

ARTHUR STEFANELLI GASPARINI

**CRISTALINIDADE DE GIBBSITA E CAULINITA DE BAUXITAS E SOLOS
GIBBSÍTICOS**

Dissertação 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 *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2019

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

T

G249c
2019 Gasparini, Arthur Stefanelli, 1994-
Cristalinidade de gibbsita e caulinita de bauxitas e solos
gibbsíticos / Arthur Stefanelli Gasparini. – Viçosa, MG, 2019.
xii, 121f.: il. (algumas color.).

Inclui anexo.

Orientador: Maurício Paulo Ferreira Fontes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Solos, 2019.

Inclui bibliografia.

1. Mineralogia do solo. 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.

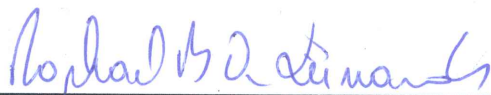
CDD 22 ed. 631.4

ARTHUR STEFANELLI GASPARINI

**CRISTALINIDADE DE GIBBSITA E CAULINITA DE BAUXITAS E SOLOS
GIBBSÍTICOS**

Dissertação 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 *Magister Scientiae*.

APROVADA: 25 de fevereiro de 2019.



Raphael B. Alves Fernandes



Renê Chagas da Silva



Anderson Almeida Pacheco
(Coorientador)



Maurício Paulo Ferreira Fontes
(Orientador)

À minha família

AGRADECIMENTOS

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

Aos meus amigos e colegas, pelos momentos felizes e de crescimento, os quais tornaram essa caminhada muito proveitosa de ser trilhada.

À minha namorada, pelo enorme carinho, apoio e incentivo

Ao Professor Maurício Fontes, pela ajuda, confiança, e ensinamentos, que em muito enriqueceram meu aprendizado nesta etapa.

Ao Professor João Ker, pelas conversas esclarecedoras, sugestões e apoio nas várias etapas deste trabalho.

Ao meu coorientador Anderson Pacheco, que ultrapassou seus deveres de conselheiro e me apoiou dia e noite, pessoal e virtualmente, durante os experimentos e durante a escrita.

Ao professor Renê Chagas, pelas valiosas instruções sobre microscopia eletrônica, e pelo apoio durante esta análise.

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.

Aos demais funcionários do Departamento de Solos, que se dedicaram ao bom funcionamento do departamento, tornando-o um ambiente agradável e proveitoso.

Ao Laboratório de Celulose e Papel, ao Núcleo de Microscopia e Microanálise, e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do DPF – UFV, pelo auxílio nas análises térmicas e na microscopia.

Ao CNPq pelo apoio financeiro que possibilitou a execução este trabalho.

Ao professor Antônio Gandini da UFOP, e às empresas de mineração MRN, CBA e EDEM, pelo apoio para a obtenção das amostras de bauxita e caulim utilizadas neste trabalho.

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

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.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS.....	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1. Gibbsita.....	4
2.2. Caulinita.....	6
2.3. Cristalinidade.....	8
2.4. Metodologias para a avaliação e composição mineralógica e cristalinidade.....	10
2.5. Bauxitas.....	12
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	14
3.1. Seleção e coleta de amostras.....	14
3.2. Análises físicas.....	16
3.3. Análises químicas.....	16
3.4. Análises mineralógicas.....	17
3.4.1. Separação de frações.....	17
3.4.2. Dissolução seletiva de óxidos de ferro.....	18
3.4.3. Difratomia de raios-X.....	19
3.5. Técnicas Termoanalíticas.....	21
3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	21
4. RESULTADOS.....	23
4.1. Atributos físicos.....	23
4.2. Atributos químicos.....	25
4.3. Atributos mineralógicos.....	28
4.3.1. Extração de Fe e Al pelo método Citrato-Ditionito.....	28
4.3.2. Ataque Sulfúrico.....	31
4.3.3. Difratomia de Raios-X.....	33
4.3.4. Índices Cristalográficos.....	59

4.4. Análises Térmicas.....	63
4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	70
5. DISCUSSÃO.....	79
5.1. Gibbsita.....	79
5.2. Caulinita.....	89
5.3. Outros componentes mineralógicos de solos gibbsíticos.....	94
6. CONCLUSÕES.....	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101
ANEXOS.....	114

LISTA DE SÍMBOLOS

2:1	Minerais do tipo 2:1
An	Anatásio
Bh	Boehmita
Ct	Caulinita
Dp	Diásporo
Gb	Gibbsita
Gt	Goethita
Hl	Haloisita
Hm	Hematita
Il	Ilita
Mh	Maghemita
Mt	Magnetita
Qz	Quartzo

RESUMO

GASPARINI, Arthur Stefanelli, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2019. **Cristalinidade de gibbsita e caulinita de bauxitas e solos gibbsíticos.** Orientador: Maurício Paulo Ferreira Fontes. Coorientadores: Anderson Almeida Pacheco e João Carlos Ker.

O Brasil é um país no qual predominam solos bastante desenvolvidos, cuja mineralogia é dominada por minerais como caulinita, gibbsita, goethita, e hematita. Nesses solos se concentram grande parte das atividades humanas deste país, da agricultura à construção civil, apresentando portanto grande importância socioeconômica e ambiental. Observa-se que tanto a composição mineralógica quanto a cristalinidade dos minerais possuem influência nas propriedades físicas e químicas do solo, sendo por isso importantes os estudos relacionados com a ampliação dos conhecimentos acerca dessas características. São escassos, entretanto, estudos visando avaliar a cristalinidade dos componentes minerais de solos muito desenvolvidos, especialmente da gibbsita. Percebe-se que as bauxitas apresentam composições mineralógicas semelhantes àsquelas de solos muito desenvolvidos, mas com um maior predomínio de gibbsita, e com a ocorrência de óxidos de alumínio menos comuns no solo, como boehmita e diásporo. Por ser um material particularmente rico em gibbsita, a bauxita pode ser utilizada como um recurso para o estudo deste mineral. Neste contexto, objetivou-se com este trabalho obter uma melhor compreensão acerca da mineralogia de bauxitas e solos gibbsíticos, e investigar a cristalinidade de gibbsitas e caulinitas. Para isso, foram analisadas amostras de solos de São Paulo, Minas Gerais, Goiás, Rondônia e do Amazonas, e bauxitas de Minas Gerais, Goiás e Pará. Essas amostras foram caracterizadas física, química e, principalmente, mineralogicamente. Com os resultados obtidos, observa-se que as caulinitas mais cristalinas deste trabalho foram identificados nas amostras de bauxitas. Nas amostras de solo, a cristalinidade deste mineral foi menor nas amostras mais ricas em ferro (extraído por citrato-ditionito), indicando influência deste elemento na cristalinidade das caulinitas. Para as gibbsitas, percebeu-se uma melhor cristalinidade nas amostras de solos amazônicos e de bauxitas, e menor nas demais amostras. Observou-se ainda que

nos solos amazônicos e nas amostras de bauxita, as gibbsitas apresentaram um formato laminar mais bem definido, resultando em uma melhor orientabilidade desse mineral nessas amostras. Nas demais amostras, este formato laminar foi menos expressivo, indicando a uma pior capacidade de orientação desses cristais. Esses resultados sugerem que gibbsitas mais cristalinas apresentem um formato laminar mais bem definido.

ABSTRACT

GASPARINI, Arthur Stefanelli, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2019. **Gibbsite and kaolinite crystallinity from bauxites and gibbsitic soils.** Adviser: Maurício Paulo Ferreira Fontes. Co-advisers: Anderson Almeida Pacheco and João Carlos Ker.

Brazil is a country in which predominates highly developed soils, whose mineralogy is dominated by minerals such as kaolinite, gibbsite, goethite and hematite. In these soils are concentrated much of the human activities of this country, from agriculture to construction, thus presenting a great socioeconomic and environmental importance. It is observed that both the mineralogical composition and the crystallinity of the minerals have influence on the physical and chemical properties soils, being therefore important the studies related to the expansion of the knowledge about these characteristics. There are, however, few studies aiming to evaluate the crystallinity of the mineral components of highly developed soils, especially gibbsite. It can also be observed that bauxites present mineralogical compositions similar to those of highly developed soils, but with a greater predominance of gibbsite, and with the occurrence of less common aluminum oxides of soils, such as boehmite and diaspore. Being a material particularly rich in gibbsite, bauxite can be used as a resource for the study of this mineral. In this context, the objective of this research was to obtain a better understanding of the mineralogy of bauxites and gibbsitic soils, and to investigate the crystallinity of gibbsite and kaolinite. To achieve this, samples of soils of São Paulo, Minas Gerais, Goiás, Rondônia and Amazonas, and bauxites of Minas Gerais, Goiás and Pará were analyzed. These samples were characterized physically, chemically and, especially, mineralogically. With the results obtained, it was observed that the most crystalline kaolinites of this work were identified in bauxite samples. In the soil samples, the crystallinity of this mineral was lower in the iron rich samples (extracted by citrate-dithionite), indicating a certain influence of this element on the kaolinite crystallinity. For the gibbbites, a better crystallinity was observed in samples of Amazon soils and bauxites samples, and lower in the remaining soil samples. It was also observed that in the Amazon soils and in the bauxite samples, the gibbsite crystals had a better defined laminar shape, resulting in

a better orientation of this mineral in these samples. In the other samples, this laminar shape was less expressive, leading to a worse orientation of these crystals. These results suggest that gibbbites of higher crystallinity have a better defined laminar shape.

1. INTRODUÇÃO

O território no qual se insere atualmente o Brasil apresentou, ao longo do tempo, condições favoráveis à formação de solos bastante desenvolvidos, que hoje predominam em grande parte do país. Esta condição de forte intemperismo químico das rochas e acelerado desenvolvimento dos solos se reflete na composição mineralógica destes solos brasileiros, marcadamente em sua fração argila. Nesta fração, predominam minerais típicos de solos em avançado grau de desenvolvimento, como caulinita e óxidos de ferro e alumínio, principalmente goethita, hematita e gibbsita (FONTES; WEED, 1991).

Nestes solos bastante desenvolvidos, e particularmente, nos Latossolos, está inserida boa parte da agricultura brasileira. Os Latossolos sozinhos ocupam cerca de um terço de toda a superfície do território nacional, e constituem a classe de maior utilização agrícola no país (KER, 1997). Tais fatos justificam a ênfase que vem sendo dada para a pesquisa brasileira envolvendo esses solos, principalmente no que se refere à agricultura.

A assembléia mineralógica de um solo possui grande efeito nas características físicas e químicas por ele manifestadas, influenciando, portanto, seu manejo. Por exemplo, em solos muito desenvolvidos, a maior parte do fósforo adicionado por meio de fertilizantes fosfatados é adsorvida aos coloides do solo, formando com o tempo compostos de baixa solubilidade, não disponíveis às plantas (ARAÚJO; MACHADO, 2006). Dentre esses coloides, destacam-se os óxidos de ferro e alumínio, como a hematita, a goethita e a gibbsita, que tendem a ocorrer em maiores proporções nesses solos muito intemperizados. Em um estudo com Latossolos do cerrado, Eberhardt et al. (2008) também concluíram que os valores de P remanescente, assim como os de P disponível, estiveram relacionados à composição mineralógica da fração argila desses solos, reforçando o papel do fator mineralogia nas interações deste nutriente com o solo.

Os diferentes minerais do solo apresentam também diferentes valores de Ponto de Carga Zero (PCZ), isto é, valores de pH nos quais a carga superficial líquida desses componentes é nula, devido ao fenômeno de

protonação/desprotonação (FONTES et al., 2001). Apesar da variabilidade dos valores de PCZ observados por diferentes autores para cada mineral, percebe-se que para os óxidos de Fe e Al mais comuns dos solos, esses valores encontram-se em faixas de pH ligeiramente alcalinas, enquanto para os minerais silicatados, os PCZs encontram-se em valores de pH ácido (APPEL et al., 2003; HSU, 1989; SCHROTH; SPOSITO, 1997; SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989). Muitos estudos indicam também uma grande influência da mineralogia nas propriedades físicas do solo. Por exemplo, alguns trabalhos relacionam a maior presença de gibbsita com uma maior estabilidade dos agregados do solo (FERREIRA et al., 1999b; VITORINO et al., 2003).

Além da composição mineralógica, muitas características intrínsecas dos minerais também exercem efeitos pronunciados nas propriedades desses componentes que serão manifestadas no solo. Observa-se que esses componentes possuem uma grande variabilidade em termos de tamanho de partículas, superfícies expostas, graus de substituição isomórfica, graus de envelhecimento, dentre outras, manifestando, por isto, comportamentos bastante distintos quanto a reações importantes no solo (FONTES et al., 2001).

Dentre essas características, destaca-se ainda a cristalinidade, a qual desempenha também um papel importante nas propriedades químicas e físicas que serão manifestadas pelos minerais neste meio. Do ponto de vista da gênese dos solos, a cristalinidade reflete as condições de formação e crescimento dos minerais no ambiente solo (SCHWERTMANN, 1985). Ela representa uma importante propriedade dos minerais, que pode auxiliar na interpretação de resultados em pesquisas de base ou aplicadas, em diversos campos da ciência do solo, como em estudos de mineralogia, química, física e fertilidade.

Para uma mesma quantidade de um mineral, espera-se que sua superfície específica seja tanto maior quanto menor for sua cristalinidade, fazendo com que materiais menos cristalinos sejam mais reativos do ponto de vista químico. Essa maior superfície afeta diretamente o poder de adsorção de elementos como o fósforo, sendo os óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade considerados os principais componentes da adsorção deste elemento em solos muito desenvolvidos (FONTES; WEED, 1996; MOREIRA et al., 2006; LEAL; VELLOSO, 1973). Porém, a

dependem da cristalinidade, mesmo os minerais de argila silicatados, como caulinita e montmorilonita, podem apresentar grande capacidade de ligação com o PO_4^{3-} (GÉRARD, 2016). Com relação às propriedades físicas do solo, Pedrotti et al. (2003), trabalhando com solos de diferentes classes em Minas Gerais, concluíram que as formas menos cristalinas de Al se relacionaram mais com a agregação das partículas dos solos, enquanto que aqueles mais cristalinos associaram-se mais com a organização estrutural destes.

A composição mineralógica e a cristalinidade, por afetarem as propriedades do solo, acabam influenciando em como este deve ser manejado. Isto se torna ainda mais importante em uma perspectiva mais atual, de utilizar o solo de forma sustentável, causando a este o menor impacto negativo possível. Desta forma, o conhecimento dos minerais que compõem os solos, bem como um bom entendimento das propriedades que estes imprimem a ele, é essencial para que este recurso seja bem utilizado, e incentiva a execução de pesquisas neste campo. São, entretanto, escassos os trabalhos realizados no âmbito de aprofundar o conhecimento atual acerca da mineralogia dos solos brasileiros, e mais raros ainda aqueles dedicados a abordar a cristalinidade desses minerais, e da gibbsita em particular, o que estimula a execução deste trabalho.

Neste contexto, foram levantadas as seguintes hipóteses: (i) os cristais de gibbsita nos solos apresentam variações de cristalinidade e morfologia; (ii) gibbsitas provenientes de bauxitas apresentam uma maior cristalinidade em relação às aquelas provenientes de solos; (iii) caulinitas de solos gibbsíticos são pouco cristalinas.

Desta forma, objetivou-se com este trabalho ampliar o conhecimento acerca da cristalinidade de gibbsitas e caulinitas em solos gibbsíticos. Para isto, os objetivos específicos deste trabalho foram avaliar e comparar a cristalinidade de gibbsitas provenientes de solos gibbsíticos e bauxitas, e de caulinitas provenientes de solos gibbsíticos, bauxitas e caulins.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Gibbsita

Dentre os óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos coletivamente conhecidos como óxidos de alumínio, a gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) é o mais comumente encontrado em solos. A presença deste mineral nesse ambiente está normalmente associada aos estágios mais avançados de intemperismo, nos quais a lixiviação de sílica progrediu de tal forma a impedir a neoformação de filossilicatos (HSU, 1989; SCHULZE, 1989).

Apesar de sua ocorrência ser comum nas diferentes classes de solo, quantidades mais expressivas de gibbsita tendem a ser encontradas em Latossolos (KER, 1997), os quais representam a classe dos solos mais desenvolvidos de regiões tropicais. A maior presença de gibbsita nesses ambientes pode ser explicada pela gênese deste mineral, que a torna um dos produtos finais do desenvolvimento dos solos. Solos particularmente ricos neste mineral (K_i e K_r inferiores a 0,75) são chamados de solos gibbsíticos (SANTOS et al., 2013).

A formação deste mineral pode se dar tanto pela dessilicação progressiva de aluminossilicatos por longos períodos de tempo, resultando no acúmulo de alumina que precipita na forma de gibbsita, quanto pelo intemperismo direto de minerais primários que contém alumínio, como os plagioclásios (HSU, 1989; MACÍAS VAZQUEZ, 1981). Nos Latossolos, espera-se que o primeiro processo seja predominante, pela intensa remoção de bases e sílica desses ambientes. Nesses solos muito desenvolvidos, a baixa atividade do silício favorece a formação de gibbsita pela decomposição da caulinita. Com isto, observa-se que nos estágios avançados do desenvolvimento dos solos, as mudanças na mineralogia da fração argila consistem principalmente em aumentos nas proporções de gibbsita, e redução da atividade da caulinita (BENNEMA et al., 1970).

Estruturalmente, a gibbsita é um mineral monoclinico, com dimensões de cela unitária: $a = 0,8684$ nm, $b = 0,5078$ nm, $c = 0,9736$ nm e $\beta = 94,54^\circ$, hábito predominantemente pseudo-hexagonal tabular e clivagem perfeita no plano basal, derivada de sua estrutura em camadas (KLOPROGGE et al., 2006). Sua estrutura

consiste de duplas camadas de hidroxila, com íons Al ocupando dois terços dos interstícios octaédricos formados, no qual cada dupla camada está organizada de forma que os íons OH de camadas adjacentes estejam situadas diretamente opostas umas as outras, em uma formação AB-BA-AB (SAALFELD; WEDDE, 1974). Essas camadas encontram-se orientadas paralelas ao plano (001), e unidas entre si por ligações de hidrogênio (PESKLEWAY et al., 2003).

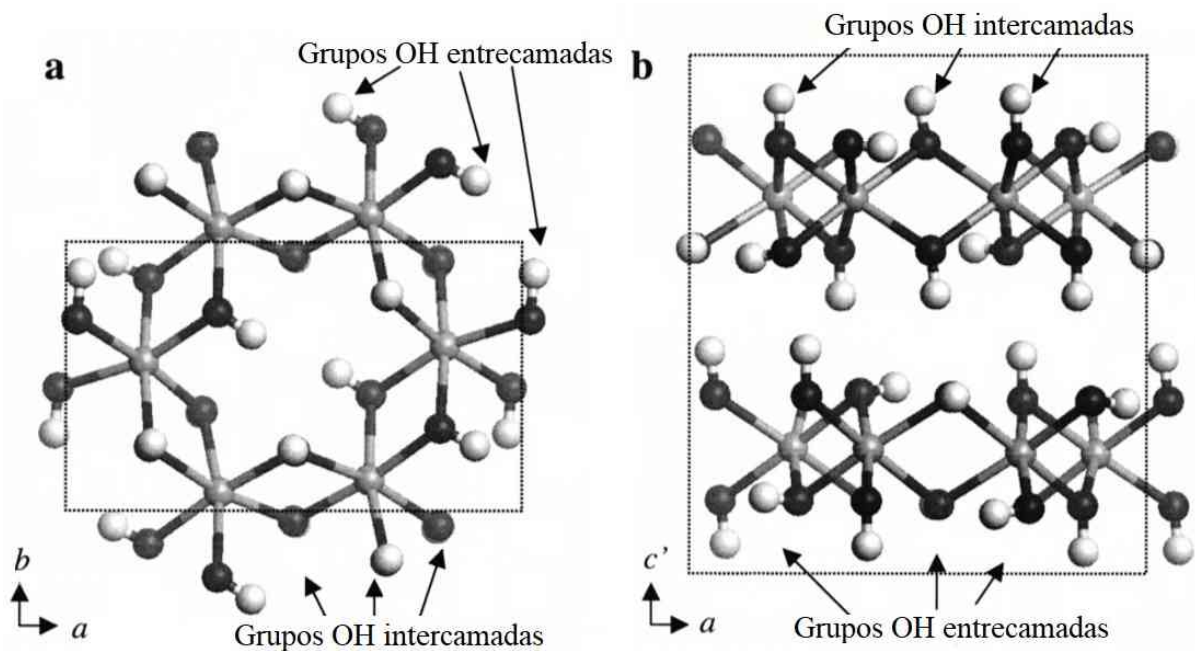


Figura 1 – Estrutura cristalina da gibbsita, projetada ao longo dos eixos c' e b , respectivamente. Adaptado de Wang e Johnston (2000).

Cada átomo de alumínio na estrutura da gibbsita está coordenado com seis átomos de oxigênio na forma de octaedros distorcidos, os quais compartilham arestas para formar anéis pseudo-hexagonais paralelos ao eixo z (KSENOFONTOV; KABALOV, 2012). Camadas neutras de hidróxido de alumínio são encontradas também em muitos minerais de argila silicatados importantes, como na caulinita, illita e montmorilonita, sendo que na caulinita, as camadas individuais de hidróxido de alumínio são idênticas às camadas individuais de gibbsita (YANG; STEEFEL, 2008). Apesar disto, Nagy e Lasaga (1992) indicaram ser bastante improvável o

crescimento de cristais de gibbsita a partir dessas camadas de hidróxido de Al da caulinita.

O hábito cristalino da gibbsita aparentemente favorece a formação de plaquetas delgadas, com os planos superior e inferior paralelos ao plano basal (SCHOEN; ROBERSON, 1970). Segundo esses mesmos autores, o crescimento deste mineral em meio ácido controlado se dá pela adição de unidades de hidróxido de alumínio, as quais se anexam preferencialmente nas bordas do cristal, e, com menor frequência, às superfícies superior e inferior, o que favorece o crescimento preferencial no plano basal. Esse maior crescimento nos eixos X e Y, em detrimento ao crescimento no eixo Z, é atribuído à forte ligação Al-OH-Al dentro da lâmina de octaedros, em contraste com as ligações de hidrogênio comparativamente fracas desenvolvidas entre as camadas (FONTES et al., 2001). Apesar deste fato, análises por microscopia eletrônica vêm mostrando que cristais de gibbsitas podem apresentar formatos bastante variáveis, tanto em cristais sintéticos quanto naturais. Melo et al. (2001), Sequeira Braga et al. (2002) e Sweegers et al. (2001) observaram cristais em forma de prismas, blocos, cunhas, losangos, estrelas e retângulos. Na fração silte, observa-se também a ocorrência deste mineral em um formato mais esférico (MELO et al., 2001).

2.2. Caulinita

A caulinita, de fórmula química ideal $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, é um filossilicato do tipo 1:1, cujas unidades estruturais são compostas por uma lâmina de tetraedros de silício ligada a uma lâmina de octaedros de alumínio (DIXON, 1989). De cada três octaedros presentes nesta segunda lâmina, o alumínio ocupa apenas duas, o que deixa o terceiro espaço vago, tratando-se portanto de um mineral dioctaedral (BAILEY, 1966). As dimensões dessas lâminas não permitem um ajuste perfeito entre as duas camadas, e portanto, a camada siloxana sofre uma distorção. Isso se dá pela rotação alternada dos tetraedros de Si, o que reduz as dimensões dessa lâmina, e dá origem a um poro ditrigonal. Assim, observa-se que camadas 1:1 deste mineral apresentam normalmente as chamadas distorções triclônicas, devido ao “relaxamento atômico” ao redor dos octaedros de alumínio vacantes (ARTIOLI et al.,

1995). Apesar disto, percebe-se no solo a coexistência de caulinitas com caráter monoclinico e triclinico (CORRÊA et al., 2008; PLANÇON et al., 1989).

Os átomos de hidrogênio internos da caulinita (isto é, que se encontram nas faces de unidades 1:1 em contato com outras unidades 1:1), presentes nas hidroxilas basais na lâmina de octaedros, podem interagir com os oxigênios estruturais da lâmina tetraédrica, formando ligações de hidrogênio entre essas unidades (ADAMS, 1983; DIXON, 1989). Essas ligações relativamente fortes contribuem para a formação de empilhamentos de unidades 1:1, bastante comuns neste mineral.

Cristais bem formados de caulinita exibem uma morfologia placóide hexagonal a pseudo-hexagonal, com arestas frequentemente distorcidas (DIXON, 1989; LOMBARDI et al., 2002; OSBORNE et al., 1994). Muitos cristais de caulinita são considerados pseudo-hexagonais por exibirem ângulos de aproximadamente 120° sem, contudo, manifestar simetria hexagonal, apresentando lados frequentemente desiguais (WHITE; DIXON, 2002). Características morfológicas semelhantes são observadas em cristais de gibbsita, o que dificulta a distinção entre esses dois minerais por microscopia em solos com ocorrência expressiva deste óxido.

A caulinita é bastante comum, sendo considerada o mineral mais abundante dos solos, principalmente em baixas latitudes (VARAJÃO et al., 2001). Por isto, é consideravelmente raro observar solos bem desenvolvidos desprovidos deste componente. Este mineral é abundante nos solos porque pode se formar diretamente neste ambiente, é relativamente resistente ao intemperismo, pode ser herdado do material de origem (WHITE; DIXON, 2002) e pode se originar de diversas espécies minerais distintas. A caulinita é pouco reativa quando comparada a outros argilominerais silicatados, mas alguns estudos vêm mostrando o potencial de adsorção de metais em solução por este mineral (SURAJ et al., 1998). A abundância de caulinita nos solos, somada à escassez de outros componentes mais reativos, resulta no fato de que diversas propriedades e reações do solo são consequências das propriedades deste mineral (HUGHES et al., 2009). Dentre as propriedades e reações do solo influenciadas direta ou indiretamente pela caulinita, destacam-se fixação de P, baixa CTC, baixo pH (CORRÊA et al., 2008), densidade,

estabilidade de agregados, macroporosidade e condutividade hidráulica (FERREIRA et al., 1999a e b).

Devido ao formato placóide normalmente manifestado pelos cristais da caulinita, a maior parte da área superficial deste mineral consiste das superfícies no plano (001) (DIXON, 1989). Embora as partículas de caulinita ocorram predominantemente na fração argila dos solos, empilhamentos de unidades 1:1 deste mineral podem atingir dimensões de areia (WHITE; DIXON, 2002).

2.3. Cristalinidade

A cristalinidade é a propriedade dos minerais que indica o quão bem formados são os cristais de um determinado mineral no solo. Em trabalhos de mineralogia, a cristalinidade é normalmente avaliada pela espessura dos picos referentes a um dado mineral em análises de difratometria de raios-X (SCHWERTMANN, 1985). Assim, uma das formas mais comuns de avaliação desta propriedade se dá por meio da análise da Largura a Meia Altura (LMA), na qual são avaliadas as espessuras (em $^{\circ}2\theta$) dos picos dos minerais nos difratogramas, na metade da intensidade destes (KLUG; ALEXANDER, 1954). Por meio da LMA, e de outros atributos cristalográficos, é possível estimar também as dimensões médias do cristalito (DMC) de um dado mineral, por meio da equação de Scherrer (LANGFORD; WILSON, 1978). Neste contexto, minerais mais cristalinos apresentam picos mais agudos (de menor LMA) e cristalitos de maiores dimensões (maior DMC).

No solo, a cristalinidade representa uma característica cristalográfica que pode ter efeitos pronunciados nas características físico-químicas deste ambiente (GHIDIN et al., 2006). Variações na cristalinidade de caulinita, por exemplo, podem afetar a reatividade química deste mineral (LOMBARDI et al., 2002), o que pode influenciar em diversas propriedades físicas e químicas do solo.

De um modo geral, solos mais desenvolvidos apresentam minerais de melhor cristalinidade, e uma menor participação de minerais de baixa cristalinidade (GHIDIN et al., 2006; HUGHES, 1980). Hughes (1980), estudando a cristalinidade de caulinitas em solos brasileiros e colombianos, observou que este mineral atinge um máximo de cristalinidade em solos de Manaus, na região Amazônica, enquanto nos

solos mais ricos em óxidos de Fe e Al do Cerrado, a cristalinidade das caulinitas decresce. A matéria orgânica também pode interferir na cristalinidade de certos minerais, como observado por Melo et al., (2002a), que constataram maiores teores de minerais de baixa cristalinidade próximo dos horizontes superficiais.

A variação da cristalinidade nos diferentes minerais pode se dever à desordens na estrutura cristalina e/ou ao tamanho dos cristais (SCHWERTMANN, 1985). Neste mesmo trabalho, esse autor relatou o espessamento dos picos de difração de raios-X em razão da diminuição do tamanho dos cristais de goethita. Exemplos de defeitos na estrutura cristalina da caulinita podem ser observados em trabalhos como o de Plançon e Tchoubar (1977). Apesar de não ser o único método, a avaliação dos picos da caulinita nos difratogramas de raios-X constitui uma importante forma de estudar a cristalinidade deste mineral, sendo frequentemente utilizada para esta finalidade. Isto se deve às variações de intensidade e posição dos picos deste mineral nos difratogramas, os quais não apresentam a mesma sensibilidade para a abundância de defeitos na estrutura da caulinita (WEISS; CHMIELOVÁ, 2002).

Substituições isomórficas são também fenômenos conhecidos que podem levar a alterações na cristalinidade dos minerais. Nas caulinitas, observa-se que a quantidade de ferro estrutural correlaciona-se inversamente com a cristalinidade deste mineral (BRINDLEY et al., 1986; MESTDAGH et al. 1980; PACHECO et al., 2018). A substituição de Al^{3+} por Fe^{3+} nos octaedros de alumínio das caulinitas (JONES et al. 1974) pode provocar uma diferença no ajuste dos octaedros, devido às diferenças entre o raio iônico desses cátions (0,64 Å para o ferro, contra 0,54 Å para o alumínio), o que pode provocar distorções na estrutura cristalina deste mineral. Dadas as semelhanças entre a lâmina octaédrica das caulinitas e a gibbsita, espera-se também a ocorrência de substituições isomórficas de Al^{3+} por Fe^{3+} neste mineral, com conseqüências semelhantes em termos de cristalinidade. Tal constatação, entretanto, não é bem documentada na literatura.

Observa-se que as variações de cristalinidade em caulinitas naturais já são relativamente bem conhecidas, tendo sido estudadas por diversos pesquisadores durante mais de meio século (PLANÇON; TCHOUBAR, 1977). Para a gibbsita, entretanto, percebe-se um maior desconhecimento sobre as variações desta

propriedade, bem como sobre quais fatores levam à formação de gibbsitas mais ou menos cristalinas no solo.

2.4. Metodologias para a avaliação e composição mineralógica e cristalinidade

A principal técnica empregada atualmente para identificar minerais presentes no solo, principalmente nas frações silte e argila, é a difratometria de raios-X (DRX) (BRINATTI et al., 2010). Esta análise tem como base a propriedade dos raios-X de se difratarem em fase após incidirem sobre os planos cristalinos dos minerais, de acordo com certos ângulos específicos (MOORE; REYNOLDS, 1989). A análise por DRX é também bastante útil na avaliação da cristalinidade dos minerais do solo, sendo possível correlacionar picos de reflexão mais agudos a minerais de melhor cristalinidade (GOODYEAR; DUFFIN, 1961). Esta possibilidade levou, por exemplo, à criação de propostas de índices de cristalinidade para caulinitas, baseadas em medições nos padrões de difração de raios-X (HINCKLEY, 1963; HUGHES; BROWN, 1979; LIÉTARD, 1977).

Além de fornecer informações qualitativas importantes acerca da assembleia mineralógica do solo, a análise por DRX possibilita também a utilização de metodologias para analisar quantitativamente a mineralogia. Por exemplo, no Brasil, Resende et al. (1987), propuseram uma metodologia baseada nos resultados obtidos da digestão sulfúrica e DRX para quantificar a composição mineralógica da fração argila, utilizando um método de alocação.

Uma alternativa potencialmente vantajosa ao método de alocação supracitado consiste na aplicação do método de Rietveld no tratamento dos dados de DRX (FONTES, 2005; ALVES et al., 2008). Este método consiste em um procedimento estatístico que visa ajustar um espectro calculado a um espectro de difração de raios-X observado, obtido para a amostra que se deseja estudar (CORRÊA et al., 2017). Este procedimento é feito pelo método dos mínimos quadrados, até que o melhor ajuste seja obtido, variando parâmetros estruturais, fator escala, parâmetros de cela unitária e outras características dos espécimes (FONTES, 2005; POST; BISH, 1989; YOUNG, 1993). Apesar de seu uso ter sido pequeno na ciência do solo,

a utilização deste método para o refinamento de estruturas cristalinas, direcionada para a análise quantitativa de minerais em solos, pode se tornar uma ferramenta bastante útil em estudos de Pedologia (FONTES, 2005).

Um outro conjunto de análises que podem trazer informações relevantes acerca da mineralogia dos solos são aquelas coletivamente chamadas de técnicas termoanalíticas, dentre as quais destacam-se as análises termogravimétrica (ATG) e a análise termodiferencial (ATD). A análise termogravimétrica consiste na medição contínua da variação da massa de uma amostra em função de incrementos de temperatura (PLANTE et al., 2009). O registro dessas medições gera curvas na forma de rampas, na qual cada rampa representa a perda ou, mais raramente, ganho de massa em virtude de determinada reação (MARTINS; TORRES, 2017). A partir da quantificação da massa perdida pela amostra em determinadas faixas de temperatura, é possível identificar boa parte dos minerais nela presentes, e estimar sua quantidade. A ATD, por sua vez, é uma técnica baseada em registrar a diferença de temperatura (ΔT) relativa entre a amostra de interesse e um material de referência, normalmente inerte, durante aquecimento idêntico para ambas as amostras (MARTINS; TORRES, 2017; PLANTE et al., 2009). O ΔT é então plotado em função do tempo ou da temperatura, permitindo a identificação de reações exotérmicas (quando a temperatura da amostra aumenta em relação a referência pela liberação de calor) e endotérmicas (quando a temperatura da amostra diminui em relação a referência) (PLANTE et al., 2009). A gibbsita é um dos minerais cuja quantificação por técnicas termoanalíticas é mais bem sucedida, tanto pela avaliação a partir da perda de massa (ATG), quanto pelo tamanho do pico endotérmico associado com a reação de desoxidrilação deste mineral (ATD), na faixa de temperatura de 220 a 320°C (KARATHANASIS, 2008). Além da quantificação da proporção de gibbsita nos solos, as análises térmicas oferecem também informações acerca da cristalinidade deste mineral. De forma geral, quanto mais cristalinas são as gibbsitas, mais altas são as temperaturas de desidroxilação observadas (FROST et al., 1999). Desta forma, a reação de desoxidrilação de gibbsitas de baixa cristalinidade ocorre em temperaturas de 220 a 250°C, enquanto gibbsitas mais bem cristalinas perdem suas hidroxilas em temperaturas acima de 250°C (KARATHANASIS, 2008).

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), por sua vez, podem se fazer importantes em estudos que envolvam a caracterização morfológica dos minerais das frações mais finas do solo. A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica bastante adequada ao estudo de argilas, por possibilitar uma visualização magnificada e tridimensional da superfície dos minerais (BOHOR; HUGHES, 1971). Esses mesmos autores relatam também sobre a possibilidade de utilização desta técnica em estudos que envolvam características dos cristais como tamanho, forma, mecanismos de crescimento (como hábito, geminação e epitaxia), interpenetração e intercrescimento. A microscopia eletrônica de transmissão também pode ser utilizada para a caracterização morfológica de minerais, com algumas diferenças em relação à MEV.

2.5. Bauxitas

A bauxita, também conhecida como minério de alumínio, é um recurso natural de grande importância para a obtenção de alumínio metálico. É uma rocha constituída principalmente pelos óxidos de alumínio gibbsita, boehmita e diásporo, e formada mais comumente sob condições subtropicais a tropicais, pelo prolongado intemperismo de rochas e lixiviação de sílica (FROST et al., 1999; KLEIN; HURBULT, 1993). Depósitos de bauxita são formados pela concentração residual de óxidos de alumínio devido a destruição dos minerais silicatados e remoção do silício por lixiviação (SCHOEN; ROBERSON, 1970).

As bauxitas podem ser maciças, coesas ou incoesas, e com textura, estrutura, mineralogia, composição química e colorações variáveis, a depender principalmente do material de origem e das condições de intemperismo (SANTOS, 2011). O óxido de Al predominante em um dado depósito de bauxita varia grandemente com as condições de formação dessas rochas, sendo que as bauxitas formadas em regiões tropicais, com períodos alternados de chuvas e secas, possuem a gibbsita como principal mineral constituinte, enquanto aquelas constituídas principalmente de boehmitas estão mais restritas às regiões subtropicais (KLOPROGGE et al., 2006).

Os minerais mais abundantes nas bauxitas brasileiras são gibbsita, goethita, hematita, caulinita e anatásio (SOARES et al., 2014), mas há um consenso de que, de uma forma geral, o principal constituinte da maior parte das bauxitas é a gibbsita (FROST et al., 1999; SAMPAIO et al., 2005). Além desses minerais, quartzo e rutilo são considerados impurezas comuns neste minério (SAMPALIO et al., 2005). Assim como nos solos, a presença e a proporção dos óxidos de ferro são fatores determinantes nas cores das bauxitas, sendo as bauxitas brancas relativamente pobres nesses minerais (SAMPALIO et al. 2005). A remoção desses constituintes da bauxita pode ser feita, para fins de pesquisa, por meio do método proposto por Mehra e Jackson (1958), com o qual podem ser extraídos mais de 92% desses minerais (MURAD, 2005).

O Brasil apresenta grandes depósitos de bauxita, possuindo a quarta maior reserva mundial deste minério (MELFI, 1997; US GEOLOGICAL SURVEY, 2018). Apesar de apresentarem grande variabilidade morfológica e estrutural, as bauxitas brasileiras são todas de origem laterítica, formadas pelo intemperismo intenso de diferentes tipos de rocha (MELFI, 1997).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Seleção e coleta de amostras

Foram utilizados neste trabalho amostras de solo obtidos em locais de ocorrência conhecida de solos gibbsíticos. Essa seleção foi feita por meio da avaliação dos valores de K_i dos horizontes subsuperficiais de solos utilizados em trabalhos anteriores do Departamento de Solos da UFV, levantamentos de solos e RCCs. Os solos utilizados neste trabalho foram escolhidos visando obter uma boa variabilidade de solos gibbsíticos, em termos de material de origem e condições de desenvolvimento.

Ao todo, foram utilizados 17 horizontes de solos, provenientes de 10 locais distintos, oriundos dos estados do Amazonas, Rondônia, Goiás, Minas Gerais e São Paulo (Tabela 1). A coleta dos solos foi executada de acordo com a metodologia proposta por Lemos e Santos (2005). Após a coleta, as amostras de solos foram acondicionadas em recipientes plásticos etiquetados. Tais amostras foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira de 2 mm para a obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA).

As amostras de bauxita utilizadas neste trabalho (Tabela 2) foram obtidas por intermédio de empresas de mineração, e por um pesquisador da UFOP. Ao todo, foram utilizadas quatro amostras, provenientes dos estados de Minas Gerais (nos municípios de Miraf e Ouro Preto), Goiás (Barro Alto) e Pará (Oriximiná). Por se tratar de um material consolidado, foi necessário submeter essas amostras à moagem em moinho de bola, obtendo-se após este procedimento um material fino e solto, utilizado nas análises descritas a seguir.

Na mina de Barro Alto – GO, de onde foi extraída uma das amostras de bauxita utilizada neste trabalho, ocorrem também veios em meio a bauxita de um material argiloso de mineralogia essencialmente caulínica. Esse material, referido neste trabalho como “caulim” de Barro Alto (amostra 15), também foi utilizado para o estudo da cristalinidade da caulinita. Uma amostra de caulim, extraída de uma mina no estado do Amazonas, foi também utilizada neste trabalho.

Tabela 1 – Identificação e localização das amostras de solos.

Amostra	Classe	Profundidade (cm)	Município	Estado	Latitude	Longitude
1	Latossolo Vermelho	0-20 (A) 80-100 (B)	Jardinópolis	São Paulo	21°02'35"S	47°48'37"O
2	Latossolo Vermelho	0-20 (A) 80-100 (B)	Cravinhos	São Paulo	21°20'26"S	47°44'30"O
3	Latossolo Amarelo	0-20 (A) 80-100 (B)	São Gotardo	Minas Gerais	19°22'43"S	46°08'35"O
4	Latossolo Vermelho	86-132 (B)	Goiânia	Goiás	-	-
5	Latossolo Amarelo	Horizonte B	-	Rondônia	-	-
6	Latossolo Amarelo	0-20 (A) 80-100 (B)	São Gabriel da Cachoeira	Amazonas	0°4'51.40"S	67°4'26.92"O
7	Latossolo Amarelo	0-20 (A) 80-100 (B)	São Gabriel da Cachoeira	Amazonas	0°6'38.06"S	67°6'9.29"O
8	Latossolo Amarelo	0-20 (A) 80-100 (B)	São Gabriel da Cachoeira	Amazonas	0°4'52.03"S	67°0'33.78"O
9	Latossolo Amarelo	0-20 (A) 80-100 (B)	São Gabriel da Cachoeira	Amazonas	0°13'32.94"N	66°40'11.63"O
10	-	0-20 (A)	Mirai	Minas Gerais	21°01'09"S	42°33'55"O

Tabela 2 – Identificação e localização das amostras de bauxitas e caulins.

Amostra	Tipo	Cidade	Estado
11	Bauxita	Ouro Preto	Minas Gerais
12	Bauxita	Miraí	Minas Gerais
13	Bauxita	Barro Alto	Goiás
14	Bauxita	Oriximiná	Pará
15	Caulim	Barro Alto	Goiás
16	Caulim	-	Amazonas

3.2. Análises físicas

Para avaliar a distribuição das partículas minerais dos solos estudados nas classes de tamanho areia, silte e argila do sistema brasileiro, foi realizada a análise granulométrica, conforme descrito por Teixeira et al., (2017). A dispersão das amostras se deu pela agitação lenta (50 rpm por 16 horas em um agitador do tipo Wagner) de 20 gramas de TFSA em 100 ml de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹. Passado o tempo de agitação, a suspensão foi transferida para uma proveta de 1 L, 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 volume de 1 L, para que todo o solo fosse transferido. Com este material, foram determinados os teores de silte e argila pelo método da pipeta. A fração areia retida na peneira foi separada em areia grossa e areia fina por tamisação em peneira de 0,212 mm.

A análise granulométrica não foi realizada para as amostras de bauxitas e caulins, pelo fato destas amostras terem sido moídas. Esta análise indicaria, portanto, uma composição granulométrica artificial, que pode ser alterada caso as amostras fossem moídas de forma mais ou menos intensa.

3.3. Análises químicas

Para a caracterização química das amostras estudadas, foram realizadas as seguintes análises, conforme Teixeira et al., (2017): Fósforo disponível e potássio por meio de solução Mehlich-1; Fósforo remanescente; pH em água e em solução

de KCl 1 mol L⁻¹ (relação 1:2,5) por potenciometria, sendo o pH em KCl avaliado apenas para as amostras de solo; acidez potencial (H⁺+Al³⁺) por meio do uso de solução extratora de acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ em pH 7; as bases trocáveis Ca²⁺, Mg²⁺, e Al³⁺, com extrator de KCl 1 mol L⁻¹, e Matéria Orgânica por: C.Org x 1,724, sendo o carbono orgânico obtido pelo método Walkley-Black.

Com os dados obtidos nas análises químicas supracitadas, foram calculados a soma de bases (valor S), a capacidade de troca catiônica efetiva e à pH 7 (t e T), a saturação por bases (V%), saturação por alumínio (m%), o ΔpH e a CTCr.

3.4. Análises mineralógicas

3.4.1. Separação de frações

As amostras de TFSA, bauxitas (moídas) e de caulim de barro alto (moída) foram submetidas à dispersão por agitação lenta por 16 horas, em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. Após a agitação, as amostras foram passadas em 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 completado com água deionizada, sendo o material mineral ressuscitado. 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 ressuscitado 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 utilizado uma solução de cloreto de estrôncio 3 mol L⁻¹.

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 acumular a argila, 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.

3.4.2. Dissolução seletiva de óxidos de ferro

A dissolução seletiva dos óxidos de Fe das amostras de argila foi realizada pelo método citrato-ditionito (COFFIN, 1963) com adaptações. Este método foi preferido em relação ao método descrito por Mehra e Jackson (1958) em função da possibilidade de utilização de temperaturas mais baixas de extração, e pela maior simplicidade do método CD.

Foram adicionadas 0,5 g de argila em tubos Falcon, juntamente com 20 ml de solução de citrato + ácido cítrico e cerca de 1 g de ditionito, sendo preparado a cada bateria de análises um tubo "branco", sem adição de argila. Após a adição do ditionito, os tubos foram levados à banho maria (50°C) por 30 minutos, sendo agitados até a completa suspensão do material mineral, após serem colocados no banho maria, e a cada cinco minutos após isto. Antes da segunda agitação, foi adicionado mais 1 g de ditionito de sódio a cada tubo falcon. Passados os 30 minutos, os tubos foram centrifugados por 5 minutos a 3000 rpm, sendo o extrato coletado e armazenado (para dois tubos de cada amostra) ou descartando (demais tubos). Para garantir uma boa desferrificação das amostras, o procedimento descrito neste parágrafo foi repetido cinco vezes. Após a quinta 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 estrôncio 3 mol L⁻¹ durante este procedimento, para promover a floculação das argilas. Após a lavagem, as amostras foram congeladas e submetidas à liofilização.

Os extratos coletados tiveram seu pH ajustado a 2 por meio da adição de solução de ácido nítrico 20%, visando dificultar o entupimento do espectrômetro durante a leitura. Os teores de Fe₂O₃ e Al₂O₃ foram determinados posteriormente por espectroscopia de absorção atômica.

3.4.3. Difratometria de raios-X

As amostras de solos, bauxitas e caulins (frações areia, silte, argila natural e argila desferrificada) foram submetidas à análise por difratometria de raios-X. Para a obtenção dos difratogramas, as amostras de argila natural e desferrificada foram preparadas em lâminas orientadas, pela adição de uma pasta de argila na superfície de uma lâmina de vidro, a qual foi delicadamente raspada até a formação de um filme delgado de argila sobre a superfície.

Foram analisadas também amostras de argila desferrificada não orientadas, preparadas pelo método do pó, contendo uma mistura de silício (5% em massa). Essas amostras não orientadas foram montadas pela adição do material em pó sobre o compartimento de um porta-amostras próprio para este fim. A adição de silício como padrão interno foi realizada para corrigir desvios causados por eventuais distorções instrumentais nos difratogramas, bem como para calcular o DMC da caulinita e da gibbsita. Foi considerado para isto um valor de $d(111)$ para o silício de 0,313 nm. As frações areia e silte das amostras estudadas, após maceradas e homogeneizadas, foram analisadas também como amostras não orientadas.

Foi utilizado para esta análise um difratômetro multifuncional Panalytical X'Pert Pro PW 3040/60 com tubo de cobalto ($\text{CoK}\alpha$). A faixa analisada foi de 3 a $70^\circ 2\theta'$, com tempo de leitura de 10 minutos por lâmina para as lâminas orientadas de argila e amostras não orientadas de areia e silte, e de 3 a 60° com leitura de 20 minutos para as amostras não orientadas de argila desferrificada.

A cristalinidade das caulinitas e gibbsitas das amostras estudadas foi avaliada por meio dos métodos da Largura a Meia Altura (LMA) e Diâmetro Médio do Cristalito (DMC) (Klug; Alexander, 1954), avaliados nos difratogramas de argilas desferrificadas não orientadas. O DMC foi calculado por meio da equação de Scherrer, na qual:

$$\text{DMC}_{(hkl)} \text{ (nm)} = (K \cdot \lambda \cdot 57,3) / (\text{LMA}_c \cdot \cos\theta)$$

Em que:

K = Constante (0,9)

λ = Comprimento de onda do equipamento

57,3 = Fator de conversão de graus para radianos

$\text{LMA}_c = \text{LMA}_{(hkl)} - \text{LMA}_{\text{padrão}}$

θ = Ângulo de Bragg

Para a gibbsita, a LMA e o DMC foram avaliados pelos picos (002), (021), (313) e (314). Para a caulinita, foi avaliado apenas o pico (001) deste mineral. A avaliação da cristalinidade da caulinita por índices como os de Hinckley (1963), Hughes e Brown (1979) e Liétard (1977) não foi possível devido à interferência de picos da gibbsita. Observações semelhantes foram feitas por Pacheco (2011) para o índice de Hughes e Brown.

Na análise da LMA e do DMC, os picos Ct(001) e Gb(002) foram escolhidos por serem picos tipicamente avaliados em trabalhos de mineralogia envolvendo esses dois minerais. Os picos (021), (313) e (314) da gibbsita foram selecionados para complementar a avaliação da cristalinidade por esta técnica, avaliando uma maior diversidade de planos na estrutura cristalina deste mineral. Os critérios utilizados para a escolha desses picos foram a sobreposição relativamente pequena entre estes picos com os de outros minerais comuns (incluindo os da própria gibbsita), e a intensidade relativamente elevada destes nos difratogramas.

O pico (110) da gibbsita não foi avaliado devido à interferência de outros picos muito próximos a este. Nas amostras estudadas, a meia altura do pico (110) encontrou-se frequentemente abaixo do dubileto formado com o pico (200) deste mesmo mineral, impedindo a correta determinação da LMA. A ocorrência do pico (110) da caulinita nesta mesma posição também prejudicou a avaliação da LMA₁₁₀ da gibbsita por esta técnica. O pico (002) da caulinita não foi avaliado pela presença frequente e marcante do anatásio nas amostras de solos e bauxitas. O pico (101) deste mineral se encontra bastante próximo ao pico (002) da caulinita, impedindo, muitas vezes, que fosse aferida a LMA deste mineral.

Além da avaliação de características relacionadas à largura dos picos, buscou-se também avaliar relações entre as intensidades de diferentes picos da gibbsita. Para investigar a diferença na relação de intensidade entre os picos (002) e (110) deste mineral, foi elaborada a equação abaixo:

$$I_{110/002} = (I(110)-IL_b)/(I(002)-IL_b)$$

Em que $I_{110/002}$ é a relação de intensidade entre esses dois picos, $I(110)$ e $I(002)$ correspondem às intensidades dos picos (110) e (002), respectivamente, e I_L representa a linha de base. Essa equação permitiu descrever em valores numéricos a relação de intensidade entre esses dois picos, permitindo sua comparação entre as diferentes amostras. Foram avaliadas por meio desta equação os difratogramas obtidos das amostras de argila desferrificadas orientadas e não orientadas.

3.5. Técnicas Termoanalíticas

Para avaliar a cristalinidade de gibbsitas, e auxiliar a quantificação deste mineral e da caulinita, amostras selecionadas de argila desferrificada de solos e bauxitas foram submetidas às técnicas termoanalíticas de Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Térmica Diferencial (ATD). Foram utilizadas para essas análises os horizontes B das amostras 2, 3, 4, 5 e 9, o horizonte A da amostra 10, e todas as amostras de bauxita (amostras 11, 12, 13 e 14).

Essas análises foram realizadas no Laboratório de Celulose e Papel (LCP) da Universidade Federal de Viçosa, utilizando o equipamento DTG-60H da Shimadzu, com leitura simultânea para ATD e ATG. Foram utilizadas $10 \pm 0,5$ mg de amostra de argila, acondicionadas em recipientes de alumínio. O equipamento funcionou com atmosfera circulante de gás nitrogênio, sendo utilizado um fluxo constante de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O uso de gás inerte (N_2) foi preferido neste trabalho para suprimir a oxidação de compostos orgânicos, conforme recomendado por Karathanasis (2008), melhorando, desta forma, a resolução dos termogramas. A taxa de aquecimento utilizada foi de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, elevando a temperatura até 1000°C . A taxa de aquecimento escolhida foi mais lenta que a taxa padrão ($10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) para que fosse obtida uma melhor definição da temperatura de desidroxilação da gibbsita, a qual fornece indicativos da cristalinidade deste mineral.

3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

Com o objetivo de caracterizar a morfologia das caulinitas e, principalmente, das gibbsitas das amostras analisadas, a fração argila desferrificada das amostras 2, 3, 4, 5, 9, 10, 11, 12, 13, 14 e 15, foi imageada pela técnica de Microscopia

Eletrônica de Varredura (MEV). Dentre as amostras de solo, foram utilizados nesta análise os horizontes B das amostras 2, 3, 4, 5 e 9, e o horizonte A da amostra 10.

Para a montagem dos *stubs*, as amostras de argila desferrificada foram polvilhadas sobre um pedaço de papel sulfite e levemente pressionadas com papel limpo, formando uma camada fina de argila. Sobre essa camada, foram pressionados levemente os *stubs*, previamente preparados com uma fita carbono dupla face, fazendo com que a argila ficasse aderida à fita. Após montados, os *stubs* foram metalizados com ouro no Núcleo de Microscopia e Microanálise da UFV. As amostras foram analisadas 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. Foi utilizado o detector de elétrons secundários para a formação de imagens e obtenção de informações morfológicas. A composição química dos materiais estudados por esta técnica foi obtida por Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS). Uma amostra de caulim de baixa cristalinidade, proveniente da Geórgia (EUA), foi utilizado como controle durante esta análise para aferir os resultados de EDS.

4. RESULTADOS

4.1. Atributos físicos

Os resultados da análise granulométrica para os solos estudados estão apresentados na tabela 3. Por meio da observação das proporções entre os teores de argila, silte e areia, esses solos foram enquadrados nas classes texturais “Muito Argilosa”, “Argila”, “Argilo-Arenosa” e “Franco-Argilo-Arenosa”.

Os teores de argila variaram de 0,826 kg kg⁻¹ na amostra 3B, até 0,329 kg kg⁻¹ na amostra 8A, evidenciando grande flutuação na proporção desta fração granulométrica nesses solos muito desenvolvidos. Observou-se ainda que a fração argila representou o maior componente da fração granulométrica de todas as amostras de solo, exceto para as amostras de São Gabriel da Cachoeira - AM (amostras 6, 7, 8 e 9), nas quais esse padrão foi observado apenas para o horizonte B da amostra 7.

Os teores de silte foram bastante baixos em todos os solos estudados (média de 0,099 kg kg⁻¹), o que é condizente com o esperado para solos muito desenvolvidos. Os solos com menor participação desta fração foram aqueles coletados na amazônia, sendo o horizonte A da amostra 9, com 0,044 kg kg⁻¹ de silte, o menos siltoso dentre os solos estudados.

O solo com a maior participação da fração silte foi a amostra 2, com 0,211 kg kg⁻¹ de silte no horizonte A e 0,194 kg kg⁻¹ no horizonte B. Apesar de ser um valor elevado, em comparação com as demais amostras deste trabalho, as relações silte/argila deste solo se mantiveram baixas em virtude dos altos teores de argila, com valores de 0,31 para o horizonte A, e 0,28 para o horizonte B. Esses valores estão bastante abaixo de 0,7, limite estabelecido por SANTOS et al., (2013) para definir horizontes B latossólicos. Essa proporção relativamente alta de silte na amostra 2 pode se dever a presença de pseudo-silte, que são agregados de argila altamente estáveis com dimensões de partículas correspondentes a fração silte, comuns em solos oxídicos (DONAGEMMA et al., 2003). Nesses casos, é indicada a realização de pré-tratamentos para a remoção de matéria orgânica e,

principalmente, dos óxidos de Fe e Al mal cristalizados, gerando um incremento nos teores de argila, com concomitante redução nos teores de pseudo-silte (DONAGEMMA et al., 2003).

Os teores de areia (fina + grossa) variaram de 0,593 kg kg⁻¹ na amostra 6A, até 0,063 kg kg⁻¹ na amostra 3B, com tendência de maiores valores nas amostras coletadas em São Gabriel da Cachoeira (6, 7, 8 e 9).

Tabela 3 – Caracterização textural das amostras de solo.

Amostra	Prof. cm	Areia	Areia	Silte	Argila	Silte/ Argila	Classe Textural
		Grossa	Fina				
		-----kg kg ⁻¹ -----					
1	0-20	0,176	0,178	0,111	0,534	0,21	Argila
	80-100	0,184	0,168	0,098	0,549	0,18	Argila
2	0-20	0,045	0,065	0,211	0,678	0,31	Muito Argilosa
	80-100	0,037	0,073	0,194	0,697	0,28	Muito Argilosa
3	0-20	0,049	0,036	0,107	0,808	0,13	Muito Argilosa
	80-100	0,027	0,036	0,112	0,826	0,14	Muito Argilosa
4	86-132	0,152	0,195	0,125	0,528	0,24	Argila
6	0-20	0,452	0,141	0,049	0,359	0,14	Argilo-Arenosa
	80-100	0,453	0,138	0,051	0,358	0,14	Argilo-Arenosa
7	0-20	0,379	0,108	0,049	0,464	0,11	Argilo-Arenosa
	80-100	0,319	0,111	0,051	0,520	0,10	Argila
8	0-20	0,387	0,141	0,143	0,329	0,43	Franco-Argilo-Arenosa
	80-100	0,410	0,150	0,075	0,365	0,21	Argilo-Arenosa
9	0-20	0,359	0,230	0,044	0,367	0,12	Argilo-Arenosa
	80-100	0,267	0,208	0,081	0,444	0,18	Argilo-Arenosa
10	0-20	0,124	0,135	0,112	0,630	0,18	Muito Argilosa

4.2. Atributos químicos

Os resultados das análises químicas das amostras estudadas estão apresentados na Tabela 4. Os valores de pH em água dos solos estudados variaram de 5,85 no horizonte A da amostra 1, até 3,81 no horizonte A da amostra 9, caracterizando reações de acidez variando de média a muito elevada, segundo a interpretação apresentada por Alvarez et al., (1999). Tal observação encontra-se de acordo com o esperado para solos muito intemperizados, visto que existe certa tendência de acidificação dos solos com o avanço do intemperismo. Dentre as bauxitas, os valores de pH em água variaram de 6,83 (fraca acidez) até 5,16 (média acidez), mantendo a tendência de reação ácida observada nos solos gibbsíticos. Resultado semelhante foi observado na amostra de caulim de Barro Alto (amostra 15), a qual apresentou pH de 5,08.

Os valores de ΔpH (pH em KCl - pH em água) das amostras de solo mantiveram-se, de forma geral, negativos, indicando o predomínio de cargas negativas no complexo sortivo. Nos horizontes B das amostras 2, 3 e 4, entretanto, observam-se valores de $\Delta\text{pH} > 0$, apontando o predomínio de cargas positivas nesses solos em subsuperfície. A presença de horizontes subsuperficiais eletropositivos não é incomum em Latossolos, tendo sido relatada por diversos autores (CAMÊLO, 2013; COSTA, 2003; KER, 1997; NETO et al., 2009). Observou-se ainda que, dentre os solos nos quais foram amostrados os horizontes superficial e subsuperficial, os horizontes superficiais apresentaram valores de ΔpH menores (média de -0,65) em relação aos horizontes de subsuperfície (média de -0,14), indicando maior eletronegatividade nos primeiros centímetros de solo. Essa maior eletronegatividade em superfície está relacionada à maior presença de matéria orgânica nesse primeiro horizonte, a qual pode inclusive alterar o balanço de cargas de positivo para negativo nos primeiros centímetros de solo (OADES, 1984).

A CTC a pH 7 (CTCt) dos solos amostrados variou de 9,94 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ no horizonte A da amostra 1, até 1,71 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ no horizonte B da amostra 8. Percebeu-se grande variação entre os valores de CTCt dos horizontes superficiais (média de 7,4 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$, considerando-se apenas amostras contendo horizontes A e B) para os subsuperficiais (média de 3,2 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$), evidenciando, mais uma vez, a importância da matéria orgânica em solos muito desenvolvidos.

Tabela 4 – Caracterização química das amostras.

Amostra	Prof.	pH H ₂ O	pH KCl	ΔpH	P	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H ⁺ +Al ³⁺	SB	CTC	CTCt	CTCr	V	m	P-Rem	MO
	cm				--mg dm ⁻³ --					cmol _c dm ⁻³				cmol _c kg ⁻¹	-----%-----		mg L ⁻¹	dag kg ⁻¹
1	0-20	5,85	5,00	-0,85	3,4	117	3,88	1,16	0,00	4,6	5,34	5,34	9,94	18,61	53,7	0,0	18,6	3,63
	80-100	5,71	5,65	-0,06	0,0	27	0,76	0,34	0,00	1,8	1,17	1,17	2,97	5,41	39,4	0,0	8,7	1,21
2	0-20	4,88	4,25	-0,63	0,3	38	0,63	0,41	0,27	6,3	1,14	1,41	7,44	10,97	15,3	19,1	14,2	3,90
	80-100	5,02	5,18	0,16	0,0	10	0,37	0,07	0,00	3,0	0,47	0,47	3,47	4,98	13,5	0,0	9,4	1,34
3	0-20	5,29	4,25	-1,04	0,4	40	0,13	0,07	0,27	6,9	0,30	0,57	7,20	8,91	4,2	47,4	16,8	5,37
	80-100	5,44	5,60	0,16	0,0	2	0,01	0,01	0,00	2,8	0,06	0,06	2,86	3,46	2,1	0,0	5,7	2,28
4	86-132	5,2	5,6	0,40	-	0,01	0,7	0,0	0,0	1,5	0,7	0,7	2,2	4,17	32	0	-	-
6	0-20	4,52	3,87	-0,65	0,6	28	0,14	0,07	0,91	5,2	0,28	1,19	5,48	15,26	5,1	76,5	30,1	2,55
	80-100	4,54	4,30	-0,24	0,0	4	0,09	0,03	0,36	2,7	0,13	0,49	2,83	7,91	4,6	73,5	17,5	0,67
7	0-20	3,84	3,72	-0,12	1,7	32	0,09	0,08	1,27	9,7	0,25	1,52	9,95	21,44	2,5	83,6	26,5	4,37
	80-100	4,72	4,12	-0,60	1,1	13	0,05	0,04	0,64	5,5	0,12	0,76	5,62	10,81	2,1	84,2	17,4	2,55
8	0-20	5,29	4,09	-1,20	0,8	24	0,09	0,06	0,55	4,3	0,21	0,76	4,51	13,71	4,7	72,4	32,5	2,02
	80-100	4,46	4,41	-0,05	0,0	1	0,08	0,03	0,18	1,6	0,11	0,29	1,71	4,68	6,4	62,1	22,2	0,40
9	0-20	3,81	3,75	-0,06	0,5	25	0,07	0,06	1,27	7,2	0,19	1,46	7,39	20,14	2,6	87,0	26,5	3,49
	80-100	4,52	4,19	-0,33	0,0	6	0,08	0,03	0,36	3,0	0,13	0,49	3,13	7,05	4,2	73,5	17,3	1,21
10	0-20	5,10	4,46	-0,64	0,6	44	0,53	0,36	0,27	7,2	1,00	1,27	8,20	13,02	12,2	21,3	11,3	4,43
11	-	6,83	-	-	13,1	39	0,54	0,14	0,00	0,0	0,78	0,78	0,78	-	100	0,0	18,3	-
12	-	5,26	-	-	2,5	1	0,09	0,00	0,00	1,2	0,09	0,09	1,29	-	7,0	0,0	2,7	-
13	-	5,16	-	-	0,3	2	0,10	0,00	0,00	0,9	0,11	0,11	1,01	-	10,9	0,0	23,2	-
14	-	5,47	-	-	0,3	2	0,18	0,01	0,00	0,6	0,20	0,20	0,80	-	25,0	0,0	25,0	-
15	-	5,08	-	-	0,1	2	0,08	0,00	1,08	2,2	0,09	1,17	2,29	-	3,9	92,3	17,0	-

A CTC corrigida para a fração argila (CTCr) oferece um indicativo acerca da atividade das argilas, com valores de CTCr maiores ou iguais a $27 \text{ cmol}_c\text{kg}^{-1}$ indicando argilas de atividade alta (Ta), e valores abaixo de $27 \text{ cmol}_c\text{kg}^{-1}$ indicando argilas de atividade baixa (Tb) (SANTOS et al., 2013). A CTCr nos solos estudados variou de 3,46 no horizonte B da amostra 3, até $21,44 \text{ cmol}_c\text{kg}^{-1}$ no horizonte A da amostra 7, classificando a fração argila de todos os solos estudados como Tb. A CTCr dos horizontes A, entretanto, deve ter sido superestimada devido à maior influência da matéria orgânica.

A saturação da CTC trocável por alumínio (m) nos solos estudados variou de 87% (amostra 9A) até 0% nas amostras 1, 2B, 3B e 4. Os maiores valores de m e Al^{3+} foram encontrados nas amostras de São Gabriel da Cachoeira, os quais apresentaram também os menores valores de pH. Nas amostras de bauxita, a saturação por alumínio foi de 0% para todas as amostras. Na amostra de caulim de Barro Alto, por outro lado, foi observado o maior valor de m para as amostras avaliadas neste trabalho (92,3%).

A média da soma de bases dos solos foi de $0,73 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, sendo o maior valor encontrado para o horizonte A da amostra 1 ($5,34 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$). Este horizonte, entretanto, foi considerado um *outlier*, por se encontrar sob canavial adubado. Desconsiderando este solo, a SB variou de $1,14 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ no horizonte superficial da amostra 2, até $0,06 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, no horizonte B da amostra 3, com média de $0,36 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, considerada muito baixa de acordo com Alvarez et al. (1999). Os baixos valores de SB desses solos refletem a intensa lixiviação sofrida por estes, a qual removeu tanto as bases trocáveis que compõem este complexo de troca quanto a sílica, levando à concentração dos óxidos de Al pela remoção dos demais componentes.

A saturação por bases desses solos esteve abaixo de 50% em todas as amostras (média de 12,79%), com exceção do horizonte A da amostra 1, que apresentou V de 53,7%. As amostras de bauxita e caulim apresentaram valores de V proporcionalmente baixos, com exceção da amostra 11, que apresentou 100% de saturação por bases.

Dentre as amostras de solo, os valores de P-rem observados foram, de forma geral, baixos, variando de 5,7 (amostra 3B) até 32,5 (8A), sendo os menores valores

encontrados nos solos mais argilosos. Os baixos valores de P-rem observados nestes solos mostram grande capacidade de adsorção de fósforo em solos muito desenvolvidos. Os valores mais elevados de P-rem foram observados nos solos menos argilosos, sugerindo maior efeito da quantidade de argila (visto que a adsorção de P ocorre predominantemente nesta fração granulométrica) do que da variação da capacidade de adsorção de P desta fase. Nas bauxitas, o P-rem variou de 2,7 (amostra 12) até 25 (amostra 14), mostrando certa semelhança com os solos gibbsíticos avaliados. Entretanto, a moagem mais ou menos eficiente dessas amostras pode levar a diferenças na composição granulométrica do material analisado, tornando difícil a interpretação e a comparação desses resultados pela interdependência entre granulometria e fixação de P.

4.3. Atributos mineralógicos

4.3.1. Extração de Fe e Al pelo método Citrato-Ditionito

Os teores de Fe e Al extraídos pelo método DC (Fe_d) estão apresentados na Tabela 5. Os resultados da extração de Fe mostraram-se bastante variáveis entre as amostras, apresentando um coeficiente de variação de 61,29% entre os totais extraídos. Os maiores teores foram encontrados nas amostras de bauxita (com exceção da amostra 13) e, dentre os solos, naqueles derivados de rochas máficas, semelhantemente ao observado por Fontes e Weed (1991). Os menores valores foram observados nas amostras 5, 13 e 15, com, respectivamente, 2,85, 2,26 e 0,21 dag/kg de Fe_2O_3 .

Observou-se pelas extrações sucessivas de Fe_d que a primeira extração removeu a maior parte (em média, 51,68%) do Fe_d total, conforme indicado na Figura 2. O maior percentual foi observado na amostra 8, com 82,72% no horizonte A, e 78,81% no horizonte B, e a menor, na amostra 11, com apenas 31,75% do Fe_d total removido na primeira extração. Esses resultados diferiram daqueles constatados por Fontes e Weed (1991) utilizando este mesmo método, e por Júnior e Kämpf (2003) com o DCB, que removeram mais de 90% do Fe_d logo após primeira extração. Os menores percentuais de remoção de Fe observados para a primeira extração indicam uma maior dificuldade de dissolução desses óxidos. De acordo

com Junior e Kämpf (2003), óxidos de Fe de alta cristalinidade, ou com elevada substituição de Fe^{3+} por Al^{3+} , podem apresentar uma maior resistência à dissolução com ditionito, sendo muitas vezes necessárias diversas extrações para a remoção total do Fe_d . As extrações seguintes nas amostras estudadas removeram quantidades de Fe_d progressivamente menores (Figura 2), mas mesmo na quinta extração, a remoção de Fe_d ainda foi observada, com uma média de 3,75% do total do Fe_d sendo removido nessa ultima extração.

Os teores de Al extraídos conjuntamente com o Fe pelo método CD (Al_d) variaram de 0,33 dag/kg na amostra 15, até 3,74 dag/kg na amostra 10, com uma média de 1,85 dag/kg entre as amostras. A extração de Al_d removeu menos Al durante a primeira extração, comparativamente ao Fe_d , removendo apenas 40% do Al_d total das cinco extrações. A quinta e última extração, por outro lado, removeu mais Al em relação ao total quando comparado à quinta extração de Fe_d , com 7,64% do Al_d total sendo removido nesta ultima operação.

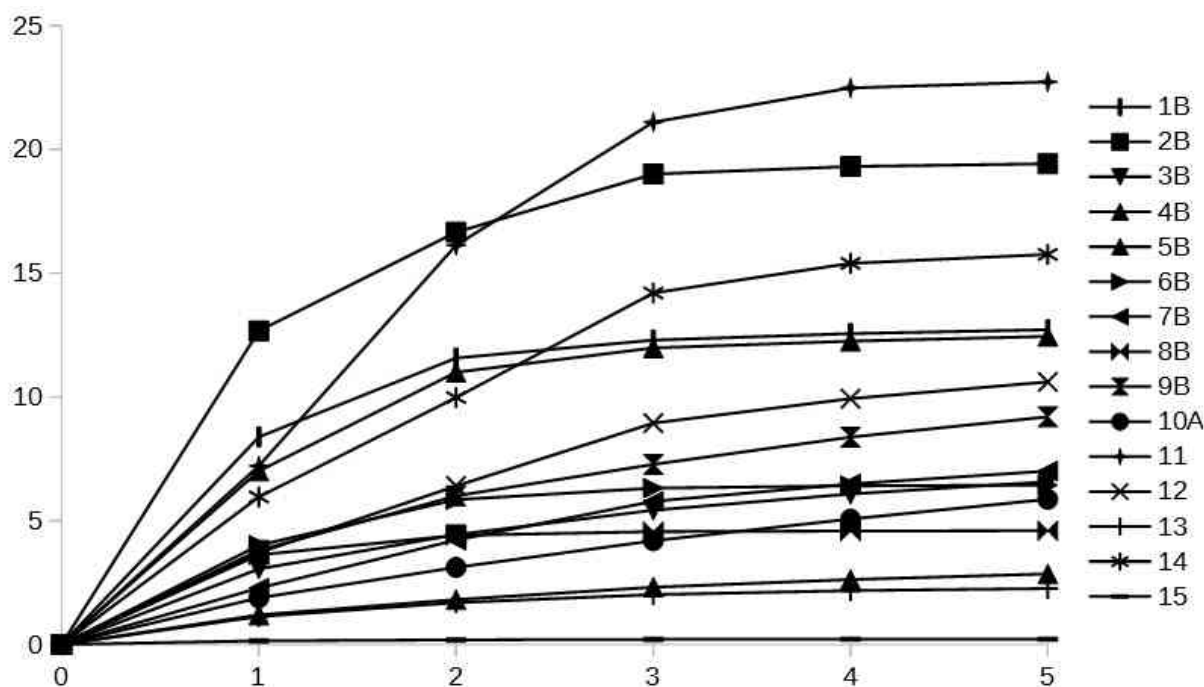


Figura 2 – Teor cumulativo de Fe_2O_3 ao longo das cinco extrações sucessivas com citrato-ditionito na fração argila das amostras estudadas.

Tabela 5 – Ferro e Alumínio extraídos pelo método Citrato-Ditionito na primeira e última (5ª) extração, e o somatório de Fe e Al removido em todas as extrações.

Amostra	Fe ₂ O ₃ (dag/kg)			Al ₂ O ₃ (dag/kg)		
	1ª	5ª	∑ Fe ₂ O ₃	1ª	5ª	∑ Al ₂ O ₃
1A	7,92	0,13	13,04	0,56	0,11	1,60
1B	8,39	0,16	12,72	0,59	0,11	1,28
2A	7,50	0,07	13,85	0,64	0,07	1,58
2B	12,67	0,11	19,42	0,80	0,06	1,71
3A	2,81	0,36	6,91	0,73	0,21	2,76
3B	3,05	0,50	6,58	0,75	0,28	2,29
4	7,01	0,19	12,45	0,57	0,11	1,57
5	1,19	0,23	2,85	0,30	0,14	1,17
6A	4,67	0,01	6,63	1,23	0,03	2,00
6B	4,01	0,03	6,44	1,09	0,04	1,95
7A	3,31	0,37	7,48	0,86	0,22	2,54
7B	2,28	0,52	7,01	0,61	0,28	2,23
8A	3,65	0,00	4,41	0,64	0,03	0,93
8B	3,62	0,01	4,60	0,67	0,02	1,00
9A	3,44	0,55	8,77	0,72	0,30	2,37
9B	3,81	0,82	9,20	0,99	0,35	3,20
10	1,88	0,80	5,87	1,00	0,59	3,74
11	7,22	0,24	22,73	0,46	0,07	1,41
12	3,70	0,68	10,61	0,79	0,32	3,00
13	1,13	0,09	2,26	0,36	0,07	0,89
14	5,96	0,36	15,76	0,32	0,07	1,04
15	0,14	0,00	0,21	0,19	0,02	0,33

4.3.2. Ataque Sulfúrico

Os resultados do Ataque Sulfúrico e as relações moleculares K_i e K_r das amostras estudadas, obtidos através de consulta bibliográfica, estão expostos na Tabela 6. Observou-se uma boa correlação entre os teores de argila, obtidos na análise textural, e a soma dos componentes na forma de óxidos extraídos pelo ataque sulfúrico. A diferença em módulo entre as massas obtidas por esses dois métodos foi, em média, de 12 dag kg^{-1} . Para as amostras 1 e 2, a soma da massa dos óxidos removidos pelo ataque sulfúrico foi superior a massa de argila total, enquanto para as amostras 3, 6, 7, 8 e 9, essa tendência se mostrou invertida.

O índice K_i dos solos estudados apresentou valores bastante baixos, variando de 0,23 no horizonte B da amostra 1, até 1,01 no horizonte A da amostra 8, com média de 0,57, evidenciando o predomínio da gibbsita sobre a caulinita e o elevado grau de desenvolvimento desses solos. O predomínio de minerais oxídicos nessas amostras foi evidenciado também pelos baixos valores de K_r observados. Os valores deste índice variaram de 0,13 na amostra 1B até 0,48 na amostra 8B, com média de 0,28. Foi observado para todos os solos a tendência de diminuição dos valores das relações K_i e K_r do horizonte superficial para o subsuperficial.

A composição elementar da fração argila dos solos estudados variou grandemente entre as amostras. Entretanto, observou-se como tendência geral a predominância de óxidos de Fe e Al nas amostras 1, 2, 3 e 4, e óxidos de Al nas amostras amazônicas. Os teores de Al_2O_3 apresentaram grande variação entre as amostras de solos, com um máximo de 302 g kg^{-1} no horizonte superficial da amostra 3, até um mínimo de 104 g kg^{-1} no horizonte A da amostra 6. As diferenças entre esses valores, entretanto, estiveram mais relacionada às variações entre os teores de argila das amostras. O Al_2O_3 representou, em média, 49% da composição total (convertida para óxidos) das amostras. As menores proporções (de 36 a 39% do total) foram identificadas nas amostras 1 e 2, devido à maior participação do Fe_2O_3 no total de óxidos, e na amostra 4, pela participação acima da média de Fe_2O_3 e SiO_2 .

Os teores de Fe_2O_3 variaram de 342 g kg^{-1} na amostra 2B, até 30 g kg^{-1} na amostra 8B. Apesar da grande variação nos teores de argila entre os solos estudados, percebe-se uma maior participação deste óxido nas quatro primeiras

amostras, e uma participação mais limitada nos solos amazônicos estudados. As amostras 1 e 2 apresentaram a maior participação de Fe_2O_3 , com 46% dos óxidos totais extraídos pelo ataque sulfúrico sendo representados por este óxido, para ambos os horizontes das duas amostras.

Os solos estudados apresentaram teores muito baixos de SiO_2 , variando de 34 g kg^{-1} na amostra 1B, até 118 g kg^{-1} na amostra 4, com média de 59 g kg^{-1} . O SiO_2 representou, em média, apenas 16% da composição total dos solos estudados, com um mínimo na amostra 1B (6%), e máximo na amostra 8A.

O TiO_2 foi o quarto óxido mais abundante na maior parcela dos solos analisados, variando de $2,9 \text{ g kg}^{-1}$ na amostra 9A, até 67 g kg^{-1} na amostra 1B, superando os teores de SiO_2 neste solo.

Tabela 6 – Teores de Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , MnO e TiO_2 , obtidos por Ataque Sulfúrico, e as relações moleculares Ki e Kr.

Amostra	Prof. cm	g kg^{-1}						
		Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	MnO	TiO_2	Ki	Kr
1 ¹	0-20	284	236	36	1,4	60	0,26	0,15
	80-100	306	256	34	1,4	67	0,23	0,13
2 ¹	0-20	314	249	79	1,7	46	0,54	0,30
	80-100	342	287	73	1,5	49	0,43	0,25
3 ²	0-20	147	302	43	0,2	15	0,24	0,18
	80-100	145	297	40	0,1	14	0,23	0,17
4	86-132	188	207	118	0,8	16	0,97	0,61
6 ³	0-20	36	104	59	0,0	45	0,96	0,42
	80-100	41	146	52	0,0	14	0,60	0,28
7 ³	0-20	92	143	79	0,0	6,2	0,94	0,34
	80-100	101	175	73	0,0	17	0,71	0,26
8 ³	0-20	27	117	69	0,0	3,5	1,01	0,48
	80-100	30	155	51	0,0	9,5	0,56	0,28
9 ³	0-20	63	135	42	0,0	2,9	0,52	0,21
	80-100	84	201	39	0,0	8,5	0,33	0,14

¹ - III RCC (1982)

² - Carvalho Jr. (2000). Resultados de MnO obtidos pelo autor do presente trabalho.

³ - Moreira (2016).

As amostras estudadas apresentaram teores bastante baixos de MnO, em comparação com os demais elementos analisados, sendo os maiores valores encontrados nas amostras 1 e 2. A quantidade de MnO detectada nos solos amazônicos foi desprezível, sendo encontradas quantidades inferiores a 0,02 g kg⁻¹ em todas essas amostras estudadas. Para as bauxitas e caulins, observou-se a mesma tendência, com teores deste óxido raramente ultrapassando 0,4 g kg⁻¹.

4.3.3. Difractometria de Raios-X

A composição mineralógica dos solos e bauxitas utilizados neste trabalho, analisada por difratometria de raios-X, está resumida na Tabela 7. Os difratogramas de raios-X dos solos, bauxitas e caulins estão apresentados nas Figuras 3 até 34. Esses difratogramas foram obtidos a partir de amostras não orientadas, preparadas pelo método do pó, para as frações argila desferrificada e areia, e amostras orientadas de argila natural. Os difratogramas referentes às frações argila desferrificada em lâminas orientadas, e silte de amostras não orientadas, estão expostos no Anexo (Figuras 1A até 14A). Da fração silte foram analisadas apenas as amostras 2, 3, 9, 11, 12, 13, 14 e 15, representativas da composição mineralógica desta fração.

Os minerais identificados nos solos e bauxitas são, de forma geral, típicos de solos bastante desenvolvidos, com predomínio de gibbsita e caulinita na fração argila, e quartzo na fração areia. Na fração silte, observou-se uma composição intermediária entre as frações areia e argila, com predomínio de quartzo e gibbsita.

A composição mineralógica relativamente simples identificada nas amostras levou a observação de poucas diferenças em termos de espécies minerais entre as diferentes amostras de solos e bauxitas estudadas. Nos solos gibbsíticos, esta pequena diferenciação se deu tanto entre as amostras como entre os horizontes superficiais e subsuperficiais. Não foram encontradas diferenças em termos de composição mineralógica entre os horizontes de um mesmo solo, exceto para a fração areia do solo 8, e silte do solo 9, conforme indicado na Tabela 7.

Tabela 7 - Ocorrência de minerais nas frações areia, silte e argila dos solos, bauxitas e caulins.

Amostra	Areia	Silte	Argila
1A	Gb, Qz, Mh/Mt, Hm	-	Gb, Ct, An, Hm, Gt, Mh/Mt
1B	Gb, Qz, Mh/Mt, Hm	-	Gb, Ct, An, Hm, Gt, Mh/Mt
2A	Gb, Qz, Mh/Mt, Hm	Gb, Qz, Mg/Mt, Hm	Gb, Ct, An, Hm, Gt, Mh/Mt
2B	Gb, Qz, Mh/Mt, Hm	Gb, Qz, Mg/Mt, Hm	Gb, Ct, An, Hm, Gt, Mh/Mt
3A	Gb, Qz, Ct, An, Gt, Hm	Gb, Qz, Ct, An, Gt, Hm	Gb, Ct, An, Gt
3B	Gb, Qz, Ct, An, Gt, Hm	Gb, Qz, Ct, An, Gt, Hm	Gb, Ct, An, Gt
4	Qz, Il, Gt, Hm	-	Gb, Ct, An, 2:1, Il, Hm, Gt
5	Gb, Qz, Ct, Hm	-	Gb, Ct, An, Hm, Gt
6A	Qz	-	Gb, Ct, Gt, An
6B	Qz	-	Gb, Ct, Gt, An
7A	Qz, Gb	-	Gb, Ct, Gt, An
7B	Qz, Gb	-	Gb, Ct, Gt, An
8A	Qz, Gb	-	Gb, Ct, Gt, An
8B	Qz	-	Gb, Ct, Gt, An
9A	Qz, Gb	Gb, Qz, An	Gb, Ct, Gt, An
9B	Qz, Gb	Gb, Qz, Il, An	Gb, Ct, Gt, An
10	Gb, Qz, Gt	-	Gb, Ct, Gt, Hm, An
11	Gb, Qz, Ct, Il, Gt, Hm	Gb, Qz, Ct, Il, Gt, Hm	Gb, Ct, Il, Gt, Hm, Dp
12	Gb, Qz, Gt, Hm	Gb, Qz, Gt, Hm	Gb, Ct, An, Gt, Hm
13	Gb	Gb	Gb, Ct, An, Gt, Bh
14	Gb, Hm, Gt	Gb, Hm, Gt	Gb, Ct, Gt, Hm, An, Bh?
15	Ct, Hl	Ct, Hl	Ct, Hl
16*	-	-	Ct

* As frações areia, silte e argila não foram separadas nesta amostra, sendo a composição mineralógica da mistura dessas três fases apresentada nesta tabela como fração argila.

Nas amostras coletadas na região de Ribeirão Preto - SP (amostras 1 e 2), observou-se grande influência do material de origem (basaltos da Formação Serra Geral) na composição mineralógica dos solos. Na fração argila dos horizontes superficial e subsuperficial de ambos os solos (Figuras de 3 até 6), observou-se o predomínio de gibbsita e caulinita. Tal informação foi inferida pela maior intensidade dos picos (002) e (110) da gibbsita ($d = 0,485$ e $0,438$ nm, respectivamente), e os picos (001) e (002) da caulinita ($d = 0,717$ e $0,358$ nm).

Além desses minerais, observou-se também a presença de picos de hematita, goethita, anatásio e magnetita e/ou maghemita. A presença de anatásio foi constatada pela ocorrência de um pico em $d = 0,352$ nm ($I/I_1 = 100$), formando um dubileto com o pico (002) da caulinita. Esse pico pode ser melhor observado nas amostras de argila desferrificada não orientada, pela redução da interferência dos óxidos de Fe, e diminuição da intensidade do pico (002) da caulinita.

Nas amostras de argila natural, foi constatada a presença de um pico bastante intenso na região correspondente a um $d \approx 0,269$ nm, indicativo da presença de hematita (pico (104), de $I/I_1 = 100$) e/ou goethita (pico (130), $I/I_1 = 30$). Entretanto, a menor intensidade observada no pico de $I/I_1 = 100$ (100) da goethita (d próximo de $0,418$ nm), e maiores intensidades dos picos de $I/I_1 < 100$ da hematita, parecem indicar uma maior participação deste último mineral nessas amostras.

A presença de magnetita e/ou maghemita nesses solos, ambos minerais com propriedades magnéticas, foi constatada pela atração magnética entre componentes das frações areia, silte e argila a um ímã de bolso; e pela presença de picos nos difratogramas que correspondem a valores de $d = 0,251$ e $0,294$ nm, os quais podem referir-se tanto a magnetita quanto a maghemita. Entretanto, devido a semelhança entre esses picos (em adição à possibilidade de deslocamentos nos valores de d causados por substituições isomórficas), a exata identificação desses minerais foi dificultada.

Nas frações silte (avaliada pela amostra 2, cujo difratograma encontra-se apresentado na Figura A1, Anexos) e areia (Figuras 7 e 9) dessas amostras, foi possível observar a presença de picos intensos de quartzo, sugerindo o predomínio deste mineral em ambas as frações. É possível observar também a presença de gibbsita, hematita e maghemita/magnetita, em picos com intensidades relativamente

baixas, sugerindo que estes possuem uma participação limitada na composição mineralógica dessas frações.

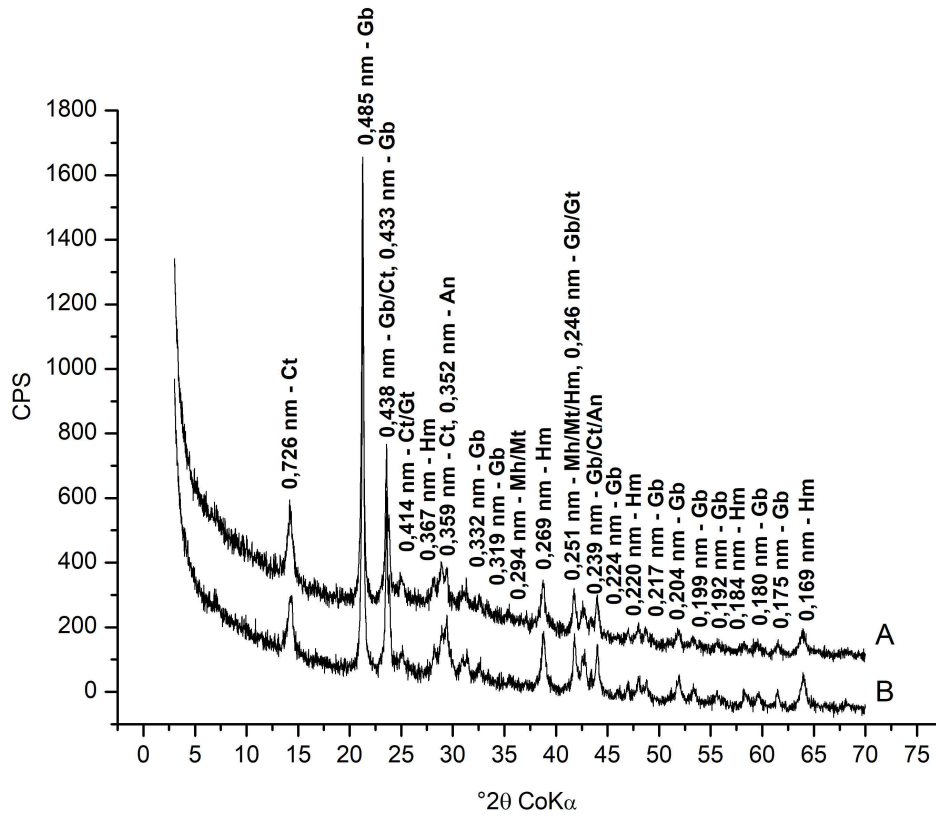


Figura 3 – Difratoogramas de raios - X da fração argila da amostra 1 (horizontes A e B). Amostras orientadas.

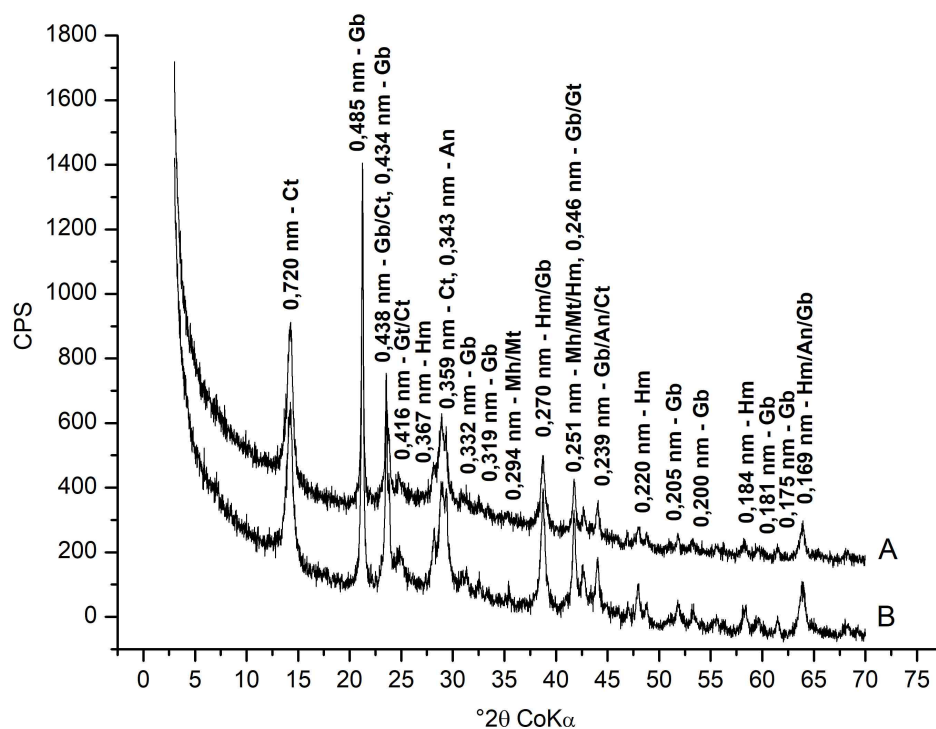


Figura 4 – Difratoformas de raios - X da fração argila da amostra 2 (horizontes A e B). Amostras orientadas.

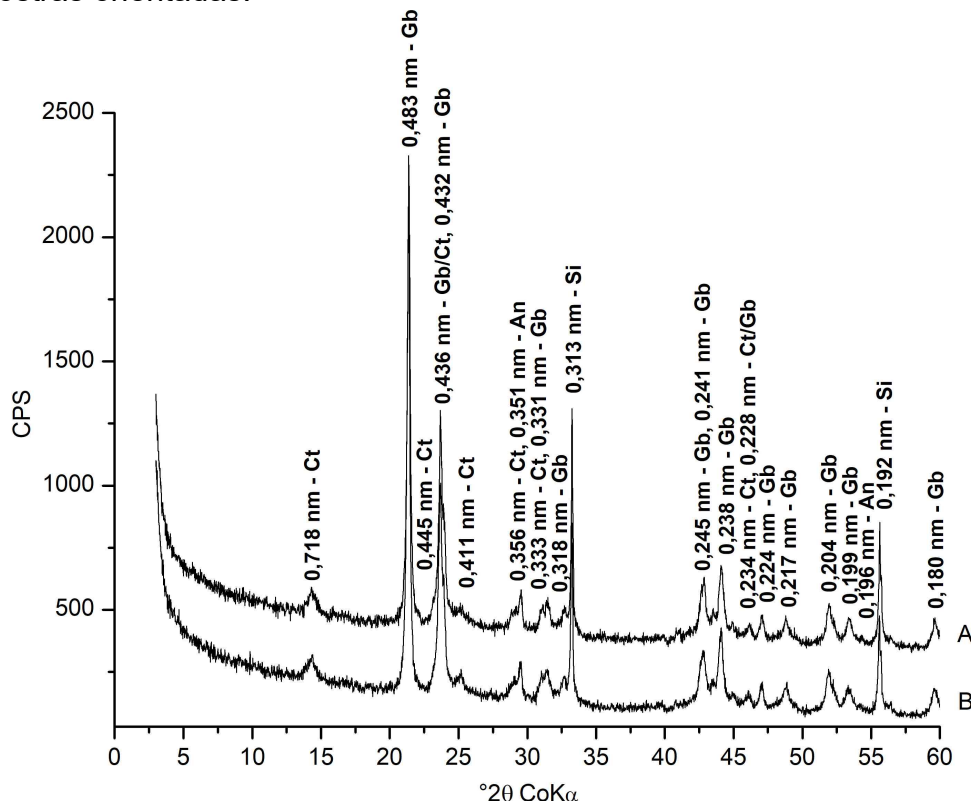


Figura 5 – Difratoformas de raios - X da fração argila desferrificada da amostra 1 (horizontes A e B). Amostras não orientadas.

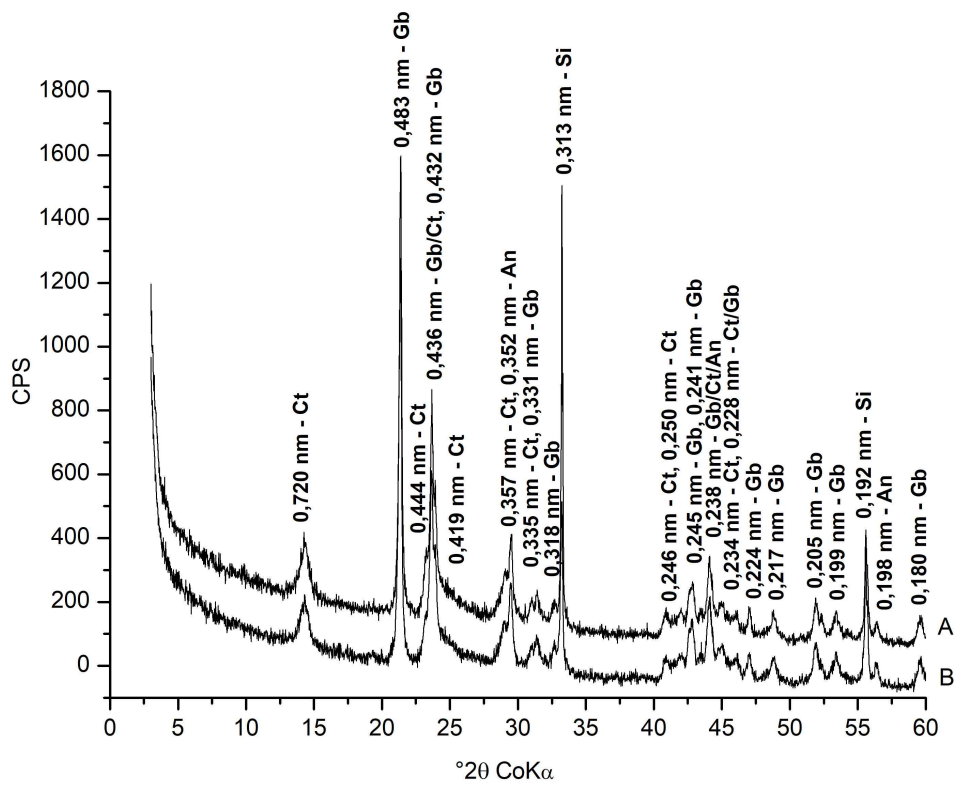


Figura 6 – Difratoformas de raios - X da fração argila desferrificada da amostra 2 (horizontes A e B). Amostras não orientadas.

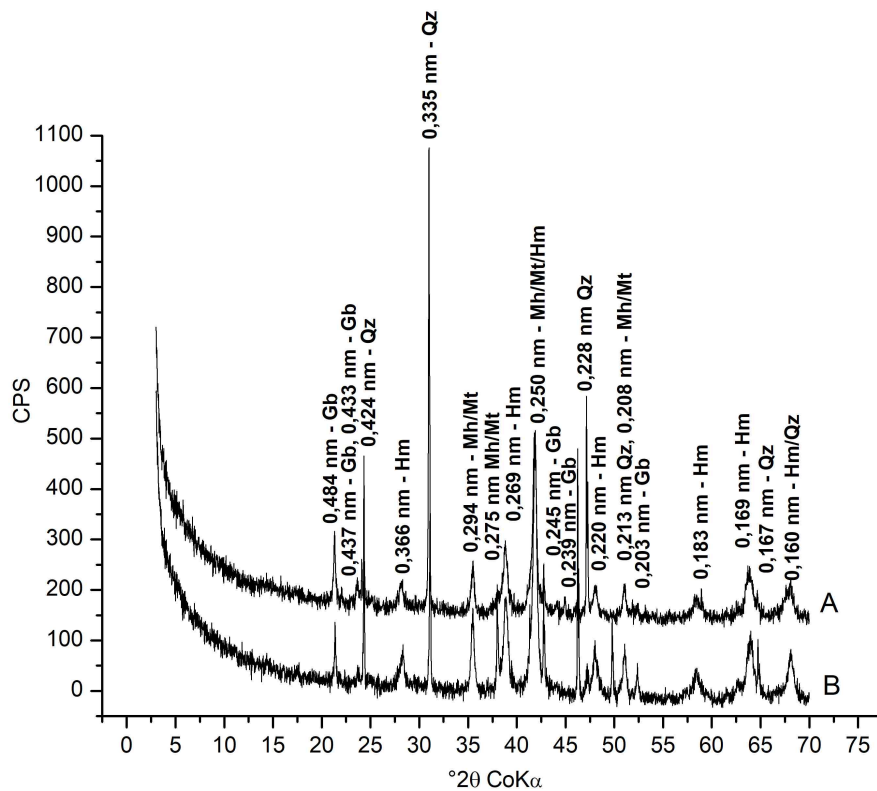


Figura 7 – Difratoformas de raios - X da fração areia da amostra 1 (horizontes A e B). Amostras não orientadas.

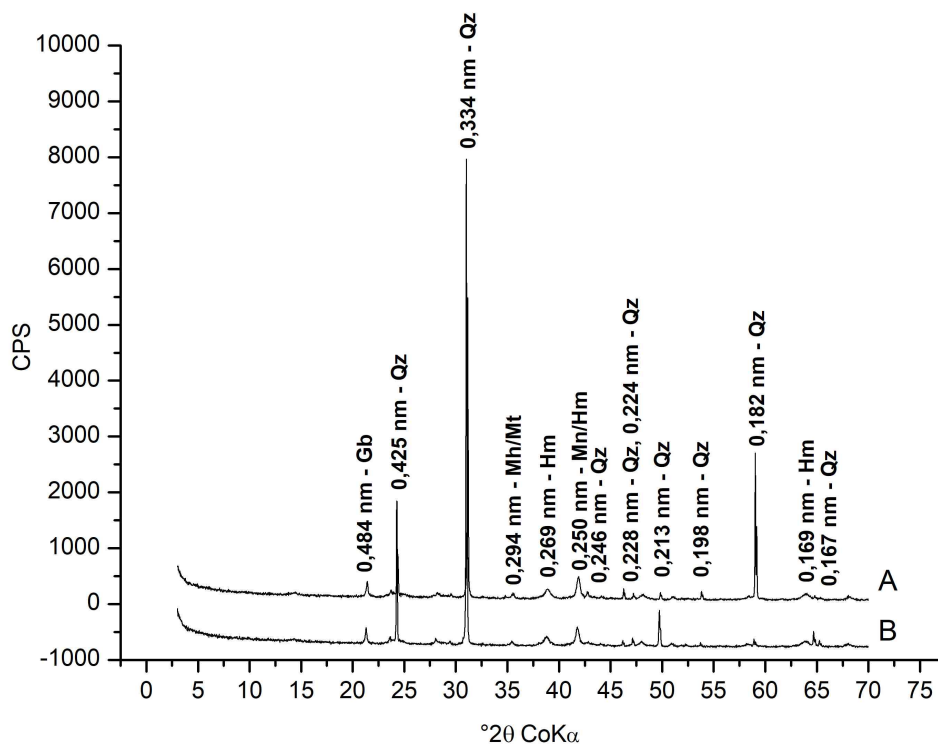


Figura 8 – Difratoogramas de raios - X da fração areia da amostra 2 (horizontes A e B). Amostras não orientadas.

Na fração argila da amostra 3, observou-se a presença de gibbsita, caulinita, goethita e anatásio (Figuras 9 e 10). Não foi constatada a presença de hematita neste solo, observação condizente com as cores amareladas por ele apresentadas. Mesmo em quantidades bastante reduzidas, a hematita tende a imprimir suas cores avermelhadas aos solos. Desta forma, em solos bastante amarelados, a participação deste mineral pode ser considerada ínfima (RESENDE et al., 1987).

Nota-se pelos difratogramas a presença de dois picos bastante intensos de gibbsita, seguidos por outros 13 picos menos intensos referentes a este mineral. A grande intensidade e boa definição desses picos indicam o predomínio deste mineral sobre os demais. Percebe-se ainda nas lâminas de argilas orientadas uma maior proximidade (em termos de intensidade) entre o pico de maior intensidade da gibbsita (002) com aqueles de menor intensidade, particularmente o pico (110), em comparação com as demais amostras avaliadas neste trabalho. No horizonte B

desta amostra, o pico (002) da gibbsita foi, desconsiderando-se a linha de base, 2,2 vezes maior que o segundo pico mais intenso deste mineral (110).

Nas frações areia (Figura 11) e silte (Figura A2, Anexos) dessa amostra, predominaram picos de gibbsita, quartzo e anatásio, com ocorrência de picos menos intensos de caulinita e goethita. Diferentemente da fração areia dos demais solos avaliados neste trabalho, nos quais a gibbsita aparece como um componente secundário, com picos pouco expressivos, nesta amostra os picos da gibbsita mostram-se quase tão intensos quanto os do quartzo. Isto sugere que, neste solo, a gibbsita representa uma porção expressiva da fração areia, na forma de flocos grandes ou agregados de boa estabilidade. A ocorrência de caulinita, incomum nesta fração granulométrica, deve estar relacionada à formação de agregados estáveis deste mineral com óxidos de Fe e Al, originando uma estrutura (pseudo-areia) suficientemente estável para resistir ao procedimento de dispersão (DONAGEMMA et al., 2003). A goethita (assim como a hematita, identificada na fração areia das amostras 1 e 2), pode ocorrer também como um recobrimento nas partículas grosseiras (BARRAL SILVA; GUITIAN OJEA, 1991; BIRNIE; PATERSON, 1991; SCHEIDEGGER; BORKOVEC; STICHER, 1993), permitindo a identificação desse mineral na fração areia desse solo.

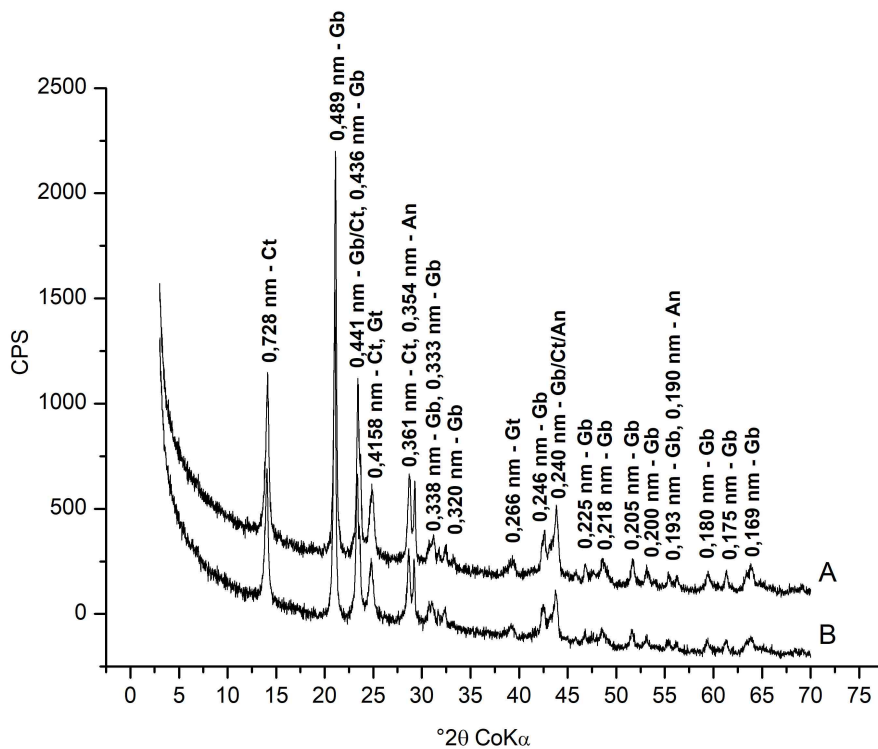


Figura 9 – Difrato gramas de raios - X da fração argila da amostra 3 (horizontes A e B). Amostras orientadas.

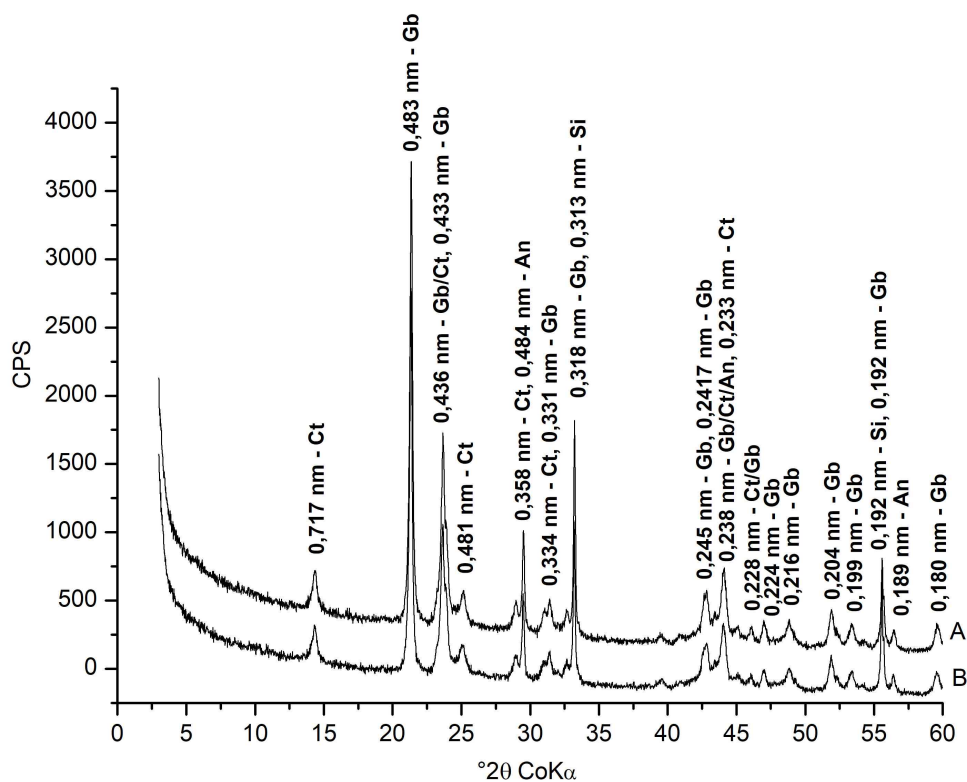


Figura 10 – Difrato gramas de raios - X da fração argila desferrificada da amostra 3 (horizontes A e B). Amostras não orientadas.

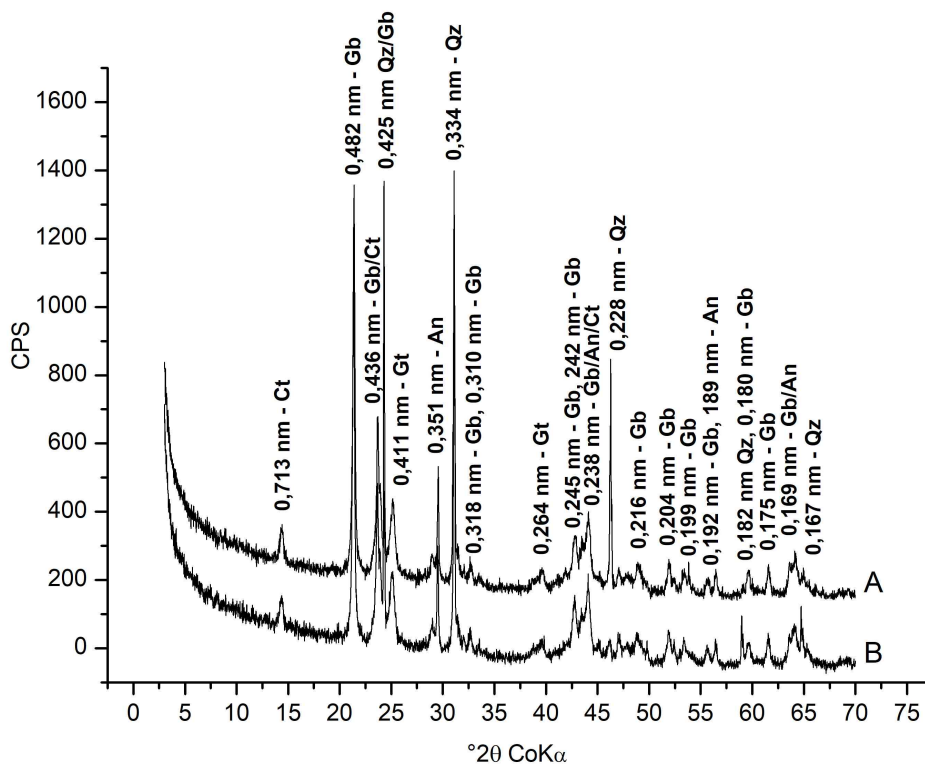


Figura 11 – Difratoformas de raios - X da fração areia da amostra 3 (horizontes A e B). Amostras não orientadas.

As amostras 4 e 5 representaram os solos mais cauliniticos abordados neste trabalho. Nos difratogramas da fração argila em lâminas orientadas desses solos (Figuras 12 e 13), foram observados picos intensos da caulinita, com destaque para os picos (001), (002) e (003), magnificados pela orientação das argilas submetidas a esta análise. O pico de $I/I_1 = 100$ da caulinita (001) foi o mais intenso nos difratogramas de ambas as amostras, sendo o pico de $I/I_1 = 100$ da gibbsita apenas o segundo (amostra 4) ou terceiro (amostra 5) mais intenso, indicando o predomínio desses dois minerais nesta fração. Além de caulinita e gibbsita, foi observada também a presença de goethita, hematita e anatásio em ambas as amostras, e minerais 2:1, na amostra 4, dentre os quais foi possível distinguir a illita.

Nos difratogramas obtidos para as argilas não orientadas (Figura 14 e 15), observou-se uma severa diminuição na intensidade dos picos basais da caulinita em relação àqueles observados na amostra orientada. Concomitantemente, percebeu-se um aumento na intensidade de picos alheios ao plano basal, por exemplo, para

os picos correspondentes aos valores de $d = 0,2566$ nm e $0,2495$ nm. Os picos da gibbsita não exibiram tendências semelhantes, o que fez com que esse mineral exibisse os picos de maior intensidade ((002) e (110)) nessas condições.

Na fração areia dessas amostras (Figuras 16 e 17), constatou-se o predomínio de quartzo, acompanhado, na amostra 5, de picos pouco intensos de gibbsita. Observou-se também nessa amostra picos mal definidos (largos) e muito pouco intensos de caulinita e hematita. Na amostra 4, foram encontrados picos de illita, hematita e goethita. Esses picos foram pouco intensos, mas apresentaram melhor definição do que aqueles observados para caulinita e hematita na amostra 5.

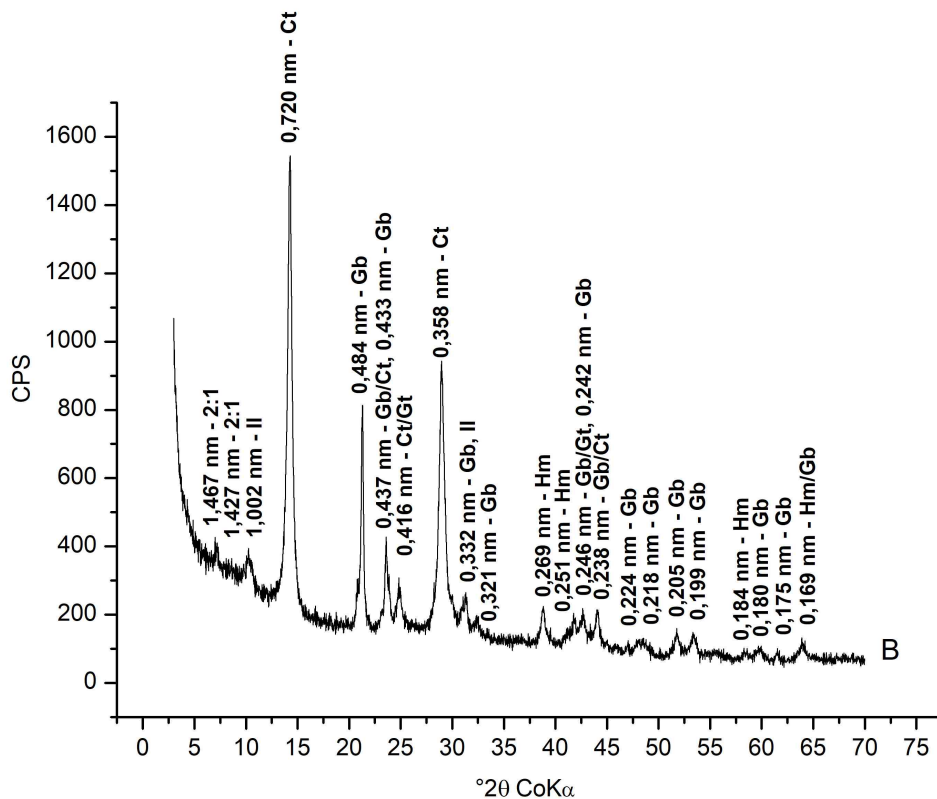


Figura 12 – Difratoograma de raios - X da fração argila da amostra 4 (horizonte B). Amostra orientada.

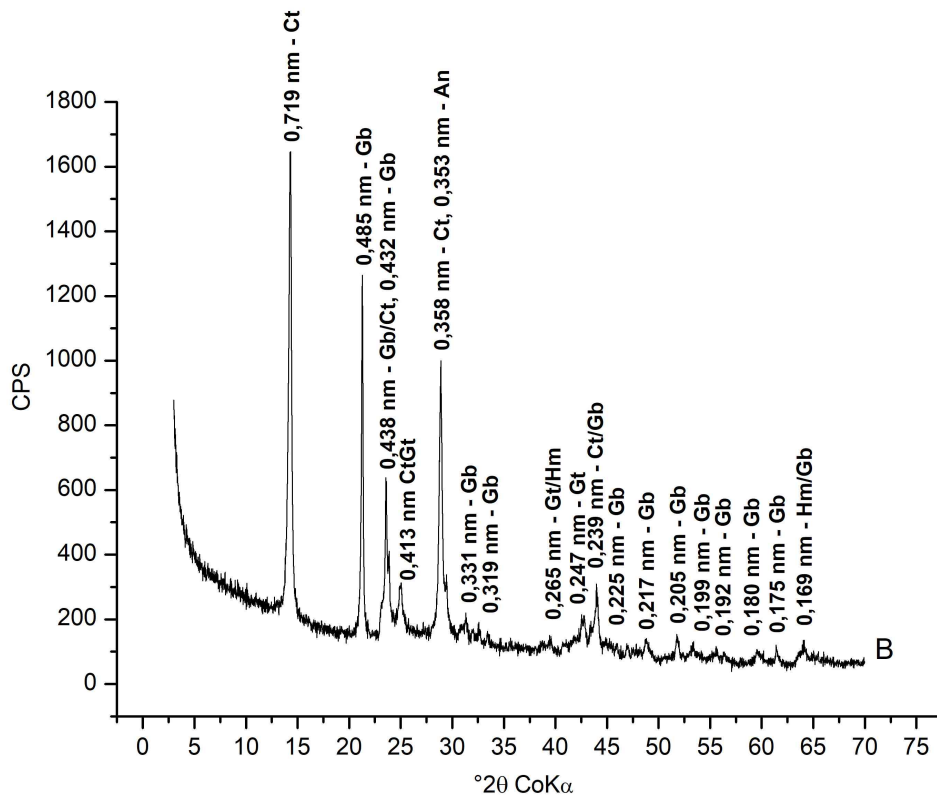


Figura 13 – Difratoograma de raios - X da fração argila da amostra 5 (horizonte B). Amostra orientada.

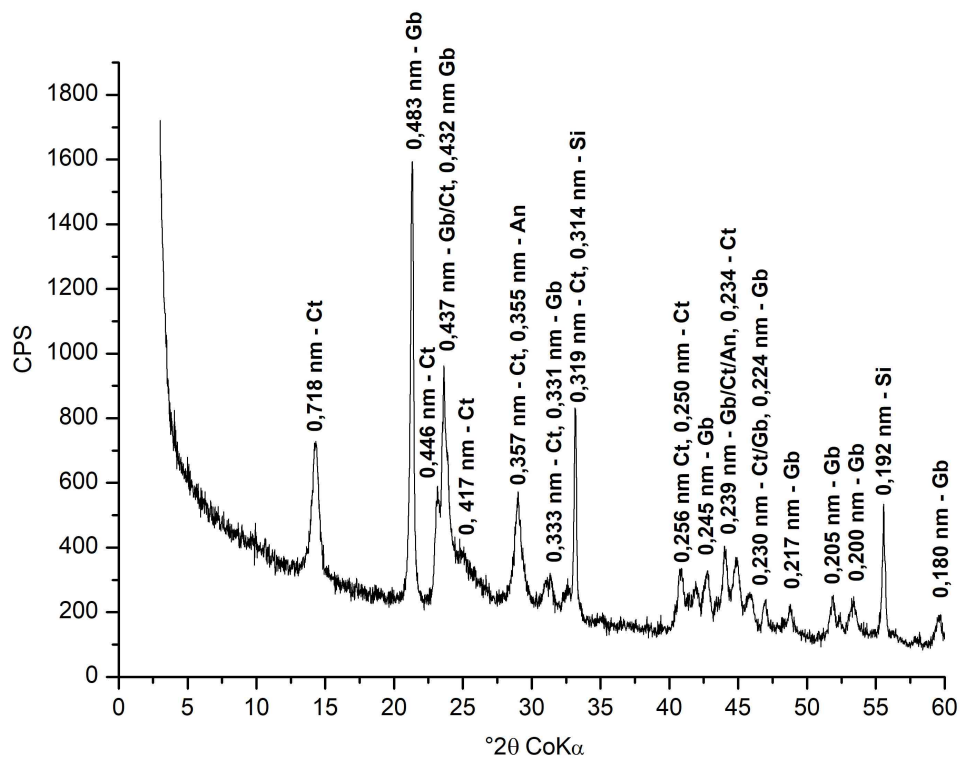


Figura 14 – Difratoograma de raios - X da fração argila desferrificada da amostra 4 (horizonte B). Amostra não orientadas.

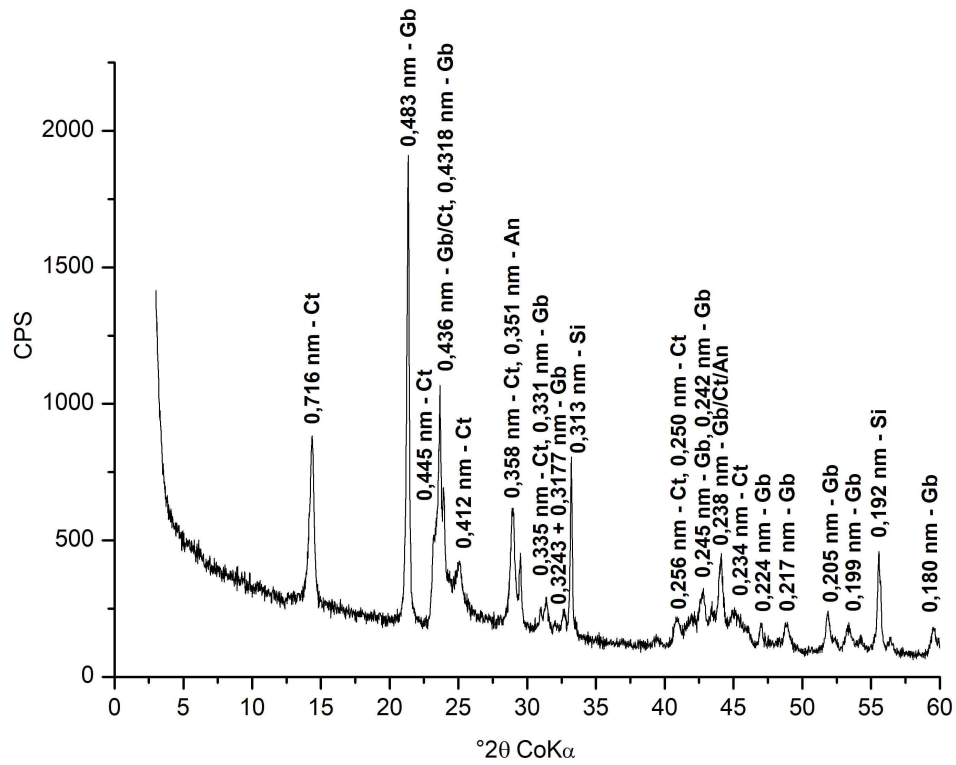


Figura 15 – Difratoograma de raios - X da fração argila desferrificada da amostra 5 (horizonte B). Amostra não orientadas.

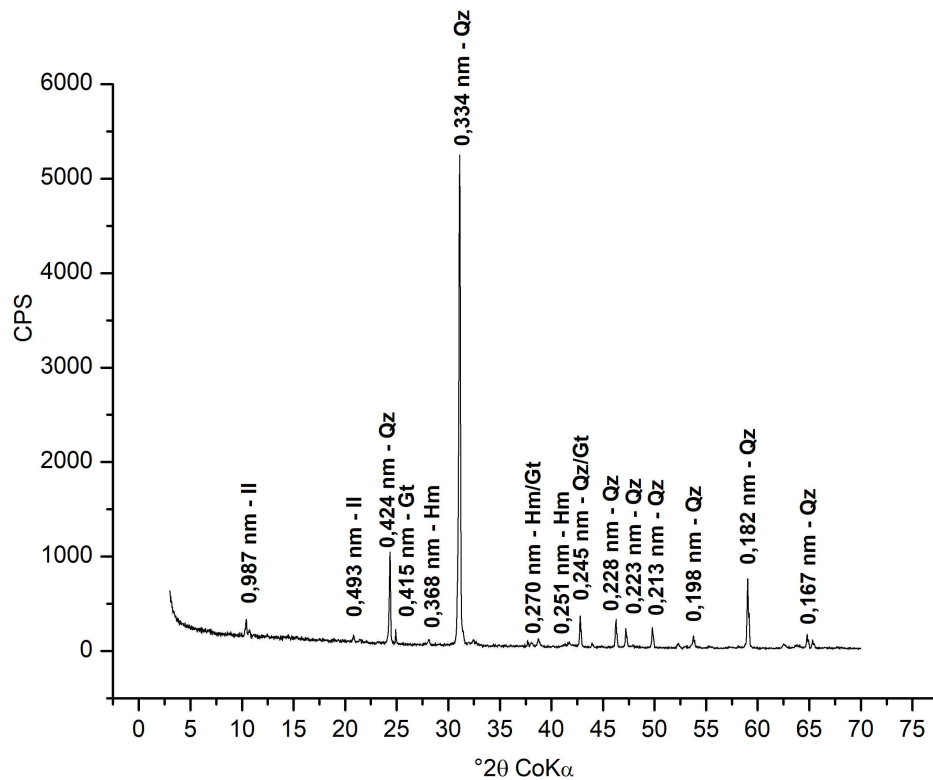


Figura 16 – Difratoograma de raios - X da fração areia da amostra 4 (horizonte B). Amostra não orientadas.

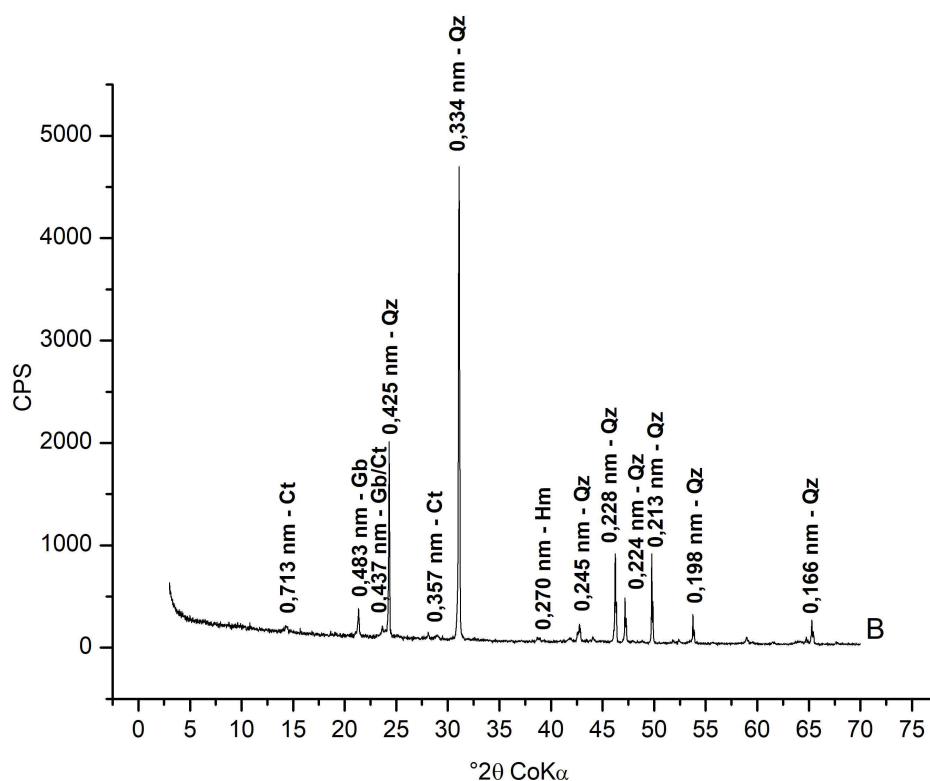


Figura 17 – Difratoograma de raios - X da fração areia da amostra 5 (horizonte B). Amostra não orientadas.

Na fração argila dos solos de São Gabriel da Cachoeira - AM (amostras 6, 7, 8 e 9), observou-se a presença de gibbsita, caulinita, anatásio e goethita, sem a aparente participação de picos de hematita, condizente com as cores amareladas apresentadas por esses solos (Figuras 18 e 19). À semelhança dos demais solos estudados, nota-se o predomínio de gibbsita na fração argila desses solos amazônicos. Ao contrario do que foi observado nas amostras de 1 a 5 em lâminas de argilas orientadas, entretanto, foi possível notar nesses solos um pico muito intenso de gibbsita (002) ($d = 0,485 \text{ nm}$, $I/I_1 = 100$), seguido de outros picos muito menos intensos deste mineral, como o pico (110) ($d = 0,438$, $I/I_1 = 30$). Para as amostras de 1 a 5, foram detectados picos (002) de 2 a 3 vezes maiores que os picos (110) (desconsiderando a linha de base). Nesses solos amazônicos, entretanto, foram observados picos (002) de 13 (amostra 7B) até 40 (amostra 9A) vezes maiores que o pico (110).

A fração silte foi avaliada apenas para a amostra representativa 9 (Figura A3, Anexos), sendo as demais amostras amazônicas deste trabalho consideradas semelhantes. Nesta fração, observou-se a predominância de quartzo e gibbsita, com seus respectivos picos de $I/I_1 = 100$ bastante agudos. Ilita (encontrada exclusivamente no horizonte B deste solo) e anatásio, em proporções muito menores, também foram identificados.

As areias desses solos foram as mais homogêneas do ponto de vista mineralógico, com predomínio de quartzo em superfície e subsuperfície (Figura 20). Além deste mineral, foram identificados também picos de gibbsita na fração areia das amostras 7 e 9, e no horizonte A da amostra 8. O predomínio do quartzo foi evidenciado pela intensidade dos picos de difração deste mineral, intensos em todos os difratogramas obtidos, além da baixa expressão (ou ausência, no caso da amostra 6) de picos referentes a outros minerais nesta fração.

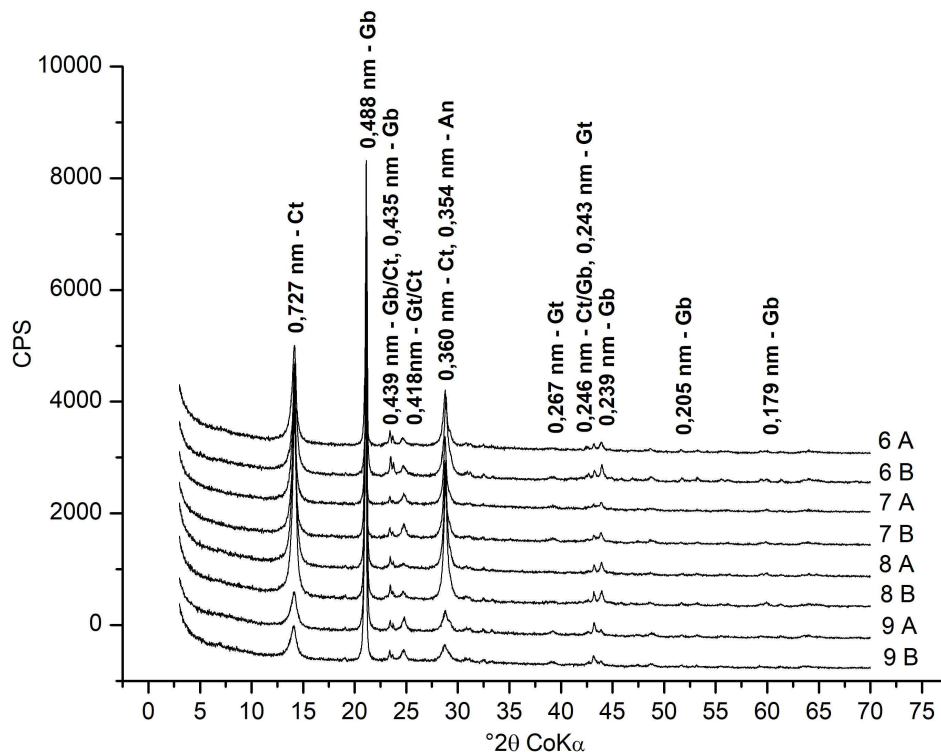


Figura 18 – Difratogramas de raios - X da fração argila das amostras 6, 7, 8 e 9 (horizontes A e B). Amostras orientadas.

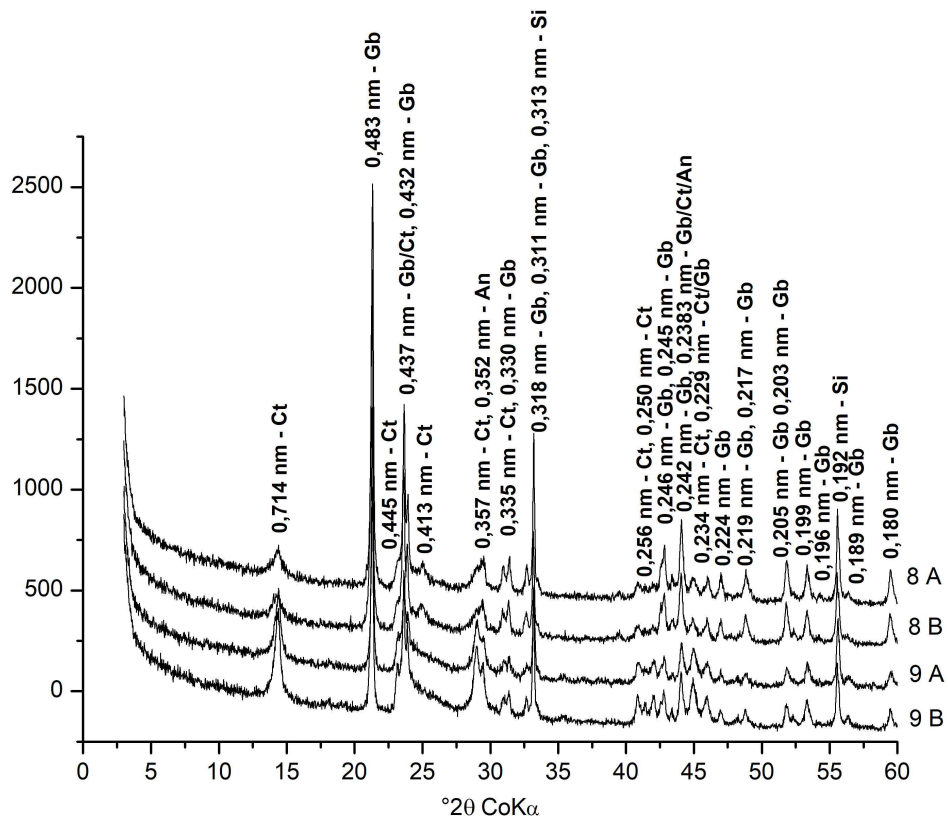


Figura 19 – Difractogramas de raios - X da fração argila desferrificada das amostras 6, 7, 8 e 9 (horizontes A e B). Amostras não orientadas.

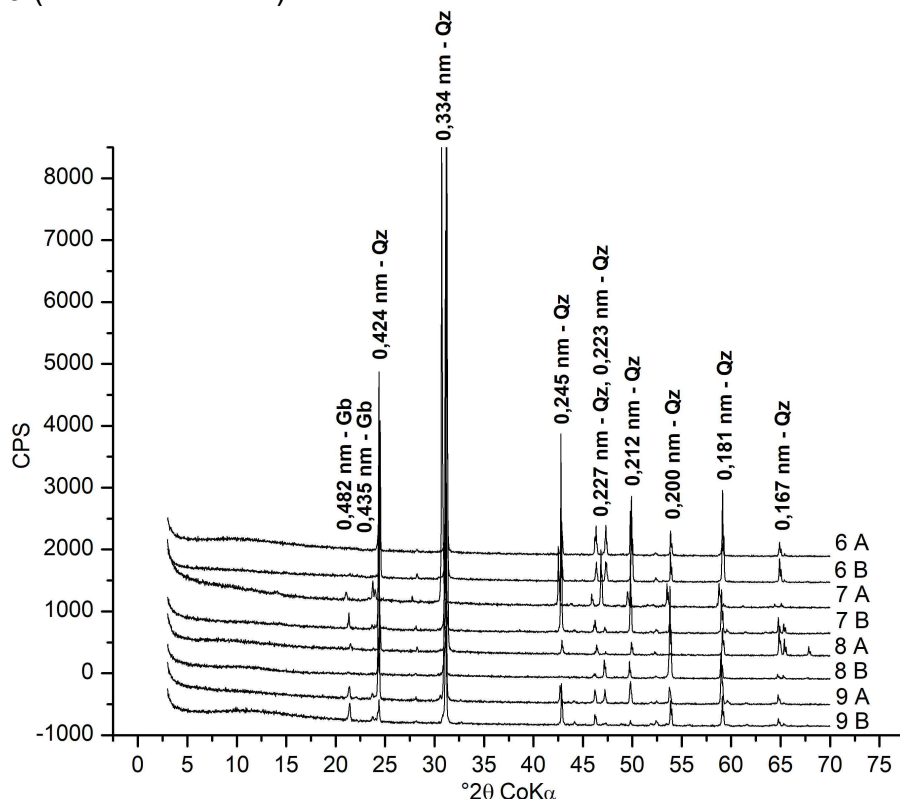


Figura 20 – Difractogramas de raios - X da fração areia das amostras 6, 7, 8 e 9 (horizontes A e B). Amostras não orientadas.

Nas argilas separadas das amostras de bauxita (amostras 11, 12, 13 e 14) e do solo sobre bauxita (amostra 10), observou-se grande predominância da gibbsita sobre os demais óxidos de Al típicos de bauxitas, como a boehmita e o diásporo (Figuras de 21 até 29). Picos de intensidade muito baixa de boehmita foram identificados na amostra 13, e um pico em $d = 0,317$ nm, correspondente a um dos picos de $I/I_1 = 100$ da boehmita, foi identificado no difratograma obtido em lâmina orientada da argila desferrificada da amostra 14. Não foi identificado neste difratograma, entretanto, o pico em $d = 0,612$ nm, também de $I/I_1 = 100$ da boehmita. Um pico ($I/I_1 = 100$) de intensidade muito baixa do diásporo foi detectado na amostra de argila desferrificada de Ouro Preto. Este pico pode ser melhor observado na amostra de argila desferrificada orientada (Figura A11, Anexos). Na amostra de argila natural, o ruído nos difratogramas causado pelos óxidos de Fe provavelmente encobriu este pico, impedindo sua detecção.

Hematita (com exceção da amostra de 13), anatásio (com exceção da amostra 11), caulinita e goethita também estiveram presentes na fração argila dessas amostras, demonstrando boa semelhança, em termos de composição mineralógica, das amostras de bauxita com os solos gibbsíticos. Os picos da caulinita, entretanto, apresentam-se bastante baixos nessas amostras (com exceção da amostra 11), fato provavelmente relacionado ao processo de bauxitização, no qual a intensa lixiviação de sílica progride de forma a tornar instável este mineral. Na amostra 11, foram identificados picos mais intensos da caulinita, em comparação com outras amostras de bauxita, e constatou-se ainda a presença de picos bem definidos de illita na fração argila.

As frações silte e areia das amostras de bauxita apresentaram difratogramas muito semelhantes, e estão apresentados conjuntamente nas Figuras de 31 até 34. Diferentemente da fração argila, as frações silte e areia não exibiram picos de caulinita, com exceção da amostra 11, que apresentou picos muito pequenos deste mineral. Tal diferença pode estar relacionada à boa individualização dos cristais de caulinita durante a moagem, separados dos demais componentes da bauxita neste procedimento. A exclusão da caulinita nas frações silte e areia resultou na obtenção de um material praticamente livre de outras fases minerais na amostra 13, na qual foram identificados apenas picos de gibbsita. Nas amostras 11, 12 e 14, foram

identificados também picos de hematita e goethita, os quais representaram os únicos minerais presentes além da gibbsita na amostra 14. Na amostra 12, além dos componentes já citados, foram observados picos referentes ao mineral quartzo. A amostra 11 foi a mais heterogênea em termos de composição mineralógica, apresentando picos agudos e intensos de gibbsita, ilita e quartzo, além de picos menores de caulinita, goethita e hematita. A fração areia do solo sobre bauxita assemelhou-se às demais amostras de areias provenientes de solos, com predomínio de picos intensos de quartzo, e picos menores de gibbsita e goethita (Figura 30).

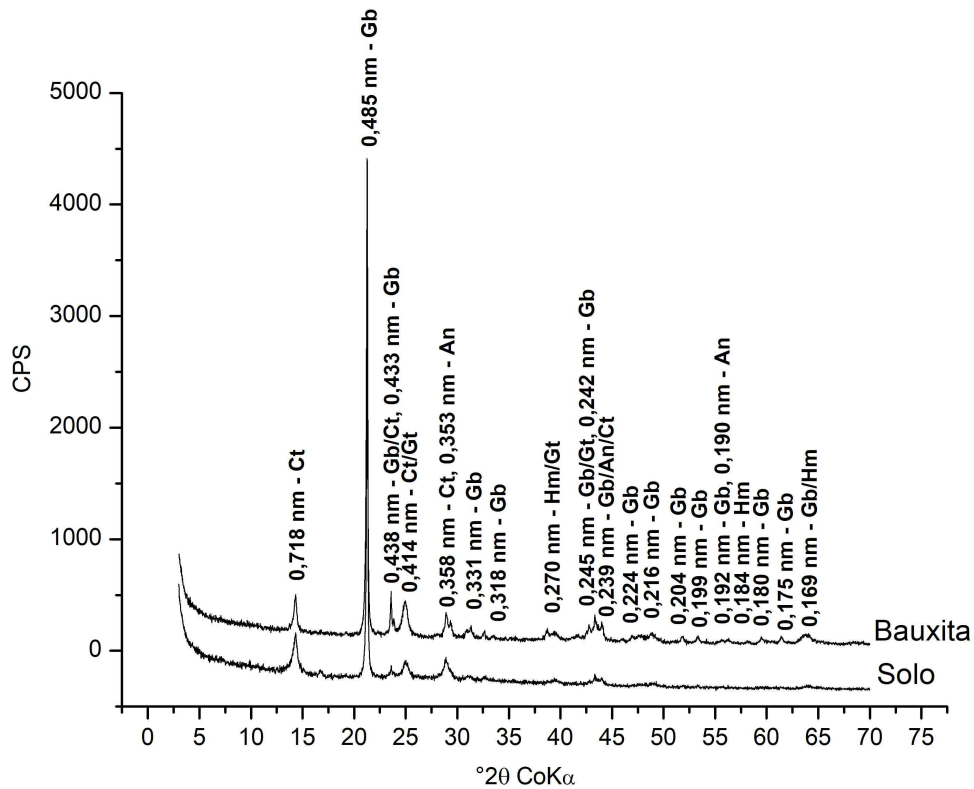


Figura 21 – Difratoograma de raios - X da fração argila das amostras 10 (Solo) e 12 (Bauxita). Amostras orientadas.

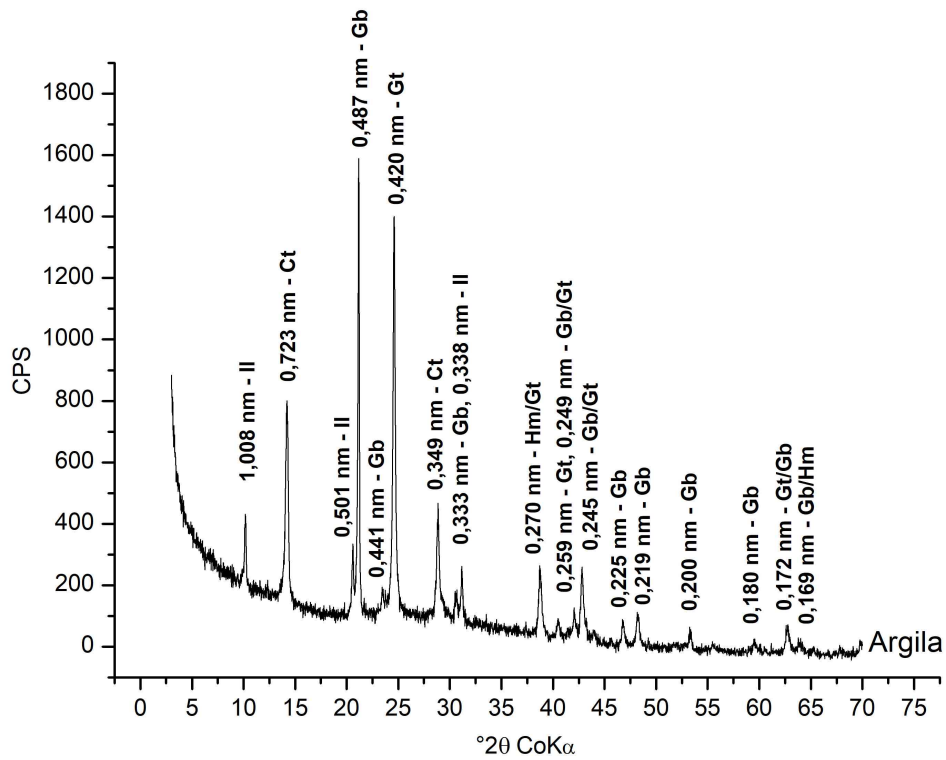


Figura 22 – Difratoograma de raios - X da fração argila da amostra 11. Amostra orientada.

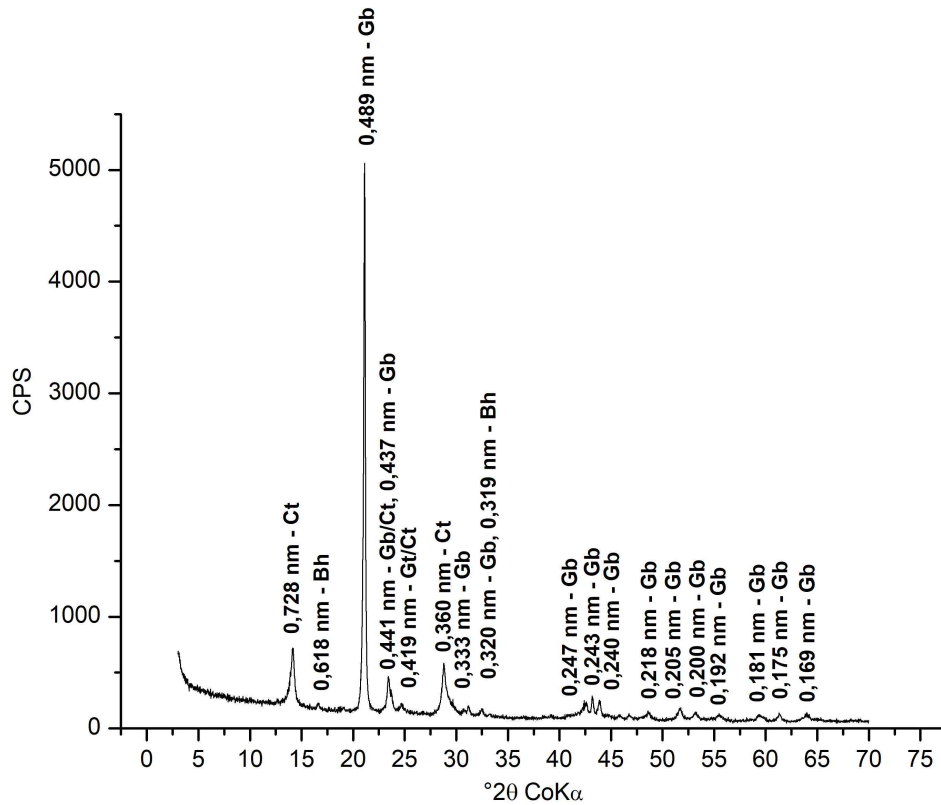


Figura 23 – Difratoograma de raios - X da fração argila da amostra 13. Amostra orientada.

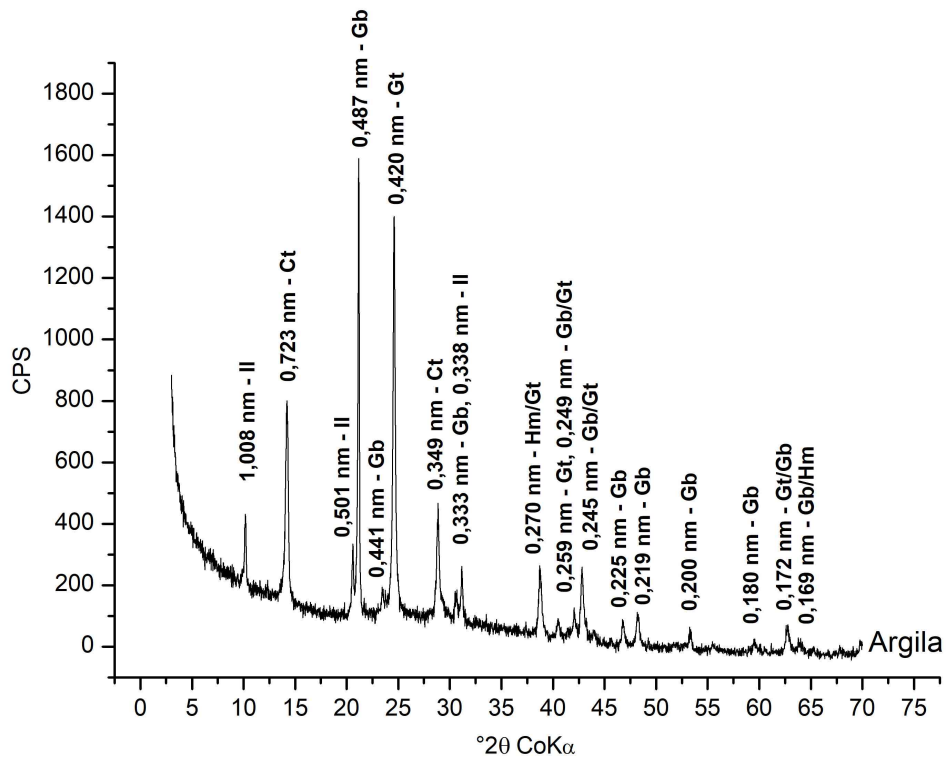


Figura 24 – Difratoograma de raios - X da fração argila da amostra 14. Amostra orientada.

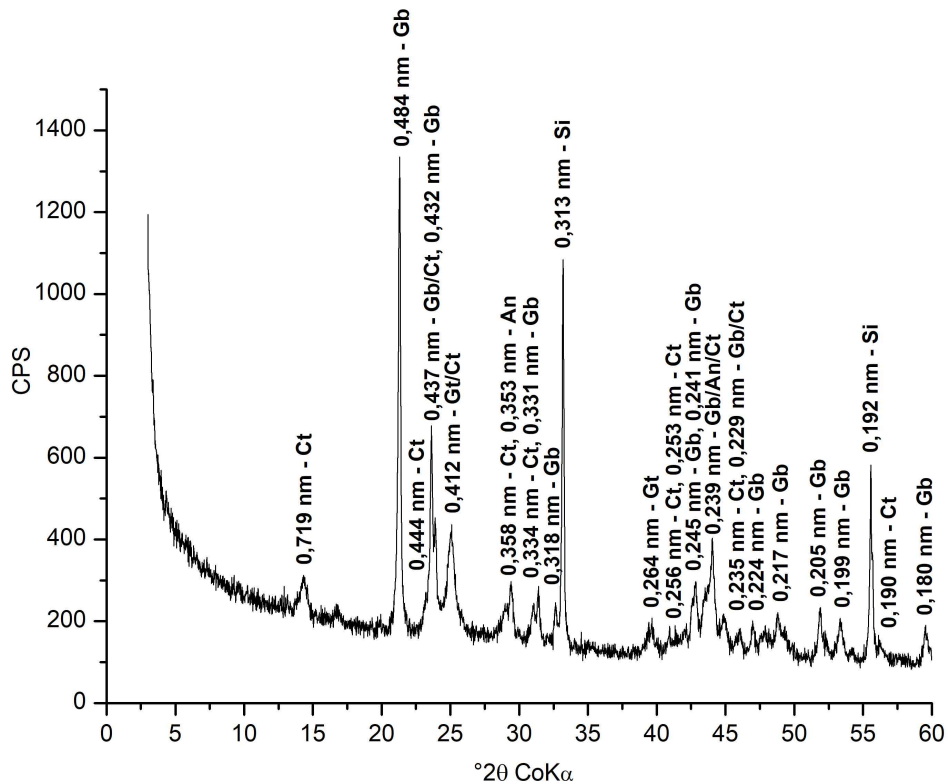


Figura 25 – Difratoograma de raios - X da fração argila desferrificada da amostra 10. Amostra não orientada.

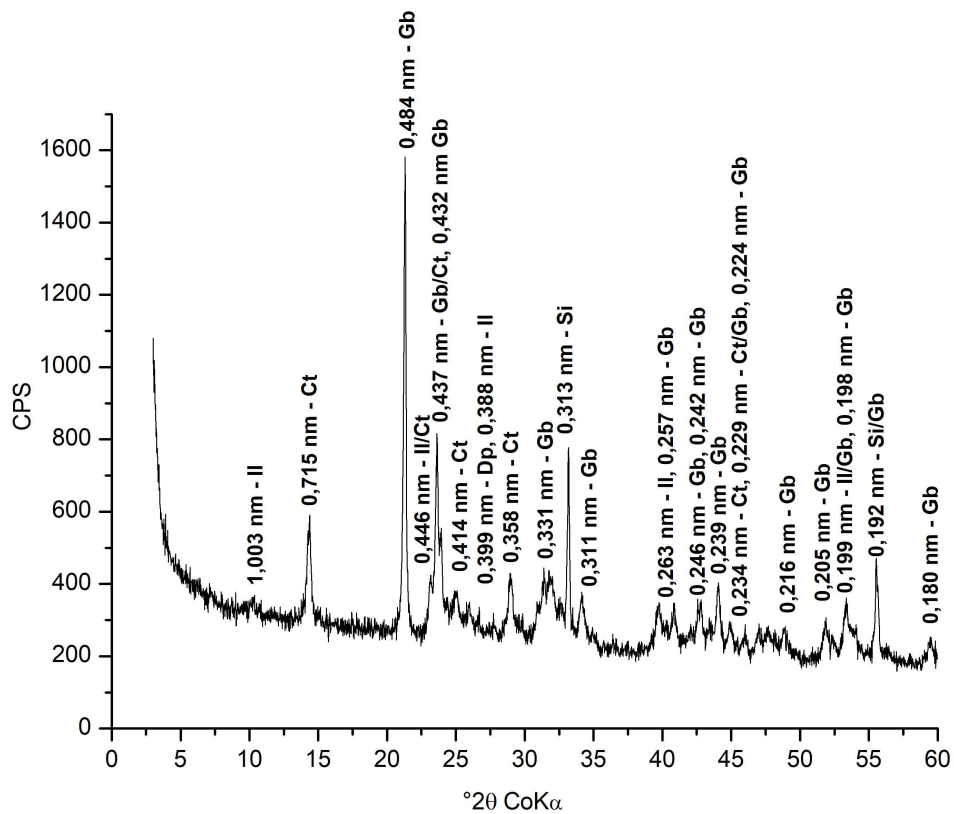


Figura 26 – Difratoograma de raios - X da fração argila desferrificada da amostra 11. Amostra não orientada.

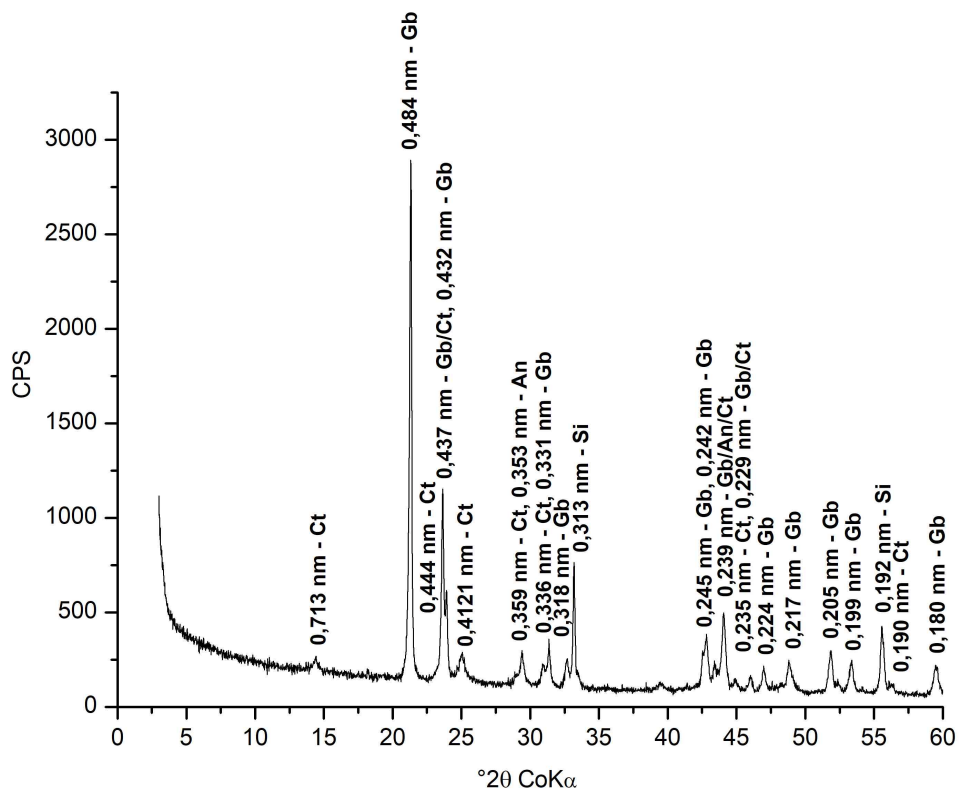


Figura 27 – Difratoograma de raios - X da fração argila desferrificada da amostra 12. Amostra não orientada.

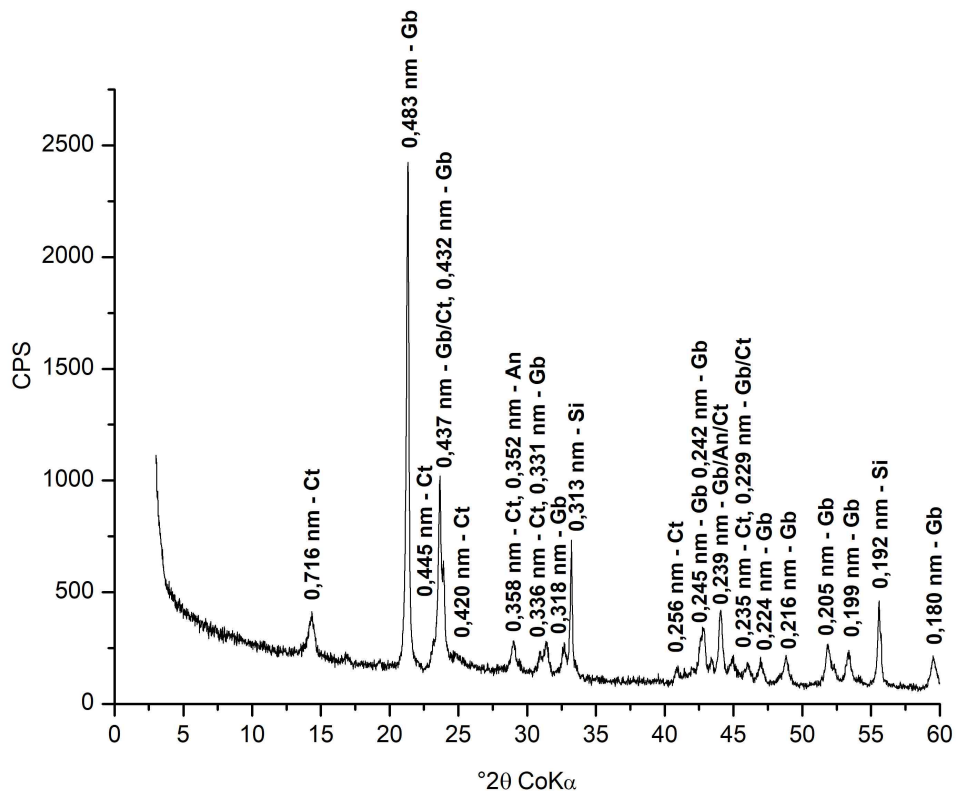


Figura 28 – Difratoograma de raios - X da fração argila desferrificada da amostra 13. Amostra não orientada.

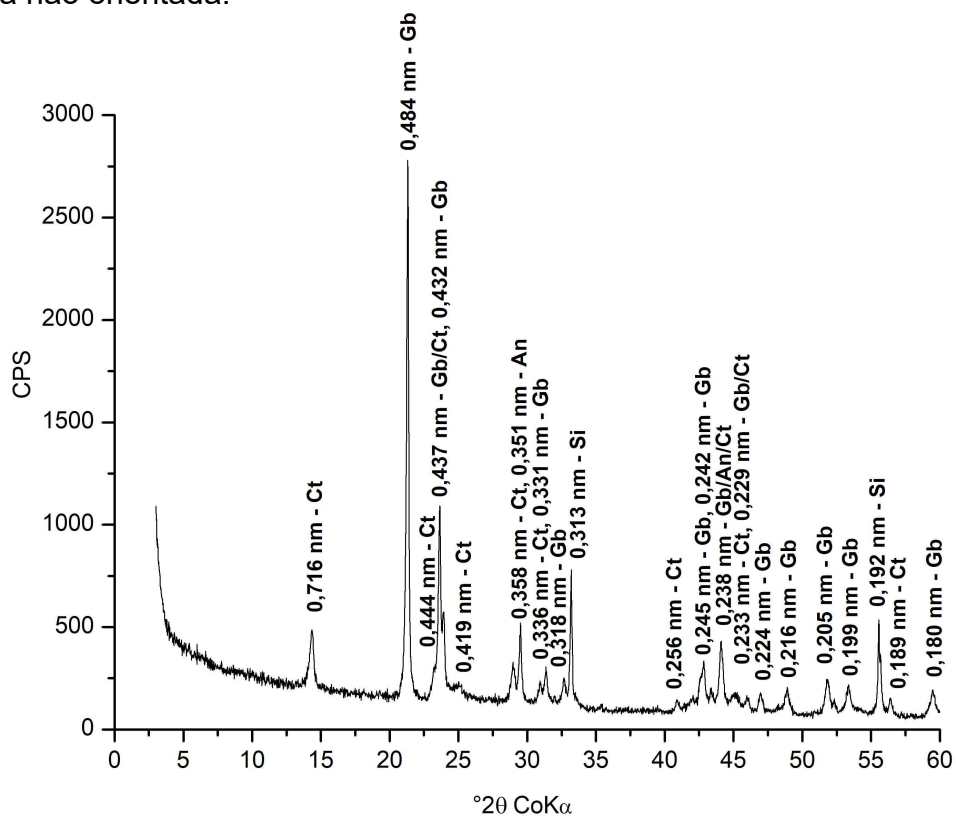


Figura 29 – Difratoograma de raios - X da fração argila desferrificada da amostra 14. Amostra não orientada.

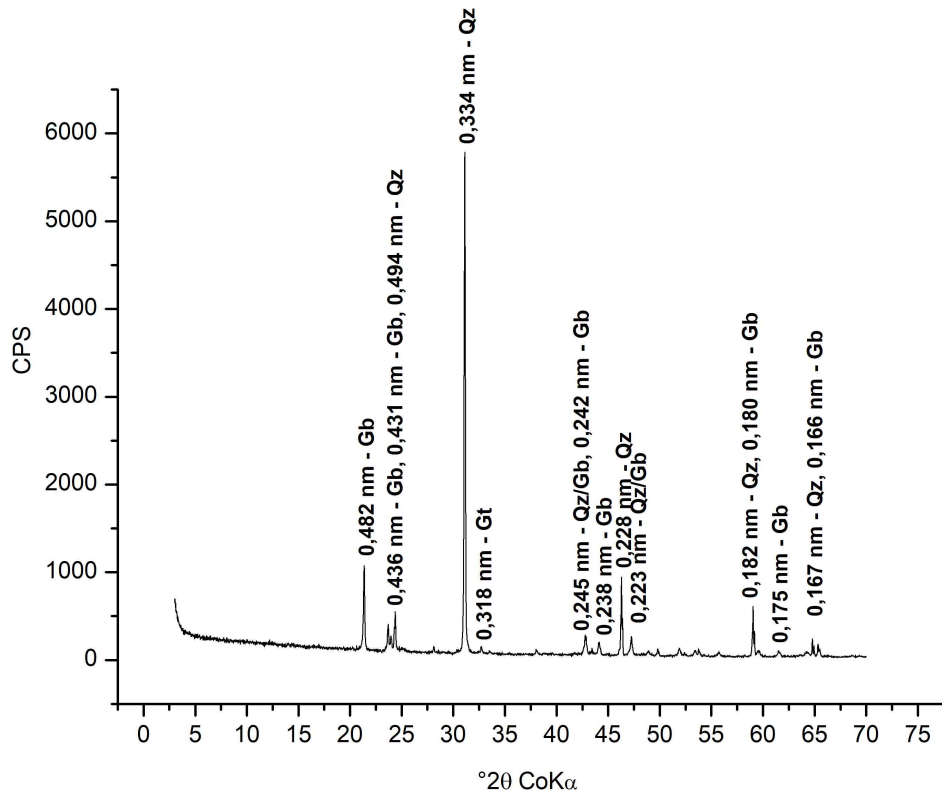


Figura 30 – Difratoograma de raios - X da fração areia da amostra 10. Amostra não orientada.

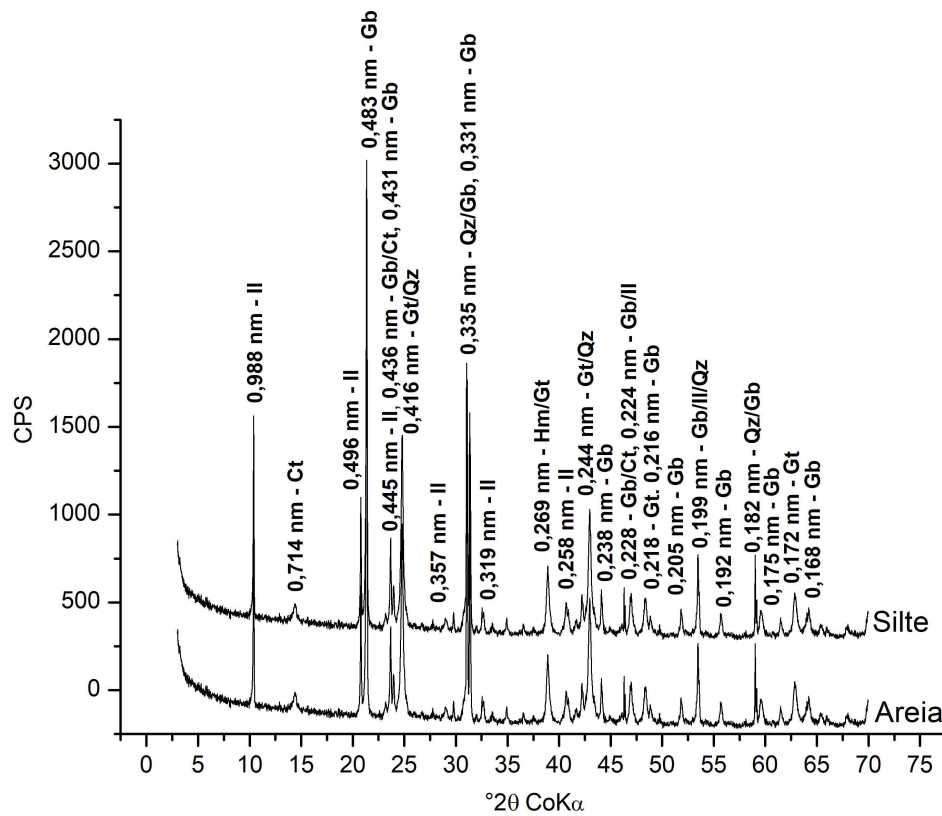


Figura 31 – Difratoograma de raios - X das frações areia e silte da amostra 11. Amostras não orientadas.

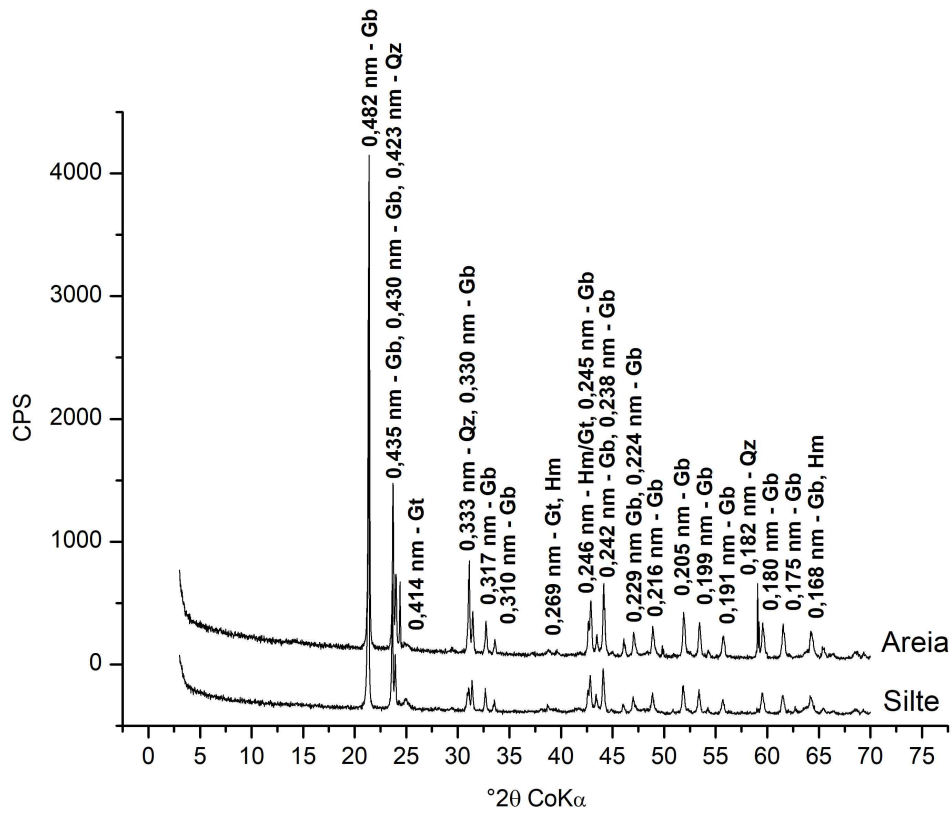


Figura 32 – Difratograma de raios - X das frações areia e silte da amostra 12. Amostras não orientadas.

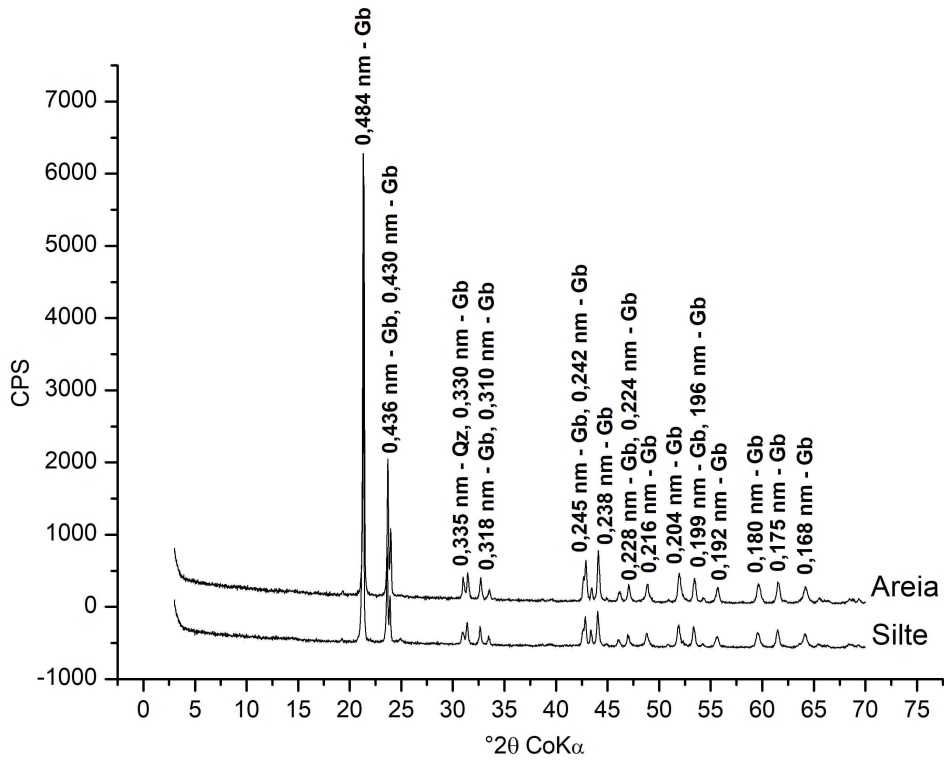


Figura 33 – Difratograma de raios - X das frações areia e silte da amostra 13. Amostras não orientadas.

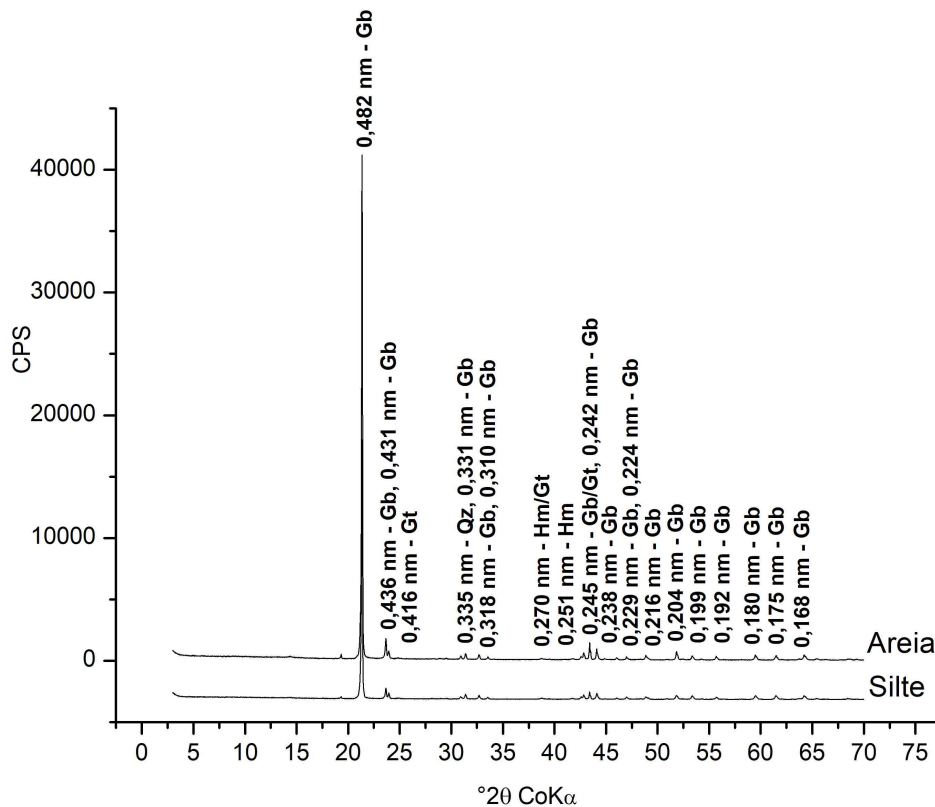


Figura 34 – Difratoograma de raios - X das frações areia e silte da amostra 14. Amostras não orientadas.

Em ambas as amostras de caulim, foram observados picos típicos e intensos de caulinita (Figura 35 e 36), indicando predomínio deste mineral. As frações areia, silte e argila da amostra 15 apresentaram padrões de difração de raios - X bastante semelhantes, sendo apresentados conjuntamente. Para a amostra 16, apenas uma amostra não orientada foi avaliada, utilizando o caulim em estado bruto, levemente macerado à mão dentro de um saco plástico. Nesta última amostra, foram detectados picos típicos de caulinita de boa cristalinidade, com boa definição dos dois tripletes entre 40 e 47 $^{\circ}2\theta$. Três picos desconhecidos, com $d = 0,295$; $0,290$ e $0,285$ nm, foram identificados nos difratogramas desta amostra, porém, nenhum mineral a qual esses picos poderiam pertencer foi reconhecido.

Percebe-se ao analisar os difratogramas do caulim de Barro Alto (amostra 15), que as frações argila natural e desferrificada preparadas em lâminas orientadas apresentaram padrões de difração semelhantes àqueles de amostras não orientadas. Tal semelhança é anômala, e sugere a existência de algum agente ou fator agregador/desorganizador nessas amostras, o qual impediu a orientação das

caulinitas durante a montagem ou secagem das lâminas orientadas, produzindo difratogramas típicos de amostras não orientadas.

Além de caulinita, alguns picos parecem apontar também a presença de haloisita (7 Å) na amostra 15, notadamente o pico próximo a base do pico (001) da caulinita, correspondente a um d entre 0,74 a 0,75 nm. A delimitação deste pico encontrou-se bastante dificultada pela influência do pico (001) da caulinita, manifestando-se apenas como um alargamento em sua base. Nota-se, entretanto, que a presença de haloisita já foi detectada em veios argilosos de um depósito de bauxitas gibbsíticas em Poços de Caldas – MG (SANTOS et al., 1966). A presença deste mineral de morfologia tubular pode representar o agente responsável pela desorganização das caulinitas observada nas lâminas orientadas. Porém, estudos adicionais deverão ser realizados para que se possa estabelecer qualquer relação causal.

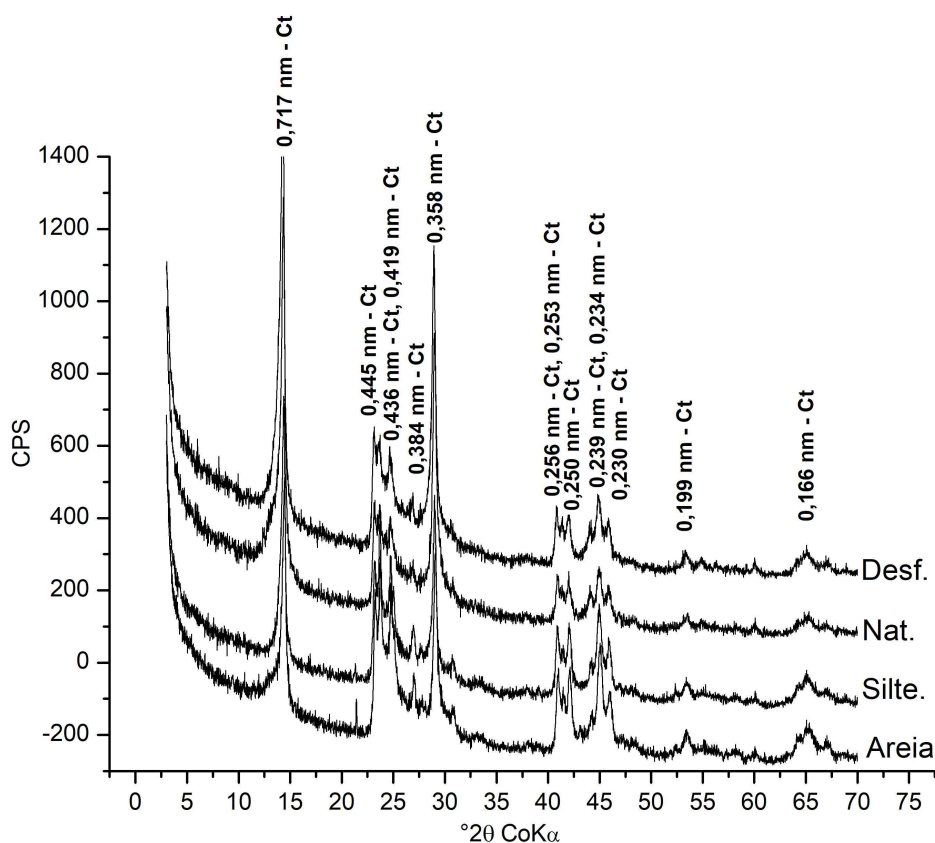


Figura 35 – Difratogramas de raios – X das frações argila (natural e desferrificada), silte e areia da amostra 15. Amostras orientadas (argila natural e desferrificada) e não orientadas (silte e areia).

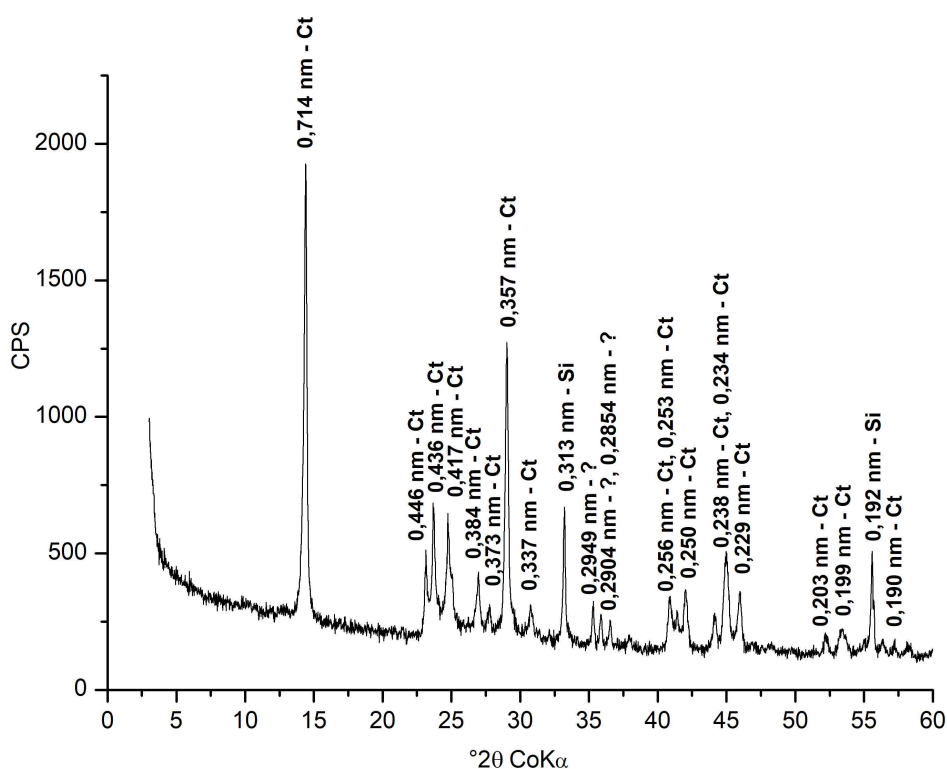


Figura 36 – Difratoograma de raios - X da amostra 16. Amostra não orientada.

4.3.4. Índices Cristalográficos

Na Tabela 8 estão apresentadas as distâncias interplanares corrigidas dos picos (001) da caulinita e (002) da gibbsita, a relação de intensidade entre os picos (110) e (002) da gibbsita, e a Largura a Meia Altura (LMA) e Diâmetro Médio do Cristalito (DMC) dos picos (002), (021), (313) e (314) da gibbsita, e do pico (001) da caulinita. Os resultados da avaliação estatística dos atributos cristalográficos estão exibidos na Tabela 9.

A distância interplanar média observada para a caulinita, no pico de índice de Miller (001), foi de 0,7165 nm, variando de 0,7213 nm no horizonte A da amostra 2 até 0,7134 nm nas caulinitas da bauxita de Ouro Preto. Para a gibbsita, a média de d no pico de índice de Miller (002) foi de 0,4836 nm, sendo constatada uma menor variação entre as amostras estudadas em comparação com a caulinita, com o maior valor observado na amostra 9B (0,4845 nm), e o menor na amostra 2A (0,4829 nm).

Os menores valores de LMA deste trabalho foram observados para pico (002) da gibbsita, os quais variaram de 0,1643 °2θ na amostra 14, até 0,2442 °2θ na amostra 1B (média de 0,1983 °2θ). De forma geral, as amostras 1, 2, 3 e 4 apresentaram valores maiores de LMA, enquanto as amostras de São Gabriel da Cachoeira e de bauxitas apresentaram valores menores. Essa tendência foi mantida nos demais picos analisados da gibbsita, com destaque para o pico (314), no qual a distinção entre a LMA das amostras 1, 2, 3 e 4 e as amostras da Amazônia foi mais visível. A média da LMA deste pico para o primeiro grupo de amostras foi de 0,52 °2θ, enquanto para o segundo, observou-se uma média de 0,36 °2θ.

O DMC para o pico (002) da gibbsita apresentou tendência similar, porém inversa, à LMA nas amostras estudadas, conforme esperado. Os maiores valores de DMC foram observados nas amostras da Amazônia e nas amostras de bauxita, enquanto os menores valores foram encontrados nas amostras 1, 2, 3 e 4. Em média, esses valores foram mais altos em comparação com aqueles observados na literatura para solos da região centro-sul brasileira (CAMARGO et al., 2008; MELO et al., 2001; MONTANARI et al., 2010; OLIVEIRA JUNIOR et al., 2011). Os valores de DMC para o pico (002) da gibbsita apresentados por esses autores aproximaram-se do observado neste trabalho para os solos da região centro-sul estudados (amostras 1, 2, 3 e 4), mas encontraram-se bastante abaixo dos valores observados para os solos amazônicos e para as bauxitas.

Foi observada também uma variabilidade muito maior nos valores de DMC para o pico (002) da gibbsita em relação a LMA deste mesmo pico, com valores variando de 81,78 na amostra 2A, até 1618,46 na amostra 11.

A LMA dos picos (021), (313) e (314) da gibbsita apresentou valores semelhantes entre si, porém superiores àqueles observados para o pico (002) deste mineral. O DMC calculado para esses picos apresentou também valores semelhantes entre si, porém, bastante inferiores ao DMC observado para o pico (002), e com menores variações (Tabela 8).

Tabela 8: Distância interplanar corrigida (d_c), Largura a Meia Altura (LMA) e Diâmetro Médio do Cristal para caulinita e gibbsita, e relação entre a intensidade dos picos (110) e (002) da gibbsita, sendo D.Or, D.Es e N.Or, respectivamente, argilas desferrificadas em lâminas orientadas, escavadas e argilas naturais em lâminas orientadas.

Amostra	d_c (nm)		LMA ($^\circ 2\theta$)					DMC (nm)					I110/002		
	Ct(001)	Gb(002)	Ct(001)	Gb(002)	Gb(021)	Gb(313)	Gb(314)	Ct(001)	Gb(002)	Gb(021)	Gb(313)	Gb(314)	D.Or	D.Es	N.Or
1A	0,7190	0,4831	0,63	0,23	0,56	0,56	0,55	18,01	83,61	22,50	23,10	24,68	0,428	-	0,368
1B	0,7158	0,4833	0,54	0,24	0,63	0,65	0,59	24,21	104,78	20,92	20,68	24,57	0,477	-	0,445
2A	0,7213	0,4829	0,70	0,20	0,59	0,43	0,47	15,15	81,78	19,48	30,11	27,93	0,493	-	0,416
2B	0,7188	0,4835	0,64	0,23	0,58	0,48	0,53	20,18	186,28	24,65	33,86	30,83	0,554	0,452	0,450
3A	0,7154	0,4832	0,39	0,20	0,59	0,44	0,47	39,62	204,99	22,83	35,66	33,68	0,558	-	0,457
3B	0,7174	0,4835	0,37	0,22	0,60	0,40	0,50	41,31	129,31	21,67	40,23	30,08	0,497	0,402	0,448
4B	0,7181	0,4832	0,72	0,24	0,68	0,47	0,57	17,33	146,23	19,68	34,86	27,37	0,129	0,494	0,423
5B	0,7161	0,4833	0,36	0,19	0,64	0,36	0,46	43,76	228,99	20,28	49,39	34,28	0,083	0,486	0,443
6A	0,7139	0,4837	0,45	0,19	0,47	0,31	0,36	32,06	305,80	31,63	65,63	51,97	0,083	-	0,074
6B	0,7165	0,4839	0,45	0,18	0,48	0,34	0,36	34,80	533,39	31,15	57,08	54,14	0,071	-	0,071
8A	0,7144	0,4838	0,45	0,21	0,48	0,38	0,38	34,80	321,51	33,31	52,07	54,86	0,036	-	0,035
8B	0,7141	0,4839	0,44	0,17	0,46	0,34	0,38	32,26	1031,66	32,72	54,79	48,12	0,024	-	0,039
9A	0,7143	0,4837	0,48	0,17	0,45	0,33	0,35	28,00	383,19	32,16	54,94	52,63	0,048	-	0,025
9B	0,7183	0,4845	0,41	0,19	0,49	0,33	0,37	36,22	279,39	29,34	56,91	49,21	0,040	0,412	0,031
10A	0,7178	0,4839	0,52	0,19	0,54	0,32	0,41	24,93	261,50	25,64	60,38	41,92	0,070	0,417	0,036
11	0,7158	0,4843	0,31	0,21	0,53	0,53	0,57	75,97	1618,46	29,10	29,79	27,86	0,107	0,346	0,094
12	0,7134	0,4839	0,29	0,18	0,51	0,36	0,41	69,82	502,02	28,38	50,41	42,42	0,074	0,380	0,070
13	0,7167	0,4838	0,43	0,20	0,53	0,46	0,50	33,42	204,98	26,03	32,74	30,34	0,063	0,357	0,070
14	0,7166	0,4841	0,33	0,16	0,49	0,40	0,41	49,94	530,39	29,00	40,51	40,76	0,024	0,304	0,059
15	0,7182	-	0,56	-	-	-	-	23,60	-	-	-	-	-	-	-
16	0,7142	-	0,24	-	-	-	-	123,99	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 9: Estatísticas descritivas dos atributos cristalográficos avaliados

	Média		Variância		Desvio padrão		CV*	
	LMA	DMC	LMA	DMC	LMA	DMC	LMA	DMC
Ct (001)	0,47	38,57	0,02	631,27	0,13	25,13	28,38	65,14
Gb (002)	0,20	306,66	0,00	53740,26	0,03	231,82	12,65	75,6
Gb (021)	0,54	26,34	0,00	22,88	0,07	4,78	12,44	18,16
Gb (313)	0,42	43,32	0,01	178,95	0,09	13,38	22,07	30,88
Gb (314)	0,45	38,30	0,01	116,83	0,08	10,81	17,85	28,22

* Coeficiente de Variação (%)

A caulinita, avaliada apenas pelo pico (001), apresentou valores de LMA maiores e mais variáveis em relação àqueles observados para a gibbsita, considerando os picos de $I/I_1 = 100$ de ambos os minerais. Os menores valores de LMA para este mineral foram observados nas amostras de bauxita e, especialmente, no caulim amazônico, com $0,2434 \text{ } ^\circ 2\theta$. A amostra 2 apresentou os maiores valores de LMA para a caulinita, com $0,6998 \text{ } ^\circ 2\theta$ no horizonte A, e $0,6415 \text{ } ^\circ 2\theta$ no horizonte B.

Os maiores valores de DMC para este mineral foram encontrados nas amostras de bauxita, chegando até $75,97 \text{ nm}$ na amostra 11, e no caulim amazônico, com $123,99 \text{ nm}$. O DMC médio para as amostras de solo foi de $28,89 \text{ nm}$, enquanto para as amostras de bauxitas e caulins, este valor médio atingiu $62,79 \text{ nm}$. Os valores de DMC da caulinita verificados para os solos foram semelhantes àqueles observados por Montanari et al. (2010), Camargo et al. (2008) e Melo et al. (2002b), mas superiores aos observados por Oliveira Junior et al. (2011) e Ghidin et al. (2006).

Os valores da relação I110/002 da gibbsita para as amostras de argilas desferrificadas orientadas variaram de $0,558$ na amostra 3A, até $0,024$ nas amostras 8B e 14, sendo os maiores valores observados nas amostras 1, 2 e 3. Observou-se dois grupos bastante distintos em relação a este resultado, sendo o primeiro grupo constituído pelas amostras 1, 2 e 3, com valores de I110/002 acima de $0,4$, e o segundo grupo composto pelas demais amostras, com I110/002 inferior a $0,1$ (com exceção da amostra 4, de valor intermediário). Essa tendência foi observada também para os valores da relação I110/002 obtida para as amostras montadas em

lâminas de argila natural orientada. Para as amostras não orientadas, entretanto, não foram observadas diferenças entre os dois grupos. Nessas amostras não orientadas foram constatados valores de I110/002 próximos a 0,40 para todas as amostras, tanto nas amostras de argila natural quanto para as de argila desferrificada.

4.4. Análises Térmicas

Os teores de gibbsita e caulinita nas amostras de argila desferrificada, calculados a partir da perda de massa durante a análise termogravimétrica, estão expostos na Tabela 10. Nesta tabela estão apresentadas também as temperaturas do pico endotérmico associado a reação de desoxidrilação da gibbsita. A temperatura de desoxidrilação (TD) deste mineral variou de 253,33 °C na amostra 4, até 269,52 °C na amostra 12, exibindo uma diferença máxima de 16,19 °C entre esses picos. As amostras de bauxita apresentaram, de forma geral, valores de TD mais elevados que as amostras de solo, com exceção da amostra amazônica analisada (9B), de TD semelhante a das amostras de bauxita.

A estimativa dos teores de gibbsita e caulinita nas amostras indicou o predomínio do primeiro mineral sobre o segundo na maior parte dos solos (com exceção das amostras 4 e 5), e em todas as amostras de bauxita. Os teores de gibbsita nas amostras de argila desferrificada variaram de 39,46 dag kg⁻¹ na amostra 4, até 62,02 dag kg⁻¹ na amostra 3. Entre as amostras de bauxita, esses teores variaram de 40,29 dag kg⁻¹ na amostra 11, até 73,40 dag kg⁻¹ na amostra 12. A caulinita apresentou participação limitada na maior parte dos solos analisados, sendo valores acima de 40 dag kg⁻¹ observados apenas nas amostras 4 e 5. Nas demais amostras avaliadas por esta técnica, os teores de caulinita variaram de 36,54 dag kg⁻¹ na amostra 11, até 22,86 dag kg⁻¹ na amostra 12.

Nos termogramas apresentados nas Figuras 37 até 46, foi possível observar picos agudos e bem definidos (ATD) na região de temperatura entre 250 e 270 °C, associados a desoxidrilação da gibbsita. Nesta região, observou-se ainda uma abrupta redução da massa das amostras devido a esta reação, a qual variou de acordo com o conteúdo de gibbsita. Observou-se também nas curvas de ATG-ATD das amostras analisadas uma pequena perda de massa prévia à TD da gibbsita

durante o aquecimento, o que provavelmente se deveu a perdas de água adsorvida às superfícies dos minerais.

Em todas as amostras analisadas, foram detectados picos endotermicos mal definidos na região de temperatura entre 400 e 600 °C, referentes a desoxidrilação da caulinita. Conjuntamente a esses picos, foi constatada também a perda de massa nas amostras devido a reação supracitada.

Tabela 10 – Teores de gibbsita e caulinita em amostras de argila desferrificada selecionadas, obtidos por ATG, e a temperatura de desoxidrilação (TD, referente ao pico endotérmico entre 220 e 320 °C na curva de ATD) da gibbsita.

Amostra	TD - Gibbsita	Gibbsita	Caulinita
	-----°C -----	----- dag kg ⁻¹ -----	
2B	255,13	51,73	34,14
3B	257,42	62,02	26,64
4B	253,33	39,46	47,21
5B	256,30	41,15	51,21
9B	266,30	55,45	35,00
10A	261,02	46,03	33,21
11	263,62	40,29	36,64
12	269,52	73,40	22,86
13	265,36	68,59	30,57
14	267,75	60,67	29,00

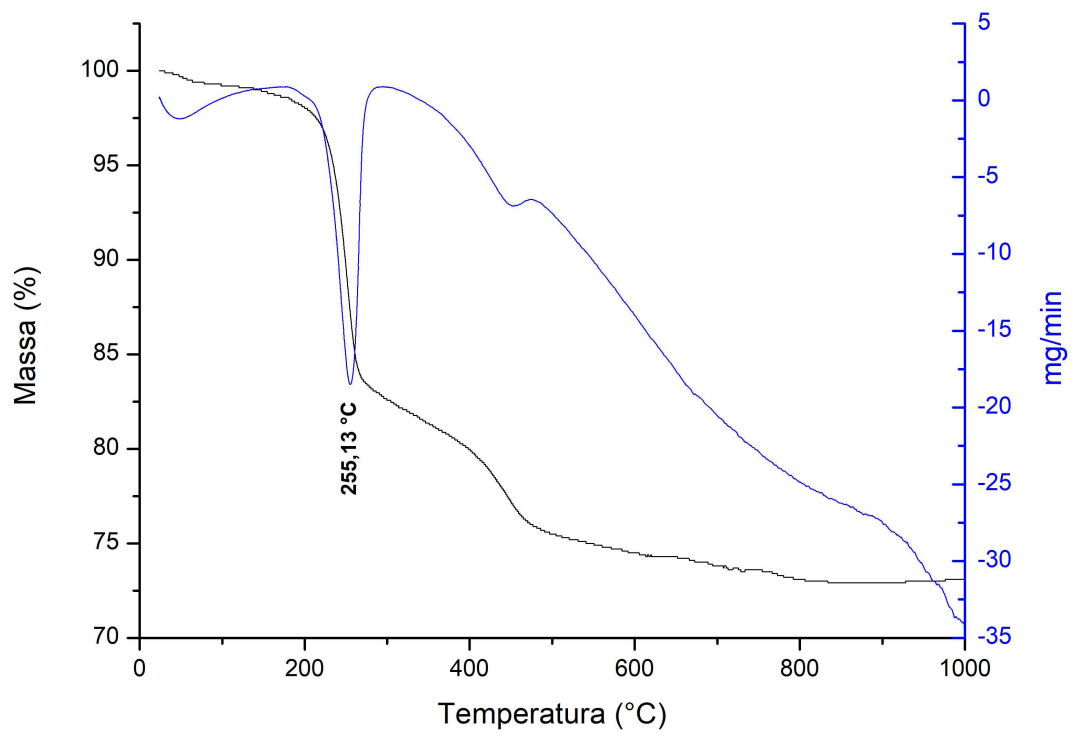


Figura 37 – Termograma da fração argila desferrificada da amostra 2.

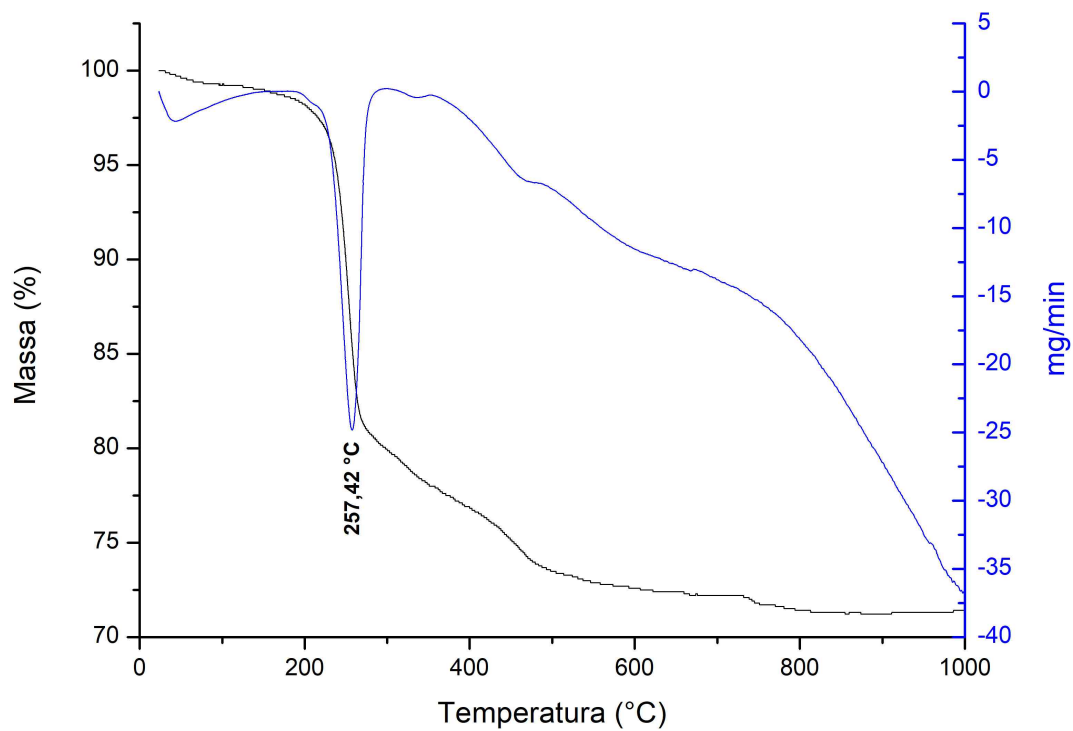


Figura 38 – Termograma da fração argila desferrificada da amostra 3.

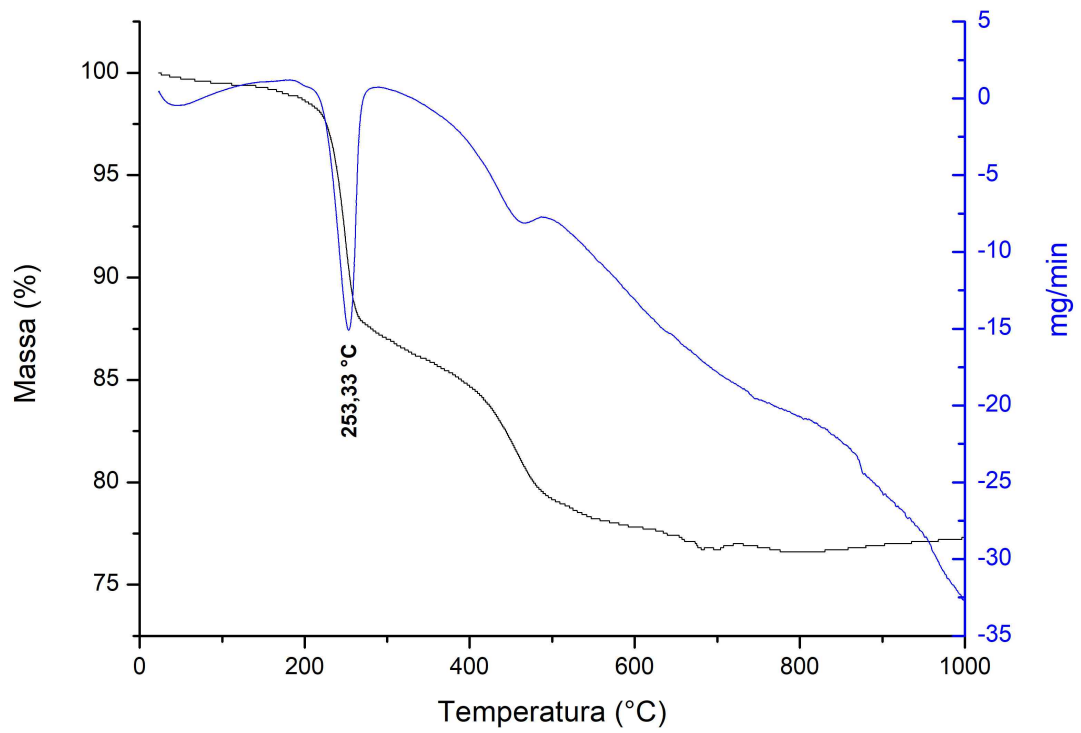


Figura 39 – Termograma da fração argila desferrificada da amostra 4.

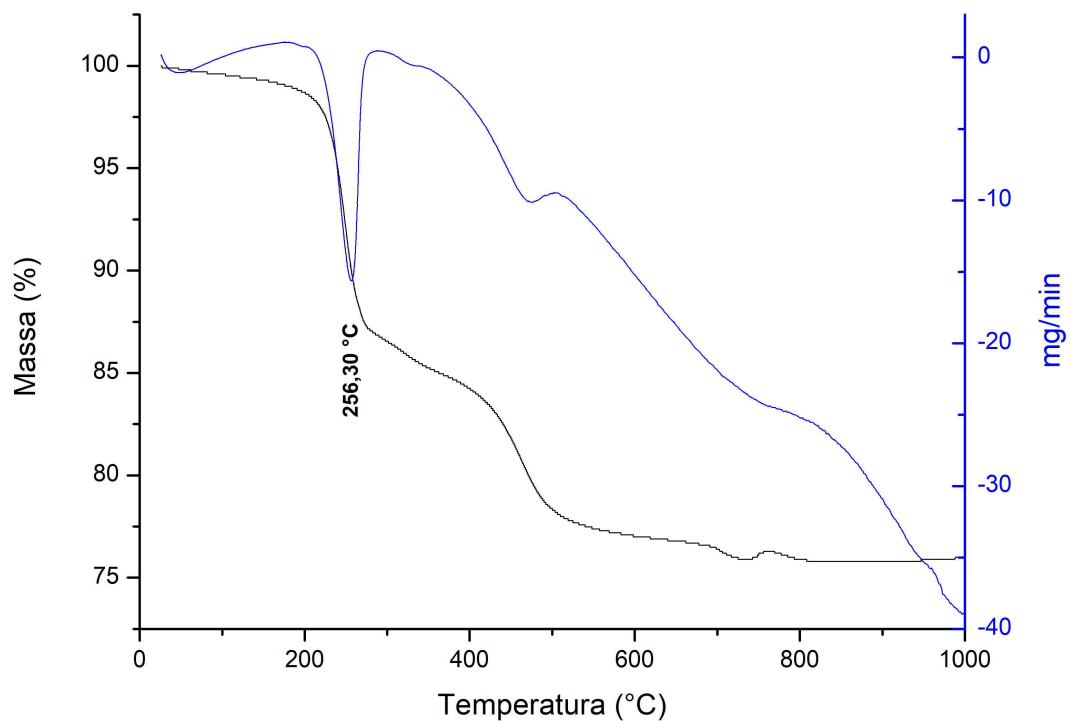


Figura 40 – Termograma da fração argila desferrificada da amostra 5.

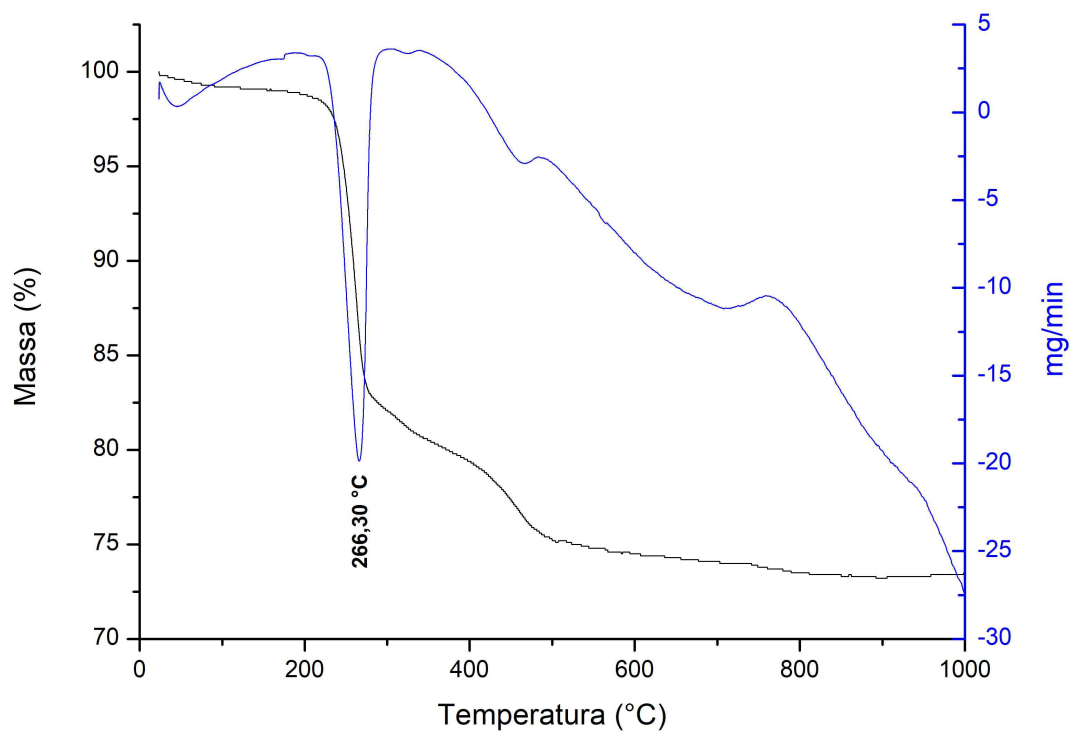


Figura 41 – Termograma da fração argila desferrificada da amostra 9.

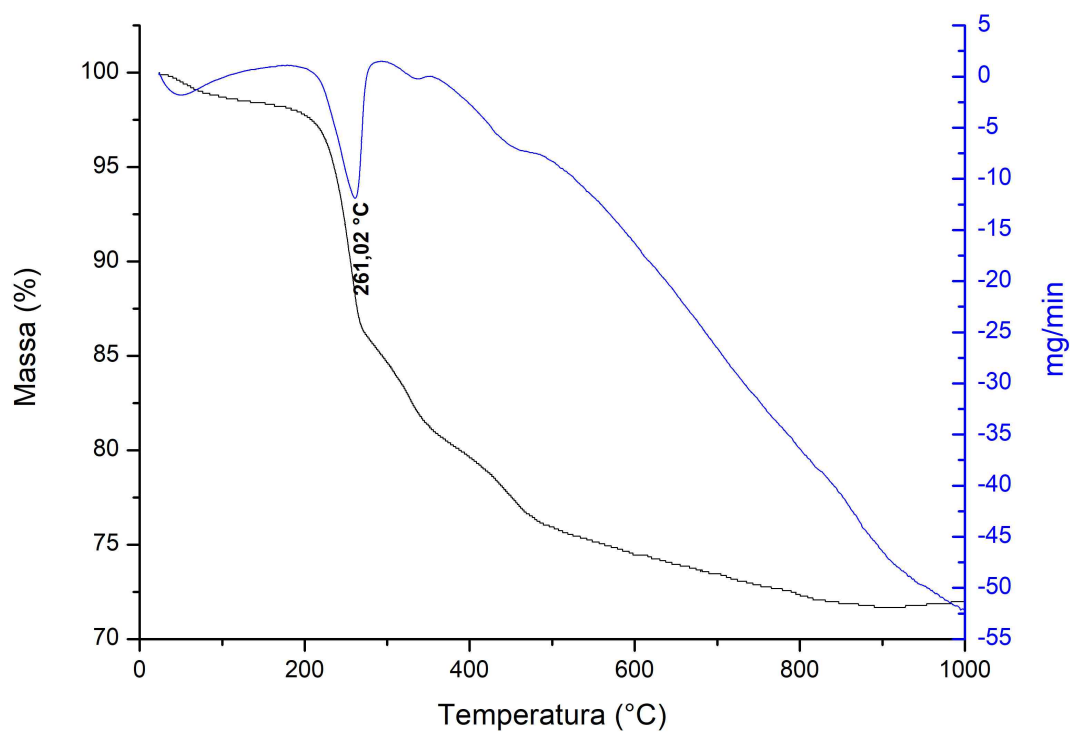


Figura 42 – Termograma da fração argila desferrificada da amostra 10.

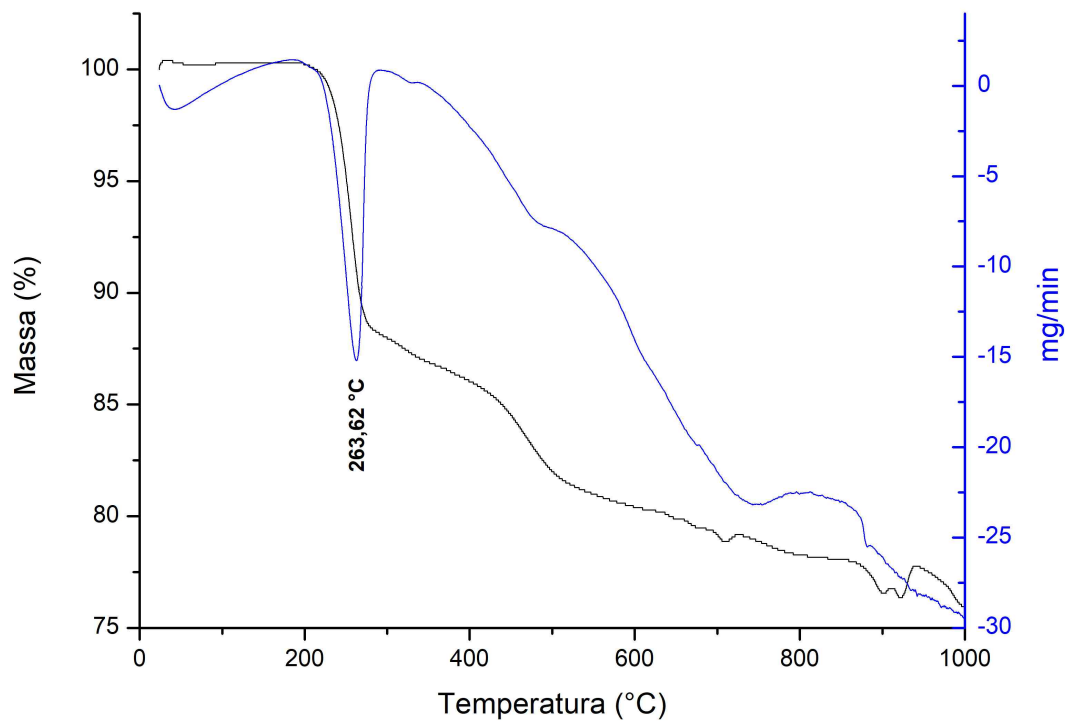


Figura 43 – Termograma da fração argila desferrificada da amostra 11.

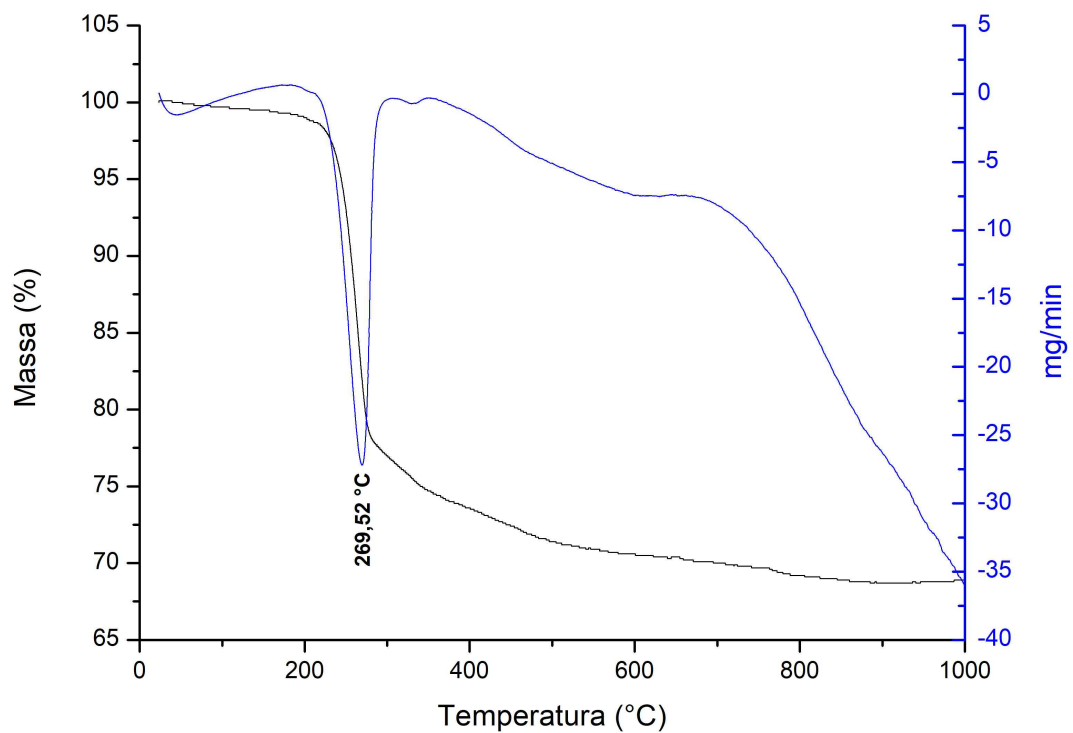


Figura 44 – Termograma da fração argila desferrificada da amostra 12.

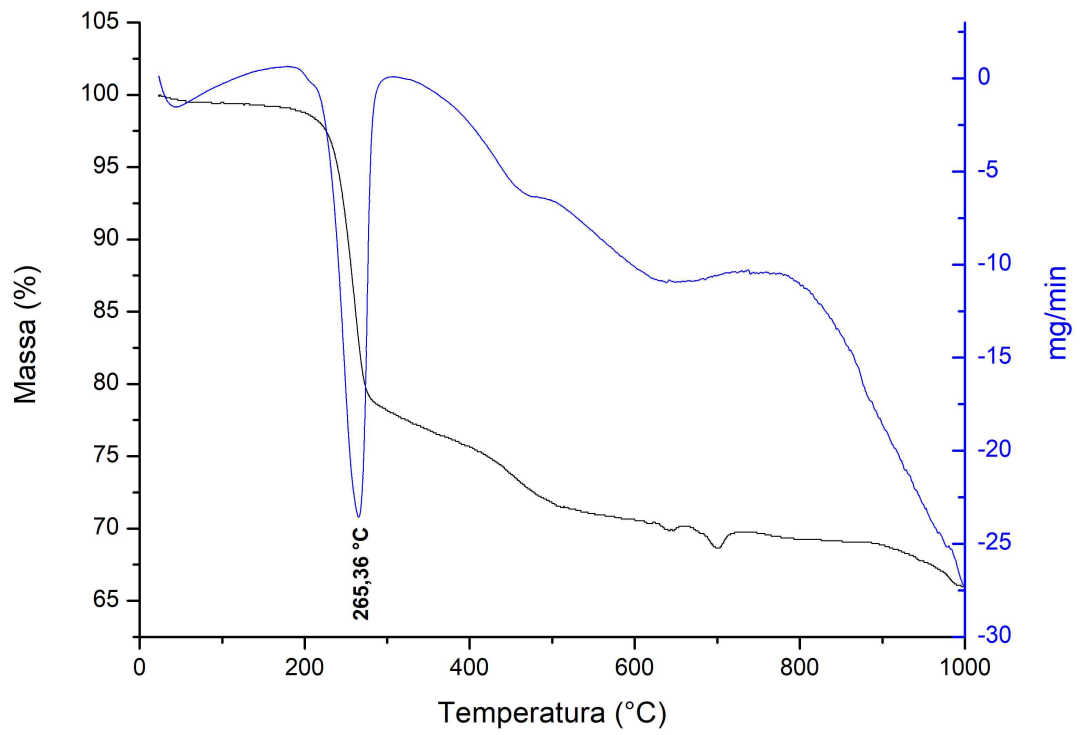


Figura 45 – Termograma da fração argila desferrificada da amostra 13.

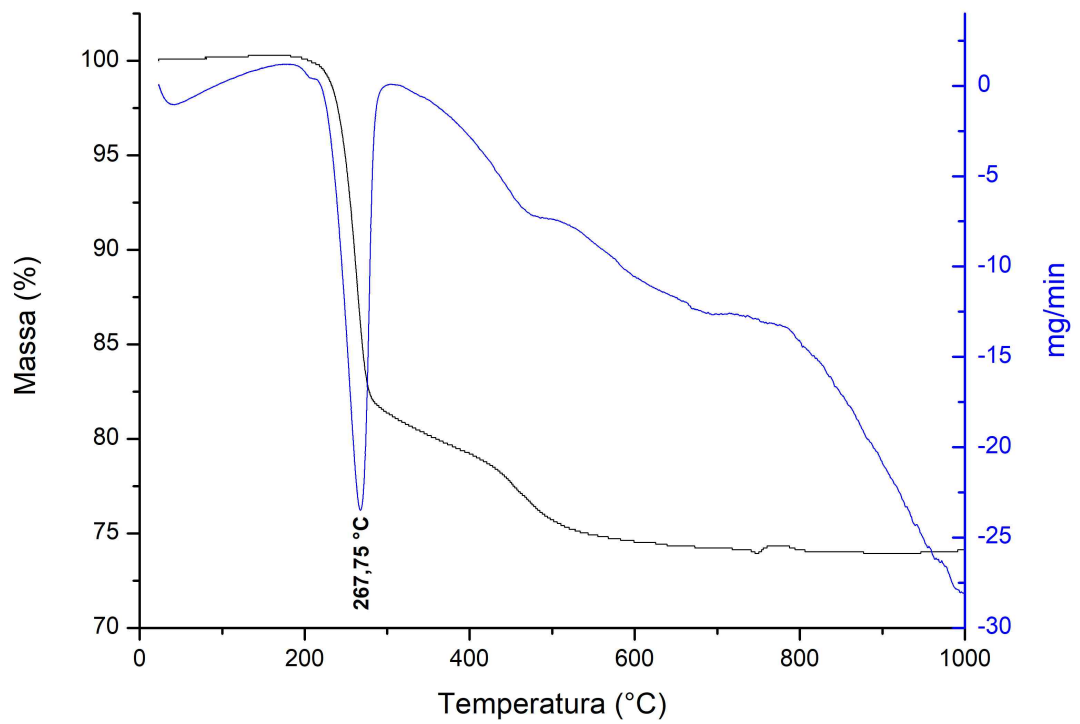


Figura 46 – Termograma da fração argila desferrificada da amostra 14.

4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) estão exibidas nas figuras 47, 48, 49, 51 e 52. Resultados representativos da análise das amostras com espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS, sigla em inglês) estão apresentados na figura 50. Foi possível observar pelas micrografias o predomínio de gibbsita e caulinita nas amostras estudadas. A distinção entre esses dois minerais nas micrografias, entretanto, foi dificultada pela semelhança morfológica entre a gibbsita e a caulinita. A identificação desses dois minerais se deu pela observação de suas características morfológicas, e auxiliada pela avaliação da composição química fornecida por EDS. A composição mineralógica das amostras, avaliada pelos espectros de difração de raios-X obtidos previamente, também foi considerada.

A análise da composição química dos minerais por EDS revelou proporções de Si/Al (em massa) muitas vezes intermediárias entre o esperado para amostras puras de caulinita (próximas a 1:1, exemplificada pela figura 50-A) e gibbsita (virtual ausência de silício). Isto indicou a presença de associações entre esses dois minerais na maior parte dos pontos amostrados por esta técnica.

Nas micrografias exibidas na figura 47, referentes a amostra 9B, observa-se o predomínio de cristais de morfologia placóide, ligeiramente hexagonais. Este formato laminar em configuração hexagonal é típico tanto em caulinitas (DIXON, 1989) quanto em gibbsitas (COELHO; SANTOS; KIYOHARA, 2007; SCHOEN; ROBERSON, 1970; SWEEGERS et al., 2001). As quinas desses cristais apresentaram-se muitas vezes arredondadas, conferindo a muitas partículas minerais um formato aproximadamente circular. Em comparação com outras amostras, os cristais observados na fração argila desferrificada desse solo apresentaram, de forma geral, dimensões relativamente grandes.

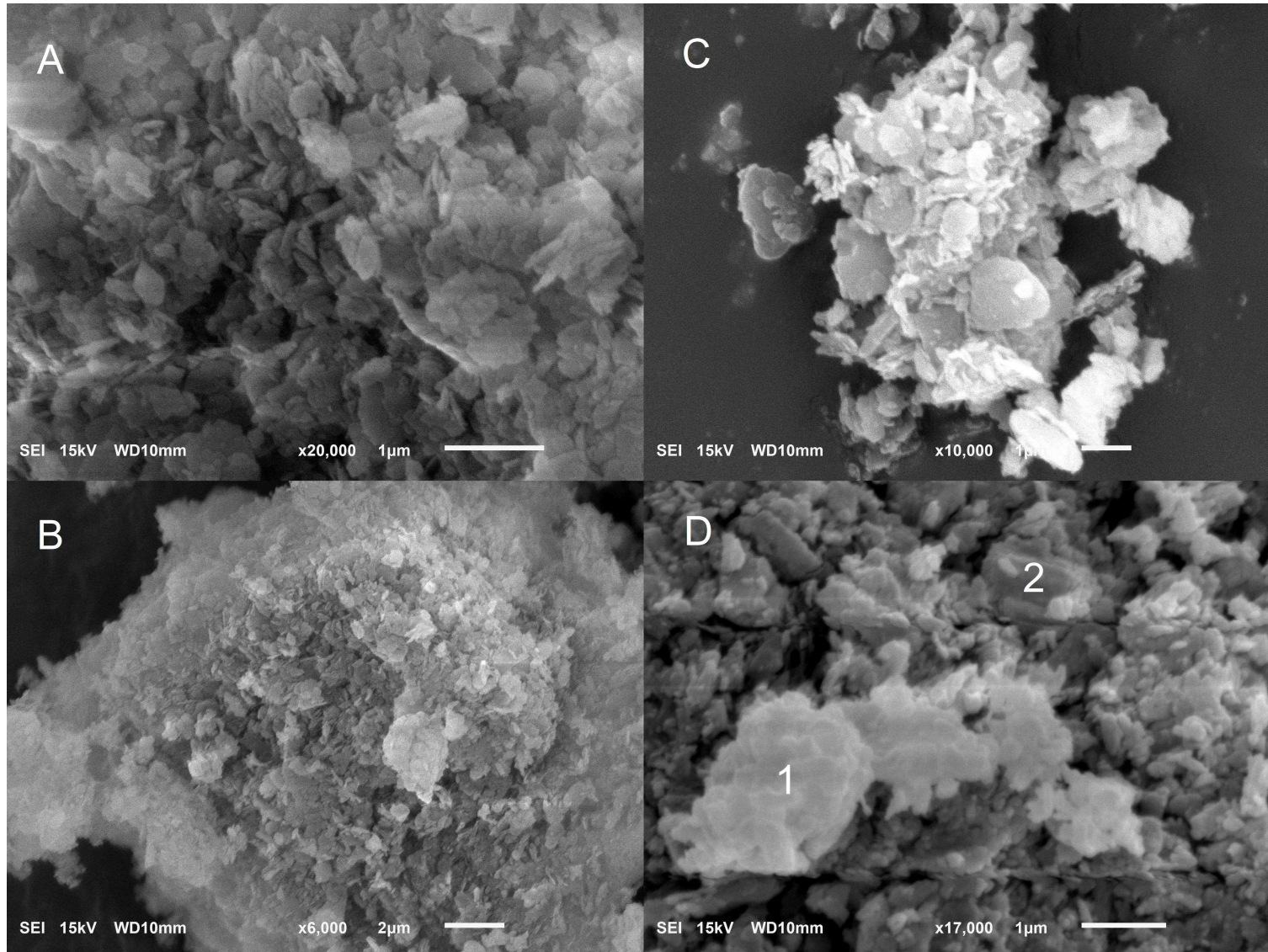


Figura 47 A, B, C e D - Micrografias da argila desferrificada da amostra 9, horizonte B. Em D, os números 1 e 2 informam pontos de avaliação da composição química por EDS.

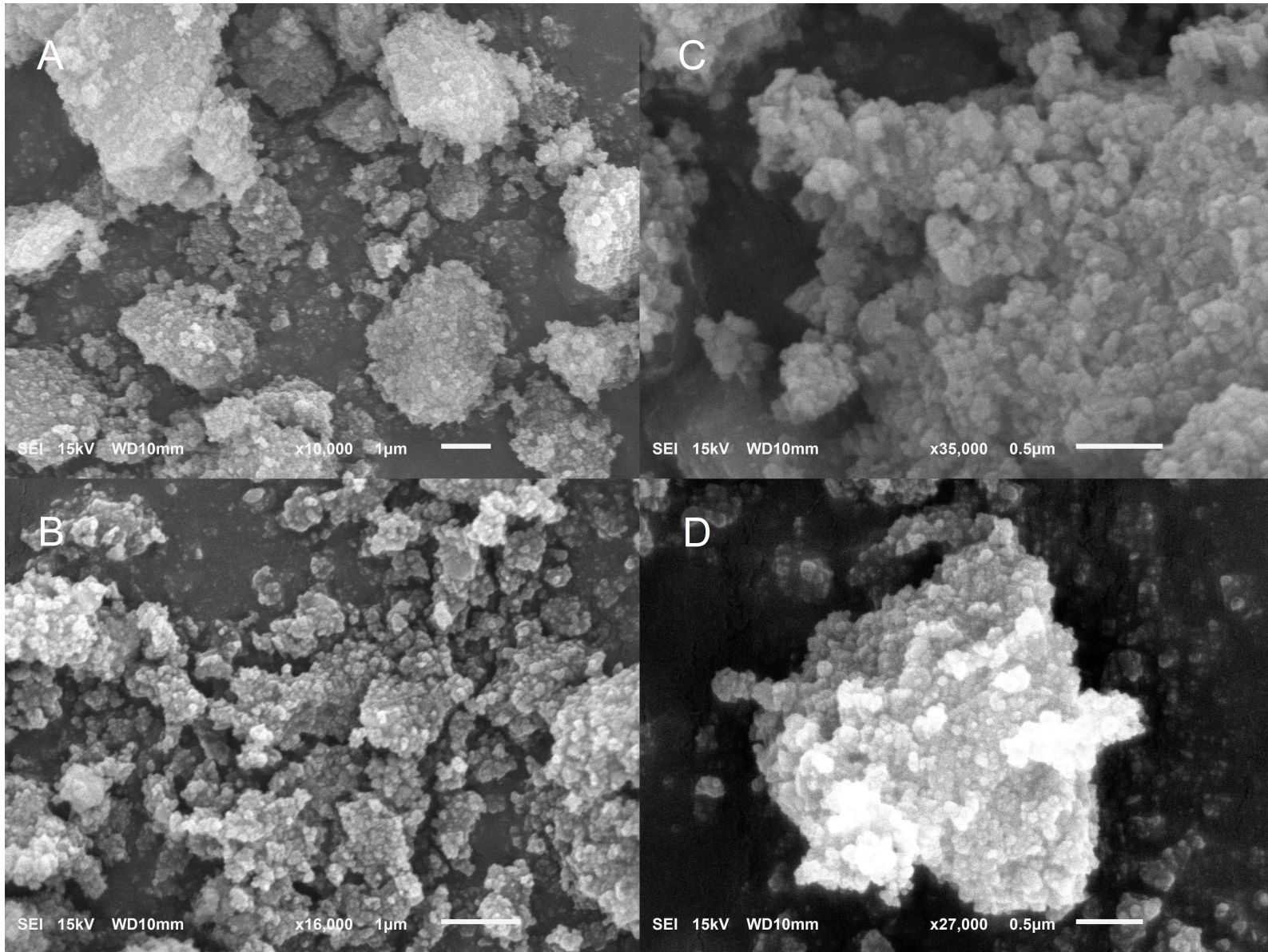


Figura 48 A, B, C e D - Micrografias da argila desferrificada da amostra 3, horizonte B.

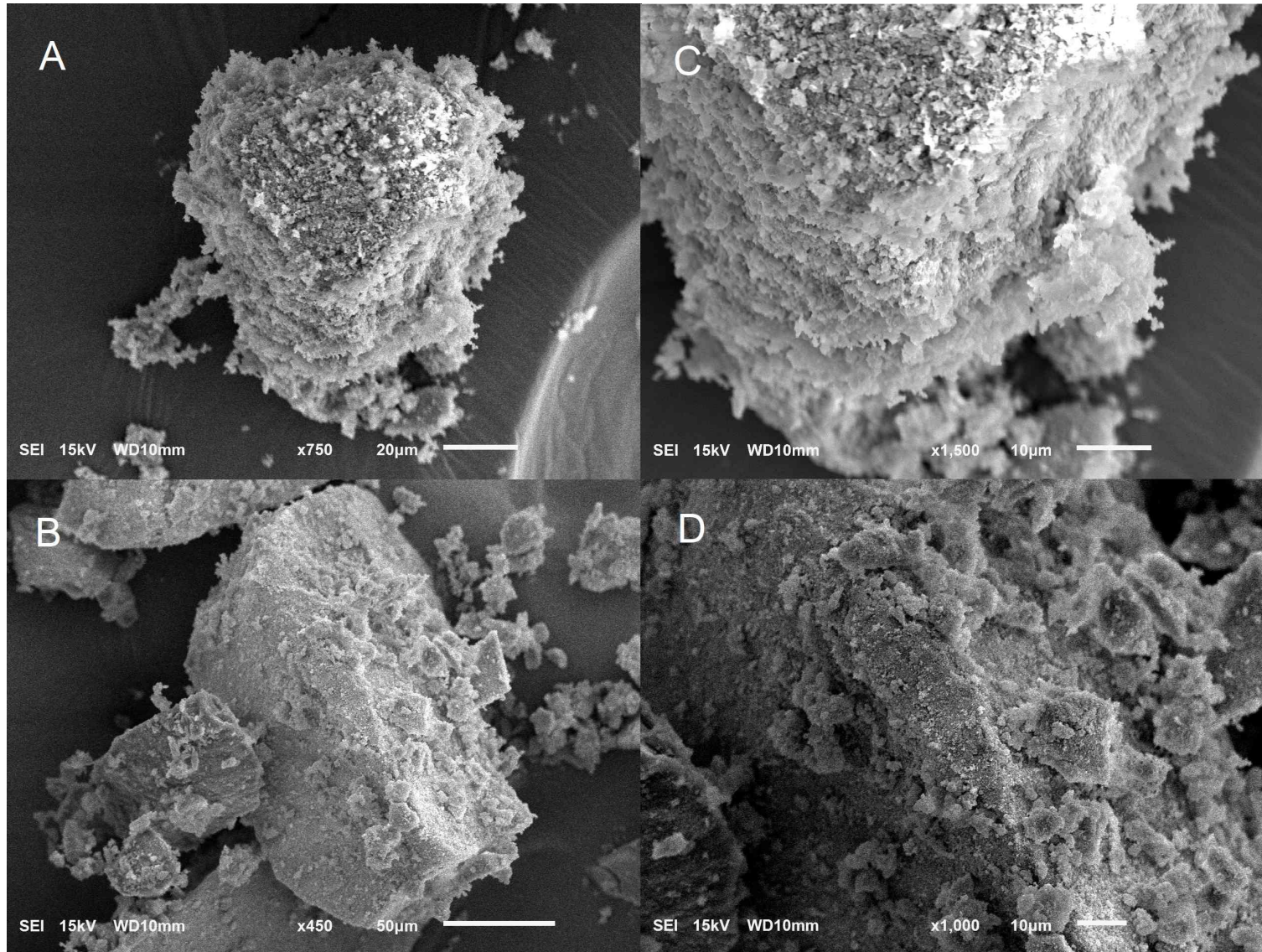


Figura 49 – Agregados presentes nas amostras 12 (A e C) e 3 (B e D). As imagens C e D são ampliações das imagens A (canto inferior) e B (centro), respectivamente.

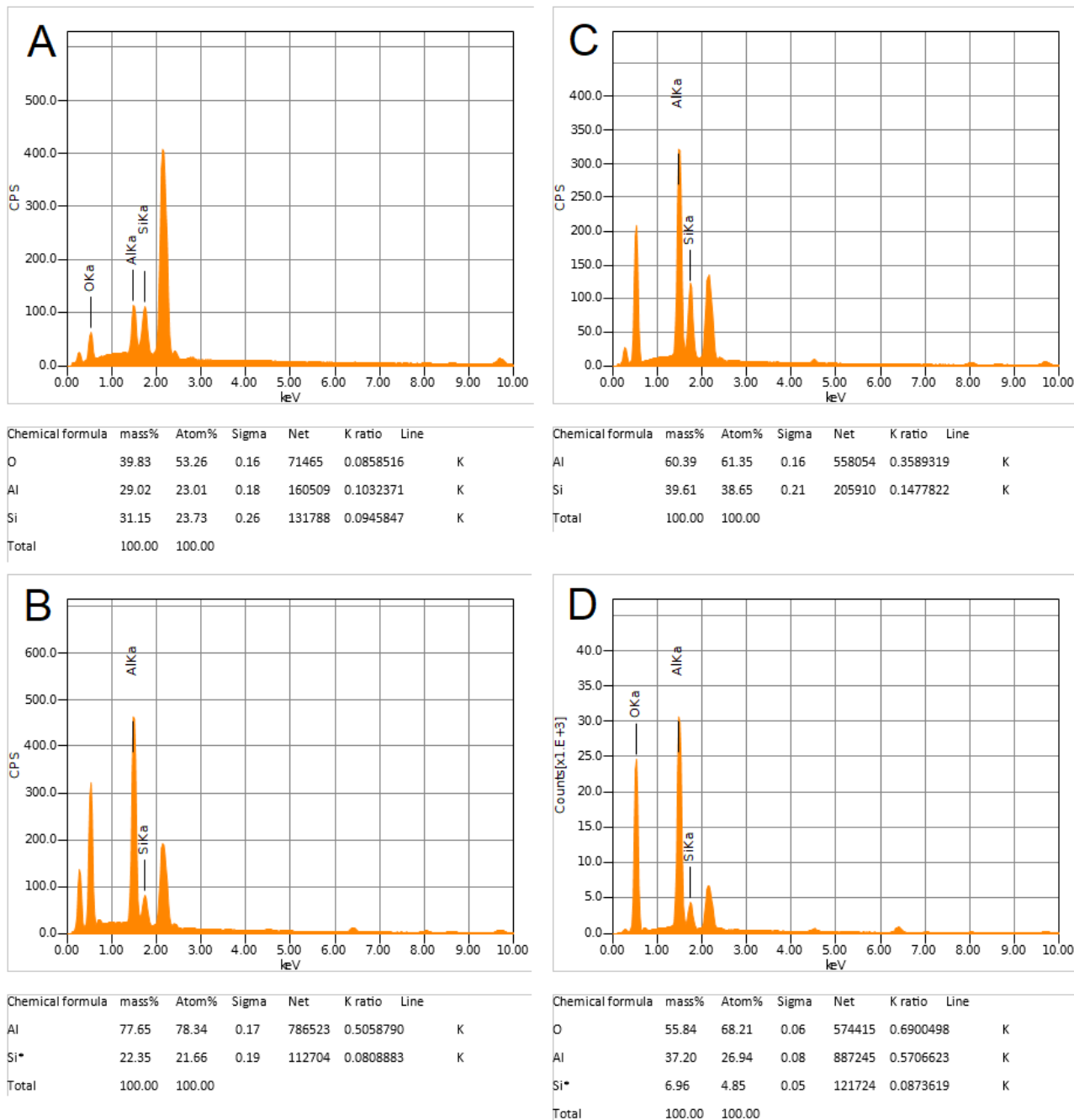


Figura 50 – Composição química das amostras estudadas, obtida por EDS. A: Amostra controle de caulim da Geórgia (EUA) de baixa cristalinidade (Figura 52-D). B: Composição química geral do agregado presente na Figura 48-D. C: Composição química geral do agregado presente na Figura 47-C. D: Composição química em ponto localizado no topo do agregado da Figura 49-A. Elementos seguidos por asterisco (*) não foram identificados automaticamente pelo programa, sendo sua quantificação demandada pelo operador do MEV.

A composição química informada por EDS (exemplificada na Figura 50-C) sugere a coexistência de caulinita e gibbsita nos agregados imageados. Para essa amostra (9B), foram constatadas composições que sugerem desde um ligeiro predomínio de caulinita sobre gibbsita (exemplificada pela Figura 47-C, de composição química informada na Figura 50-C), até o quase total predomínio de gibbsita nos minerais imageados na Figura 47, com $(Al/(Al+Si))*100$ (% em massa) variando de 86,67% no ponto 1, até 100% no ponto 2.

Observou-se que os agregados desta amostra foram formados pela coalescência de diversos minerais laminares individuais, organizados de forma orientada (por exemplo, na base do agregado mostrado na Figura 47-B) ou aleatória (como na Figura 47-C). Sweegers et al., (2001) encontraram padrões semelhantes de aglomeração dos cristais ao trabalhar com gibbsitas sintéticas, com a observação de agregados organizados (face-a-face ou aresta-a-aresta) e desorganizados.

Na Figura 48, referente aos solos de São Gotardo (amostra 3), percebe-se o predomínio de minerais de morfologia aproximadamente esférica a ligeiramente laminar, que conferiram aos agregados um aspecto grumoso. Os cristais nessa amostra apresentaram dimensões bastante reduzidas em comparação com os demais solos, raramente ultrapassando 0,5 μm de diâmetro.

A composição química dos agregados estudados nessa amostra parece indicar o predomínio de gibbsita, sendo a participação da caulinita mais restrita nesses agregados imageados. O predomínio de cristais globulares nas micrografias dessa amostra, em adição à expectativa de maior abundância de gibbsita nas micrografias pelos resultados do EDS, parece indicar que a gibbsita ocorre nesse solo em forma preminentemente esférica. Neste contexto, a caulinita parece representar os cristais de forma laminar e de maiores dimensões encontrados nas micrografias.

Os agregados dessa amostra, quando observados sob menores ampliações, apresentaram superfícies de aspecto relativamente liso, em comparação com as amostras de gibbsitas mais laminares, conforme ilustrado na Figura 49. É possível perceber pela figura que o agregado em destaque da amostra 12 (micrografias A e C) parece ser formado pela aglutinação de cristais laminares em camadas. Este padrão de organização foi observado com certa frequência nas amostras imageadas

com gibbsitas de menores relações 1110/002 (amostras 8, 10, 11, 12, 13 e 14). A aglutinação de cristais placóides em lâminas, conforme observado na Figura 51-B (canto esquerdo) e D, também foi frequente nessas amostras. Em outras amostras de maiores relações 1110/002, agregados semelhantes àqueles da amostra 3 foram observados, conforme exemplificado pela Figura 51-B (amostra 2).

Os cristais individuais de caulinita e gibbsita da amostra 2, observados na Figura 51-C, apresentaram tamanho bastante diminuto, semelhantemente ao observado para a amostra 3. Os cristais dessa amostra, entretanto, apresentaram formato predominantemente placóide, não conferindo aos agregados a aparência grumosa observada na amostra 3.

Nas micrografias expostas na Figura 52, obtidas do caulim de Barro Alto (amostra 15), observam-se cristais tubulares de haloisita em meio a uma matriz caulínica. Os cristais de caulinita apresentaram pequeno tamanho quando comparadas às da amostra 9, raramente ultrapassando 1 μm de diâmetro. As partículas desse mineral raramente exibiram um formato perfeitamente hexagonal. Observa-se ainda uma maior tendência ao aparecimento de quinas pronunciadas, mais agudas do que aquelas observadas para a amostra de caulim controle de baixa cristalinidade (Figura 52-D).

O comprimento dos cristais de haloisita mostrou-se bastante variável, sendo encontrados cristais menores que 1,5 μm (Figura 52-B), e maiores que 3 μm (Figura 52-C). As dimensões exatas desse mineral, entretanto, foram difíceis de se precisar. Operacionalmente, a preparação da amostra nos *stubs* pode ter levado à danificação dos cristais, comprometendo sua avaliação em comprimento. Porém, mesmo sem danificação, observa-se que os cristais de haloisita não se encontraram paralelos à superfície e, muitas vezes, pedaços desses cristais encontraram-se encobertos por cristais de caulinita.

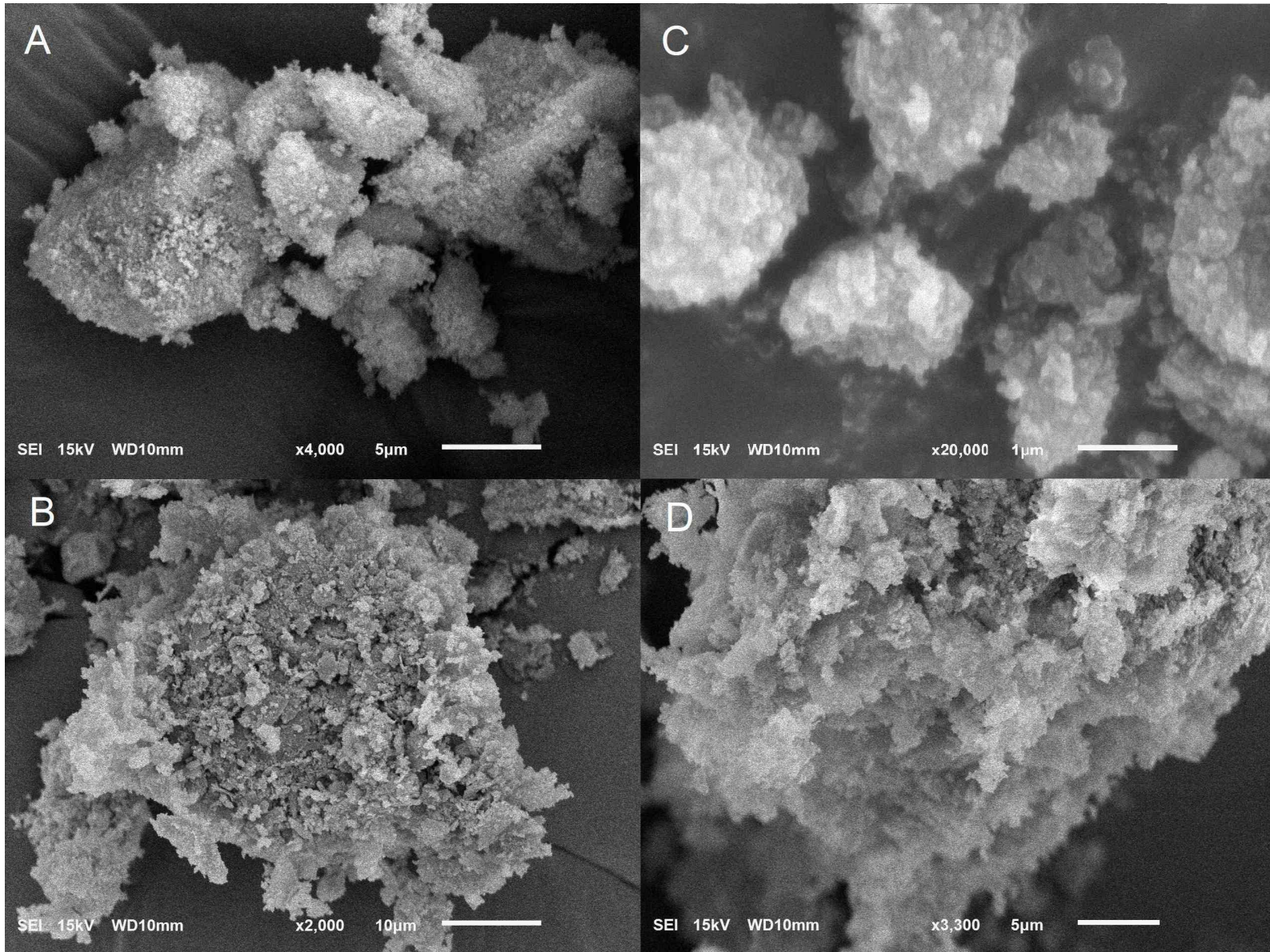


Figura 51 – Micrografias mostrando agregados presentes nas amostras 2 (A e C) e 11 (B e D).

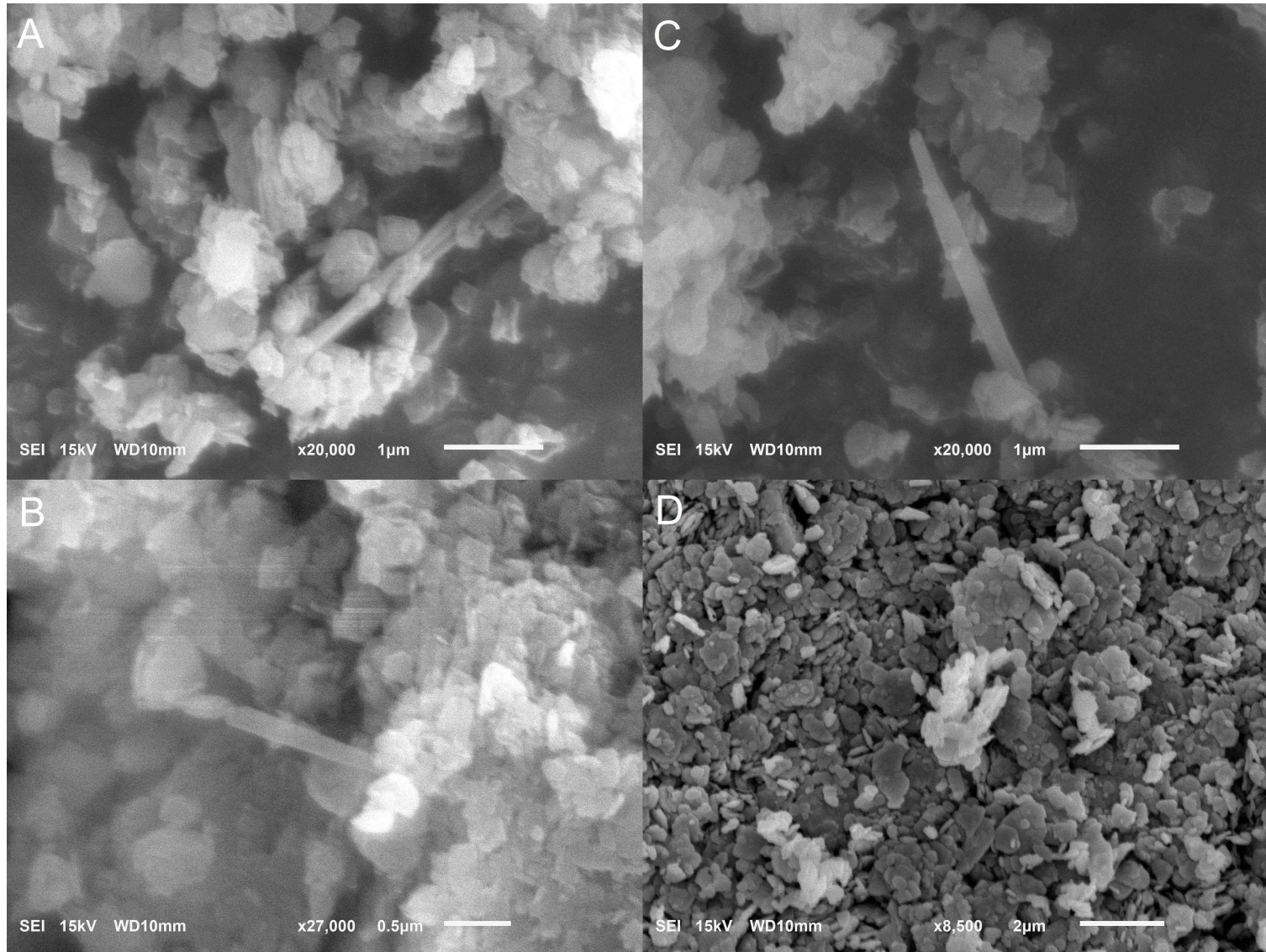


Figura 52 – Micrografias da amostra 15, mostrando cristais alongados de haloisita (A, B e C), e da amostra de caulim controle (Geórgia – EUA) (D).

5. DISCUSSÃO

5.1. Gibbsita

A fração argila dos solos analisados exibiu a presença marcante de gibbsita. Tal característica era esperada, visto que este é o principal óxido de alumínio presente nos solos, e foram selecionados para este trabalho solos de Ki reconhecidamente baixo, conforme exposto na Tabela 6. Nos resultados dos difratogramas de raios-X, o pico (002) da gibbsita ($d = 0,485$ nm), que corresponde ao pico de maior intensidade (I/I_1) deste mineral, mostrou-se presente e bastante intenso na fração argila de todas as amostras de solos e bauxitas. A pequena variação dos valores de d para este pico sugere que as distâncias de empilhamento das camadas da gibbsita não difere muito entre os diferentes solos e as bauxitas. Essa característica está provavelmente ligada a uma ocorrência mais limitada de substituições isomórficas do Al neste mineral por elementos de diferentes raios iônicos.

Picos de gibbsita foram também identificados nos difratogramas de todas as amostras de silte analisadas, além de ocorrer na fração areia de grande parte dos solos, sendo as únicas exceções as amostras 4 e 6, e o horizonte B da amostra 8. Essa observação demonstra certa tendência desse mineral em ocorrer nas frações mais grosseiras de solos gibbsíticos.

Apesar da gibbsita ser um mineral de presença mais marcante na fração argila, diversos trabalhos relatam sua ocorrência nas frações silte e areia (BHATTACHARYYA et al., 2000; CARVALHO JÚNIOR, 2000; MELO et al., 2000). A detecção de gibbsita nessas frações mais grosseiras pode apontar a presença de flocos maiores deste mineral, além de microagregados estáveis (GOMES et al., 2004; SILVA et al., 1998; VITORINO et al., 2003), ao contrário de outros minerais típicos da fração argila como a hematita e goethita, cuja presença na fração areia está mais relacionada ao recobrimento dos grãos de areia (RUSCH et al., 2010; SCHEIDEGGER et al., 1993) e à formação de agregados estáveis.

Além do pico (002), foram observados também picos de menor intensidade deste mineral, como o pico (110), que se mostrou presente em todas as amostras de

solos e bauxitas. A intensidade deste pico, no entanto, não manteve uma proporção constante em relação ao pico (002) nos difratogramas das amostras de argila orientada, conforme ilustrado pela Figura 53. Nesta figura, observa-se um pico (002) mais intenso para a amostra 9B, em comparação com a 3B. No pico (110) dessas amostras, entretanto, este padrão se inverte, com a amostra 3B apresentando o pico mais intenso entre esses dois solos.

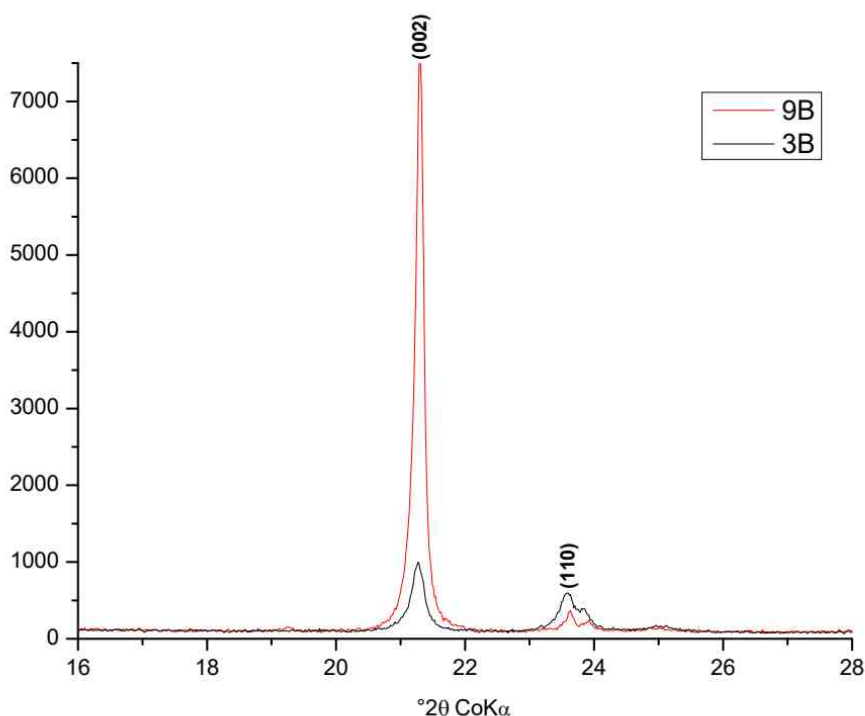


Figura 53 – Diferença entre os picos (002) e (110) da gibbsita entre as amostras 9B e 3B. Recorte de difratograma obtido com lâminas de argila desferrificada orientadas.

Pela análise da proporção de intensidade entre esses dois picos, quantificada pela relação I₁₁₀/I₀₀₂ (Tabela 8), percebe-se que as amostras 1, 2, 3 e 4 apresentaram os maiores valores de I₁₁₀/I₀₀₂, o que representa uma maior aproximação do pico (110) ao pico (002) nos difratogramas. Em média, este pico de maior intensidade foi duas vezes maior do que o pico (110) nessas quatro amostras. Nas amostras referentes aos solos 6, 7, 8, 9 e 10, entretanto, foi observado que os picos (002) mostraram-se muito mais intensos do que nas quatro amostras

anteriores, enquanto os picos (110) se mostraram menos intensos, levando a relações I110/002 menores. Nessas amostras, o pico (002) foi de 14 (amostras 6B e 10B) a 42 (amostra 8B) vezes mais intenso que o (110), tendência também observada nas gibbsitas provenientes das bauxitas. Não foram observadas tendências de aumento ou diminuição da relação I110/002 dos horizontes superficiais para os subsuperficiais.

É importante considerar que o pico (110) da gibbsita ($d = 0,437$ nm) coincide com o pico (110) da caulinita em espécimes de caulinita muito bem cristalizadas. Visto que a intensidade dos picos é aditiva, isto é, picos coincidentes se reforçam, tornando-os ambos mais intensos do que se houvesse apenas um mineral na amostra (HARRIS; WHITE, 2008), tal relação deverá ser avaliada com cautela. Considerando, porém, que a orientação da caulinita neste tipo de montagem (lâminas orientadas) deve suprimir o pico (110) deste mineral, é razoável considerar viável a utilização desta relação para comparar gibbsitas em solos com conteúdos de caulinita não muito discrepantes. Em difratogramas obtidos para amostras não orientadas, a influência do pico (110) da caulinita deverá ter efeitos mais pronunciados na superestimação do pico (110) da gibbsita, o que pode inviabilizar a interpretação da relação I110/002 neste tipo de amostra.

Nos difratogramas de argilas desferrificadas não orientadas, foi possível identificar um maior número de picos da gibbsita em relação as lâminas orientadas de argila natural. Nesses difratogramas, a relação I110/002 sofreu maior influência da caulinita, conforme discutido anteriormente, o que fez com que os maiores valores de I110/002 fossem apresentados pelas amostras 4 e 5, os quais possuem maior participação da caulinita em sua composição mineralógica. As diferenças entre os maiores e os menores valores da relação I110/002 nos difratogramas de argilas não orientadas foi bastante inferior àquelas observadas para os difratogramas obtidos de argilas orientadas, variando de 0,49 até 0,40 entre as amostras de solo, e entre 0,38 até 0,30 nas gibbsitas provenientes de bauxitas. Esta menor variabilidade é ilustrada pela Figura 54, na qual pode-se observar uma maior semelhança no comportamento dos picos (002) e (110) nas amostras 3B e 9B nos difratogramas de amostras não orientadas, em comparação com os difratogramas de lâminas orientadas, apresentados na Figura 53.

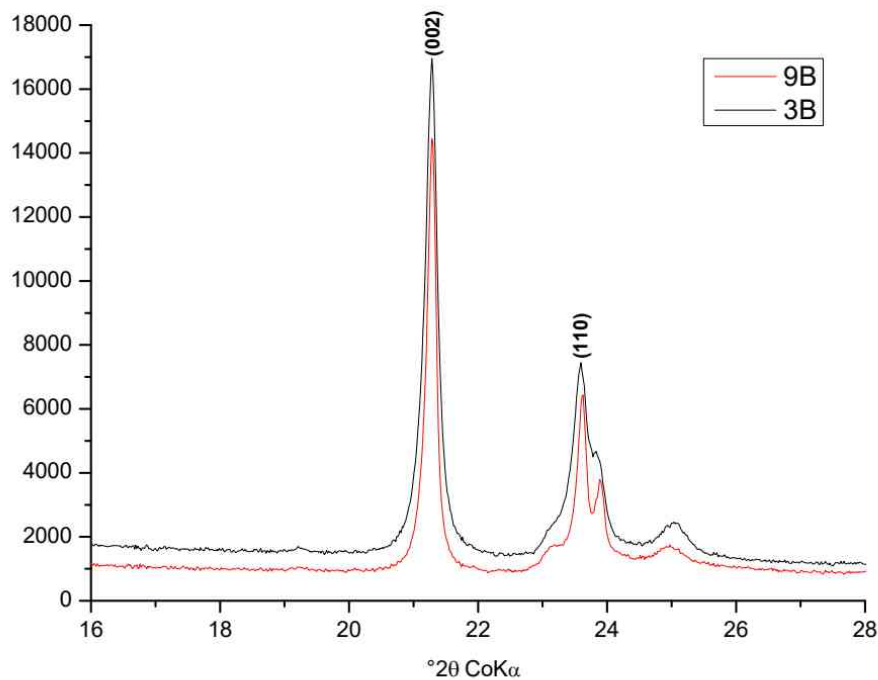


Figura 54 – Diferença entre os picos (002) e (110) da gibbsita nas amostras 9B e 3B. Recorte de difratograma obtido com amostras de argila desferrificada não orientadas.

A constatação de diferenças na relação I110/002 entre as amostras de lâminas orientadas, e a não observação deste comportamento em difratogramas de amostras não orientadas, indica que tais diferenças se devem a variações na capacidade orientação da gibbsita entre as amostras estudadas, provavelmente relacionadas à morfologia deste mineral. Percebe-se que o pico (002) da gibbsita, à semelhança dos picos (001), (002) e (003) da caulinita, apresenta a tendência de ser magnificado caso os cristais desse mineral na amostra estejam orientados durante a obtenção dos difratogramas. O pico (110) deste mineral, por outro lado, não apresenta a mesma tendência, e, de forma análoga aos picos alheios ao plano basal da caulinita, pode ter sua intensidade reduzida em amostras de argilas orientadas. Assim, um maior distanciamento entre a intensidade dos picos (002) e (110) da gibbsita em lâminas de argilas orientadas, gerando uma consequente diminuição das relações I110/002, deve indicar um maior predomínio de cristais deste mineral com certa tendência de orientação. Corroborando este argumento, observa-se uma

maior intensidade do pico (004) ($I/I_1 = 20$) da gibbsita nos difratogramas de argilas orientadas das amostras 6, 7, 8 e 9 (que possuem gibbsitas mais orientáveis, segundo este raciocínio), em comparação com os picos (021) e (311) ($I/I_1 = 25$), sendo o contrário observado nas amostras 1, 2 e 3, conforme exemplificado na Figura 55. O pico (004) da gibbsita apresenta também a tendência de ser magnificado pela orientação preferencial deste mineral, enquanto os picos (021) e (311), não.

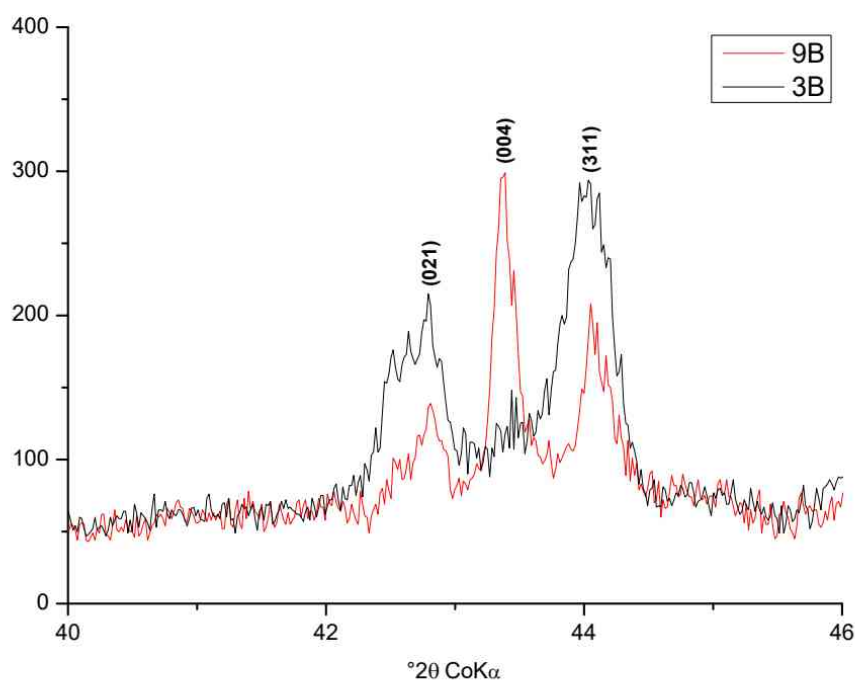


Figura 55 – Recorte dos difratogramas das amostras 3B e 9B montadas em lâminas orientadas, mostrando a diferença entre o pico (004) da gibbsita, magnificado pela orientação na amostra 9B, e os picos (021) e (311).

As informações obtidas com essas relações sugerem uma melhor capacidade de orientação das gibbsitas de São Gabriel da Cachoeira, o que favoreceu o aumento da intensidade do pico (002) nos difratogramas obtidos com as amostras de argilas orientadas. Ao mesmo tempo, a orientação deste mineral promoveu a redução na intensidade de picos alheios a este plano, comportamento análogo àquele exibido pela caulinita. A redução da intensidade desses picos foi suficiente para causar o desaparecimento de muitos picos da gibbsita em amostras de argilas

orientadas, conforme observado pela comparação dos difratogramas dessas amostras obtidos com argilas orientadas e não orientadas. Nas amostras 1, 2 e 3, observa-se uma maior aproximação entre a relação $l110/002$ obtida nos difratogramas de argilas orientadas com a relação obtida para amostras não orientadas. Tal fato parece indicar uma menor tendência à orientação das gibbsitas desses solos. Como consequência dessa menor orientação, um número maior de picos referentes a este mineral puderam ser observados nos difratogramas obtidos da fração argila em lâminas orientadas nesses solos, em comparação com os solos de gibbsitas mais orientáveis, conforme observado nos difratogramas das amostras de solos amazônicos (Figuras 18 e 19).

O efeito da orientação das partículas foi também responsável pela diferença nas intensidades dos picos de caulinita e gibbsita, observados nos difratogramas de argilas orientadas e não orientadas das amostras 4 e 5. Nos difratogramas obtidos em lâminas de argilas orientadas dessas amostras, observa-se que os picos de planos atômicos basais (001) da caulinita apresentaram-se mais intensos do que os da gibbsita. Em difratogramas obtidos em amostras de argila não orientada, entretanto, este padrão se inverte, e o pico (002) da gibbsita aparece como o mais intenso. Nota-se com isto o efeito pronunciado da capacidade de orientação da caulinita por seu formato laminar, a qual resultou em um aumento na intensidade dos picos (001), (002) e (003) deste mineral. Nota-se também uma menor capacidade de orientação dos cristais de gibbsita nessas amostras, resultando em uma menor magnificação do pico (002) com a orientação. A utilização de velocidades de leitura distintas no difratômetro de raios-X para as amostras montadas em lâminas de argila orientadas e não orientadas, entretanto, não permitiu identificar se houveram variações na intensidade do pico (002) da gibbsita entre esses dois tratamentos pela comparação direta dos difratogramas. Contudo, a diferença entre a relação $l110/002$ obtida para amostra 4 em difratograma de argilas orientadas (0,497), e aquela obtida para essa mesma amostra com argilas não orientadas (0,494), sugere que não houve um aumento na intensidade do pico (002) pela orientação das argilas dessa amostra. Para a amostra 5, entretanto, notou-se uma substancial diminuição nos valores da relação $l110/002$ entre as amostras montadas em lâminas de argilas não-

orientadas (0,486) e orientadas (0,129), indicando certa orientabilidade das gibbsitas dessa amostra.

A observação das amostras de argila por microscopia, auxiliada pela avaliação da composição química dos minerais por EDS, permitiu a observação de cristais predominantemente placóides nos solos e bauxitas estudados. A maior parte dos cristais de gibbsita, identificados pelo nítido predomínio de Al em relação ao Si por EDS em alguns pontos, apresentaram morfologia predominantemente placóide e ligeiramente hexagonal, com maiores dimensões nas direções X e Y, e menores na direção Z, padrão tipicamente observado para este mineral. Na amostra 3, entretanto, percebe-se o predomínio de cristais de gibbsita de formato ligeiramente globular (Figura 48). Gibbsitas de formato prismático, como aquelas observadas por Sequeira Braga et al. (2002), ou em blocos, conforme apresentado por Sweegers et al. (2001), foram também identificadas nas amostras estudadas (Figura 47-D, ponto 2), porém, com menor frequência. Outros formatos de gibbsita observados por esses autores (formas de cunha, losangos e estrelas) não foram observados nas amostras estudadas.

Percebe-se pelas micrografias de maiores ampliações uma grande variação nas dimensões das partículas minerais imageadas. As maiores partículas, de modo geral, foram encontradas na amostra 9 (Figura 47), enquanto as menores foram observadas nas amostras 2 (Figura 51-C) e 3 (Figura 48). A observação de cristais maiores e mais laminares nas micrografias obtidas para a amostra 9, e menores e de formato aparentemente esférico na amostra 3, corrobora as afirmações acerca da maior orientabilidade das gibbsitas dos solos amazônicos (amostras 6, 7, 8 e 9), e menor nas amostras de Cravinhos (2) e São Gotardo (3).

A constatação de cristais aproximadamente esféricos de gibbsita, observados nas micrografias da amostra 3, não é, entretanto, frequente na literatura. Melo et al. (2001), trabalhando com solos brasileiros muito desenvolvidos, observaram cristais de gibbsita com formato de pequenas placas retangulares na fração argila, e grandes cristais esféricos desse mesmo mineral na fração silte. Não foram encontrados, entretanto, cristais esféricos maiores que 0,5 μm de diâmetro nas micrografias da amostra 3. Mesquita Filho e Torrent (1993) observaram, por microscopia eletrônica de transmissão, a presença de cristais de gibbsita

subarredondados na fração argila de solos do cerrado. Bloom e Weaver (1982), trabalhando com amostras de gibbsita sintética, observaram a ocorrência de um material globular finamente dividido ($\varnothing < 1 \mu\text{m}$) cobrindo os grãos minerais de maiores dimensões. Esses autores definiram esse material globular como “ $\text{Al}(\text{OH})_3$ de baixa cristalinidade”, o qual pode representar uma gibbsita pouco cristalina.

As diferenças observadas na morfologia das gibbsitas parecem ter produzido efeitos também sobre o aspecto dos agregados das argilas desferrificadas. Sob menores aumentos, os agregados formados em amostras com gibbsitas de maiores relações 110/002 (Figuras 48-A, 49-B e -D, e 51-A) mostraram um aspecto relativamente liso, e apresentaram-se frequentemente encobertos por grumos aparentemente soltos. Para as amostras contendo gibbsitas de menores relações 110/002, entretanto, observa-se a predominância de agregados laminares ou organizados em camadas, conforme ilustrado pelas Figuras 47-B (canto esquerdo), 49-A e 49-C, e 51-B (nas bordas do agregado) e 51-D. A ocorrência de agregados em camadas nas amostras com gibbsitas de maiores relações 110/002, embora menos comum, também foi observada (Figura 51-D). A distinção entre as camadas nesses agregados foi, entretanto, muito sutil. Esses padrões de agregação indicam, novamente, uma maior tendência de orientação nas gibbsitas das amostras com menores relações 110/002.

Observa-se que além de apresentarem um formato mais laminar, as gibbsitas de baixas relações 110/002 apresentaram também cristais maiores, de acordo com os valores de DMC observados. Este grupo de amostras apresentou DMCs (021) em média 1,4 vezes maiores que os DMCs do segundo grupo, e 1,66 vezes maiores para (313) e (314). Para os valores de DMC em (002) foram encontradas as maiores diferenças, com o grupo mais orientável apresentando DMCs 3,40 vezes maiores que as menos orientáveis. Essas observações foram também constatadas por microscopia, com a observação de cristais maiores na amostra 9 (Figura 47), e menores na amostra 3 (Figura 48). A presença de cristais maiores pelos valores mais elevados de DMC, além da presença de picos mais delgados, correspondendo a menores valores de LMA, indicam ainda uma melhor cristalinidade dos minerais (CAMARGO et al., 2009; FITZPATRICK; SCHWERTMANN, 1982). Percebe-se, com base nesses resultados, que as gibbsitas das amostras 1 e 2 foram as menos

cristalinas deste trabalho, sendo as amostras 3, 4 e 5 também consideradas de baixa cristalinidade. As amostras de solos amazônicos e de bauxitas, por outro lado, foram as mais cristalinas dentre as amostras estudadas.

A cristalinidade da gibbsita foi investigada também por meio de análises térmicas, pela comparação entre as temperaturas de desidroxilação deste mineral nas diversas amostras. Apesar da complexidade das curvas de ATD, observa-se que quanto mais cristalinas são as gibbsitas, mais elevadas são as temperaturas do pico endotérmico de desidroxilação deste mineral (FROST et al., 1999; KLOPROGGE; RUAN; FROST, 2002). Com base nessas observações, e nos resultados expostos na Tabela 10, as gibbsitas mais cristalinas avaliadas neste trabalho foram aquelas provenientes de bauxitas e solos amazônicos (representados pela amostra 9), com uma média de 266,52 °C. As amostras 2, 3, 4 e 5 apresentaram as temperaturas de desidroxilação mais baixas (média de 255,55 °C), sendo consideradas, portanto, as menos cristalinas.

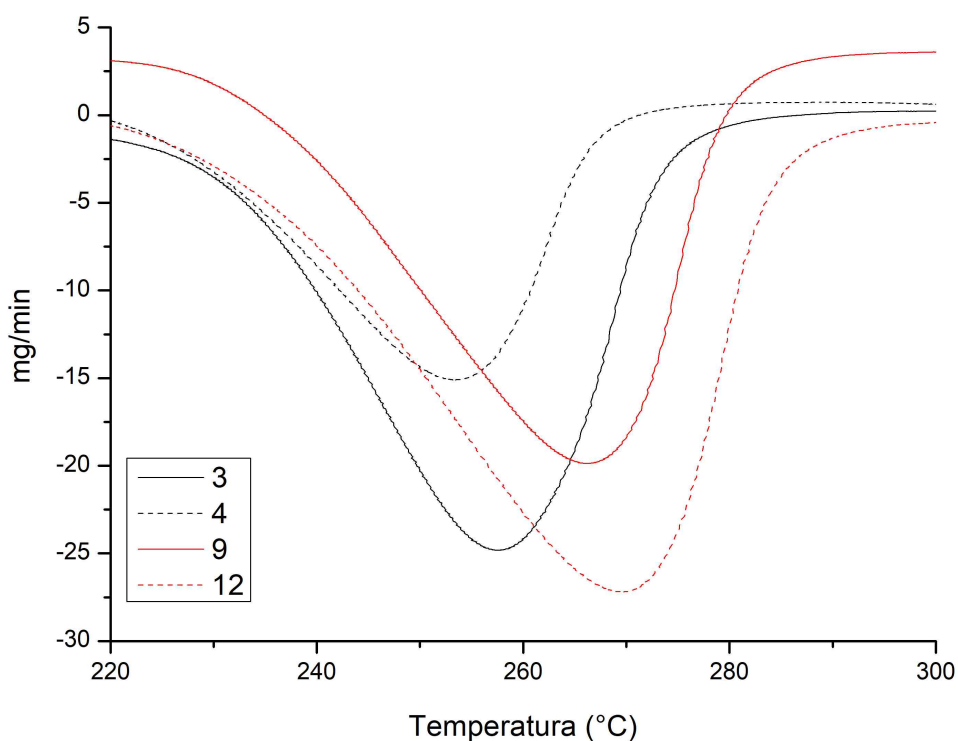


Figura 56 – Recorte de termogramas (ATD) mostrando as diferenças na temperatura do pico de desidroxilação para amostras de baixa (3B e 4B) e alta (9B e 12) cristalinidade.

Apesar da diferença de temperatura ser pequena entre as amostras mais e as menos cristalinas, percebe-se uma convergência de resultados indicando uma melhor cristalinidade nas amostras amazônicas e de bauxitas, e menores nas amostras 1, 2, 3, 4 e 5, corroborando essas observações.

Ghidin et al. (2006), trabalhando com Latossolos no Paraná, encontraram uma média de 275,69 °C para este pico de desidroxilação da gibbsita, com uma variação ligeiramente superior às encontradas para as amostras analisadas neste trabalho. A comparação entre as temperaturas de desidroxilação das gibbsitas apresentadas no trabalho citado, com aquelas apresentadas no presente estudo, é, entretanto, comprometida pela possível diferença entre as taxas de aquecimento utilizadas. Neste trabalho, a taxa de aquecimento empregada (5 °C.min⁻¹) favoreceu o estabelecimento de uma condição próxima ao equilíbrio térmico entre a temperatura da amostra e a da atmosfera de nitrogênio, levando à finalização das reações térmicas em temperaturas mais baixas (KARATHANASIS, 2008). Segundo este mesmo autor, em taxas de aquecimento mais rápidas (10 °C.min⁻¹, por exemplo; temperatura padrão na maior parte dos trabalhos), há um descompasso entre a temperatura da atmosfera e a da amostra sob análise, deslocando os picos para temperaturas mais elevadas, e dificultando a comparação entre esses resultados.

A distância interplanar média nas direções (002) e (110) da gibbsita variou pouco nas amostras de solos e bauxitas estudadas neste trabalho. A diferença entre as maiores distâncias para as menores, em ambas as direções, foi de 0,0016 nm. Resultados semelhantes, indicando pequena variação na distância interplanar da gibbsita nessas duas direções, foram observados também por Ghidin et al. (2006), em Latossolos paranaenses.

Para a goethita, observa-se que diminuições nos valores de d(111) estão relacionadas com a substituição isomórfica de Fe por Al (FITZPATRICK; SCHWERTMANN, 1982; NORRISH; TAYLOR, 1961). Para a caulinita, observa-se a tendência contrária, com um aumento nos valores de d de acordo com o grau de substituição isomórfica de Al por Fe na estrutura cristalina deste mineral, conforme discutido anteriormente. Tendências similares de aumento na distância interplanar seriam esperadas para a substituição isomórfica de Al por Fe na estrutura de gibbsitas, dado o maior raio iônico do Fe³⁺ em relação ao do Al³⁺. A pequena

variação observada neste trabalho para os valores de d nos diversos planos da gibbsita, entretanto, parecem indicar pouco efeito deste fenômeno nessas amostras, ou uma pequena variabilidade na intensidade de ocorrência de substituições isomórficas. Diferentemente do que foi observado para as caulinitas, não foram encontradas tendências de aumentos ou diminuições nos valores de d da gibbsita conforme a participação de Fe_2O_3 nos solos.

5.2. Caulinita

A caulinita se mostrou presente em todas as amostras avaliadas neste trabalho, em quantidades bastante variáveis. As maiores proporções de caulinita, com base nos resultados obtidos pelas análises térmicas e difratogramas de raios-X, foram encontradas nos caulins, nos quais este mineral representou quase a totalidade da fase mineral. Dentre os solos estudados, destacam-se as amostras 4 e 5, mais ricas em sílica, nos quais a caulinita representou a principal fase mineral. Nas demais amostras, especialmente nas de bauxita, observa-se uma menor participação de caulinita, com uma maior parcela da composição mineralógica sendo representada pela gibbsita.

A ocorrência generalizada de caulinita nos solos se deve à possibilidade de formação deste mineral a partir de diversos minerais comuns, tanto primários quanto secundários (DIXON, 1989). Sua permanência em solos muito intemperizados e bauxitas, conforme observado neste trabalho, indica ainda uma boa estabilidade deste mineral em ambientes relativamente pobres em sílica.

A caulinita esteve mais presente na fração argila das amostras estudadas, observação condizente com o esperado para este mineral, considerando seu processo de gênese. Nos difratogramas de raios-X das frações grosseiras (areia e silte), picos de caulinita foram observados apenas nos caulins, nas amostras de solo 3 e 5, e na amostra 11, de bauxita. Para as amostras de solo, espera-se que a presença deste mineral nas frações grosseiras tenha se dado pela formação de agregados estáveis, os quais resistiram aos efeitos do método de dispersão aplicado. Há também a possibilidade de ocorrência de pseudomorfos de biotita e feldspato, transformados em caulinita pela ação do intemperismo, mas que

mantiveram o arcabouço cristalino do tamanho das frações areia e silte (PINTO, 1972). Na amostra de bauxita, a presença de picos de caulinita deve estar relacionada à cimentação de partículas de caulinita à matriz gibbsítica da bauxita, não individualizadas pela moagem deste material. Nas demais amostras de bauxita, nas quais foram observados picos de caulinita na fração argila, a moagem parece ter sido eficiente na individualização dos flocos de caulinita, mantendo-os na fração argila.

Conforme apresentado na Tabela 8, os valores de d corrigidos para o pico (001) da caulinita apresentaram maior variação em relação ao pico de maior intensidade da gibbsita (0,0079 nm para caulinita, contra apenas 0,0016 nm para a gibbsita). Observou-se, entretanto, que a variabilidade dos valores de d para um mesmo pico deste mineral foi reduzida sob maiores ângulos, como por exemplo para o pico (002) deste mineral, o qual apresentou variação de apenas 0,0026 nm. Observações semelhantes foram feitas por Kanket et al. (2005) em *Ultisols* tailandeses, e indicam que a variação observada nos valores de d para o pico (001) foi ampliada pelo maior deslocamento deste valor sob baixos ângulos.

Variações nos valores de d para o pico (001) da caulinita estão normalmente associados à entrada de ferro na estrutura desses minerais, a qual provoca um aumento no espaço interplanar (GHIDIN et al., 2006; HART et al., 2002). Os valores de d corrigidos encontrados para o pico (001) da caulinita nas amostras de solos foram, em média, ligeiramente superiores àqueles observados para caulinitas de referência (0,7152 nm). Para as amostras amazônicas, mais pobres em Fe_2O_3 pelos resultados do ataque sulfúrico, a média dos valores de d foi igual aquele da referência. Para as amostras mais ricas em Fe, entretanto, especialmente as amostras 1 e 2, a média de d (considerando ambos os horizontes) foi de 0,7187, indicando certa substituição isomórfica de Al por Fe nas caulinitas desses solos. A presença de Fe estrutural em caulinitas do solo é considerada um fator de alteração da cristalinidade deste mineral, sendo observadas relações inversas entre a quantidade de Fe estrutural presente e a cristalinidade da caulinita (BRINDLEY et al., 1986; MESTDAGH; VIELVOYE; HERBILLON, 1980), apesar de efeito contrário ter sido constatado por alguns autores (HART et al., 2002).

A cristalinidade das caulinitas pode ser avaliada também pela análise dos valores de LMA e DMC. A avaliação por meio da LMA se baseia no alargamento típico nos picos basais deste mineral com o decréscimo da cristalinidade (DIXON, 1989). Desta forma, menores valores de LMA indicam picos mais agudos, que por sua vez, caracterizam minerais mais cristalinos. Para a avaliação por meio do DMC, considera-se que cristais maiores apresentem uma melhor cristalinidade, sendo portanto os maiores valores de diâmetro médio do cristalito representativos de minerais mais bem cristalizados. A análise da LMA e do DMC para o pico (001) da caulinita nas amostras estudadas indicou uma melhor cristalinidade nas amostras de bauxita em relação às de solos. As caulinitas de melhor cristalinidade avaliadas neste trabalho, entretanto, foram observadas na amostra 16, de caulim amazônico. De acordo com Dixon (1989), caulinitas provenientes de solos são consideradas normalmente mais desorganizadas (menos cristalinas) do que aquelas de depósitos geológicos, afirmação condizente com os resultados obtidos para as amostras deste trabalho. A presença de caulinitas mais cristalinas em bauxitas é também condizente com a expectativa de ambientes muito intemperizados apresentarem caulinitas de maior cristalinidade (GHIDIN et al., 2006; HUGHES, 1980). Para a amostra 15 (caulim de Barro Alto-GO), entretanto, foram observados valores de LMA relativamente elevados, e uma DMC menor do que a maioria dos solos e bauxitas estudados, indicando baixa cristalinidade. O alargamento do pico (001) da caulinita nesta amostra deve estar relacionado à presença de haloisita neste caulim, identificada por microscopia eletrônica de varredura. Este mineral possui picos coincidentes com os da caulinita, porém mais largos e menos intensos (APARICIO; GALÁN, 1999), provocando o alargamento dos picos da caulinita pelo efeito aditivo destes.

Dentre os solos estudados, observa-se que os maiores valores de LMA para o pico (001) da caulinita, e os menores de DMC, foram identificados nas amostras 1, 2 e 4, indicando uma menor cristalinidade desse mineral nesses ambientes. Esses solos apresentaram também alguns dos maiores deslocamentos nos valores de d observados para o pico (001) da caulinita, e as maiores extrações de Fe_2O_3 por citrato-ditionito e pelo ataque sulfúrico, assim como as maiores proporções deste óxido em relação ao total de argila. A constatação da presença de caulinitas menos

crystalinas associadas a este conjunto de características parece indicar que a menor cristalinidade desse mineral nesses solos pode estar associada a maior participação do ferro em substituições isomórficas. Os valores de LMA dessas amostras foram bastante superiores àquelas observadas por Pacheco et al. (2018) em solos com caulinitas de alta desordem estrutural em uma encosta na bacia do rio Alegre (ES), indicando que as caulinitas presentes nas amostras 1, 2 e 4 deste trabalho possuem uma cristalinidade ainda mais baixa.

As caulinitas mais cristalinas dos solos gibbsíticos deste trabalho foram observadas nas amostras da região amazônica (5, 6, 7, 8 e 9), corroborando as observações de Hugues (1980). Nessas amostras foram observadas também as menores participações de Fe_2O_3 na fração argila, dentre os solos avaliados neste trabalho.

Dentro dos perfis de solos, foi observada uma sensível queda nos valores de DMC da caulinita dos horizontes de subsuperfície (média de 29,94, considerando-se apenas as amostras com horizontes superficiais e subsuperficiais), para os superficiais (média de 27,94). Isto indica uma redução da cristalinidade deste mineral nos horizontes mais superficiais desses solos. Tendências semelhantes foram observadas por Varajão et. al (2001), que constataram uma menor cristalinidade em caulinitas nos horizontes superficiais em relação aos subsuperficiais. Melo et al. (2002a) também identificaram um padrão de diminuição na cristalinidade de caulinitas em horizontes superficiais, e atribuíram este fenômeno à influência da matéria orgânica sobre este mineral.

A análise da proporção entre caulinita e gibbsita nas amostras desferrificadas, avaliadas por meio da perda de massa na análise termogravimétrica, confirmou o predomínio da gibbsita sobre a caulinita na maior parte dos solos analisados (Tabela 10). Esses resultados acompanharam as proporções observadas entre Al_2O_3 e SiO_2 obtidos pelo ataque sulfúrico (Ki), mostrando boa correlação entre este índice e as proporções entre gibbsita e caulinita em solos virtualmente desprovidos de outros minerais silicatados. Esta correlação entre a composição química e os teores dos minerais em um dado solo é bem conhecida, e constitui a base do método de estimação da composição mineralógica por alocação (RESENDE; BAHIA FILHO; BRAGA, 1987).

A identificação da caulinita por microscopia eletrônica de varredura foi dificultada pela semelhança morfológica entre este mineral e a gibbsita, conforme apresentado anteriormente. Na Figura 47-C, referente a amostra 9, percebe-se pelos resultados de EDS o predomínio de caulinita sobre a gibbsita (Figura 50-C), indicando maior participação da caulinita na micrografia, na qual pode ser observada a presença de cristais grandes e placóides. Os cristais individuais observados para esta amostra de solo amazônico foram os maiores dentre as amostras analisadas, corroborando mais uma vez os resultados obtidos por Hughes (1980).

Em todas as amostras de solos e bauxitas imageadas neste trabalho, observou-se a presença de quinas arredondadas nos minerais placóides na maior parte das amostras observadas, o que sugere algum grau de desgaste químico nessas regiões, ou um mal crescimento dos cristais. A possibilidade desse arredondamento se dever à quebra física das partículas foi descartada, dado o formato arredondado observado, e ao maior pronunciamento desse arredondamento nas quinas dos cristais, característicos de desgaste químico. Na amostra 15 (caulim de Barro Alto), entretanto, observou-se a ocorrência de quinas mais agudas, provavelmente derivadas de quebras recentes nos minerais. Além de caulinita, foi possível perceber também a presença de cristais tubulares haloisita nessa amostra, confirmando a expectativa de ocorrência deste mineral pelo alargamento na base do pico (001) da caulinita nos difratogramas de raios-X. A haloisita (7 Å) possui normalmente um pico bastante amplo (largo) e/ou fraco entre 0,72 e 0,76 nm, o qual é muitas vezes confundido com o pico (001) de caulinitas de baixa cristalinidade, levando frequentemente à não identificação deste mineral (JOUSSEIN et al., 2005; ROSS; KERR, 1934). De acordo com BRINDLEY et al. (1963), devido à semelhança entre os padrões de difração desses dois minerais, argilas contendo 60% ou mais de haloisita podem ser erroneamente interpretadas como sendo compostas exclusivamente por caulinita, com algum grau de desordem no eixo B. Desta forma, recomenda-se a utilização de técnicas complementares, como a microscopia eletrônica de varredura para confirmar a presença de haloisita.

5.3. Outros componentes mineralógicos de solos gibbsíticos

Além da caulinita e da gibbsita, que constituíram os dois componentes mineralógicos mais abundantes da fração argila das amostras estudadas, foram identificados também minerais de expressão mais restrita ou limitada nas bauxitas e solos gibbsíticos analisados. A baixa variabilidade em termos de constituintes minerais entre os solos estudados demonstra certa homogeneidade mineralógica em solos brasileiros muito intemperizados. Essa homogeneidade observada em solos formados sobre materiais de origem distintos reflete o predomínio do processo de latossolização, o qual limitou as fases minerais àqueles componentes de maior estabilidade em ambientes de perda de bases e sílica. Além da similaridade em termos de composição mineralógica entre solos de diferentes localidades, foi observada também uma marcante homogeneidade entre os horizontes superficiais e subsuperficiais dos solos analisados. Tal homogeneidade pode ser considerada típica de Latossolos, relacionada à contínua pedoturbação a qual esses solos foram submetidos no decorrer de seu desenvolvimento.

Os minerais coletivamente denominados óxidos de ferro foram detectados por difratometria de raios-X em todas as amostras de solos e bauxitas, em proporções bastante variáveis. Dentre esses minerais, a goethita mostrou-se presente em todos os solos e bauxitas analisados, enquanto a hematita teve uma participação mais restrita, não tendo sido encontrada nas amostras 3, 6, 7 8, 9 e 13. A presença marcante de óxidos de Fe em solos tropicais está ligada à presença generalizada de Fe na crosta terrestre, e à tendência de reprecipitação deste elemento com o avanço do intemperismo (STUCKI; GOODMAN; SCHWERTMANN, 1987; ZINDER; FURRER; STUMM, 1986). Esta tendência favorece a acumulação de Fe nos solos, pela remoção de constituintes mais solúveis, como por exemplo o silício, por lixiviação.

Os óxidos de Fe hematita e goethita constituem, juntamente com a matéria orgânica, os principais agentes pigmentantes de solos muito desenvolvidos, sendo as cores avermelhadas atribuídas a presença de hematita, e as amareladas, ao predomínio de goethita (CARVALHO JÚNIOR, 2000; KÄMPF; SCHWERTMANN, 1983; KER, 1997; SCHAEFER et al., 2008). Nas amostras utilizadas neste trabalho, observa-se cores variando de avermelhadas, como na amostra 2, (matiz 1,5YR no

horizonte subsuperficial amostrado) a amareladas, como na amostra 3 (10YR), evidenciando a presença desses minerais. Corroborando as informações citadas anteriormente, foram constatados picos mais intensos de hematita na fração argila dos solos mais avermelhados (1 e 2), e picos menos intensos (ou ausentes) deste mineral nos solos amarelos, associados a picos intensos (3) ou não (6, 7, 8 e 9) de goethita.

Nos solos 1 e 2, mais ricos em Fe de acordo com os resultados do ataque sulfúrico, percebe-se a predominância de hematita sobre goethita, pela constatação de picos mais intensos deste mineral nos difratogramas da fração argila. Tal constatação é reforçada pela observação de cores bastante avermelhadas nesses solos, chegando a apresentar matiz de 1,5YR no horizonte subsuperficial da amostra 2. Nota-se, entretanto, que a hematita possui grande poder pigmentante, podendo, mesmo em quantidades reduzidas, imprimir suas cores avermelhadas aos solos, mascarando as cores amareladas manifestadas pela goethita (FONTES; CARVALHO JR., 2005; SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989). Assim, a simples constatação de cores avermelhadas no solo não deve ser utilizada como único argumento para afirmar a dominância de hematita sobre a goethita, mas como uma característica auxiliar.

As amostras de solos amazônicos, especialmente as amostras 6 e 8, apresentaram as menores participações de Fe_2O_3 por ataque sulfúrico, assim como picos muito pouco intensos referentes aos óxidos de Fe nos difratogramas, indicando uma pequena participação desses minerais nessas amostras. Percebe-se pelas cores amareladas desses solos, e pela maior expressão dos picos da goethita, um maior predomínio deste mineral sobre a hematita. As diferenças observadas em termos de participação dos óxidos de Fe na constituição mineralógica desses solos, em comparação com as amostras 1 e 2, pode se dever, em partes, ao material de origem desses solos. Os solos coletados em São Paulo (amostras 1 e 2) são derivados de basaltos da formação Serra Geral, material relativamente rico em ferro. No caso dos solos amazônicos deste trabalho, o material de origem consiste de granitos (amostras 6, 7 e 8) da Suíte Intrusiva Rio Uaupés, e de granitos e gnaisses (amostra 9) do Complexo Cauaburi. Essas rochas são relativamente ricas em

quartzo (o qual tende a se acumular na fração areia) e pobres em minerais máficos, em contraste com o basalto, rico em minerais ferromagnesianos.

Os resultados da extração do Fe livre pelo método CD mostraram boa relação com os teores de Fe determinados pelo Ataque Sulfúrico nas amostras de solo, sendo os maiores valores de Fe_2O_3 em ambas as análises identificados nas amostras 1, 2 e 4. Apesar da redução nos teores de Fe_d removidos por este método com as sucessivas extrações, foram observadas remoções de Fe mesmo na quinta extração, indicando a possibilidade de não ter sido removido todo o Fe livre dessas amostras. A presença de pequenos picos correspondentes aos minerais hematita e goethita nos difratogramas das argilas desferrificadas confirma que, mesmo após as cinco extrações realizadas, uma pequena quantidade de óxidos de Fe permaneceram presentes em algumas amostras. Essa constatação demonstra a boa estabilidade dos óxidos de Fe presentes nessas amostras, ou uma alta substituição do Fe^{3+} por Al^{3+} na estrutura cristalina desses minerais (JUNIOR; KÄMPF, 2003).

A presença de minerais ferrimagnéticos (maghemita e/ou magnetita) nas amostras estudadas foi limitada aos solos derivados de basaltos da Formação Serra Geral (amostras 1 e 2). A distinção entre magnetita e maghemita não foi possível pelos dados de difratometria de raios-X, visto que os picos desses dois minerais são muito próximos e praticamente indistinguíveis (CAMÊLO, 2018; FONTES et al., 2000). A magnetita, se presente nas amostras estudadas, provavelmente foi herdada do material de origem, visto que basaltos possuem frequentemente este óxido de Fe como mineral acessório (GILL, 2010; PAGE; LIMARINO; CASELLI, 1997). Apesar da presença de Fe^{2+} na estrutura da magnetita, a qual constitui um fator de desestabilização da estrutura deste mineral pela facilidade de oxidação deste componente à Fe^{3+} na presença de O_2 , não são raros os exemplos de magnetitas herdadas do material de origem encontradas nos solos, conforme exemplificado por West e Dumbleton (1970). A presença de maghemita, por outro lado, deve estar relacionada à oxidação da magnetita originalmente presente no basalto, conforme a rota descrita por Fontes et al. (2000). Com isto, espera-se a predominância de magnetita primária nas frações areia e silte, e maghemita secundária na fração argila.

O anatásio (TiO_2) esteve presente em todas as amostras de solos, e na maior parte das bauxitas analisadas, não sendo identificado apenas na amostra 11. Este mineral é o principal constituinte secundário dos solos formado por titânio (MILNES; FITZPATRICK, 1989), sendo o único mineral encontrado nas amostras analisadas que contém este elemento de forma estrutural. O titânio pode ocorrer também como impureza em outros minerais, substituindo elementos como o Fe e Al na estrutura de silicatos e óxidos (GOULART et al., 1998; KER, 1997; MESTDAGH; VIELVOYE; HERBILLON, 1980). Espera-se, entretanto, que a maior parcela do Ti total identificado na fração argila ocorra na estrutura do anatásio. Desta forma, espera-se que as amostras 1 e 2, nas quais foram observados os maiores teores de Ti pelo ataque sulfúrico, apresentem a maior participação de anatásio na fração argila dentre as amostras estudadas.

A presença de anatásio nos solos e bauxitas analisados deve estar relacionada com a acumulação residual de titânio. Minerais de titânio são normalmente muito resistentes ao intemperismo e, conseqüentemente, tendem a se acumular nos solos, sendo considerados por isso minerais típicos de solos muito desenvolvidos (CARVALHO JR, 2000; CORNU et al., 1999; FABRIS et al., 1997). A formação deste mineral é normalmente associada ao intemperismo de ilmenita (ANAND; GILKES, 1984), cuja detecção nesses solos foi dificultada pela sobreposição de picos deste mineral com picos coincidentes, por exemplo, da hematita ($d = 0,27 \text{ nm}$).

Diásporo e boehmita, apesar de identificados em algumas amostras de bauxita, não foram observados em nenhuma amostra de solo. Mesmo nas amostras de bauxita, apenas os picos de maior intensidade desses minerais foram observados, e em intensidades muito baixas quando comparados com os picos dos demais minerais presentes. Isto indica uma pequena participação desses óxidos de alumínio, mesmo nas amostras de bauxitas estudadas.

A presença de minerais 2:1 foi constatada apenas nas amostras 4, 9 e 11, sendo identificados picos de illita e outros minerais 2:1 na amostra 4, e apenas illita nas amostras 9 e 11. A coexistência de minerais 2:1 com gibbsita é, do ponto de vista químico, improvável, visto que esse grupo de minerais só é estável nos solos a uma atividade relativamente alta de Si em solução, incomum em solos muito

intemperizados (DHANPAT; KITTRICK, 1989). Entretanto, em condições nas quais a lixiviação não é muito intensa, polímeros de Al liberados podem precipitar entre as camadas de certos argilo-minerais 2:1, formando os chamados minerais 2:1 com hidroxí entrecamadas (KER, 1997), abreviados neste texto para 2:1 HE. Devido a presença da camada de hidroxí de Al, os minerais 2:1 HE tornam-se bastante estáveis mesmo em solos bastante desenvolvidos, permitindo sua coexistência com a gibbsita, fato observado por diversos autores (AZEVEDO; VIDAL-TORRADO, 2009; NDAYIRAGIJE; DELVAUX, 2003; SHAW; HAJEK; BECK, 2010). Com isto, espera-se que os minerais 2:1 identificados na amostra 4 representem minerais 2:1 HE.

A ilita, que corresponde a um mineral 2:1 não expansível do grupo das micas, foi identificada tanto em amostras de solo quanto de bauxita. Apesar de apresentar as mesmas limitações das demais argilas 2:1 quanto à ocorrência conjunta com a gibbsita, relatos de ilita em solos muito intemperizados não são incomuns na literatura (KER, 1997; MAFRA et al., 2002; PEREIRA et al., 2010). A presença de ilita é também comum em bauxitas, sendo relatada por diversos autores (FERET; ROY, 2002; WANG et al., 2004; WANG; HU; LIU, 2003).

Apesar de não ter sido identificado na fração argila, o quartzo esteve presente nas frações grosseiras de todos os solos analisados, representando, portanto, um constituinte importante desses solos. O quartzo foi o componente mais abundante da fração areia de todos os solos analisados, sendo talvez a única exceção a amostra 3, na qual foram observados picos mais intensos de gibbsita. A maior abundância de quartzo na fração areia em solos tropicais se deve ao fato deste mineral primário ser bastante inerte do ponto de vista químico (WEAVER, 1975), tornando-o bastante resistente a este tipo de intemperismo. Além disto, o empacotamento denso de sua estrutura cristalina, assim como a alta energia de ativação exigida para alterar as ligações Si-O-Si, contribuem para essa alta estabilidade do quartzo (DREES et al., 1989). Devido a esta maior resistência, este mineral tende a se acumular na fração areia, pela remoção de outros componentes menos estáveis desta fração.

O quartzo mostrou-se também um componente importante na fração silte dos solos estudados, mantendo o padrão de abundância observado para a fração areia.

Este mineral não foi, entretanto, identificado na fração argila. A não ocorrência de quartzo na fração argila pode ser explicada por duas hipóteses: (i) dissolução de partículas de quartzo de diâmetro inferior a 0,2 μm , devido a sua maior superfície específica, e (ii) a incapacidade deste mineral em se fragmentar até partículas de diâmetro inferior a 0,2 μm (DREES et al., 1989).

Devido à sua composição química, a dissolução de quartzo (SiO_2) libera sílica para a solução do solo, a qual pode tornar a gibbsita instável. Tal efeito desestabilizador, no entanto, não impediu a ocorrência de gibbsita em conjunto com este mineral. Isto se deve ao fato da cinética de dissolução do quartzo ser extremamente lenta, o que torna a adição de sílica por essa reação insuficiente para desestabilizar a gibbsita em ambientes com elevadas taxas de lixiviação (KITTRICK, 1969; WEAVER, 1975).

6. CONCLUSÕES

Observou-se na fração argila dos solos estudados o predomínio de gibbsita e caulinita, com ocorrência frequente de goethita, hematita e anatásio. Minerais 2:1, magnetita e/ou maghemita também foram identificados nos solos analisados, porém, a participação desses componentes mostrou-se bastante limitada.

A cristalinidade das caulinitas foi maior nas amostras de bauxitas, e menor nas amostras de solo. Dentre as amostras de solo, a cristalinidade deste mineral pareceu estar relacionada à presença de substituições isomórficas de Al por Fe, as quais reduziram a cristalinidade da caulinita. Observou-se também um decréscimo da cristalinidade deste mineral nos horizontes superficiais, em comparação com os horizontes de subsuperfície.

A análise da razão entre a intensidade dos picos (110) e (002) da gibbsita nos difratogramas de argilas orientadas permitiu avaliar a capacidade de orientação deste mineral. Essa capacidade de orientação se relacionou com características morfológicas da gibbsita, com menores relações I110/002 indicando o predomínio de cristais mais laminares e com maior crescimento no plano basal.

As técnicas utilizadas para avaliar a cristalinidade das gibbsitas apresentaram resultados convergentes, indicando uma maior cristalinidade nas gibbsitas provenientes das amostras de bauxita e dos solos amazônicos avaliados, e menores nas amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

Foi observada uma boa correlação entre os valores da relação I110/002 da gibbsita com a cristalinidade deste mineral nas amostras de solos e bauxitas estudadas, sendo os menores valores dessa relação observados para as gibbsitas mais cristalinas. Isto sugere que a boa cristalização deste mineral no ambiente de intemperismo tende a produzir cristais mais laminares.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, J. M. Hydrogen atom positions in kaolinite by neutron profile refinement. *Clays and Clay Minerals*, v. 31, n. 5, p. 352–356, 1983.
- ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; BARROS, N.F.; CANTARUTTI, R.B.; LOPES, A.S. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: RIBEIRO, A.C.; GUIMARÃES, P.T.G.; ALVAREZ V., V.H. (Ed.). *Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5a. aproximação*. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do estado de Minas Gerais. Viçosa. p.25-42. 1999.
- ALVES, M. E.; MASCARENHAS, Y. P.; VAZ, C. M. P. Comparação de procedimentos de quantificação de caulinita e gibbsita na fração argila desferrificada de Latossolos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 32, n. 2, p. 569–577, 2008.
- ANAND, R. R.; GILKES, R. J. Weathering of ilmenite in a lateritic pallid zone. *Clays and Clay Minerals*, v. 32, n. 5, p. 363–374, 1984.
- APARICIO, P.; GALÁN, E. Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. *Clays and Clay Minerals*, v. 47, n. 1, p. 12–27, 1999.
- APPEL, C.; MA, L. Q.; RHUE, R. D.; KENNELLEY, E. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, v. 113, n. 1–2, p. 77–93, 2003.
- ARAÚJO, A. P.; MACHADO, C. . Fósforo. In: FERNANDES, M. S. (Ed.). . *Nutrição mineral de plantas*. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006. p. 251–280.
- ARTIOLI, G., BELLOTTO, M.; GUALTIERI, A.; PAVESE, A. Nature of structural disorder in natural kaolinites: A new model based on computer simulation of powder diffraction data and electrostatic energy calculation. *Clays and Clay Minerals*, v. 43, n. 4, p. 438–445, 1995.
- 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, 2009. p. 381–426.
- BAILEY, S. W. The Status of Clay Mineral Structures. *Clays and Clay Minerals*, v. 14, n. 1, p. 1–23, 1966.

- BARRAL SILVA, M. T.; GUITIAN OJEA, F. Iron oxide accumulations in tertiary sediments of the Roupas Basin, Galicia, NW Spain. *CATENA*, v. 18, n. 1, p. 31–43, 1991.
- BENNEMA, J.; JONGERIUS, A.; LEMOS, R. C. Micromorphology of some oxic and argillic horizons in south Brazil in relation to weathering sequences. *Geoderma*, v. 4, n. 3, p. 333–355, 1970.
- BHATTACHARYYA, T.; PAL, D. K.; SRIVASTAVA, P. Formation of gibbsite in the presence of 2:1 minerals: an example from Ultisols of northeast India. *Clay Minerals*, v. 35, n. 05, p. 827–840, 2000.
- BIRNIE, A. C.; PATERSON, E. The mineralogy and morphology of iron and manganese oxides in an imperfectly-drained Scottish soil. *Geoderma*, v. 50, n. 3, p. 219–237, 1991.
- BLOOM, P. R.; WEAVER, R. M. Effect of the Removal of Reactive Surface Material on the Solubility of Synthetic Gibsites¹. *Clays and Clay Minerals*, v. 30, n. 4, p. 281–286, 1982.
- BOHOR, B. F.; HUGHES, R. E. Scanning electron microscopy of clays and clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, v. 19, n. 1, p. 49–54, 1971.
- BRINATTI, A. M.; MASCARENHAS, Y. P.; PEREIRA., V. P.; PARTITI, C. S. .M; MACEDO, A. Mineralogical characterization of a highly-weathered soil by the Rietveld Method. *Scientia Agricola*, v. 67, n. 4, p. 454–464, 2010.
- 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.
- BRINDLEY, G. W.; SANTOS, P. DE S.; SANTOS, H. DE S. Mineralogical studies of kaolinitehalloysite clays: part I. Identification problems. *The American Mineralogist*, v. 48, n. 61, 1963.
- CAMARGO, L. A.; JÚNIOR, J. M.; 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, n. 4, p. 2279–2288, 2008.
- CAMARGO, L. A.; JÚNIOR, J. M.; PEREIRA, G. T.; HORVAT, R. A. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um Latossolo sob diferentes formas do relevo. II - Correlação espacial entre mineralogia e agregados. *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, v. 32, n. 6, p. 2279–2288, 2009.
- CAMÊLO, D. D. L. Mineralogia, Suscetibilidade Magnética e Teores de Fósforo e de Elementos Traço em Latossolos Férricos e Perférricos de Minas Gerais.

- 122p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2013.
- CAMÊLO, D. DE L. et al. Mineralogy, magnetic susceptibility and geochemistry of Fe-rich Oxisols developed from several parent materials. *Scientia Agricola*, v. 75, n. 5, p. 410–419, 2018.
- CARVALHO, A. BOULANGE, B., MELFI, A.J., and LUCAS, Y. Brazilian Bauxites. São Paulo: USP, FAPESP; Paris: ORSTOM, 1997, 331p.
- CARVALHO JR, I. A. DE. 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.
- 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.
- CORNU, S. et al. Evidence of titanium mobility in soil profiles, Manaus, central Amazonia. *Geoderma*, v. 91, n. 3–4, p. 281–295, 1999.
- CORRÊA, M. M. KER, J. C.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M. P. F.; CURI, N. Propriedades cristalográficas de caulinitas de solos do ambiente tabuleiros costeiros, amazônia e recôncavo baiano. *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, v. 32, n. 5, p. 1857–1872, 2008.
- CORRÊA, M. M.; FILHO, J. C. DE A.; FONTES, M. P. F. Avaliação quantitativa de minerais cristalinos de solos pelo método de Rietveld. In: TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. (Eds.). *Manual de Métodos de Análise de Solo*. 3. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2017.
- 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.
- 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.
- DONAGEMMA, G. K.; RUIZ, H. A.; FONTES, M. P. F.; KER, J. C.; SCHAEFER, C. E. G. R. Dispersão de Latossolos em resposta à utilização de pré-tratamentos na análise textural. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 27, n. 4, p. 765–772, 2003.

- DREES, L. R. et al. Silica in Soils: Quartz and Disordered Silica Polymorphs. In: Minerals in Soil Environments. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America. p. 913–974. 1989.
- EBERHARDT, D. N. VENDRAME, P. R. S.; BECQUER, T.; GUIMARÃES, M. F. Influência da granulometria e da mineralogia sobre a retenção do fósforo em Latossolos sob pastagens no cerrado. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 32, n. 3, p. 1009–1016, 2008.
- TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMA, 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.
- FABRIS, J. D. et al. Iron-rich spinels from Brazilian soils. Hyperfine Interactions, v. 110, p. 23–32, 1997.
- FERET, F. R.; ROY, D. Determination of quartz in bauxite by a combined X-ray diffraction and X-ray fluorescence method. Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy, v. 57, n. 3, p. 551–559, 2002.
- FERREIRA, M. M.; FERNANDES, B.; CURI, N. Influência da mineralogia da fração argila nas propriedades físicas de Latossolos da região sudeste do Brasil. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 23, n. 1, p. 513–524, fev. 1999a.
- 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, 1999b.
- FITZPATRICK, R. W.; SCHWERTMANN, U. Al-substituted goethite-An indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. Geoderma, v. 27, n. 4, p. 335–347, 1982.
- FONTES, M. P. F. Aplicação do método de Rietveld na determinação quantitativa de minerais de solos brasileiros. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 30., Recife, 2005. Anais. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005.
- FONTES, M. P. F.; OLIVEIRA, T.S.; COSTA, L. M.; CAMPOS, A. A. G. Magnetic separation and evaluation of magnetization of Brazilian soils from different parent materials. Geoderma, v. 96, 1-2, p 81-99, 2000.
- FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A. DE; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. Scientia Agricola, v. 58, n. 3, p. 627–646, set. 2001.

- 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.
- 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.
- FROST, R. L. et al. Vibrational spectroscopy and dehydroxylation of aluminum (oxo)hydroxides: gibbsite. *Applied Spectroscopy*, v. 53, n. 4, p. 423–434, 1999.
- GÉRARD, F. Clay minerals, iron/aluminum oxides, and their contribution to phosphate sorption in soils — A myth revisited. *Geoderma*, v. 262, p. 213–226, jan. 2016.
- GHIDIN, A. A.; KLOPROGGE, J. T.; RUSSEL, S. C.; SZETU, J. 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.
- GILL, R. *Igneous rocks and processes: a practical guide*. John Wiley & Sons, UK. 402p. 2010.
- GOMES, J. B. V.; CURI, N.; SCHULZE, D. G.; MARQUES, J. J. G. S. M.; KER, J. C.; MOTTA, P. E. F. Mineralogia, morfologia e análise microscópica de solos do bioma cerrado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 28, n. 4, p. 679–694, 2004.
- 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.
- GOULART, A. T.; FABRIS, J. D.; JESUS FILHO, M. F.; COEY, J. M. D.; COSTA, G. M.; GRAVE, E. Iron oxides in a soil developed from basalt. *Clays and Clay Minerals*, v. 46, n. 4, p. 369–378, 1998.
- 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*, v. 50, n. 2, p. 198–207, 2002.

- HINCKLEY, D. N. Variability in “Crystallinity” Values among the Kaolin Deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina. *Clays and Clay Minerals*, v. 11, n. 1, p. 229–235, 1962.
- 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.
- 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.; KÄMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 27, n. 6, p. 1139–1147, 2003.
- JONES, J. P. E.; ANGEL, B. R.; HALL, P. L. Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinite. II. *Clay Minerals*, v. 10, n. 04, p. 257–270, 1974.
- JOUSSEIN, E.; PETIT, S.; CHURCHMAN, J.; THENG, B.; RIGHI, D.; DELVAUX, D. Halloysite clay minerals – a review. *Clay Minerals*, v. 40, n. 4, p. 383–426, 2005.
- KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. *Geoderma*, v. 29, n. 1, p. 27–39, 1983.
- 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.
- KARATHANASIS, A. D. Thermal Analysis of Soil Minerals. 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.
- KER, J. C. LATOSSOLOS DO BRASIL: UMA REVISÃO. *Revista Geonomos*, v. 5, n. 1, p. 17–40, 1997.
- KITTRICK, J. A. Soil minerals in the Al₂O₃-SiO₂-H₂O system and a theory of their formation. *Clays and Clay Minerals*, v. 17, n. 3, p. 157–167, 1969.

- KLEIN, C.; HURBULT, J. C. S. Manual of mineralogy (After James D. Dana). 21. ed. New York, 1993.
- 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.
- KLOPROGGE, J. T.; RUAN, H. D.; FROST, R. L. Thermal decomposition of bauxite minerals: Infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspore. *Journal of Materials Science*, v. 37, n. 6, p. 1121–1129, 2002.
- KLUG H.P, ALEXANDER L.E. X-ray Diffracton Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons; 1974.
- KSENOFONTOV, D. A.; KABALOV, Y. K. Structure refinement and thermal stability of gibbsite. *Inorganic Materials*, v. 48, n. 2, p. 142–144, 2012.
- LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*, v. 11, n. 2, p. 102–113, 1978.
- LEAL, J. R.; VELLOSO, A. C. X. ADSORÇÃO DE FOSFATO EM LATOSSOLOS SOB VEGETAÇÃO DE CERRADO. *Pesquisa Agropecuaria Brasileira*, v. 8, n. 7, p. 81–88, 1973.
- LEMONS, 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.
- LIÉTARD, O., Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques, cristallographiques et morphologiques des kaolins. PhD thesis. University of Nancy, France, 322 pp 1977.
- LOMBARDI, K. C.; GUIMARÃES, J.L.; MANGRICH, A.S.; MATTOSO, N.; ABBATE, M.; SCHREINER, W.H.; WYPYCH, F. Structural and Morphological Characterization of the PP-0559 Kaolinite from the Brazilian Amazon Region. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 13, n. 2, p. 270–275, 2002.
- MACÍAS VAZQUEZ, F. Formation of gibbsite in soils and saprolites of temperate-humid zones. *Clay Minerals*, v. 16, n. 01, p. 43–52, 1981.
- 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.
- MARTINS, E. DE S.; TORRES, M. G. Técnicas termoanalíticas na análise mineralógica do solo. In: TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA,

- A.; TEIXEIRA, W. G. (Eds.). Manual de Métodos de Análise de Solo. 3. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2017.
- 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.; NOVAIS, R. F.; FONTES, M. P. F.; SCHAEFER, C. E. G. R. Potássio e magnésio em minerais das frações areia e silte de diferentes solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, n. 2, p. 269–284, 2000.
- 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, 2001.
- MELO, V. F.; NOVAIS, R. F.; SCHAEFER, C. E. G. R.; FONTES, M. P. F.; SINGH, B. Mineralogia das frações areia, silte e argila de sedimentos do grupo barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 26, n. 1, p. 29–41, mar. 2002a.
- MELO, V. F.; SCHAEFER, C. E. G. R.; SINGH, B.; NOVAIS, R. F.; FONTES, M. P. F. Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do grupo barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 26, n. 1, p. 53–64, mar. 2002b.
- MESQUITA FILHO, M. V.; TORRENT, J. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosequence of soils from the Cerrado region (Brazil). *Geoderma*, v. 58, n. 1–2, p. 107–123, 1993.
- 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.
- MONTANARI, R.; JÚNIOR, J. M.; CAMPOS, M. C. C.; SOUZA, Z. M; CAMARGO, L. A. Caracterização mineralógica de Latossolos em diferentes feições do relevo na região de Jaboticabal, SP. *Revista Ciência Agronômica*, v. 41, n. 2, p. 191–199, 2010.
- MOORE, D. G.; REYNOLDS, R. C. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Vol 322. Oxford: Oxford University Press, 1989.

- 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.
- 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.
- MURAD, E. Characterization of a standard bauxite and its deferration products by Mössbauer spectroscopy. *Minerals Engineering*, v. 18, n. 9, p. 984–986, 2005.
- NAGY, K. ; LASAGA, A. . Dissolution and precipitation kinetics of gibbsite at 80°C and pH 3: The dependence on solution saturation state. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, n. 8, p. 3093–3111, 1992.
- 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.
- NETO, F. C. R.; SCHAEFER, C.E.G.R.; FILHO, E.I.F.; CORRÊA, M.M.; COSTA, L.M.; PARAHYBA, R.B.V.; GUERRA, S.M.S.; HECK, R. Topolitossequências de solos do alto paranaíba: Atributos físicos, químicos e mineralógicos. *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, v. 33, n. 6, p. 1795–1809, 2009.
- NORRISH, K.; TAYLOR, R. M. THE ISOMORPHOUS REPLACEMENT OF IRON BY ALUMINIUM IN SOIL GOETHITES. *Journal of Soil Science*, v. 12, n. 2, p. 294–306, 1961.
- OADES, J. M. Soil organic matter and structural stability: mechanisms and implications for management. *Plant and Soil*, v. 76, n. 1–3, p. 319–337, fev. 1984.
- OLIVEIRA JUNIOR, J. C.; SOUZA, L. C.P.; MELO, V.F.; ROCHA, H.O. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de solos da formação Guabirota, Curitiba (PR). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 35, n. 5, p. 1481–1490, 2011.
- OSBORNE, M.; HASZELDINE, R. S.; FALLICK, A. E. Variation in kaolinite morphology with growth temperature in isotopically mixed pore-fluids, Brent Group, UK North Sea. *Clay Minerals*, v. 29, n. 04, p. 591–608, 1994.
- PACHECO, A. A. PEDOGÊNESE E DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS SOLOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO ALEGRE – ES. 163p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.
- PACHECO, A. A. Avaliação da contaminação em solos e sedimentos da bacia hidrográfica do Rio Doce por metais pesados e sua relação com o fundo

geoquímico natural. 197p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

- PACHECO, A. A.; KER, J.C.; SCHEAFER, C.E.G.R.; FONTES, M.P.F.; ANDRADE, F.V.; MARTINS, E.S.; OLIVEIRA, F.S. 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*, v. 42, p. 170291, 2018.
- PAGE, S.; LIMARINO, C. O.; CASELLI, A. Basaltos alcalinos en el Triásico de la Cuenca Ischigualasto-Villa Unión, provincias de La Rioja y San Juan. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, v. 52, n. 2, p. 202–208, 1997.
- PEDROTTI, A.; FERREIRA, M.M.; CURTI, N.; SILVA, M.L.N.; LIMA, J.M.; CARVALHO, R. Relação entre atributos físicos, mineralogia da fração argila e formas de alumínio no solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 27, n. 1, p. 01–09, fev. 2003.
- 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.
- PESKLEWAY, C. D.; HENDERSON, G. S.; WICKS, F. J. Dissolution of gibbsite: Direct observations using fluid cell atomic force microscopy. *American Mineralogist*, v. 88, n. 1, p. 18–26, 2003.
- PINTO, O. C. B.; YAHNER, J. E.; CHARLES, R. B. Natureza e formação de caolinita em forma de pseudomica, em solos de Viçosa, Minas Gerais. *Experientiae*, v. 13, n. 12, 1972.
- PLANÇON, A.; GIESE, R.F.; SNYDER, R.L.; DRITS, V.A.; BOOKIN, A.S. Stacking faults in the kaolin-group minerals: defect structures of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, v. 37, n. 3, p. 203–210, 1989.
- PLANÇON, A.; TCHOUBAR, C. Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction-II. Nature and proportion of defects in natural kaolinites. *Clays and Clay Minerals*, v. 25, n. 6, 1977.
- PLANTE, A. F.; FERNÁNDEZ, J. M.; LEIFELD, J. Application of thermal analysis techniques in soil science. *Geoderma*, v. 153, n. 1–2, p. 1–10, 2009.
- POST, J. E.; BISH, D. L. Rietveld Refinement of Crystal Structures using Powder X-ray Diffraction Data. In: *Reviews in Mineralogy: Modern Powder Diffraction*. Washington, D.C.: The Mineralogical Society of America, 1989. p. 278–308.

- 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.
- ROSS, C. S.; KERR, P. F. Halloysite and Allophane. Professional Paper, 1934.
- RUSCH, B.; HANNA, K.; HUMBERT, B. Coating of quartz silica with iron oxides : Characterization and surface reactivity of iron coating phases. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, v. 353, p. 172–180, 2010.
- SAALFELD, H.; WEDDE, M. Refinement of the crystal structure of gibbsite, Al(OH)₃. Zeitschrift fur 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.
- SANTOS, W. M. DOS. Mineralogia E Geoquímica Da Bauxita Derivada Do Anortosito, Barro Alto, Goiás. 186p. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, Brasília, 2011.
- SANTOS, H. G., JACOMINE, P. K. T., ANJOS, L. H. C., OLIVEIRA, V. A., LUMBRERAS, J. F., COELHO, M. R., ALMEIDA, J. A., CUNHA, T. J. F., OLIVEIRA, J. B. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília, DF: Embrapa, 2013.
- SANTOS, P. DE S.; SANTOS, H. DE S.; BRINDLEY, G. W. Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays: part IV. A platy mineral with structural swelling and shrinking characteristics. The American Mineralogist, v. 51, n. 1964, 1966.
- SCHAEFER, C. E. G. R.; FABRIS, J. D.; KER, J. C. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. Clay Minerals, v. 43, n. 1, p. 137–154, 2008.
- SCHEIDEGGER, A.; BORKOVEC, M.; STICHER, H. Coating of silica sand with goethite: preparation and analytical identification. Geoderma, v. 58, n. 1–2, p. 43–65, 1993.
- SCHOEN, R.; ROBERSON, C. E. Structures of Aluminum Hydroxide and Geochemical Implications. The American Mineralogist, v. 55, n. 1–2, p. 43–77, 1970.
- SCHROTH, B. K.; SPOSITO, G. Surface Charge Properties of Kaolinite. Clays and Clay Minerals, v. 45, n. 1, p. 85–91, 1997.
- SCHULZE, D. G. An Introduction to Soil Mineralogy. In: DIXON, J.B.; SCHULZE, D.G. Soil Mineralogy with Environmental Applications, p 1–35. Soil Science Society of America Inc., Madison, WI. 2002.

- SCHWERTMANN, U. Properties of Goethites of Varying Crystallinity. *Clays and Clay Minerals*, v. 33, n. 5, p. 369–378, 1985.
- 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.
- SEQUEIRA BRAGA, M. A.; PAQUET, H.; BEGONHA, A. Weathering of granites in a temperate climate (NW Portugal): Granitic saprolites and arenization. *Catena*, v. 49, n. 1–2, p. 41–56, 2002.
- 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.
- SILVA, M. L. N.; BLANCANEUX, P.; CURI, N.; LIMA, J.M.; MARQUES, J.J.S.M.; CARVALHO, A.M. Estabilidade e resistência de agregados de Latossolo vermelho-escuro cultivado com sucessão milho-adubo verde. *Pesquisa Agropecuaria Brasileira*, v. 33, n. 1, p. 97–103, 1998.
- 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.
- STUCKI, J. W.; GOODMAN, B. A.; SCHWERTMANN, U. *Iron in Soils and Clay Minerals*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1987.
- SURAJ, G.; IYER, C. S. P.; LALITHAMBIKA, M. Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites. *Applied Clay Science*, v. 13, n. 4, p. 293–306, out. 1998.
- 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.
- US GEOLOGICAL SURVEY. *Mineral Commodity Summaries 2018*: U.S. Geological Survey, 200p. 2018.
- 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.
- 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 Agropecuaria Brasileira*, v. 38, n. 1, p. 133–141, 2003.

- WANG, Y. HU, Y.; HE, P.; GU, G. Reverse flotation for removal of silicates from diasporic-bauxite. *Minerals Engineering*, v. 17, n. 1, p. 63–68, 2004.
- WANG, Y. H.; HU, Y. H.; LIU, X. W. Flotation de-silicating from diasporic-bauxite with cetyl trimethylammonium bromide. *Journal of Central South University of Technology (English Edition)*, v. 10, n. 4, p. 324–328, 2003.
- WANG, S. L.; JOHNSTON, C. T. Assignment of the structural OH stretching bands of gibbsite. *American Mineralogist*, 85(5-6), pp.739-744, 2000.
- WEAVER, R. M. Quartz Presence in Relationship to Gibbsite Stability in Some Highly Weathered Soils of Brazil*. *Clays and Clay Minerals*, v. KITTRICK, n. 6, p. 431–436, 1975.
- WEISS, Z.; CHMIELOVÁ, M. Determination of structural disorder degree using an XRD profile fitting procedure . Application to Czech kaolins. *Applied Clay Science*, v. 22, p. 65–74, 2002.
- WEST, G.; DUMBLETON, M. J. The mineralogy of tropical weathering illustrated by some west Malaysian soils. *Quarterly Journal of Engineering*, v. 3, p. 25–40, 1970.
- 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.
- YANG, L.; STEEFEL, C. I. Kaolinite dissolution and precipitation kinetics at 22 °C and pH 4. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 72, n. 1, p. 99–116, 2008.
- YOUNG, R. A. Introduction to the Rietveld Method. In: *The Rietveld Method*. [s.l.] International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993.
- 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.

ANEXOS

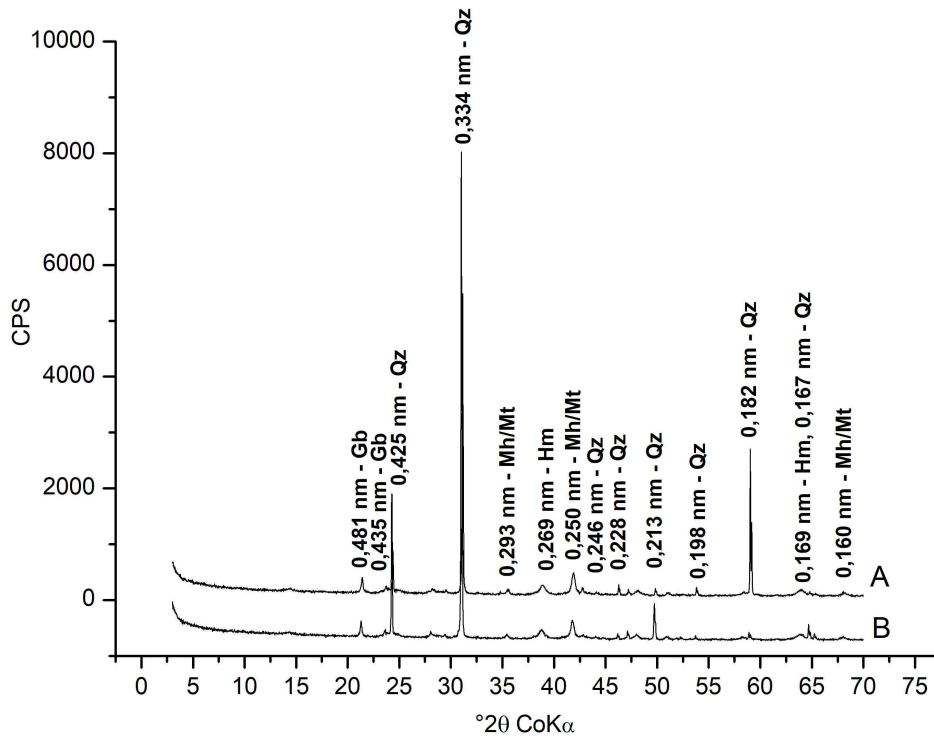


Figura A1 – Difratoformas de raios - X da fração silte da amostra 2 (horizontes A e B). Amostras não orientadas.

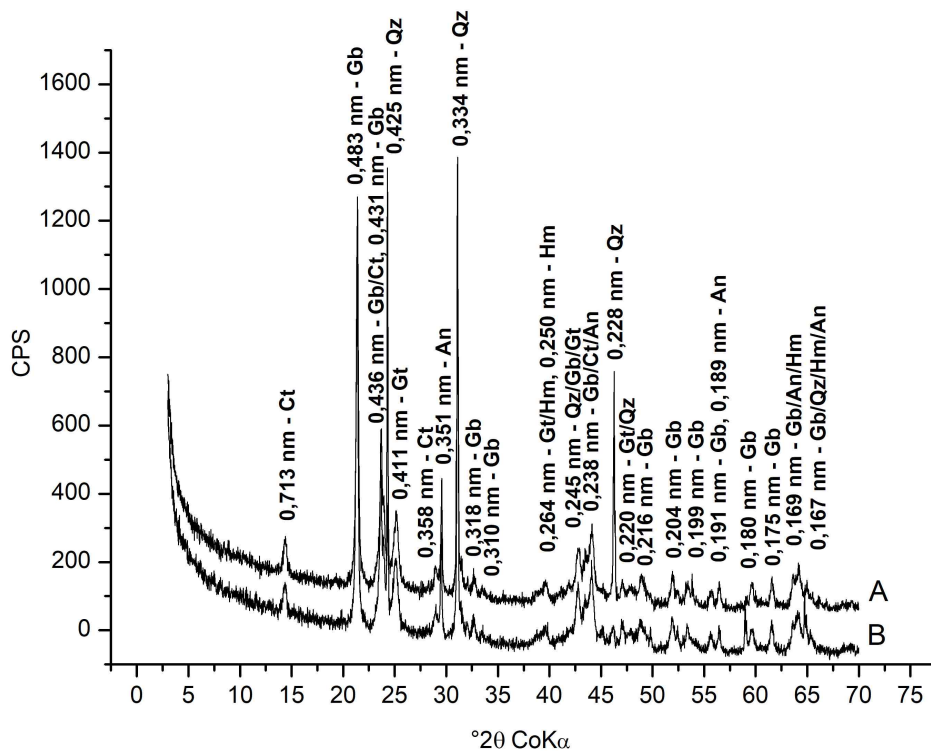


Figura A2 – Difratoformas de raios - X da fração silte da amostra 3 (horizontes A e B). Amostras não orientadas.

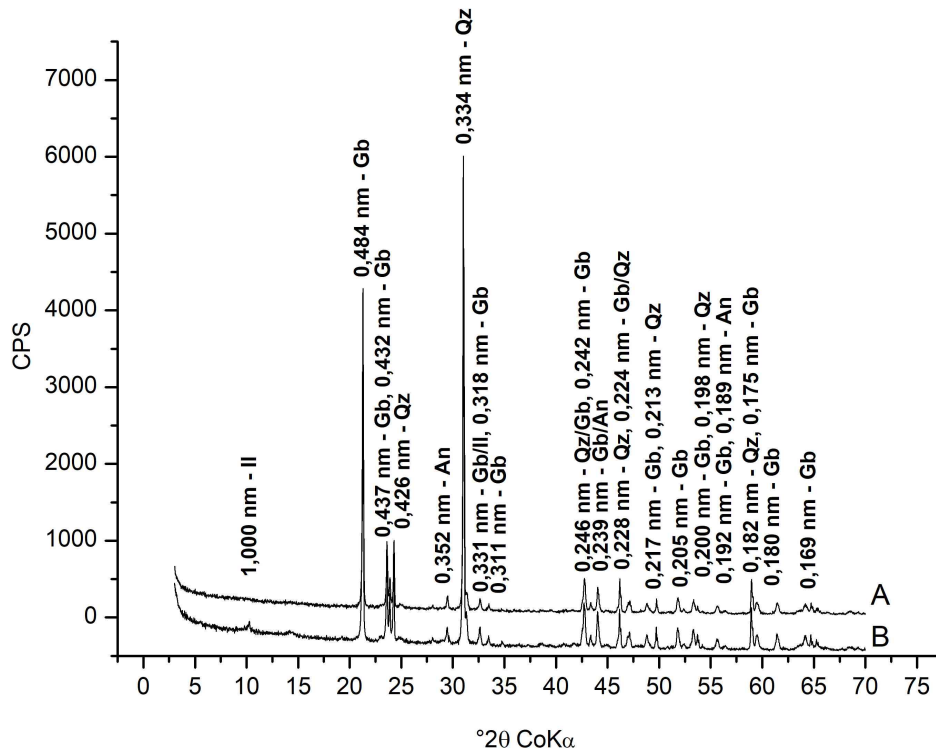


Figura A3 – Difratogramas de raios - X da fração silte da amostra 9 (horizontes A e B). Amostras não orientadas.

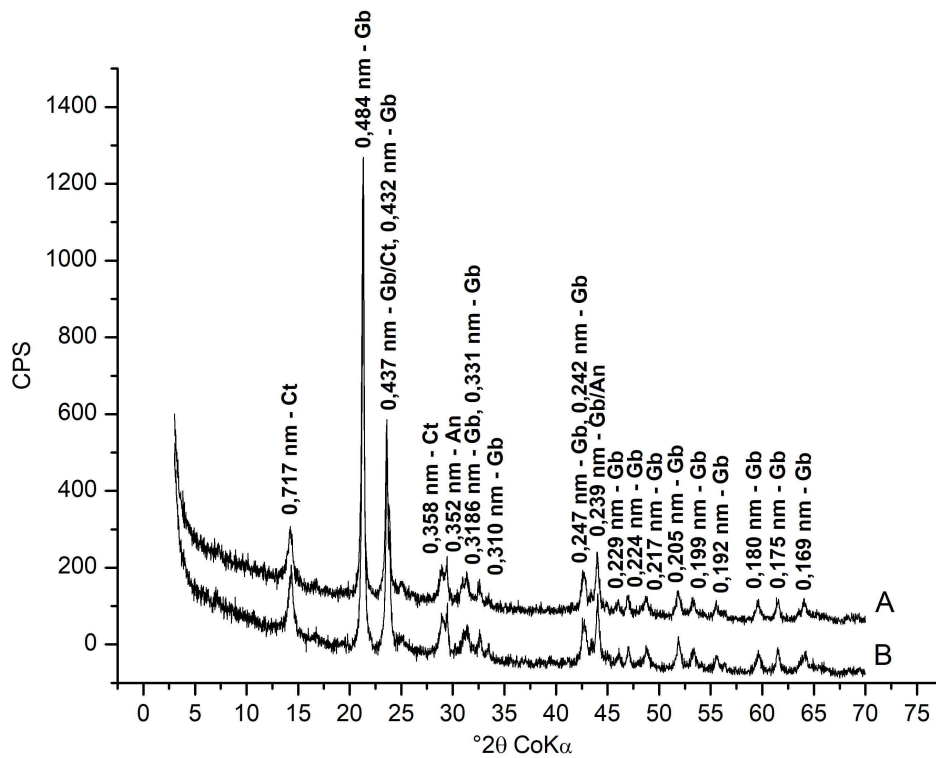


Figura A4 – Difratogramas de raios - X da fração argila desferrificada da amostra 1 (horizontes A e B). Amostras orientadas.

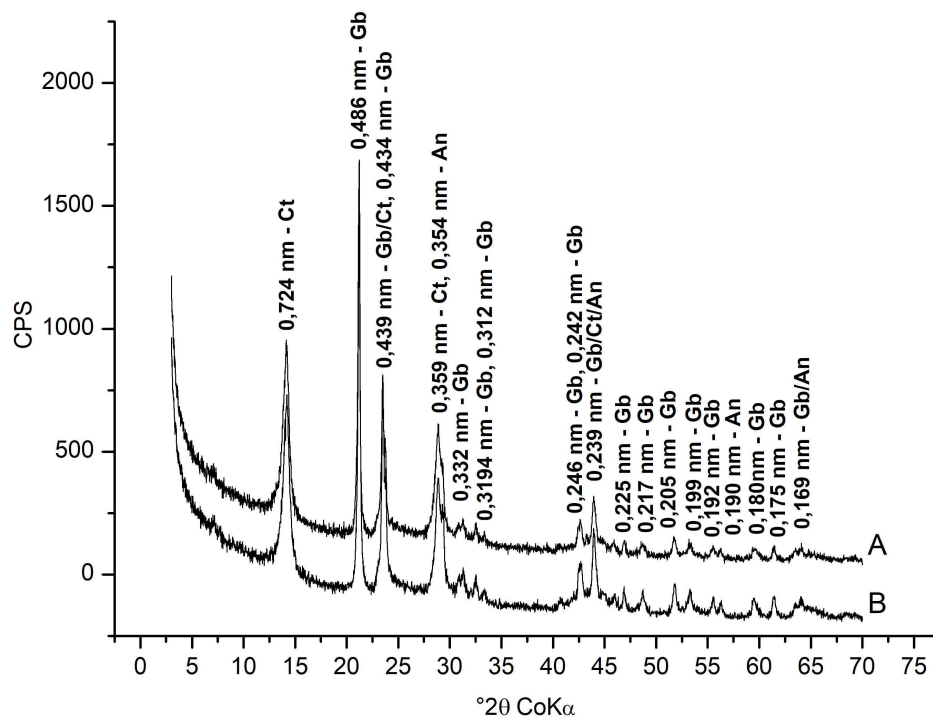


Figura A5 – Difractogramas de raios - X da fração argila desferrificada da amostra 2 (horizontes A e B). Amostras orientadas.

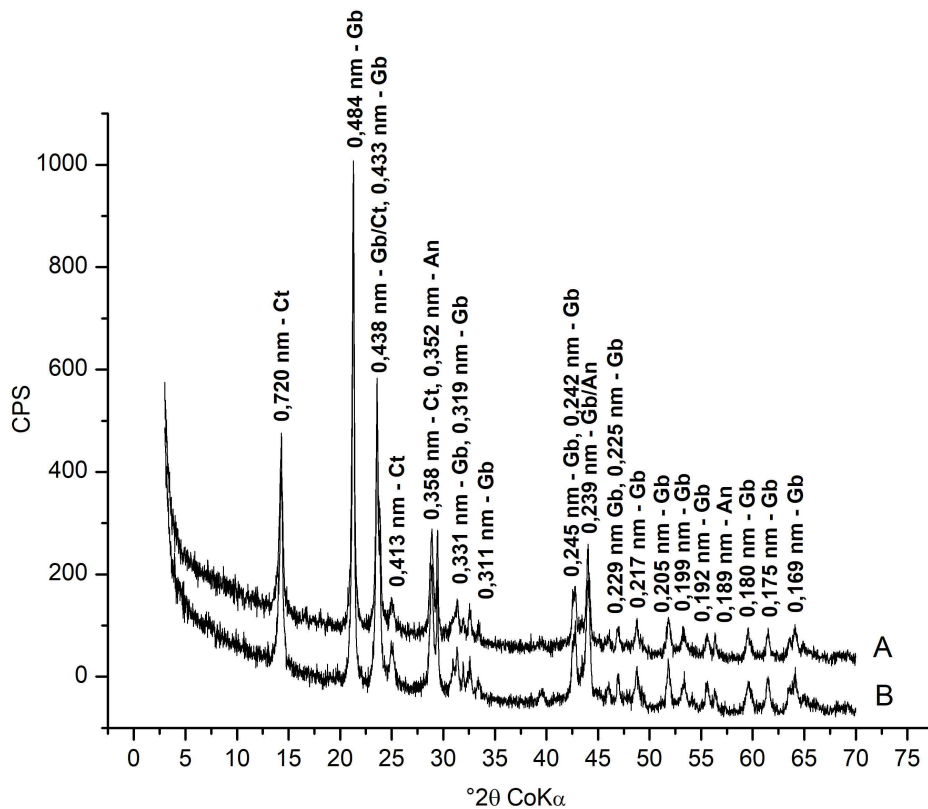


Figura A6 – Difractogramas de raios - X da fração argila desferrificada da amostra 3 (horizontes A e B). Amostras orientadas.

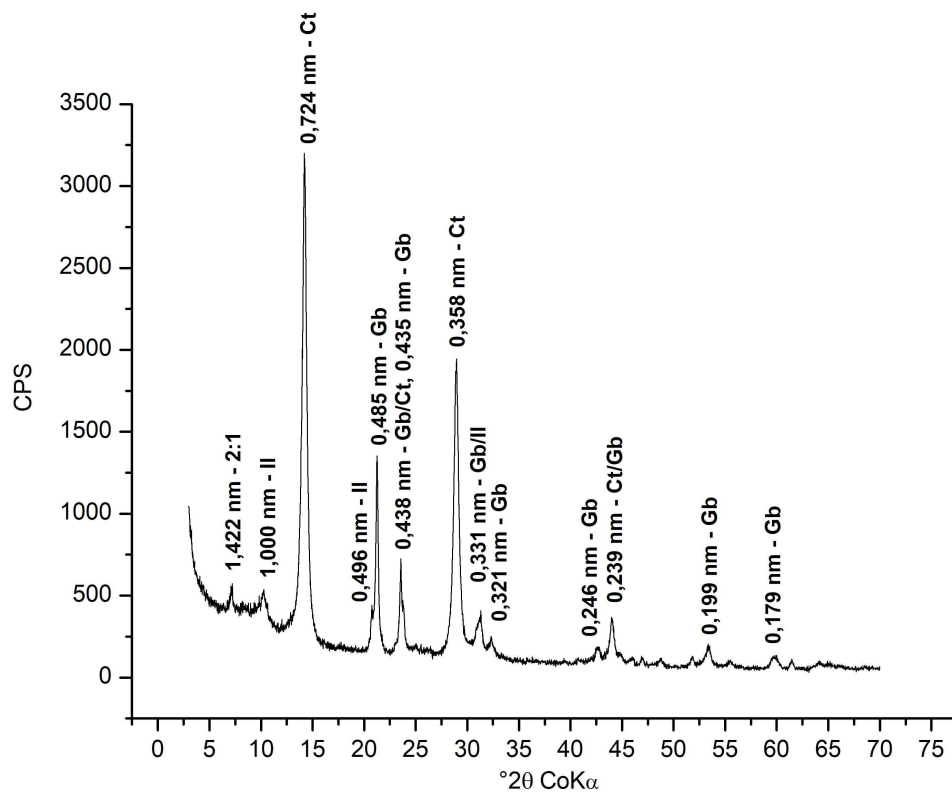


Figura A7 – Difratogramas de raios - X da fração argila desferrificada da amostra 4 (horizonte B). Amostra orientada.

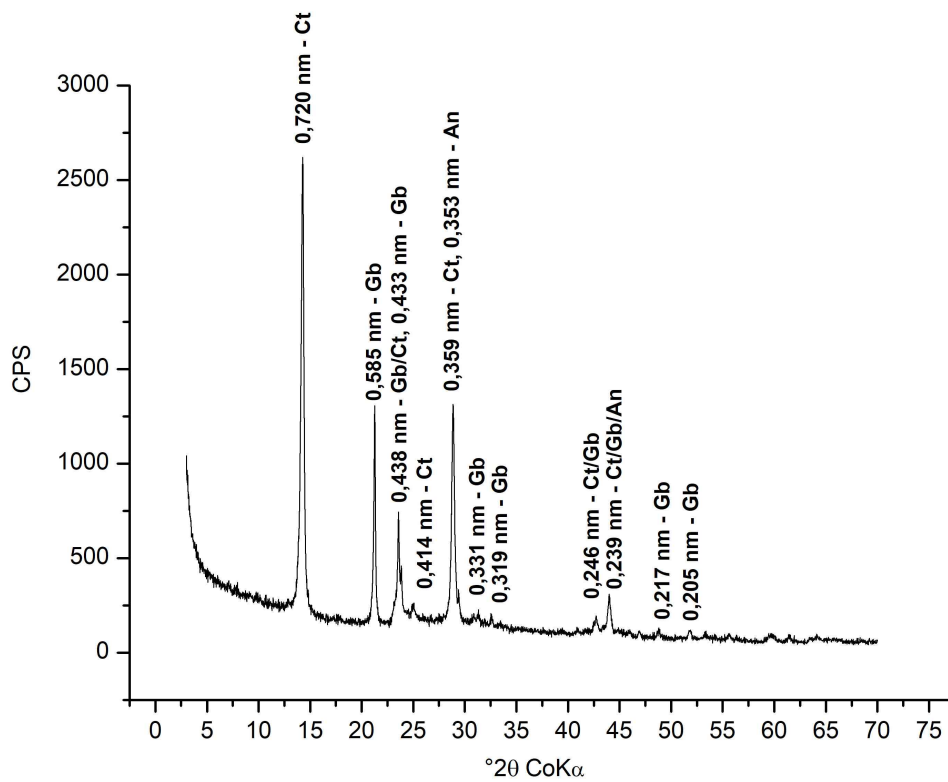


Figura A8 – Difratogramas de raios - X da fração argila desferrificada da amostra 5 (horizonte B). Amostra orientada.

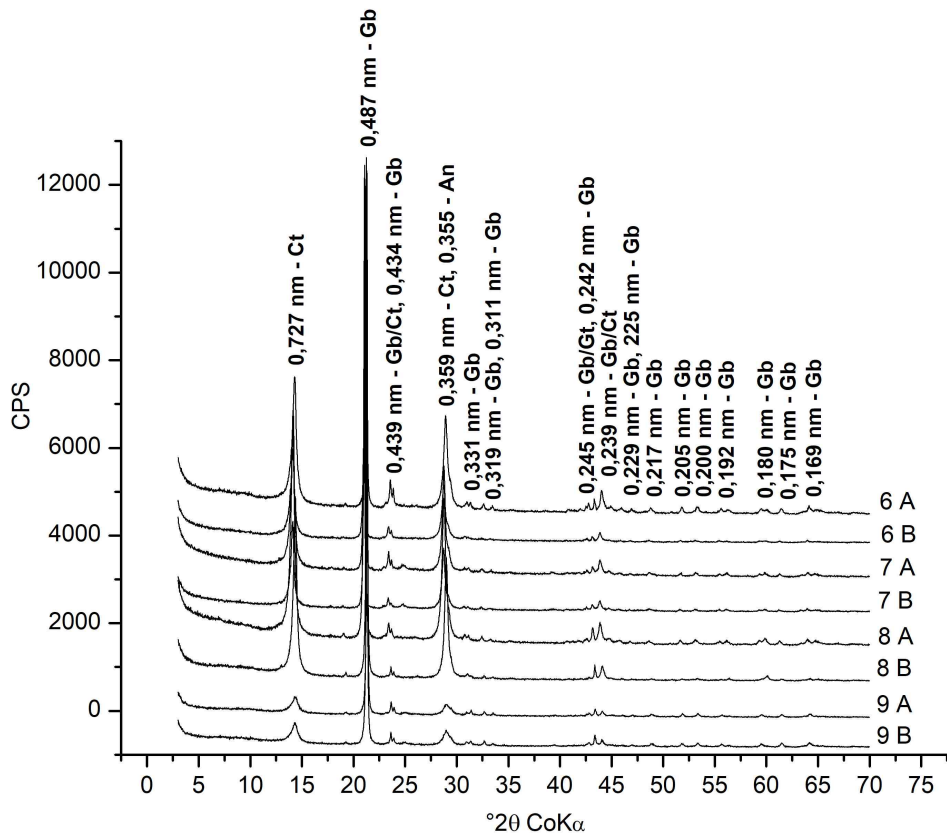


Figura A9 – Difratogramas de raios - X da fração argila desferrificada das amostras 6, 7, 8 e 9 (horizontes A e B). Amostra orientada.

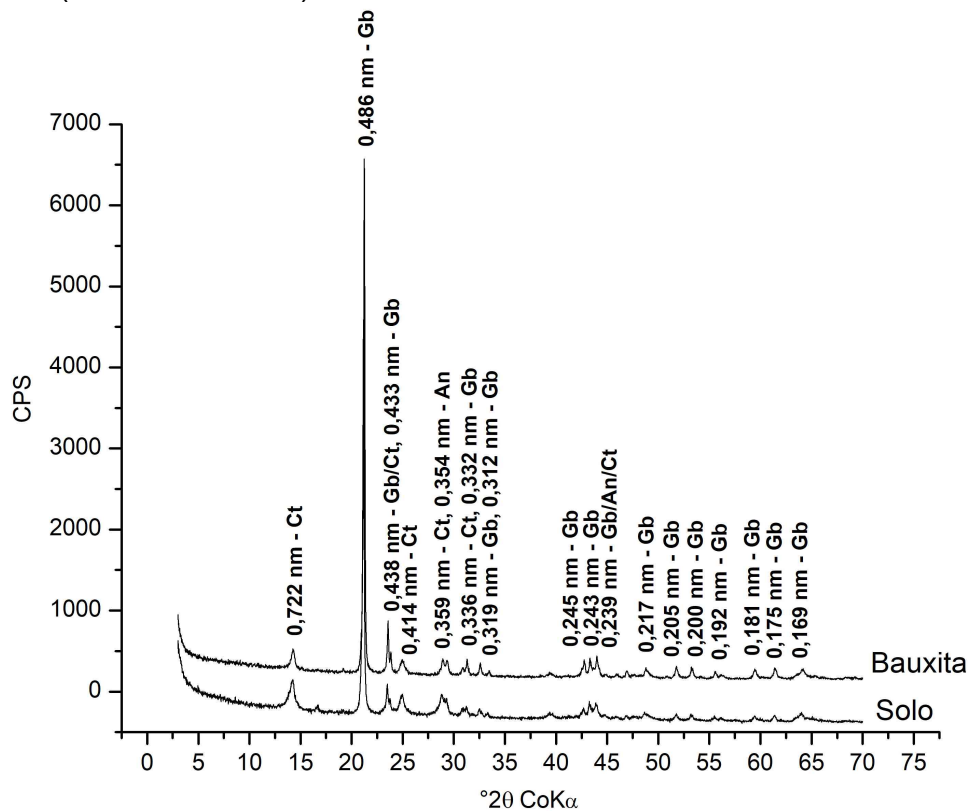


Figura A10 – Difratogramas de raios - X da fração argila desferrificada da amostra 10 (horizonte A). Amostra orientada.

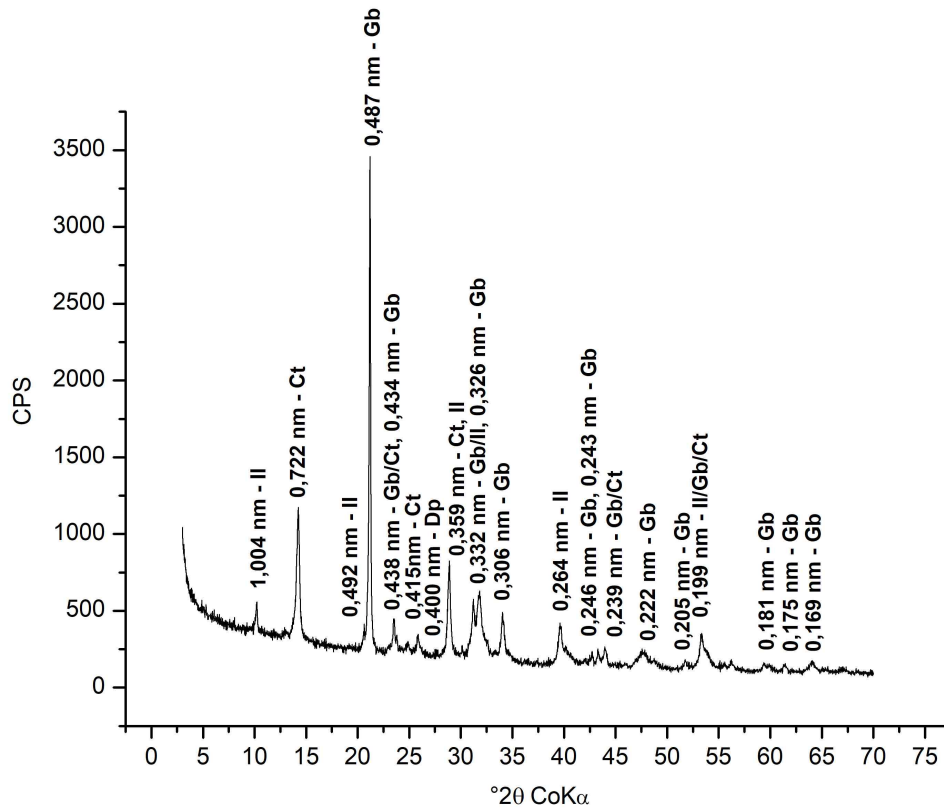


Figura A11 – Difratoformas de raios - X da fração argila desferrificada da amostra 11. Amostra orientada.

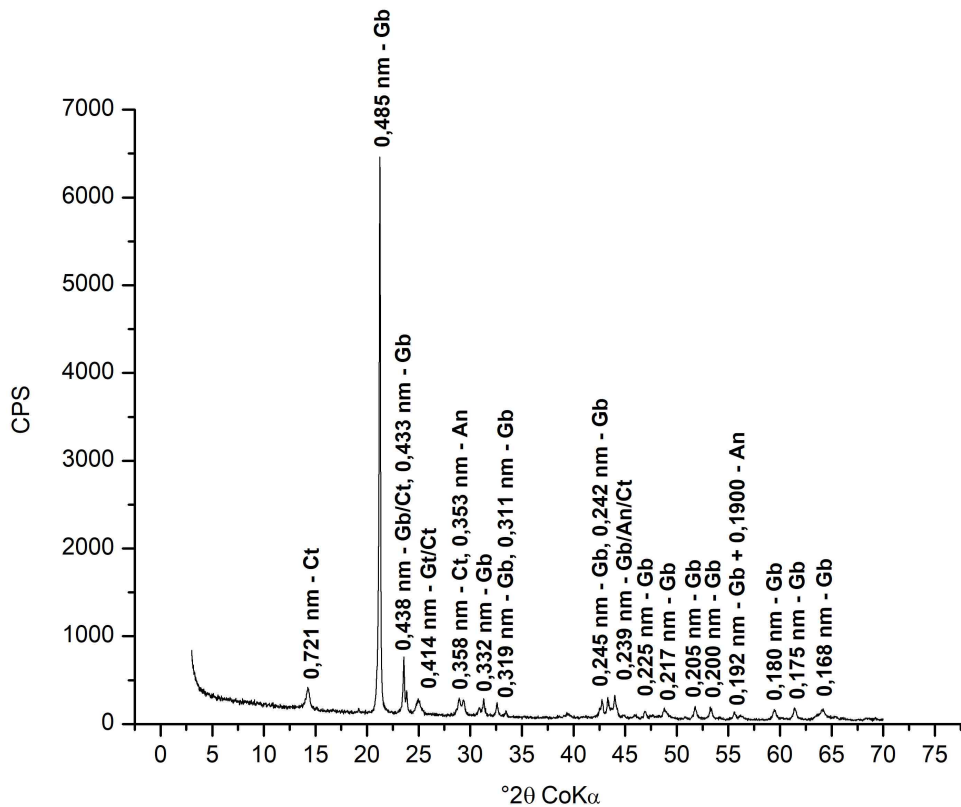


Figura A12 – Difratoformas de raios - X da fração argila desferrificada da amostra 12. Amostra orientada.

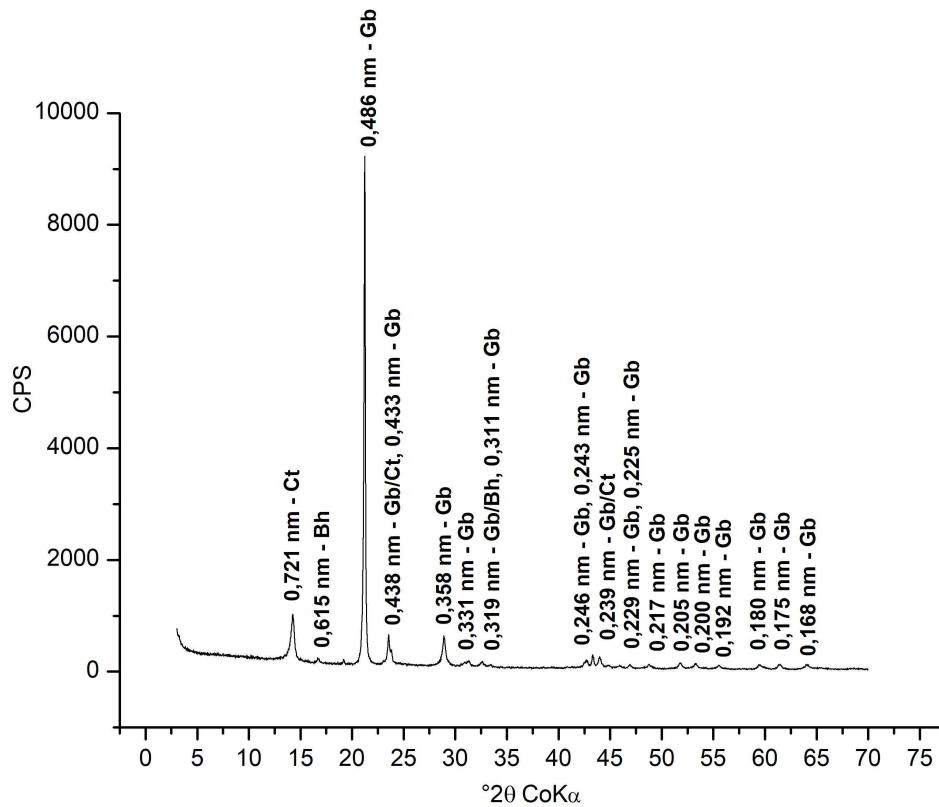


Figura A13 – Difractogramas de raios - X da fração argila desferrificada da amostra 13. Amostra orientada.

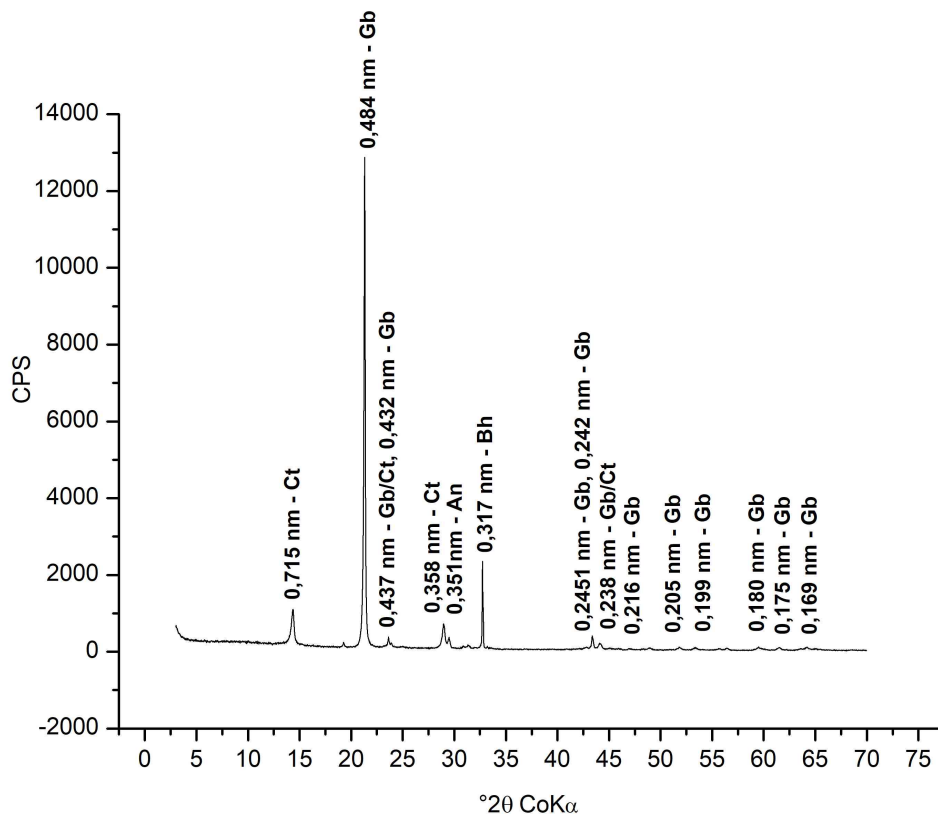


Figura A14 – Difractogramas de raios - X da fração argila desferrificada da amostra 14. Amostra orientada.