

## Identificação de argilominerais em solos com altos teores de alumínio na Região da Campanha Gaúcha revelam destruição de esmectitas<sup>(1)</sup>.

**Pablo Grahl dos Santos**<sup>(2)</sup>; **Jaime Antonio de Almeida**<sup>(3)</sup>; **Letícia Sequinato**<sup>(4)</sup>;  
**Carolina Alves Carvalho**<sup>(5)</sup>; **Alissa Mayla Pereira**<sup>(5)</sup>

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos CAPES/PROAP.

<sup>(2)</sup> Doutorando em Ciência do Solo; Universidade do Estado de Santa Catarina; Lages, SC; E-mail: [a2pgs@cav.udesc.br](mailto:a2pgs@cav.udesc.br); <sup>(3)</sup> Professor Associado do Departamento de Solos e Recursos Naturais; Universidade do Estado de Santa Catarina; <sup>(4)</sup> Professora Adjunto do Departamento de Solos e Recursos Naturais; Universidade do Estado de Santa Catarina; <sup>(5)</sup> Estudante graduação em Engenharia Florestal; Universidade do Estado de Santa Catarina.

**RESUMO:** O Al no solo pode aparecer sob diferentes formas, incluído a estrutural, a trocável, complexado a compostos orgânicos, e na forma de polímeros inorgânicos, livres ou associados às frações coloidais. As quantidades de Al trocável são variáveis para cada solo, em função de suas propriedades químicas intrínsecas, composição mineralógica e do grau de intemperização do material. Este trabalho teve como objetivo principal identificar nos Argissolos desenvolvidos de rochas sedimentares da formação geológica Pirambóia na região sudoeste do Rio Grande do Sul, a possível causa dos altos teores de Al trocável encontrados. Estudaram-se três perfis de Argissolos onde foi avaliada a composição mineralógica da fração argila em conjunto com atributos químicos e físicos do solo. A mineralogia da fração argila foi realizada por técnicas de DRX (difratometria de raios-X). A caracterização básica do solo foi feita através da determinação de atributos químicos e físicos, onde se analisaram a granulometria, teores de alumínio, potássio, sódio, cálcio e magnésio, e a acidez potencial. A partir destes dados foram calculados a soma de bases (S), a capacidade de troca de cátions (CTC a pH7), a saturação por bases (V%), e por alumínio (m%). Com base nos resultados das análises mineralógicas e nas evidências morfológicas, por causa das condições ambientais atuais, os argilominerais do grupo das esmectitas se encontram em fase de destruição, resultando na liberação para o meio de grandes quantidades de Al.

**Termos de indexação:** argissolos, difratometria de raios-X, atributos do solo.

### INTRODUÇÃO

Parte expressiva dos solos da Depressão Central na região da Campanha Gaúcha são desenvolvidos da formação geológica Pirambóia, que é composta por arenito médio a fino, com geometria lenticular bem desenvolvida, depositados em ambiente continental eólico com intercalações fluviais, podendo ocorrer também camadas de siltito intercaladas aos arenitos (CPRM, 2006). Solos

derivados deste material, em especial os da classe dos ARGISSOLOS BRUNO-ACINZENTADOS, apresentam características químicas particulares, como baixo pH (reação ácida) e elevado teor de alumínio trocável, associado a altos teores de cálcio e magnésio. Este comportamento atípico parece estar relacionado à liberação de grandes quantidades de Al decorrentes da oscilação do lençol freático, promovendo destruição de argilominerais do grupo das esmectitas, e/ou à contribuição de Al proveniente de hidrólise de polímeros de Al entrecamadas (Almeida, 2000).

Os altos teores de Al trocável podem ser variáveis para cada tipo de solo, em função de suas propriedades químicas intrínsecas, composição mineralógica e do grau de intemperização. O Al existente no solo pode se manifestar sob diferentes formas, incluído Al estrutural em aluminossilicatos e em hidróxidos e oxidróxidos (argilominerais, gibbsita e minerais primários), Al trocável (principalmente monômeros), Al complexado a compostos orgânicos e Al na forma de polímeros inorgânicos, livres ou associados às demais frações coloidais.

No solo o íon alumínio em sua forma trocável ( $Al^{+3}$ ) surge basicamente de duas maneiras, quer seja por dissolução de hidróxidos de Al amorfo e cristalino em meio ácido, como também por decomposição de minerais de argila silicatadas em meio ácido (Sposito, 1989). Ou seja, o íon alumínio provém da intemperização de minerais primários como feldspatos, micas, anfibólios, piroxênios, e de minerais secundários como os argilominerais e oxidróxidos. Logo depois de ocorrer este processo, o Al liberado em solução pode se recombinar com o íon silício para formar argilominerais de camada 1:1 ou 2:1, ou então sofrer um processo de nucleação podendo originar íons  $Al^{+3}$  na forma de monômeros e polímeros cristalinos ou amorfos carregados positivamente, que podem ficar entre as camadas das argilas esmectitas e vermiculitas, ou em complexos orgânicos (Figueiredo & Almeida, 1991). Segundo Wilson (1999), a transformação mineralógica pode ser incompleta, permitindo desta forma a ocorrência de minerais intermediários ou

interestratificados, existindo na mesma partícula entrecamadas expansíveis e não-expansíveis.

O objetivo deste estudo é identificar a possível fonte dos elevados teores de Al trocável encontrados nestes solos, baseando-se nas relações entre os atributos químicos e mineralógicos.

## MATERIAL E MÉTODOS

A área de estudo esta situada na bacia hidrográfica do Rio Santa Maria na cidade de Rosário do Sul-RS, localizada a 30° 15' 28"S e 54° 54' 50"W com altitude média de 132 m e clima tipo Cfa. Neste estudo foram selecionados três perfis de Argissolo da formação geológica Pirambóia, que foram descritos e coletados de acordo com a metodologia descrita em Lemos & Santos (2005) e Schneider et al. (2007).

As amostras de solo foram secas ao ar, destorroadas, moídas e peneiradas em malha de 2 mm, separando-se as frações grosseiras e a terra fina (TFSA). As análises químicas e físicas foram realizadas de acordo com a metodologia descrita em Tedesco et al. (1995) e Embrapa (1997).

Os teores de potássio trocável e sódio disponível foram determinados utilizando o método do extrator duplo ácido (Mehlich-1), com as leituras feitas em fotômetro de chama. O alumínio trocável foi determinado por titulação de neutralização (ácido-base) com solução de NaOH 0,0125mol/L após extração com solução de KCl 1mol/L. O alumínio também foi determinado através da extração com solução ácida complexante de oxalato de amônio 0,2mol/L a pH 3, e posterior leitura em espectrômetro de absorção atômica de acordo com a metodologia proposta por Van Reeuwijk (2002). A acidez potencial [H+Al] foi obtida utilizando como extrator uma solução de acetato de cálcio 0,5mol/L tamponada a pH 7 e depois titulada com uma solução padronizada de NaOH 0,02mol/L. O cálcio e o magnésio foram obtidos por meio de extração com sal neutro (KCl 1mol/L) e posterior determinação em espectrômetro de absorção atômica. A soma de bases (S), a capacidade de troca de cátions (CTC a pH7), a saturação por bases (V%), e por alumínio (m%) foram calculadas.

A análise granulométrica (textura do solo) foi determinada pelo método do densímetro de Boyoucus, onde a fração TFSA sofreu dispersão química com uma solução de NaOH 1mol/L ou Calgon, e posterior agitação mecânica, sendo submetida a peneiramento úmido, determinando-se a areia gravimetricamente (pesagem), o teor de argila pela leitura do densímetro, e o silte por diferença. A fração argila foi separada do silte por sedimentação de acordo com a lei de Stokes.

As amostras da fração argila foram submetidas a tratamento químico com saturação de uma parte da amostra com solução de potássio (KCl 1mol/L),

outra com solução de magnésio (MgCl<sub>2</sub> 0,5mol/L), e solvatação da amostra saturada de magnésio com solução de etileno glicol (vapor de etileno glicol 50% em frasco dessecador acondicionado em estufa mantida a 65 °C por 24 horas). A remoção do excesso de sais foi realizada através do emprego de álcool etílico 50% (v/v) e água destilada em repetidas lavagens e centrifugações. Da parte saturada com K foram montadas lâminas de argila orientada pelo método do esfregaço que após secarem ao ar foram submetidas a tratamento térmico, sendo aquecidas na mufla com temperaturas de 100, 350 e 550 °C.

A caracterização mineralógica da fração argila foi determinada através da técnica de DRX (difratometria de raios-X), baseada na posição e intensidades de certos máximos de difração que são específicos de cada tipo de mineral. As amostras foram analisadas na forma de lâminas de argila orientada, utilizando-se um difratômetro de raios X Philips automatizado, modelo PW 3710, dotado de tubo de cobre, goniômetro vertical com ângulo de compensação de  $\theta/2\theta$ , e monocromador de grafite, com variação angular de 4 a 40 ° 2 $\theta$ . A velocidade angular foi de 0,02° 2 $\theta$ /s, em modo por passos (step), com tempo de 1 segundo de leitura por passo. Através de ferramentas do programa APD do equipamento (Automatic Powder Diffraction), foram obtidos parâmetros que permitiram identificar e semi-quantificar os argilominerais. Os resultados foram analisados baseando-se nos parâmetros propostos por Brindley & Brown (1980) e Whittig & Allardice (1986), os difratogramas também foram interpretados com auxílio de critérios estabelecidos por Resende et al. (2005).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1 se encontram os dados das características químicas e físicas dos solos, onde podem ser observados os elevados teores de Al no horizonte Bt dos perfis 2 e 3 associado a altos valores de saturação por bases.

Nos difratogramas da figura 1-a, observa-se que na camada Cr as esmectitas são os argilominerais dominantes (picos simétrico e agudo em 1,591nm, secundados pelos menos intensos e assimétricos em 0,528; 0,33 e 0,270nm). Caulinita com picos largos e assimétricos ocorre como segundo componente (picos em 0,723; 0,357 e 0,238nm), seguida de pequenas quantidades de illita (picos a 1,003; 0,501 e 0,336nm). Portanto no material de origem pouco alterado, a esmectita domina.

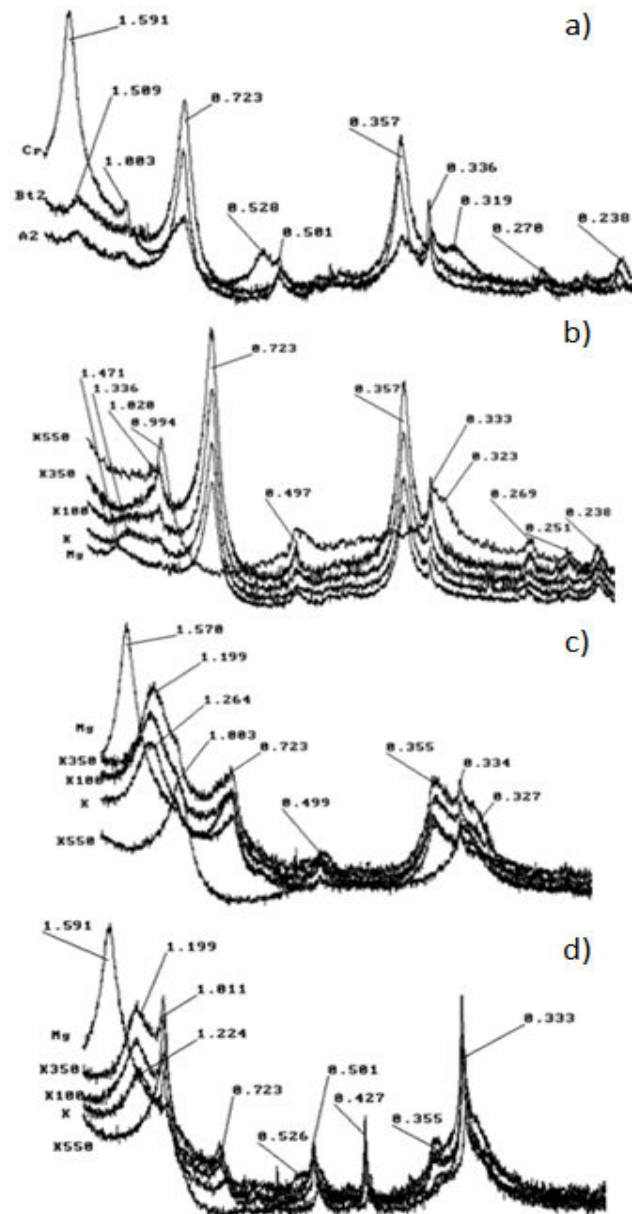
Comportamento diferenciado ocorre no horizonte Bt2 do mesmo solo, onde a situação se inverte (figura 1-b), ou seja, a caulinita passa a ser o componente dominante (picos intensos em 0,723; 0,357 e 0,238nm) reduzindo drasticamente a quantidade de esmectitas e illitas presentes na litologia subjacente. Este comportamento indica que

durante o desenvolvimento do solo, o intemperismo provocou destruição de grande parte das esmectitas, com neoformação de caulinitas. Considerando tratar-se de um solo acentuadamente drenado, e sem evidências de processos de ferrólise que poderiam estar destruindo as esmectitas remanescentes no clima atual. Isto pode explicar os baixos teores de Al trocável (Tabela 1) constatados nesses solos, quando comparados aos demais.

Para os ARGISSOLOS BRUNO-ACINZENTADOS (perfis 2 e 3), as esmectitas também são dominantes na litologia subjacente, mas ao contrário do ARGISSOLO VERMELHO foi bastante preservada nos horizontes mais superficiais. Nos horizontes Bt dos dois solos (figuras 1-c e 1-d) observa-se que nas amostras saturadas com Mg e K o padrão dos difratogramas é muito similar, indicando praticamente os mesmos argilominerais. Picos simétricos, intensos e agudos na amostra saturada com Mg (1,570 e 1,591nm) indicam predomínio das esmectitas sobre a caulinita. Nas amostras saturadas com K e aquecidas, observa-se contração paulatina das camadas (figuras 1-c e 1-d), mas mesmo após aquecimento a temperatura de 350°C, não se observa colapso completo, o que sugere presença de material entrecamadas impedindo a contração. Somente quando aquecidas a 550°C ocorre o colapso a valores de espaçamento de 1,003nm. Mas mesmo assim, com assimetria para ângulos 2θ mais baixos. O aquecimento a 550°C conforme o esperado destrói as caulinitas (desaparecimento dos picos em 0,723 e 0,355nm).

Este comportamento sugere que, no ambiente úmido atual, e devido a frequente alternância de condições redutoras e oxidantes nesses solos, indicadas por evidências morfológicas como a presença de mosqueados vermelhos e amarelos e zonas com depleção de ferro, deve estar ocorrendo um processo contemporâneo de destruição das esmectitas, liberando grandes quantidades de alumínio para o meio. O alumínio provavelmente forma polímeros amorfos, os quais em boa parte são intercalados nas entrecamadas de esmectitas remanescentes, devido a sua carga positiva.

De acordo com Cunha (2013), existe a possibilidade de que a solução extratora de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, possa estar promovendo a hidrólise de formas não trocáveis de Al, como às dos polímeros amorfos situados nas entrecamadas dos argilominerálios, ou formas de baixa cristalinidade, ou ainda mesmo do Al complexado com a matéria orgânica, superestimando assim os teores de Al efetivamente trocáveis.



**Figura 1** – Difratogramas da fração argila, amostras submetidas a tratamento de saturação com magnésio (Mg), e potássio com diferentes níveis de aquecimento: temperatura ambiente (K), a 100°C (K100), 350°C (K350) e a 550°C (K550); valores em nanômetros. (a) horizontes A2, Bt2 e Cr do perfil 1; (b) horizonte Bt2 do perfil 1; (c) horizonte 2Bt do perfil 2; (d) horizonte Bt do perfil 3.

## CONCLUSÕES

A análise por difratometria de raio X mostrou que no caso dos ARGISSOLOS BRUNO-ACINZENTADOS, os argilominerálios do grupo das esmectitas, devido ao clima úmido atual encontram-se em processo de destruição, resultando na liberação de grandes quantidades de Al, computadas no extrato de KCl 1mol L<sup>-1</sup> como sendo Al trocável.



## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, J. A.; MAÇANEIRO, K. C. & KLAMT, E. Mineralogia da fração argila de solos vermelhos com horizontes superficiais brunados do Planalto de Lages, Revista Brasileira de Ciência do Solo, 24: 815-828, 2000.
- BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. Crystal structures of clay minerals and their X ray identification. London: Mineralogical Society, 1980. 495 p.
- CPRM. Serviço Geológico do Brasil. Mapa geológico do estado do Rio Grande do Sul. Escala 1:750.000, 2006.
- CUNHA, G.O.M. Diferentes formas de alumínio em solos ácidos brasileiros. Lages: UDESC, 2013. (Dissertação de Mestrado em andamento)
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Serviço Nacional de Levantamento e Classificação dos Solos. SNLCS. Manual de métodos de análise do solo. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- FIGUEIREDO, O. A. R.; ALMEIDA, J. A. Quantificação das formas trocáveis e não trocáveis de alumínio em solos ácidos do estado de Santa Catarina. Revista Brasileira de Ciência do Solo. Campinas, SP. V: 15, p.151-156, 1991.
- L.P. VAN REEUWIJK. Procedures for soil analysis. Sixth Edition. Wageningen: ISRIC - International soil reference and information centre, 2002. 120p.
- LEMOES, R.C.; SANTOS, R.D. Manual de descrição e coleta de solo no campo. 5ªed. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. 100p.il.
- RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J.C.; RESENDE, S.B. Mineralogia de solos brasileiros: interpretação e aplicações. 1ed. Lavras: UFLA, 2005. 192p.
- SCHNEIDER, P.; GIASSON, E.; KLAMT, E. Morfologia do solo. Guaíba: Agrolivros, 2007. 72p.
- SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York, Oxford University Press. 1989.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S.J. Análises de solo, plantas e outros materiais. 2ª ed. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p.
- WHITTIG, L. D.; ALLARDICE, W. R. X-ray diffraction techniques. In: KLUTE, A. (Ed.) Methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods. 2. ed. Madison: SSSA, 1986. p. 331-362.
- WILSON, M.J. The origins and formation of clay minerals in soils: Past, present and future perspectives. Clay Miner., 34:7-25, 1999.

**Tabela 1** – Atributos físicos e químicos dos solos estudados da formação geológica Pirambóia no estado do Rio Grande do Sul.

Horizonte	Areia	Argila	Ca	Mg	SB	Al (KCl)	Al (OX)	CTC pH7	V	m
Ordem	.....%.....		.....cmolc kg <sup>-1</sup> .....						%	%
<b>Perfil 1 – ARGISSOLO VERMELHO Distrófico espessarênico</b>										
A1	85	8	0,75	0,58	1,42	0,16	-	2,63	54	10
A2	83	8	0,37	0,40	0,85	0,58	7,10	2,38	36	41
AE	86	7	0,17	0,21	0,42	0,60	-	1,34	31	59
E	84	5	0,06	0,16	0,26	0,46	-	0,87	30	64
Bt1	64	27	0,52	0,42	1,01	1,95	-	4,04	25	66
Bt2	50	43	1,45	1,30	2,83	2,32	18,09	6,35	45	45
Bt3	61	31	0,94	1,27	2,26	2,24	-	4,94	46	50
BC	74	21	0,44	0,81	1,28	1,72	-	3,38	38	57
C/Cr	74	21	0,24	0,75	1,02	1,59	-	2,98	34	61
Cr	78	11	4,42	6,60	11,11	1,71	6,98	12,56	88	13
<b>Perfil 2 – ARGISSOLO BRUNO-ACINZENTADO Alítico típico</b>										
A1	80	12	0,34	0,89	1,33	1,70	-	4,37	30	56
A2	76	16	0,40	0,83	1,31	2,61	15,97	5,36	24	67
2BA	47	39	1,79	2,39	4,27	8,63	-	13,46	32	67
2Bt	60	27	2,70	3,77	6,55	9,62	26,99	15,47	42	59
2BC	71	22	3,71	6,27	10,04	5,71	-	14,75	68	36
2C	72	11	5,03	7,53	12,61	3,91	7,59	15,94	79	24
R	88	10	0,28	0,74	1,04	0,62	-	1,44	72	37
<b>Perfil 3 – ARGISSOLO BRUNO-ACINZENTADO Alítico</b>										
A1	75	13	2,29	1,97	4,50	0,07	-	6,21	72	2
A2	73	12	1,62	1,67	3,49	0,35	8,71	5,02	70	9
AB	61	27	2,65	2,38	5,24	2,99	-	10,06	52	36
BA(t)	37	45	5,88	3,90	9,98	7,29	-	18,89	53	42
Bt	35	41	12,87	8,03	21,06	8,00	26,18	29,21	72	28
BC	58	22	12,37	7,49	19,98	3,72	-	23,51	85	16
C/Cr	72	12	13,60	7,94	21,64	1,89	6,89	23,48	92	8
R	84	5	17,83	8,93	26,85	0,32	-	26,95	100	1