

SEÇÃO II - QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO

PROPRIEDADES CRISTALOGRÁFICAS DE CAULINITAS DE SOLOS DO AMBIENTE TABULEIROS COSTEIROS, AMAZÔNIA E RECÔNCAVO BAIANO⁽¹⁾

Marcelo Metri Corrêa⁽²⁾, João Carlos Ker⁽⁴⁾, Vidal Barrón⁽³⁾, José
Torrent⁽³⁾, Maurício P. Ferreira Fontes⁽⁴⁾ & Nilton Curi⁽⁵⁾

RESUMO

Grande parte das propriedades e características dos solos estão relacionadas à quantidade e ao tipo de mineral na fração argila. Os objetivos deste trabalho foram caracterizar a fração argila e estudar as características cristalográficas das caulinitas de solos vermelhos e amarelos, visando ao entendimento das relações desse mineral com as características e propriedades dos solos dominantes na região dos Tabuleiros Costeiros e mais interioranos do Brasil. Para isso, determinou-se a relação argila grossa/argila fina e foram realizadas análises mineralógicas (qualitativa e quantitativa) por meio de DRX e aplicação do método Rietveld; caracterização espectral por ERD, para determinação da relação hematita/goethita; estimativa de propriedades cristalográficas (tamanho e microtensões), por DRX e utilizando modelos matemáticos; da superfície específica, por BET-N₂; da fractalidade; do grau de desordem estrutural, por diversos índices; e análises de microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados permitiram as seguintes conclusões: (a) a quantificação dos minerais de argila pelo método Rietveld revelou predomínio marcante das caulinitas em todos os solos estudados; (b) a análise dos espectros de DRX, aplicando-se o método Rietveld, sugere a coexistência de caulinitas triclinicas e caulinitas com caráter monoclinico; (c) as caulinitas menores que 0,2 µm de todos os solos foram similares em superfície específica BET-N₂, dimensão média do cristalito no plano (001), grau de desordem estrutural e dimensão fractal, mas diferentes em sua morfologia, que se apresentou correlacionada com o material de origem.

Termos de indexação: Brasil, nanomorfologia, Rietveld, cristalinidade de caulinita, caulinitas de solos.

⁽¹⁾ Trabalho extraído da Tese de Doutorado do primeiro autor em Solos e Nutrição de Plantas pela Universidade Federal de Viçosa – UFV. Recebido para publicação em dezembro de 2007 e aprovado em setembro de 2008.

⁽²⁾ Professor da Unidade Acadêmica de Garanhuns, Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE. CEP 52171-900 Recife (PE). E-mail: marcelometri@yahoo.com

⁽³⁾ Professor do Departamento de Ciencias y Recursos Agrícolas y Forestales da Universidad de Cordoba, Espanha. E-mail: crlbalov@uco.es

⁽⁴⁾ Professor do Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa – UFV. Av. PH Rolfs s/n, CEP 36570-000 Viçosa (MG). E-mail: jcker@ufv.br

⁽⁵⁾ Professor do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras – DCS/UFLA. Caixa Postal 37, CEP 37200-000 Lavras (MG). E-mail: niltecuri@ufla.br

SUMMARY: *CRYSTALLOGRAPHIC PROPERTIES OF KAOLINITE SOILS FROM COASTAL TABLELANDS, THE AMAZON AND THE GREAT BAY "RECONCAVO BAIANO"*

Soil properties and characteristics are related to the quantity and type of minerals in the clay fraction. The objective of this research was to characterize the clay fraction and study the crystallographic characteristics of kaolinites in red and yellow soils, in support of further research on the relationships of this mineral with the characteristics and properties of the dominant soils in coastal tablelands. The following evaluations were performed: determination of the coarse clay/fine clay ratio; mineralogical analyses (qualitative and quantitative) by DRX and by the Rietveld method; spectrum characterization by ERD to determine the hematite/goethite ratio; estimation of crystallographic properties (size and microtension) by DRX and mathematical models; the specific surface by BET-N₂; fractal dimension; structural disorder degree by several indexes and analyses by electronic transmission microscopy. Results allow the following conclusions: (a) clay mineral quantification by the Rietveld method revealed the prevalence of kaolinites in all soils under study; (b) the Rietveld analysis of the DRX spectra suggests the coexistence of triclinic and monoclinic kaolinites; (c) the kaolinites < 0.2 μm in all soils were similar in terms of specific BET-N₂ surfaces, mean size of the in-plan crystallite (001), structural disorder degree and fractal dimension, whereas the morphology, which was correlated with the parent material, was different.

Index terms: Brazil, nanomorphology, Rietveld, kaolinites crystallinity, soil kaolinites.

INTRODUÇÃO

Uma importante parte da atividade agrícola, na região dos trópicos, ocorre sobre solos vermelhos e amarelos (Latosolos e Argissolos), dominados por argilas do grupo das caulinitas. De modo geral, esses solos apresentam baixo pH, baixa disponibilidade de P e de outros elementos (nutrientes) necessários para o desenvolvimento da planta, altas fixação de P e toxicidade de Al, baixa CTC, entre outras características ou propriedades relacionadas, direta ou indiretamente, com a mineralogia predominantemente caulinitica.

Caulinita, dickita e nacrita são os principais componentes do grupo das caulinitas, estando baseados no mesmo elemento estrutural (unidade básica), que é uma camada de composição $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Cada uma dessas camadas consiste de uma folha tetraédrica de SiO_4 e uma folha octaédrica de Al, coordenada por O e OH (Dixon, 1989). De acordo com Bish & Von Dreele (1989), a estrutura da caulinita foi inicialmente esboçada por Pauling em 1930 e, posteriormente, detalhada por Grumer (1932), Brindley & Robinson (1946) e Brindley (1951). A estrutura das caulinitas tem sido objeto de estudos, visando determinar os tipos de defeitos estruturais (análise qualitativa) e sua abundância (análise quantitativa) (Hinckley, 1963; Plançon & Tchoubar, 1977; Hughes & Brown, 1979; Plançon & Zacharie, 1990; Aparício et al., 1999).

De acordo com Hughes & Brown (1979), a caulinita de solos de clima tropical úmido apresenta,

freqüentemente, baixa cristalinidade ou, de acordo com Brindley et al. (1986), alto grau de desordem estrutural. Vários índices foram estabelecidos e, em todos eles, foi utilizada a técnica de difratometria de raios X. De acordo com Plançon et al. (1988) e Aparício & Galán (1999), grande parte desses índices utiliza somente as alterações nas bandas 02, 11 (entre 20 e 23 ° 2θ, CuKα) na estimativa do grau de desordem da estrutura das caulinitas, com base no princípio de que a introdução de defeitos estruturais minimizaria a modulação do espectro de DRX, alterando a posição e enfraquecendo as intensidades dos picos, tornando-os indistinguíveis, principalmente os reflexos $(1\bar{1}\bar{1})$ e $(1\bar{1}\bar{1})$. Outros índices já utilizam, conjuntamente, as alterações das bandas 02,11 e das bandas 20,13 (entre 35 e 40 ° 2θ, CuKα) (Hughes & Brown, 1979; Plançon & Zacharie, 1990).

Os objetivos deste trabalho foram caracterizar a fração argila e estudar as características cristalográficas das caulinitas de solos vermelhos e amarelos, visando auxiliar pesquisas no entendimento das relações desse mineral com as características e propriedades dos solos dominantes na região dos Tabuleiros Costeiros e mais interioranos do Brasil.

MATERIAL E MÉTODOS

Descrição dos locais de coleta das amostras de solo

Foram coletadas, em trincheiras, amostras do horizonte B de 13 perfis de solo, classificados como

Argissolo Vermelho, Argissolo Amarelo, Latossolo Amarelo e Espodossolo, situados em diferentes locais da região dos Tabuleiros Costeiros e apenas um na região Norte do Brasil (Figura 1). Nos perfis localizados no sul da Bahia e norte do Espírito Santo, mais especificamente nas regiões de Teixeira de Freitas e Mucurici, foram coletadas amostras de dois horizontes por perfil (BA e Bt₃), a fim de identificar diferenças nas propriedades cristalográficas das caulinitas em profundidade. Quanto aos demais, coletou-se apenas o horizonte Bt₂ (Quadro 1). Os perfis P1 a P6 foram coletados em duas toposseqüências (Figura 1).

As amostras foram coletadas, procurando abranger diferentes condições de umidade, desde locais com déficit pronunciado e estação seca bem definida (Mucurici), até locais com alta precipitação (Manaus). De acordo com a classificação de Köppen, o clima da região de Mucurici (norte de Espírito Santo) é do tipo Aw, caracterizado pela presença de um período seco mais longo que a área anterior, com temperatura superior a 20 °C (Siqueira et al., 2004). Já em Manaus, o clima da região é do tipo Af, caracterizado por apresentar temperatura do mês mais frio sempre superior a 18 °C, precipitação pluvial do mês mais seco superior a 60 mm e precipitação média anual de 2.400 mm. Nas demais regiões de coleta dos perfis, o clima se mostra intermediário a essas condições (Quadro 1).

Os materiais de origem dos solos coletados estão descritos (Quadro 1) em conformidade com DNPM

(1984) e Silva et al. (1987). O perfil P13 foi coletado sobre sedimentos argilosos da Formação Alter-do-Chão (Cretáceo Superior).

Geologicamente, os locais de coleta dos perfis P1 a P12 são caracterizados por sedimentos da Formação Barreiras (Cenozóico), constituídos de materiais argilosos ou argilo-arenosos com espessura variada em conformidade com as ondulações do substrato rochoso (biotita e, ou, hornblenda-granada gnaisses do Complexo Paraíba do Sul - Pré-Cambriano) que ocasionalmente aflora, influenciando as formas do modelado (DNPM, 1984; Silva et al., 1987) (Quadro 1). O perfil P13 foi coletado sobre sedimentos argilosos da Formação Alter-do-Chão (Cretáceo Superior).

Análises físicas

O teor de argila total foi determinado pelo método da pipeta, segundo análise textural proposta pela Embrapa (1997). Na determinação da relação argila fina/argila grossa foram removidos os óxidos de ferro de 2 g de TFSA, por meio de cinco extrações sucessivas de ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (Mehra & Jackson, 1960), efetuadas em temperatura ambiente. A dispersão foi realizada com solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹. Em seguida, foi promovida a separação da fração coloidal, por meio de sucessivas sifonações e agitações. Dessa forma, foi obtida a argila total desferrificada, que foi separada em argila grossa (entre 2 e 0,2 µm) e argila fina (menor que 0,2 µm), por centrifugação (Jackson, 1969).

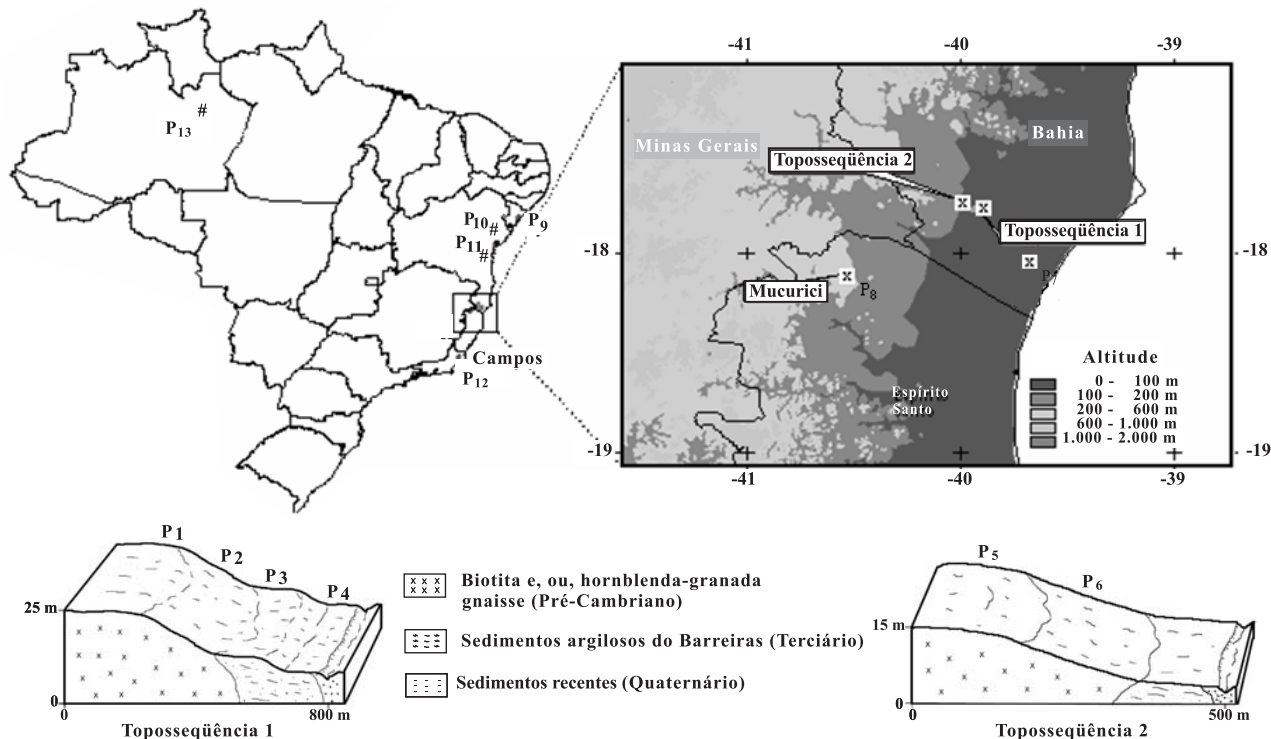


Figura 1. Localização dos perfis coletados e representação de suas toposseqüências.

Quadro 1. Classificação, localização e material de origem dos solos estudados

Nº	Perfil	Horizonte	Classificação	Local	Material de origem
P ₁	PV ₁	BA	Argissolo Vermelho eutrófico latossólico (PV ₁)	Teixeira de Freitas - BA	Gnaiss e granitos do Pré-Cambriano ⁽¹⁾
		Bt ₃			
P ₂	PA ₁	BA	Argissolo Amarelo eutrocoeso típico (PA ₁)	Teixeira de Freitas - BA	Gnaiss e granitos do Pré-Cambriano ⁽¹⁾
		Bt ₃			
P ₃	PA ₂	BA	Argissolo Amarelo distrocoeso típico (PA ₂)	Teixeira de Freitas - BA	Sedimentos argilo-arenosos do Barreiras
		Bt ₃			
P ₄	PA ₃	BA	Argissolo Amarelo distrocoeso fragipânico (PA ₃)	Teixeira de Freitas - BA	Sedimentos argilo-arenosos do Barreiras
		2Cxf ₂			
P ₅	PA ₄	BA	Argissolo Amarelo eutrocoeso típico (PA ₄)	Teixeira de Freitas - BA	Gnaiss e granitos do Pré-Cambriano ⁽¹⁾
		Bt ₂			
P ₆	PV ₂	BA	Argissolo Vermelho eutrófico latossólico (PV ₂)	Teixeira de Freitas - BA	Gnaiss e granitos do Pré-Cambriano ⁽¹⁾
		Bt ₃			
P ₇	ES	Bhs ₁	Espodosolo Humilúvico órtico fragipânico (ES)	Teixeira de Freitas - BA	Sedimentos argilo-arenosos do Barreiras
		2Cx ₂			
P ₈	PA ₅	Bt ₁	Argissolo Amarelo distrocoeso típico (PA ₅)	Mucurici - ES	Sedimentos argilo-arenosos do Barreiras
		Bt ₃			
P ₉	PA ₆	Bt ₂	Argissolo Amarelo distrófico típico (PA ₆)	Aracajú - SE	Sedimentos argilo-arenosos do Barreiras
P ₁₀	PA ₇	Bt ₂	Argissolo Amarelo distrófico típico (PA ₇)	Vera Cruz - BA	Sedimentos argilo-arenosos do Barreiras
P ₁₁	PA ₈	Bt ₂	Argissolo Amarelo distrófico típico (PA ₈)	Cruz das Almas - BA	Sedimentos argilo-arenosos do Barreiras
P ₁₂	PA ₉	Bt ₂	Argissolo Amarelo distrófico típico (PA ₉)	Campos - RJ	Sedimentos argilo-arenosos do Barreiras
P ₁₃	LA ₁	Bw ₂	Latossolo Amarelo distrófico típico (LA ₁)	Manaus - AM	Sedimentos argilo-arenosos do Alter-do-Chão

⁽¹⁾ Complexo Paraíba do Sul - Pré-Cambriano (DNPM, 1984).

Análises mineralógicas

Identificação dos componentes por difratometria de raios X

A identificação dos componentes da fração argila natural foi realizada por difratometria de raios X (DRX), em aparelho Siemens D-5000 com radiação CoK α , monocromador de grafite e operado a 40 kV e 25 mA. As amostras foram trituradas em almofariz de ágata, juntamente com 5 % de NaCl (Merck ACS, ISO PA), utilizado como padrão interno. O conjunto foi montado em suporte de vidro, após pressão suave da amostra sobre papel rugoso, de forma a minimizar a orientação preferencial das partículas. As irradiações variaram de 10 a 70 ° 2 θ , com intervalo de 0,02 ° 2 θ para cada 6 s. É importante destacar que foi mantido o mesmo suporte para todas as amostras analisadas, a fim de evitar possíveis alterações dos espectros (largura ou intensidade de picos) relacionadas à mudança do porta-amostra.

Análise quantitativa dos componentes da fração argila pelo método Rietveld

A análise quantitativa dos minerais presentes na fração argila natural foi realizada empregando-se o método Rietveld (Rietveld, 1969), por meio do software RIETICA (Hunter & Howard, 2000), e dados cristalográficos do MINCRYST (www.database.iem.ac.ru) da caulinita (mono e triclinica), goethita, hematita, quartzo, rutilo e anatásio. Como modelo de função de forma de pico utilizou-se o pseudo-Voigt. Foram ajustados vários parâmetros, que incluem os da célula unitária, zero 2 θ , fator de escala e outros. A largura à meia altura (β) do pico foi modelada a partir de uma função quadrática com três parâmetros refináveis, representados por U, V e W (Caglioti et al., 1958). Todos os parâmetros da célula unitária foram refinados, seletivamente. A linha de base foi modelada por uma função polinomial com quatro parâmetros. A função de correção da orientação preferencial foi

utilizada para a caulinita, pelo fato de sua morfologia favorecer esse aspecto. Para descrever a qualidade do refinamento, foram observados os índices R e a linha de diferença, que representa o desvio entre a difração observada e a calculada.

A composição mineralógica foi expressa em fração de peso (*w*) para cada *i* componente, ajustada a 100 % e calculada por meio da equação:

$$w_i = \frac{S_i \rho_i}{\sum_{j=1}^n S_j \rho_j}$$

em que S_i é o fator de escala do mineral *i*; *n*, o número total de mineral da fase; e ρ , sua densidade, calculada a partir do volume derivado do refinamento dos parâmetros da célula unitária.

Análise quantitativa da hematita e goethita (análise de referência)

As técnicas de extração química por DCB e espectroscopia de reflectância difusa (ERD) foram utilizadas, conjuntamente, em amostras de argila para determinação dos teores de hematita e goethita. A extração por DCB teve como objetivo a obtenção do teor de Fe na forma de óxido, e a ERD, a determinação da relação hematita/(hematita + goethita).

Para a ERD foi tomado, aproximadamente, 1 g de argila natural triturada em almofariz de ágata, até não mais se notar alteração de cor do material com a passagem do pistilo. As amostras tiveram seus espectros registrados no intervalo de comprimento de onda entre 300 e 2.500 nm (faixa do visível e infravermelho), em um Varian, modelo Cary 5000, com esfera integradora acoplada de 110 mm de diâmetro, sendo usados, como valor de referência para o branco (padrão), os valores de referência obtidos em Teflon (AVIAN Technologies Dried and Blended AT-PTFE 500 Powder). Os espectros de reflectância obtidos foram transformados em formato ASCII e analisados por uma série de programas BASIC-DOS. Dessa forma, obteve-se a função de Kubelka-Munk [$f(R) = (1-R)^2/2R$] e sua respectiva segunda derivada (Kosmas et al., 1984; Scheinost et al., 1998). Nos espectros da segunda derivada, foram determinadas as amplitudes de bandas associadas aos comprimentos de onda entre 420 e 450 nm e entre 530 e 570 nm, relacionados à goethita (A_{Gt}) e hematita (A_{Hm}), que foram utilizados para determinação da relação hematita/(hematita + goethita).

Na determinação dos conteúdos de hematita e goethita nas amostras de argila, também foi utilizada a percentagem de substituição isomórfica por Al. Os cálculos foram realizados conforme procedimento descrito no software ALOCA (Moura Filho et al., 1995). A quantidade de Al presente na estrutura das goethitas foi obtida por meio de procedimentos químicos. Para hematita, foi utilizada a estimativa calculada pelo uso da equação proposta por Schwertmann & Carlson (1994), que utiliza a dimensão *a*, obtida do espectro de DRX.

Grau de desordem estrutural da caulinita da fração menor que 0,2 µm

A desordem estrutural da caulinita foi determinada por DRX em amostras em pó de argila fina desferrificada, montadas em suporte de vidro após pressão suave do material sobre papel rugoso, de forma a minimizar a orientação preferencial das partículas. Foram promovidas irradiações de 10 a 50 °2θ, com intervalo de 0,02 °2θ a cada 6 s. Os métodos utilizados para determinação do grau de desordem foram os de Range & Weiss (1969), Stoch (1974), Hughes & Brown (1979), Amigo et al. (1987), Aparício et al. (1999) e Chmielová & Weiss (2002).

Superfície específica e análises de fractal

A superfície específica foi determinada na fração argila fina desferrificada e tratada para eliminação da matéria orgânica, em um aparelho Surface Area Analyzers, modelo ASAP 2010 (Micromeritics®), sendo a determinação feita em atmosfera de nitrogênio. Além dos dados de SE (BET-N₂), também foram estimadas as características fractais das partículas (DsN₂). Esta última foi obtida ajustando-se aos dados da curva, que relaciona o volume de gás adsorvido (V_{ads}) e a pressão relativa (po/p), ao modelo matemático de Avnir & Jaroniec (1989):

$$\frac{V_{ads}}{V_m} = K \left[\ln \left(\frac{po}{p} \right) \right]^{Ds-3}$$

em que V_m é o volume de gás adsorvido para formação de uma monocamada e *K* é uma constante.

Dimensão média do cristalito (DMC) e imperfeições dos cristais ($\sqrt{<e^2>}$)

A determinação do espaçamento entre camadas na direção do eixo cristalográfico “c” (d_{001}) foi realizada, utilizando-se um padrão interno (NaCl PA MERCK) e o software RIETICA, com ajuste para o zero °2θ, para amostras orientadas. A acurácia da determinação foi avaliada pelo valor d_{001} do padrão (Ct - Georgia, de alta cristalinidade), igual a 0,7147 nm, que se mostrou praticamente idêntico ao descrito por Hart et al. (2002), de 0,7148 nm.

Microscopia eletrônica

As análises por micrografias em microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em amostras de argila grossa e fina. Para isso, foi dispersa uma pequena quantidade de material em água deionizada, aplicando-se uma seção de 5 min em ultrassom. A secagem de algumas gotas da suspensão foi promovida sobre pequenas redes cobertas por um filme de C. A visualização e as fotografias digitais foram feitas em um MET JEOL JEM-200 CX, operado a 120 kV. A distribuição percentual da morfologia das caulinitas menores que 0,2 µm da fração argila desferrificada de alguns solos foi analisada segundo método proposto por Singh & Gilkes (1992).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização mineralógica dos solos

A maioria dos horizontes dos solos apresentou predomínio marcante de argila fina, com média de 74 % da fração argila total (Quadro 2). Esse fato também pode ser observado pela relação argila fina/argila grossa, cujos valores, em sua maioria, apresentaram-se superiores a 5. No horizonte espódico (Bhs do perfil ES), foi observado domínio absoluto da fração argila fina (100 %) (Quadro 2).

A mineralogia da fração argila das amostras consistiu de caulinitas, goethitas, hematitas e anatásio. Rutilo e quartzo ocorrem em pequena quantidade, este último, provavelmente, como impureza do processo de separação por sedimentação. A gibbsita (teor de 1,27 dag kg⁻¹ de argila) foi identificada no Latossolo da região de Manaus. Esse fato condiz com as condições de intemperismo na região, cujo processo de dessilificação apresenta-se intenso.

De acordo com resultados obtidos com o procedimento de Rietveld, a caulinita é o mineral predominante nesses solos, perfazendo de 88 a 96 % da fração argila. Isso sugere que o comportamento físico-químico dos solos da região dos Tabuleiros Costeiros é fortemente influenciado por esse mineral, principalmente no que se refere à fração mais fina (< 0,2 µm). De modo geral, a goethita é o segundo mineral predominante, independentemente da cor do solo, seguindo-se o anatásio e a hematita.

Para maior exatidão da análise quantitativa dos componentes da fração argila, o ajuste do espectro de DRX calculado ao observado foi realizado até obtenção de um erro menor que 20 % na estimativa do padrão interno utilizado (adição de 5 ou 10 % de NaCl PA MERCK). Durante esse procedimento, observou-se grande dificuldade no ajuste dos picos referentes às bandas 02, 11 e 13, que representam as imperfeições dos cristais de caulinitas (Dixon, 1989). A presença de imperfeições nos minerais é considerada um dos principais fatores que dificultam sua análise

Quadro 2. Conteúdos de argila grossa, argila fina, relação argila fina/argila grossa e composição mineralógica da fração argila total, todos em massa de argila

Classe de solo	Horizonte	Argila ⁽¹⁾		AGF ⁽²⁾	Ct ⁽³⁾		Gt	Hm	An	Outros ⁽⁴⁾	Rp ⁽⁵⁾
		Grossa	Fina	AGG	Tric.	Mon.					
		% da AGT ⁽⁶⁾			dag kg ⁻¹ argila						
PV ₁	BA	16	84	5,25	72,3	20,7	2,8	1,7	2,0	0,5	6,92
	Bt ₂	24	76	3,17	61,5	27,8	5,2	2,0	1,5	2,0	7,03
PA ₁	BA	36	64	1,78	67,0	21,6	5,7	0,0	3,7	2,0	6,92
	Bt ₃	5	95	19,00	61,7	26,1	8,5	0,0	2,4	1,3	7,09
PA ₂	BA	16	84	5,25	64,8	28,9	2,9	0,0	1,2	2,2	8,70
	Bt ₃	3	97	32,33	65,0	28,4	3,5	0,0	1,2	1,9	7,86
PA ₃	BA	19	81	4,2 6	70,7	21,1	0,0	0,0	2,3	5,9	7,53
	2Cxf ₂	8	92	11,50	70,9	23,5	0,0	0,0	2,9	2,7	7,22
PA ₄	BA	11	89	8,09	71,9	20,5	5,0	0,4	1,1	1,1	7,50
	Bt ₃	96	4	0,04	68,7	19,3	9,0	0,5	1,6	0,9	6,93
PV ₂	BA	8	92	11,50	71,0	21,2	2,9	1,7	1,3	1,9	7,36
	Bt ₂	87	13	0,15	67,0	23,7	4,7	2,1	1,8	0,7	6,89
ES	Bhs ₁	0	100	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	2Cx ₂	10	90	9,00	63,2	26,3	6,2	0,0	1,6	2,7	7,06
PA ₅	Bt ₁	16	84	5,25	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Bt ₃	6	94	15,67	74,7	20,3	1,5	0,0	2,2	1,3	6,70
PA ₆	Bt ₂	15	85	5,67	70,6	25,0	0,5	0,1	1,7	2,1	7,61
PA ₇	Bt ₂	61	39	0,64	70,6	23,6	2,2	0,0	1,8	1,8	7,28
PA ₈	Bt ₂	11	89	8,09	68,2	22,9	5,4	0,0	1,4	2,1	7,00
PA ₉	Bt ₂	35	65	1,86	71,7	21,9	2,5	0,2	1,9	1,8	7,54
LA ₁	Bw ₂	12	88	7,33	72,6	22,1	0,1	0,0	1,9	3,3	8,30

⁽¹⁾ Argila grossa: entre 2 e 0,2 mm; argila fina: menor que 0,2 µm. ⁽²⁾ AGF: argila fina; AGG: argila grossa. ⁽³⁾ Ct tric.: caulinita triclinica; Ct mon.: caulinita monoclinica. ⁽⁴⁾ Outros: rutilo e quartzo, onde predomina este último. Também inclui a gibbsita para o perfil LA₁. ⁽⁵⁾ Rp: índice de qualidade do ajuste do espectro de DRX por Rietveld. ⁽⁶⁾ AGT: argila total; nd: não determinado.

quantitativa, sendo, provavelmente, responsável pela dificuldade da aplicação do método Rietveld nas amostras do presente trabalho. De acordo com Bish (1993) e Reynolds (1989), o método de Rietveld não pode ser, rigorosamente, utilizado com amostras que apresentam materiais de baixa cristalinidade e com imperfeições cristalinas, ou seja, com espectro que possui difração do tipo não-Bragg.

No presente estudo, o ajuste foi inicialmente realizado considerando-se a presença da caulinita triclinica. Os resultados dos índices R e a estimativa do padrão interno obtidos foram insatisfatórios (dados não apresentados). Dessa forma, e baseando-se na descrição da possibilidade de presença conjunta de caulinita triclinica e caulinita com caráter monoclinico (Plançon & Tchoubar, 1977; Brindley et al., 1986; Plançon et al., 1989), optou-se pela incorporação, no modelo, da caulinita monoclinica como fase adicional. Foram verificados melhores ajustes, obtendo-se valores de R_p menores que 9, e, em alguns casos, erro na estimativa do padrão de 1 % (base de peso) (Quadro 2, Figura 2).

A qualidade do ajuste também foi verificada, estimando a relação entre os teores de goethita e hematita determinados por Rietveld e utilizando, conjuntamente, técnicas de ERD e extração por DCB. A remoção do teor de Fe obtido por oxalato não foi necessária, uma vez que os valores de Fe_{OX}/Fe_{DCB} são muito baixos, confirmando os resultados obtidos por Fernandes (2000), Melo et al. (2001) e Moreau (2001).

As correlações $Gt_{Rietveld}/Gt_{(ERD + DCB)}$ e $Hm_{Rietveld}/Hm_{(ERD + DCB)}$ obtidas foram significativas em nível de $p < 0,01$ (Figura 3), refletindo boa estimativa dos teores desses minerais pela técnica de Rietveld. Contudo, o valor de 1,47 do intercepto da curva para Gt sugere subestimativa de seus teores quando determinados por Rietveld, principalmente para

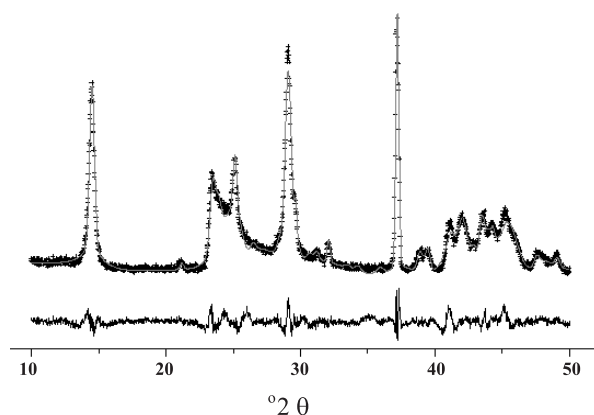


Figura 2. Espectro de DRX (cruzes), curva ajustada pelo refinamento Rietveld (linha preta contínua sobre as cruces) e diferença entre o perfil calculado e o observado (linha preta contínua situada abaixo do gráfico) da fração argila do perfil PV₁, horizonte BA.

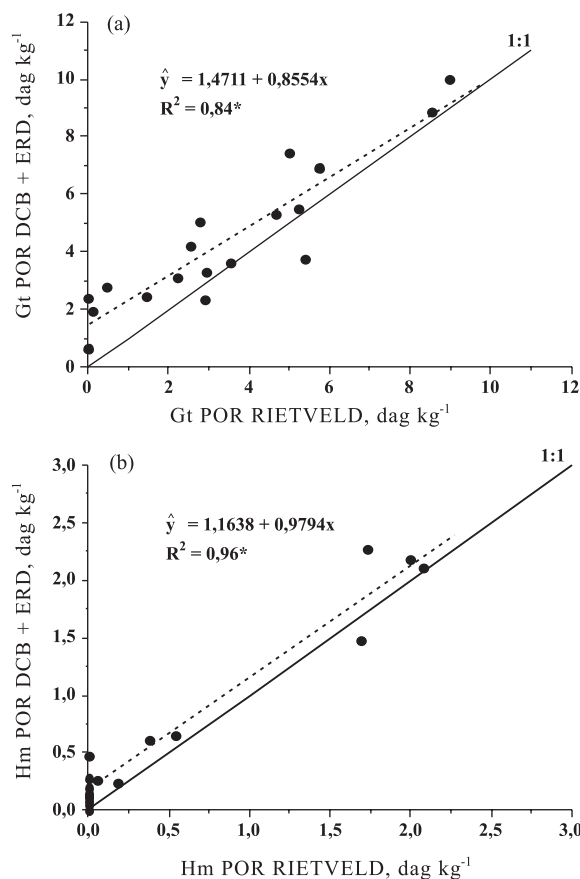


Figura 3. Relação entre os teores de óxidos de ferro obtidos por DRX e análise conjunta de ERD e DCB em amostras de argila. A linha descontínua representa a curva de ajuste linear, e a contínua, a relação 1:1. Gt: goethita; Hm: hematita.

amostras com baixo conteúdo desse mineral. Esse fato pode ser decorrente da menor sensibilidade do DRX em detectar óxidos de ferro, em amostras de argila, do que o procedimento de dissolução química.

A coexistência das caulinitas monoclinicas e triclinicas nos solos estudados pode estar relacionada com ambiente poligenético distinto, com elevada variação no teor de Fe livre. Supõe-se que as triclinicas estariam sendo formadas atualmente em sítios com baixo teor de Fe, o que conduziria a uma melhor organização estrutural. Por sua vez, as monoclinicas seriam pretéritas, formadas em ambientes mais ricos em Fe, o que favoreceria maior conteúdo de Fe na estrutura das caulinitas e, conseqüentemente, maior grau de desordem estrutural (caráter monoclinico). Esses ambientes estão relacionados a regiões de formação dos sedimentos proto-Barreiras, como, por exemplo, a formação Serra dos Martins no Rio Grande do Norte (Brasil, 1971).

Corroborando os resultados obtidos, Plançon & Tchoubar (1977) descrevem a existência de vários tipos de empilhamento em caulinitas desordenadas e, então, a existência da sequência da dickita (mineral

monoclínico do grupo 1:1); ou seja, como a sequência da caulinita ordenada é BBBB (Bailey, 1963), na desordenada será BCBC. Nesse sentido, Brindley et al. (1986) sugerem, com base em análises de ressonância paramagnéticas, espectroscopia de infravermelho e DRX, a existência de uma série contínua entre caulinitas de alta cristalinidade e dickita, resultante do aumento de imperfeições estruturais.

Dimensão média do cristalito (DMC), imperfeições dos cristais ($\sqrt{\langle e^2 \rangle}$), superfície específica e fractalidade de caulinitas menores que 0,2 μm

Características cristalográficas

Os valores de d_{001} para as amostras de caulinitas variaram de 0,7117 a 0,7138 nm (Quadro 3), demonstrando estreito espaçamento interplanar. Para os perfis em que foram analisados os horizontes BA e Bt₃, também não foram observadas variações significativas, demonstrando alta homogeneidade do mineral em profundidade. Grandes alterações em seus

valores poderiam significar presença de interestratificados (Singh & Gilkes, 1992) ou mesmo presença de Fe estrutural (Melo et al., 2002). Entretanto, Hart et al. (2002) descreveram a possibilidade de o Fe estrutural promover melhor ajuste das camadas octaédricas e tetraédricas, o que poderia explicar os baixos resultados obtidos de d_{001} e $\sqrt{\langle e^2 \rangle}$ (índice de imperfeição do cristal) para o plano (001). Dessa forma, as imperfeições internas ocorreriam, predominantemente, nos eixos cristalográficos “a” e “b”, que resultariam nas alterações dos espectros de DRX, sobretudo das bandas 02l, 11l e 13l. Estes autores descrevem, ainda, que as imperfeições parecem não estar, sistematicamente, relacionadas à DMC ou ao conteúdo de Fe na estrutura.

Os valores “verdadeiros” (obtidos por MET) de DMC para o plano (001) variaram de, aproximadamente, 25 a 40 nm (Quadro 3), não sendo observada nenhuma relação com as classes de solos, horizontes pedogenéticos ou posição topográfica. Esses resultados foram superiores aos encontrados por Melo et al. (2001, 2002) e semelhantes àqueles obtidos por DRX por Fernandes (2000) para solos brasileiros.

Quadro 3. Características cristalográficas das caulinitas

Classe de solo	Horizonte	d_{001}	DMC ₀₀₁ (MET)			$\sqrt{\langle e^2 \rangle}$	SE _{BET-N2}	Ds	NMC médio
			Máxima	Mínima	Média				
		Å	nm				m ² g ⁻¹		
PV ₁	BA	0,7133	67	16	36	0,008	40	2,49	50
	Bt ₃	nd	74	16	37	0,008	nd	nd	nd
PA ₁	BA	0,7138	65	14	28	0,010	45	nd	39
	Bt ₃	0,7133	90	16	36	0,008	39	2,51	50
PA ₂	BA	0,7135	nd	nd	nd	nd	43	2,48	nd
	Bt ₃	0,7125	nd	nd	nd	nd	38	2,54	nd
PA ₃	BA	0,7135	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	2Cxf ₂	0,7117	90	16	42	0,008	nd	nd	59
PA ₄	BA	0,7147	82	15	35	0,008	37	2,40	48
	Bt ₂	0,7135	55	22	33	0,010	43	2,49	nd
PV ₂	BA	0,7135	63	14	34	0,008	37	2,51	49
	Bt ₃	0,7119	64	12	33	0,010	40	2,57	46
ES	Bhs ₁	0,7134	nd	nd	nd	0,005	nd	nd	nd
	2Cx ₂	0,7120	59	16	34	0,007	48	2,54	48
PA ₅	Bt ₁	0,7131	59	14	28	0,007	40	nd	39
	Bt ₃	0,7132	54	11	29	0,008	40	nd	41
PA ₆	Bt ₂	0,7132	nd	nd	nd	0,008	36	2,51	nd
PA ₇	Bt ₂	0,7137	nd	nd	nd	0,008	47	nd	nd
PA ₈	Bt ₂	0,7135	58	13	29	0,006	40	nd	41
PA ₉	Bt ₂	0,7134	54	13	29	0,009	43	nd	41
LA ₁	Bw ₂	0,7136	61	12	28	0,005	35	nd	39

nd: não determinado; DMC₀₀₁ determinado por TEM; $\sqrt{\langle e^2 \rangle}$ determinado pelo modelo proposto por De Keijser et al. (1983) com a função Pearson VII e amostra orientada; Ds: dimensão fractal segundo equação proposta por Avnir & Jaroniec (1989); NMC: número médio de camadas (NMC = DMC₀₀₁/d₀₀₁).

Os valores de superfície específica (SE_{BET-N_2}) apresentaram baixa amplitude, com média de aproximadamente $41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Quadro 3). Seus valores estão de acordo com aqueles descritos por Mesquita Filho & Torrent (1993) e Fernandes (2000), estimados por DRX ou por BET- N_2 , para solos brasileiros.

Os valores da dimensão fractal (Ds) variaram de 2,40 a 2,57 (Quadro 3), o que concorda com a magnitude dos dados normalmente observada, pelo mesmo procedimento de cálculo, descrita por Galán et al. (1998) e Aparício et al. (2004). Foi observada correlação significativa entre seus valores e aqueles de DMC_{001} ($r = -0,77^{10} \%$), d_{001} ($r = -0,84^5 \%$) e NMC ($r = 1,00^{0,1} \%$), sugerindo que a dimensão fractal pode ser utilizada como parâmetro numérico para representar características cristalográficas da caulinita.

Grau de desordem estrutural da fração menor que 0,2 μm

No presente estudo foi utilizada apenas a fração menor que 0,2 μm para determinação dos índices de cristalinidade e valor f, que corresponde à distância em $^{\circ}2\theta$ entre os picos 131 e 131 (Quadro 6). Dentre estes, o WIRI e AGFI foram determinados ajustando-se um modelo ao espectro observado pelo método Rietveld.

Em geral, os valores de todos os índices determinados sugerem a presença dominante de caulinitas com moderado grau de desordem estrutural, o que é demonstrado também pela baixa clareza da separação dos picos relacionados às bandas 02,11 (Figura 4a). Seus valores estão coerentes com aqueles observados por Ker (1995), Fernandes (2000) e Melo et al. (2002) para caulinitas de Latossolos e solos afins do Brasil, assim como por Hughes & Brown (1979) para regiões tropicais úmidas ($7,8 \pm 2,0$). Foram superiores, entretanto, aos determinados por Singh & Gilkes (1992) para solos australianos. Todos esses autores utilizaram o índice HB, especificamente definido para solos tropicais (Hughes & Brown, 1979).

O índice $\sqrt{\langle e^2 \rangle}$ não apresentou correlação significativa com nenhum dos demais índices de desordem estrutural publicados na literatura científica (Quadro 5). Provavelmente, essas baixas correlações se devem ao fato de o $\sqrt{\langle e^2 \rangle}$ representar as imperfeições de um plano específico (plano 001) e os demais índices concentrarem-se nos picos referentes às bandas 02, 11 e 13. Outro fator é a baixa amplitude dos valores dos índices das amostras utilizadas, em que praticamente foram observadas caulinitas com moderado grau de desordem estrutural. Contudo, uma tendência à correlação foi observada entre os valores de $\sqrt{\langle e^2 \rangle}$ e WIRI ($r = 0,36^{10} \%$), sugerindo que este se comporta como um índice mais representativo das imperfeições da caulinita.

A correlação significativa entre os valores de $\sqrt{\langle e^2 \rangle}$ e DMC_{001} sugere que as partículas de menor espessura apresentam melhor cristalinidade. Contudo, a covariação dessas variáveis, devido ambas serem calculadas por meio do mesmo procedimento

matemático (decomposição da largura à meia altura do pico), pode ser a principal razão desse resultado. Observaram-se correlações entre os índices de cristalinidade, como, por exemplo, IK/AGFI ($r = -0,44^5 \%$), Qf/HB ($r = -0,44^5 \%$), HB/WIRI ($r = 0,61^1 \%$) e HB/AGFI ($r = 0,68^{0,1} \%$). A alta correlação entre os índices WIRI e AGFI ($r = 0,82^{0,1} \%$), provavelmente, deve-se ao fato de seus parâmetros de cálculos serem obtidos do espectro após ajuste pelo método Rietveld, sugerindo alta precisão (repetibilidade) de tal modelo.

Por meio dos espectros de DRX das amostras de argila fina desferificada (Figuras 5 e 6), observaram-se: (a) os picos (111) e (111) apresentam-se na forma de um único reflexo distinto da amostra-padrão (Ct Georgia de alta cristalinidade); b) os picos (111) e 021 não estão bem definidos e, praticamente, desapareceram com a linha de base ajustada; e c) as bandas 111 (Figuras 4a, 5 e 6) e 131 (Figuras 4b, 5 e 6) diferem, visivelmente, da amostra-padrão (Figura 5). Plançon & Tchoubar (1977) e Plançon et al. (1989) relataram que esses aspectos são comuns em caulinitas com alta desordem estrutural e, conforme classificação proposta por esses autores, enquadram-se no grupo 3, o qual classifica as caulinitas com caráter monoclinico. A

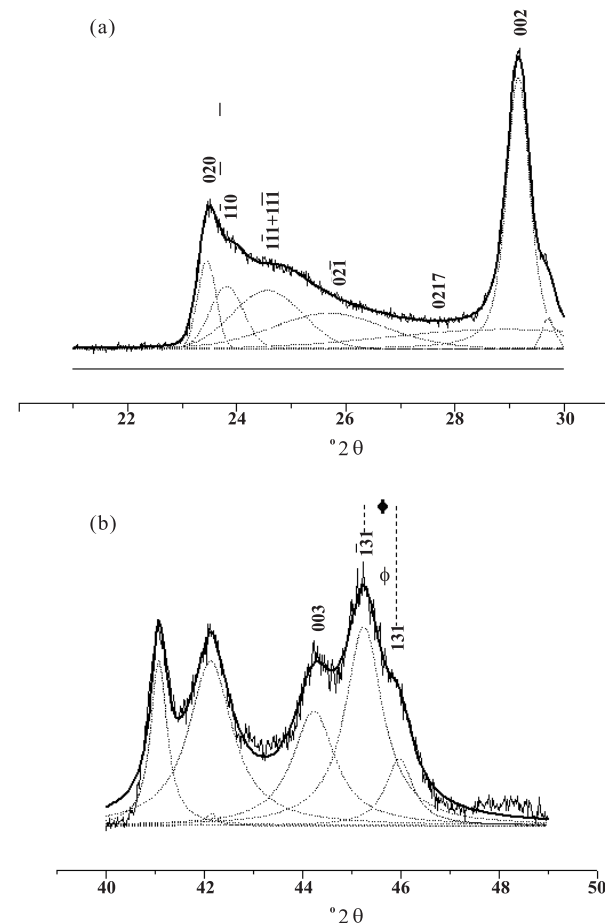


Figura 4. Parte do espectro de DRX da caulinita fina estudada. a: bandas 111 e 021; b: banda 131.

distância f (Figura 4b) mostrou-se pequena e inferior à observada para o padrão, resultando em uma alta linha de bases entre esses picos (Quadro 4).

Nanomorfologia por microscopia eletrônica de transmissão

A morfologia das caulinitas finas foi estudada, quantitativamente, por meio da avaliação da forma de mais de 100 partículas (Singh & Gilkes, 1992). Os valores percentuais e as micrografias dos perfis são apresentados no quadro 6 e nas figuras 7 e 8.

Em geral, as formas alongadas e indefinidas praticamente não foram observadas nos solos estudados, cujos valores não foram superiores a 7 % (perfil PA₆). Resultados semelhantes foram encontrados por Singh & Gilkes (1992) para solos australianos. Contudo, esses resultados não confirmam aqueles descritos por Melo et al. (2001) para caulinitas dos Tabuleiros Costeiros, mais especificamente dos sedimentos da Formação Barreiras do sul da Bahia, pois os autores descreveram teores de aproximadamente 30 % para a forma alongada.

Quadro 4. Índice de cristalinidade das caulinitas menor que 0,2 μm , determinado por vários métodos

Classe de solo	Horizonte	IK	Qf	HB	WIRI	AGFI	ϕ
Padrão (Ct - Georgia)		0,92	0,49	60,31	-	-	0,942
PV ₁	BA	1,50	0,68	9,86	0,76	1,36	0,608
	Bt ₃	1,29	0,72	12,79	0,82	1,90	0,662
PA ₁	BA	1,34	0,63	11,25	0,72	1,37	0,704
	Bt ₃	1,32	0,70	11,17	0,73	1,49	0,767
PA ₂	BA	1,26	0,70	10,25	0,74	1,52	0,626
	Bt ₃	1,29	0,66	11,06	0,74	1,36	0,717
PA ₃	BA	1,34	0,70	9,58	0,73	1,37	0,756
	2Cxf ₂	1,26	0,69	9,65	0,72	1,30	0,812
PA ₄	BA	1,35	0,64	12,80	0,74	1,30	0,718
	Bt ₂	1,36	0,61	11,27	0,80	1,45	0,729
PV ₂	BA	1,33	0,67	11,32	0,74	1,28	0,752
	Bt ₃	1,31	0,65	10,58	0,75	1,30	0,703
ES	Bhs ₁	1,51	0,67	8,59	0,72	1,33	0,667
	2Cx ₂	1,26	0,69	nd	0,73	1,25	0,901
PA ₅	Bt ₁	1,33	0,63	14,48	0,73	1,16	0,482
	Bt ₃	1,24	0,64	13,03	0,78	1,90	0,479
PA ₆	Bt ₂	1,48	0,68	10,44	0,72	1,19	0,708
PA ₇	Bt ₂	1,45	0,67	10,94	0,73	1,28	0,685
PA ₈	Bt ₂	1,34	0,62	14,48	0,78	1,90	0,672
PA ₉	Bt ₂	1,43	0,67	17,11	0,78	1,90	0,683
LA ₁	Bw ₂	1,21	0,62	18,82	0,81	1,90	0,528

IK: índice de Stoch; Qf: índ. de Range e Weiss; HB: índ. de Hughes e Brown; WIRI: índ. de relação de intensidade ponderada; AGFI: índ. de Aparício-Galán-Ferrell; ϕ : distância, em $^{\circ}2\theta$, entre os picos $1\bar{3}1$ e 131 ; nd: não determinado.

Quadro 5. Correlações entre os diferentes índices de cristalinidade determinados

	IK	Qf	HB	WIRI	AGFI	$\sqrt{\langle e^2 \rangle}$	DMC ₀₀₁	ϕ
IK	1,00							
Qf	0,14	1,00						
HB	-0,42	-0,44*	1,00					
WIRI	-0,41	-0,24	0,61**	1,00				
AGFI	-0,44*	-0,11	0,68 #	0,82 #	1,00			
$\sqrt{\langle e^2 \rangle}$	0,07	0,15	0,07	0,36 10%	0,00	1,00		
DMC ₀₀₁	0,18	0,44*	-0,09	0,17	-0,03	0,66 #	1,00	
ϕ	0,17	0,36	-0,50*	-0,37	-0,36	-0,01	-0,23	1,00

*, ** e #: significativos a 5, 1 e 0,1 %, respectivamente.

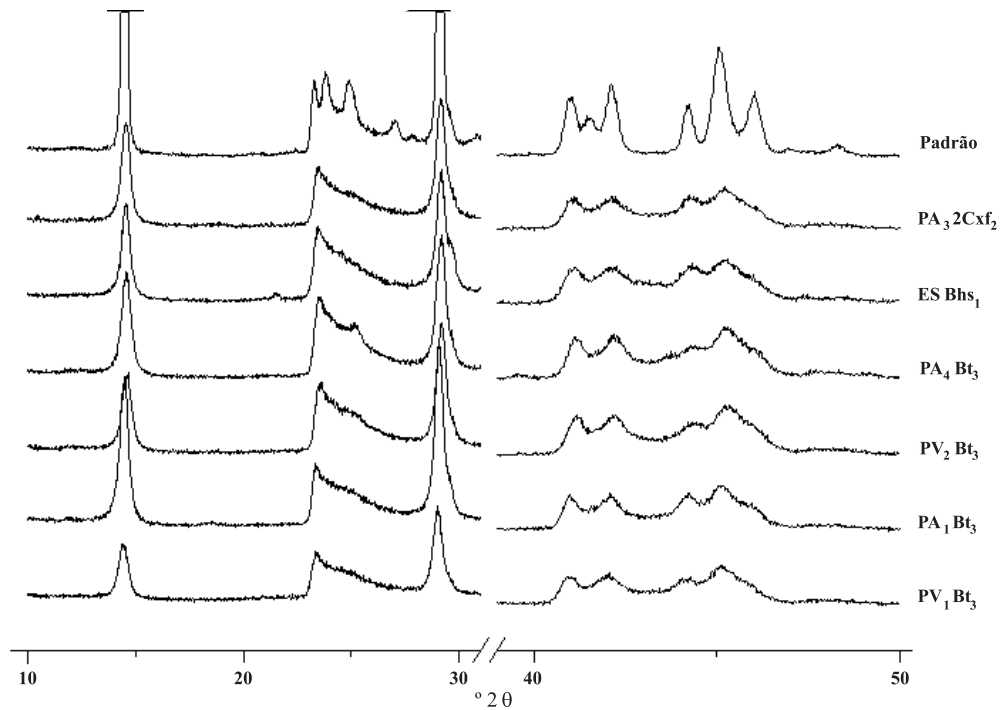


Figura 5. Espectro de difratometria de raios X das amostras estudadas de caulinita e amostra-padrão (Ct-Georgia) de alta cristalinidade.

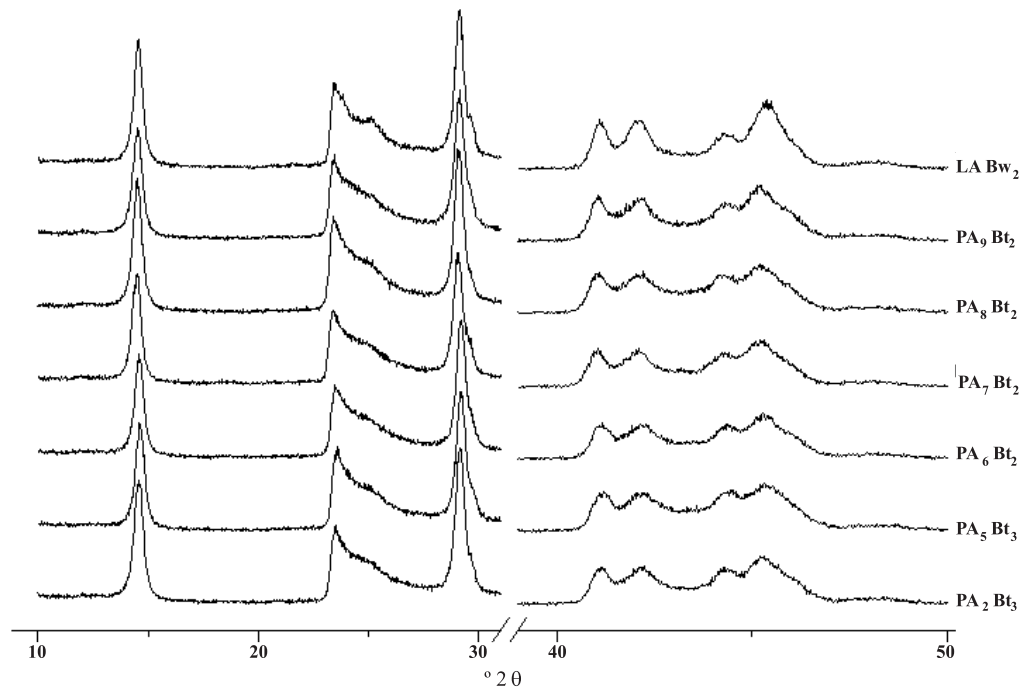


Figura 6. Espectro de difratometria de raios X das amostras estudadas de caulinita.

A partir dos percentuais das formas euedral hexagonal (EH) e esférica (Ef), foi possível identificar dois grupos de solos, sendo o grupo 1 (G₁) composto por PV₁, PV₂ e PA₄ e o grupo 2 (G₂), por ES, PA₅ a PA₉ e o LA. Assim, os resultados apresentados no quadro 6 demonstram alta correlação com o material de origem,

estando o G₁ associado a materiais granítico-gnáissicos mesocráticos do Pré-Cambriano (biotita e, ou, hornblenda-granada gnaisses do Complexo Paraíba do Sul) e o G₂, aos sedimentos argilosos ou argilo-arenosos da Formação Barreiras e correlatas (Formação Alterdo-Chão). Para o perfil PA₁, foram obtidos resultados

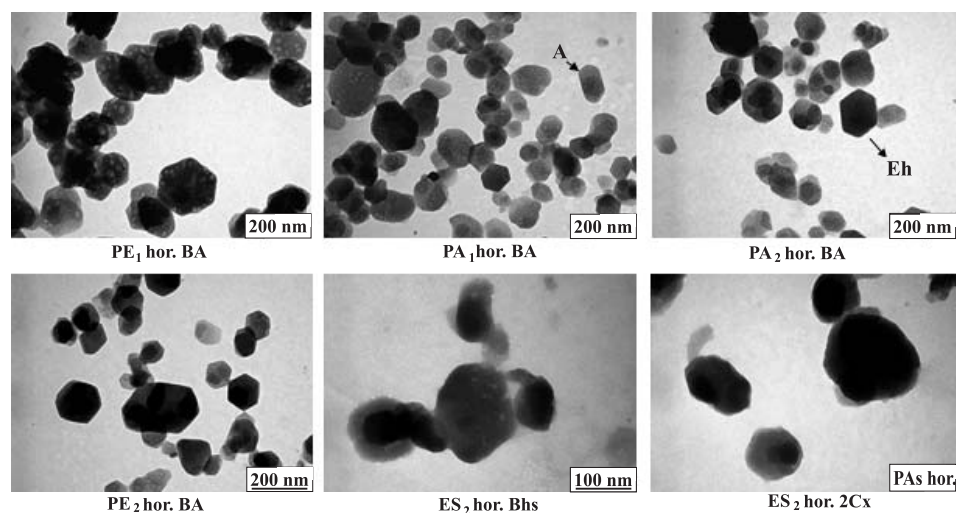


Figura 7. Micrografia de MET de amostras de caulinitas menores que 0,2 μm desferrificadas dos solos estudados, ilustrando a ampla variação de morfologia - A: alongada; Eh: euedral hexagonal; sE: subesférica; Ef: esférica; I: indefinida. Escala em nanômetros.

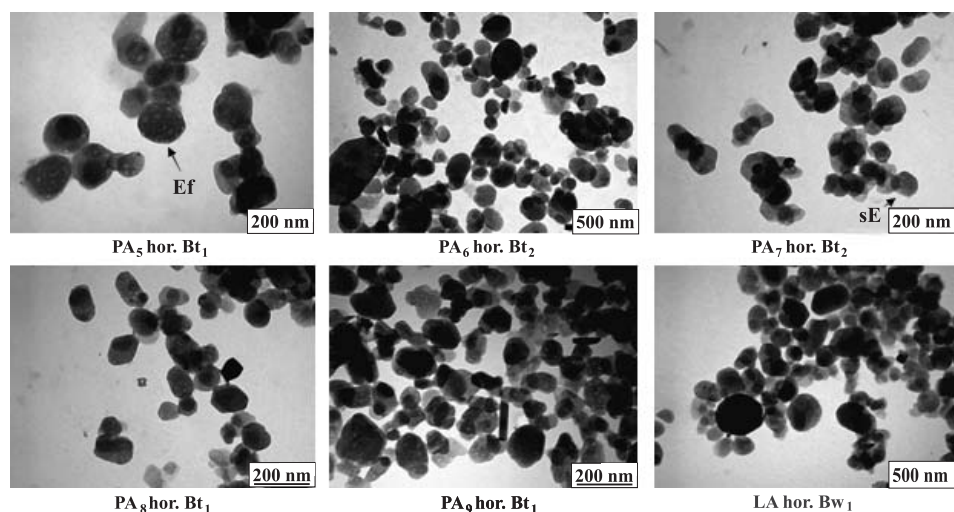


Figura 8. Micrografia de MET de amostras de caulinitas menores que 0,2 μm desferrificadas dos solos estudados, ilustrando a ampla variação de morfologia: A: alongada; Eh: euedral hexagonal; sE: subesférica; Ef: esférica; I: indefinida. Escala em nanômetros.

intermediários; o horizonte mais superficial mostrou-se próximo ao primeiro grupo, e o mais profundo, ao segundo, sugerindo que sua natureza é derivada do intemperismo de ambos os materiais anteriormente citados. Com exceção deste perfil, não foi observada variação na morfologia da caulinita com a profundidade.

A forma euedral hexagonal (EH) atingiu até valores de 70 % das caulinitas finas dos solos derivados das rochas do Pré-Cambriano, ao passo que não foram superiores a 14 % naqueles derivados dos sedimentos da Formação Barreiras, podendo estar totalmente ausente, conforme identificado para o horizonte Bhs do Espodossolo. Neste perfil e em Argissolos e Latossolos Amarelos da Formação Barreiras, para

diferentes localidades do Brasil, foi encontrado domínio da forma esférica. A presença de grande quantidade de caulinitas esféricas (EF) foi também descrita por Fernandes (2000) e Melo et al. (2001) para Argissolo Amarelo deste mesmo ambiente geomorfológico.

A variação na morfologia das caulinitas finas, segundo o material de origem, pode estar relacionada ao estágio de evolução desses solos. Aqueles derivados de materiais do Pré-Cambriano são formados *in situ* (autóctones) e são menos evoluídos, conservando ainda grande quantidade de caulinitas EH. Por outro lado, os solos que apresentam domínio de caulinitas EF são derivados de materiais retrabalhados (sedimentos da Formação Barreiras), ou seja, materiais que sofreram prévio intemperismo e transporte. Esse tipo de

evolução sugere maior grau de intemperismo e, conseqüentemente, maior desgaste das caulinitas, sendo, possivelmente, a principal razão de sua forma esférica.

A dimensão média das caulinitas no eixo cristalográfico "a" (DMC_a) foi, também, determinada pela contagem de mais de 100 partículas. Seus valores e alguns parâmetros estatísticos, além dos parâmetros

de equação de distribuição Logística, utilizada para ajuste dos dados obtidos, são apresentados no quadro 7.

Os valores obtidos indicaram homogeneidade do DMC_a para as partículas finas, cujos valores variaram de 124 a 148 nm. Esse aspecto pode ser também visualizado pelas variâncias e amplitudes de seus dados (Quadro 7), que se mostraram semelhantes em todos os solos. Entretanto, para as caulinitas mais

Quadro 6. Distribuição percentual da forma da caulinita da fração argila desferrificada menor que 0,2 mm de alguns dos solos estudados

Classe	Horizonte	Distribuição das formas das caulinitas (%) ⁽¹⁾				
		Alongada	Eudral hexag.	Subesférica	Esférica	Indefinida
		% ⁽¹⁾				
PV ₁	BA	4	32	46	15	3
	Bt ₃	4	38	42	13	3
PA ₁	BA	6	20	41	31	3
	Bt ₃	2	7	45	45	1
PA ₄	BA	5	38	45	12	1
	Bt ₂	2	38	51	9	0
PV ₂	BA	2	64	31	1	1
	Bt ₃	1	70	27	2	1
ES	Bhs ₁	1	0	13	82	3
	2Cx ₂	3	4	31	59	4
PA ₅	Bt ₁	3	7	24	66	0
PA ₆	Bt ₂	7	10	21	62	0
PA ₇	Bt ₂	3	10	49	37	1
PA ₈	Bt ₂	0	12	40	48	0
PA ₉	Bt ₂	4	14	49	30	2
LA ₁	Bw ₂	2	6	24	68	0

^{1/} Segundo critérios propostos por Singh & Gilkes (1992).

Quadro 7. Dimensão média das partículas do eixo cristalográfico "a" das caulinitas (DMC_a), determinada por TEM, e parâmetros da equação de distribuição Logística

Classe	Horizonte	Parâmetros da curva de distribuição acumulada (Ajustada a Eq. Logística)												
		Dimensão média das partículas de argila (nm) do eixo cristalográfico "a"						Partículas < 0,2 mm					Partículas 0,2-2 mm	
		< 0,2 µm	σ	Δ ⁽¹⁾	0,2-2 µm	σ	Δ	Z F (80%)	Parâmetro "b"	Parâmetro "c"	Z F (80%)	Parâmetro "b"	Parâmetro "c"	
		nm						nm						
PV ₁	BA	136	34	154	402	128	560	156	843,45	0,052	470	452,22	0,0160	
	Bt ₃	133	34	142	287	81	491	162	461,88	0,046	334	680,53	0,0240	
PA ₁	BA	129	34	154	331	109	480	151	479,77	0,050	387	174,65	0,0170	
	Bt ₃	136	31	126	498	180	907	155	1453,61	0,057	627	73,76	0,0090	
PA ₄	BA	132	29	137	nd	nd	nd	148	3634,95	0,066	nd	nd	nd	
	Bt ₂	131	31	152	293	82	367	156	1397,71	0,055	340	743,74	0,0238	
PV ₂	BA	137	37	155	436	166	688	165	227,98	0,041	557	49,71	0,0100	
	Bt ₃	144	32	142	342	137	751	166	919,40	0,050	409	66,86	0,0140	
ES	Bhs ₁	135	37	147	269	53	229	167	262,24	0,041	311	2368,11	0,0295	
	2Cx ₂	148	35	136	387	188	1.282	180	641,11	0,042	486	51,48	0,0113	
PA ₅	Bt ₁	139	29	120	283	77	311	165	1315,95	0,0511	343	138,80	0,0180	
	Bt ₃	124	34	141	304	87	635	153	307,417	0,0464	350	1425,64	0,0249	
PA ₇	Bt ₂	127	33	126	297	84	462	156	369,37	0,0465	353	240,86	0,0196	
PA ₇	Bt ₂	135	35	154	263	64	344	167	336,22	0,0417	296	2227,90	0,0310	
PA ₈	Bt ₂	131	32	119	297	89	504	159	545,26	0,0480	338	884,97	0,0245	
PA ₉	Bt ₂	136	33	142	nd	nd	nd	166	515,27	0,0445	nd	nd	nd	
LA ₁	Bw ₂	134	32	134	368	194	1.668	162	630,86	0,0480	446	72,79	0,0130	

⁽¹⁾ Amplitude dos dados. nd: não determinado.

grossas verificou-se grande variação em seus valores, com dimensões médias entre 261 e 510 nm, não sendo observada nenhuma tendência de seus valores com a classe de solo ou com sua profundidade. Destaca-se que no LA e no ES foram identificadas caulinitas com dimensão próxima ao limite para classificação como argila (2,0 μm).

Os parâmetros “b” e “c” da equação Logística de crescimento também apresentaram grande variação em seus valores, refletindo distribuição do DMC_a distinta entre os perfis e entre seus horizontes. Isso ocorre tanto para as caulinitas finas quanto para as grossas, não sendo observada correlação de seus valores com a profundidade, a classe de solo e o grau de desordem estrutural.

CONCLUSÕES

1. A quantificação dos minerais de argila pelo método Rietveld revelou predomínio marcante das caulinitas em todos os solos estudados, com teor médio de 92 dag kg^{-1} de argila.

2. A análise dos espectros de DRX e o método Rietveld sugerem a coexistência de caulinitas mono e triclinicas nos solos estudados.

3. As caulinitas menores que 0,2 μm de todos os solos foram similares quanto a superfície específica, dimensão média do cristalito no eixo cristalográfico “c”, grau de desordem estrutural e dimensão fractal. Contudo, sua morfologia mostrou-se distinta e correlacionada com o material de origem, sendo observadas partículas, predominantemente, euedral hexagonal naqueles solos derivados de rochas do Pré-Cambriano, bem como predominantemente esféricas, naqueles desenvolvidos de sedimentos da Formação Barreiras.

AGRADECIMENTOS

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro e bolsa de doutoramento “sandwich”; à Aracruz Celulose, pelo apoio aos trabalhos de coleta de solos, especialmente aos doutores Sebastião Fonseca e Sebastião Andrade; e ao Ministerio de Educación y Ciencia da Espanha (Projeto AGL2006-10927-CO3-02).

LITERATURA CITADA

- AMIGO, J.M.; BATISTA, J.; GARCÍA AGRAMUT, M.J.; SANZ, M. & GALVÁN, J. Crystallinity of lower cretaceous kaolinite of turuel. In: GALÁN, E.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, J.L. & CORNEJO, J., eds. EUROCLAY CONFERENCE, Sevilla, 1987. EUROCLAY... Sevilla, 1987. p.74-75.
- APARICIO, P.; FERRELL, R. & GALÁN, E. A new kaolinity crystallinity index from mathematical modelling of XRD data. In: CONFERENCE OF THE EUROPEAN CLAY GROUP ASSOCIATION, Kraków, 1999. EUROCLAY... Kraków, 1999. p.57.
- APARICIO, P. & GALÁN, E. Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. *Clays Clay Miner.*, 47:12-27, 1999.
- APARICIO, P.; PÉREZ-BERNAL, J.L.; GALÁN, E. & BELLO, M.A. Kaolin fractal dimension. Comparison with other properties. *Clay Miner.*, 39:75-84, 2004.
- AVNIR, D. & JARONIEC, M. An isotherm equation for adsorption on fractal surface of heterogeneous porous materials. *Langmuir*, 5:1431-1433, 1989.
- BAILEY, S.W. Polymorphism of the kaolin minerals. *Am. Miner.*, 48:1196-1209, 1963.
- BISH, D.L. Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K. *Clays Clay Miner.*, 41:738-744, 1993.
- BISH, D.L. & VON DREELE, R.B. Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite. *Clays Clay Miner.*, 37:289-296, 1989.
- BRASIL. Ministério da Agricultura – DNPA/DPP. Levantamento exploratório/reconhecimento de solos do Estado do Rio Grande do Norte. Recife, 1971. (DNPEA. Boletim Técnico 21; SUDENE-DRN. Série Pedologia, 9)
- BRINDLEY, G.W. X-ray identification and crystal structures of clay minerals. London, Mineralogical Society, 1951. p.32-75.
- BRINDLEY, G.W.; KAO, C.; HARRISON, J.L.; LIPSICAS, M. & RAYTHATHA, R. The relation between structural disorder and other characteristics of kaolinite and dickite. *Clays Clay Miner.*, 34:239-249, 1986.
- BRINDLEY, G.W. & ROBINSON, K. Randomness in the structures of kaolinitic clay minerals. *Trans. Faraday Soc.* 42B:198-205, 1946.
- CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A. & RICCI, F.P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instr. Methods*, 3:223-228, 1958.
- CHMIELOVÁ, M. & WEISS, Z. Determination of structural disorder degree using an XRD profile fitting procedure. Application to Czech kaolins. *Appl. Clay Sci.*, 22:65-74, 2002.
- DIXON, J.B. Kaolin and sepiertine group minerals. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soil environments*. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.467-525.
- DE KEIJSER, TH.H.; MITTMEIJER, E.J. & ROZENDAAL, C.F. The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for determination of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.*, 16:309-316, 1983.

- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM. Geologia do Brasil. Texto explicativo do mapa geológico do Brasil e da área oceânica adjacente, incluindo depósitos minerais. Brasília, 1984. 501p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2.ed. Brasília: 2006. 306p.
- FERNANDES, R.B.A. Atributos mineralógicos, cor, adsorção e dessorção de fosfatos em Latossolos do Sudeste brasileiro. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2000. 265p. (Tese de Doutorado).
- GALÁN, E.; APARICIO, P.; GONZÁLVEZ, I. & MIRAS, A. Contribution of multivariate analysis to the correlation of some properties of kaolin with its mineralogical and chemical composition. *Clay Miner.*, 33:65-75, 1998.
- GRUMER, J.W. The crystal structure of kaolinite. *Z. Kristallogr. Kristallgeom.*, 83:75-80, 1932.
- HART, R.D.; GILKES, R.J.; SIRADZ, S. & SINGH, B. The nature of soil kaolins from Indonesia and western Australia. *Clays Clay Miner.*, 50:198-207, 2002.
- HINCKLEY, D.N. Variability in “crystallinity” values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. In: SWINEFORD, A., ed. *CLAY AND CLAY MINERALS NATIONAL CONFERENCE*, 11., Ottawa, 1962. Proceedings. New York, 1963. p.229-235.
- HUGHES, J.C. & BROWN, G. A crystallinity index for soil kaolins and its relation to parent rock, climate and soil nature. *J. Soil Sci.*, 30:557-563, 1979.
- HUNTER, B.A. & HOWARD, C.J. A computer program for Rietveld analysis of x-ray and neutron powder diffraction patterns. Sydney, Australian Nuclear Science and Technology Organization, 2000. 27p.
- JACKSON, M.L. Soil chemical analysis - Advanced course. Madison, University of Wisconsin, 1969. 895p.
- KER, J.C. Mineralogia, sorção e dessorção de fosfatos, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1995. 181p. (Tese de Doutorado)
- KOSMAS, C.S.; CURI, N.; BRYANT, R.B. & FRANZMEIER, D.P. Characterization of iron oxides minerals by second-derivate visible spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:401-405, 1984.
- MEHRA, J.P. & JACKSON, M.L. Iron oxides removal from soils and clays by a dithionite-citrate-bicarbonate system buffered with bicarbonate sodium. *Clay Clay Miner.*, 7:317-327, 1960.
- 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. *R. Bras. Ci. Solo*, 26:53-64, 2002.
- MELO, V.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F. & FONTES, M.P.F. Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65:1324-1333, 2001.
- MESQUITA FILHO, M.V. & TORRENT, J. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosquence of soils from the Cerrado region (Brazil). *Geoderma*, 58:107-123, 1993.
- MOREAU, A.M.S.S. Gênese, química e micromorfologia de horizontes coeso, fragipã e duripã em solos do tabuleiro costeiro no sul da Bahia. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2001. 139p. (Tese de Doutorado)
- MOURA FILHO, G.; RESENDE, M. & CRUZ, C.D. ALOCA – Programa de estimativa de minerais do solo. Versão 1.0. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., Viçosa, 1995. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1995. (software)
- PLANÇON, A.; GIESE, R.F. & SNYDER, R. The hinckley index for kaolinites. *Clay Miner.*, 23:249-260, 1988.
- PLANÇON, A.; GIESE, R.F.; SNYDER, R.; DRITS, V.A. & BOOKIN, A.S. Stacking faults in the kaolin-group minerals: Defect structures of kaolinite. *Clays Clay Miner.*, 37:203-210, 1989.
- PLANÇON, A. & TCHOUBAR, C. Determination of structural defects in phyllosilicates by x-ray diffraction.II. Nature and proportion of defects in natural kaolinites. *Clays Clay Miner.*, 25:436-450, 1977.
- PLANÇON, A. & ZACHARIE, C. An expert system for the structural characterization of kaolinites. *Clay Miner.*, 25:249-261, 1990.
- RANGE, K.J. & WEISS, A. Uber das Verhalten von kaolinitit bei hohen Drücken. *Ber Duet Keram Ges*, 46:231-288, 1969.
- REYNOLDS, R.C. Principles and techniques of quantitative analysis of clay minerals by x-ray powder diffraction. In: PEVEAR, D.R. & MUMPTON, F.A., eds. *QUANTITATIVE MINERAL ANALYSIS OF CLAYS: WORKSHOP LECTURES*, Boulder, 1989. Workshop... Boulder, Clay Minerals Society, 1989. v.1. p.4-37.
- RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.*, 2:65-71, 1969.
- SCHEINOST, A.C.; CHAVERNAS, A.; BARRON, V. & TORRENT, J. Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxides in soils. *Clays Clay Miner.*, 46:528-536, 1998.
- SCHWERTMANN, U.; CARLSON, L. Aluminum influence on iron oxides: XVII. Unit-cell parameters and aluminum substitution of natural goethites. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58:256-261, 1994.
- SILVA, J.M.R.; LIMA, M.I.C.; VERONESE, V.F.; RIBEIRO JÚNIOR, R.N.; ROCHA, R.M. & SIGA JUNIOR, O. Secretaria de Planejamento e Coordenação da Presidência da República - Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. Geologia. Folha SE.24 Rio Doce. Rio de Janeiro, 1987. p.23-172. (Levantamento de Recursos Naturais, v.34)

- SIQUEIRA, J.D.P.; LISBOA, R.S.; FERREIRA, A.M.; SOUZA, M.F.R.; ARAÚJO, E.; LISBÃO JÚNIO, L. & SIQUEIRA, M.M. Estudo ambiental para os programas de fomento florestal da Aracruz Celulose S.A. e extensão florestal do Governo do Estado do Espírito Santo. Floresta, Edição Especial, 3-67p. 2004.
- SINGH, B. & GILKES, R.J. Properties of soil kaolinites from south-western. Austr. J. Soil Sci., 43:645-667, 1992.
- STOCH, L. Mineraly Ilaste ("Clay Minerals"). Warsaw, Geological Publishers, 1974. p.186-193.