

## Predição dos teores de óxidos de ferro utilizando a espectroscopia de reflectância difusa e a susceptibilidade magnética<sup>(1)</sup>.

**Angélica Santos Rabelo de Souza Bahia<sup>(2)</sup>; José Marques Júnior<sup>(3)</sup>; Gener Tadeu Pereira<sup>(4)</sup>; Daniel De Bortoli Teixeira<sup>(5)</sup>; Newton La Scala Júnior<sup>(6)</sup>.**

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

<sup>(2)</sup> Pós-graduanda (Doutorado); Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Departamento de Solos e Adubos; Jaboticabal, SP; [angelicasantosrabelo@yahoo.com.br](mailto:angelicasantosrabelo@yahoo.com.br); <sup>(3)</sup> Prof. Dr. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Departamento de Solos e Adubos; <sup>(4)</sup> Prof. Dr. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Departamento de Ciências Exatas; <sup>(5)</sup> Pós-graduando; Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Departamento de Solos e Adubos; <sup>(6)</sup> Prof. Dr. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Departamento de Ciências Exatas.

**RESUMO:** As funções de pedotransferência são cada vez mais utilizadas na agricultura moderna para estimar atributos do solo de maneira simples e rápida. Os objetivos da pesquisa foram: 1) avaliar a correspondência dos métodos difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de reflectância difusa (ERD) para a determinação dos teores de hematita (Hm) e goethita (Gt); 2) avaliar a utilização da susceptibilidade magnética (SM) na determinação destes minerais. A Hm e Gt foram determinadas e quantificadas utilizando a DRX. Os espectros das amostras de solo foram medidos em um espectrofotômetro Lambda 950 UV/VIS/NIR. Os espectros foram transformados em segunda derivada da função Kubelka-Munk para a estimativa dos teores de Hm e Gt. A SM foi analisada pelo medidor MS2, da Bartington. Os teores de Hm e Gt obtidos pela ERD foram correspondentes aos teores obtidos pela DRX. A SM foi um bom preditor dos teores de Hm e Gt, alternativa eficaz na determinação indireta de atributos do solo.

**Termos de indexação:** hematita, goethita, função de pedotransferência.

### INTRODUÇÃO

O estudo dos óxidos de ferro dos solos brasileiros ainda é escasso, mesmo embora óxidos de ferro desempenhem um papel importante na função do solo. O forte efeito pigmentante destes óxidos dá a maioria dos solos, sua cor, que é em grande parte um reflexo da mineralogia deste solo.

A espectroscopia de reflectância difusa (ERD) proporciona uma estimativa rápida e precisa dos teores de hematita e goethita (Scheinost et al., 1998), tornando-se importante na avaliação e na quantificação indireta destes óxidos de ferro. Dessa maneira, a utilização da reflectância difusa inova os métodos convencionais de análise do solo.

Outra alternativa não destrutiva e de baixo custo para análise indireta dos atributos do solo são os

métodos geofísicos. Nesse sentido, a susceptibilidade magnética (SM) mostra-se um eficiente método para estimar indiretamente os atributos do solo (Grimley & Vepraskas, 2000). Trata-se de uma característica dos minerais presentes nas rochas, sedimentos e no solo, cuja magnitude depende da concentração e das características dos minerais, tais como composição, estrutura espacial e tamanho do cristal (Verosub & Roberts, 1995).

Assim, os objetivos da pesquisa foram: 1) avaliar a correspondência dos métodos difração de raios-X e espectroscopia de reflectância difusa para a determinação dos teores de hematita e goethita; 2) avaliar a utilização da susceptibilidade magnética na determinação destes minerais.

### MATERIAL E MÉTODOS

#### Análise mineralógica por Difração de raios-X

A argila para a análise de difração de raios-X (DRX) foi separada da amostra de solo pelo método de centrifugação (Jackson, 1985). Os minerais da fração argila hematita (Hm), goethita (Gt), caulinita (Ct) e gibsitita (Gb) foram caracterizados por DRX em lâminas confeccionadas com material sem orientação (em pó). A caracterização da Hm e da Gt ocorreu após o tratamento da fração argila com NaOH 5 mol L<sup>-1</sup> (1g argila 100ml<sup>-1</sup> solução), para a concentração dos mesmos, segundo método de Norrish & Taylor (1961), modificado por Kämpf & Schwertmann (1982). A razão Gt/(Gt+Hm) foi obtida após o cálculo das áreas dos reflexos da hematita (012) e goethita (110), nos reflexos dos difratogramas, e nesse caso foi multiplicada a área do pico da Gt (110) pelo valor 0,35, devido à intensidade de 35% da hematita (012) (Kämpf & Schwertmann, 1982). O diâmetro médio do cristal (DMC) foi calculado a partir da largura à meia altura (LMA) dos reflexos dos minerais Hm (110 e 012) e Gt (110 e 111). O difratômetro utilizado foi o Mini-Flex II, empregando-se cátodo de cobre com filtro

de níquel e radiação  $\text{K}\alpha$  (20mA, 30Kv). A velocidade de varredura empregada foi de  $1^\circ 2\theta/\text{minuto}$  com amplitude de 23 a  $49^\circ 2\theta$ . A determinação dos teores de ferro relativo à totalidade dos óxidos de ferro pedogenéticos extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (Fed) seguiu a metodologia de Mehra e Jackson (1960), e a determinação dos teores de ferro extraídos por oxalato de amônio (Feo) relativos aos óxidos de ferro pedogenéticos de baixa cristalinidade seguiu a metodologia de Camargo et al. (1986). Para a obtenção das estimativas do teor de Hm e Gt seguiu a metodologia de Dick (1986). A mineralogia da fração argila foi caracterizada em todas as amostras da área de estudo.

### Espectroscopia de Reflectância Difusa

Para a obtenção dos espectros de reflectância foi moído aproximadamente 1 g de TFSA (< 2,0 mm) em um almofariz de ágata até obtenção de coloração constante. Em seguida, o pó triturado foi colocado em um porta-amostra com um espaço cilíndrico de 16 mm de diâmetro. Informações mais detalhadas sobre a utilização deste método são apresentadas por Torrent & Barrón (1993). Os espectros foram registrados a cada 0,5 nm no intervalo de comprimento de onda de 380 a 730 nm em um espectrofotômetro Lambda 950 UV/VIS/NIR. Os espectros de reflectância foram transformados em segunda derivada da função Kubelka-Munk [ $f(KM) = (1-R)^2/2R$ ] (Scheinost et al., 1998). Posteriormente, foram determinadas as amplitudes de bandas relacionadas com a goethita ( $A_{Gt}$ ) e com a hematita ( $A_{Hm}$ ), associados aos respectivos comprimentos de onda 425 e 450 nm e de 530 a 575 nm. Com os valores das amplitudes foi feita a correlação com a quantidade estimada dos referidos minerais, segundo Scheinost et al. (1998).

### Suscetibilidade magnética

A suscetibilidade magnética foi analisada pelo medidor MS2, da Bartington, o qual foi acoplado a um sensor de laboratório MS2B de duas frequências. Com este sensor, foi possível medir a suscetibilidade magnética, utilizando um campo magnético baixo e alternado, de intensidade de aproximadamente  $80 \text{ A m}^{-1}$  ( $10^{-4} \text{ T}$ ) e de frequência variada. A suscetibilidade magnética foi medida especificamente em baixa frequência (465 Hz).

### Análise de Regressão

Análise de regressão foi realizada entre os teores de goethita e hematita determinados pelo método de

difração de raios-X (DRX) com os teores estimados pela espectroscopia de reflectância difusa (ERD). Foi realizada análise de regressão entre a suscetibilidade magnética (SM) e os teores dos óxidos de ferro, e foram submetidos ao teste F. Os teores dos minerais foram estimados pela (SM). Valores observados e estimados foram utilizados para o cálculo da raiz quadrada do erro médio (RSME), processo confere um maior rigor ao modelo construído.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de regressão realizada entre os teores dos óxidos obtidos pela DRX e a ERD comprovou a relação positiva entre estes métodos para a obtenção da hematita ( $R^2=0,97$ ) (Figura 1a) e goethita ( $R^2=0,89$ ) (Figura 1b).

Estes resultados concordam com os de Fernandes et al. (2004), que encontraram correlações positivas entre os teores de Hm e Gt, obtidos pela DRX, e os teores destes mesmos óxidos calculados a partir da amplitudes dos picos da segunda derivada da função Kubelka-Munk em Latossolos brasileiros.

A ERD proporciona uma estimativa rápida e precisa dos teores de Hm e Gt (Scheinost et al., 1998), tornando-se importante na avaliação e na quantificação destes óxidos de ferro. A utilização da ERD pode viabilizar os levantamentos pedológicos para o estudo dos atributos do solo, pois os minerais Hm e Gt são considerados indicadores pedoambientais (Kämpf & Curi, 2000), que influenciam os atributos físicos e químicos do solo.

Foram encontradas correlações positivas entre a SM e os teores de Gt e Hm determinados pela DRX e estimados por ERD (Tabela 1).

**Tabela 1** – Modelos para a estimativa dos teores de hematita e goethita pela susceptibilidade magnética.

Modelos	$R^2$	Teste F
$SM=3,08+1,0276 \cdot Hm_{DRX}$	0,95	*
$SM=3,19+0,8734 \cdot Gt_{DRX}$	0,91	*
$SM=5,65+0,8751 \cdot Hm_{ERD}$	0,93	*
$SM=5,78+0,775 \cdot Gt_{ERD}$	0,90	*

\*Significativo pelo teste F a 5% de probabilidade. SM = suscetibilidade magnética; Hm = hematita; Gt = goethita; DRX = difração de raios-X; ERD = espectroscopia de reflectância difusa.

Foram encontradas correlações positivas entre a SM e os teores de Hm e Gt, sendo que a maior correlação foi com a hematita, indicando que a suscetibilidade magnética é maior nos locais com



maior teor de hematita.

Para avaliar se a SM pode ser utilizada para estimar teores de Hm e Gt determinados pela DRX e estimados pela ERD, analisaram-se os modelos de regressão entre os valores medidos pelo método de referência (Hm e Gt da DRX e ERD) (**Tabela 1**) versus valores preditos (Hm e Gt estimados pela SM), obtendo-se os gráficos de validação externa (**Figura 2**). Com base nos resultados das correlações, a SM se mostrou uma técnica com poder preditor de algumas propriedades importantes no estudo de Latossolos, como os óxidos de ferro, podendo ser uma alternativa eficaz na determinação indireta de atributos do solo.

A raiz quadrada do desvio quadrático médio (RMSE) fornece informação quanto à acurácia do modelo para cada variável (Chirico et al., 2007). Quanto menor seu valor, menor a dispersão dos dados em torno do modelo. Segundo Hengl (2007), valores de RMSE < 0,71 indicam que os modelos captaram mais de 50% da variabilidade dos pontos utilizados para a validação externa. Assim, foi possível verificar que, dentre os modelos, o que apresentou melhor precisão e acurácia foi o da Hm estimada pela ERD (**Figura 2c**). No entanto, os demais modelos também apresentaram boa precisão e acurácia.

## CONCLUSÕES

Os teores de hematita e goethita estimados por espectroscopia de reflectância difusa são correspondentes aos teores obtidos por difração de raios x.

Os teores de hematita e goethita podem ser estimados com precisão e acurácia por modelos lineares utilizando a susceptibilidade magnética, alternativa eficaz na determinação indireta de atributos do solo.

## AGRADECIMENTOS

À CAPES pelo apoio financeiro. À Usina São Martinho pela concessão da área de estudo. Ao Prof. Dr. Vidal Barrón e Prof. Dr. Jose Torrent, da Universidade de Córdoba (UCO) pelos ensinamentos.

## REFERÊNCIAS

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, L.M.A.S. Métodos de análise química, mineralógica e física dos solos do Instituto Agronômico

de Campinas. Campinas: Instituto Agronômico, 1986. 96p.

CHIRICO, G.B.; MEDINA, H.; ROMANO, N. Uncertainty in predicting soil hydraulic properties at the hillslope scale with indirect methods. *Journal of Hydrology*, 334:405-422, 2007.

DICK, D.P. Caracterização de óxidos de ferro e adsorção de fósforo na fração argila de horizontes B Latossólicos. 1986. 196 f. Dissertação - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1986.

FERNANDES, R.B.A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M.P.F. Quantificação de óxidos de ferro de Latossolos Brasileiros por espectroscopia de reflectância difusa. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 28:245-257, 2004.

GRIMLEY, D.A.; VEPRASKAS, M.J. Magnetic susceptibility for use in delineating hydric soils. *Soil Science Society of America Journal*, 64:2174-2180, 2000.

HENGL, T. A practical guide to geostatistical mapping of environmental variables. JRC Scientific and Technical Reports, Italy, 2007. 165p.

JACKSON, M.L. *Soil Chemical Analysis*, 2.ed. Madison, 1985. 930p.

KÄMPF, N. & CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V.V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R., ed. *Tópicos em ciência do solo*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. p.107-138.

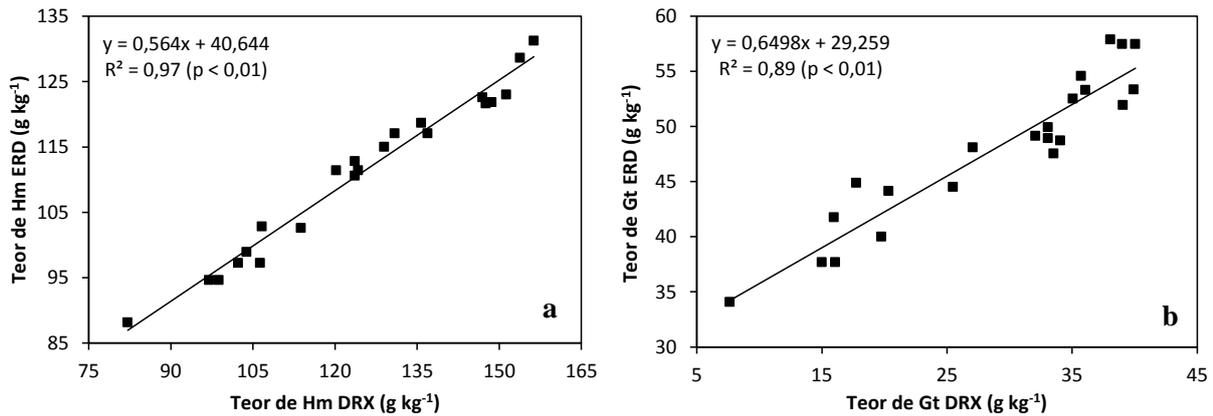
KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequência in Southern Brazil and their application in classification of kaolinitic Soils. *Geoderma*, Amsterdam, v. 29, n. 1, p.27-39, 1982.

MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removed from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, 7:1317-327, 1960.

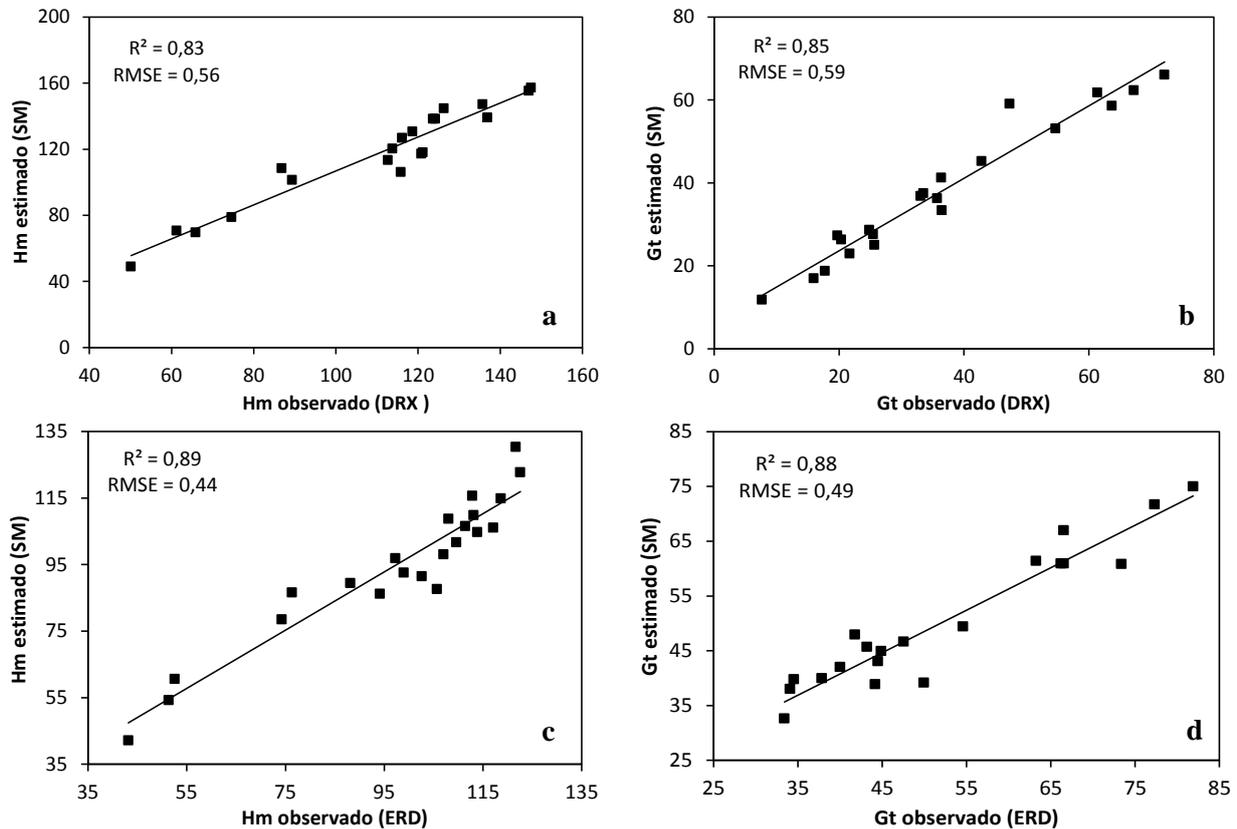
NORRISH, K. & TAYLOR, R.M. The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. *Journal of Soil Science*, 12:294-306, 1961.

SCHEINOST, A.C.; CHAVERNAS, A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J. Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to nearinfrared range to identify and quantify Fe oxides in soils. *Clays and Clay Minerals*, 46:528-536, 1998.

TORRENT, J. Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to nearinfrared range to identify and quantify Fe oxides in soils. *Clays and Clay Minerals*, 46:528-536, 1998.



**Figura 1** - Modelo de regressão linear entre: (a) hematita (Hm) calculada pela difração de raios-X (DRX) e Hm estimada pela espectroscopia de reflectância difusa (ERD); (b) goethita (Gt) calculada pela DRX e Gt estimada pela ERD.



**Figura 2** – Gráficos de regressão entre os valores observados e estimados de: (a) hematita (Hm) calculada pela difração de raios-X (DRX) versus Hm estimada pela suscetibilidade magnética (SM); (b) goethita (Gt) calculada pela DRX versus Gt estimada pela SM; (c) Hm estimada pela espectroscopia de reflectância difusa (ERD) versus Hm estimada pela SM; (d) Gt estimada pela ERD versus Gt estimada pela SM.