

## Óxidos de ferro de solos desenvolvidos de rochas metamórficas do sertão do Pajeú (PE)<sup>(1)</sup>.

**Lindomário Barros de Oliveira<sup>(2)</sup>; Maurício Paulo Ferreira Fontes<sup>(3)</sup>; Mateus Rosas Ribeiro<sup>(4)</sup>; João Carlos Ker<sup>(3)</sup>.**

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos de CNPq.

<sup>(2)</sup> Fiscal Federal Agropecuário; Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; Garanhuns, PE; Praça Manoel Jardim, 146-A; lindomario.oliveira@agricultura.gov.br; <sup>(3)</sup> Professor; Universidade Federal de Viçosa; <sup>(4)</sup> *In Memoriam*; Universidade Federal Rural de Pernambuco.

**RESUMO:** Estudos sobre a mineralogia de solos do semiárido brasileiro são pouco numerosos, sobretudo para os solos das classes dos Luvisolos e Planossolos que são muito comuns nas áreas Pré-Cambrianas, onde predominam rochas metamórficas. Dessa forma, objetivou-se com este trabalho realizar a caracterização dos óxidos de ferro de Luvisolos e Planossolos desenvolvidos a partir de rochas metamórficas no ambiente semiárido do estado de Pernambuco. Foram selecionados seis perfis de solos dispostos em duas toposequências, sendo uma desenvolvida de micaxisto e outra de filito. A caracterização dos óxidos ferro foi feita por difratometria de raios X, após a concentração dos óxidos por dissolução seletiva dos silicatos e os teores de ferro extraídos com ditionito-citrato-bicarbonato e oxalato ácido de amônio foram dosados por espectrofotometria de absorção atômica. Os teores de óxidos ferro extraíveis com ditionito-citrato-bicarbonato variaram de 33 a 172 g kg<sup>-1</sup> de argila e os extraíveis com oxalato ácido de amônio de 5 a 20 g kg<sup>-1</sup> de argila. A relação Fe<sub>o</sub>/Fe<sub>a</sub> variou de 0,048 a 0,216, indicando a presença de quantidades apreciáveis de óxidos de ferro de mais baixa cristalinidade. Nos Luvisolos e Planossolos estudados os óxidos de ferro de baixa cristalinidade representam até quase um quarto do total de óxidos de ferro não litogênico. Goethita com moderada substituição de Fe por Al foi o principal óxido de ferro identificado nos solos estudados.

**Termos de indexação:** Luvisolos; Planossolos; Semiárido.

### INTRODUÇÃO

O conhecimento da mineralogia e das transformações mineralógicas que ocorrem nas diversas frações dos solos, associado com a sua caracterização morfológica, física e química é de primordial importância para compreensão da pedogênese, para dar suporte à classificação e para balizar as interpretações agrícolas e não-agrícolas, sobretudo aquelas que definem o uso e manejo racional do solo como recurso natural (Mota, 1997). Isso torna-se mais evidente nas áreas semiáridas, pois nelas os solos apresentam, via de regra, teores

muitos baixos de matéria orgânica, mesmo nos horizontes superficiais.

No Brasil, as áreas semiáridas concentram-se na Região Nordeste. Nestas áreas, excluídos os terrenos sedimentares Mesozóicos ou mais recentes, predominam solos desenvolvidos de rochas metamórficas diversas, destacando-se pelas extensões ocupadas aqueles desenvolvidos de gnaisses, xistos e filitos, principalmente os pertencentes às classes dos Neossolos, Luvisolos e Planossolos. Em virtude de suas peculiaridades climáticas, edafobiológicas e socioculturais estas áreas encontram-se seriamente ameaçadas de degradação com, pelo menos, cinco núcleos de desertificação reconhecidamente já instalados (Leal et al., 2003; Melo Filho & Souza, 2006).

Delimitou-se como objetivo para o presente trabalho realizar a caracterização dos óxidos de ferro de Luvisolos e Planossolos desenvolvidos a partir de rochas metamórficas no ambiente semiárido do estado de Pernambuco.

### MATERIAL E MÉTODOS

Foram selecionados seis perfis de solos (**Tabela 1**) dispostos em duas toposequências desenvolvidas de rochas metamórficas em áreas tipicamente semiáridas do estado de Pernambuco (**Tabela 2**).

**Tabela 1. Classificação dos solos estudados**

Perfil	Classificação do solo
<b>Toposequência em Serra Talhada</b>	
1	Luvisolo Crômico órtico lítico A moderado textura média/argilosa
2	Luvisolo Crômico órtico típico A moderado textura média
3	Planossolo Háplico eutrófico típico A moderado textura média
<b>Toposequência em São José do Belmonte</b>	
4	Luvisolo Crômico órtico típico A fraco textura argilosa
5	Luvisolo Crômico órtico típico A moderado textura argilosa
6	Planossolo Háplico eutrófico típico A moderado textura média/argilosa

As amostras de solo, uma vez secas ao ar, foram destorroadas e peneiradas em peneira de malha de 2 mm, sendo as frações maiores separada e

lavadas sob água corrente, após terem permanecido emergidas numa solução de NaOH 0,02 mol L<sup>-1</sup> por 24h.

goethita utilizou-se da fórmula sugerida por Shulze (1984).

**Tabela 2. Material de origem, componentes climáticos e localização das topossequências**

Localização	Material de Origem	PPT <sup>(1)</sup>	ETP <sup>(2)</sup>	MTM <sup>(3)</sup>
		— mm ano <sup>-1</sup> —		°C
Serra Talhada	Micaxisto	694	1485	25,0
São José do Belmonte	Filito	688	1484	26,0

<sup>(1)</sup>. Média das precipitações pluviais; <sup>(2)</sup>. Evapotranspiração potencial; <sup>(3)</sup>. Médias das temperaturas mensais.

Fonte: CPRM (2001); SUDENE (1990).

Posteriormente, tratou-se 100g da terra fina seca ao ar de cada horizonte/camada com solução de acetato de sódio 1 mol L<sup>-1</sup> a pH 5,0 para eliminação de carbonatos e com peróxido de hidrogênio 30% (v/v) para eliminação da matéria orgânica, conforme métodos descritos por Jackson (1975). Em seguida procedeu-se a separação das frações areia, grossa e fina, por peneiramento úmido. O silte foi separado da argila por sedimentação, após a dispersão desta com solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1,18 mmol L<sup>-1</sup>.

A identificação dos óxidos de ferro foi feita por difratometria de raios X, após tratamento para concentração dos mesmos utilizando-se NaOH 5 mol L<sup>-1</sup>, conforme método descrito por Kämpf & Schwertmann (1982), adotando-se o monitoramento do pH da suspensão para confirmar a dissolução da sodalita artificialmente formada durante o processo de concentração, conforme descrito em Netto (1996).

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Rigaku com aquisição digital de dados, operando com tubo de Co (CoK $\alpha$ ) e monocromador no feixe difratado, operando com voltagem de 35 kV e corrente de 25 mV, sendo as amostras irradiadas de 2 a 70° 2 $\theta$ .

Os teores de ferro extraíveis com citrato-bicarbonato-ditionito (Fed) e em oxalato de amônio a pH 3,0 (Feo) foram determinados na fração argila, adotando-se para tal os procedimentos analíticos descritos por Mehra & Jackson (1960) e McKeague & Day (1966), sendo o ferro dosado por espectrofotometria de absorção atômica.

A estimativa da substituição isomórfica de Fe por Al das hematitas e goethitas da fração argila foi feita com base na posição dos picos desses minerais nos difratogramas de raios X das amostras de argila, após concentração dos óxidos, utilizando-se Si metálico como padrão interno. Para hematita a substituição foi calculada utilizando-se da fórmula indicada por Schwertmann et al. (1979). Para

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de óxidos ferro extraíveis com ditionito-citrato-bicarbonato variaram de 33 a 172 g kg<sup>-1</sup> de argila e os extraíveis com oxalato ácido de amônio de 5 a 20 g kg<sup>-1</sup> de argila (**Tabela 3**). A relação Fe<sub>o</sub>/Fe<sub>d</sub> variou de 0,048 a 0,216, sendo comum a ocorrência de valores maiores do que 0,100 indicando a presença de quantidades apreciáveis de óxidos de ferro de mais baixa cristalinidade, o que sugere que em tais ambientes semiáridos a dinâmica de transformação dos compostos de ferro é atual/ativa.

**Tabela 3 – Teores de óxidos de ferro extraídos com ditionito-citrato-bicarbonato (Fe<sub>d</sub>) e oxalato ácido de amônio (Fe<sub>o</sub>) de solos desenvolvidos de rochas metamórficas do semiárido pernambucano**

Horizonte	Prof.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g kg <sup>-1</sup> )		Fe <sub>o</sub> / Fe <sub>d</sub>
		Fe <sub>d</sub>	Fe <sub>o</sub>	
<b>Topossequência de Serra Talhada</b>				
<b>Perfil 1 - Luvissole Crômico órtico lítico</b>				
A	0-7	50	8	0,155
Bt	7-20	60	7	0,121
C	20-34	44	5	0,106
Cr/R	34-69	35	4	0,126
<b>Perfil 2 - Luvissole Crômico órtico típico</b>				
A	0-9	39	8	0,196
Bt	9-36	45	8	0,186
Cr	36-88	nd	nd	nd
<b>Perfil 3 - Planossolo Háptico eutrófico típico</b>				
A	0-20	nd	nd	nd
E	20-27	nd	nd	nd
Btn	27-45	33	6	0,171
Cr/R	45-86	nd	nd	nd
<b>Topossequência de São José do Belmonte</b>				
<b>Perfil 4 - Luvissole Crômico órtico típico</b>				
AB	0-3	172	20	0,115
Bt1	3-20	156	8	0,051
Btv2	20-50	158	12	0,079
C/Cr	50-72	131	6	0,048
Cr	72-98	nd	nd	nd
<b>Perfil 5- Luvissole Crômico órtico típico</b>				
A	0-11	146	11	0,077
AB	11-29	153	9	0,061
Btv	29-55	142	9	0,060
R	55-100	133	8	0,064
Cr	100-110+	nd	nd	nd
<b>Perfil 6 – Planossolo Háptico eutrófico solódico</b>				
A	0-20	132	18	0,135
Bt	20-50	75	14	0,180
Cn	50-92+	47	10	0,216

Os valores da relação Fe<sub>o</sub>/Fe<sub>d</sub> são mais altos do que aqueles registrados para solos não hidromórficos de outras regiões do País (Demattê &

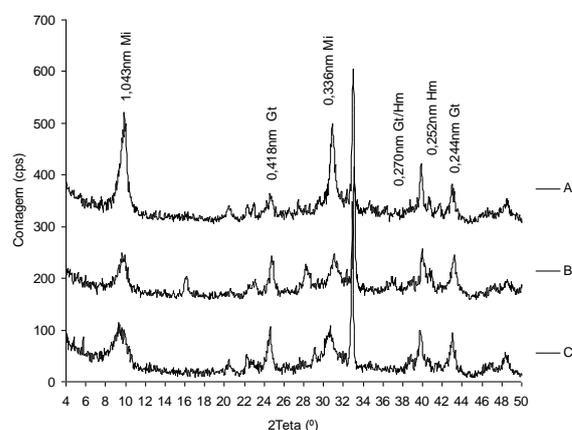
Hollowaychuck, 1977; Pötter & Kämpf, 1981; Pombo et al., 1982; Kämpf & Dick, 1984; Gualberto et al., 1987; Ker & Resende, 1990; Corrêa, 2005) e de outras áreas semiáridas do Mundo (Juo et al., 1974; Bech et al., 1997), entretanto são similares aos encontrados por Agbenin & Tiessen, 1995) para Luvisolos do Sertão do Pajeú, em Pernambuco. Duiker et al. (2003) advogam que os compostos de ferro de baixa cristalinidade são mais efetivos do que os cristalinos na estabilização dos agregados de solo, mesmo quando presentes em baixas concentrações, sendo mais efetivos, inclusive do que a matéria orgânica.

Nas áreas semiáridas do Nordeste do Brasil, excluindo-se os solos derivados de materiais ricos em óxidos de ferro litogênico, mormente de itabiritos, quartzitos com hematita e arenitos ferruginosos ou outros materiais fortemente pré-intemperizados, espera-se que haja expressiva participação de formas de ferro de baixa cristalinidade porque a paisagem encontra-se sob ativo processo de rejuvenescimento, o que favorece a ocorrência de solos pouco desenvolvidos. De acordo com Resende (1989), o rejuvenescimento da paisagem semiárida do Nordeste tem conduzido a exumação dos terrenos Pré-Cambrianos, com consequência da diminuição das coberturas sedimentares Paleo/Mesozóicas ou mais recentes que num passado recente ocupavam áreas mais extensas e contínuas.

Nas toposequências estudadas, apesar da coloração avermelhada dos horizontes B dos Luvisolos, a goethita é o principal óxido de ferro cristalino (**Figuras 1**). Hematita ocorre em menores proporções, tanto que em alguns dos solos não pode ser positivamente identificada, mesmo após tratamento para concentração de óxidos com NaOH 5mol L<sup>-1</sup>. De acordo com Cornell & Schwertmann (1996), devido a elevada estabilidade termodinâmica, a goethita é de longe o óxido de ferro mais comum em solos, sendo encontrado em solos aeróbicos e anaeróbicos de todas as regiões do mundo. Por outro lado, Resende (1976) observou que apenas 1% de hematita finamente pulverizada é suficiente para mudar a cor de Latossolos dos matizes 10YR para 5YR, dado elevado poder pigmentante deste óxido.

A maior participação de goethita em solos sujeitos a um déficit hídrico elevado como os aqui estudados, deve estar relacionada a baixa taxa de liberação de ferro da estrutura cristalina dos minerais primários, o que de certa forma restringe a formação pedogênica de hematita às áreas imediatamente próximas dos minerais fontes e, no caso de trata-se da biotita, no início do processo de alteração mineral. No caso específico dos solos de

São José do Belmonte é possível que parte da hematita seja herdada do material de origem.



**Figura 1** – Difratogramas de raios X da fração argila do perfil 1 (Luvisolo Crômico órtico lítico), após concentração de óxidos.

Os valores estimados para substituição isomórfica de Fe por Al na goethita variaram de 0,09 a 0,31 mol mol<sup>-1</sup>, predominando valores entre 0,10 e 0,2 mol mol<sup>-1</sup> (**Tabela 4**), situando-se dentro dos limites comumente registrados para solos (FitzPatrick & Schwertmann, 1982; Kämpf & Schwertmann, 1982; Curi & Franzmeier, 1987; Boero & Schwertmann, 1989; Fontes & Weed, 1991; Singh & Gilkes, 1991; Boero et al., 1992; Ker, 1995; Muggler, 1998; Corrêa, 2005). Os valores dos horizontes superficiais tendem a ser menores do que os estimados para os horizontes subsuperficiais, sugerindo alguma competição por Al entre os óxidos e a matéria orgânica.

**Tabela 4** – Valores estimados de substituição isomórfica de Fe por Al em goethitas e hematitas de solos do Semiárido brasileiro

Perfil n.º	Horizonte	Goethita	Hematita
		mol mol <sup>-1</sup>	
1	A	0,15	nd
	Bt	0,22	nd
	C	0,20	nd
2	A	0,15	nd
	Bt	0,31	nd
4	AB	0,11	0,01
	C/Cr	0,15	0,08
5	A	0,19	0,01
	Bt	0,15	0,08
	Cr	0,19	0,00
6	A	0,09	0,01

Como a taxa de dissolução de goethita diminui com o aumento da substituição isomórfica de Fe por Al (Schwertman, 2004), pode-se especular que com



o passar do tempo há uma concentração residual de goethita com mais elevada substituição por Al se as condições pedoambientais favorecem a dissolução desse mineral.

## CONCLUSÕES

Nos Luvisolos e Planossolos estudados os óxidos de ferro de baixa cristalinidade representam até quase um quarto do total de óxidos de ferro não litogênico, sugerindo que a dinâmica de transformação dos compostos de ferro é atual/ativa.

Goethita com moderada substituição de Fe por Al foi o principal óxido de ferro identificado nos solos estudados.

## REFERÊNCIAS

- AGBENIN, J.O. & TIESSEN, H. Soil properties and their variations on two contiguous hillslopes in Northeast Brazil. *Catena*, 24:147-161, 1995.
- BECH, J.; RUSTULLET, J.; GARRIGÓ, J. et al. The iron content of some red Mediterranean soils from Northeast Spain and its pedogenic significance. *Catena*, 29:211-229, 1997.
- BOERO, V.; PREMOLI, A.; MELIS, P. et al. Influence of climate on the iron oxide mineralogy of Terra Rossa. *Clays and Clay Miner.*, 40:8-13, 1992.
- BOERO, V. & SCHWERTMANN, U. iron oxide mineralogy of terra rossa and its genetic implications. *Geoderma*, 44:319-327, 1989.
- COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. Geologia e recursos minerais do estado de Pernambuco. Recife, CPRM, 2001. 215. 2 mapas. Escala 1:500.000.
- CORNELL, R.M. & SCHWERTMANN, U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses. New York, VCH Publishers, 1996. 573p.
- CORRÊA, M.M. Óxidos de ferro e tipificação de caulinitas na gênese de solos coesos do ambiente dos tabuleiros costeiros. Viçosa (MG), Universidade Federal de Viçosa, 2005. 105p. (Tese de Doutorado)
- CURI, N. & FRANZMEIER, D.P. Effect of parent rocks on chemical and mineralogical properties of some oxisols in Brazil. *Soil Sc. Soc. Am. J.*, 51:153-158, 1984.
- DEMATTÊ, J.L.I. & HOLOWAYCHUCK, N. Solos da região de São Pedro estado de São Paulo. II. Mineralogia. *R. Bras. Ci. Solo*, 1: 99-103, 1977.
- DUIKER, S.W.; RHOTON, F.E.; TORRENT, J. et al. Iron (hydr)oxide crystallinity effects on soil aggregation. *Soil Sc. Soc. Am. J.*, 67:606-611, 2003.
- FITZPATRICK, R.W. & SCHWERTMANN, U. Al-substituted goethite – an indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. *Geoderma*, 27:335-347, 1982.
- FONTES, M.P.F & WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian oxisols: i. mineralogy. *Soil Sc. Soc. Am. J.*, 55:1143-1149, 1991.
- GUALBERTO, V.; RESENDE, M. & CURI, N. Química e mineralogia de latossolos, com altos teores de ferro, da Amazônia e do Planalto Central. *R. Bras. Ci. Solo*, 11:245-252, 1987.
- JACSKON, M. L. Soil chemical analysis: advance Course. 29. ed. Madison, 1975. 895 p.
- JUO, A.S.R.; MOORMANN, F.R. & MADUAKOR, H.O. Forms and pedogenetic distribution of extractable iron and aluminum in selected soils of Nigeria. *Geoderma*, 11:167-179, 1974.
- KÄMPF, N. & DICK, P.D. Óxidos de ferro em cambissolos brunos no Rio Grande do Sul e Sul de Minas Gerais. *Revista R. Bras. Ci. Solo*, 8:183-188, 1984.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5-M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. *Clays and Clay Miner.*, 30:401-408, 1982.
- KER, J.C. Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de latossolos do Brasil. Viçosa (MG), Universidade Federal de Viçosa, 1995. 181p. (Tese de Doutorado)
- KER, J.C. & RESENDE, M. Caracterização química e mineralógica de solos brunos subtropicais do Brasil. *R. Bras. Ci. Solo*, 14:215-225, 1990.
- LEAL, I.R.; TABARELLI, M.; & SILVA, J.M.C. Ecologia e conservação da caatinga: uma introdução ao desafio. In: LEAL, I.R.; TABARELLI, M. & SILVA, J.M.C, Eds. Ecologia e conservação da caatinga. Recife, Editora Universitária da UFPE, 2003. p. XIII-XVIII.
- MCKEAGUE, J.A. & DAY, J.H.; Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 46:13-22, 1966.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: SWINEFORD, A., Ed., Clay and clay minerals proceeding conference. Elmsdorf (NY), Pergamon Press, 1960. p. 317-342.
- MELO FILHO, J.F. & SOUZA, A.L.V. O manejo e a conservação do solo no semi-árido baiano: desafios para a sustentabilidade. *Bahia Agrícola*, 7:50-60, 2006.
- MOTA, F.O.B. Mineralogia de solos da região semi-árida do estado do Ceará. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 1997. 145p. (Tese de Doutorado)



MUGGLER, C.C. Polygenetic oxisols on tertiary surfaces, Minas Gerais, Brazil: soil genesis and landscape development. [S.l.: s.n.], 1998. 185p.

NETTO, A.R.. Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas de solos brasileiros. Viçosa (MG), Universidade Federal de Viçosa, 1996. 144p. (Tese de Mestrado)

POMBO, L.C.A.; KLAMT, E.; KUNRATH, I. et al. Identificação de óxidos de ferro na fração argila de latossolo roxo. R. Bras. Ci. Solo, 5:153-159, 1981.

PÖTTER, R.O. & KÄMPF, N. Argilo-minerais e óxidos de ferro em cambissolos e latossolos sob regime climático térmico údico, no Rio Grande do Sul. R. Bras. Ci. Solo, 6:13-17, 1982.

RESENDE, M. Nordeste: ambientes agrícolas, problemas e sugestões de pesquisa. [S.l.]:[s.n.], 1989. 278p. (Coleção Mossoroense, série A, n. 29).

RESENDE, M. Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of the central plateau of Brazil. Purdue, Purdue University, 1976. 237p. (Thesis of Doctor of Philosophy)

SCHULZE, G. The influence of aluminum on iron oxides VIII. Unit-cell dimension of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. Clays and Clay Miner., 32:36-44, 1984.

SINGH, B. & GILKES, R.J. Concentration of iron oxides from soil clays by 5 M NaOH treatment: the complete removal of sodalite and kaolin. Clay Miner., 26:463-472, 1991.

SCHWERTMANN, U. Solubility and dissolution of iron oxides. Plant and Soil, 130:1-25, 2004.

SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M.; et al. The influence of aluminum on iron. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. Clays and Clay Miner., 27:105-112, 1979.

SUPERINTENDÊNCIA DO DESENVOLVIMENTO DO NORDESTE – SUDENE. Dados pluviométricos mensais do Nordeste: Estado de Pernambuco. Recife: SUDENE, 1990. 363p. (Série pluviométrica, 6).



# XXXIV CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO

28 de julho a 2 de agosto de 2013 | Costão do Santinho Resort | Florianópolis | SC