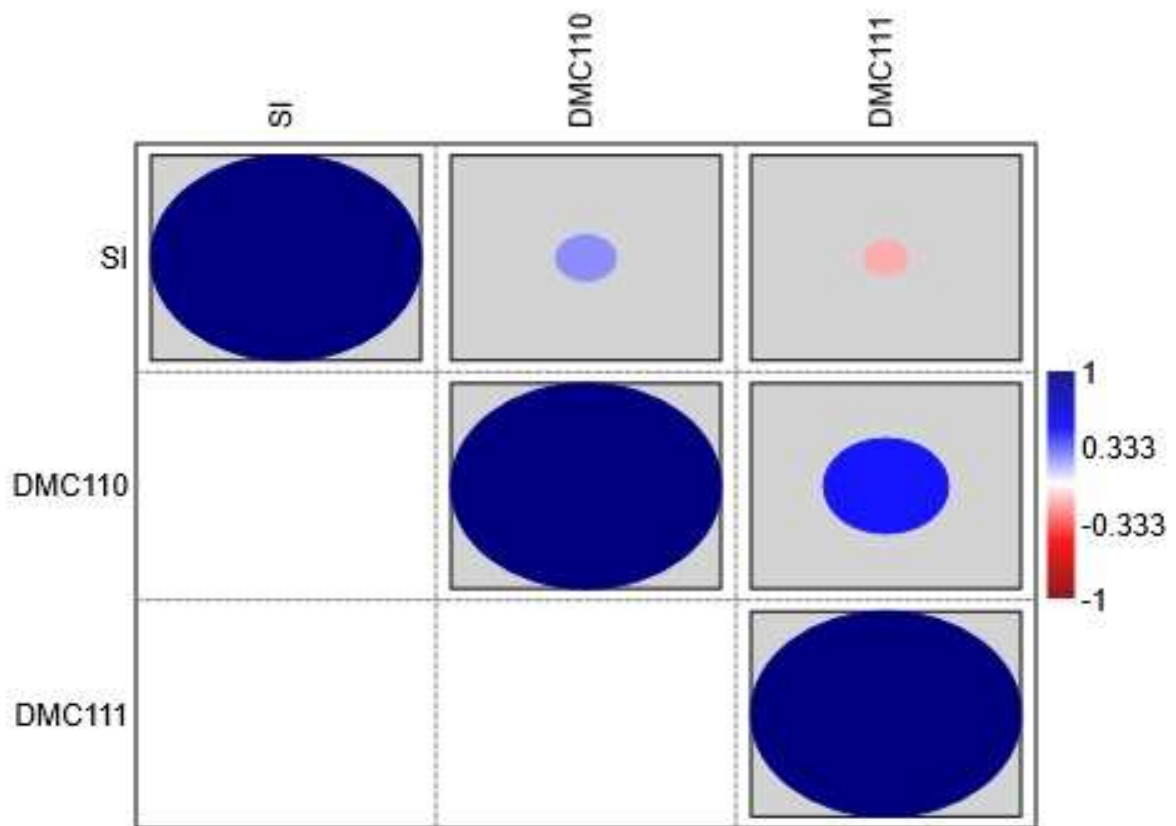


Figura 11. Correlação de Pearson para as características cristalográficas da goethita. Cores azuis representam correlações positivas, enquanto cores vermelhas representam correlações negativas. Correlações significativas ( $p < 0,05$ ) foram destacadas com um quadrado cinza.

Literatura consultada: Almeida et al., 2000; Aquino et al., 2016; Arduino et al., 1989; Boero et al., 1992; Camêlo et al., 2017; Carvalho Filho et al., 2015; Fontes e Weed, 1991; Ghidin et al., 2006; Inda Junior et al., 2005; Montanari et al., 2010; Melo et al., 2001a; Melo et al., 2002; Melo et al., 2008<sup>1</sup>; Schwertmann e Latham, 1986<sup>2</sup>; Silva Filho et al., 2019.

<sup>1</sup> Foram utilizadas as médias das classes de tamanho dos agregados.

<sup>2</sup> Os autores determinaram a SI por DCB

A observação de correlações positivas entre a SI e a  $DMC_{110}$  é condizente

com o padrão de crescimento de goethitas sintéticas contendo substituições isomórficas de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ . Observa-se, nesse caso, que conforme o teor de alumínio estrutural aumenta, a morfologia acicular das goethitas puras se torna progressivamente mais isodimensional ou placoide (Li et al., 2016; Schulze e Schwertmann, 1984). Concomitantemente, há uma diminuição nas relações  $\text{DMC}_{111/110}$ , o que indica um crescimento das dimensões médias dos cristalitos perpendiculares a (110) em relação a (111).

Observa-se também uma correlação significativa e positiva entre a  $\text{DMC}_{110}$  e o  $\text{DMC}_{111}$ , de forma concordante com os resultados obtidos no presente trabalho. Isso reforça a argumentação de que, para goethitas de solos, o crescimento dos cristalitos na direção perpendicular ao plano (110) tende a ser acompanhado pelo crescimento perpendicular ao plano (111), condizente com a morfologia desse mineral no solo, que tende a isodimensionalidade.

Uma possível explicação para a correlação positiva entre a SI e a  $\text{DMC}_{110}$ , baseada em estudos de síntese desse mineral, está na influência indireta do alumínio no crescimento dos cristais de goethita. Em ambientes de síntese, observa-se que, quanto maior a concentração de  $\text{Al}^{3+}$  em solução, mais lento é o crescimento dos cristais de goethita, promovendo o desenvolvimento de goethitas de melhor cristalinidade (Schwertmann, 1984). O efeito do alumínio sobre a DMC da goethita, nesse caso, pode ser indireto, ao influenciar o crescimento dos cristais.

### **3.3.2. Caulinita e gibbsita**

A morfologia dos cristais de caulinita e gibbsita, avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura, pode ser observada pelas micrografias apresentadas na Figura 12. As micrografias foram obtidas de amostras de argila submetidas ao procedimento de dissolução seletiva de óxidos de ferro, obtidas de horizontes B de solos com presença marcante de gibbsita e caulinita (amostras 11 e 21). Em ambas as amostras, entretanto, foram detectados apenas cristais com morfologia laminar, indicando que tanto gibbsita quanto caulinita ocorrem como lâminas ou placas delgadas nos solos estudados. Essas observações estão de acordo com a literatura, que aponta a morfologia laminar como predominante de gibbsitas amazônicas de solo (Gasparini et al., 2022) e sintéticas (Coelho et al., 2007; Schoen e Roberson,

1970; Sweegers et al., 2001), e típica em caulinitas (Dixon et al., 1989).

As partículas imageadas apresentaram dimensões inferiores a 2  $\mu\text{m}$ , e, frequentemente, inferiores a 0,5  $\mu\text{m}$ . Observou-se também que os cristais individuais não apresentaram formato bem definido, exibindo bordas frequentemente arredondadas, características indicativas de desgaste químico, típica de minerais de solos altamente desenvolvidos. Apesar da constatação de cristais laminares pequenos de formato circular, cristais esféricos não foram observados

Cristais de formato claramente hexagonal, característicos de caulinitas e gibbsitas laminares, não foram observados. Cristais esféricos, como aqueles observados por Gasparini et al. (2022) para gibbsitas de solos da região centro-sul brasileira, não foram detectados nas amostras imageadas. Foram detectados, entretanto, cristais laminares pequenos de formato circular (Figuras 12-a e 12-c). Porém, o caráter claramente laminar desses cristais indica que essas partículas se referem a cristais de caulinitas e/ou gibbsitas laminares pequenas com bordas fortemente abrasadas.

A avaliação da composição química dos minerais imageados por EDS acusou proporções entre Si e Al intermediárias em relação ao esperado para gibbsitas e caulinitas puras, indicando que os agregados são formados por uma mistura de ambos os minerais. Dado o tamanho diminuto dos minerais da fração argila, e a característica de penetração dos elétrons do feixe para o interior das partículas e agregados, não foi possível avaliar a composição química de partículas individuais. Os agregados imageados apresentaram cristais organizados de forma orientada, com cristais dispostos em uma feição face-a-face/aresta-a-aresta (Figura 12-d, sendo mais fácil observar o efeito nos agregados do canto superior direito), ou de forma aleatória/desorganizada (Figura 12-b).

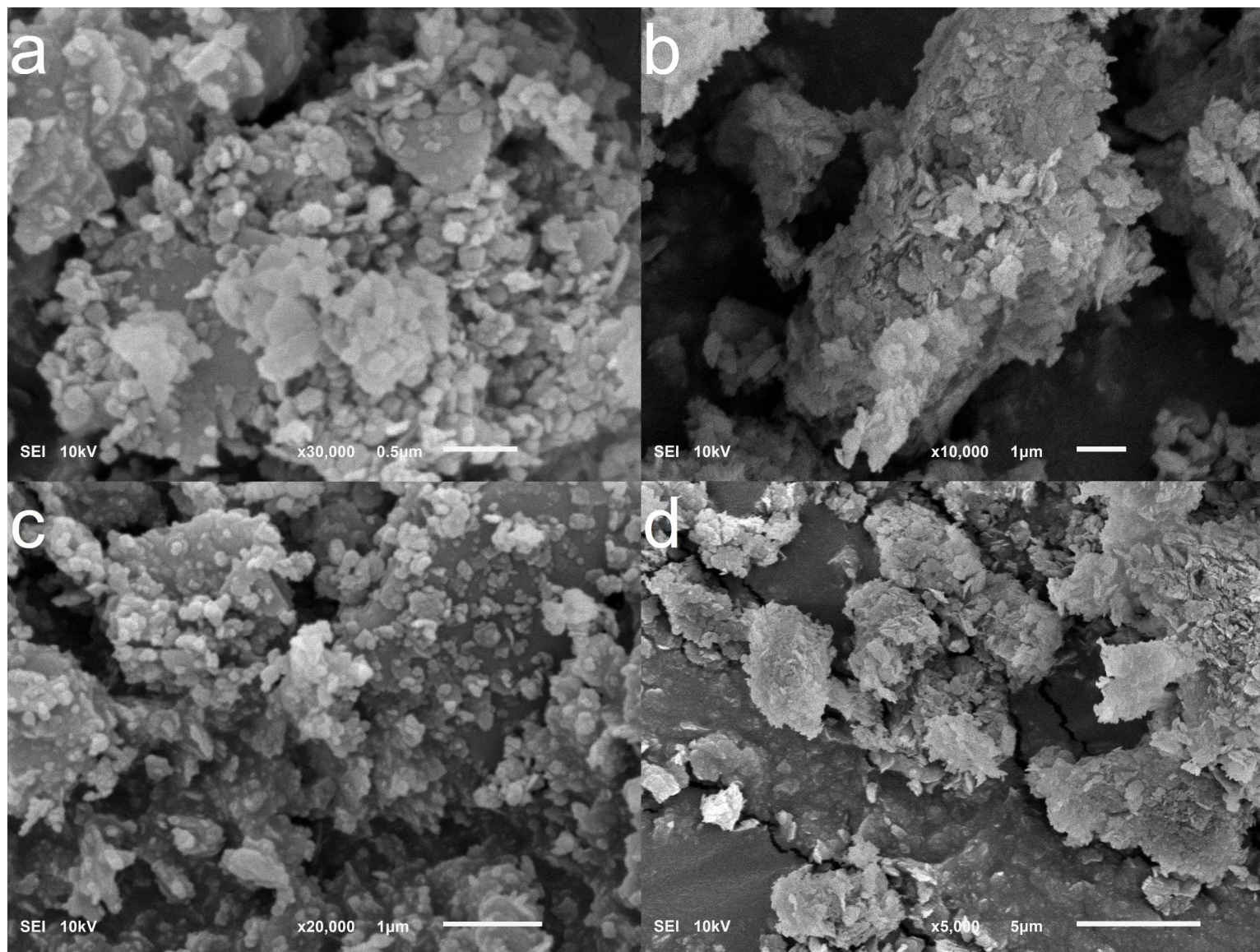


Figura 12. Micrografias da fração argila (submetida ao procedimento de remoção dos óxidos de ferro) do horizonte B das amostras 11 (a e c) e 21 (b e d).

Na Tabela 6 estão apresentados os atributos cristalográficos: distâncias interplanares corrigidas ( $d_c$ ) das reflexões (001) e (002) da caulinita, e (002) e (110) da gibbsita; Largura a Meia Altura (LMA) e Dimensão Média do Cristalito (DMC) das reflexões (001) da caulinita e (002) da gibbsita; índice  $I_{110/002}$  para a gibbsita; e índice de Hughes e Brown para a caulinita. Estão apresentados também os índices  $K_i$  e  $K_r$ . Os resultados da avaliação estatística dos atributos cristalográficos examinados ( $d_c$ , LMA, DMC, HB e  $I_{110/002}$ ) estão apresentados na Tabela 7. Devido à forte influência das reflexões da caulinita na maior parte dos difratogramas analisados, não foi possível obter de forma confiável a  $DMC_{110}$  da gibbsita.

As distâncias interplanares médias para as reflexões (001) e (002) da caulinita foram, respectivamente, 0,7173 e 0,3578 nm, enquanto que para a gibbsita, as médias para as reflexões (002) e (110) foram de 0,4844 e 0,4372 nm, respectivamente. Observou-se uma maior variação nos valores de  $d$  para a caulinita em relação à gibbsita, conforme esperado. Para a caulinita,  $d_{(001)}$  e  $d_{(002)}$  apresentaram uma grande amplitude de valores, com uma variação máxima de 0,0078 e 0,0023 nm, respectivamente. Essas diferenças de amplitude para reflexões de um mesmo conjunto de planos atômicos (00l) pode estar relacionada à posição da reflexão (002) da caulinita em ângulos mais baixos nos difratogramas, conforme observado por Kanket et al. (2005). Para a gibbsita, a variação máxima para as reflexões  $d_{(002)}$  e  $d_{(110)}$  foi de 0,0011 e 0,0009 nm, respectivamente, indicando baixa variabilidade nos valores de  $d$  deste mineral. Essas observações estão de acordo com a literatura (Gasparini et al., 2022; Ghidin et al., 2006; Melo et al., 2001a), e podem indicar uma ocorrência limitada de substituições isomórficas nesse mineral, ou uma pequena influência destas na alteração das distâncias interplanares da gibbsita.

Tabela 6. Distância interplanar corrigida ( $d_c$ ), Largura a Meia Altura (LMA) e Dimensão Média do Cristal para caulinita (Ct) e gibbsita (Gb); índice  $I_{(110)/(002)}$  para a gibbsita e índice de Hughes e Brown (HB) para a caulinita. Também são informados os valores dos índices  $K_i$  e  $K_r$ , calculados a partir dos dados de Moreira (2016).

N	Hor.	$d_c$ (nm)				LMA ( $^\circ 2\theta$ )		DMC (nm)		$I_{(110)/(002)}$	HB	$K_i^1$	$K_r^1$
		Ct(001)	Ct(002)	Gb(002)	Gb(110)	Ct(001)	Gb(002)	Ct(001)	Gb(002)				
1	A	0,7178	0,3581	0,4846	0,4371	0,44	0,17	36,03	-	0,270	17,43	1,64	1,55
	B	0,7167	0,3579	0,4842	0,4375	0,44	0,19	34,85	478,95	0,140	13,97	1,38	1,31
2	A	0,7201	0,3585	0,4850	-	0,48	0,19	33,12	-	-	15,26	1,75	1,58
	B	0,7196	0,3583	0,4848	-	0,44	0,25	42,53	311,86	-	19,80	1,53	1,39
3	A	0,7169	0,3580	0,4838	0,4371	0,46	0,23	35,20	276,11	-	10,89	1,40	0,90
	B	0,7185	0,3578	0,4838	0,4372	0,42	0,18	35,42	539,53	-	10,87	1,14	0,69
4	A	0,7140	0,3577	0,4835	-	0,33	-	75,54	-	-	30,61	1,89	1,50
	B	0,7156	0,3575	0,4838	-	0,36	-	55,82	-	-	26,53	1,68	1,32
5	A	0,7163	0,3580	0,4839	-	0,44	-	38,28	-	0,213	18,91	1,92	1,44
	B	0,7163	0,3581	0,4855	-	0,39	-	39,77	-	0,145	20,54	1,61	1,34
6	A	0,7161	0,3578	0,4835	0,4369	0,48	0,22	31,19	249,68	0,163	7,58	0,58	0,45
7	A	0,7167	0,3582	0,4854	-	0,34	-	57,97	-	-	21,62	1,72	1,40
	B	0,7147	0,3577	0,4845	-	0,33	-	57,54	-	-	31,14	1,49	1,18
8	A	0,7208	0,3583	0,4845	-	0,79	-	16,12	-	-	19,47	1,91	1,23
	B	0,7193	0,3576	0,4839	-	0,67	-	18,46	-	-	24,59	1,62	1,01
9	A	0,7162	0,3577	0,4843	0,4374	0,41	0,22	43,59	512,97	0,071	12,02	1,30	1,06
	B	0,7156	0,3576	0,4850	0,4372	0,4	0,21	45,81	1117,49	0,072	15,91	0,92	0,77
10	A	0,7177	0,3582	0,4849	-	0,48	-	32,80	-	0,133	27,17	1,68	1,42
	B	0,7159	0,3577	0,4849	-	0,41	-	48,76	-	0,094	28,48	1,45	1,23
11	A	0,7177	0,3571	0,4846	0,4371	0,46	0,22	34,02	287,07	0,368	14,36	1,44	1,02
	B	0,7159	0,3571	0,4838	0,4361	0,45	0,26	39,49	197,22	0,190	10,48	0,85	0,69
12	A	0,7201	0,3571	0,4836	-	0,6	-	22,52	-	0,131	23,41	1,75	1,14

Continua

Tabela 6. Continuação

N	Hor.	d <sub>c</sub> (nm)				LMA (°2θ)		DMC (nm)		I(110)/ (002)	HB	Ki <sup>1</sup>	Kr <sup>1</sup>
		Ct(001)	Ct(002)	Gb(002)	Gb(110)	Ct(001)	Gb(002)	Ct(001)	Gb(002)				
12	B	0,7187	0,3578	0,4840	-	0,57	-	24,46	-	0,078	20,80	1,42	1,00
13	A	0,7159	0,3571	-	-	0,37	-	52,21	-	-	29,57	1,76	1,05
	B	0,7166	0,3571	-	-	0,43	0	36,45	-	-	28,34	1,33	0,84
14	A	0,7165	0,3578	0,4844	0,4369	0,47	0,17	34,57	154,91	0,055	15,14	1,42	1,06
	B	0,7167	0,3576	0,4843	0,4371	0,48	0,19	27,13	177,46	0,085	17,31	0,94	0,75
15	A	0,7152	0,3576	0,4847	0,4369	0,52	0,22	26,49	184,79	0,186	7,37	0,59	0,41
	B	0,7180	0,3589	0,4844	0,4375	0,56	0,22	28,05	1322,13	0,076	10,90	0,76	0,51
16	A	0,7169	0,3578	0,4841	0,4375	0,46	0,23	31,08	144,20	-	9,36	1,49	1,23
	B	0,7160	0,3572	0,4846	0,4371	0,46	0,22	33,80	294,27	0,105	6,58	0,96	0,82
17	A	0,7208	0,3590	0,4841	0,4373	-	0,2	-	324,83	0,068	-	0,57	0,38
	B	0,7156	0,3579	0,4838	0,4371	-	0,19	-	245,11	0,089	8,49	0,27	0,19
18	A	0,7168	0,3574	0,4839	0,4369	0,58	0,19	23,27	967,81	0,094	18,69	1,34	1,20
	B	0,7173	0,3579	0,4841	0,4372	0,53	0,17	28,91	2086,08	0,022	25,83	0,83	0,76
19	A	0,7167	0,3578	0,4850	0,4373	0,34	0,31	68,57	-	-	22,16	2,10	1,91
	B	0,7161	0,3574	0,4844	0,4367	0,32	0,25	87,31	194,77	-	35,19	1,27	1,18
20	A	0,7176	0,3578	0,4842	0,4376	0,59	0,24	21,45	113,51	-	13,56	2,00	1,80
	B	0,7218	0,3575	0,4853	0,4380	0,63	0,25	23,68	733,34	0,220	11,71	1,14	1,08
21	A	0,7153	0,3574	0,4843	0,4368	0,52	0,17	27,75	1188,29	0,125	18,36	1,89	1,53
	B	0,7159	0,3580	0,4850	0,4372	0,57	0,22	24,52	340,11	0,018	11,70	1,06	0,91
22	A	0,7192	0,3583	0,4849	0,4376	0,46	0,19	37,06	902,62	0,120	7,78	0,94	0,67
	B	0,7155	0,3578	0,4847	0,4374	0,44	0,17	35,64	1303,82	0,067	9,90	0,71	0,52
23	A	0,7200	0,3594	0,4843	0,4374	-	0,19	-	948,22	0,057	-	0,52	0,40
	B	0,7208	0,3584	0,4842	0,4367	0,87	0,17	12,88	449,16	0,030	-	0,33	0,26

<sup>1</sup>Moreira (2016).

Tabela 7. Estatísticas descritivas dos atributos cristalográficos avaliados.

		Média	Máximo	Mínimo	Variância	DP*	CV**
HB		18,75	35,19	6,58	76,95	8,77	46,78
$I_{(110)/(002)}$		0,1202	0,3685	0,0178	0,0060	0,08	64,65
Ct (001)	LMA	0,4807	0,8700	0,3200	0,0134	0,1157	24,14
	DMC	37,15	87,31	12,88	239,91	15,49	41,70
Gb (002)	LMA	0,2095	0,3105	0,1694	0,0011	0,03	15,63
	DMC	555,82	2086,08	72,49	234518,62	484,2712	87,13

\* Desvio Padrão

\*\* Coeficiente de Variação (%)

Os valores de LMA para a reflexão de maior intensidade da gibbsita (002) foram consistentemente menores do que aqueles da reflexão mais intensa da caulinita (001), conforme também observado em outros trabalhos (Camargo et al., 2008; Gasparini, 2019; Ghidin et al., 2006; Montanari et al., 2010). Para a gibbsita, a  $LMA_{(002)}$  variou de 0,17 a 0,26 °2 $\theta$ , enquanto para a caulinita, a  $LMA_{(001)}$  variou de 0,32 a 0,87 °2 $\theta$ . Concomitantemente, a  $DMC_{002}$  da gibbsita apresentou tendências contrárias, e valores consideravelmente superiores àqueles dos demais minerais dos solos avaliados (caulinita, goethita e anatásio), o que é condizente com a literatura (Camargo et al., 2008; Gasparini et al., 2022; Ghidin et al., 2006; Melo et al., 2001a).

A DMC apresentou valores bastante variáveis para ambos os minerais (entre 12,89 e 87,31 nm para a caulinita, e entre 72,49 e 2086,08 nm para a gibbsita). Em algumas amostras, a gibbsita apresentou LMA menor do que a do padrão interno, levando à impossibilidade de calcular a DMC de forma confiável. Esses resultados indicam que a gibbsita dos solos estudados apresenta excelente cristalinidade.

Reforçando o argumento sobre a cristalinidade das gibbsitas dos solos estudados, observa-se que os valores do índice  $I_{110/002}$  foram bastante baixos, em concordância com o trabalho de Gasparini et al. (2022). De acordo com esses autores, quanto menores os valores de  $I_{110/002}$ , mais cristalinas são as gibbsitas. Esses autores observaram valores de  $I_{110/002}$  entre 0,42 e 0,56 para solos da região centro-sul brasileira, e entre 0,02 e 0,08 para três solos amazônicos. No presente trabalho, a  $I_{110/002}$  variou de 0,018 a 0,369, com média de 0,120. A maior parte das amostras (75 % das amostras com  $I_{110/002}$  calculável) apresentaram valores de  $I_{110/002}$  abaixo de 0,15, e nenhuma amostra apresentou valor acima de 0,40, indicando o

predomínio de gibbsitas de alta cristalinidade nos solos estudados.

Apenas as amostras 1A, 5A, 11A, e 20B apresentaram  $I_{110/002}$  acima de 0,20 (14,29 %). Porém, em todos esses casos, é possível que os maiores valores de  $I_{110/002}$  foram resultantes de uma maior influência da reflexão (110) ( $I/I_1 = 60$ ,  $d = 0,437$ ) da caulinita sobre a reflexão (110) ( $d = 0,437$ ) da gibbsita (Gasparini, 2019). Isso ocorre porque a intensidade dos picos é aditiva (Harris e White, 2008), fazendo com que reflexões coincidentes se tornem mais intensas do que se houvesse apenas um dos minerais na amostra, interferindo na relação de intensidade  $I_{110/002}$ . A interferência da reflexão (110) da caulinita é evidenciada pela manifestação de reflexões desse mineral alheias aos seus planos atômicos basais (001), de intensidade relativamente elevada nos difratogramas dessas amostras (exemplificado pela Figura 13). A manifestação dessa reflexão (bem como outras reflexões da “ombreira” da caulinita, entre  $22,5^\circ$  e  $26,5^\circ 2\theta$  (CoK $\alpha$ ), e os dois tripletos entre  $40^\circ$  e  $47^\circ 2\theta$ ) são típicas de difratogramas obtidos de materiais não orientados, e sugerem a presença de algum fator desorganizador nessas amostras. Dentre esses fatores, destaca-se no presente trabalho a possível presença e interferência de goethitas altamente recalcitrantes, constatadas pela presença de reflexões muito fracas desse mineral na região entre  $23$  e  $26^\circ 2\theta$  (CoK $\alpha$ ) em amostras com relações  $I_{110/002}$  superiores a 0,20 (Figura A1). Goethitas cristalinas e com elevada proporção de alumínio estrutural são altamente resistentes a dissolução (Fontes, 1988; Schwertmann, 1984), justificando sua presença em amostras de argilas submetidas ao tratamento de remoção seletiva, mesmo após sete extrações com a técnica do Citrato-Ditionito (Coffin, 1963).

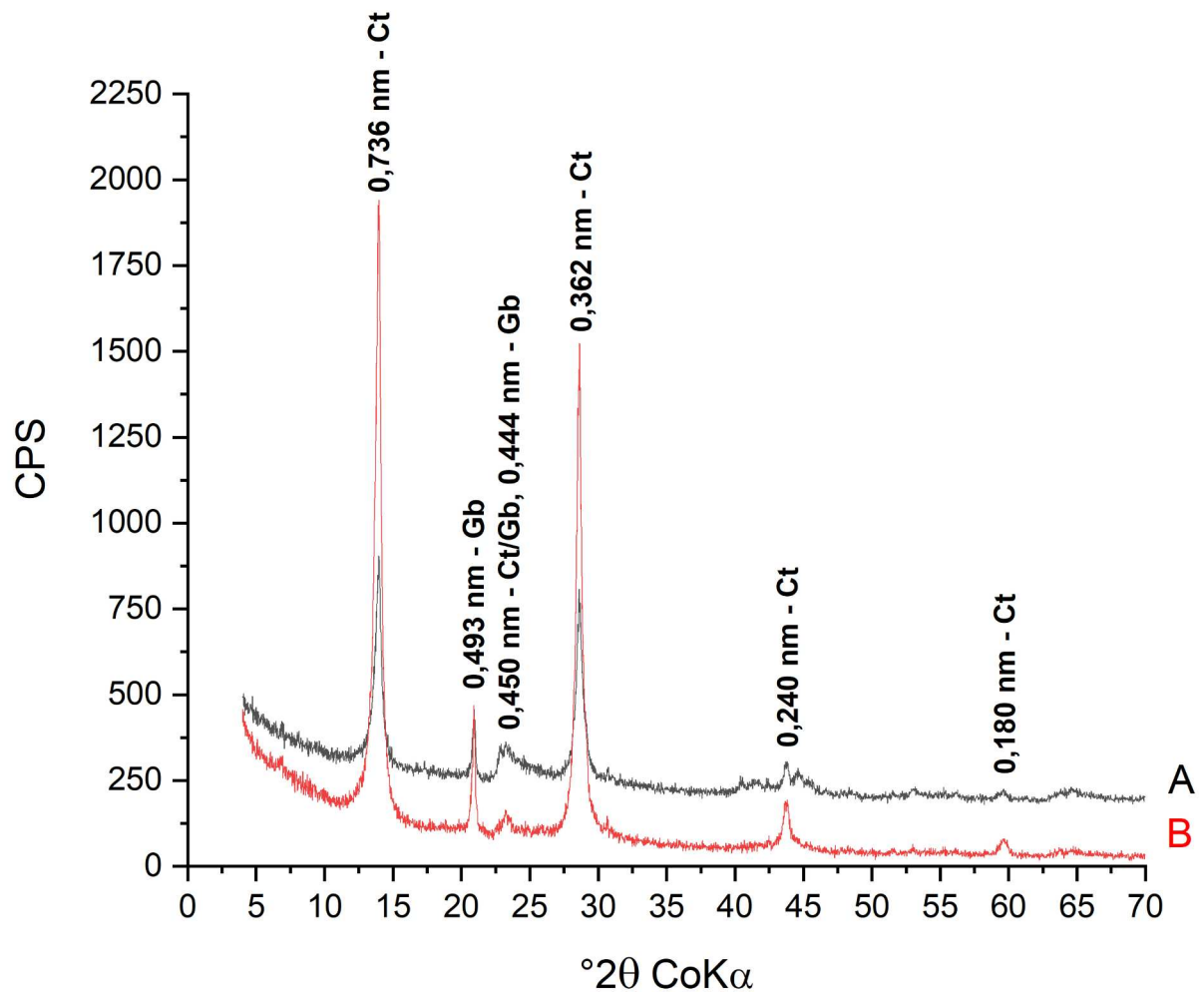


Figura 13. Difratomogramas de raios – X da fração argila desferrificada da amostra 20 (horizontes A e B). Amostras montadas pela técnica do esfregaço (argilas orientadas). Ct – Caulinita, Gb – Gibbsita.

Os valores de  $LMA_{002}$  e  $DMC_{002}$  observados para a gibbsita, conforme destacado, foram indicativos de boa cristalinidade, especialmente quando comparados aos solos das regiões Sul e Sudeste do Brasil. Resultados semelhantes, indicando melhor cristalinidade em gibbsitas amazônicas em relação àquelas do centro-sul brasileiro, também foram observados por Gasparini et al. (2022). Ghidin et al. (2006) observaram que a  $LMA_{002}$  da gibbsita variou de 0,283 a  $0,394^{\circ}2\theta$  para Latossolos do Paraná. A  $LMA_{002}$  média observada no presente trabalho foi de  $0,2095^{\circ}2\theta$ , inferior a menor LMA observada por esses autores. Tendências similares foram observadas em Latossolos e Argissolos paulistas, os quais apresentaram  $LMA_{002}$  variando de 0,18 a 0,45 (Camargo et al., 2008; Camargo et al., 2013; Montanari et al., 2010). Resultados discrepantes, entretanto, foram observados por Melo et al. (2001a), que observaram  $LMA_{002}$  variando de 0,05 a 0,14

em Latossolos, Argissolos e Cambissolos do Espírito Santo, Roraima, Minas Gerais e Rio Grande do Sul.

Resultados indicativos da melhor cristalinidade de gibbsitas amazônicas, com base na DMC, também são observados na literatura. A  $DMC_{002}$  da gibbsita variou de 51,8 a 589,52 nm em solos paranaenses (Ghidin et al., 2006; Mitton et al., 2019; Oliveira Jr. et al., 2011), de 44,01 a 232,71 nm em Argissolos e Latossolos paulistas (Camargo et al., 2008; Camargo et al., 2013; Montanari et al., 2010), e de 56,6 a 199,7 no trabalho de Melo et al. (2001a). A grande variação observada na  $DMC_{002}$  da gibbsita, observada no presente trabalho e também na literatura, contrasta as afirmações de Camargo et al. (2008) sobre a menor variabilidade das DMCs da gibbsita em relação às da caulinita.

Em um trabalho com Latossolos paranaenses, a  $DMC_{002}$  e a  $DMC_{110}$  da gibbsita apresentaram correlações significativas com os índices  $K_i$  e  $K_r$ , indicando que esse mineral tende a ser mais cristalino em solos mais lixiviados (Ghidin et al., 2006). No presente trabalho, não foram observadas correlações significativas entre o  $K_i$  com a  $LMA_{002}$  e a  $DMC_{002}$  da gibbsita. Também não foram observadas correlações entre os teores de ferro dos solos (avaliados por citrato-ditionito e digestão com ácido sulfúrico) com os valores de  $d_{002}$ ,  $d_{110}$ ,  $LMA_{001}$ ,  $DMC_{001}$  e  $I_{110/002}$ . Porém, observou-se correlações significativas e positivas entre o índice  $I_{110/002}$  com o  $K_i$  (análise de correlação de Pearson), indicando, também, que a gibbsita tende a ser mais cristalina em solos pobres em sílica e ricos em alumínio (Figura 14). Sabe-se que a baixa concentração de Si no solo é um fator que favorece a formação e o crescimento dos cristais de Gb neste ambiente (Hsu, 1989). Assim, condições que favoreçam a remoção de sílica do solo, como ambientes de drenagem livre sob climas ou paleoclimas úmidos, parecem favorecer a formação de cristais de Gb maiores e mais cristalinos.

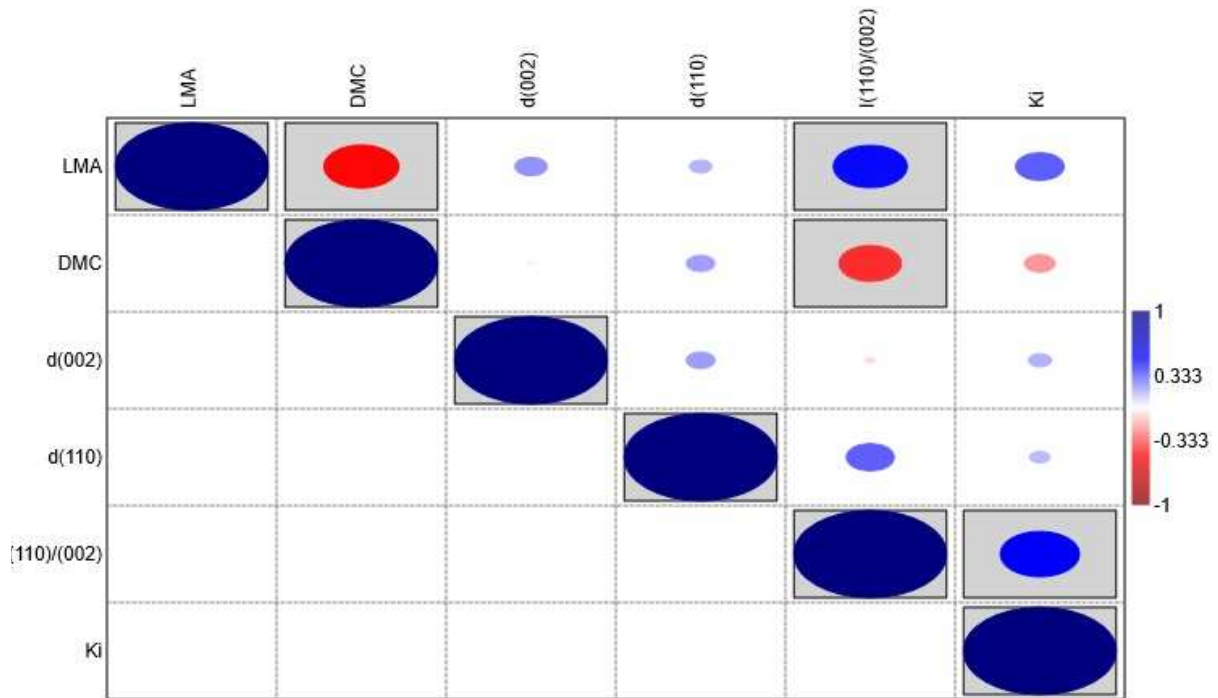


Figura 14. Correlação de Pearson para as características cristalográficas da gibbsita. Cores azuis representam correlações positivas, enquanto cores vermelhas representam correlações negativas. Correlações significativas ( $p < 0,05$ ) foram destacadas com um quadrado cinza.

O índice  $I_{110/002}$  apresentou diferenças estatísticas ( $p = 0,05$ ) entre o horizonte A (média de 0,1468) e o horizonte B (média de 0,0954), indicando pior cristalinidade para as gibbsitas presentes nos horizontes superficiais. As médias nos valores de  $d(002)$  e  $d(110)$  para a gibbsita, por outro lado, foram virtualmente idênticas entre os horizontes A e B, reforçando o argumento de que a cristalinidade da gibbsita independe dos valores dessas distâncias interplanares (Gasparini et al., 2022). Apesar da observação de menores médias de  $LMA_{002}$  e maiores de  $DMC_{002}$  para gibbsitas de subsuperfície, indicando melhor cristalinidade e boa concordância com o índice  $I_{110/002}$ , essas diferenças não foram estatisticamente significativas. Esses resultados indicam que o índice  $I_{110/002}$  é mais sensível à cristalinidade da gibbsita quando comparado à LMA e à DMC.

A observação de gibbsitas menos cristalinas em horizontes superficiais pode se dever à influência da matéria orgânica na complexação de  $Al^{3+}$ , especialmente quando se considera a correlação positiva entre a cristalinidade desse mineral (avaliada pelo índice  $I_{110/002}$ ) e o índice Ki. A interação da gibbsita com a matéria orgânica pode ainda prevenir a cristalização desse mineral, ou causar sua re-

dissolução, formando complexos organo-metálicos altamente estáveis e imóveis, dado seus elevados teores de alumínio complexado (Vazquez, 1981).

O índice  $I_{110/002}$  apresentou também correlações positivas com a  $LMA_{002}$ , e negativas com a  $DMC_{002}$ , reforçando a aplicabilidade desse índice para avaliar a cristalinidade de gibbsitas naturais, mesmo em uma população relativamente homogênea de gibbsitas quanto à cristalinidade. Porém, a possibilidade de influência da caulinita em seus valores pode dificultar a aplicação dessa técnica em solos nos quais a orientação da caulinita é prejudicada.

A cristalinidade da caulinita, assim como a da gibbsita, foi considerada elevada nos solos amazônicos avaliados. Os valores do índice HB (Hughes e Brown, 1979) apresentaram grande variação, com um mínimo de 6,58, máximo de 35,19, e média de 18,75. Esses valores foram similares àqueles observados para Latossolos no trabalho de Pacheco et al. (2018), mas superiores aos valores frequentemente reportados na literatura para caulinitas de solos (Corrêa et al., 2008; Ghidin et al., 2006; Melo et al., 2001b; Mitton et al., 2019; Neto et al., 2010). Esses resultados corroboram as afirmativas de Hughes (1980) sobre a boa cristalinidade de caulinitas de solos amazônicos, quando comparadas a outras caulinitas de solo.

Reforçando esse argumento, a avaliação da  $LMA_{001}$  e da  $DMC_{001}$  da caulinita também indicou boa cristalinidade (para caulinitas de solos) para as caulinitas amazônicas, em comparação com resultados da literatura para caulinitas das regiões Sul e Sudeste do Brasil (Camargo et al., 2013; Gasparini, 2019; Ghidin et al., 2006; Melo et al., 2001b; Melo et al., 2008; Mitton et al., 2019; Oliveira Jr. et al., 2011; Testoni et al., 2017). Apesar disso, alguns autores observaram valores de  $LMA_{001}$  e  $DMC_{001}$  comparáveis àquelas observadas nos solos amazônicos avaliados (Camargo et al., 2008; Montanari et al., 2010 e Pacheco et al., 2018). Em todos esses casos, entretanto, observa-se menores médias de LMA e maiores de DMC para as caulinitas dos solos amazônicos avaliados, indicando uma melhor cristalinidade destas em comparação com as caulinitas de solos bastante desenvolvidos das regiões Sul e Sudeste do Brasil. A melhor cristalinidade das caulinitas amazônicas pode estar relacionada à maior possibilidade de permanência de formas mais estáveis (cristais maiores e com menos defeitos estruturais) das caulinitas no ambiente amazônico, que, segundo Lucas et al. (1993), é favorável à ocorrência de ciclos rápidos de dissolução e reprecipitação desse mineral.

A avaliação dos resultados da análise de correlação de Pearson para as

características cristalográficas da caulinita (Figura 15) foi condizente com o esperado para esse mineral. Observou-se correlação fortemente negativa entre a LMA e a DMC da caulinita, conforme previsto. Observou-se também correlação significativa e negativa entre a LMA e o índice HB, e positiva entre DMC e o índice HB. Valores mais elevados do índice HB e de DCM indicam caulinitas de melhor cristalinidade, enquanto o oposto é válido para a LMA. Esses resultados indicam que a avaliação da cristalinidade da caulinita por essas técnicas é consistente. Reforçam também a boa aplicabilidade do índice HB para caulinitas de baixa cristalinidade de solos. Esse índice de cristalinidade de caulinita (ICC) foi desenvolvido especificamente para avaliar caulinitas pouco cristalinas, típicas de solos, em contraste com a maior parte dos demais ICCs, criados com vistas a avaliar caulinitas provenientes de rochas (Hinckley, 1963; Amigo, et al. 1994; Aparicio e Galán, 1999; Aparicio, et al. 2006), que apresentam, tipicamente, melhor cristalinidade do que as caulinitas de solos (Dixon, 1989). Boas correlações entre o índice HB com a LMA foram observadas também por Pacheco et al. (2018). Esses autores, bem como Ishida et al. (2018), notaram, por outro lado, inconsistências entre os outros ICCs para caulinitas de solos.

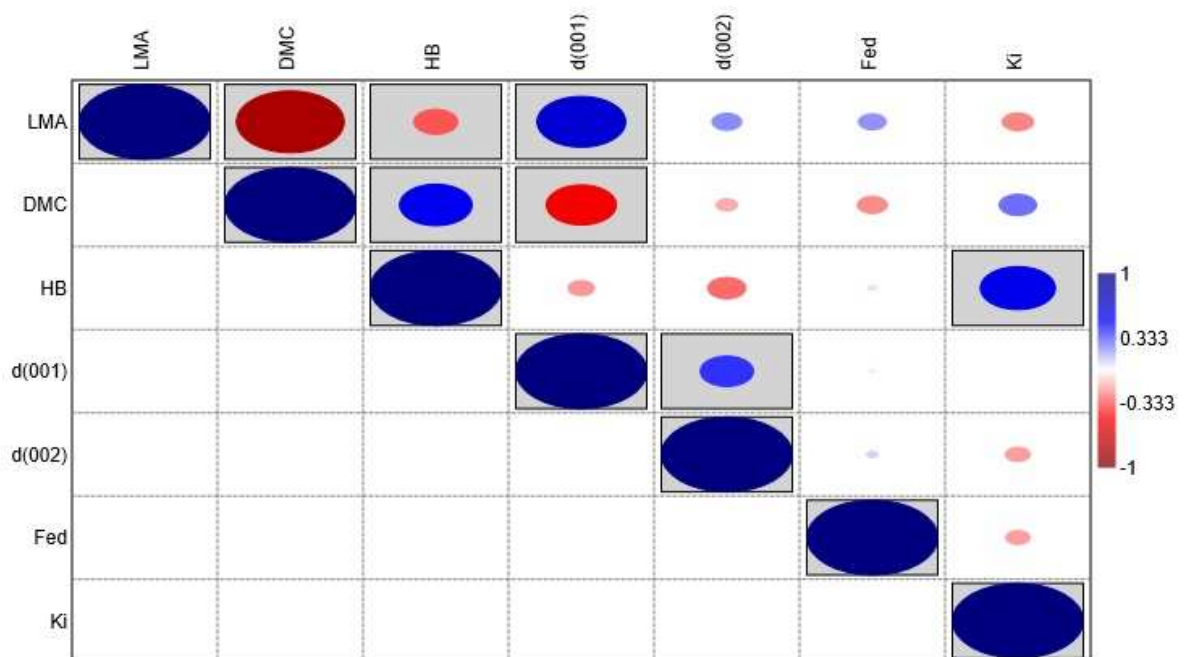


Figura 15. Correlação de Pearson para as características cristalográficas da caulinita. Cores azuis representam correlações positivas, enquanto cores vermelhas representam correlações negativas. Correlações significativas ( $p < 0,05$ ) foram destacadas com um quadrado cinza.

A LMA também se correlacionou positivamente com o valor de  $d_{(001)}$ , indicando que caulinitas amazônicas de pior cristalinidade apresentam maiores distâncias interplanares. De forma concordante, observou-se que caulinitas com maiores valores de  $d_{(001)}$  apresentaram menores DMCs, conforme pode ser observado pela correlação negativa entre essas duas características. Diferentemente do observado para a reflexão (001), entretanto, os valores de  $d_{002}$  da caulinita não apresentaram correlações estatisticamente significativas com a  $LMA_{001}$ ,  $DMC_{001}$  e com o índice HB, apesar de apresentar correlação significativa com os valores de  $d_{001}$ .

Alterações nos valores de  $d_{(001)}$  da caulinita são frequentemente associados a presença de  $Fe^{3+}$  substituindo isomorficamente o  $Al^{3+}$  na estrutura desse mineral. Assume-se que essas substituições tendem a aumentar os valores de  $d_{(001)}$ , dado o maior raio iônico do  $Fe^{3+}$  em relação àquele do  $Al^{3+}$ , de forma oposta ao que se observa com a substituição isomórfica de  $Fe^{3+}$  por  $Al^{3+}$  em goethitas, conforme discutido anteriormente (Singh e Gilkes, 1992; Hart et al., 2002). Assume-se também que essas substituições promovem um aumento na desordem estrutural desse mineral (Brindley et al., 1986; Cases et al., 1982; Dill, 2016; Dixon, 1989; Gasparini, 2019; Ghidin et al., 2006; Herbillon et al., 1976; Ker, 1997; Kloprogge, 2019; Mestdagh et al., 1980; Pacheco et al., 2018; Singh e Gilkes, 1992), o que pode justificar a correlação entre os valores de  $d_{001}$  e a cristalinidade pela DMC e LMA. Apesar disso, tendências contrárias são também observadas na literatura (Hart et al., 2002).

Apesar da correlação entre os valores de  $d_{001}$  e os índices de cristalinidade da caulinita, não foram observadas correlações significativas ao nível de 5 % de probabilidade entre os teores de ferro extraído por ditionito ( $Fe_d$ ) e ataque sulfúrico com os valores de  $d_{(001)}$ ,  $d_{(002)}$ ,  $LMA_{001}$ ,  $DMC_{001}$  e índice HB. Esses resultados podem indicar que: (i) a variação na cristalinidade da caulinita em solos desenvolvidos do estado do Amazonas pode não estar diretamente relacionada aos teores de  $Fe^{3+}$  no solo, ou à substituição isomórfica; (ii) maiores teores de Fe na fração argila não necessariamente estão correlacionados a maior substituição isomórfica de  $Al^{3+}$  por  $Fe^{3+}$  em caulinitas; e/ou (iii) as características físico-químicas atuais desses solos não refletem as condições de gênese das caulinitas. É possível também que a presença de baixos teores de ferro nos solos estudados tenha contribuído para que correlações entre esses teores e a cristalinidade da caulinita não tenham sido

observadas.

O ponto (iii) se relaciona ao fato de que a Amazônia abriga solos antigos (pleistocênicos e holocênicos), e passou por significativas mudanças climáticas até o presente. Sabe-se que os defeitos estruturais e impurezas químicas presentes na caulinita podem estar associados às condições físico-químicas predominantes durante sua formação (Balan et al., 2014; Ishida et al., 2018; Zadvernyuk et al., 2021). Isso ajuda a explicar, por exemplo, a menor cristalinidade de caulinitas presentes em horizontes A enterrados, ricos em matéria orgânica, em comparação com aquelas presentes nos outros horizontes do solo, como observado por Schaefer e Dalrymple (1996) em solos do estado de Roraima.

Observa-se na literatura que a cristalinidade da caulinita tende a ser ligeiramente pior nos horizontes superficiais, quando comparada aos horizontes subsuperficiais, o que pode se dever à influência da matéria orgânica sobre a formação desse mineral (Varajão et al., 2001; Melo et al., 2002; Ishida et al., 2018; Gasparini, 2019; Schaefer e Dalrymple, 1996). Ghidin et al. (2006), entretanto, não observaram correlações significativas entre os teores de carbono orgânico e a DMC da caulinita. No presente trabalho, o índice de HB apresentou, em média, valores ligeiramente superiores no horizonte B (média de 18,53) em relação ao horizonte A (média de 17,18). Porém, essas diferenças não foram consideradas significativas ao nível de 5 % de probabilidade.

Constatou-se correlação significativa e positiva entre o Ki e os valores do índice HB, indicando que solos menos lixiviados (em termos de depleção de  $\text{Si}^{4+}$ ) tendem a apresentar caulinitas de melhor cristalinidade. Tendências similares foram observadas com relação ao índice HB e o índice Kr, conforme esperado, dado a proximidade entre os valores dos índices Ki e Kr nos solos analisados neste trabalho, que são predominantemente pobres em ferro. Esses resultados indicam que, em ambientes onde há a tendência de manutenção dos teores de sílica em níveis moderadamente elevados (para solos bem desenvolvidos), a caulinita tende a ser mais cristalina. Assim, observa-se que o modelo de ciclagem de silício indicado por Lucas et al. (1993) pode ajudar, também, a explicar a melhor cristalinidade observada para caulinitas amazônicas.

A cristalinidade da caulinita dos solos deste trabalho parece ter também relação com o material de origem, separado neste trabalho em rochas cristalinas (granitos e gnaisses) e sedimentares (arenitos, siltitos e argilitos). Caulinitas de solos

desenvolvidos sobre rochas sedimentares apresentaram maiores médias de  $DMC_{001}$ , menores de  $LMA_{001}$  e maiores para o índice HB (0,43; 47,30 e 22,01, respectivamente) em relação àquelas desenvolvidas sobre rochas cristalinas (0,51; 31,83 e 15,52). Esses resultados indicam que as caulinitas de solos de terra firme derivados de rochas sedimentares apresentam melhor cristalinidade do que aquelas de solos derivados de rochas cristalinas. Reforçam também o argumento de que, mesmo nos solos altamente desenvolvidos deste ambiente, o material de origem dita, em grande parte, as características mineralógicas dos solos amazônicos, conforme também referenciado por Lima et al. (2006). De forma mais abrangente, essas observações corroboram a afirmativa de que é importante reavaliar a alegação de que a relação entre material de origem e solo é importante apenas para solos pouco desenvolvidos (Carvalho Filho et al., 2015).

De acordo com Balan et al. (2014), cristais grandes de caulinita são frequentemente observados em ambientes que permitem o crescimento lento da caulinita a partir de soluções ligeiramente supersaturadas, como observado em ambientes sedimentares. Em um trabalho com solos amazônicos, Balan et al. (2005) propõe que a caulinita de origem sedimentar (formação Alter do Chão) é relativamente resistente à dissolução sob condições tropicais de intemperismo. Nesse contexto, e segundo esses autores, a proporção de cristais de caulinita herdados do material de origem nos solos amazônicos pode ser significativa, levando a existência de duas populações de caulinita no solo, uma pedogênica, de baixa cristalinidade, e uma herdada do material de origem, mais cristalina. Com isso, as reduções na cristalinidade desse mineral nos horizontes mais superficiais refletiriam uma maior proporção de caulinita pedogênica em relação à caulinita herdada. Esse modelo “herança vs neoformação” (Balan et al., 2005) contrapõe o modelo de “equilíbrio dinâmico” dos cristais de caulinita de Lucas et al. (1993), que assume a ocorrência de ciclos relativamente rápidos de dissolução e reprecipitação de caulinita nesses solos.

Embora esses dois modelos possam ser utilizados para explicar a melhor cristalinidade de caulinitas amazônicas, observa-se que o modelo do “equilíbrio dinâmico” se ajusta melhor às observações do presente trabalho, conforme descrito anteriormente. A observação de caulinitas mais cristalinas em solos derivados de rochas sedimentares parece concordar com o modelo “herança vs neoformação”, dado que a quase totalidade das caulinitas derivadas de rochas cristalinas deve ser

de origem pedogênica. Assim, a contribuição de caulinitas herdadas do material de origem nos solos derivados de rochas sedimentares pode ajudar a explicar a diferença de cristalinidade entre caulinitas derivadas de rochas cristalinas e sedimentares.

Porém, observa-se que, mesmo as caulinitas de solos amazônicos derivados de rochas cristalinas parecem apresentar melhor cristalinidade do que aquelas de solos de outras regiões do Brasil. Essa afirmativa parece ser válida mesmo para solos derivados de rochas sedimentares de outras regiões do Brasil. Isso pode ser observado no trabalho de Melo et al. (2001b) com solos caulíníficos, incluindo 9 amostras de horizontes subsuperficiais (B e C) de solos derivados de materiais sedimentares do grupo Barreiras. Esses autores observaram valores médios do índice HB (considerando apenas amostras de materiais de origem sedimentar) inferiores àqueles observados para o grupo das rochas cristalinas observados no presente trabalho. Dentre as amostras avaliadas por esses autores, uma delas pertencia a um Acrudox derivado de sedimentos do grupo Barreiras, coletada em Boa Vista (RR). Essa amostra apresentou índice HB de 20,8, valor muito superior às demais amostras derivadas de sedimentos do grupo Barreiras (coletadas em Aracruz, ES), e semelhante ao observado para as caulinitas derivadas de rochas sedimentares amazônicas, avaliadas no presente trabalho. Essas observações indicam que o material de origem, sozinho, não parece explicar a melhor cristalinidade de caulinitas amazônicas.

Observou-se neste trabalho diferenças significativas entre os teores de Fe extraídos por  $Fe_d$  entre solos de materiais de origem distintos, sendo os maiores teores observados para os solos derivados de rochas cristalinas (média de 7,00 dag/kg, contra 3,58 dag/kg para rochas sedimentares). Conforme discutido anteriormente, a substituição de  $Al^{3+}$  por  $Fe^{3+}$  é considerada um fator importante de diminuição da cristalinidade de caulinitas de solos. A observação de caulinitas menos cristalinas em solos mais ricos em Fe, portanto, parece concordar com parte da literatura. Porém, a não observação de correlações significativas entre  $Fe_d$  e os índices de cristalinidade, conforme apresentado anteriormente, indicam que essa relação pode não ocorrer de forma direta.

Apesar das diferenças nos teores de Fe entre solos de materiais de origem cristalinos e sedimentares, nota-se que não foram observadas diferenças significativas entre os solos derivados dos dois grupos de rochas quanto às

distâncias interplanares  $d_{(001)}$  (0,7174 nm para ambos os grupos) e  $d_{(002)}$  (0,3579 nm para as cristalinas, e 0,3577 nm para as sedimentares). Desta forma, embora o valor de  $d_{001}$  tenha se correlacionado significativamente com a cristalinidade pelos três índices utilizados neste trabalho, não houve correlação entre as distâncias interplanares e os dois grupos de rochas. Considerando a tendência de aumento das distâncias interplanares com a substituição isomórfica de  $Al^{3+}$  por  $Fe^{3+}$  em caulinitas, esses resultados se mostram consistentes com a não observação de correlação entre a cristalinidade da caulinita com o teor de  $Fe_d$  extraído pelo método CD.

Esses resultados podem indicar que os teores de Fe do solo não são o fator mais dominante para a manifestação de uma melhor ou pior cristalinidade em caulinitas, ou que os solos relativamente pobres em Fe utilizados neste trabalho não apresentaram variabilidade suficiente em termos de teores de Fe para que a influência desse componente se manifestasse de forma significativa. Ao todo, 50,0 % dos solos foram classificados como hipoférricos (52,17 % das amostras, considerando horizontes A e B, apresentaram teores de  $Fe_2O_3$  abaixo de 8 dag  $kg^{-1}$ , sendo que dessas, 57 % apresentaram teores abaixo dos 3 dag  $kg^{-1}$ ), 36,36 % são mesoférricos, e apenas 13,64 % são considerados férricos (8,70 % apresentaram teores superiores a 18 dag  $kg^{-1}$ , considerando horizontes A e B).

#### 4. CONCLUSÕES

A fração argila dos solos representativos de solos amazônicos bem desenvolvidos de terra firme é constituída principalmente por caulinita, gibbsita, goethita, hematita e anatásio. Maghemita, minerais 2:1 e illita também foram identificados.

As goethitas presentes nos solos avaliados apresentam elevados teores de alumínio estrutural. A substituição isomórfica de Fe por Al nas goethitas amazônicas estudadas se correlacionou positivamente com a  $DMC_{110}$  desse mineral, indicando que goethitas mais substituídas podem ter uma maior dimensão de seus domínios coerentes em relação aos planos atômicos (110), e também uma melhor cristalinidade segundo esse índice.

Os atributos cristalográficos da goethita não variaram significativamente com a profundidade e material de origem dos solos, indicando boa estabilidade de suas características para os solos avaliados.

Caulinitas e gibbsitas de solos amazônicos apresentam boa cristalinidade quando comparadas àquelas de solos de outras regiões do Brasil. Para a caulinita, essa melhor cristalinidade pode ser explicada pela elevada ciclagem biogeoquímica de silício do bioma amazônico, que favorece a manutenção de níveis adequados desse elemento no ambiente de intemperismo, e a estabilidade desse mineral. A ciclagem acelerada de silício deve promover também a destruição de caulinitas menores e menos cristalinas, e favorecer a permanência de cristais maiores e de melhor cristalinidade nesses solos.

A cristalinidade da caulinita dos solos amazônicos de terra firme bem desenvolvidos avaliados é influenciada pelo material de origem. Materiais de origem sedimentares resultaram em solos com caulinitas mais cristalinas, enquanto solos derivados de materiais de origem cristalinos apresentaram caulinitas de pior cristalinidade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEX, T. C.; KAILATH, A. J.; KUMAR, Rakesh. Al-monohydrate (boehmite) to Al-trihydrate (bayerite/gibbsite) transformation during high-energy milling. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 51, n. 2, p. 443-451, 2020.
- ALMEIDA, J. A. de; MAÇANEIRO, K. C.; KLAMT, E. Mineralogia da fração argila de solos vermelhos com horizontes superficiais brunados do Planalto de Lages (SC). *Revista Brasileira de Ciência do solo*, v. 24, p. 815-828, 2000.
- AMIGO, J. M., BASTIDA, J., SANZ, A., SIGNES, M., SERRANO, J. Crystallinity of lower cretaceous kaolinites of Teruel (Spain). *Applied Clay Science*, 9(1), 51-69, 1994.
- ANAND, R. R.; GILKES, R. J. Iron oxides in lateritic soils from Western Australia. *Journal of Soil Science*, v. 38, n. 4, p. 607-622, 1987.
- APARICIO, P., GALAN, E. Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. *Clays and Clay minerals*, 47(1), 12-27, 1999.
- APARICIO, P., GALAN, E., FERRELL, R. E. A new kaolinite order index based on XRD profile fitting. *Clay Minerals*, 41(4), 811-817, 2006.
- AQUINO, R. E., MARQUEZ JUNIOR, J., CAMPOS, M. C. C., OLIVEIRA, I. A., BAHIA, A. S. R. S., SANTOS, L. A. C. Characteristics of color and iron oxides of clay fraction in Archeological Dark Earth in Apuí region, Southern Amazonas. *Geoderma*, v. 262, p. 35 – 44, 2016.
- ARDUINO, E.; BARBERIS, E; BOERO, V. Iron oxides and particle aggregation in B horizons of some Italian soils. *Geoderma*, v. 45, n. 3-4, p. 319-329, 1989.
- AYOUBI, S., ADMAN, V. Iron mineralogy and magnetic susceptibility of soils developed on various rocks in western Iran. *Clays and Clay Minerals*, 67(3), 217- 227, 2019.
- AZEVEDO, A. C.; VIDAL-TORRADO, P. Esmectita, vermiculita, minerais com hidróxi-entrecamadas e clorita. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). *Química e mineralogia. Parte I – Conceitos básicos*. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 381–426, 2009.
- BALAN, E., CALAS, G., BISH, D. L. Kaolin-Group Minerals: From HydrogenBonded Layers to Environmental Recorders. *Elements*, 10(3), 183–188, 2014.
- BALAN, E., FRITSCH, E., ALLARD, T., CALAS, G. Inheritance vs. neoformation of kaolinite during lateritic soil formation: A case study in the middle Amazon basin. *Clays and Clay Minerals*, 55(3), 253-259, 2007.

- BARBOSA, J. Z., POGGERE, G., SILVA, S. H. G., MANCINI, M., MOTTA, A. C. V., CURI, N. National-scale spatial variations of soil magnetic susceptibility in Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 108, 103191, 2021.
- BOERO, V. PREMOLI, A., MELIS, P., BARBERIS, E., ARDUINO, E. Influence of climate on the iron oxide mineralogy of terra rossa. *Clays and Clay Minerals*, v. 40, p. 8-13, 1992.
- BARRÓN, V., TORRENT, J. Evidence for a simple pathway to maghemite in Earth and Mars soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(15), 2801-2806, 2002.
- BIGHAM, J. M., FITZPATRICK, R. W., SCHULZE, D. G. Iron oxides. In: *Soil mineralogy with environmental applications*, 7, 323-366, 2002.
- BRINDLEY, G. W.; KAO, C. C.; HARRISON, J. L.; LIPSICAS, M.; RAYTHATHA, R. Relation Between Structural Disorder and Other Characteristics of Kaolinites and Dickites. *Clays and Clay Minerals*, v. 34, n. 3, p. 239–249, 1986.
- CAMARGO, L. A. MARQUES JÚNIOR, J., PEREIRA, G. T. Mineralogy of the clay fraction of Alfisols in two slope curvatures: III-spatial variability. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 37(2), 295-306, 2013.
- CAMARGO, L. A. MARQUES JÚNIOR, J., PEREIRA, G. T., HORVAT, R. A.. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um Latossolo sob diferentes formas do relevo: I-mineralogia da fração argila. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 32, p. 2269-2277, 2008.
- CAMÊLO, D. D. L., KER, J. C., FONTES, M. P. F., COSTA, A. C. S. D., CORRÊA, M. M., LEOPOLD, M. Mineralogy, magnetic susceptibility and geochemistry of Fe-rich Oxisols developed from several parent materials. *Scientia Agricola*, v. 75, n. 5, p. 410–419, 2018.
- CAMÊLO, D. D. L., KER, J. C., FONTES, M. P. F., CORRÊA, M. M., COSTA, A. C. S. D., MELO, V. F. Pedogenic iron oxides in iron-rich Oxisols developed from mafic rocks. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 41, 2017.
- CARVALHO FILHO, A., INDA, A. V., FINK, J. R., & CURI, N. Iron oxides in soils of different lithological origins in Ferriferous Quadrilateral (Minas Gerais, Brazil). *Applied Clay Science*, 118, 1-7, 2015.
- CARVALHO JR, I. A. Influência da Mineralogia e da Matéria Orgânica na Agregação, Cor e Radiometria de Solos Altamente Intemperizados do Estado de Minas Gerais. 197p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2000.
- CASES, J. M., LIÉTARD, O., YVON, J., DELON, J. F. Etude des propriétés cristallochimiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnées. *Bulletin de minéralogie*, 105(5), 439-455, 1982.
- CHAUVEL, A. Contribuição para o estudo da evolução dos Latossolos Amarelos,

- distróficos, argilosos na borda do platô, na região de Manaus: Mecanismos da gibbsitização. *Acta Amazonica*, 11, 227-245, 1981.
- CHURCHMAN, G. J.; LOWE, D. J. Alteration, Formation, and Occurrence of Minerals in Soils. In: *Handbook of Soil Sciences*, 1, 22-1. 2012.
- COELHO, A. C. V.; SANTOS, H. DE S.; KIYOHARA, P. K. Surface Area, Crystal Morphology and Characterization of Transition Alumina Powders from a New Gibbsite Precursor. *Materials Research*, v. 10, n. 2, p. 183–189, 2007.
- COFFIN, D. E. A method for the determination of free iron in soils and clays. *Canadian Journal of Soil Science*, v. 43, n. 1, p. 7–17, 1963.
- CORNELL, R.M., SCHWERTMANN, U., *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. (2nd Ed). Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.
- CORNU, S. et al. Evidence of titanium mobility in soil profiles, Manaus, central Amazonia. *Geoderma*, v. 91, n. 3–4, p. 281–295, 1999.
- CORREA, M. M., KER, J. C., BARRÓN, V., FONTES, M. P. F., TORRENT, J., CURI, N. Caracterização de óxidos de ferro de solos do ambiente tabuleiros costeiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 32, p. 1017-1031, 2008.
- DEER, W. A. *Rock-forming minerals*. Geological Society of London. 2011.
- DHANPAT, R.; KITTRICK, J. A. Mineral Equilibria and the Soil System. In: *Minerals in Soil Environments*. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America. p. 161–198. 1989.
- DILL, H. G. Kaolin: Soil, rock and ore: From the mineral to the magmatic, sedimentary and metamorphic environments. *Earth-Science Reviews*, 161, 16-129, 2016.
- DIXON, J. B. Kaolin and Serpentine Group Minerals. In: *Minerals in Soil Environments*. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America. p.467-526. 1989.
- EMBRAPA. *Manual de métodos de análise do solo*. 2º ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de solos, Rio de Janeiro. 225p. Documento 132. 2011.
- EL-KATATNY, E. A., HALAWY, S. A., MOHAMED, M. A., & ZAKI, M. I. A novel synthesis of high-area alumina via H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-precipitated boehmite from sodium aluminate solutions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 72(4), 320-328, 1998.
- FABRIS, J. D. et al. Iron-rich spinels from Brazilian soils. *Hyperfine Interactions*, v. 110, p. 23–32, 1997.

- FERREIRA, M. M.; FERNANDES, B.; CURI, N. Mineralogia da fração argila e estrutura de Latossolos da região sudeste do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 23, n. 1, p. 507–514, 1999.
- FITZPATRICK, R. W.; SCHWERTMANN, U. Al-substituted goethite – An indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. *Geoderma*, 27:335-347, 1982.
- FONTES, M. P. F. Iron oxide mineralogy in some brazilian oxisols. 183p. Tese de Doutorado, North Carolina State University, Raleigh. 1988.
- FONTES, M. P. F. INTEMPERISMO DE ROCHAS E MINERAIS. In. *Pedologia – Fundamentos*. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo., Viçosa – MG. 2012.
- FONTES, M. P. F. Letter to the editor: Comments on "THE EFFECTS OF SOIL PROPERTIES ON THE DIFFERENTIAL PHOSPHATE SORPTION BY SEMIARID SOILS FROM NORTHEAST BRAZIL". *Soil Science*, v. 159, n. 1, 1995.
- FONTES, M. P. F.; DE OLIVEIRA, T. S.; DA COSTA, L. M.; CAMPOS, A. A. G. Magnetic separation and evaluation of magnetization of Brazilian soils from different parent materials. *Geoderma*, 96(1-2), 81-99, 2000.
- FONTES, M. P. F.; WEED, S. B. Iron Oxides in Selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. *Soil Science Society of America Journal*, v. 55, n. 4, p. 1143–1149, 1991.
- FONTES, M. P. F.; WEED, S. B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. *Geoderma*, v. 72, n. 1–2, p. 37–51, jul. 1996.
- FONTES, M. P. F.; CARVALHO JR., I. A. Color Attributes and Mineralogical Characteristics, Evaluated by Radiometry, of Highly Weathered Tropical Soils. *Soil Sci Soc Am J*, v. 69, p. 1162–1172, 2005.
- FROST, R. L. et al. Vibrational spectroscopy and dehydroxylation of aluminum (oxo)hydroxides: gibbsite. *Applied Spectroscopy*, v. 53, n. 4, p. 423–434, 1999.
- GASPARINI, A. S. Cristalinidade de Gibbsita e Caulinita de Bauxitas e Solos Gibbsíticos. 134p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2019.
- GASPARINI, A. S.; FONTES, M. P. F.; PACHECO, A. A.; KER, J. C. Gibbsite Crystallinity and Morphology in Ferralsols and Bauxites. *Minerals* 2022, 12, 1441.
- GHIDIN, A. A.; MELO, V. D. F.; LIMA, V. C.; LIMA, J. M. J. C. Toposseqüências de Latossolos originados de rochas basálticas no Paraná: I - mineralogia da fração argila. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 30, n. 2, p. 293–306, 2006.

- GRANADOS-CORREA, F.; JIMENEZ-BECERRIL, J. Chromium (VI) adsorption on boehmite. *J. Hazard. Mater.* 162, 1178-1184, 2009.
- GUYOT, J. L.; JOUANNEAU, J. M.; SOARES, L.; BOAVENTURA, G. R.; MAILET, N.; LAGANE, C. Clay mineral composition of river sediments in the Amazon Basin. *Catena*, v. 71, p. 340-356, 2007
- HARRIS, W.; WHITE, G. N. X-ray Diffraction Techniques for Soil Mineral Identification. In: Ulery, A.L., Drees, L.R. (Eds.), *Methods of Soil Analysis Part 5: Mineralogical Methods*, vol. 5. Soil Sci. Soc. Am., Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2008.
- HART, R. D., GILKES, R. J., SIRADZ, S., SINGH, B. The nature of soil kaolins from Indonesia and Western Australia. *Clays and Clay Minerals*, 50(2), 198-207, 2002.
- HERBILLON, A. J., MESTDAGH, M. M., VIELVOYE, L., DEROUANE, E. G. Iron in kaolinite with special reference to kaolinite from tropical soils. *Clay Minerals*, 11(3), 201-220, 1976.
- HINCKLEY, D. N. Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. *Clays and clay minerals*, 11(1), 229-235, 1963.
- HSU, P. H. Aluminum Hydroxides and Oxyhydroxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soil environments*. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America. p. 331-378. 1989.
- HU, P., HESLOP, D., ROSSEL, R. A. V., ROBERTS, A. P., ZHAO, X. Continental-scale magnetic properties of surficial Australian soils. *Earth-Science Reviews*, 203, 103028, 2020.
- HUGHES, J. C. Crystallinity of kaolin minerals and their weathering sequence in some soils from Nigeria, Brazil and Colombia. *Geoderma*, v. 24, n. 4, p. 317-325, 1980.
- HUGHES, J. C.; BROWN, G. A crystallinity index for soil kaolins and its relation to parent rock, climate and soil maturity. *Journal of Soil Science*, v. 30, n. 3, p. 557-563, 1979.
- HUGHES, J. C.; GILKES, R. J.; HART, R. D. Intercalation of reference and soil kaolins in relation to physico-chemical and structural properties. *Applied Clay Science*, v. 45, n. 1-2, p. 24-35, 2009.
- INDA JUNIOR, A.V. Caracterização de goethita e hematita em solos poligenéticos. 126p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.
- INDA JUNIOR, A. V., & KÄMPF, N. Variabilidade de goethita e hematita via dissolução redutiva em solos de região tropical e subtropical. *Revista*

- brasileira de ciência do solo, 29, 851-866, 2005.
- ISHIDA, D. A., VIEIRA-COELHO, A. C., MELFI, A. J., LUCAS, Y., CAMARGO, J. P. B., MONTES, C. R. Influence of pedogenetic processes on the validity of kaolinite crystallinity indices: A case study of an Amazonian Ferralsol-Podzol soil system with white kaolin. *Applied Clay Science*, 162, 435-442, 2018.
- JIANG, Z., LIU, Q., ROBERTS, A. P., BARRÓN, V., TORRENT, J., ZHANG, Q. A new model for transformation of ferrihydrite to hematite in soils and sediments. *Geology*, 46(11), 987-990, 2018.
- KÄMPF, N., SCHEINOST, A. C., SCHULZE, D. G. Oxide Minerals in Soils. In: *Handbook of Soil Sciences*, 1, 22-1. 2012.
- KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The 5-M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. *Clays and Clay Minerals*, v. 30, n. 6, p. 401-408, 1982.
- KANKET, W.; SUDDHIPRAKARN, A.; KHEORUENROMNE, I.; GILKES, R. J. Chemical and crystallographic properties of kaolin from ultisols in Thailand. *Clays and Clay Minerals*, v. 53, n. 5, p. 478–489, 2005.
- KER, J. C. LATOSSOLOS DO BRASIL: UMA REVISÃO. *Revista Geonomos*, v. 5, n. 1, p. 17–40, 1997.
- KETTERINGS, Q. M., BIGHAM, J. M., LAPERCHE, V. Changes in soil mineralogy and texture caused by slash-and-burn fires in Sumatra, Indonesia. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64:1108–1117, 2000.
- KLOPROGGE, J. T. The Kaolin Group: Hydroxyl Groups. In: *Spectroscopic Methods in the Study of Kaolin Minerals and Their Modifications*. Springer Mineralogy. Springer, Cham. 2019.
- KLOPROGGE, J. T. DUONG, L. V.; WOOD, B. J.; FROST, R. L. XPS study of the major minerals in bauxite: Gibbsite, bayerite and (pseudo-)boehmite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 296, n. 2, p. 572–576, 2006.
- KITAGAWA, Y.; MOLLER, M.R.F. Clay mineralogy of some typical soils in the Brazilian Amazon Region. *Embrapa Amazônia Oriental-Artigo em periódico indexado (ALICE)*, 1979.
- KLUG H. P, ALEXANDER L. E. *X-ray Diffracton Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons; 1974.
- LEMOS, R. C.; SANTOS, R. D. *Manual de descrição e coleta de solo no campo*. 2. ed. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo/Embrapa-CNPS, 1996. 84 p.
- LI, W., WANG, L., LIU, F., LIANG, X., FENG, X., TAN, W., ZHENG, L., YIN, H. Effects of Al<sup>3+</sup> doping on the structure and properties of goethite and its adsorption behavior towards phosphate. *Journal of Environmental Sciences*,

45, 18-27, 2016.

- LIMA, H. N. Gênese, química, mineralogia e micromorfologia de solos da amazônia ocidental. 191p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2001.
- LIMA, A. P. B., INDA, A. V., ZINN, Y. L., do NASCIMENTO, P. C. Weathering sequence of soils along a basalt-sandstone toposequence in the Brazilian Cerrado. *Geoderma*, 394, 115009, 2021.
- LIMA, H. N., MELLO, J. W. V. D., SCHAEFER, C. E. G., KER, J. C., & LIMA, A. M. N. Mineralogia e química de três solos de uma toposseqüência da bacia sedimentar do Alto Solimões, Amazônia Ocidental. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 30, 59-68, 2006.
- LUCAS, Y., LUIZÃO, F. J., CHAUVEL, A., ROUILLER, J., NAHON, D. The relation between biological activity of the rain forest and mineral composition of soils. *Science*, v. 260, p. 521 – 523, 1993.
- MAFRA, A. L.; MIKLÓS, A. A. W.; VOLKOFF, B.; MELFI, A. J. Pedogênese numa seqüência Latossolo-Espodosolo na região do alto rio Negro, Amazonas. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 26, n. 2, p. 381–394, 2002.
- MARQUES, J. D. D. O., TEIXEIRA, W. G., REIS, A. M., CRUZ JUNIOR, O. F., BATISTA, S. M., AFONSO, M. A. C. B. Atributos químicos, físico-hídricos e mineralogia da fração argila em solos do Baixo Amazonas: Serra de Parintins. *Acta Amazonica*, 40, 01-12, 2010.
- MARQUES, J.J., TEIXEIRA, W.G., SCHULZE, D.G., CURI, N. Mineralogy of soils with unusually high exchangeable Al from the western Amazon Region. *Clay Minerals*, 37(4), 651-661, 2002.
- MAXBAUER, D. P., FEINBERG, J. M., FOX, D. L. Magnetic mineral assemblages in soils and paleosols as the basis for paleoprecipitation proxies: A review of magnetic methods and challenges. *Earth-Science Reviews*, 155, 28-48, 2016.
- MCHARDY, W. J.; THOMSON, A. P. Conditions for the formation of bayerite and gibbsite. *Mineralogical Magazine*, v. 38, n. 295, p. 358-368, 1971.
- MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron Oxide Removal from Soils and Clays by a Dithionite-Citrate System Buffered with Sodium Bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, v. 7, n. 1, p. 317–327, 1958.
- MELO, V. F.; FONTES, M. P. F.; NOVAIS, R. F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C. E. G. R. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 25, n. 1, p. 19–32, 2001a.
- 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 Sci. Soc. Am. J.*, 65:1324-1333, 2001b.

- MELO, V. D. F., TOLEDO, F. H., MOURA, R. D., LIMA, V. C., GHIDIN, A. A. Caracterização química e mineralógica de agregados de diferentes classes de tamanho de Latossolos Bruno e Vermelho localizados no estado do Paraná. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 32, 67-83, 2008.
- MELO, V. F., OLIVEIRA Jr, J. C. D., BATISTA, A. H., CHEROBIM, V. F., & FAVARETTO, N. Goethite and hematite in bichromic soil profiles of southern Brazil: Xanthization or yellowing process. *Catena*, 2020.
- MENIN, M. Amazônia: diversidade biológica e história geológica. *Reptilia*, v. 708, p. 273, 2007.
- MESTDAGH, M.; VIELVOYE, L.; HERBILLON, A. Iron in kaolinite: II. The relationship between kaolinite crystallinity and iron content. *Clay Minerals*, v. 15, n. 1, p. 1–13, 1980.
- MILNES, A. R.; FITZPATRICK, R. W. Titanium and Zirconium Minerals. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soil environments*. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America. p. 1131-1205. 1989.
- MITTON, R. V., MELO, V. F., PAULETTI, V. Do aggregate size classes of the subsurface soil horizon have different chemical/mineralogical properties?. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 43, 2019.
- NDAYIRAGIJE, S.; DELVAUX, B. Coexistence of allophane, gibbsite, kaolinite and hydroxy-Al-interlayered 2:1 clay minerals in a perudic Andosol. *Geoderma*, v. 117, n. 3–4, p. 203–214, 2003.
- MÖLLER, M. R. F. Substituição isomórfica em óxidos de ferro de Latossolos da amazônia e suas implicações na sorção de fósforo. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1991.
- MONTANARI, R., MARQUES JÚNIOR, J., CAMPOS, M. C. C., SOUZA, Z. M. D., & CAMARGO, L. A. Caracterização mineralógica de Latossolos em diferentes feições do relevo na região de Jaboticabal, SP. *Revista Ciência Agronômica*, 41, 191-199, 2010.
- MOREIRA, L. J. D. S. Química, Física, Mineralogia e Teores de Metais Pesados em Solos do Estado do Amazonas. 163p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2016.
- MOREIRA, F. L. M.; MOTA, F. O. B.; CLEMENTE, C. A.; AZEVEDO, B. M.; BOMFIM, G. B. Adsorção de fósforo em solos do Estado do Ceará. *Revista Ciência Agronômica*, v. 37, n. 1, p. 7–12, 2006.
- MOTTA, P. E. F., & KÄMPF, N. Iron oxide properties as support to soil morphological features for prediction of moisture regimes in Oxisols of Central Brazil. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 155(5), 385-390, 1992.

- MUGGLER, C. C. Polygenetic Oxisols on tertiary surfaces, Minas Gerais, Brazil- Soil genesis and landscape development. PhD Thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands, 185p, 1998.
- NETO, J. D. A. L., RIBEIRO, M. R., CORRÊA, M. M., SOUZA-JÚNIOR, V. S. D., ARAÚJO FILHO, J. C. D., LIMA, J. F. W. Atributos químicos, mineralógicos e micromorfológicos de horizontes coesos de Latossolos e Argissolos dos tabuleiros costeiros do estado de Alagoas. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 34, 473-486, 2010.
- NORRISH, K.; TAYLOR, R.M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites: *J. Soil Sci.* 12, 294-306, 1961.
- OLIVEIRA JUNIOR, J. C. D., SOUZA, L. C. D. P., MELO, V. D. F., ROCHA, H. O. D. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de solos da formação Guabirotuba, Curitiba (PR). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 35(5), 1481- 1490, 2011.
- PACHECO, A. A., KER, J. C., SCHAEFER, C. E. G. R., FONTES, M. P. F., ANDRADE, F. V., MARTINS, E. D. S., OLIVEIRA, F. S. D. Mineralogy, micromorphology, and genesis of soils with varying drainage along a hillslope on granitic rocks of the Atlantic Forest Biome, Brazil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 42, 2018.
- PEREIRA, T. T. C.; KER, J.C.; SCHAEFER, C.E.G.R.; BARROS, N.F.; NEVES, J.C.L.; ALMEIDA, C.C. Gênese de Latossolos e cambissolos desenvolvidos de rochas pelíticas do grupo Bambuí - Minas Gerais. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 34, n. 4, p. 1283–1295, 2010.
- RESENDE, M.; BAHIA FILHO, A. F. C.; BRAGA, J. M. Mineralogia Da Argila De Latossolos Estimada Por Alocação Apartir Do Teor Total De Óxidos Do Ataque Sulfúrico. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 11, n. 1, p. 17–23, 1987.
- SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C. DE; DUTRA, A. J. B. Bauxita. *Rochas e Minerais Industriais*, p. 279–304, 2005.
- SANTOS, H. G., JACOMINE, P., dos ANJOS, L. H. C., de OLIVEIRA, V. A., LUMBRERAS, J., COELHO, M., ALMEIDA, J. A., ARAÚJO FILHO, J. C., OLIVEIRA, J. B., CUNHA, T. J. F. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. Brasília, DF: Embrapa, 2018.
- SCHAEFER, C. E. R., DALRYMPLE, J. Pedogenesis and relict properties of soils with columnar structure from Roraima, north Amazonia. *Geoderma*, 71(1-2), 1–17, 1996.
- SELIM, H. M. (Ed.). *Competitive sorption and transport of heavy metals in soils and geological media*. CRC Press, 2012.
- SILVA, F. W. R., LIMA, H. N., TEIXEIRA, W. G., MOTTA, M. B., SANTANA, R. M. *Caracterização química e mineralogia de solos antrópicos (Terras Pretas de*

- Índio) na Amazônia Central. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 35, 673-681, 2011.
- SILVA FILHO, L. A., KER, J. C., FONTES, M. P. F., CAMÊLO, D. D. L., CORRÊA, M. M., CAVALCANTE, L. C. D., GUIMARÃES, L. D. M. Mineralogical Evolution of Magnetic Rhodic Oxisols under Different Lithological Influences in Brazil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 43, 2019.
- SINGH, B., GILKES, R. J., Concentration of iron oxides from soil clays by 5 M NaOH treatment: The complete removal of sodalite and kaolin. *Clay Miner.* 26, 463–472, 1991.
- SINGH, B., GILKES, R. J. Properties of soil kaolinites from south-western. *Austr. J. Soil Sci.*, 43:645-667, 1992.
- SCHAEFER, C. E. R., DALRYMPLE, J. Pedogenesis and relict properties of soils with columnar structure from Roraima, north Amazonia. *Geoderma*, 71(1-2), 1–17, 1996.
- SCHAEFER, C. E. G. R.; LIMA, H.N.; TEIXEIRA, W.G.; do VALE Jr., J.F.; SOUZA, K.W.; CORRÊIA, G.R.; MENDONÇA, B.A.F.; AMARAL, E.F.A.; CAMPOS, M.C.C.C.; RUIVO, M.L.P. Solos da região Amazônica. *Pedologia-Solos dos biomas brasileiros*. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 111-75, 2017.
- SCHOEN, R.; ROBERSON, C. E. Structures of Aluminum Hydroxide and Geochemical Implications. *The American Mineralogist*, v. 55, n. 1–2, p. 43–77, 1970.
- SCHULZE, D. G. The identification of iron oxides by differential x-ray diffraction and the influence of aluminum substitution on the structure of goethite. 167p. Tese (Doktors der Agrarwissenschaften) Technischen Universität München, 1982.
- SCHULZE, D. G. The influence of aluminium on iron oxides. VIII. Unit cell dimensions of Al substituted goethites and estimation of Al from them. *Clays Clay Miner.* 32:36-44, 1984.
- SCHULZE, D.G., SCHWERTMANN, U. The influence of aluminium on iron oxides. X. The properties of Al-substituted goethites. *Clay Minerals* 19,521-539, 1984.
- SCHWERTMANN, U. The influence of aluminium on iron oxides: IX. Dissolution of Al-goethites in 6 M HCl. *Clay Minerals*, v. 19, n. 1, p. 9-19, 1984.
- SCHWERTMANN, U., KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of southern and central Brazil. *Soil Sci.*, 139:344-350, 1985.
- SCHWERTMANN, U. T. R. M., LATHAM, M. Properties of iron oxides in some New Caledonian oxisols. *Geoderma*, 39(2), 105-123, 1986.

- SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. Iron Oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America. p. 379-438. 1989.
- SHAW, J. N.; HAJEK, B. F.; BECK, J. M. Highly weathered mineralogy of select soils from Southeastern U.S. Coastal Plain and Piedmont landscapes. *Geoderma*, v. 154, n. 3–4, p. 447–456, 2010.
- STUCKI, J. W.; GOODMAN, B. A.; SCHWERTMANN, U. Iron in Soils and Clay Minerals. Dordrecht: Springer Netherlands, 1987.
- SWEEGERS, C.; CONNICK, H.C.; MEEKES, H.; ENCKERVORT, W.J.P.; HIRALAL, I.D.K.; RIJKEBOER, A. Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solutions. *Journal of Crystal Growth*, v. 233, n. 3, p. 567–582, 2001.
- TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMAS, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. (Eds.). Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, 3ª ed. rev. e ampl. – Brasília, DF: Embrapa, 2017.
- TESTONI, S. A., ALMEIDA, J. A. D., SILVA, L. D., ANDRADE, G. R. P. Clay mineralogy of Brazilian Oxisols with shrinkage properties. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 41, 2017.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; BARRON, V. J. C. M. The reductive dissolution of synthetic goethite and hematite in dithionite. *Clay Minerals*, v. 22, n. 3, p. 329-337, 1987.
- VARAJÃO, A. F. D. C.; GILKES, R. J.; HART, R. D. The Relationships Between Kaolinite Crystal Properties and the Origin of Materials for a Brazilian Kaolin Deposit. *Clays and Clay Minerals*, v. 49, n. 1, p. 44–59, 2001.
- VAZQUEZ, F. M. Formation of gibbsite in soils and saprolites of temperate-humid zones. *Clay minerals*, v. 16, n. 1, p. 43-52, 1981.
- VITORINO, A. C. T.; FERREIRA, M.M.; CURI, N.; LIMA, J.M.; SILVA, M.L.N.; MOTTA, P.E.F. Mineralogia, química e estabilidade de agregados do tamanho de silte de solos da Região Sudeste do Brasil. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 38, n. 1, p. 133–141, 2003.
- WHITE, G. N.; DIXON, J. B. Kaolin–Serpentine Minerals. In: DIXON, J.B.; SCHULZE, D.G. Soil Mineralogy with Environmental Applications, p. 389–414. Soil Science Society of America Inc., Madison, WI. 2002.
- XAVIER, B. T. L. MINERALOGIA E TEORES NATURAIS DE METAIS PESADOS EM SOLOS DA BACIA SEDIMENTAR AMAZÔNICA. 119p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2013.

ZADVERNYUK, H., KADOSHNIKOV, V., SHEKHUNOVA, S., REMEZ, S. Particle size distribution and crystallinity as indicators of kaolinite genesis. *Applied Clay Science*, 213, 106236, 2021.

ZINDER, B.; FURRER, G.; STUMM, W. The coordination chemistry of weathering: II. Dissolution of Fe(III) oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 50, n. 9, p. 1861–1869, 1986.

## CAPÍTULO 2

### SÍNTESE DOS ÓXIDOS DE ALUMÍNIO BAYERITA, PSEUDOBOEHMITA E $\gamma$ -ALUMINA

#### 1. INTRODUÇÃO

Os minerais do grupo dos óxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), oxihidróxidos ( $\text{AlOOH}$ ) e hidróxidos ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) de alumínio, coletivamente chamados de “óxido de alumínio”, são bastante diversos. Além de constituintes importantes em solos e bauxitas, esses minerais são também componentes de grande importância industrial (Jiao et al., 2012; Knözinger e Ratnasamy, 1978; Mohammadi et al., 2021; Paglia et al., 2005; Trueba e Trasatti, 2005; You et al., 2013).

Os hidróxidos de Al ocorrem como quatro polimorfos: gibbsita ( $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ), bayerita ( $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ ), nordstrandita e doyleita. Esses minerais são formados pelo empilhamento de lâminas de octaedros de Al, sendo a distinção entre eles decorrente de diferenças na disposição dessas lâminas (Hsu, 1989). Apesar dessas quatro formas compartilharem a mesma composição química, apenas a gibbsita é observada de forma abundante na natureza, particularmente em solos (Fontes e Weed, 1991; Kämpf et al., 2012) e bauxitas (Frost et al., 1999; Sampaio et al., 2005; Soares et al., 2014). Bayerita, nordstrandita e doyleita, por outro lado, são identificadas na natureza apenas em ambientes geológicos restritos (Kämpf et al., 2012).

Tanto a bayerita quanto a gibbsita são minerais monoclinicos, formados por camadas de octaedros de  $\text{Al}^{3+}$  ligados a hidroxilas. As camadas da bayerita estão dispostas em uma sequência AB–AB–AB, com os grupos hidroxila de uma dada camada situados nas depressões entre os grupos hidroxila da camada seguinte (Kloprogge et al., 2006). Na gibbsita, os íons  $\text{OH}^-$  de camadas adjacentes encontram-se situados em posições diretamente opostas umas as outras, em uma formação AB–BA–AB, representando o extremo oposto da sequência de empilhamento da bayerita (Gale et al., 2001; Saalfeld e Wedde, 1974)

Por ser o principal constituinte de bauxitas tropicais lateríticas, que compõem a totalidade das reservas brasileiras (Carvalho, 1997), a gibbsita apresenta grande

importância na obtenção industrial de alumínio. A bayerita, de ocorrência natural mais limitada, é sintetizada comercialmente para uso como suporte de catalisadores, adsorvente e precursor para a síntese de aluminas de transição e boehmita, apresentando, portanto, relevância econômica (Gale et al., 2001; You et al., 2013).

Dentre os oxihidróxidos de alumínio, destacam-se a boehmita ( $\gamma$ -AlOOH) e o diasporo ( $\alpha$ -AlOOH). A boehmita pode ocorrer também em formas de baixa cristalinidade e com maior conteúdo de água estrutural ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , em que  $x > 1$ ), denominadas pseudoboehmitas (Ji et al., 2021; Panias e Krestou, 2007; Shefer et al., 2010; Wefers e Misra, 1987). Boehmita e diasporo ocorrem tipicamente em depósitos bauxíticos, em associação com a gibbsita, e considera-se que a gênese desses minerais está associada à desidratação parcial da gibbsita por diagênese ou alteração hidrotermal (Kämpf et al., 2012). Uma das aplicações mais importantes da boehmita, que impulsionou diversos estudos recentes de síntese desse mineral, se refere a produção de aluminas de transição, como  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e, principalmente,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Cesteros et al., 1999; Mohammadi et al., 2021; Sato 1987).

Dentre os óxidos de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), o coríndon ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) destaca-se como principal forma de ocorrência natural, frequentemente associada a rochas ígneas e metamórficas, e também como mineral detrítico em sedimentos (Kämpf et al., 2012). Porém, uma ampla gama de aluminas de transição, de grande interesse industrial, podem ser produzidas pela calcinação de hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio (Sato, 1987). Dentre essas formas, destaca-se a  $\gamma$ -alumina ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), considerada a alumina de transição mais importante do ponto de vista catalítico, com forte aplicação nas indústrias automotiva e petrolífera (Jiao et al., 2012; Knözinger e Ratnasamy, 1978; Paglia et al., 2003; Trueba e Trasatti, 2005). Além de elevada reatividade, esse material apresenta também características (como alto ponto de fusão e baixa condutividade elétrica) que o tornam importante também em diversas aplicações tecnológicas, como nas áreas de eletrônica, ótica, biomedicina e engenharia (Prins, 2020).

Nos últimos anos, a utilização de materiais inorgânicos para a remoção de metais pesados de águas contaminadas, por meio da adsorção, assumiu também posição de vanguarda (Dias et al., 2019; Dias et al., 2022; Granados-Correa e Jiménez-Becerril, 2009). A maior vantagem desses materiais está na possibilidade de remover até mesmo quantidades muito pequenas de substâncias de grandes

volumes de solução (Fu e Wang, 2011; Granados-Correa; Jiménez-Becerril, 2009). Observa-se também que, no caso dos óxidos de alumínio, a produção desses materiais pode ser realizada utilizando-se métodos simples e materiais baratos, comerciáveis e não-tóxicos (Mohammadi et al, 2021).

A síntese de óxidos de alumínio pode ser realizada, muitas vezes, na presença de aditivos, visando favorecer a síntese de uma fase mineral sobre a outra (Van Straten et al., 1985). A utilização de aditivos durante os procedimentos de síntese possuem também um papel importante no produto final sintetizado, sendo possível influenciar características como o tamanho, morfologia de crescimento e dispersibilidade de minerais sintéticos (Dash et al., 2010; Pardo et al., 2014).

Os minerais do grupo dos óxidos de alumínio apresentam grande importância econômica e ambiental, o que justifica a grande quantidade de trabalhos envolvendo a síntese e caracterização desses materiais em laboratório nos últimos anos. Trabalhos de síntese são também importantes para estudar o efeito de variáveis como pH, temperatura, envelhecimento e presença de componentes específicos (como ácidos orgânicos na formação de gibbsita, e  $Al^{3+}$  na formação e características de goethita) sobre a gênese de minerais de ocorrência natural (Cesteros et al., 1999; Hsu, 1989; Schwertmann, 1984; Schwertmann e Taylor, 1989).

Experimentos que buscam compreender as condições de síntese que levam a mudanças no crescimento, tamanho, e morfologia dos minerais podem levar a novos protocolos de síntese que, por sua vez, permitem ajustar características como formato e área superficial do mineral, visando explorar, por exemplo, o comportamento reativo de faces específicas dos cristais (Zhang et al., 2018). A utilização de aditivos que representam componentes comuns no solo, por sua vez, pode melhorar o entendimento sobre como esses componentes afetam a gênese dos minerais neste ambiente. Isso porque, se os aditivos são componentes importantes no desenvolvimento dos minerais no solo, especialmente a gibbsita, o estudo de seus efeitos sobre a síntese dos óxidos de alumínio se torna importante para compreender as possíveis rotas de formação desse mineral nos solos. Nesse contexto, objetivou-se com esse estudo produzir e caracterizar óxidos de alumínio sintéticos sob diferentes metodologias e na presença de aditivos que representam componentes abundantes em solos. Objetivou-se também testar a influência de ciclos de umedecimento e secagem sobre todos os materiais sintetizados.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Síntese de bayerita

A síntese de bayerita foi realizada pelo método proposto por Fontes e Dias (2022), com modificações. Inicialmente, foi preparada uma solução de nitrato de alumínio  $1 \text{ mol L}^{-1}$  em um béquer de polipropileno, dissolvendo-se 37,5 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  em 100 mL de água ultrapura. Esse béquer foi selado com filme de PVC contendo um pequeno furo, pelo qual foram adicionados 300 mL de uma solução de NaOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , a uma taxa entre 1 e  $3 \text{ mL min}^{-1}$ . A adição de NaOH se deu de forma lenta e constante, gota a gota, utilizando-se uma bureta. Durante esse procedimento, a solução de nitrato de alumínio foi mantida a uma temperatura de  $60 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  e sob agitação constante, utilizando agitador magnético.

Terminada a adição de NaOH, a suspensão formada foi mantida em agitação por um período adicional de 3 a 4 horas, sem aquecimento. Passado o tempo de agitação, a suspensão teve seu pH medido e ajustado para valores entre 8 e 9, utilizando solução de ácido nítrico 10 %. Depois disso, a suspensão foi deixada em repouso por um período de 16 horas.

Após o período de repouso, parte da suspensão se separou do líquido sobrenadante, o qual foi cuidadosamente removido. O restante do material foi transferido para tubos falcon de 50 mL, e centrifugado por 5 minutos a 3000 RPM, separando um gel branco de uma solução incolor sobrenadante. Essa solução foi descartada, e o gel restante foi lavado com água ultrapura. Essas lavagens consistiram da adição de água ultrapura aos tubos falcon, agitação até o desprendimento do gel do fundo dos tubos, seguida de agitação por mais 3 minutos, e centrifugação por 5 minutos a 3000 RPM, ou até que o novo sobrenadante estivesse limpo. O sobrenadante foi então descartado, e esse procedimento repetido mais 12 vezes, resultando em um total de 13 lavagens. Terminadas as lavagens, o gel foi transferido para um único tubo falcon, o qual foi tampado com uma folha de papel poroso, e levado à estufa a 40 graus para secagem.

### **2.1.1. Modificações da técnica**

Para testar a influência de modificações na metodologia de síntese sobre o material formado, a metodologia de síntese anteriormente descrita (T0) foi submetida a cinco modificações, realizadas em duplicata. Essas modificações resultaram nos tratamentos T1, T2, T3, T4 e T5, descritos a seguir:

T1 – Alteração na velocidade de adição da solução de NaOH para uma taxa de 10 mL min<sup>-1</sup>.

T2 – Realização da síntese sem aquecimento, sob temperatura ambiente (25 °C) controlada.

T3 – Alteração na faixa de ajuste do pH para valores entre 6,0 e 7,0 (subtratamento T3.1) e entre 9,0 e 10,0 (subtratamento T3.2).

T4 – Substituição da secagem em estufa a 40 °C pelo congelamento e liofilização das amostras.

T5 – Exclusão da etapa de agitação de 3 horas, com (T5.1) ou sem (T5.2) a exclusão do período de repouso de 16 horas.

### **2.1.2. Influência de aditivos**

Para testar a influência de aditivos sobre o material sintetizado, foi realizada a dopagem da solução de síntese (T0) com quatro aditivos, resultando nos tratamentos A1, A2, A3 e A4, descritos a seguir:

A1 – TFSA de um Latossolo Vermelho gibbsítico

A2 – Silica Gel

A3 – Caulim (caulinita+quartzo)

A4 – Nitrato de Ferro (III)

Os tratamentos A1, A2 e A3 consistiram da adição de 2,0 g de terra fina seca ao ar (horizonte B), sílica-gel e caulim, respectivamente, à suspensão de síntese. A massa de 2 g compreende a aproximadamente 50 % do rendimento seco esperado para a síntese, nas condições utilizadas. A adição foi realizada durante a etapa de descanso com agitação, imediatamente após o término da adição de NaOH. A

introdução dos aditivos apenas ao final da incorporação da solução de NaOH foi realizada visando minimizar os efeitos da variação do pH da solução de síntese sobre os aditivos. Isso porque a metodologia de síntese utilizada se baseia na técnica de coprecipitação em pH variável. A solução de nitrato de alumínio inicial é ácida (pH inferior a 3,0), e se torna alcalina com a adição da solução de NaOH (pH superior a 11,0).

A adição do nitrato de ferro (III) PA (tratamento A4) foi realizada no início do processo de síntese, com a adição conjunta dos nitratos de ferro e alumínio. A introdução conjunta dos sais de ferro e alumínio foi realizada para impedir a diminuição brusca no pH da suspensão pela adição de nitrato de ferro (III) após a adição de NaOH. Para esse tratamento, foi preparada uma solução de 350 mL contendo 37,5 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e 20,0 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Nessa solução, foram adicionados 450 ml de uma solução de NaOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , em condições análogas a síntese T0. Os demais procedimentos (descanso, lavagem e secagem) foram realizados conforme descrito anteriormente para a síntese T0.

### **2.1.3. Magnetização da bayerita**

A magnetização dos cristais de bayerita para a produção de Bayerita Magnética (BM) foi realizada pela impregnação dos cristais de bayerita com magnetita sintética, obtida pela reação do cloreto férrico com sulfato ferroso. Esse procedimento foi realizado pela síntese de magnetita em uma suspensão contendo bayerita (BM1), e pela tentativa de co-precipitação de bayerita e magnetita (BM2).

O procedimento BM1 foi realizado pela adição de bayerita sintética (obtida pelo método T0), em três quantidades distintas (0,5, 1,0 e 2,0 g) a uma solução de 400 mL contendo 1,2 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 0,5 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . A essa suspensão foram adicionados 27,5 mL de uma solução de NaOH  $5 \text{ mol L}^{-1}$ , a uma taxa de  $2 \text{ mL min}^{-1}$ . O sistema foi mantido a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  durante todo o procedimento de síntese. Após o procedimento de síntese, as amostras foram mantidas sob agitação por 3 horas, submetidas a lavagem e secas em estufa, de forma análoga ao procedimento T0. A adição de bayerita se deu sob duas condições distintas: em conjunto com os sais de ferro (BM1.1), e após a adição de 10% do volume da solução de NaOH (BM1.2). O subtratamento BM1.2 foi realizado visando minimizar os efeitos do pH fortemente ácido da solução de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  sobre os cristais de bayerita.

O procedimento BM2 foi realizado de forma análoga à metodologia T0, com as seguintes distinções: foi realizada a adição lenta de uma solução de NaOH 3 mol L<sup>-1</sup>, a uma solução contendo nitrato de alumínio, cloreto de ferro (III) e sulfato de ferro (II), mantida sob agitação constante a 70 °C. As quantidades de cada componente são informadas abaixo:

BM2.1 100 ml da solução de NaOH 3 mol L<sup>-1</sup>, a uma solução de 350 mL de água ultrapura contendo 18,75 g de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, 1,2 g de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O e 0,5 g de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O.

BM2.2 150 ml da solução de NaOH 3 mol L<sup>-1</sup>, a uma solução de 250 ml de água ultrapura contendo 27,5 g de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, 1,2 g de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O e 0,5 g de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O.

BM2.3 110 ml da solução de NaOH 3 mol L<sup>-1</sup>, a uma solução de 300 ml de água ultrapura contendo 27,5 g de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, 1,2 g de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O e 0,5 g de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O.

#### **2.1.4. Umedecimento e secagem**

Para testar a influência de ciclos de umedecimento e secagem sobre os materiais sintetizados, os minerais sintéticos (produzidos pela técnica T0, e também pelos procedimentos descritos nos itens 2.1.1. e 2.1.2), após secos em estufa ou liofilizador, foram reidratados e submetidos a um novo procedimento de secagem. A reidratação foi realizada completando-se o volume dos béqueres contendo as amostras para 50 mL, e agitando-os por 10 minutos. Os béqueres foram então cobertos com papel poroso, e levados à estufa a 40 graus para secagem. As amostras sintetizadas pelo método padrão foram submetidas 14 ciclos de umedecimento e secagem. Amostras sintetizadas pelas demais metodologias, e com a presença de aditivos, foram submetidas a 5 ciclos. Ao final de cada ciclo de umedecimento e secagem, as amostras secas foram levemente maceradas e avaliadas por Difractometria de Raios-X.

#### **2.2. Caracterização dos minerais sintéticos**

### 2.2.1. Difratometria de Raios-X

Os minerais sintéticos secos foram cuidadosamente macerados em almofariz de ágata, adicionados em porta-amostras, raspados levemente com papel-filtro para minimizar a orientação preferencial das partículas (método do pó não-orientado), e submetidos à leitura por Difratometria de Raios-X (DRX). Foi utilizado um difratômetro multifuncional Panalytical X'Pert Pro PW 3040/60 com tubo de cobalto ( $\text{CoK}\alpha$ ), operado a 40 kV e 40 mA. As amostras foram avaliadas em uma faixa de 4 a  $80^\circ 2\theta$  e *scan speed* de  $0,0492^\circ 2\theta \text{ s}^{-1}$ . A cristalinidade dos minerais analisados foi avaliada por meio do método da Largura a Meia Altura (LMA) (Klug; Alexander, 1954).

### 2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

Visando caracterizar os minerais sintéticos quanto a sua morfologia, amostras de bayerita (sintetizada pela técnica T0), bayerita (sintetizada pela técnica T5) e  $\gamma$ -alumina (produzida pela calcinação da bayerita sintética) foram imageadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O preparo das amostras foi realizado pelo polvilhamento das amostras sobre papel sulfite. Essas amostras foram então espalhadas e pressionadas para a obtenção de uma camada fina de pó. Esse material foi preso aos *stubs* por meio fita carbono dupla face. As amostras foram metalizadas com ouro no Núcleo de Microscopia e Microanálise da UFV, e analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL – JSM-6010LA, com resolução de 4 nm e magnificação de 8X a 300.000X, equipado com microsonda para análise química por EDS com resolução de 133 eV, do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Física – UFV. A construção das imagens foi feita por elétrons secundários.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Síntese e caracterização de bayerita

Os resultados da análise de Difractometria de Raios-X mostram que a metodologia de síntese T0 resultou na produção de bayerita de elevada pureza e cristalinidade (Figura 1), com rendimento médio de  $9,73 \text{ g L}^{-1}$ . A pureza do material é evidenciada pela presença exclusiva de reflexões da bayerita (Gates-Rector e Blanton, 2019), enquanto sua elevada cristalinidade pode ser observada pelas reflexões agudas e bem definidas, com baixos valores de  $\text{LMA}_{001}$  (média de  $0,1664^\circ 2\theta$ ).

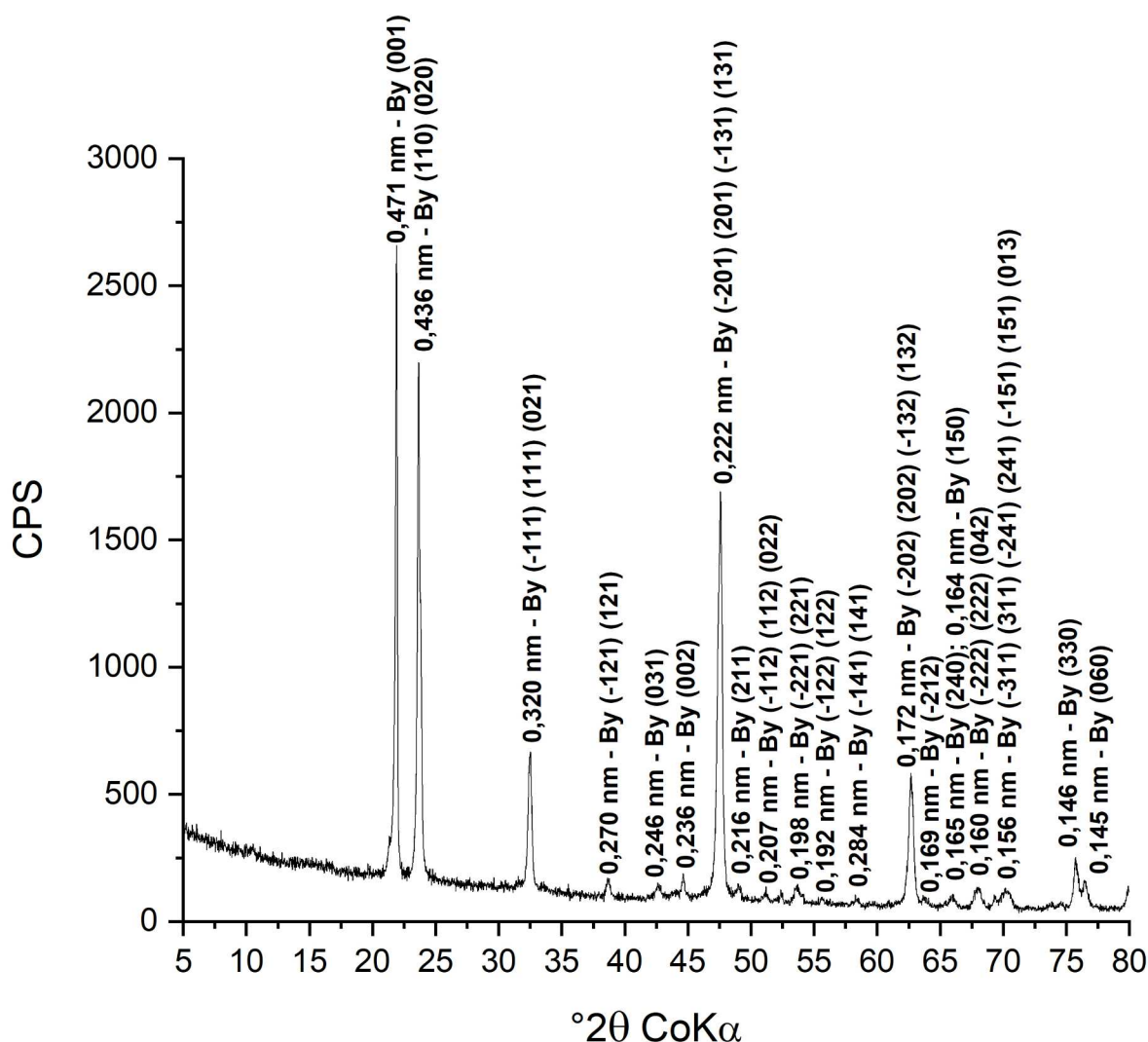


Figura 1. Difractograma de raios – X da bayerita sintetizada pela metodologia de síntese T0. As reflexões foram identificadas com base no refinamento realizado por Rothbauer et al. (1967).

A obtenção de bayerita com elevada cristalinidade, de forma expedita e sem a necessidade de envelhecimento, difere da metodologia original de Fontes e Dias (2022), e apresenta vantagens em relação a esta, representando uma evolução da técnica. A metodologia original resulta na produção inicial de hidróxido de alumínio mal cristalizado, que quando envelhecido por 270 dias, resulta na produção de bayerita de boa cristalinidade. A metodologia descrita no presente estudo resulta na produção de bayerita de cristalinidade comparável ou superior, e demanda apenas dois dias para a síntese e lavagem da bayerita sintética, e três dias para a completa secagem do material, totalizando 5 dias entre o início da síntese e a obtenção dos minerais sintéticos.

Os cristais de bayerita, imageados por Microscopia Eletrônica de Varredura, apresentaram dimensões nanométricas, com nanocristais de diâmetro sempre inferiores a 1  $\mu\text{m}$  (Figura 2). Os nanocristais de bayerita apresentaram morfologia predominantemente laminar. Esses cristais laminares, de forma semelhante ao observado em cristais de caulinita, se encontraram normalmente empilhados na forma de “cadernos”, conforme observado nas Figuras 2-b e 2-d. Nas laterais do agregado imageado na Figura 2-c, é possível observar um padrão de agregamento laminar dos nanocristais de bayerita, em feições semelhantes àquelas observadas em micrografias de argilas ricas em gibbsita, conforme observado por Gasparini (2019). Nanocristais aparentemente prismáticos foram também observados nas Figuras 2-c (na região central do agregado em destaque) e 2-d. Salvo a distinção de cristais laminares e prismáticos, os nanocristais de bayerita apresentaram-se homogêneos em termos de forma e tamanho, não sendo observadas grandes variações nessas características.

A morfologia laminar predominantemente observada no presente trabalho difere consideravelmente daquela esperada com base no trabalho de McHardy e Thomson (1971), que observaram cristais cônicos ou piramidais em bayeritas sintéticas. Ela se aproxima, entretanto, da morfologia da gibbsita observada por esses autores (placas hexagonais ou prismas). Os cristais de bayerita sintetizados neste trabalho, contudo, raramente apresentaram formato bem definido, apresentando formas normalmente arredondadas, com raros cristais aproximadamente losangulares ou com formato de cunha.

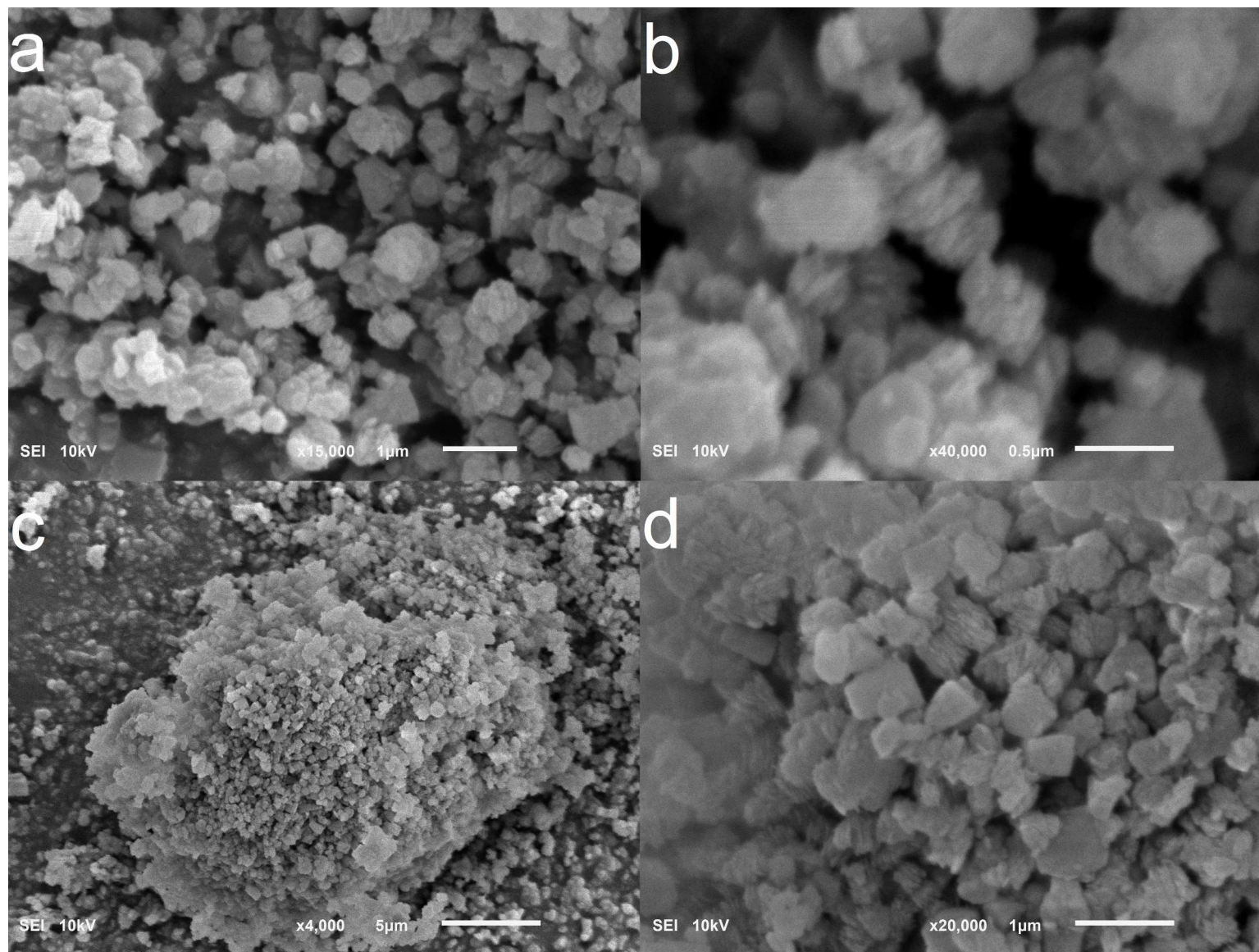


Figura 2. Micrografias de uma amostra de bayerita sintética, produzida pela técnica T0.

O formato laminar é também observado em gibbsitas naturais (Gasparini et al., 2022) e sintéticas (Coelho et al., 2007). Esses cristais laminares de gibbsita apresentam também frequentemente um formato hexagonal ou pseudo-hexagonal. Bayeritas de formato laminar, entretanto, são também reportadas no trabalho de Ruan (2005). A morfologia das bayeritas diferiu também daquela observada por Lefèvre et al (2003), que sintetizaram bayeritas utilizando uma técnica de pH fixo. Esses autores observaram cristais de bayerita com formato de hastes, cones e esferas ligeiramente ovóides. Esses cristais apresentaram também maiores dimensões em relação as bayeritas sintetizadas no presente trabalho.

### **3.2. Modificações no processo de síntese**

As modificações realizadas no processo de síntese (tratamentos T1-T5) resultaram em alterações variadas no material formado. O tratamento T1, que consistiu da adição mais rápida ( $10 \text{ mL min}^{-1}$ ) da solução de NaOH durante a síntese, resultou em uma piora sensível na cristalinidade das bayeritas sintetizadas (LMA média de  $0,2265 \text{ }^\circ 2\theta$ , contra a média de  $0,1664 \text{ }^\circ 2\theta$  para as bayeritas sintetizadas pela metodologia T0). Esse resultado é esperado, dada a relação inversa entre a velocidade de reação com características como tamanho do cristal e cristalinidade, conforme observado por Schwertmann (1984) para óxidos de Fe sintéticos.

#### **3.2.1. Tratamentos T2 e T4**

Os tratamentos T2 (síntese sem aquecimento) e T4 (secagem por liofilização), por sua vez, não promoveram modificações nas bayeritas sintéticas (Figura 3). A produção de bayerita sintética em temperatura ambiente, de características muito similares (por DRX) àquelas sintetizadas com aquecimento, indica que o aquecimento não é necessário para a produção de bayerita pura de boa cristalinidade. A remoção da etapa de aquecimento torna a metodologia de síntese apresentada mais simples, rápida e barata.

A possibilidade de produção de bayerita em temperatura ambiente, entretanto, é esperada. Em experimentos de síntese relacionados ao ambiente pedogenético,

desenvolvidos em temperatura ambiente, observa-se que tanto gibbsita quanto bayerita podem ser produzidas nessas condições, sendo a gibbsita formada lentamente em soluções ácidas ( $\text{pH} < 6$ ), e a bayerita em soluções alcalinas sob hidrólise rápida (Hsu, 1966; Kämpf et al., 2012; Schoen e Roberson, 1970). Essas observações são concordantes com a ocorrência natural de gibbsita em solos ácidos altamente desenvolvidos, e bayerita em associação com materiais calcários (Kämpf et al., 2012). O procedimento de aquecimento, entretanto, é frequentemente realizado para minimizar a precipitação de fases amorfas e pseudoboehmita (Lefèvre et al., 2003), o que não foi observado sob as condições utilizadas no presente trabalho.

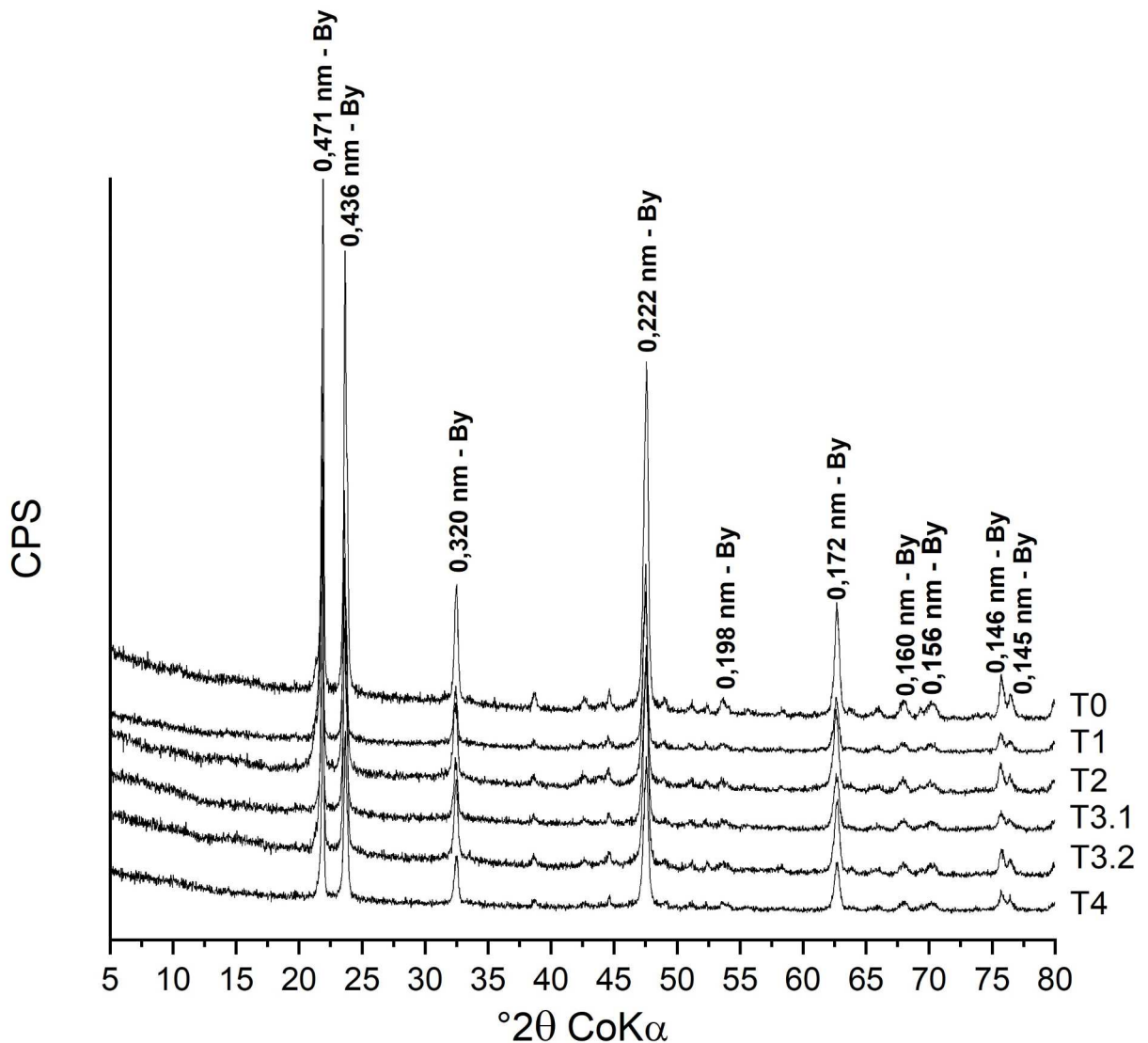


Figura 3. Difratogramas de raios – X da bayerita sintetizada pelas metodologias de síntese T0-T4.

A secagem da bayerita sintética por liofilização (tratamento T4), conforme apresentado, também não resultou em alterações expressivas nos materiais sintetizados em relação a metodologia com secagem em estufa (Figura 3). Esse resultado indica que é possível optar, portanto, por qualquer um dos métodos de secagem, sem alterações ao produto formado, em termos de rendimento e características cristalográficas. Esses resultados indicam também que formação de bayerita (e a definição da cristalinidade desse mineral), pela metodologia utilizada, ocorre de forma anterior ao procedimento de secagem, dado que o congelamento das amostras para a liofilização deve impedir a continuidade das reações químicas que dependem da presença de água no estado líquido.

### **3.2.2. Tratamentos T3**

Os tratamentos T3 (T3.1 e T3.2) também não afetaram a LMA da bayerita sintética de forma pronunciada, quando comparadas a metodologia T0, sendo observados aumentos apenas sensíveis nos valores desse índice. A LMA média para o tratamento T3.1 (pH entre 6,0 e 7,0) foi de  $0,1790 \text{ }^\circ 2\theta$ . Para o tratamento T3.2 (pH entre 9,0 e 10,0), a LMA média foi de  $0,1821 \text{ }^\circ 2\theta$ . Esses tratamentos, entretanto, apresentaram grande influência no rendimento seco do procedimento de síntese, e nas características de floculação da bayerita sintética. Ao corrigir o pH da solução para valores abaixo de pH 7 (tratamento T3.1), o rendimento seco médio da síntese foi de  $7,51 \text{ g L}^{-1}$ , inferior ao rendimento médio da síntese pela metodologia padrão ( $9,73 \text{ g L}^{-1}$ ). Em valores de pH elevados (entre 9,5 e 10,5), o rendimento seco da síntese foi consistentemente maior do que nas demais faixas de pH, apresentando rendimento médio de  $15,30 \text{ g L}^{-1}$ . Portanto, salvo o tratamento T3.2, o rendimento seco obtido pela metodologia utilizada no presente trabalho foi consistentemente inferior àquele obtido por Dias (2016), de  $16 \text{ g L}^{-1}$  após o envelhecimento por 270 dias.

O rendimento inferior do procedimento de síntese, após a correção do pH da suspensão para valores abaixo de 7,0, pode se dever às maiores perdas de material durante o procedimento de lavagem. Em decorrência do maior distanciamento do pH da suspensão do PCZ da Bayerita, os tratamentos com valores de pH inferiores a 7 necessitaram também de centrifugações mais demoradas e sob maiores velocidades (até 40 minutos a 5000 RPM) para a decantação dos sólidos. As

soluções de descarte também se mostraram ligeiramente turvas mesmo após períodos prolongados de centrifugação, diferentemente do observado em tratamentos com pHs mais elevados. No tratamento T1.3.2, a centrifugação das amostras foi mais rápida (5 minutos a 3000 RPM durante todo o procedimento de lavagem), e a solução de descarte não apresentou turbidez visível. Assim, as diferenças de rendimento pela variação do pH da suspensão podem estar relacionadas às maiores perdas de bayerita durante o procedimento de lavagem.

### 3.2.3. Tratamento T5

O tratamento T5, que envolveu a exclusão da etapa de descanso com agitação, resultou na formação exclusiva de pseudoboehmita, em vez de bayerita (Figura 4). As reflexões largas e pouco definidas nas regiões de 15, 32, 45, 57 e 77 °2 $\theta$  (CoK $\alpha$ ), observadas no espectro de difração desse material, indicam que a fase mineral formada apresenta baixa cristalinidade (Goodyear e Duggin, 1961; Ji et al., 2021; Jia et al., 2006; Schwertmann, 1985).

A boehmita ( $\gamma$ -AlO(OH)) é um oxihidróxido de Al que pode apresentar duas estruturas distintas, boehmita bem cristalina e ordenada, e pseudoboehmita mal cristalina, as quais apresentam diferenças significativas em termos de morfologia, porosidade e área superficial ativa (Mohammadi et al., 2021; Smith, 1995). A pseudoboehmita (também chamada de boehmita amorfa ou boehmita gelatinosa) apresenta reflexões largas que coincidem com aquelas da  $\gamma$ -AlO(OH), e geralmente contém maior quantidade de água estrutural em relação à composição Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O da boehmita (Panias e Krestou, 2007; Wefers e Misra, 1987). As reflexões largas da pseudoboehmita são atribuídas principalmente ao excesso de água nas regiões entrecamadas desse mineral, e ao pequeno tamanho dos cristalitos, insuficientes para produzir o padrão de difração típico de boehmitas cristalinas (Okada et al., 2002).

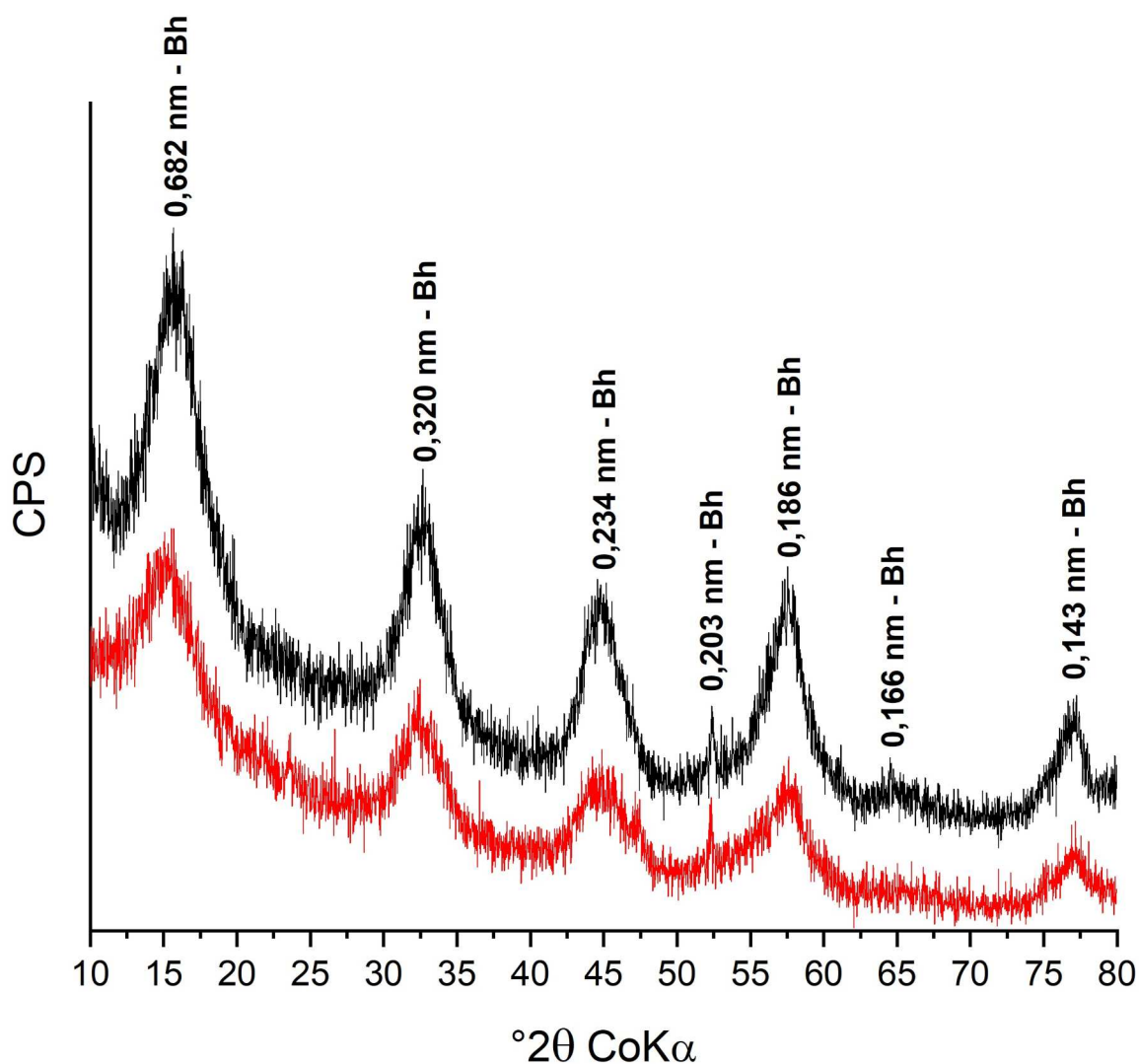


Figura 4. Difratoograma de raios – X da pseudoboehmita sintetizada pela metodologia de síntese T5, em duas baterias distintas. Bh – Pseudoboehmita.

A reflexão (020) ( $d_{020}$  médio de 0,682 nm, conforme indicado na Figura 4) da pseudoboehmita sintetizada no presente trabalho apresentou-se deslocada para menores ângulos, quando comparada às amostras de boehmitas de referência (0,611 nm). Esse deslocamento é esperado, e frequentemente observado em pseudoboehmitas sintéticas (Ji et al., 2021; Okada et al., 2002; Shefer et al., 2010; Zhao et al., 2020). Estes autores apresentam algumas explicações para esse deslocamento, que incluem (i) falhas de empilhamento das camadas que compõem a pseudoboehmita e (ii) aumentos nas distâncias entrecamadas pela presença de moléculas de água. Apesar dessas explicações, os motivos que levam à expansão de  $d_{020}$  de pseudoboehmitas ainda não foram claramente estabelecidos.

A morfologia dos cristais de pseudoboehmita, avaliada por MEV (Figura 5), foi bastante distinta daquela dos cristais de bayerita sintetizados neste trabalho. A superfície das partículas apresentou aspecto rugoso, o que pode ser observado tanto na superfície das partículas (Figura 5-a), quanto na aparência geral dos agregados (Figura 5-b). Sob menores aumentos, a superfície dos agregados apresentou aspecto irregular, e foi possível observar poros de dimensões variadas (Figura 5-c), possivelmente formados durante o processo de secagem do material, pela expulsão da água fracamente retida (água sorvida) pela fase mineral. Poros grandes podem ser observados na região inferior do agregado imageado na Figura 5-c, enquanto poros menores ocorreram espalhados pela superfície do agregado.

Agregados porosos de pseudoboehmita foram observados também nos trabalhos de Chen et al. (2023) e Zhang et al. (2023). Os primeiros autores destacaram ainda que os agregados porosos observados eram formados por lâminas com aspecto enrugado de pseudoboehmita. A forte rugosidade e elevada porosidade dos agregados de boehmita/pseudoboehmita são condizentes com a elevada área superficial específica atribuída a esse mineral, na ordem de 200 a 465  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  (Chen et al.; 2023; Dehkordi et al., 2023; Fitzgerald et al., 1997; Fu et al., 2023; Lefèvre et al., 2003; Razm et al., 2023; Zhang et al., 2022). Devido à natureza rugosa da superfície desse mineral, entretanto, não foi possível identificar claramente, no presente trabalho, as dimensões ou a morfologia das partículas individuais.

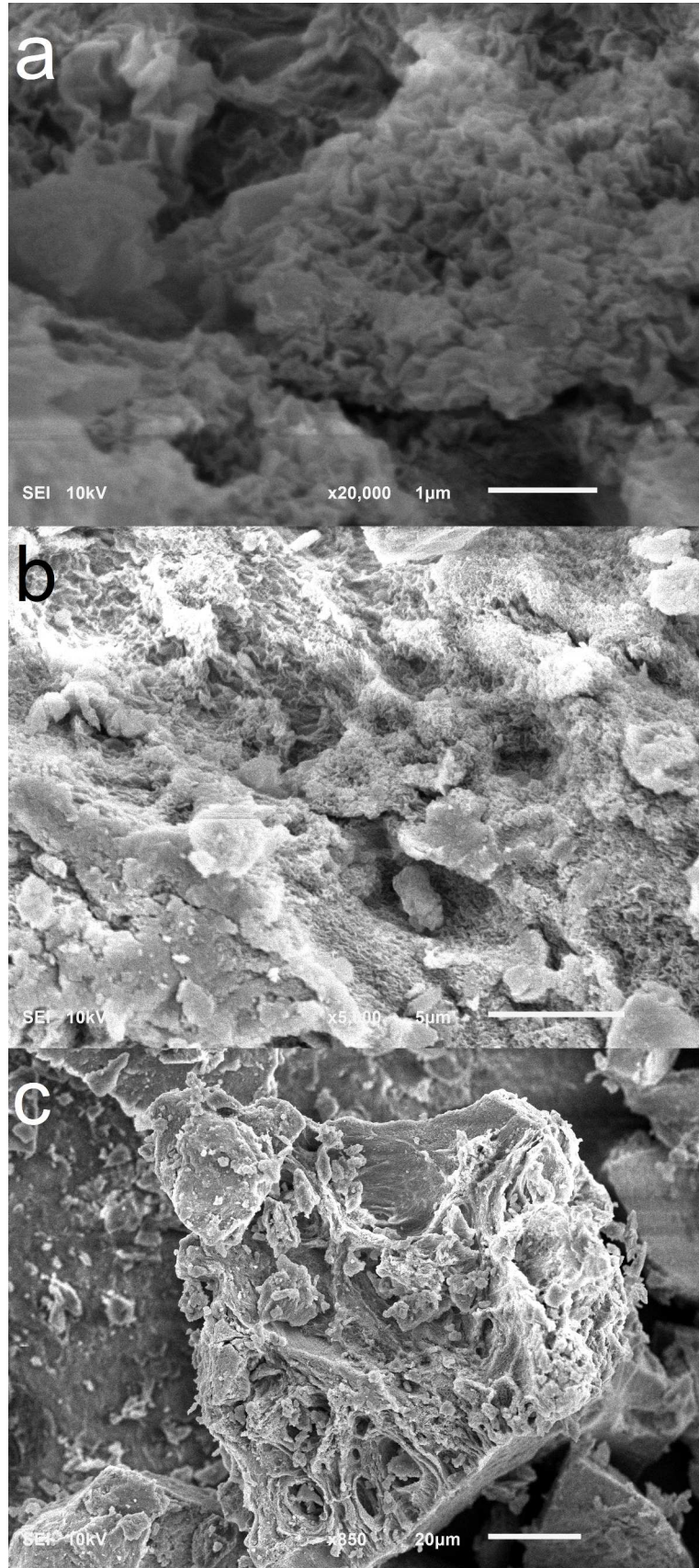


Figura 5. Micrografias de uma amostra de boehmita sintética, produzida pela técnica T1.2.

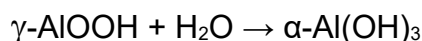
Os agregados observados no presente trabalho diferiram do padrão “ninho de pássaro” observado por Fu et al. (2023), formados pela coalescência de nanofibras de pseudoboehmita. Nanofibras de pseudoboehmita foram também observadas em outros trabalhos (Coelho et al., 2008; Zhang et al., 2023), mas não foram constatadas no presente trabalho, até a magnificação de 40.000 vezes. A boehmita cristalina apresenta morfologia tipicamente placóide, mas morfologias de nanofibras unidimensionais e de nanopartículas aproximadamente cúbicas podem também ser obtidas, a depender das condições de síntese, principalmente pH, temperatura, e composição da solução-mãe (He et al., 2009; Panias e Krestou, 2007; Pardo et al., 2015; Zhang et al., 2018).

A metodologia de síntese utilizada, na ausência do período de agitação após a adição da solução de NaOH, resultou na produção de pseudoboehmita, fase totalmente ausente em amostras submetidas à agitação de pelo menos 3 horas após a correção do pH, seguido de repouso de 16 horas. De acordo com McHardy e Thomson (1971), a pseudoboehmita é produzida como uma fase de transição na ausência de ácidos, mas cristaliza-se rapidamente para bayerita. Essa tendência de rápida conversão ajuda a explicar ausência de boehmita nas amostras submetidas ao período de agitação, e consequente pureza da bayerita resultante. A transformação da pseudoboehmita para bayerita parece se processar em estado sólido, favorecendo sua conversão para o primeiro mineral, em detrimento da gibbsita, mais estável (Bertsch e Parker, 1996; Bradley et al., 1993).

Não foram observadas diferenças entre as pseudoboehmitas secas em estufa a 40 °C e aquelas secas por liofilização, indicando que a técnica de secagem não apresenta efeitos pronunciados no produto final da síntese. Não foram observadas também diferenças nas fases formadas com ou sem o período de descanso por 16 horas (tratamentos T5.1 e T5.2). Esses resultados indicam que a correção do pH após período de agitação por 3 horas é a etapa crítica para a formação da pseudoboehmita. Quando a correção do pH foi realizada imediatamente após o término da adição de NaOH, a pseudoboehmita é produzida sem aparente contaminação com bayerita, conforme apresentado na Figura 4. Porém, quando a correção do pH não foi realizada imediatamente após o término da adição da solução de NaOH (em faixas de tempo intermediárias entre 0 e 180 minutos), foram obtidas misturas de duas fases minerais, compostas por bayerita e pseudoboehmita. Esses resultados, novamente, podem ser explicados pela tendência de rápida

conversão da pseudoboehmita a bayerita (McHardy e Thomson, 1971). Com isso, a etapa de agitação permite que toda ou grande parte da boehmita seja convertida a bayerita, resultando em um produto final composto de bayerita de elevada pureza. A manipulação dessa etapa, portanto, permite a obtenção de uma ou outra fase mineral de forma pura.

A bayerita é uma fase termodinamicamente mais estável do que a boehmita, e portanto, a conversão de pseudoboehmita para bayerita resulta na redução da energia livre do sistema (Alex et al., 2020). A conversão de pseudoboehmita para bayerita se dá, possivelmente, pela reação de hidratação:



Infere-se, portanto, que a pseudoboehmita precipita-se inicialmente durante a etapa de adição da solução de NaOH. Durante o período de agitação, em pH alcalino, a pseudoboehmita se converte rapidamente a bayerita. Porém, a adição de ácido ao sistema (etapa de correção do pH) paralisa a reação de conversão de pseudoboehmita a bayerita. Isso pode explicar a produção de misturas dos minerais pseudoboehmita e bayerita quando o ácido é adicionado pouco tempo depois (mas não imediatamente após) o término da adição da solução de NaOH.

A metodologia apresentada neste trabalho possui como vantagem, portanto, a produção de dois minerais sintéticos puros (ou misturas contendo ambos os minerais), por um método simples e de fácil condução, utilizando equipamentos e reagentes comuns em laboratórios de química, geoquímica, mineralogia, e outros. O rendimento seco dessa metodologia, de 12,5 g L<sup>-1</sup> (em pH padrão, entre 8,0 e 9,0), foi intermediário entre as metodologias de síntese de bayerita em pH padrão e em pH alto (T3.2). O maior rendimento obtido pela síntese de pseudoboehmita em relação à bayerita (em uma mesma faixa de pH) é esperado, dada a maior incorporação de água estrutural neste mineral, quando comparado à bayerita.

A produção de fases puras de pseudoboehmita ou bayerita, pela utilização ou não de uma etapa de descanso com agitação, pode tornar dispensável a utilização de metodologias visando limitar a contaminação de bayerita por pseudoboehmita, ou vice-versa. Como exemplos, tem-se a utilização de Li<sup>+</sup> (Van Straten et al., 1985) ou temperaturas moderadamente elevadas (Lefèvre et al., 2003) para limitar a

ocorrência de pseudoboehmita durante a produção de bayerita. Entretanto, não é possível afirmar que o material sintetizado pela técnica T0 é completamente livre de pseudoboehmita apenas pela técnica de difratometria de raios-X, dado o caráter pouco cristalino da pseudoboehmita, que torna sua detecção por DRX difícil em pequenas quantidades, e ao próprio limite de detecção dessa técnica.

### 3.3. Produção de gama-alumina

A reação de desidratação da bayerita e da pseudoboehmita durante o aquecimento pode resultar na produção de aluminas de transição (Sato, 1987). Dentre essas aluminas, destaca-se a  $\gamma$ -alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), um material de grande importância industrial, formado pela decomposição térmica de boehmita ou pseudoboehmita entre 350 e 1000 °C (Paglia et al., 2003). A importância industrial da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se deve ao fato dessa fase ser considerada a alumina de transição mais importante do ponto de vista catalítico (como catalisador, adsorvente e suporte de catalisadores), especialmente nas indústrias automotiva e petrolífera (Jiao et al., 2012; Knözinger e Ratnasamy, 1978; Trueba e Trasatti, 2005). A produção de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pela calcinação de boehmitas pouco cristalinas e pseudoboehmitas apresenta vantagens em relação ao uso de outros óxidos de alumínio (pela menor entalpia da reação de desidratação da boehmita), e boehmitas de boa cristalinidade (que produzem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de menor superfície específica), incentivando o desenvolvimento de procedimentos para a produção de pseudoboehmitas para este fim (Panias e Krestou, 2007).

Para testar a aplicabilidade da pseudoboehmita sintetizada para a produção de  $\gamma$ -alumina, 3 g de pseudoboehmita seca e finamente macerada, produzida pela técnica T5, foi submetida a calcinação em mufla a 500 °C por um período de 4 horas. O material resultante apresentou espectro de difração condizente com o esperado para a  $\gamma$ -alumina nanocristalina (Figura 6), com reflexões largas em 43,7, 53,6 e 78,9 °2 $\theta$  CoK $\alpha$  (Rahmanpour et al., 2012; Waterhouse et al., 2015). A não constatação de reflexões características da pseudoboehmita no difratograma (o que pode ser observado principalmente pela ausência da reflexão da pseudoboehmita em 57,6 °2 $\theta$  CoK $\alpha$ ) indica que o procedimento de calcinação utilizado resultou em boa conversão de pseudoboehmita a  $\gamma$ -alumina.

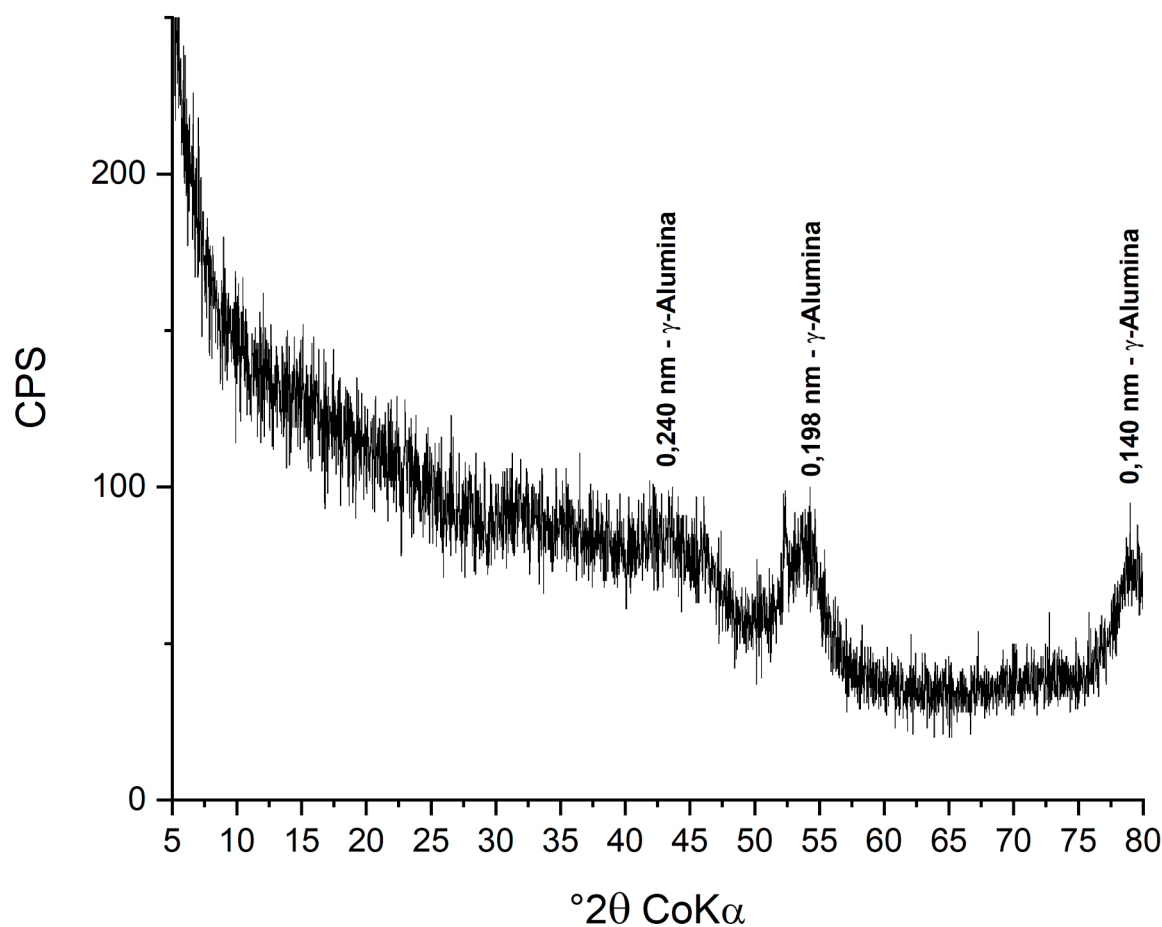


Figura 6. Difratoograma de raios – X da amostra de  $\gamma$ -alumina, sintetizada pela calcinação da pseudoboehmita obtida pela metodologia de síntese T5.

A avaliação morfológica da  $\gamma$ -alumina por MEV indicou que os agregados desse material parecem ser formados pela coalescência de nanocristais laminares de aspecto enrugado (Figura 7). Diferentemente dos cristais de pseudoboehmita, a morfologia laminar das nanopartículas de  $\gamma$ -alumina é aparente, sendo possível definir com segurança as dimensões dos cristais individuais (Figura 7-a, canto superior esquerdo).

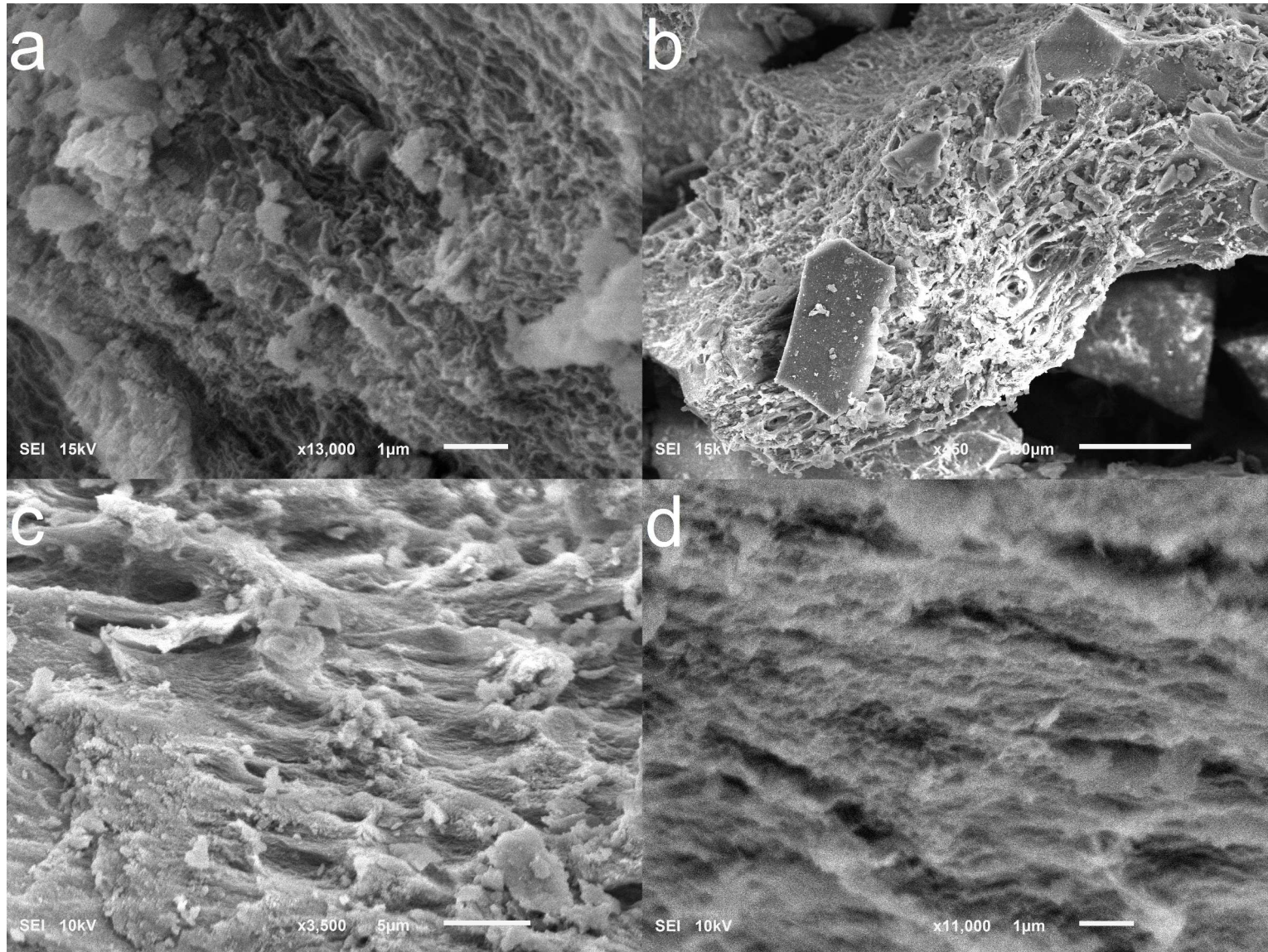


Figura 7. Micrografias (MEV) da amostra de gama-alumina produzida pela calcinação da pseudoboehmita sintética, obtida pela técnica T5.

Sob menores ampliações, os agregados de  $\gamma$ -alumina possuem aspecto fibroso, com superfície irregular e grande quantidade de poros (Figura 7-b). Em maiores aumentos, é possível observar que os cristais de  $\gamma$ -alumina se organizam em uma feição face-a-face, conferindo às laterais dos agregados um aspecto estriado, o que pode ser observado com bom detalhamento nas Figuras 7-d, 7-a e 7-b. Nas Figuras 7-c e 7-d, é possível observar também a presença de poros oblongos, com maiores diâmetros nos planos paralelos às estrias.

A morfologia das partículas de  $\gamma$ -alumina obtidas no presente trabalho diferiu daquelas obtidas por Segal et al. (2018), que observaram cristais pequenos ( $\emptyset$  médio de 1,2  $\mu\text{m}$ ) e esféricos de  $\gamma$ -alumina produzida a 400 °C, os quais não se organizaram em agregados bem definidos. Para a  $\gamma$ -alumina produzida a 700 °C, esses autores observaram cristais laminares sem sinais de enrugamento, que se organizaram em agregados laminares, como aqueles descritos no presente trabalho para a bayerita. Rahmanpour et al. (2012) observaram agregados porosos de  $\gamma$ -alumina. Porém, os agregados obtidos por esses autores apresentaram aspecto esponjoso, distinto daquele observado no presente trabalho, de aspecto estriado.

O aspecto dos agregados de  $\gamma$ -alumina avaliados no presente trabalho, entretanto, pode ser derivado dos agregados do precursor pseudoboehmita (pseudomorfismo). Isso pode ser observado pela semelhança entre os agregados desses dois materiais (Figura 5-c e Figura 7-b). Essas observações são concordantes com as conclusões de Mohammadi et al. (2021) e Trimm e Stanislaus (1986), que ressaltam também a importância da morfologia e tipo cristalino da boehmita precursora nas características e propriedades da  $\gamma$ -alumina produzida. Observa-se, portanto, que a nova metodologia de síntese de pseudoboehmita, em conjunto com o tratamento térmico utilizado, foi eficiente para produzir nanocristais de  $\gamma$ -alumina de morfologia laminar, organizados em mesoestruturas estriadas porosas.

### **3.4. Influência de aditivos sobre a síntese de bayerita**

#### **3.4.1. Influência de TFSA sobre a síntese de bayerita**

A adição da TFSA de um Latossolo Vermelho gibbsítico à solução de síntese

impediu completamente a formação de bayerita, resultando em um padrão de difração semelhante àquele da TFSA original (Figura 8). Em comparação com o espectro de difração original, as reflexões da caulinita e da goethita apresentaram intensidade moderadamente mais baixa, sendo difícil observá-las, especialmente na repetição 1. Porém, considerando a intensidade elevada do ruído (linha de base) em relação às reflexões das fases cristalinas, não foi possível confirmar se houve a dissolução parcial ou completa dessas fases minerais, ou se o ruído impediu a identificação das reflexões desses materiais.

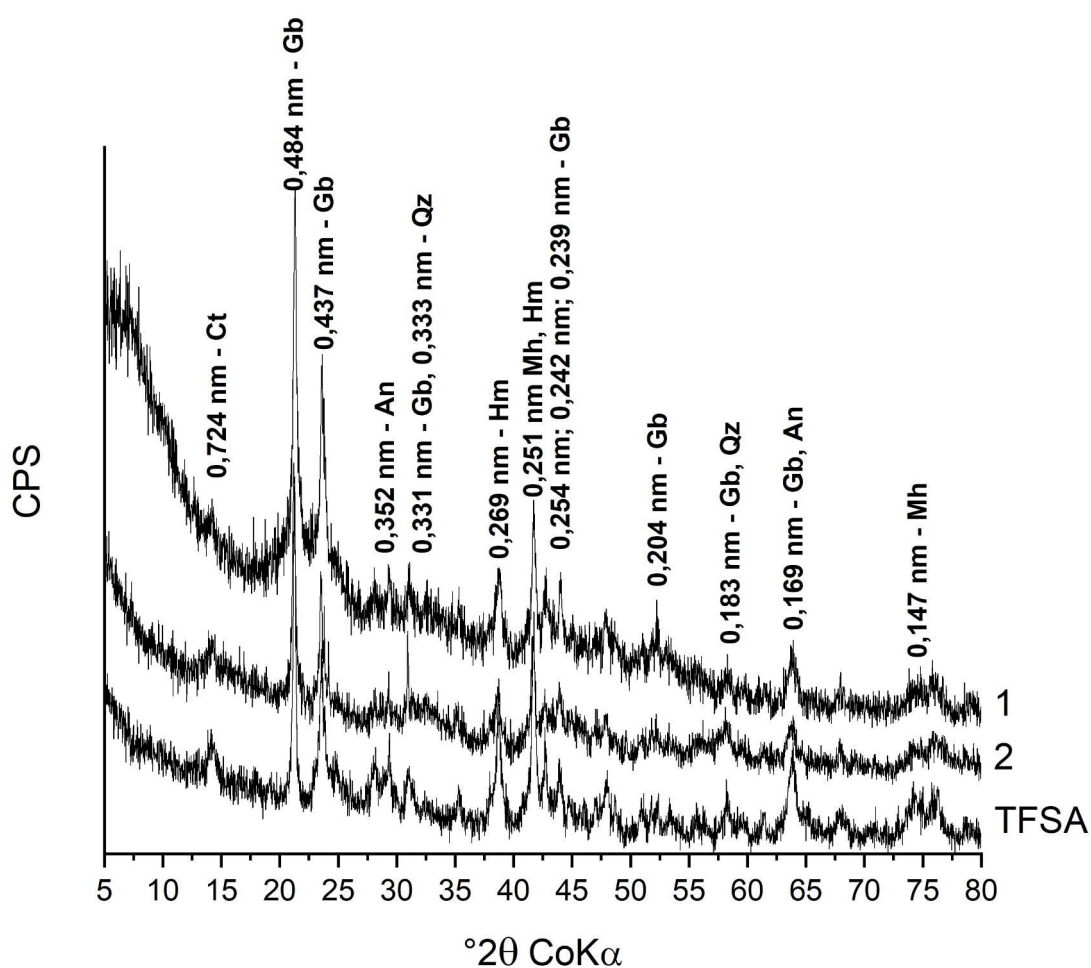


Figura 8. Difratoograma de raios – X do material resultante da síntese de bayerita na presença da TFSA de um solo gibbsítico derivado de basalto. Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita; An – Anatásio; Qz – Quartzo; Hm – Hematita; Mh – Maghemita.

A ausência de bayerita nos tratamentos com TFSA sugere que a presença de constituintes minerais ou orgânicos presentes no solo podem inibir a cristalização de bayerita. Sabe-se que a presença de materiais orgânicos pode atrapalhar, ou até

mesmo inibir, a cristalização de gibbsita, polimorfo da bayerita (Vazquez, 1981). A TFSA utilizada nesse experimento de síntese, embora proveniente de um horizonte B, contém  $1,34 \text{ dag kg}^{-1}$  de MO, o que pode ter contribuído para limitar a cristalização da bayerita.

### 3.4.2. Influência de sílica gel sobre a síntese de bayerita

A adição de 2 g de sílica gel à solução de síntese (tratamento A2) resultou na completa inibição inicial da síntese de bayerita (Figura 9). Não foram observados também aumentos na intensidade nas regiões do difratograma onde as reflexões largas da pseudoboehmita tipicamente ocorrem, indicando a ausência, também, dessa fase mineral.

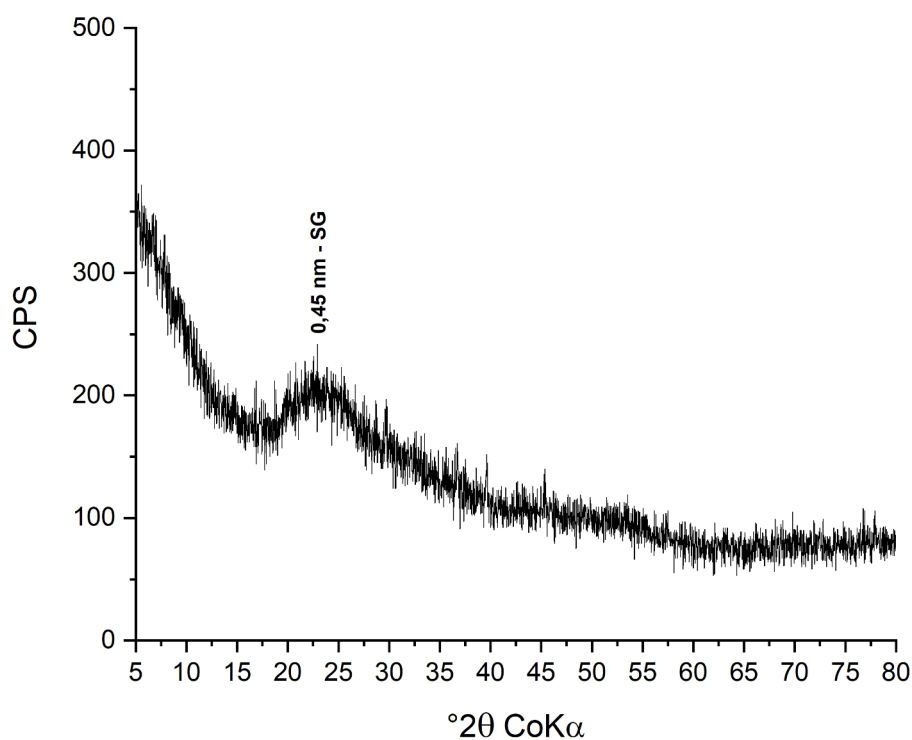


Figura 9. Difratograma de raios – X do material resultante da síntese de bayerita na presença de sílica gel. A reflexão com  $d = 0,45 \text{ nm}$  (SG) se refere à reflexão típica da sílica-gel.

### 3.4.3. Influência de caulim sobre a síntese de bayerita

A síntese de bayerita na presença de caulim (contendo apenas caulinita de boa cristalinidade e quartzo) resultou em uma mistura de caulinita, quartzo e bayerita

(Figura 10). Observa-se, portanto, que a presença de caulinita e quartzo não inibem a síntese de bayerita.

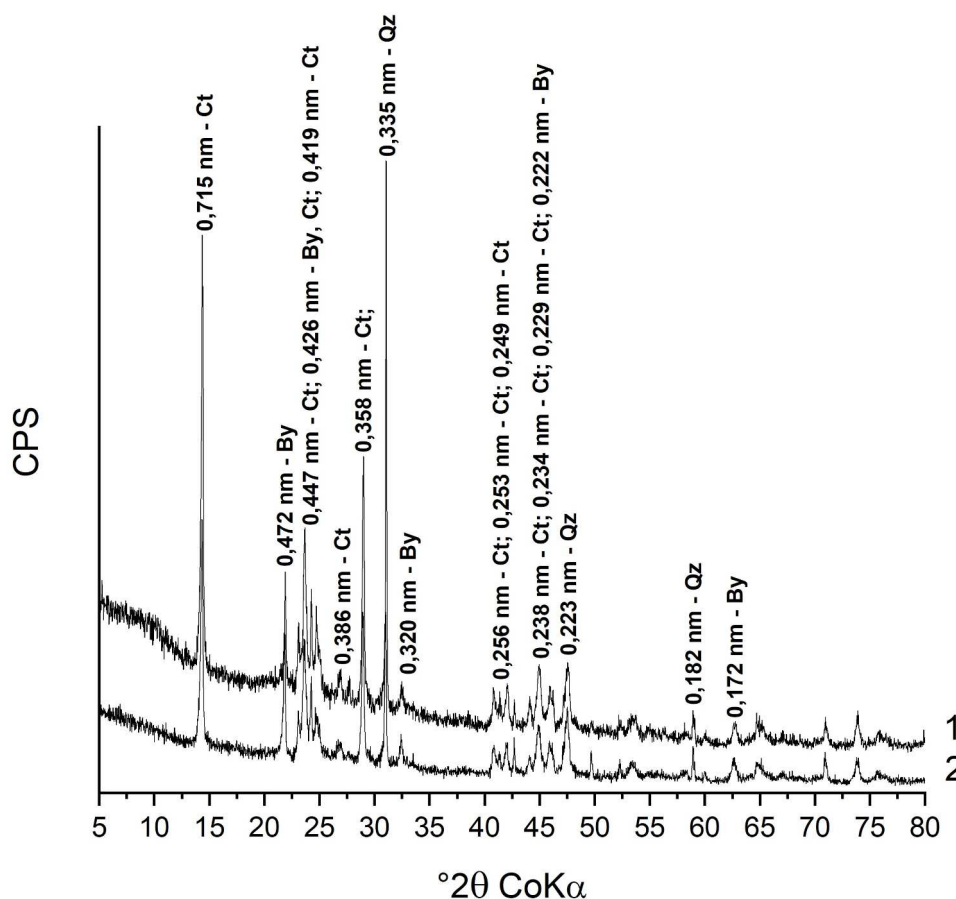


Figura 10. Difratoograma de raios – X do material resultante da síntese de bayerita na presença de caulim contendo caulinita e quartzo. Ct – Caulinita; By – Bayerita; Qz – Quartzo.

A incorporação de caulim na solução de síntese apresentou efeito limitado sobre as reflexões da caulinita e do quartzo. A LMA da caulinita misturada à solução de síntese (0,1921 e 0,2061  $^{\circ}2\theta$  para a primeira e segunda bateria, respectivamente) foi ligeiramente inferior àquela da caulinita presente no caulim puro (0,2443  $^{\circ}2\theta$ ). Esses resultados sugerem que partículas de caulinita menos cristalinas podem ter sofrido dissolução durante o procedimento de síntese, resultando em melhora na cristalinidade média desse mineral. Esses resultados indicam que a incorporação de caulinita e quartzo na solução de síntese de bayerita, pelo método utilizado neste trabalho, não apresenta efeitos significativos nas características das fases minerais presentes ou produzidas.

### 3.4.4. Influência de nitrato de ferro (III) sobre a síntese de bayerita

A adição de nitrato de ferro (III), nas concentrações utilizadas (tratamento A4), não provocou mudanças expressivas no material sintetizado, quando comparado ao tratamento T0 (Figura 11). Os valores de  $d_{001}$  não apresentaram aumentos em relação aos valores de  $d_{001}$  das amostras sem adição de  $\text{Fe}^{3+}$ , indicando pouca ou nenhuma substituição isomórfica.

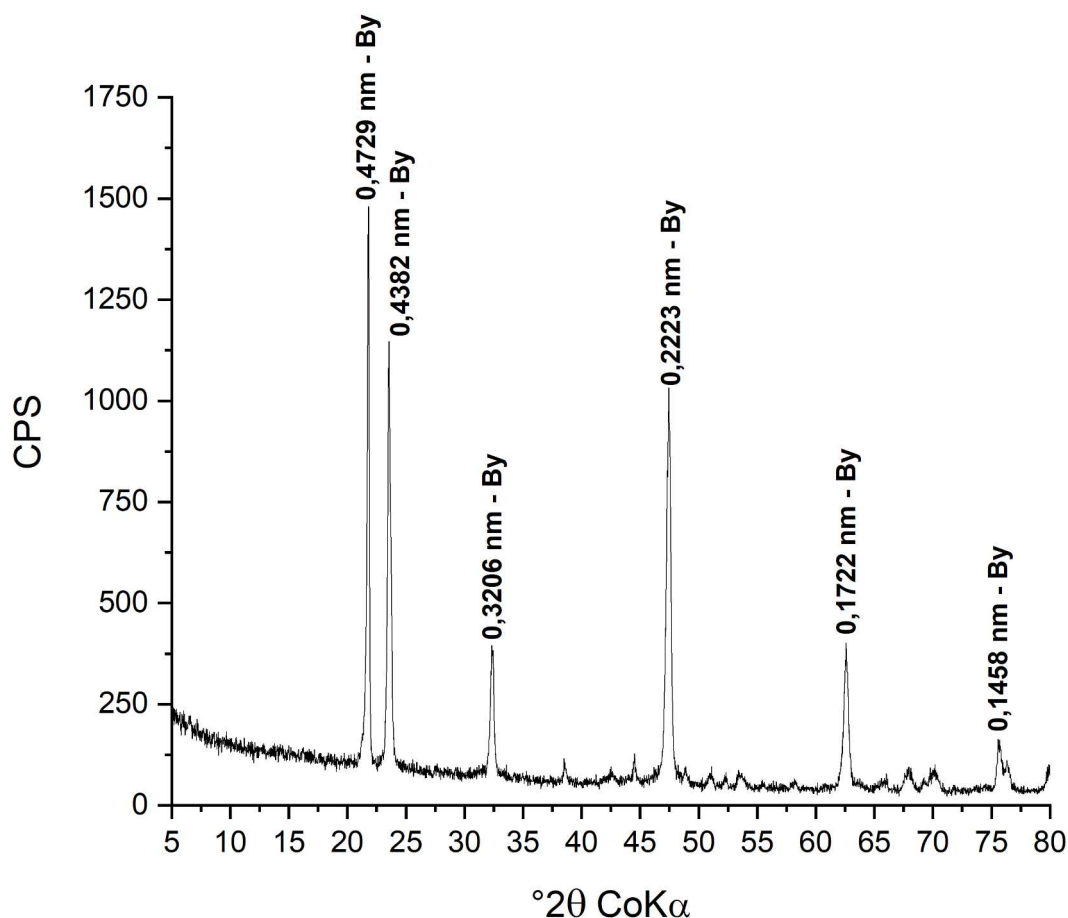


Figura 11. Difratograma de raios – X de uma amostra de bayerita sintetizada na presença de nitrato de ferro (III).

Foram observados pequenos aumentos na LMA das amostras sintetizadas na presença de  $\text{Fe}^{3+}$  (média de  $0,1800^\circ 2\theta$ , contra  $0,1664^\circ 2\theta$  para o tratamento T1), mas inferiores àqueles observados no tratamento T1.1 (LMA média de  $0,2265^\circ 2\theta$ ). Esses resultados indicam que a presença de ferro no ambiente de síntese, nas condições utilizadas, não resultou em modificações expressivas sobre o produto final da síntese.

### 3.5. Magnetização da bayerita

Os tratamentos de magnetização da bayerita do subtratamento BM1 foram eficientes em produzir uma mistura das fases bayerita e magnetita (Figura 12). Observou-se também que, quando essa mistura foi submetida a um campo magnético, a totalidade do material foi atraído, indicando associação entre os cristais de bayerita e magnetita. Não foi possível determinar, entretanto, se a magnetita se cristalizou a partir da bayerita (resultando em intercrescimento), ou se o tratamento resultou em duas fases independentes, mas com elevado grau de interação entre as partículas magnéticas e não magnéticas, conforme reportado por Fontes (1992) para minerais de solo. Os tratamentos de coprecipitação (tratamentos do subtratamento BM2), por sua vez, não resultaram na produção de bayerita e magnetita.

Para a metodologia BM1, a utilização de 0,5 ou 1,0 g de bayerita sintética promoveu a síntese de bayeritas com forte capacidade de magnetização (100 % do material retido com ímã). Com 2 g de bayerita, o material sintetizado também apresentou boa magnetização (100 % do material retido com ímã). Porém, a atração magnética foi considerada mais fraca do que quando proporções menores (1,0 e 0,5 g) de bayerita foram adicionadas.

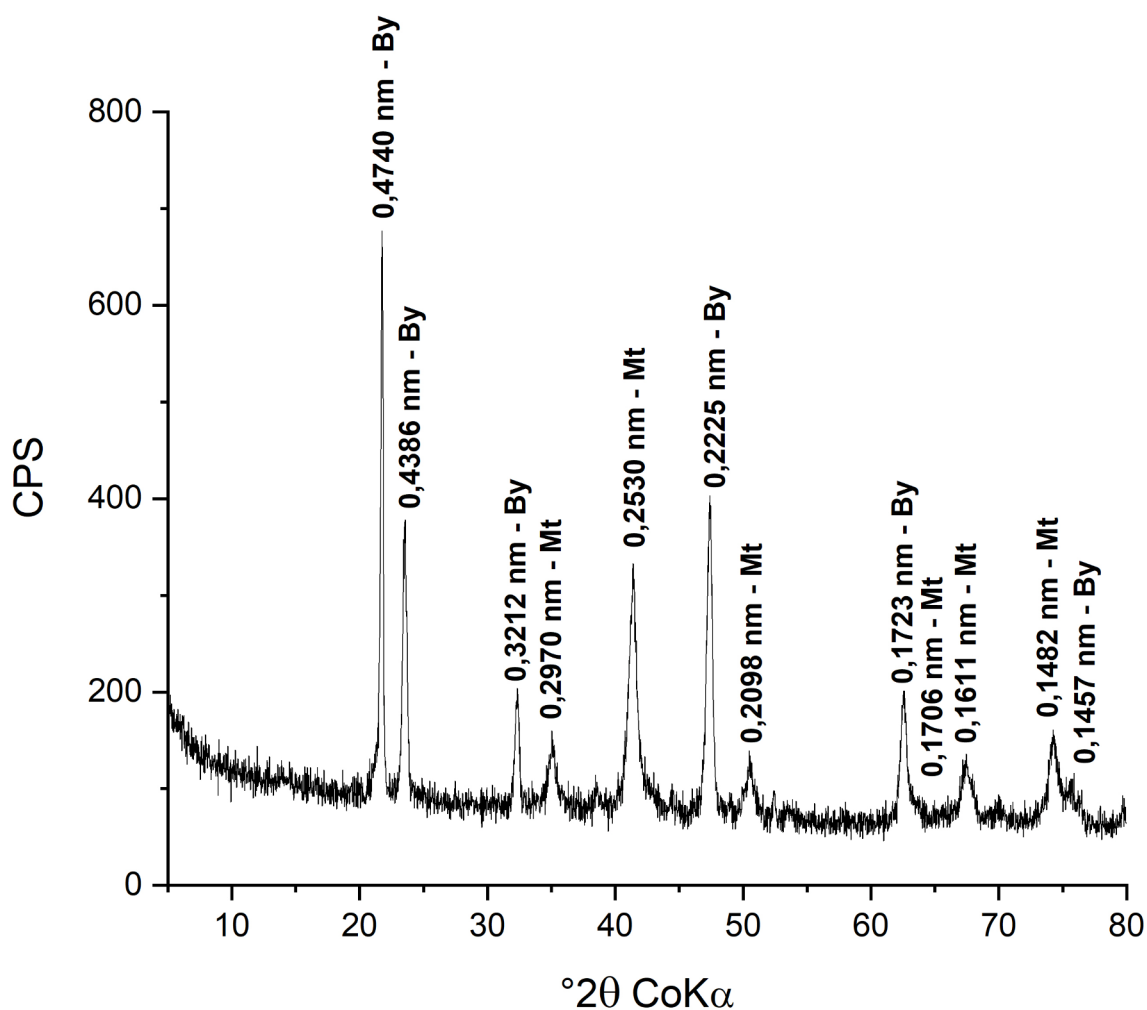


Figura 12. Difratograma da amostra sintetizada pela metodologia BM1, utilizando 2 g de bayerita sintética. By – Bayerita; Mt – Magnetita.

A incorporação simultânea de bayerita na solução de síntese (tratamento BM1) contendo os sais de ferro (III) e (II), fortemente ácida, provocou um forte deslocamento das reflexões da bayerita original para menores ângulos. Nos tratamentos que envolveram a adição posterior de bayerita (BM1.2), os deslocamentos foram menores, mas presentes, conforme pode ser observado na Figura 13. Esses resultados indicam que a metodologia de síntese utilizada parece promover a incorporação de ferro estrutural (substituições isomórficas de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  e/ou  $\text{Fe}^{2+}$ ) nos cristais de bayerita, resultando em aumentos expressivos na distância interplanar da reflexão (001). A maior incorporação de ferro nas amostras onde a bayerita foi adicionada junto com os sais de ferro (tratamento BM1.1) pode se dever ao pH bastante baixo da solução inicial (<2).

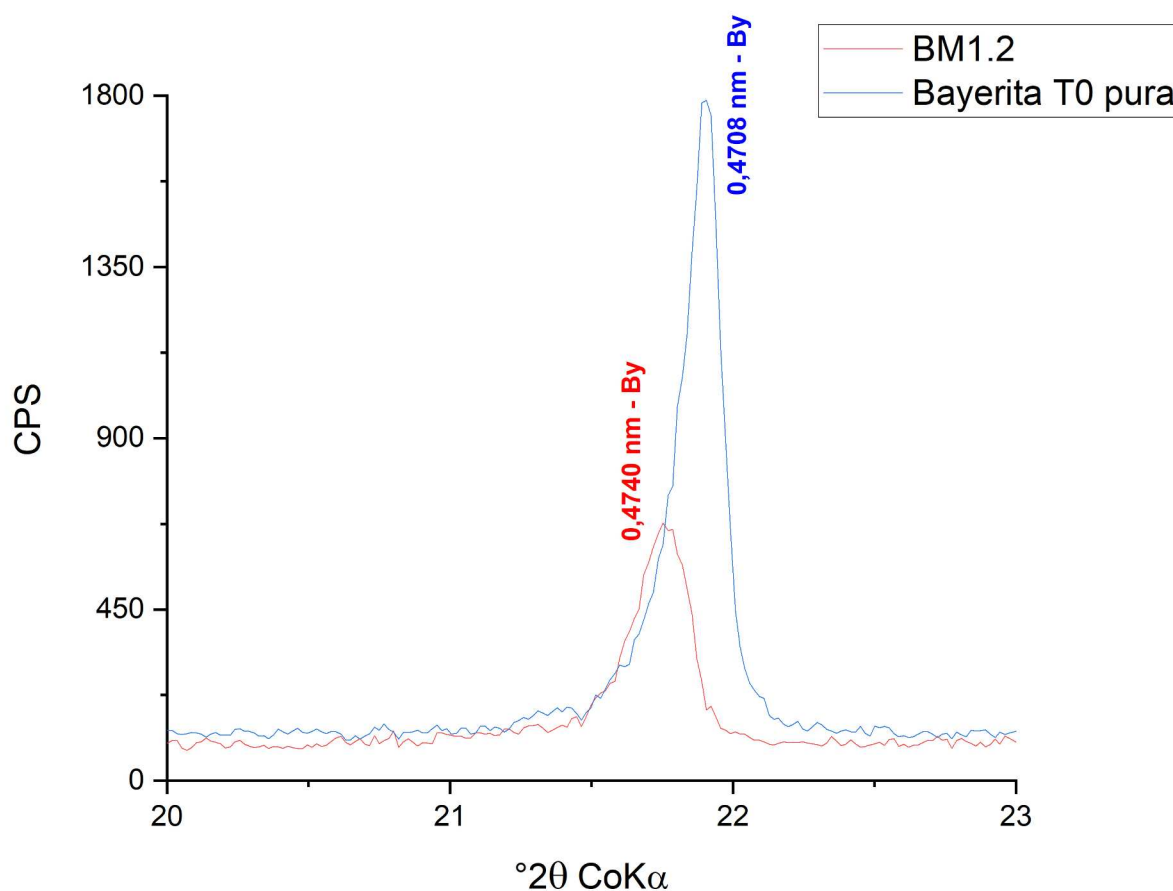


Figura 13. Difratograma mostrando as diferenças na reflexão (001) da bayerita pura (em azul) e da bayerita submetida ao tratamento BM1.2, com adição posterior da bayerita (em vermelho).

### 3.6. Influência de dos ciclos de umedecimento e secagem sobre a bayerita

Ao submeter as bayeritas sintéticas a ciclos de umedecimento e secagem com água deionizada, observou-se o desenvolvimento gradual da reflexão (002) da gibbsita, inicialmente ausente nos difratogramas. O aumento de intensidade da reflexão (002) da gibbsita frente a reflexão (001) da bayerita (Figura 14) parece indicar que parte do segundo mineral apresenta tendência de conversão ao primeiro em meio aquoso. Observou-se também uma piora sensível na cristalinidade das bayeritas submetidas aos ciclos de umedecimento e secagem (média de  $0,1664^\circ 2\theta$  após a síntese, e média de  $0,19^\circ 2\theta$  após o sétimo e décimo quarto ciclo).

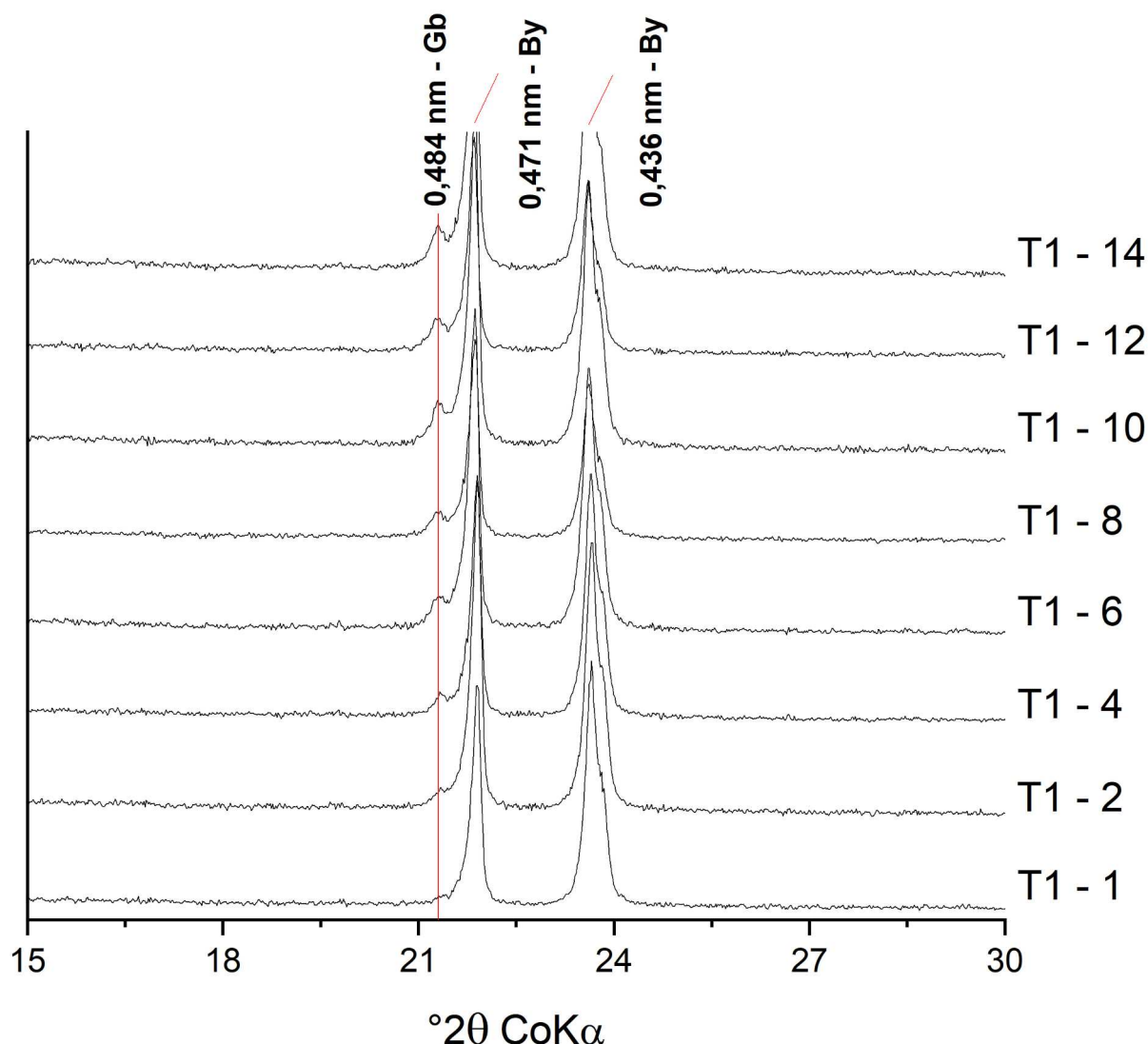


Figura 14. Recorte dos difratogramas das amostras de bayeritas sintéticas, mostrando o desenvolvimento da reflexão (002) da gibbsita. As amostras foram obtidas pela metodologia T0, e submetidas a ciclos de umedecimento e secagem. O número após “T0” indica a quantidade de ciclos de umedecimento e secagem aos quais a amostra foi submetida, de 1 (primeira secagem após a síntese) em T0 – 1, até 14 em T0 – 14. Gb – Gibbsita; By – Bayerita.

Além da reflexão (002) da gibbsita, foi possível observar ainda a presença da reflexão (311) deste mesmo mineral nos difratogramas (Figura 15), reflexão de maior intensidade da gibbsita livre da influência de reflexões da bayerita, fora a reflexão (002) (Lefèvre e Fédoroff, 2002). Outras reflexões intensas deste mineral, como a (110) ( $I/I_1 = 50$ ), (200) ( $I/I_1 = 25$ ) e (021) ( $I/I_1 = 25$ ), ocorrem nas posições de picos da bayerita, e portanto, não puderam ser observadas sem interferência.

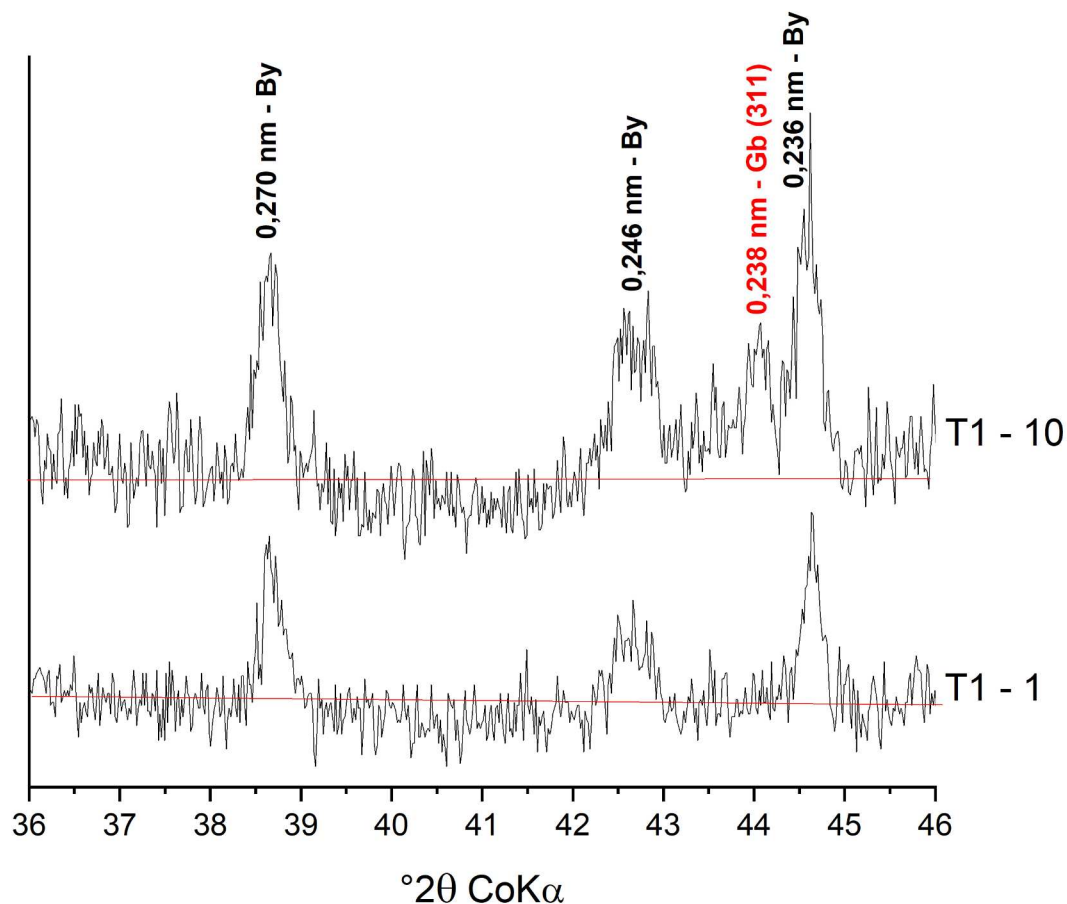


Figura 15. Recorte dos difratogramas de amostras sintetizadas pela metodologia T0, e submetidas a 1 (T0 – 1) e 10 (T0 – 10) ciclos de umedecimento e secagem. É possível observar a reflexão (311) da gibbsita na amostra submetida aos ciclos de umedecimento e secagem (T0 – 10), ausente na amostra recém-sintetizada. As linhas vermelhas representam as posições aproximadas das linhas de base. By – Bayerita; Gb – Gibbsita.

A conversão lenta de bayerita para gibbsita, na ausência de ânions inorgânicos, foi constatada também por McHardy e Thomson (1971), Schoen e Roberson (1970) e por Wefers e Misra (1987). A gibbsita é a fase termodinamicamente mais estável entre os polimorfos  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Hemingway et al., 1991). Considerando os óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio, a ordem geral de aumento na solubilidade (redução na estabilidade) é diasporo < gibbsita < boehmita < bayerita < nordstrandita (Bénézeth et al., 2016).

Para as amostras sintetizadas pelas modificações T1, T2 e T3, e aquelas sintetizadas na presença dos aditivos caulim (A3) e nitrato de ferro (III) (A4), os ciclos de umedecimento e secagem provocaram modificações semelhantes às aquelas observadas nas amostras T0 (aumento na  $\text{LMA}_{001}$  e manifestação da reflexão (002) da gibbsita). Para os tratamentos que envolveram a liofilização das amostras (S4),

entretanto, não foi observada a conversão de bayerita para gibbsita. Fontes e Dias (2022) também não observaram o aparecimento de reflexões da gibbsita após 270 dias de envelhecimento do gel pré-bayerita, sem ciclos de umedecimento e secagem. Esses resultados indicam que os ciclos de umedecimento e secagem são importantes para a conversão de bayerita a gibbsita, e que essa conversão requer a presença de água no estado líquido para se processar.

O tratamento A1 (síntese de bayerita na presença de TFSA) não resultou na produção de bayerita, e não foram observadas diferenças nos minerais presentes nas amostras submetidas a esse tratamento ao longo dos ciclos de umedecimento e secagem. O tratamento A2 (síntese de bayerita na presença de sílica gel) também não resultou na produção de bayerita. Porém, ao longo dos ciclos de umedecimento e secagem, foi possível observar o desenvolvimento de reflexões típicas da gibbsita (Figura 16). Observa-se, entretanto, que as reflexões (110) e (313) deste mineral ( $I/I_1 = 50$  e  $18$ , respectivamente) apresentaram intensidades mais elevadas do que o esperado.

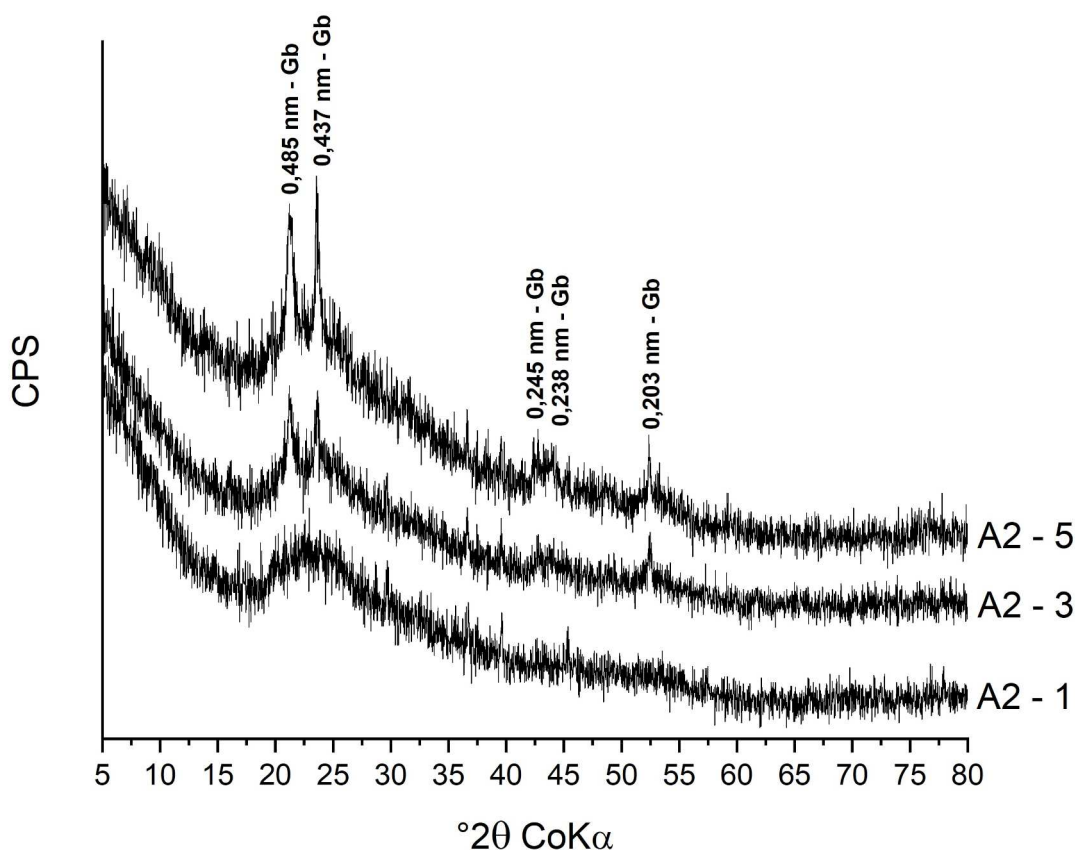


Figura 16. Difratogramas de amostras sintetizadas pela metodologia A2, e submetidas a 1 (A2 - 1), 3 (A2 - 3) e 5 (A2 - 5) ciclos de umedecimento e secagem. É possível observa que a amostra recém-

sintetizada não apresentou reflexões referentes a fases cristalinas. Após a submissão da amostra aos ciclos de umedecimento e secagem, entretanto, reflexões da gibbsita passaram a ser observadas.

O desenvolvimento de reflexões da gibbsita nas amostras submetidas ao tratamento A2, sem a prévia manifestação de reflexões referentes a outros óxidos de alumínio cristalinos, indica que o alumínio estava presente na amostra em uma forma mal cristalizada, sem a manifestação de reflexões detectáveis. Com os ciclos de umedecimento e secagem na presença de sílica gel, entretanto, esse material amorfo precipitou lentamente e diretamente na forma de gibbsita, sem a produção detectável de bayerita ou caulinita. Esses resultados indicam que a sílica gel presente na amostra parece ter inibido a precipitação de bayerita, e favorecido a formação de gibbsita.

#### 4. CONCLUSÕES

O método proposto foi eficiente para a produção de nanocristais de bayerita sintética de elevada cristalinidade, de forma rápida e simples.

Os melhores rendimentos do procedimento de síntese foram observados quando o pH da suspensão foi ajustado a valores entre 9,0 e 10,0, sendo essa faixa de pH recomendada para a produção de bayerita. A correção do pH para esses valores resultou também em maior rapidez no processo de lavagem da bayerita.

O procedimento de síntese realizado em temperatura ambiente, e utilizando a liofilização como mecanismo de secagem, não traz alterações ao material formado, permitindo a síntese de bayerita de forma mais simples e expedita. Quando a secagem sem liofilização foi empregada, os ciclos de umedecimento e secagem parecem promover a conversão lenta de bayerita para gibbsita, com ou sem a presença de aditivos.

A presença de TFSA inibiu completamente a cristalização da bayerita, enquanto os tratamentos com caulim e nitrato de ferro (III) não resultaram em modificações apreciáveis em suas características cristalográficas.

A presença de sílica gel inibiu a cristalização da bayerita, mas parece ter favorecido a precipitação lenta, porém direta, de gibbsita durante os ciclos de umedecimento e secagem.

A técnica T5 resultou em uma nova metodologia de produção de pseudoboehmita pura. O tratamento térmico aplicado, por sua vez, foi eficiente para produzir nanocristais de  $\gamma$ -alumina de morfologia laminar.

Os métodos apresentados, portanto, permitem a síntese de três óxidos de alumínio puros, por meio de técnicas simples, rápidas e de fácil condução, usando aparato laboratorial comum em laboratórios de rotina de química, mineralogia e geoquímica, dentre outros.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- ALEX, T. C.; KAILATH, A. J.; KUMAR, Rakesh. Al-monohydrate (boehmite) to Altrihydrate (bayerite/gibbsite) transformation during high-energy milling. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 51, n. 2, p. 443-451, 2020.
- BÉNÉZETH, P.; HILIC, S.; PALMER, D. A. The solubilities of gibbsite and bayerite below 100 C in near neutral to basic solutions. *Journal of Solution Chemistry*, v. 45, p. 1288-1302, 2016.
- BERTSCH, P. M.; PARKER, D. R. Aqueous polynuclear aluminum species. *The environmental chemistry of aluminum*, v. 2, p. 117-168, 1996.
- BRADLEY, S. M.; KYDD, R. A.; HOWE, R. F. The structure of Al gels formed through the base hydrolysis of Al<sup>3+</sup> aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 159, n. 2, p. 405-412, 1993.
- CARVALHO, A. BOULANGE, B., MELFI, A.J., and LUCAS, Y. *Brazilian Bauxites*. São Paulo: USP, FAPESP; Paris: ORSTOM, 1997, 331p
- CESTEROS, Y.; SALAGRE, P.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J. E. Several factors affecting faster rates of gibbsite formation. *Chemistry of materials*, v. 11, n. 1, p. 123-129, 1999.
- CHEN, X.; GUAN, X.; ZHANG, H.; LIU, W.; HAN, Y.; XIONG.; LI, P. Green desorption combined with peptization technology for disposing of Cr (VI)-V (V)-containing hazardous aluminum waste to prepare high-valued pseudo-boehmite. *Separation and Purification Technology*, v. 314, p. 123655, 2023.
- COELHO, A. C. V.; ROCHA, G. A.; SANTOS, P. D. S.; SANTOS, H. D. S.; KIYOHARA, P. K. Specific surface area and structures of aluminas from fibrillar pseudoboehmite. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 13, p. 329-341, 2008.
- COELHO, A. C. V.; SANTOS, H. D. S.; KIYOHARA, P. K.; MARCOS, K. N. P.; SANTOS, P. D. S. Surface area, crystal morphology and characterization of transition alumina powders from a new gibbsite precursor. *Materials Research*, 10, 183-189, 2007.
- DASH, B.; TRIPATHY, B. C.; BHATTACHARYA, I. N.; MISHRA, B. K. Additive action on boehmite precipitation in sodium aluminate solution. *Dalton Transactions*, v. 39, n. 38, p. 9108-9111, 2010.
- DEHKORDI, S. A. H.; GOLBODAQI, M.; MORTAZAVI-MANESH, A.; SAFARI, N.; BAHADORAN, F.; HAGHIGHAT, M. F. Dimethyl ether from methanol on mesoporous  $\gamma$ -alumina catalyst prepared from surfactant free highly porous pseudo-boehmite. *Molecular Catalysis*, v. 538, p. 113004, 2023.
- DIAS, A. C. Adsorção de arsênio (V) em matrizes minerais: síntese, capacidade máxima individual e planejamento de misturas ternárias para otimização do

- processo. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2016.
- DIAS, A. C.; FONTES, M. P. F.; REIS, C.; BELLATO, C. R.; FENDORF, S. Simplex-Centroid mixture design applied to arsenic (V) removal from waters using synthetic minerals. *Journal of environmental management*, v. 238, p. 92-101, 2019.
- DIAS, A. C.; FONTES, M. P. F.; da SILVA FERREIRA, M.; VERGÜTZ, L.; FENDORF, S. Residual As (V) in Aqueous Solutions After Its Removal by Synthetic Minerals. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 233, n. 4, p. 116, 2022.
- EL KATATNY, E. A., HALAWY, S. A., MOHAMED, M. A., & ZAKI, M. I. A novel - synthesis of high area alumina via H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> precipitated boehmite from sodium - aluminate solutions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 72(4), 320-328, 1998.
- FITZGERALD, J. J.; PIEDRA, G.; DEC, S. F.; SEGER, M.; MACIEL, G. E. Dehydration studies of a high-surface-area alumina (pseudo-boehmite) using solid-state <sup>1</sup>H and <sup>27</sup>Al NMR. *Journal of the American Chemical Society*, v. 119, n. 33, p. 7832-7842, 1997.
- FONTES, M. P. F. Iron oxide-clay mineral association in Brazilian Oxisols: A magnetic separation study. *Clays and Clay Minerals*, 40, 175-179, 1992.
- FONTES, M. P. F.; DIAS, A. C. Processo de Síntese de Bayerita. 2016, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020160018838, título: "Processo de Síntese de Bayerita", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 28/01/2016; Concessão: 20/09/2022.
- FONTES, M. P. F.; WEED, S. B. Iron Oxides in Selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. *Soil Science Society of America Journal*, v. 55, n. 4, p. 1143–1149, 1991.
- FROST, R. L. et al. Vibrational spectroscopy and dehydroxylation of aluminum (oxo)hydroxides: gibbsite. *Applied Spectroscopy*, v. 53, n. 4, p. 423–434, 1999.
- FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* 92, 407–418, 2011.
- FU, W.; WEI, C.; XU, S.; WANG, E.; ZHANG, J.; XU, Y.; JIYUAN, Z.; WEI, J.; ZUO, J. Facile synthesis of nanostrip-structured pseudo-boehmite “nest” for nano-TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> construction to remove tetracycline hydrochloride in water. *Nanotechnology*, v. 34, n. 24, p. 245401, 2023.
- GALE, J. D.; ROHL, A. L.; MILMAN, V.; WARREN, M. C. An ab initio study of the structure and properties of aluminum hydroxide: gibbsite and bayerite. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n. 42, p. 10236-10242, 2001.

- GATES-RECTOR, S.; BLANTON, T. The powder diffraction file: a quality materials characterization database. *Powder Diffraction* 34, no. 4, 352-360, 2019.
- GOODYEAR, J.; DUFFIN, W. J. An X-ray Examination of an Exceptionally Well Crystallized Kaolinite. *Mineralogical Magazine*, v. 32, n. 254, p. 902–907, 1961.
- GRANADOS-CORREA, F.; JIMENEZ-BECERRIL, J. Chromium (VI) adsorption on boehmite. *J. Hazard. Mater.* 162, 1178-1184, 2009.
- HE, T.; XIANG, L.; ZHU, S. Different nanostructures of boehmite fabricated by hydrothermal process: effects of pH and anions. *CrystEngComm*, 11, 1338-1342, 2009.
- HEMINGWAY, B. S.; ROBIE, R. A.; APPS, J. A. Revised values for the thermodynamic properties of boehmite, AlO (OH), and related species and phases in the system Al-HO. *American Mineralogist*, v. 76, n. 3-4, p. 445-457, 1991.
- HSU, P. H. Aluminum Hydroxides and Oxyhydroxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soil environments*. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America. p. 331-378. 1989.
- HSU, P. H. Formation of gibbsite from aging hydroxy-aluminum solutions. *Soil Science Society of America Journal*, v. 30, n. 2, p. 173-176, 1966.
- JI, Y; WU, Y; LI, L. Synthesis and characterization of pseudoboehmite by neutralization method. *Ceramics International*, v. 47, n. 11, p. 15923-15930, 2021.
- JIA, Y., XU, L., FANG, Z., DEMOPOULOS, G. P. Observation of surface precipitation of arsenate on ferrihydrite. *Environmental science & technology*, 40(10), 3248-3253, 2006.
- JIAO, W. Q.; YUE, M. B.; WANG, Y. M.; HE, M. Y. Synthesis of morphology-controlled mesoporous transition aluminas derived from the decomposition of alumina hydrates. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 147, n. 1, p. 167-177, 2012.
- KÄMPF, N., SCHEINOST, A. C., SCHULZE, D. G. Oxide Minerals in Soils. In: *Handbook of Soil Sciences*, 1, 22-1. 2012.
- KLOPROGGE, J. T. DUONG, L. V.; WOOD, B. J.; FROST, R. L. XPS study of the major minerals in bauxite: Gibbsite, bayerite and (pseudo-)boehmite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 296, n. 2, p. 572–576, 2006.
- KNÖZINGER, H.; RATNASAMY, Ph. Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, v. 17, n. 1, p. 31-70, 1978.

- LEFÈVRE, G.; FÉDOROFF, M. Synthesis of bayerite ( $\beta$ -Al (OH)<sub>3</sub>) microrods by neutralization of aluminate ions at constant pH. *Materials Letters*, 56(6), 978-983, 2002.
- LEFÈVRE, G; PICHOT, V; FÉDOROFF, M. Controlling particle morphology during growth of bayerite in aluminate solutions. *Chemistry of Materials*, v. 15, n. 13, p. 2584-2592, 2003.
- MCHARDY, W. J.; THOMSON, A. P. Conditions for the formation of bayerite and gibbsite. *Mineralogical Magazine*, v. 38, n. 295, p. 358-368, 1971.
- MOHAMMADI, M.; KHODAMORADY, M.; TAHMASBI, B.; BAHRAMI, K.; GHORBANI-CHOGHAMARANI, A. Boehmite nanoparticles as versatile support for organic-inorganic hybrid materials: Synthesis, functionalization, and applications in eco-friendly catalysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 97, 1-78, 2021.
- OKADA, K.; NAGASHIMA, T.; KAMESHIMA, Y.; YASUMORI, A.; TSUKADA, T. Relationship between formation conditions, properties, and crystallite size of boehmite. *Journal of colloid and interface science*, 253(2), 308-314, 2002.
- PAGLIA, G., BUCKLEY, C. E., ROHL, A. L., HUNTER, B. A., HART, R. D., HANNA, J. V., & BYRNE, L. T. Tetragonal structure model for boehmite-derived  $\gamma$ -alumina. *Physical Review B*, 68(14), 144110, 2003.
- PAGLIA, G.; ROHL, A. L.; BUCKLEY, C. E.; GALE, J. D. Determination of the structure of  $\gamma$ -alumina from interatomic potential and first-principles calculations: The requirement of significant numbers of nonspinel positions to achieve an accurate structural model. *Physical Review B*, v. 71, n. 22, p. 224115, 2005.
- PANIAS, D.; KRESTOU, A. Effect of synthesis parameters on precipitation of nanocrystalline boehmite from aluminate solutions. *Powder Technology*, v. 175, n. 3, p. 163-173, 2007.
- PARDO, P.; CALATAYUD, J. M.; ALARCÓN, J. Improvement of boehmite nanoparticles' aqueous dispersability by controlling their size, shape and crystallinity. *RSC Advances*, v. 4, n. 89, p. 48389-48398, 2014.
- PARDO, P.; MONTOYA, N.; ALARCÓN, J. Tuning the size and shape of nano-boehmites by a free-additive hydrothermal method. *CrystEngComm*, 17, 2091-2100, 2015.
- PRINS, R. On the structure of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*, v. 392, p. 336-346, 2020.
- RAHMANPOUR, O.; SHARIATI, A.; NIKOU, M. R. K. New method for synthesis nano size  $[\gamma]$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for dehydration of methanol to dimethyl ether. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, v. 3, n. 2, p. 125, 2012.

- RAZM, A. H.; SALEM, A.; SALEM, S. Preparation of thermally recyclable  $\gamma$ -alumina nanoparticles from boehmite for adsorption of anionic dyes: Spectrophotometric study, structural characterization and industrial experience. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 40, n. 4, p. 863-872, 2023.
- ROTHBAUER, R.; ZIGAN, F.; O' DANIEL, H. Verfeinerung der Struktur des Bayerits, Al (OH) 3: Einschließlich eines Vorschlags für die H-Positionen. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 125(1-6), 317-331.
- RUAN, H. Spectroscopic studies of nano-structures of Al and Fe phases, bauxite and their thermally activated products. Tese de Doutorado. Queensland University of Technology. 2005
- SAALFELD, H.; WEDDE, M. Refinement of the crystal structure of gibbsite, Al(OH)3. *Zeitschrift für Kristallographie*, v. 139, p. 120–135, 1974.
- SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C. DE; DUTRA, A. J. B. Bauxita. *Rochas e Minerais Industriais*, p. 279–304, 2005.
- SATO, T. Thermal decomposition of aluminium hydroxides. *Journal of thermal analysis*, v. 32, p. 61-70, 1987.
- SCHOEN, R.; ROBERSON, C. E. Structures of Aluminum Hydroxide and Geochemical Implications. *The American Mineralogist*, v. 55, n. 1–2, p. 43–77, 1970.
- SCHWERTMANN, U. Properties of Goethites of Varying Crystallinity. *Clays and Clay Minerals*, v. 33, n. 5, p. 369–378, 1985.
- SCHWERTMANN, U. The influence of aluminium on iron oxides: IX. Dissolution of Al-goethites in 6 M HCl. *Clay Minerals*, v. 19, n. 1, p. 9-19, 1984.
- SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. Iron Oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soil environments*. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America. p. 379-438. 1989.
- SEGAL, F. M.; CORREA, M. F.; BACANI, R.; CASTANHEIRA, B.; POLITI, M. J.; BROCHSZTAIN, S.; TRIBONI, E. R. A novel synthesis route of mesoporous  $\gamma$ -alumina from polyoxohydroxide aluminum. *Materials Research*, v. 21, 2018.
- SHEFER, K. I. CHEREPANOVA, S. V., MOROZ, É. M., GERASIMOV, E. Y., TSYBULYA, S. V. Features of the real structure of pseudoboehmites: Violations of the structure and layer packing caused by crystallization water. *Journal of Structural Chemistry*, v. 51, p. 132-141, 2010.
- SOARES, G. A. B.; COSTA, G. M. DA; AVELAR, A. N. Quantificação mineralógica de bauxita boehmítica por difração de raios X. *Rem: Revista Escola de Minas*, v. 67, n. 1, p. 41–46, 2014.

- TRUEBA, M.; TRASATTI, S. P.  $\gamma$ -Alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects. *European journal of inorganic chemistry*, v. 2005, n. 17, p. 3393-3403, 2005.
- VAN STRATEN, H. A.; SCHOONEN, M. A. A.; DE BRUYN, P. L. Precipitation from supersaturated aluminate solutions. III. Influence of alkali ions with special reference to Li<sup>+</sup>. *Journal of colloid and interface science*, v. 103, n. 2, p. 493-507, 1985.
- VAZQUEZ, F. M. Formation of gibbsite in soils and saprolites of temperate-humid zones. *Clay minerals*, v. 16, n. 1, p. 43-52, 1981.
- WATERHOUSE, G. I.; CHEN, W. T.; CHAN, A.; JIN, H.; SUN-WATERHOUSE, D.; COWIE, B. C. Structural, optical, and catalytic support properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inverse opals. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 12, p. 6647-6659, 2015.
- WEFERS, K.; MISRA, C. *Oxides and hydroxides of aluminum*. Pittsburgh: Alcoa Laboratories, 1987.
- YOU, S.; LI, Y.; ZHANG, Y.; YANG, C.; ZHANG, Y. Synthesis of Uniformly Spherical Bayerite from a Sodium Aluminate Solution Reacted with Sodium Bicarbonate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 36, p. 12710-12716, 2013.
- ZHANG, X.; CUI, W.; PAGE, K. L.; PEARCE, C. I.; BOWDEN, M. E.; GRAHAM, T. R. SHEN, Z.; LI, P.; WANG, Z.; KERISIT, S.; N'DIAYE, A. T.; CLARK, S. B.; ROSSO, K. M. Size and morphology controlled synthesis of boehmite nanoplates and crystal growth mechanisms. *Crystal Growth & Design*, 18(6), 3596-3606, 2018.
- ZHANG, H.; LI, P.; WANG, Z.; ZHANG, X.; ZHENG, S.; ZHANG, Y. In situ synthesis of  $\gamma$ -AlOOH and synchronous adsorption separation of V(V) from highly concentrated Cr(VI) multiplex complex solutions. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 5, 6674-6681, 2017.
- ZHANG, J.; JI, Q.; ZHANG, P.; XIA, Y.; KONG, Q. Thermal stability and flame-retardancy mechanism of poly(ethylene terephthalate)/boehmite nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, 95, 1211-1218, 2010.
- ZHANG, Y.; LV, Y.; MO, Y.; LI, H.; TANG, P.; LI, D.; FENG, Y. Facile Preparation and Promising Hydrothermal Stability of Spherical  $\gamma$ -Alumina Support with High Specific Surface Area. *Catalysts*, v. 12, n. 11, p. 1416, 2022.
- ZHAO, Z.; WANG, R.; PENG, X.; DENG, P.; TIAN, Y.; LIU, Z.; SHI, P.; WU, L.; ZHANG, Z.; CHEN, C.; LIU, C. Preparation of pseudo-boehmite through the dawsonite as an intermediate. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 50(11), 1094-1102, 2020.

## ANEXOS

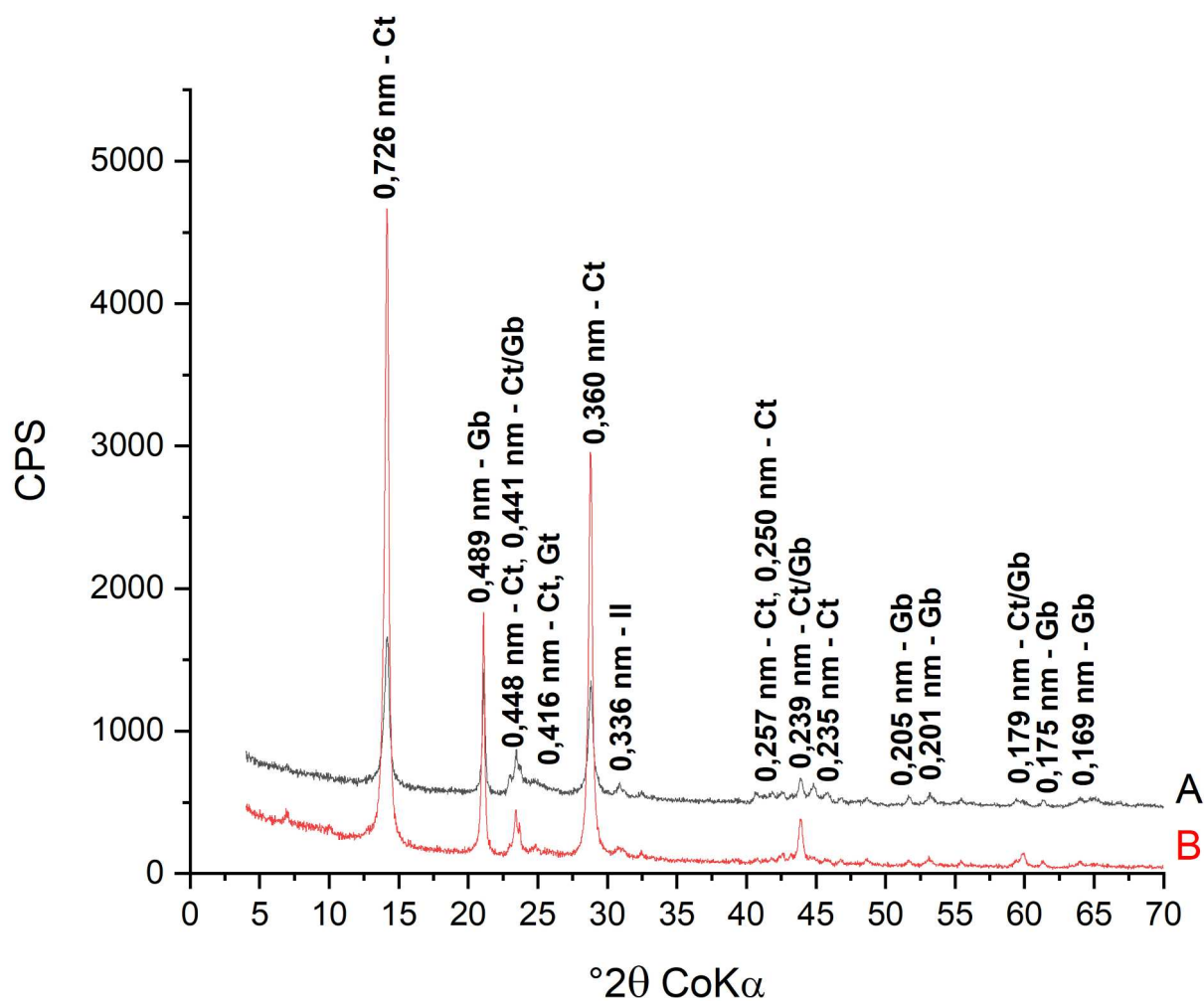


Figura A1. Difratogramas de raios – X da fração argila desferrificada da amostra 11 (horizontes A e B). Amostras montadas pela técnica do esfregaço (argilas orientadas).

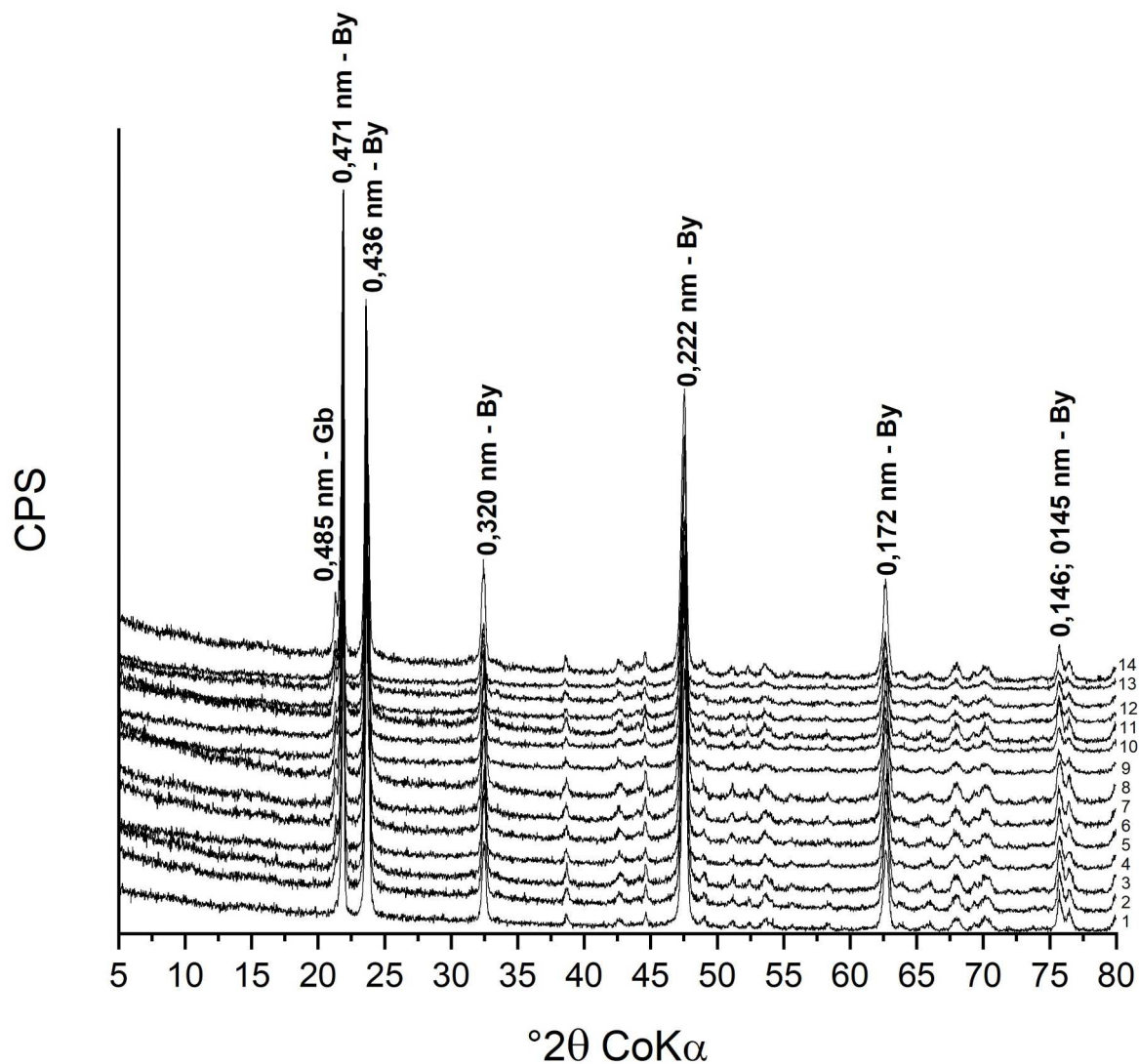


Figura A2. Difratogramas das amostras de bayeritas sintéticas, mostrando o desenvolvimento da reflexão (002) da gibbsita. As amostras foram obtidas pela metodologia T0, e submetidas a ciclos de umedecimento e secagem. O número após o espectro de difração indica a quantidade de ciclos de umedecimento e secagem aos quais a amostra foi submetida, de 1 a 14.

Tabela A1. Teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>, obtidos por Ataque Sulfúrico, as relações moleculares Ki e Kr, e teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pela extração seletiva de óxidos de ferro, usando o método Citrato-Ditionito.

N	Hor.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CD)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CD)	Ki	Kr
		dag/kg				dag/kg			
1	A	2,32	25,3	24,45	0,99	1,83	0,83	1,64	1,55
	B	2,57	30,87	25,01	2,16	1,84	0,83	1,38	1,31
2	A	5	29,74	30,65	0,83	2,01	0,9	1,75	1,58
	B	5,02	33,41	30,01	1,75	1,92	0,9	1,53	1,39
3	A	19,97	22,86	18,77	2,35	6,36	2,14	1,89	1,5
	B	26,53	26,08	17,54	3,86	6,02	2,24	1,68	1,32
4	A	9,11	22,01	24,51	0,38	7,38	2,43	1,76	1,05
	B	9,34	22,01	21,78	0,96	7,46	2,16	1,33	0,84
5	A	9,23	17,26	19,54	0,46	2,12	0,95	2,1	1,91
	B	6,75	21,34	20,27	0,92	2,47	0,87	1,27	1,18
6	A	14,35	33,05	11,22	0,53	1,87	0,75	2	1,8
7	A	10,85	30,1	30,44	0,29	1,71	0,68	1,14	1,08
	B	12,3	30,77	26,9	0,51	8,19	2,65	1,4	0,9
8	A	17,61	20,4	22,87	1,04	8,26	2,6	1,14	0,69
	B	22,84	24,18	23,04	1,65	6,54	2,31	1,3	1,06
9	A	3,98	11,49	8,76	0,29	5,66	2,03	0,92	0,77
	B	4,66	15,2	8,21	0,7	6,94	2,02	1,68	1,42
10	A	5,93	20,06	19,85	0,37	7,13	1,72	1,45	1,23
	B	7,5	26,49	22,6	1,22	9,04	1,33	1,44	1,02
11	A	4,63	7,24	6,12	0,74	4,4	1,31	0,85	0,69
	B	7,8	21,58	10,79	1,19	9,67	2,36	1,75	1,14
12	A	10,19	12	12,38	1,18	6,61	2,57	1,42	1

Continua

Tabela A1. Continuação

N	Hor.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CD)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CD)	Ki	Kr
		dag/kg				dag/kg			
12	B	13,56	20,92	17,43	2,14	6,3	2,75	1,42	1,06
13	A	13,11	12,24	12,69	0,28	6,29	2,37	0,94	0,75
	B	16,53	18,07	14,14	0,79	6,86	3,42	0,59	0,41
14	A	8,69	16,31	13,66	0,33	10,03	3,03	0,76	0,51
	B	9,94	25,78	14,26	1,01	7	3,33	0,57	0,38
15	A	16,36	22,84	7,93	1,33	5,89	3,09	0,27	0,19
	B	19,79	26,32	11,75	2,89	3,69	1,48	1,34	1,2
16	A	2,12	6,53	5,72	0,25	3,4	1,41	0,83	0,76
	B	2,95	11,27	6,36	0,79	6,59	2,59	1,89	1,53
17	A	8,11	10,78	3,59	0,45	6,82	2,45	1,06	0,91
	B	12,76	19,36	3,04	0,45	8,42	2,83	0,94	0,67
18	A	1,2	6,31	4,98	0,18	8,51	2,6	0,71	0,52
	B	1,28	8,8	4,27	0,6	7,85	3,46	0,52	0,4
19	A	0,46	3	3,69	0,17	7,8	3,28	0,33	0,26
	B	0,94	8,01	5,97	0,67	6,19	2,59	1,92	1,44
20	A	0,8	4,62	5,44	0,35	6,07	2,49	1,61	1,34
	B	0,8	9,2	6,19	1,12	5,33	1,76	0,58	0,45
21	A	1,17	3,24	3,6	0,12	6,26	2,15	1,72	1,4
	B	2,62	10,24	6,37	0,61	5,11	1,89	1,49	1,18
22	A	9,19	14,3	7,93	0,62	8,42	3,03	1,91	1,23
	B	10,14	17,46	7,29	1,73	8,22	2,98	1,62	1,01
23	A	6,3	13,54	4,17	0,29	4,49	1,79	1,49	1,23
	B	8,36	20,1	3,87	0,85	3,2	1,61	0,96	0,82

<sup>1</sup>Moreira (2016).