

## Espectroscopia de reflectância difusa e difração de raio-X na quantificação de óxidos de ferro em solos do bioma Cerrado<sup>(1)</sup>.

**Kathleen Lourenço Fernandes<sup>(2)</sup>; Adriana Aparecida Ribon<sup>(3)</sup>; José Marques Junior<sup>(4)</sup>; Angélica Santos Rabelo de Souza Bahia<sup>(5)</sup>; Lívia Arantes Camargo<sup>(6)</sup>.**

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos do programa de pós graduação em agronomia, UNESP/FCAV.

<sup>(2)</sup> Estudante de mestrado; Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"; Jaboticabal, SP; kathleen\_agro@hotmail.com; <sup>(3)</sup> Professor, Universidade Estadual de Goiás; Palmeiras de Goiás, GO; aaribon@yahoo.com.br; <sup>(4)</sup> Professor, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"; Jaboticabal, SP; marques@fcav.unesp.br; <sup>(5)</sup> Estudante de doutorado, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"; Jaboticabal, SP; angelicasantorsabelo@yahoo.com.br; <sup>(6)</sup> Estudante de pós-doutorado, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"; Jaboticabal, SP; li\_arantes@yahoo.com.br.

**RESUMO:** O estudo da mineralogia do solo é extremamente importante, pois auxilia no entendimento de suas propriedades químicas e físicas. A determinação dos atributos mineralógicos é realizada por difração de raios-X (DRX), uma técnica demorada e que utiliza inúmeros reagentes. No intuito de maior praticidade, rapidez e menores gastos, outras técnicas, como a espectroscopia de reflectância difusa (ERD), vem sendo utilizadas. Assim, o presente estudo teve como objetivo avaliar a viabilidade da ERD em relação à metodologia de DRX, para quantificação de hematita (Hm) e goethita (Gt) em solos do bioma Cerrado. O estudo foi realizado no estado de Goiás. Foram classificados sete perfis de solo: seis Latossolos e um Cambissolo. Foram obtidos os valores de  $Fe_d$ , ditionito-bicarbonato-citrato, e o  $Fe_o$ , extração com oxalato de amônio. Para análise de DRX, procedeu-se a remoção da fração argila das amostras, com posterior concentração de óxidos para varredura no equipamento de raios-X. Posteriormente, os dados de  $Fe_d$  e  $Fe_o$ , juntamente com os difratômetros de raios-X, foram transformados em valores quantitativos de Gt e Hm. Foram obtidos os valores de substituição isomórfica (SI) destes minerais. Para análise de ERD, foi macerado aproximadamente 1 g de solo em almofariz de ágata, até obtenção de coloração homogênea. Posteriormente foi feita a leitura das amostras no equipamento. Os teores de Hm e Gt foram estimados a partir da segunda derivada da função de Kubelka-Munk. Com os resultados foi possível observar que a ERD é tão eficiente quanto a DRX, diminuindo o tempo de análise e o uso de reagentes.

**Termos de indexação:** goethita, hematita, Latossolos.

### INTRODUÇÃO

Os solos do Cerrado são formados principalmente por minerais do tipo 1:1, as caulinitas, e óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio.

Os principais óxidos de ferro encontrados nestes solos são a goethita (Gt) e hematita (Hm) (Resende et al., 2011). Estes óxidos são importantes, pois determinam as principais características químicas e físicas dos solos. Conforme Kampf et al. (2012), a distribuição dos diferentes minerais de óxidos de ferro nos solos permite inferir sobre as condições de aeração e de drenagem do solo, e conseqüentemente dos processos pedogenéticos.

Os óxidos de ferro podem ser determinados por várias técnicas, entre as quais se destacam a Difração de raios-X (DRX) e a Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD), que utilizam o princípio da absorção e dispersão de luz incidente de partículas de um solo, gerando uma curva de reflectância que se refere às relações dos teores de hematita (Hm) e goethita (Gt) (Resende et al., 2011). Todavia, o emprego da reflectância difusa tem se mostrado mais útil pela praticidade e rapidez na análise, e redução no uso de reagentes.

Neste sentido, o presente estudo teve como objetivo avaliar a viabilidade da ERD em relação à técnica de DRX, para quantificação de Gt e Hm em solos do bioma Cerrado.

### MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi realizado no município de Campestre – GO, clima Aw, segundo Koppen. Foram selecionados 7 perfis da formação Jurubatuba, de origem metamórfica. Os perfis foram classificados seguindo as especificações do SIBCS (Santos et al., 2013), sendo S1: Latossolo Amarelo Distrocoeso típico; S2: Cambissolo Háptico Tb Eutrófico latossólico; S3: Latossolo Amarelo Eutrófico típico; S4: Latossolo Vermelho Eutrófico chernossólico; S5: Latossolo Amarelo Distrocoeso típico; S6: Latossolo Vermelho Amarelo Eutrófico típico; e S7: Latossolo Amarelo Eutrófico típico.

O  $Fe_d$  foi extraído por ditionito-bicarbonato-citrato, em agitação por 16 horas em temperatura ambiente (Mehra & Jackson, 1960). E a fração referente ao  $Fe_o$  seguiu a metodologia citada por

Camargo et al. (1986), adaptada por Schwertmann (1973). No cálculo do teor de substituição isomórfica do ferro pelo alumínio na Gt, foram utilizados os procedimentos sugeridos por Schulze (1984).

Para DRX, as amostras foram tratadas com NaOH mol L<sup>-1</sup>, para remoção de argila (Jackson, 1985). Posteriormente, na fração argila de cada amostra, foi realizada a concentração de óxidos, com NaOH 5 mol L<sup>-1</sup>, seguida de agitação em HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, para evitar formação de sodalita (Norrish & Taylor, 1961; Kämpf & Schwertmann, 1982). Em seguida, procedeu-se a varredura das amostras no difratômetro de raios-X, Mini-Flex II, 1°2θ/minuto com amplitude de 23 a 49°2θ. As quantificações de Hm e Gt foram realizadas segundo Dick (1986).

Para a ERD, utilizou-se aproximadamente 1 g de solo macerado em almofariz de ágata, até uniformização da coloração. Os espectros foram registrados de 380-2450 nm a cada 0,5 nm, para análise (Barrón et al., 2000). Os teores de Hm e Gt foram obtidos pela segunda derivada da função Kubelka-Munk (1931). O índice de correlação entre os teores de Hm e Gt obtidos pelas práticas de DRX e ERD foi obtido após análise de regressão.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quanto ao de Fe<sub>d</sub>, o S1 foi o que apresentou os maiores teores (Tabela 1). Com exceção do S2, os demais também apresentaram maiores valores deste Fe, evidenciando o maior grau de intemperismos destes. O S2 apresentou valores maiores de Fe<sub>o</sub>, quando comparado aos demais solos. Os resultados aqui encontrados concordam com os encontrados na literatura para Latossolos (Vendrame et al., 2011).

A SI foi alta para todos os solos, chegando a valores considerados como limite para maior parte dos horizontes. Resende et al. (2011) afirmam que a SI é um fenômeno natural para solos tropicais.

Os resultados expostos na Tabela 1 apresentam os dados de Hm e Gt, pelas técnicas de DRX e ERD e os índices de correlação. Observaram-se altos índices de correlação para a maioria dos solos, para os teores dos minerais estudados. Os solos S4, S5, S6 e S7, apresentaram índices de correlação acima de 0,90, para Gt e Hm, tendo o S4 apresentado índices mais próximos de 1,00. Estes resultados permitem observar a alta confiabilidade na técnica de ERD.

Almeida et al. (2003), ao estudarem seis perfis de Latossolos do basalto do sul do Brasil observaram que as proporções de Hm e Gt estimada por ERD encontram-se altamente correlacionadas com a estimativa realizada por

DRX, refletindo a alto potencial da técnica para quantificação destes minerais, por ser uma técnica eficiente, prática e rápida.

Fernandes et al. (2004), ao estudarem horizontes A e B de Latossolos dos estados de Minas Gerais, São Paulo e Espírito Santo, fizeram as mesmas considerações. Os autores ainda observaram que, para amostras com menores teores de Hm, a técnica de ERD é mais eficiente que a DRX, pois detecta pequenas quantidades do mineral devido aos espectros de cor. Torrente e Vidal (2002) também comprovaram a eficiência da prática de ERD.

De acordo com Bahia et al. (2014), a ERD é eficiente na identificação e quantificação de Hm e Gt, além de ser uma técnica inovadora na quantificação de outros atributos do solo como emissão de CO<sub>2</sub> do solo e porosidade livre de água, podendo ser potencialmente capaz de substituir parte de grandes análises laboratoriais convencionais, como a substituição da DRX, técnica que além de muito demorada utiliza inúmeros reagentes que ao serem descartados são grandes poluidores do solo, da água e do ar.

O S1, Latossolo Amarelo distrocoeso típico, apresentou menores índices de correlação com Hm (0,63) e o S3, Latossolo Amarelo eutrófico típico, o menor índice de correlação com Gt (0,77). Estes resultados discordam dos observados na literatura. Provavelmente pela extração reduzida de Fe<sub>d</sub>.

Inda Junior e Kämpf (2003) explicam que a metodologia de extração de Fe<sub>d</sub> em agitação por 16 horas sob temperatura ambiente, utilizada neste estudo, é tão eficiente quanto a metodologia convencional (banho-maria por 4 horas, sob temperatura controlada). Todavia quando há maiores teores de Gt e alta substituição isomórfica de Fe<sup>3+</sup> e Al<sup>3+</sup> no mineral, a extração de Fe<sub>d</sub> pode ser diminuída pelo método utilizado, interferindo na quantificação final de Gt e Hm. Como pôde ser observado nos solos estudados.

Mesmo observando a grande eficiência da DRX, em estudos mais precisos sobre minerais que exigem dados de cristalinidade, como por exemplo, o diâmetro médio do cristal (DMC) e a largura a meia altura (LMA), a técnica de DRX é necessária, pois tais dados podem predizer o estado físico do solo, como mostra Camargo et al. (2008), que observaram relações positivas entre os dados de cristalinidade da Gt e os agregados estáveis de maior diâmetro do solo. Desta forma, o uso das práticas vai depender do objetivo final do estudo. No entanto, entende-se que a ERD além de promissora e precisa protege o meio ambiente, possibilitando o

trabalho com análises de laboratório essenciais para facilitar o manejo e a capacidade produtiva dos solos, de forma sustentável.

### CONCLUSÕES

A ERD mostrou-se tão eficiente quanto à técnica de DRX para análise dos teores de Gt e Hm em solos do bioma Cerrado, diminuindo o tempo de análise e o uso de reagentes.

A maior quantidade de Gt e alta SI pode influenciar na extração do Fe<sub>d</sub> (agitação por 16 h sob temperatura ambiente) inferindo na quantificação final de Gt e Hm e na correlação entre os dados pelas metodologias de DRX e ERD.

Estudos mais detalhados são necessários para melhor validação da prática de ERD.

### AGRADECIMENTOS

Ao grupo de pesquisa CSME (Caracterização do Solo para fins de Manejo Específico) pela ajuda na realização das análises.

### REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, J.A.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. Cor do solo, formas do fósforo e adsorção de fosfato em Latossolo desenvolvidos de basalto do extremo-sul do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 27:985-1002, 2003.
- BAHIA, A.S.R.S.; MARQUES Jr., J.; PANOSSO, A.R. et al. Iron oxides as proxies for characterizing anisotropy in soil CO<sub>2</sub> emission in sugarcane areas under green harvest. *Agriculture, Ecosystems Environment*, 192:152-162, 2014.
- BARRÓN, V., MELLO, J.W.V., TORRENT, J. Caracterização de óxidos de ferro em solos por Espectroscopia de Reflectância Difusa. In: Novais, R.F., ALVAREZ, V.H., SCHAEFER, C.E.G.R. (Eds.), *Tópicos em ciência do solo*, Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2000, pp. 139-162
- CAMARGO, L.A. et al. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um Latossolo sob diferentes formas de relevo: II Correlação espacial entre mineralogia e agregados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 32:2279-2288, 2008.
- CAMARGO, O.A. et al. Métodos de análise química, mineralógica e física dos solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas: Instituto Agronômico, 1986. 96 p. (Boletim Técnico, 106).
- 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.
- SANTOS, H.G.; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C. et al. Sistema brasileiro de classificação de solos. 3.ed. rev. e ampl. Brasília: Embrapa, 2013. 353p
- FERNANDES, R. B. A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J. et al. Quantificação de óxidos de ferro de Latossolos brasileiros por espectroscopia de refletância difusa. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 28:245-257, 2004.
- INDA JUNIOR, A. V.; KAMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 27:1139-1147, 2003.
- JACKSON, M. L. *Soil Chemical Analysis*, 2nd edition. Madison, 1985. 930 p.
- KAMPF, N.; MARQUES, J. J.; CURI, N. IV Mineralogia de solos brasileiros: principais aspectos. In: KER, J. C. CUR, N; SCHAEFER, C. E. G. R. et al. *Pedologia: Fundamentos*. Viçosa-mg: SBCS, 2012. p. 81-146.
- KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequência in Southern Brazil and their application in classification of kaolinite Soils. *Geoderma*, Amsterdam, 29:27-39,1982.
- KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein beitrage zur optik der farbanstriche. *Z. Tech. Phys.* 1931, 12, 593-620.
- MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removed from soils and clays by dithionitecitrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, New York, 7: 1317-327, 1960.
- NORRISH, K.; TAYLOR, R. M. The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethite. *Journal of soil science*, 12:294-306, 1961.
- RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J. C.; REZENDE, S. B. *Mineralogia de Solos Brasileiros: Interpretações e Aplicações*. Lavras - MG: Ufla, 2011. 206 p.
- SCHULZE, D. G. The influence of aluminum on iron oxides: VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethite and estimation of Al from them. *Clays and Clay Minerals*, New York, 32:36-44, 1984.
- SCHWERTMANN, U. Use of oxalate for Fe extraction from soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 53:244-246, 1973.
- TORRENT, J.; BARRÓN, V. Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 1438-1446, 2002.
- VENDRAME, P. R. S.; EBERHARDT, D. N.; BRITO, O. R. et al. Formas de ferro e alumínio e suas relações com textura, mineralogia e carbono orgânico em Latossolos do Cerrado. *Semina: Ciências Agrárias*, Londrina, 32:1657-1666, 2011.

**Tabela 1.** Teores de goethita (Gt) e hematita (Hm) de solos do bioma Cerrado, obtidos por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de reflectância difusa (ERD).

Prof.	Hor.	Gt <sub>DRX</sub>	Gt <sub>ERD</sub>	R	Hm <sub>DRX</sub>	Hm <sub>ERD</sub>	R	Fe <sub>d</sub>	Fe <sub>o</sub>	SI <sub>Gt</sub>	SI <sub>Hm</sub>
M		--- g kg <sup>-1</sup> --			--- g kg <sup>-1</sup> --			-- g kg <sup>-1</sup> --		--mol mol <sup>-1</sup> --	
<b>Latossolo Amarelo distrocoeso típico (LAd) – S1</b>											
0-0,28	A	44,85	37,67		30,55	37,01		52,916	3,346	0,19	0,16
-0,63	A/B	59,96	47,42	0,91	22,70	33,98	0,63	58,153	4,570	0,20	0,16
-1,21	Bw <sub>1</sub>	57,23	41,38		26,91	41,16		55,625	0,816	0,13	0,09
-1,60+	Bw <sub>2</sub>	27,81	30,94		46,47	43,65		56,347	6,365	0,17	0,10
<b>Cambissolo Háplico Tb eutrófico latossólico (CXbe) - S2</b>											
0-0,25	A	1,25	1,31		2,12	2,07		19,324	17,054	0,08	0,12
-0,65	A/B	5,65	4,34	0,91	6,73	7,91	0,84	29,799	21,542	0,14	0,15
-1,50	Bi <sub>1</sub>	10,90	16,74		14,30	9,05		24,200	7,344	0,07	0,11
-2,00+	Bi <sub>2</sub>	18,88	20,67		16,47	14,86		42,080	18,686	0,13	0,13
<b>Latossolo Amarelo Eutrófico típico (LAe) – S3</b>											
0-0,29	A	24,30	16,92		14,20	20,87		27,271	2,040	0,30	0,16
-0,37	A/B	13,50	15,94	0,77	22,03	22,00	0,82	26,006	2,122	0,33	0,16
-0,66	Bw <sub>1</sub>	11,31	16,25		24,77	20,33		33,411	7,018	0,48	0,16
-1,10+	Bw <sub>2</sub>	34,70	29,38		42,11	28,80		43,705	1,714	0,29	0,15
<b>Latossolo Vermelho eutrófico chernossólico (LVe) – S4</b>											
0-0,36	A	25,18	23,15		7,38	9,20		29,077	8,078	0,36	0,10
-0,58	Bw <sub>1</sub>	38,42	36,98	0,99	18,18	19,48	0,99	38,107	1,224	0,37	0,16
-1,30+	Bw <sub>2</sub>	31,18	30,28		21,00	21,81		36,662	2,366	0,36	0,09
<b>Latossolo Amarelo Distrocoeso típico (LAd) – S5</b>											
0-0,13	A	5,87	8,00		4,06	2,15		16,976	10,445	0,28	0,15
-0,24	A/B	18,46	25,68	0,96	11,23	4,75	0,98	21,672	2,203	0,25	0,14
-0,38	B/A	11,16	10,98		11,63	11,78		22,575	7,426	0,20	0,07
-1,50+	Bw	52,04	49,45		42,34	44,67		72,782	10,445	0,08	0,15
<b>Latossolo Vermelho Amarelo Eutrófico típico (LVAe) – S6</b>											
0-0,23	A	10,80	19,42		30,33	22,58		29,799	1,795	0,29	0,11
-0,42	A/B	11,56	21,21	0,90	33,82	25,14	0,99	31,244	0,326	0,34	0,13
-0,92	Bw <sub>1</sub>	5,56	15,32		25,19	16,42		37,926	16,810	0,32	0,11
-1,56+	Bw <sub>2</sub>	15,02	20,63		61,76	56,71		57,611	4,978	0,27	0,03
<b>Latossolo Amarelo Eutrófico típico (LAe) – S7</b>											
0-0,19	A	3,86	2,47		4,44	5,69		8,308	2,774	0,20	0,06
-0,59	Bw <sub>1</sub>	7,00	3,82	0,99	7,43	10,29	0,98	19,144	9,547	0,19	0,03
-1,08	Bw <sub>2</sub>	46,40	33,63		18,04	29,53		46,775	4,978	0,21	0,16
-1,50+	Bw <sub>3</sub>	60,46	46,74		31,04	43,37		62,668	2,938	0,31	0,06

\*Gt<sub>DRX</sub>- teores de goethita obtidos por difração de raios-X; Gt<sub>ERD</sub>- teores de goethita obtidos por espectroscopia de reflectância difusa; Hm<sub>DRX</sub>- teores de hematita obtidos por difração de raios-X; Hm<sub>ERD</sub>- teores de hematita obtidos por espectroscopia de reflectância difusa; R - coeficiente de correlação linear entre os teores de goethita e hematita pelas duas práticas.