



Revista Brasileira de Ciência do Solo

ISSN: 0100-0683

revista@sbc.org.br

Sociedade Brasileira de Ciência do Solo
Brasil

Granemann de Souza Junior, Ivan; Saraiva da Costa, Antonio Carlos; Sambatti, José Alexandre;
Sacchi Peternele, Wilson; Tormena, Cássio Antonio; Montes, Célia Regina; Clemente, Celso Augusto
CONTRIBUIÇÃO DOS CONSTITUINTES DA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS SUBTROPICAIS À
ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E À CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA
Revista Brasileira de Ciência do Solo, vol. 31, núm. 6, 2007, pp. 1355-1365
Sociedade Brasileira de Ciência do Solo
Viçosa, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=180214061014>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica
Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

CONTRIBUIÇÃO DOS CONSTITUINTES DA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS SUBTROPICAIS À ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E À CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA

Ivan Granemann de Souza Junior⁽²⁾, Antonio Carlos Saraiva da
Costa⁽³⁾, José Alexandre Sambatti⁽²⁾, Wilson Sacchi Peternele⁽²⁾,
Cássio Antonio Tormena⁽³⁾, Célia Regina Montes⁽⁴⁾ & Celso Augusto
Clemente⁽⁴⁾

RESUMO

A área superficial específica (ASE) está relacionada com diversas propriedades que definem o comportamento físico-químico dos solos. Neste trabalho, foi estudada a fração argila de 23 amostras de solos desenvolvidos a partir de diferentes materiais de origem, encontrados na região Sul do Brasil, a fim de estabelecer a contribuição dos principais constituintes para a ASE e a capacidade de troca de cátions efetiva (CTCe). Foram identificados os minerais por difratometria de raios X (DRX); quantificados por análise termogravimétrica (ATG); determinados os valores de CTCe e de ASEt (total), pelo método do etilenoglicol mono-etil éter (EGME); de ASEe (externa), pelo método BET-N₂; e de ASEi, pela diferença dos valores obtidos entre os dois métodos. Essas determinações foram feitas antes e após os procedimentos sequenciais de dissolução seletiva, que visavam remover: a matéria orgânica (argila-NaOCl); a matéria orgânica e os óxidos de Fe livres (argila NaOCl + DCB); e a matéria orgânica, os óxidos de Fe livres, a caulinita, a gibbsita e os minerais aluminossilicatados de baixa cristalinidade (argila-NaOCl+DCB+NaOH 5 mol L⁻¹). Os solos estudados apresentaram grande variação na mineralogia da fração argila; para a maioria deles, a caulinita foi o mineral predominante, seguido

⁽¹⁾ Parte da Tese de Mestrado do primeiro autor apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Estadual de Maringá. Financiada pelo CNPq e apresentada no XXIX Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, em Maringá (PR) em julho de 2003. Recebido para publicação em julho de 2006 e aprovado em julho de 2007.

⁽²⁾ Pós-Graduando em Agronomia, Universidade Estadual de Maringá – UEM. Av. Colombo 5790, CEP 87020-900 Maringá, PR. E-mails: ivangsjunior@gmail.com; jasambatti@brturbo.com.br; wspeternele@unir.br

dos argilominerais do tipo 2:1 expansíveis ou dos óxidos e hidróxidos de Fe e Al. Entre a ASEe e a CTCe da fração argila-natural não se constatou relação de dependência, devido ao recobrimento da superfície da amostra pela matéria orgânica. O efeito agregante dos óxidos de Fe promoveu diminuição de 21 % da ASEe. Os argilominerais do tipo 2:1 encontram-se em concentrações variando de 3 a 65 % da fração silicatada, contribuindo com valores médios de $1.054 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ e de $202 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para CTCe e ASEt, respectivamente. A ASEi contribui com 58 % da ASEt na fração argila com remanescentes de argilominerais do tipo 2:1.

Termos de indexação: EGME, BET-N₂, dissolução seletiva, argilominerais do tipo 1:1 e 2:1, gibbsita, carbono orgânico.

SUMMARY: CONTRIBUTION OF CLAY FRACTION MINERALS OF SUBTROPICAL SOILS TO THE SPECIFIC SURFACE AREA AND CATION EXCHANGE CAPACITY

The specific surface area (SSA) is related to several properties that define the soil physico-chemical behavior. In this research, 23 soil samples developed from different parent materials found in the southern Brazil were used. They were evaluated for the contribution of the main soil constituents to the effective cation exchange capacity (CECe) and SSA. The clay fraction minerals were identified by X ray diffraction (XRD) and quantified by thermal analysis; the CECe, the SSAt (total) by the ethylene glycol monoethyl ether method (EGME), the SSAe (external) by the BET-N₂ method, and the ASEi (internal) by the difference of the values obtained with the two methods. The clay fraction samples were determined before and after the following sequential selective dissolution procedures: removal of organic matter (clay-NaOCl); removal of organic matter and free iron oxides (clay-NaOCl + DCB); removal of kaolinite, gibbsite and low cristalinity aluminosilicate minerals (clay-NaOCl+DCB + NaOH 5 mol L⁻¹). The mineralogy of the clay fraction of the soils varied considerably, as verified by X ray diffraction, thermogravimetric analysis, and SSA and CECe values. For most soils kaolinite is the predominant mineral in the clay fraction, followed by expandable 2:1 clay mineral or iron and aluminum oxihydroxides. SSA and CECe of the natural clay fraction were not correlated due to the occlusion of the clay surface by organic matter. Iron oxide aggregate effects reduced SSAe by 21 %. For the studied samples, the 2:1 clay minerals were present in concentrations varying from 3 to 65 % of the silicate fraction and presented average values of $1.054 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ and $202 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for CECe and SSEt, respectively. SSAi contributed with 58 % of SSAt of the clay fraction, mostly due to 2:1 clay type minerals.

Index terms: EGME, BET-N₂, selective dissolution, 1:1 and 2:1 clay minerals, gibbsite and organic carbon.

INTRODUÇÃO

A maioria dos atributos que definem o comportamento físico-químico dos solos está relacionada com a superfície de reação de seus constituintes orgânicos ou inorgânicos. Esta superfície, por unidade de massa, é conhecida como a área superficial específica total (ASEt, expressa em $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Carter et al., 1986). A ASEt é o somatório das superfícies de exposição interna (ASEi) e externa (ASEe) das partículas (Tiller & Smith, 1990).

o etilenoglicol mono-etil éter (EGME) e o gli formação de uma camada monomolecular na superfície do material (Carter et al., 1986).

Outro método empregado, com excelente bilidade, baseia-se na adsorção física de moléculas polares. Neste caso, o método mais comumente empregado utiliza a molécula de N₂, que é adsorvida à superfície externa da partícula em baixa temperatura, obtendo-se como resultado a ASEe por meio da isoterma de adsorção, conforme a teoria de Langmuir e Emmett-Teller (BET) (Brunauer et al., 1939).

catiônica-CTC (Curtin & Smillie, 1976; Churchman & Burke, 1991), a capacidade de troca aniônica (Sambatti et al., 2002), a retenção de água em elevados potenciais e a dinâmica de solutos, poluentes e biocidas (Carter et al., 1986; Churchman & Burke, 1991; Petersen et al., 1996). Portanto, o conhecimento dos valores de ASE das partículas constitui uma ferramenta de fundamental importância na compreensão dos fenômenos de superfície.

A fração argila dos solos tropicais e subtropicais é dominada por minerais, como a caulinita, os sesquióxidos de Fe e Al, os minerais de argila expansivos do tipo 2:1, a ilita e os óxidos de Ti, como o rutilo e o anatásio (Schwertmann & Herbillon, 1992; Fontes et al., 2001).

A caulinita, em termos quantitativos, é o principal componente da fração argila da maioria dos solos tropicais e subtropicais e apresenta ASEt predominantemente externa, variando de 5 a 40 m² g⁻¹, correlacionando-se positivamente com sua CTC (Dixon, 1989).

Os óxidos de Fe na fração argila dos solos, por terem reduzido tamanho de partícula, apresentam elevados valores de ASEe, que são aumentados por imperfeições na estrutura cristalina dos minerais (Borggaard, 1983; Sambatti et al., 2002). Nesses casos, são encontrados valores de ASEe superiores a 1.000 m² g⁻¹ para os óxidos de Fe pobremente cristalinos (Borggaard, 1983).

No caso dos argilominerais expansíveis do tipo 2:1, são observados elevados valores de ASEt devido à expansão desses minerais e à exposição da ASEi nas entrecamadas (Carter et al., 1986; Borchardt, 1989). Entre esses minerais, as esmectitas apresentam elevada ASEe, oriunda do seu reduzido tamanho de partícula, mas a ASEi constitui a maior proporção da ASEt, sendo encontrados valores superiores a 800 m² g⁻¹ (Borchardt, 1989).

Para os colóides orgânicos, diversos estudos apontam valores extremamente elevados de ASEt, acima de 700 m² g⁻¹, porém contestados em outros estudos. Alguns autores (Chiou et al., 1990; Pennell et al., 1995) atribuem os elevados valores de ASEt obtidos para os colóides orgânicos a uma superestimativa na determinação, devido à adsorção química da molécula empregada.

A avaliação da ASE para explicação de outros atributos do solo e materiais tem sido amplamente utilizada (Grohmann, 1977; Churchman & Burke, 1991; Petersen et al., 1996; Rolim Neto et al., 2004). Petersen et al. (1996) encontraram correlações significativas e positivas entre a ASE, o conteúdo de argila e a quantidade de água retida em amostras quando submetidas a elevados potenciais. Ainda, Curtin & Smillie (1976) afirmam que a ASE é uma propriedade útil na predição de CTC do solo. De modo

de EGME (Churchman & Burke, 1991). Trabalhos recentes (Kaiser & Guggenberger, 2003; Kaiser, 2004) mostram estreitas correlações positivas entre a ASE e a adsorção de C orgânico dissolvido em minerais.

Para solos da região Sul do Brasil, existem trabalhos que avaliam as relações entre a ASE e diferentes valores de ASE com a mineralogia da argila.

Os objetivos do presente trabalho foram: avaliar a mineralogia da fração argila dos horizontes de solos da bacia do rio Paraná; avaliar a correlação entre os diferentes valores de ASE e a CTC; avaliar os diferentes tratamentos sequenciais de CTC; avaliar a contribuição dos colóides orgânicos e inorgânicos constituintes da fração argila e na ASE (total, externa e interna).

MATERIAL E MÉTODOS

Solos

Foram coletadas amostras de 23 horizontes superficiais (A) e subsuperficiais (B ou C) de 15 solos da bacia do rio Paraná, nos Estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul (Quadrado Sul). Os solos foram coletados em uma toposequência de solos derivados de basalto de Santa Catarina e do Rio Grande do Sul, amostrados durante a VI Reunião de Classe de Solos, realizada na região Sul, pela Embrapa-Solos, universidades e outros pesquisadores de pesquisa das regiões Sul e Sudeste. As amostras foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira de 2 mm de abertura de malha, obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA).

Atributos químicos e análise granulométrica da TFSA

Os métodos utilizados na caracterização química dos solos estão descritos em Embrapa (1996). As análises foram realizadas no Laboratório de Química e Mineralogia do Solo (LQMS) do Departamento de Agronomia da Universidade Estadual de Maringá.

A análise granulométrica foi feita pelo método da pipeta, utilizando-se NaOH 0,01 mol L⁻¹ como dispersante, sob agitação mecânica. O teor de carbono orgânico total (COT) foi determinado pela oxidação da matéria orgânica do solo via úmida (método Walkley-Black). Ca e Mg trocáveis foram extraídos com 1 mol L⁻¹ e determinados por espectrofotometria de absorção atômica. O teor de K trocável foi determinado por fotometria de emissão de chama, após

Quadro 1. Classificação, horizonte amostrado, localidade e material de origem e condição de drenagem dos solos estudados

| Perfil | Classe ⁽¹⁾ | Horizonte | Localidade | Material de origem | Condição de drenagem |
|--------|-------------------------------|-----------|-----------------------|-----------------------------|----------------------|
| 1 | Latossolo Vermelho (LV1) | A | Maringá - PR | Basalto | Excessiva |
| 1 | Latossolo Vermelho (LV1) | B | Maringá - PR | Basalto | Excessiva |
| 11 | Latossolo (L1) | A | Tupanciretã - RS | Arenito | Excessiva |
| 12 | Latossolo Vermelho (LV3) | A | Ibirubá - RS | Basalto | Excessiva |
| 13 | Latossolo Bruno (LB1) | A | Muitos Capões - RS | Basalto | Excessiva |
| 14 | Latossolo Bruno (LB2) | A | Vacaria - RS | Basalto | Excessiva |
| 18 | Latossolo Vermelho (LV4) | A | Canoinhas - SC | Folhelhos siltico-argilosos | Excessiva |
| 19 | Argissolo (P1) | A | Otacílio Costa - SC | Siltitos | Excessiva |
| 2 | Nitossolo Vermelho (NV1) | A | Maringá - PR | Basalto | Perfeita |
| 2 | Nitossolo Vermelho (NV1) | B | Maringá - PR | Basalto | Perfeita |
| 17 | Nitossolo (N1) | A | Lebon Régis - SC | Basalto | Perfeita |
| 3 | Chernossolo Argilúvico (MT1) | A | Maringá - PR | Basalto | Moderada |
| 3 | Chernossolo Argilúvico (MT1) | B | Maringá - PR | Basalto | Moderada |
| 6 | Argissolo (P2) | A | Canguçu - RS | Migmatito | Moderada |
| 15 | Cambissolo Háplico (CX1) | A | Pelotas - RS | Riodacito | Moderada |
| 16 | Nitossolo Háplico (NX1) | A | Lages - SC | Basalto | Moderada |
| 4 | Vertissolo Hidromórfico (VG1) | A | Maringá - PR | Basalto | Imperfeita |
| 4 | Vertissolo Hidromórfico (VG1) | C | Maringá - PR | Basalto | Imperfeita |
| 5 | Plintossolo Háplico (FX1) | A | Camaquã - RS | Sedimentos arenosos | Imperfeita |
| 7 | Argissolo Amarelo (PA1) | A | Pinheiro Machado - RS | Migmatito | Imperfeita |
| 8 | Chernossolo Ebânico (ME1) | A | Bagé - RS | Folhelhos silticos | Imperfeita |
| 9 | Luvissolo Hipocrômico (TP1) | A | Bagé - RS | Folhelhos | Imperfeita |
| 10 | Luvissolo Hipocrômico (TP2) | A | Formigueiro - RS | Siltitos areno-argilosos | Imperfeita |

⁽¹⁾ Classificação do solo até o segundo nível categórico, conforme Embrapa (1999), separados de acordo com a condição de drenagem do perfil.

de NaOH 0,025 mol L⁻¹), na presença de fenolftaleína como indicador. A capacidade de troca catiônica a pH 7 (CTC₇) foi calculada pelo somatório dos teores de Ca²⁺ + Mg²⁺ + K⁺ + (H + Al).

Caracterização da fração argila

Para caracterização da fração argila, fracionou-se o solo, utilizando 50 g de cada amostra, que foram colocados em frascos de agitação com capacidade de 1 L. Em seguida, adicionou-se NaOH 0,02 mol L⁻¹ como agente dispersante, mantendo as amostras durante oito horas sob agitação mecânica. Após esse período, para que houvesse completa separação das frações granulométricas, as amostras foram submetidas à dispersão ultra-sônica durante cinco minutos em um equipamento Sonopuls, operado na potência de 20 W. Separaram-se a fração areia por

Após separação, a fração argila foi floculada com 1 mol L⁻¹, sendo o excesso de Mg²⁺ e Cl⁻ removido por lavagens sucessivas com água deionizada. Em seguida, o material foi congelado em N₂ líquido e liofilizado (Perrott, 1977).

Depois de liofilizada, separou-se uma fração argila (argila-natural) para obtenção de argila livre de matéria orgânica. A remoção da matéria orgânica foi feita com hipoclorito de sódio 6 % de Cl ativo, pH ajustado a 9,5 (Moore & 1997), aquecido a 90 °C durante uma hora sob agitação periódica. Após esse período, o material foi centrifugado e descartou-se o sobrenadante e repetiu-se o processo por mais duas vezes. O material resultante (argila livre de matéria orgânica) foi saturado por Mg²⁺, lavado repetidamente com água deionizada e liofilizado.

O teor dos óxidos de Fe livres foi determinado

baixo grau de cristalinidade na fração argila-natural foram determinados após extração com oxalato ácido de amônio (OAA) (Camargo et al., 1986). Os teores de Fe e Al nos extratos de DCB e OAA foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica.

As amostras desferrificadas e livres de matéria orgânica (argila-DCB), após serem saturadas com Mg^{2+} e liofilizadas, foram submetidas à análise termogravimétrica (TGA) para quantificação dos teores de gibbsita e caulinita, com base na perda de massa associada aos picos endotérmicos, resultantes da desidroxilação destas espécies minerais, nas temperaturas de aproximadamente 250 e 500 °C, respectivamente (Karathanasis & Harris, 1994). Os termogramas foram obtidos num equipamento Shimadzu, TA-50, operando em atmosfera de N_2 , num fluxo de 20 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de 20 °C min^{-1} . Os teores de argilominerais do tipo 2:1 na fração argila-DCB foram calculados considerando-os complementares aos teores de caulinita e gibbsita (Costa et al., 2004).

A dissolução da caulinita e da gibbsita foi realizada na fração argila-DCB, utilizando-se NaOH 5 mol L^{-1} a quente (Kämpf & Schwertmann, 1982), obtendo-se assim a fração argila desferrificada concentrada de argilominerais do tipo 2:1 (Costa et al., 1995).

A composição mineralógica das frações argila desferrificada (argila-DCB) e concentrada de argilominerais do tipo 2:1 (argila-DCB+NaOH 5 mol L^{-1}) foi avaliada por difratometria de raios X (DRX) em lâminas orientadas dos materiais saturados com Mg^{2+} sem ou com glicolização e K^+ , não aquecidas e após aquecimento a 550 °C (Moore & Reynolds, 1997). As análises de DRX foram feitas no NUPEGEL-ESALQ/USP. Os difratogramas foram obtidos entre 3 e 30° 2 θ , em intervalos de 0,05° 2 θ , com tempo de contagem de 2 s, num equipamento Philips PW, operando a 40 mA e 40 kV, utilizando radiação $CuK\alpha$ e filtro de Ni.

A CTCe dos materiais obtidos após os diferentes tratamentos de dissolução seletiva foi determinada por um processo de extração sequencial múltipla, num extrator mecânico a vácuo, conforme método descrito por Jaynes & Bigham (1986), utilizando-se Ca^{2+} como cátion-índice e KCl como solução extratora.

A área superficial específica total (ASEt) foi determinada gravimetricamente, pela retenção do etilenoglicol mono-etil éter (EGME), conforme método descrito pela Embrapa (1997). A área superficial específica externa (ASEe) foi determinada pelo método BET- N_2 num equipamento Quantachrome, Quantasorb Surface Area Analyser, utilizando uma mistura 30/70 dos gases N_2/He . A área superficial específica interna (ASEi) foi calculada pela diferença entre a ASEt e a ASEe.

procedimentos de dissolução seletiva e a correlação entre a concentração das espécies na fração argila e os valores de ASEe da fração argila utilizando-se o programa estatístico SAS (SAS Institute Inc., 1999).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da TFSA

No conjunto das amostras estudadas (Quadro 1), os solos desenvolvidos a partir de rochas vulcânicas básicas (basalto), ácidas (riodacito) e das sedimentos argilosos (folhelhos) e dos siltitos apresentaram textura argilosa. As demais rochas sedimentares (arenosos) e metamórficas (migmatitos) desenvolveram textura média a arenosa.

O teor médio de argila encontrado nos solos estudados foi de 493 g kg^{-1} , variando de 100 g kg^{-1} para o Plintossolo Háplico de Camaquã-RS (perfil 5, FX1) a 792 g kg^{-1} para o Latossolo Vermelho de Maringá-PR (perfil 15, CX1), formados, respectivamente, a partir de sedimentos arenosos e de basalto (Quadro 2).

O teor médio de COT na TFSA foi de 1,5 g kg^{-1} , variando de 7,5 g kg^{-1} para o Latossolo de Turvo-RS (perfil 11, L1) a 39,3 g kg^{-1} para o Chernossolo Háplico de Pelotas-RS (perfil 15, CX1). As características de drenagem não influenciaram a quantidade de matéria orgânica dos solos.

A CTC₇ da TFSA variou de 54 mmol_c dm^{-3} no Plintossolo Háplico de Camaquã-RS (perfil 5, FX1) a 420 mmol_c dm^{-3} no Vertissolo Hidromórfico de Maringá-PR (perfil 4, VG1), com valor médio de 169 mmol_c dm^{-3} . Para a fração argila, os valores de CTC variaram de 103 a 792 mmol_c dm^{-3} para o Latossolo Vermelho de Maringá-PR (perfil 15, CX1) a 413 mmol_c dm^{-3} para o Chernossolo Ebânico de Bagé-RS (perfil 15, CX1). O valor médio encontrado foi de 413 mmol_c dm^{-3} , demonstrando o predomínio de solos com atividade alta.

Os valores de CTC₇ não apresentaram correlação significativa com os teores de COT e argila, demonstrando ampla variação nas características químicas e mineralógicas dos solos, provavelmente devido à variabilidade dos processos pedogenéticos e do ambiente de formação.

Mineralogia da fração argila

A ampla variação de materiais minerais associados ao ambiente de formação e intemperismo químico nas diferentes classes de solos foi responsável pela variação na mineralogia da fração argila dos solos estudados (Quadro 2).

Nos ambientes com problemas de

Quadro 2. Perfil, classe, horizonte, teor de argila, carbono orgânico total e CTC₇ da TFSA, teores extraídos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) e oxalato ácido de amônio (OAA) de argila e de caulinita, gibbsita e argilominerais do tipo 2:1 na argila desferrificada

| Perfil | Classe | Hor. | TFSA | | | Fração argila | | | | Fed/Feo | Ald/Alo | Cau | Gib |
|---|--------|------|--------|------|------------------|---------------|------|-------|-------|---------|---------|-------|------|
| | | | Argila | COT | CTC ₇ | Fed | Feo | Ald | Alo | | | | |
| — g kg ⁻¹ — mmol. kg ⁻¹ % % — | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | LV1 | A | 710 | 20,2 | 101 | 13,63 | 0,81 | 0,94 | 0,33 | 17 | 3 | 69,83 | 4,1 |
| 1 | LV1 | B | 850 | 11,1 | 87 | 14,57 | 0,71 | 1,08 | 0,38 | 21 | 3 | 69,99 | 4,0 |
| 11 | L1 | A | 200 | 7,5 | 65 | 4,03 | 0,39 | 1,07 | 0,54 | 10 | 2 | 76,17 | 0 |
| 12 | LV3 | A | 570 | 19,0 | 145 | 11,18 | 0,69 | 0,73 | 0,37 | 16 | 2 | 71,77 | 1,2 |
| 13 | LB1 | A | 670 | 31,0 | 195 | 11,29 | 0,42 | 1,91 | 0,49 | 27 | 4 | 66,4 | 1,1 |
| 14 | LB2 | A | 670 | 24,2 | 169 | 10,55 | 0,37 | 2,44 | 0,45 | 29 | 5 | 64,39 | 1,6 |
| 18 | LV4 | A | 540 | 22,5 | 134 | 7,79 | 0,41 | 2,95 | 0,75 | 19 | 4 | 48,84 | 22,7 |
| 19 | P1 | A | 610 | 28,6 | 247 | 6,10 | 0,40 | 1,43 | 0,48 | 15 | 3 | 71,90 | 0 |
| Média | | | 603 | 20,5 | 143 | 9,89 | 0,53 | 1,57 | 0,47 | 19,2 | 3,3 | 67,41 | 4,3 |
| 2 | NV1 | A | 690 | 23,1 | 116 | 14,08 | 0,82 | 1,08 | 0,32 | 17 | 3 | 65,92 | 2,6 |
| 2 | NV1 | B | 770 | 13,2 | 147 | 12,67 | 0,81 | 0,99 | 0,37 | 16 | 3 | 66,95 | 2 |
| 17 | N1 | A | 660 | 22,8 | 127 | 9,22 | 0,38 | 1,72 | 0,37 | 31 | 5 | 72,82 | 0 |
| Média | | | 707 | 19,7 | 130 | 11,99 | 0,67 | 1,26 | 0,35 | 19,0 | 3,7 | 68,56 | 1,5 |
| 3 | MT1 | A | 410 | 23,9 | 272 | 11,46 | 1,13 | 0,96 | 0,28 | 10 | 3 | 63,7 | 2,4 |
| 3 | MT1 | B | 600 | 16,7 | 230 | 13,17 | 1,15 | 1,21 | 0,31 | 11 | 4 | 37,47 | 0 |
| 6 | P2 | A | 250 | 16,5 | 137 | 1,61 | 0,41 | 0,69 | 0,49 | 4 | 1 | 60,65 | 0 |
| 15 | CX1 | A | 520 | 39,3 | 209 | 3,26 | 0,27 | 1,39 | 0,61 | 12 | 2 | 69,02 | 0 |
| 16 | NX1 | A | 490 | 26,6 | 145 | 9,64 | 0,28 | 2,44 | 0,39 | 34 | 6 | 69,30 | 0 |
| Média | | | 454 | 24,6 | 199 | 7,83 | 0,65 | 1,338 | 0,416 | 14,4 | 3,2 | 60,03 | 0,4 |
| 4 | VG1 | A | 580 | 16,8 | 420 | 5,61 | 0,74 | 0,4 | 0,16 | 8 | 3 | 62,42 | 0 |
| 4 | VG1 | C | 580 | 10,1 | 397 | 1,44 | 0,85 | 0,35 | 0,16 | 2 | 2 | 74,87 | 0 |
| 5 | FX1 | A | 100 | 8,2 | 54 | 0,81 | 0,17 | 0,60 | 0,49 | 5 | 1 | 55,58 | 0 |
| 7 | PA1 | A | 130 | 13,5 | 84 | 1,75 | 0,54 | 0,61 | 0,42 | 3 | 1 | 61,48 | 0 |
| 8 | ME1 | A | 240 | 22,8 | 190 | 0,68 | 0,39 | 0,33 | 0,31 | 2 | 1 | 41,61 | 0 |
| 9 | TP1 | A | 160 | 15,0 | 102 | 2,25 | 0,38 | 0,72 | 0,54 | 6 | 1 | 63,41 | 0 |
| 10 | TP2 | A | 160 | 11,3 | 124 | 0,72 | 0,39 | 0,60 | 0,35 | 2 | 2 | 32,79 | 0 |
| Média | | | 279 | 14,0 | 196 | 1,89 | 0,49 | 0,52 | 0,35 | 3,8 | 1,6 | 56,02 | 0,0 |

COT: carbono orgânico total; CTC₇: soma de bases + (H + Al); Fed e Ald: teores de Fe e Al extraíveis com DCB; Feo e Alo: teores de Fe e Al extraíveis com OAA; Cau: caulinita e Gib: gibbsita, determinados por análise termogravimétrica, 2:1 (resíduo) pela subtração da quantidade total de caulinita e gibbsita na amostra, após constatação desses minerais por difração de raios X.

Fed/Feo para a fração argila livre de matéria orgânica foi de 19,2 para os solos com drenagem excessiva, 19,0 para os solos com drenagem perfeita, 14,4 para os solos com drenagem moderada e 3,8 para os solos com drenagem imperfeita. Na maioria desses solos, os

O avançado estágio de intemperismo promovido pelo clima subtropical da região Sul do Brasil favorece a caulinita seja o mineral dominante na fração argila desferrificada da maioria dos solos estudados, para os Chernossolos (MT1) horizonte C, os

favorecem a manutenção de um ambiente mais rico em sílica e a diagênese de minerais silicatados de maior atividade (Moniz et al., 1982). Dados semelhantes foram obtidos por Costa et al. (1995) para solos desenvolvidos a partir de rochas eruptivas básicas e intermediárias do Estado do Paraná.

Os minerais de argila do tipo 2:1 constituem a segunda maior concentração em 11 das 23 amostras estudadas, aumentando nos solos menos intemperizados ou com drenagem impedida (Quadro 2). O teor médio variou de 10,4 % para os solos com drenagem perfeita a 39,4 % para aqueles com drenagem imperfeita.

Em menores proporções, associada aos solos em estádios mais avançados de intemperismo, a gibbsita esteve presente em nove das 23 amostras de solos estudados. No Latossolo Vermelho de Canoinhas-SC, a gibbsita foi a segunda espécie mineral na fração argila deste solo, o qual se encontra no estágio mais avançado de intemperismo entre as amostras utilizadas. A composição mineralógica dos solos está de acordo com as afirmações de Schwertmann & Herbillon (1992) e de Fontes et al. (2001) para a mineralogia da fração argila dos solos tropicais.

Distribuição dos constituintes da fração argila

Os métodos de extração sequencial empregados para avaliação da contribuição dos diferentes componentes da fração argila dos solos foram eficientes na remoção/concentração dessas fases, conforme constatado por DRX do resíduo após as extrações com DCB e com DCB + NaOH 5 mol L⁻¹ (Figura 1). Observou-se que, além dos argilominerais do tipo 2:1, outros minerais mais resistentes ao intemperismo, como o quartzo e o anatásio, estavam presentes na fração argila desses solos e aparentemente não foram afetados pelos procedimentos sequenciais de dissolução seletiva. No entanto, esses minerais ocorrem em pequenos teores, de modo que sua existência torna-se evidente somente após remoção dos constituintes em maiores proporções (Kämpf & Schwertmann, 1982).

Após os tratamentos de dissolução seletiva com DCB + NaOH 5 mol L⁻¹, em todos os solos estudados foi possível aumentar a proporção dos argilominerais do tipo 2:1, principalmente esmectitas, que apresentavam espaçamento basal de aproximadamente 15 Å quando saturadas com Mg²⁺ e entre 17 e 18 Å após glicoladas (Barnhisel & Bertsch, 1989). Quando saturadas com K⁺ e submetidas aos tratamentos térmicos (350 e 550 °C), verificou-se o colapso e redução do espaçamento basal para 10–11 Å, coincidente com o reflexo da ilita, nas amostras 11 e 14, que manteve seu espaçamento basal inalterado pelos tratamentos térmicos e de glicolagem. Esses argilominerais são

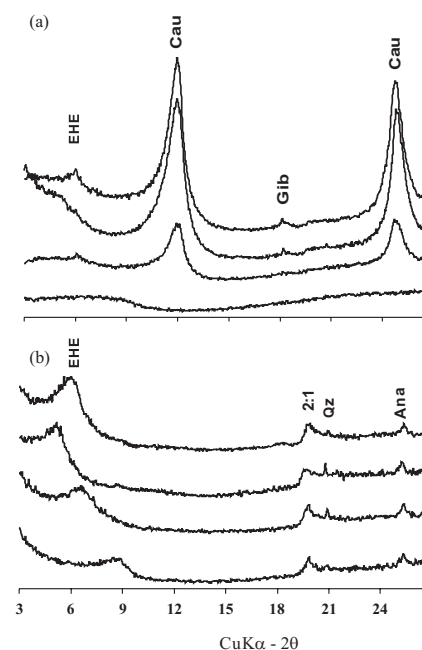


Figura 1. Difratomogramas de raios X da fração argila orientada do horizonte A do Che Argilúvico (perfil 3, MT1), mostrando a influência da mineralogia promovida pelos tratamentos com DCB (a) e com DCB+NaOH (b). (A) amostra saturada com Mg-glicolada; (C) saturada com K a 550 °C. (EHE): esmectita com h entrecamadas; (Cau): caulinita; (2:1): argilomineral do tipo 2:1; (Ana): anatásio e quartzo.

A permanência desses minerais em solos intemperizados deve-se, provavelmente, à existência de polímeros de Al-entrecamadas denominados VHE ou EHE (Barnhisel & Bertsch, 1990), que aumentam sua resistência ao intemperismo diante das condições ambientais (Barnhisel et al., 1995). Todavia, a presença desses minerais também é responsável pela diminuição da atividade de Al-ASEi desses minerais (Barnhisel & Bertsch, 1990), além de alterar a posição dos reflexos de difração de raios X (Moore & Reynolds, 1997).

CTCe e ASE da fração argila natural

Entre a ASEe e a CTCe da argila natural, constatou-se uma relação significativa de dependência (Quadro 3). Pennell et al. (1995), Mayer & X (1995) e Kaiser & Guggenberger (2003) afirmam que a presença de matéria orgânica promove diminuição da ASEe quando determinada pelo método B

Quadro 3. Equações de regressão e coeficientes de determinação (R^2) entre a CTC_e da fração argila (y) após os diferentes procedimentos de dissolução seletiva, como variável dependente da ASE (x)

| ASE | Equação | R^2 |
|---|------------------------------------|-------|
| Argila-natural | | |
| Externa: BET | ns | ns |
| Interna: ASET-ASEe | $\hat{y} = 178,32 + 2,759^{***}x$ | 0,69 |
| Total: EGME | $\hat{y} = 117,04 + 2,0565^{***}x$ | 0,47 |
| Argila-NaOCl | | |
| Externa: BET | $\hat{y} = -183,66 + 5,577^{**}x$ | 0,32 |
| Interna: ASET-ASEe | $\hat{y} = 139,43 + 2,801^{***}x$ | 0,93 |
| Total: EGME | $\hat{y} = -31,63 + 2,345^{***}x$ | 0,92 |
| Argila-NaOCl + DCB | | |
| Externa: BET | $\hat{y} = -28,67 + 3,076^{**}x$ | 0,32 |
| Interna: ASET-ASEe | $\hat{y} = 64,22 + 3,025^{***}x$ | 0,88 |
| Total: EGME | $\hat{y} = -29,93 + 1,999^{***}x$ | 0,81 |
| Argila-NaOCl + DCB + NaOH 5 mol L ⁻¹ | | |
| Externa: BET | $\hat{y} = -395,24 + 5,934^{*}x$ | 0,33 |
| Interna: ASET-ASEe | $\hat{y} = 390,95 + 2,870^{*}x$ | 0,23 |
| Total: EGME | $\hat{y} = -29,27 + 3,484^{***}x$ | 0,51 |

***, **, * e ns: Significativos a 0,1, 1 e 5 % e não-significativo a 5 %, respectivamente.

A presença de minerais com elevada ASEe, mas com baixa ou ausente CTCe, isto é, gibbsita e os oxidróxidos de Fe e Al, tende a promover a dispersão dos dados e, conseqüentemente, a falta de relação linear entre essas variáveis.

Os resultados obtidos para a ASET explicam apenas 47 % da CTCe ($R^2 = 0,47$) e confirmam a hipótese de Mayer & Xing (2001), de que a presença da matéria orgânica obstrui o acesso de parte da superfície da amostra ao N₂; por isso, subestima a ASEe ou superestima a ASET, por ser capaz de se complexar quimicamente com o EGME, formando, neste caso, um complexo de esfera interna (Chiou et al., 1990; Pennell et al., 1995).

Se, por um lado, a ASET é influenciada pelas variações na mineralogia (Churchman & Burke, 1991) e por haver quimiossorção do EGME pela matéria orgânica, por outro, a ASEe pode ser comprometida em amostras que contêm argilominerais expansíveis do tipo 2:1, por não avaliar sua superfície interna. Dessa forma, a melhor relação encontrada entre CTCe e ASE na fração argila-natural foi com a ASEi

CTCe e ASE da fração argila livre de matéria orgânica, argila-NaOCl

Após remoção da matéria orgânica, verificou-se a melhor relação ($R^2 = 0,32$) entre a ASEe e a CTCe, comparativamente com a obtida para a argila-natural. Em média, a remoção da matéria orgânica promoveu a redução de aproximadamente 18 % nos valores de CTCe, porém levou a significativo incremento na ASEe, média, 68 % – na ASEe. Comportamento semelhante foi observado por Chiou et al. (1990), Pennell et al. (1995), Mayer & Xing (2001), Kahle et al. (1995), Kaiser & Guggenberger (2003). De acordo com Chiou et al. (1990) e Pennell et al. (1995), a ASEe da fração orgânica é extremamente baixa (< 1 m² g⁻¹), o que promove a diminuição da ASEe pelo recobrimento da superfície da amostra. Esses autores sugerem que maior atenção deva ser dada aos valores de CTCe obtidos em amostras com elevados teores de matéria orgânica.

Entre a ASET e a CTCe observou-se uma positiva relação ($R^2 = 0,92$), devido à acessibilidade da molécula do EGME aos diversos sítios de adsorção da fração mineral dos solos sem a interferência da matéria orgânica (Figura 2). A mesma tendência foi observada entre a CTCe e a ASEi ($R^2 = 0,93$), demonstrando a dependência da CTCe com superfície interna, não apenas unicamente nos argilominerais do tipo 2:1.

CTCe e ASE da fração argila livre de matéria orgânica e dos óxidos de ferro livre

Na fração argila desferrificada foi observada uma positiva baixa, mas significativa, entre a ASEe e a CTCe ($R^2 = 0,32$) (Quadro 3). Esse comportamento deve a minerais com elevada CTCe, porém com baixa ASEe, está restrita à superfície interna, como as esferas de hematita (Borchardt, 1989).

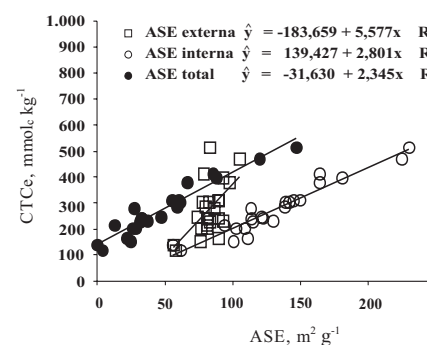


Figura 2. Relações entre os valores de CTCe e ASE da fração argila livre de matéria orgânica.

Embora os óxidos de Fe livres normalmente apresentem elevada ASE (Borggaard, 1983; Sambatti et al., 2002), para a maioria dos solos, sua remoção promoveu considerável incremento (em média, 33 %) na ASEe, em comparação aos valores obtidos para a fração argila-natural. No entanto, isso não ocorreu para o Chernossolo Ebânico, de Bagé-RS (perfil 8, ME1), o qual apresenta menos de 1 % de óxidos de Fe livres; do total, 57 % eram extraíveis com solução de OAA (Quadro 2). Esse fato pode ser explicado pela eliminação do efeito de agregação e recobrimento das partículas promovido pela matéria orgânica e pelos óxidos de Fe em consideráveis proporções nos solos estudados.

Rolim Neto et al. (2004) observaram diminuição da ASEe após remoção dos óxidos de Fe, numa intensidade maior em Cambissolos, comparados com os Latossolos formados a partir de rochas vulcânicas básicas e ultrabásicas.

A presença dos óxidos de Fe dificulta ou impede o completo recobrimento da superfície da amostra pelo N_2 (Kahle et al., 2002; Kaiser & Guggenberger, 2003). Em contrapartida, a remoção dos óxidos de Fe livres fez com que a adsorção do EGME ocorresse na superfície que efetivamente corresponde à CTce. Dessa forma, constatou-se elevada, positiva e significativa relação entre a CTce e a ASEt ($R^2 = 0,81$) e a ASEi ($R^2 = 0,88$).

Em todas as amostras, a remoção dos óxidos de Fe livres promoveu diminuição na CTce. Comportamento semelhante foi obtido por Kahle et al. (2002), que encontraram correlação positiva entre o teor de Fe extraído com DCB e a adsorção de C orgânico em amostras padrão de solo e de argilominerais, utilizadas em estudos mineralógicos.

CTce e ASE da fração argila livre de matéria orgânica, dos óxidos de ferro livres, da caulinita e da gibbsita, argila-NaOCl + DCB + NaOH 5 mol L⁻¹

Os minerais concentrados pelos métodos de dissolução seletiva empregados são constituídos principalmente por argilominerais do tipo 2:1 (Figura 1b). Esses minerais caracterizam-se por apresentar alta atividade, representada pelos elevados valores de CTce – em média, 1.054 mmol_c kg⁻¹.

Entre a ASEe e a CTce observou-se relação positiva, porém com baixo coeficiente de determinação ($R^2 = 0,33$), próximo àquele obtido para as frações argila-NaOCl e argila-NaOCl + DCB, o que se deve às variações impostas pelas condições pedogenéticas de formação dos solos. A elevada ASEe encontrada deve-se, provavelmente, ao menor tamanho de partículas dos argilominerais do tipo 2:1 (Borchardt,

A alta densidade de cargas nessa fração elevada ASE, é mais bem representada pela ASEt entre a ASEt e a CTce ($R^2 = 0,51$). O valor ASEt foi de 201,61 m² g⁻¹; a ASEi contra aproximadamente 60 % da ASEt. Os elevados valores de CTce e de ASEt encontrados revelam a presença desses minerais mais ativos, condizentes com a literatura (Borchardt, 1989; Schwerdtfeger & Herbillon, 1992).

Entre a CTce e ASEi observou-se baixa correlação ($R^2 = 0,23$), mas estatisticamente significativa (Quadro 3). Nesse caso, embora os métodos de dissolução empregados tenham sido eficientes para concentrar os argilominerais do tipo 2:1, resta a dúvida se a ASEi, parte desses minerais pode ter sido obtida juntamente com a caulinita e a gibbsita.

Contribuição dos minerais na fração argila livre de matéria orgânica aos valores de ASE dos solos estudados

Para a fração argila-natural, nenhuma das propriedades avaliadas correlacionou-se significativamente com os valores de ASE (Quadro 4). Com a remoção da matéria orgânica, correlações positivas e significativas foram encontradas entre os valores Fed e ASEt (interna, total e externa). A caulinita apresentou correlações significativas e negativas com os valores de ASE da fração argila-NaOCl e também com a ASEi e ASEt da fração argila-NaOCl + DCB, o que a gibbsita não mostrou correlação com nenhum dos tratamentos de dissolução seletiva.

Quadro 4. Coeficientes de correlação de Pearson entre a componente da fração argila livre de matéria orgânica e a área superficial específica (ASE) dos solos submetidos a tratamentos de dissolução seletiva

| ASE | Fed | Cau | Gib |
|--------------------|---------|----------|-----|
| Argila-natural | | | |
| Externa: BET | ns | ns | ns |
| Interna: ASEt-ASEe | ns | ns | ns |
| Total: EGME | ns | ns | ns |
| Argila-NaOCl | | | |
| Externa: BET | 0,40* | -0,51** | ns |
| Interna: ASEt-ASEe | 0,66*** | -0,56** | ns |
| Total: EGME | 0,67*** | -0,51** | ns |
| Argila-NaOCl + DCB | | | |
| Externa: BET | - | ns | ns |
| Interna: ASEt-ASEe | - | -0,65*** | ns |
| Total: EGME | - | -0,53** | ns |

Os maiores coeficientes de correlação positivos e estatisticamente significativos ($p < 0,001$) foram encontrados para os argilominerais do tipo 2:1, confirmando a efetiva contribuição desses minerais aos valores de ASE, principalmente para a ASEi, presente unicamente nesses minerais.

CONCLUSÕES

1. A caulinita é o mineral predominante na fração argila dos solos com drenagem variando de moderada a excessiva, seguida dos minerais de argila expansivos do tipo 2:1 ou dos óxi-hidróxidos de Fe e Al. A proporção decrescente dos argilominerais do tipo 2:1 e crescente de gibbsita está de acordo com o aumento da condição de drenagem dos solos.
2. Os valores de ASEe não se correlacionam com os valores de CTCe da fração argila-natural: elevada ASEe não implica elevada CTCe.
3. A remoção da matéria orgânica é de fundamental importância para determinação da ASEe pelo método BET-N₂.
4. Os argilominerais do tipo 2:1 concentrados pelos métodos de dissolução seletiva são os principais responsáveis pela CTCe e pela ASEt e apresentaram valores médios de 1.054 mmol_c kg⁻¹ e 202 m² g⁻¹, respectivamente.
5. A ASEi é o melhor atributo relacionado à CTC, sendo responsável por aproximadamente 60 % da ASEt da fração argila desferrificada e concentrada em argilominerais do tipo 2:1.
6. Para amostras livres de matéria orgânica e com baixos teores de minerais expansíveis do tipo 2:1, os valores de ASEe e ASEt tendem a ser próximos.

LITERATURA CITADA

- BARNHISEL, R.I. & BERTSCH, P.M. Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.729-788.
- BORCHARDT, G. Smectites. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.675-727.
- BORGGAARD, O.K. Effect of surface area and mineralogical of iron oxides on their surface charge and anion-adsorption properties. *Clays Clay Miner.*, 31:230-232, 1983.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H. & TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60:309-319, 1938.
- CARTER, D.L.; MORTLAND, M.M. & KEMPER, W. surface. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil physics. Physical and mineralogical methods. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1986. Part 1. p.41-107.
- CHIOU, C.T.; LEE, J.F. & BOYD, S.A. The surface area of organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 24:1164-1168, 1990.
- CHURCHMAN, G.J. & BURKE, C.M. Properties of soil surface area in relation to various measures of surface area and organic content. *J. Soil Sci.*, 42:463-478, 1991.
- COSTA, A.C.S.; BIGHAM, J.M. & TRAINA, S.J. M. Oxisols after application of sequential extraction procedure. In: VM GOLDSCHMIDT CONFERENCE, 1995, Happy Valley. Proceedings. Happy Valley, Geochemical Society, 1995. v.1. p.39.
- COSTA, A.C.S.; BIGHAM, J.M.; RHOTON, F.E. & TRAINA, S.J. Quantification and characterization of soil cation exchange capacity from measurements in soils derived from volcanic rocks in South America. *Clays Clay Miner.*, 47:466-473, 1999.
- COSTA, A.C.S.; BIGHAM, J.M.; TORMENA, C.A. & TRAINA, S.J. Clay mineralogy and cation exchange capacity of Brazilian soils from water contents determined by thermal analysis. *Therm. Acta*, 413:73-79, 2000.
- CURTIN, D. & SMILLIE, G.W. Estimation of cation exchange capacity from measurements of specific surface and organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40:461-462, 1976.
- DIXON, J.B. Kaolin and serpentine group minerals. In: J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.467-525.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). Centro Nacional de Pesquisas e Desenvolvimento. Sistema brasileiro de classificação de solos. Rio de Janeiro, 1999. 412p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de métodos e procedimentos. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- FONTES, M.P.F. Vermiculita ou esmectita com camadas entrecamadas: Proposição de nomenclatura. *Rev. Bras. Solo*, 15:24-28, 1990.
- FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A. & SPINELLI, R. Eletroquímica das partículas coloidais e sua aplicação na mineralogia de solos altamente intemperizados. *Agrochimica*, 58:627-646, 2001.
- GROHMANN, F. Correlação entre superfície específica e outras propriedades de solos de São Paulo. *Rev. Bras. Solo*, 1:9-12, 1977.
- JAYNES, W.F. & BIGHAM, J.M. Multiple cation exchange capacity measurements on standard clay minerals using a commercial mechanical extractor. *Clays Clay Miner.*, 34:93-98, 1986.

CONTRIBUIÇÃO DOS CONSTITUINTES DA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS SUBTROPICAIS À ÁREA

- KAHLE, M.; KLEBER, M. & JAHN, R. Retention of dissolved organic matter by phyllosilicate and soil clay fractions in relation to mineral properties. *Organic Geochem.*, 35:269-276, 2004.
- KAISER, K. & GUGGENBERGER, G. Mineral surfaces and soil organic matter. *Eur. J. Soil Sci.*, 54:219-236, 2003.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. *Clays Clay Miner.*, 30:401-408, 1982.
- KÄMPF, N.; AZEVEDO, A.C. & COSTA Jr., M.I. Estrutura básica de argilominerais 2:1 com hidróxi-Al entrecamadas em Latossolo Bruno do Rio Grande do Sul. *R. Bras. Ci. Solo*, 19:185-190, 1995.
- KARATHANASIS, A.D. & HARRIS, W.G. Quantitative thermal analysis of soil materials. In: AMONETTE, J.E. & ZELAZNY, L.W., eds. *Quantitative methods in soil mineralogy*. Madison, Soil Science Society of America, 1994. p.360-408.
- MAYER, L.M. & XING, B. Organic matter-surface area relationships in acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65:250-258, 2001.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.*, 7:317-327, 1960.
- MONIZ, A.C.; BUOL, S.W. & WEED, S.B. Formation of an Oxisol-Ultisol transition in São Paulo, Brazil: II. Lateral dynamics of chemical weathering. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:1234-1239, 1982.
- MOORE, D.M. & REYNOLDS Jr, R.C. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. 2.ed. New York, Oxford University Press, 1997. 378p.
- PENNELL, K.D.; BOYD, S.A. & ABRIOLA, L.M. Study of soil organic matter reexamined. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59:1012-1018, 1995.
- PERROT, K.W. Freeze-drying of soil clays. *Geoderma*, 224, 1977.
- PETERSEN, L.W.; MOLDRUP, P.; JACOBSEN, I. & ROLSTON, D.E. Relations between specific surface area and soil physical and chemical properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 21, 1996.
- ROLIM NETO, F.C.; SCHAEFER, C.E.G.R.; CORRÊA, M.M.; FERNANDES FILHO, E.I. & M.M. Adsorção de fósforo, superfície específica mineralógicos em solos desenvolvidos vulcânicos do Alto Paranaíba (MG). *R. Bras. Ci. Solo*, 28:953-964, 2004.
- SAMBATTI, J.A.; COSTA, A.C.S.; MUNIZ, A.S.; SOUZA JUNIOR, I.G. & BIGHAM, J.M. Reação de substituição isomórfica de Fe por Al e as características químicas e mineralógicas de hematitas sintéticas. *Ci. Solo*, 26:117-124, 2002.
- SAS INSTITUTE. *Procedure guide for personal computers*. 5.ed. Cary, 1999. 334p.
- SCHWERTMANN, U. & HERBILLON, A.J. Soil fertility associated with the mineralogy of weathered tropical soils. In: LAL, R. & SALOMON, eds. *Myths and science of soils of the tropics*. Soil Science Society America, 1992. p.47-58. Publication, 29)
- TILLER, K.G. & SMITH, L.H. Limitations of EGM to estimate the surface area of soils. *Aust. J. Soil Res.*, 28:1-26, 1990.