

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**EFEITOS DA MATÉRIA ORGÂNICA SOBRE ÓXIDOS DE FERRO EM
UM LATOSSOLO VERMELHO.**

JOÃO CARLOS ANGELICO

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP- Câmpus de Botucatu, para a obtenção do título de Mestre em Agronomia, Área de Concentração – Energia na Agricultura.

BOTUCATU - SP

Maior – 2000

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**EFEITOS DA MATÉRIA ORGÂNICA SOBRE ÓXIDOS DE FERRO EM
UM LATOSSOLO VERMELHO.**

JOÃO CARLOS ANGELICO

Orientador: Prof. Adjunto Ademércio Antonio Paccola

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP- Câmpus de Botucatu, para a obtenção do título de Mestre em Agronomia, Área de Concentração – Energia na Agricultura.

BOTUCATU - SP

Maior – 2000

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CÂMPUS DE BOTUCATU

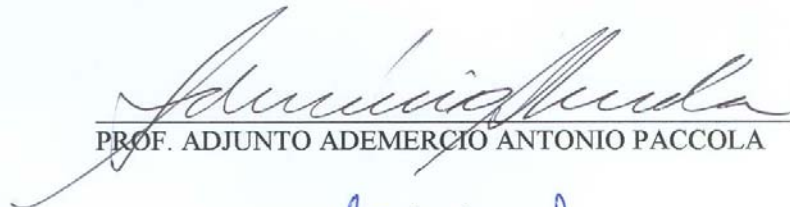
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: " EFEITOS DA MATÉRIA ORGÂNICA SOBRE ÓXIDOS DE FERRO
EM UM LATOSSOLO VERMELHO".

ALUNO: JOÃO CARLOS ANGELICO

ORIENTADOR: PROF. ADJUNTO ADEMERCIO ANTONIO PACCOLA

Aprovado pela Comissão Examinadora



PROF. ADJUNTO ADEMERCIO ANTONIO PACCOLA



PROFA. ASS. DRA. CELIA REGINA L. ZIMBACK



PROF. ASS. DR. SILVIO RAINHO TEIXEIRA

Data da Realização: 27 de abril de 2000.

Existe
uma comunhão com a Terra
(1ª fase) e
uma comunhão
com Deus
(2ª fase) e uma
comunhão com
Deus através
da Terra
(3ª fase).

Teilhard de Chardin.

Aos

Meus Pais: Angelo e Conceição,

a quem devo a vida e conseqüentemente todos os sucessos nela alcançados.

À

Andresa,

por apoiar-me sempre, inclusive naqueles momentos difíceis, onde as forças pareciam esgotadas.

Ao

Lucas,

um presente vivo de Deus, que transmite amor, alegria e continuidade da vida.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao **Prof. Dr. Ademércio Antonio Paccola**, pela amizade, apoio, dedicação e orientação prestada durante o transcorrer da presente trabalho, contribuindo para o meu crescimento pessoal e formação científica.

A **FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo)** pela concessão da bolsa de estudo, sem a qual não teria sido possível a realização deste trabalho.

Ao **conselho de Pós-Graduação em Agronomia** – Área de concentração em Energia na Agricultura, pelo constante e inestimável empenho na melhoria do curso e pelo freqüente e valioso apoio aos alunos.

Ao **prof. Dr. Vagner Sargentelli**, pela grande colaboração com valiosas sugestões que em muito engrandeceram este tralho.

Aos **funcionários do Departamento de Ciências Ambientais**, em especial ao **Sr. Aparecido Pires de Campos**, pelo apoio e amizade constantes durante a realização dessa dissertação.

Ao Departamento de Física da UNESP, Presidente Prudente, na pessoa do **Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira**, pelas análises de difratometria de raios-X.

Ao Departamento de Física da U.E.M., Maringá, na pessoa do **Prof. Dr. Maurício Antonio Custodio de Melo**, pelas análises de Mossbauer.

Aos **funcionários do Instituto de Química de Araraquara**, pelas análises da Espectroscopia na Região do Infravermelho.

Aos **funcionários da seção de Pós-graduação** pela eficiência e amizade demonstradas durante o curso.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS	IX
RESUMO	01
SUMMARY	02
1. INTRODUÇÃO	03
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
2 .1 – Os solos tropicais.....	05
2 .2 – A difratometria de raios-X.....	06
2. 3 – Espectroscopia Mössbauer	09
2. 4 – Espectroscopia na região do Infravermelho	10
2. 5 – Óxidos de Ferro	12

2. 5. 1 – Identificação por raios-X.....	20
2. 5. 2 – Espectroscopia Mössbauer.....	26
2. 5. 3 – Espectroscopia no Infravermelho.....	27
3. MATERIAIS E MÉTODOS	29
3. 1. – Amostragem dos solos.....	29
3. 2 – Metodologia	34
3. 2 1 – Difratomia de raios-X	34
3. 2. 2 – Espectroscopia Mössbauer.....	34
3. 2. 3 – Espectroscopia na região do Infravermelho.....	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4. 1 – Difratomia de raios-X	36
4. 2 – Espectroscopia Mössbauer	40
4. 3 – Espectroscopia na região do Infravermelho	49
5. CONCLUSÃO	55
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

LISTA DE FIGURAS

	Página
1. Comparação entre os difratogramas de raios-X com monocromador de níquel anterior a amostra e monocromador de quartzo posterior.....	21
2. Perfil Pedológico das áreas indicadas no mapa da figura 3.....	30
3. Mapa indicando as regiões onde foram feitas as coletas.....	31
4. Espectrograma do solo sem vinhaça, horizonte A	37
4. Espectrograma do solo sem vinhaça, horizonte B	37
4. Espectrograma do solo com vinhaça, horizonte A	38
4. Espectrograma do solo com vinhaça, horizonte B	38
4. Espectrograma do solo do canal, horizonte A	39
4. Espectrograma do solo do canal, horizonte B	39
5. Espectroscopia Mössbauer do solo sem vinhaça, horizonte A	42
6. . Espectroscopia Mössbauer do solo sem vinhaça, horizonte B.....	43
7. . Espectroscopia Mössbauer do solo do canal, horizonte B.....	43
8. Espectroscopia Mössbauer do solo com vinhaça, horizonte A.....	44
9. Espectroscopia Mössbauer do solo com vinhaça, horizonte B.....	44
10. Campo Magnético Hiperfino dos solos sem vinhaça, horizonte A e B e do solo do canal, horizonte B.....	45
11. Espectroscopia Mössbauer, com baixa velocidade, obtido do solo com vinhaça, horizonte A	48
12. Espectro vibracional na região do infravermelho da amostra sem vinhaça, horizonte A	51

13. Espectro vibracional na região do infravermelho da amostra sem vinhaça, horizonte B.....	51
14. Espectro vibracional na região do infravermelho da amostra com vinhaça, horizonte A.....	52
15. Espectro vibracional na região do infravermelho da amostra com vinhaça, horizonte B.....	52
16. Espectro vibracional na região do infravermelho da amostra do canal, horizonte A	53
17. Espectro vibracional na região do infravermelho da amostra do canal, horizonte B.....	53
18. Espectro vibracional na região do infravermelho da amostra com vinhaça, aplicada em laboratório, horizonte A	54
19. Espectro vibracional na região do infravermelho da amostra com vinhaça ,aplicada em laboratório ,horizonte B	54

LISTA DE TABELAS

	Página
1. Características físicas do Perfil P ₁ (sem aplicação de vinhaça).....	32
2. Características físicas do Perfil P ₂ (com aplicação de vinhaça).....	32
3. Características físicas do Perfil P ₃ (com aplicação de vinhaça).....	32
4. Características químicas do Perfil P ₁ (sem aplicação de vinhaça).....	33
5. Características químicas do Perfil P ₂ (com aplicação de vinhaça).....	33
6. Características químicas do Perfil P ₃ (com aplicação de vinhaça).....	33
7. Áreas referentes a distribuição de campos hiperfinos.....	46

8. Parâmetros Mössbauer de diferentes compostos de ferro.....	47
9.Parâmetros Mössbauer observados nos diferentes espectros do dubleto.....	47

EFEITOS DA MATÉRIA ORGÂNICA SOBRE ÓXIDOS DE FERRO EM UM LATOSSOLO VERMELHO.

Autor: **João Carlos Angelico**

Orientador: **Prof. Adjunto Ademércio Antonio Paccola**

RESUMO

Devido ao elevado nível de umidade e as altas temperaturas nos solos tropicais, a matéria orgânica apresenta baixa estabilidade nessas regiões. As reações de decomposição da matéria orgânica sempre levam à produção de ácidos orgânicos, e consequentemente, a um abaixamento do pH, constituindo-se, assim o principal mecanismo de produção de prótons para o meio. Os ácidos orgânicos determinam os mecanismos das reações de oxi-redução que condicionam a mobilização do ferro e manganês no solo, tanto dos estados amorfos como dos cristalinos de baixo grau. O objetivo deste trabalho foi investigar as estruturas dos óxidos de ferro, antes e após a aplicação de vinhaça no solo em condições de campo. A investigação das estruturas cristalinas foi realizada através da difração de raios-X. Utilizou-se também a espectroscopia Mössbauer devido a sua especificidade para o ferro. A matéria orgânica, assim como os grupos funcionais, foram analisados por espectroscopia na região do Infra Vermelho. Tanto a difratometria de raios-X, como a espectrometria Mössbauer, mostraram que a vinhaça age no sentido de solubilização e transformação dos óxidos de ferro. Não foi observada nenhuma alteração, na composição da matéria orgânica presente no solo estudado em decorrência da aplicação da vinhaça.

EFFECT OF THE ORGANIC MATTER ON THE IRON OXIDES IN A “LATOSSOLO VERMELHO”. Botucatu, 2000. 62p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: **João Carlos Angelico.**

Adviser: **Prof. Adjunto Ademécio Antonio Paccola.**

SUMMARY

Organic matter shows low stability in tropical regions due to the high moisture levels and temperature of the soil. Decomposition reactions of organic matter always product organic acid and a consequential pH decreasing, what constitutes the main mechanism of proton release to the environment. The organic acids determine the mechanisms of redox reactions that condition the mobilization of iron and manganese in the soil in unshaped stages and in low degree crystalline. The aim of this work was to study iron oxide structures before and after the application of sugarcane waste. X-ray diffraction was used to study the crystalline structures. The Mössbauer spectroscopy was also used because it is specific to iron. As the functional groups, the organic matter was studied using the spectroscopy in the infrared area. The X-ray diffratometry and Mössbauer spectrometry showed the action of the sugarcane waste on the solubilization and transformation of the iron oxides. It was not observed any alterations in the soil organic matter composition after sugarcane waste application.

Keywords: iron oxides, sugarcane waste, X-ray diffratometry, Mössbauer spectrometry.

1. INTRODUÇÃO

Os solos das regiões intertropicais úmidas são basicamente constituídos de uma fração de argila, onde se encontram os minerais como a caulinita, a gibsitita, a goetita e também de amorfos como os óxidos de ferro, óxidos de alumínio, óxidos de manganês e sílica. Uma outra fração contém importantes quantidades de matéria orgânica, que embora de baixa estabilidade, nessas condições climáticas, são de fundamental importância nas propriedades físico-químicas dos solos com relação à fertilidade e produtividade agrícola.

Os minerais, que muitas vezes ocupam mais de 50% do volume total dos solos, servem de suporte para as plantas, além de criarem poros no solo que armazenam água e ar. Os minerais, sob ação das intempéries, liberam nutrientes que são mantidos por outros minerais através de adsorção, troca iônica e precipitação.

Os óxidos de ferro formam-se de Fe liberado por minerais primários. A cor vermelha é muitas vezes um indício da existência de alto teor destes minerais nos solos das regiões tropicais. Ocorre outras vezes que uma pequena quantidade é suficiente para promover uma coloração semelhante, desde que se apresente com elevado grau de dispersão e finura. A Hematita (Fe_2O_3) é somente um pouco menos comum que a goetita e normalmente aparece associada com esta. Tanto a goetita como a Hematita são minerais estáveis em ambiente oxidante. Uma grande quantidade destes dois minerais em solos bem aerados (usualmente em associação com gibsita e caulinita) indicam um grau avançado de intemperismo. Íons Férricos (Fe^{3+}) podem ser reduzidos a íons ferrosos (Fe^{2+}) sobre condições de redução que normalmente ocorre em solos saturados. Observa-se assim que a goetita e a Hematita não são estáveis em ambientes redutores. Íons Ferrosos são mais solúveis do que os Férricos podendo mover-se facilmente com a água dos solos. O Fe^{2+} reoxida em Fe^{3+} quando as condições de oxidação reaparecem e goetita, lepidocrocita ou ferrihidrita podem precipitar-se. Repetidos ciclos de oxidação e redução dão origem à pequenas áreas com diferentes óxidos de ferro, o que reflete em uma distribuição não homogênea destes minerais no solo.

O presente trabalho tem por objetivo estudar a ação da vinhaça sobre os óxidos de ferro, quando aplicada ao solo nas condições de campo, através de técnicas como Difração de raios-X, Espectroscopia na região do Infravermelho e Espectroscopia Mössbauer. A espectroscopia na região do infravermelho será utilizada para análise da composição da matéria orgânica dos solos estudados. Também será feita uma análise na eficiência de cada técnica (difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer) quando usadas para estudar os óxidos de ferro.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Os solos tropicais

Os solos das regiões intertropicais são compostos basicamente por uma fração mineral e outra de matéria orgânica. A matéria orgânica apresenta baixa estabilidade nestas regiões, devido ao elevado nível de umidade e as altas temperaturas. Mesmo assim, é de fundamental importância nas propriedades físico-químicas dos solos com relação à fertilidade e produtividade agrícola. As reações de decomposição da matéria orgânica sempre levam à produção de ácidos orgânicos, e conseqüentemente, a um abaixamento do pH, constituindo-se assim no principal mecanismo de produção de prótons para o meio. Os ácidos orgânicos determinam os mecanismos das reações de oxi-redução que condicionam as reações de mobilização do ferro e manganês, tanto nos estados amorfos como nos cristalinos de baixo grau (**Paccola, 1997**).

Nas condições subtropicais e tropicais, o intemperismo de rochas basálticas, que são ricas em minerais, pode dar origem a solos argilosos, com elevado conteúdo de óxidos e hidróxidos de ferro, manganês e alumínio. Estes se encontram sob a forma de materiais amorfos, ou em condições especiais, como minerais altamente cristalizados, como, por exemplo, na forma de hematita e goeta. Os óxidos de ferro, devido à sua abundância e diversidade em graus de cristalinidade, apresentam considerável influência nas propriedades físicas e químicas dos solos.

Em muitos solos a concentração dos óxidos de ferro é relativamente baixa, que aliada ao tamanho relativamente pequeno de suas partículas, torna sua identificação bastante difícil. A difratometria de raios-X, associada a técnicas de análise química, é rotineiramente utilizada pelos cientistas de solo. Também é freqüentemente aplicada a espectroscopia na região do infravermelho, para se obter informações a respeito dos grupos funcionais presente em determinada amostra de solo. Quando se pretende caracterizar os óxidos de ferro de forma mais refinada costuma-se utilizar a espectroscopia Mössbauer. Como a espectroscopia Mössbauer é fundamentalmente sensível às modificações de ordem química, esta é capaz não só de distinguir entre os estados eletrônicos dos elementos em estudo como também dar informações da natureza dos compostos ligados ao Fe (**Bancroft, 1973**) .

2.2 A difratometria de raios-X

A aplicação dos raios-X ao estudo dos cristais foi um grande avanço das ciências. Antes de 1912, os cristalógrafos já tinham deduzido corretamente, a partir da clivagem, das propriedades ópticas e da regularidade da forma externa, que os cristais possuíam uma estrutura ordenada; porem, sua opinião concernente à geometria dos retículos

do cristal tinha somente a força de uma hipótese. Desde o uso dos raios-X, foi possível não somente medir a distância entre os planos atômicos sucessivos, mas também determinar as posições dos vários átomos dentro do cristal (**Willard et al.** 1558).

Os raios-X foram descobertos acidentalmente, por Wilhelm Conrad Roentgen em 1895, enquanto estava experimentando a produção de raios catódicos em tubos de descarga fechados, cobertos com papel preto. O feixe de elétrons, no tubo de descarga, chocava-se com o vidro do tubo, produzia uma radiação-X de intensidade baixa que fazia com que algum material fluorescente próximo luzisse no escuro. Roentgen concluiu corretamente que estava sendo produzido um novo tipo de radiação eletromagnética penetrante, denominando-a adequadamente de “radiação-X”, por causa dos muitos mistérios com ela relacionados. Roentgen não teve êxito em seus esforços para medir o comprimento da onda dos raios-X e foi este problema não resolvido que levou à descoberta da difração dos raios-X pelos cristais. Somente em 1912, dezessete anos após a descoberta da radiação-X, foram os raios-X usados no estudo dos cristais por sugestão de Max von Laue. Várias experiências, com sulfeto de cobre não tiveram êxito. Finalmente, passou-se um feixe delgado de raios-X através de uma placa de clivagem de esfalerita, ZnS, fazendo o feixe incidir sobre uma chapa fotográfica. A chapa revelada mostrou um grande número de pontos pequenos dispostos em padrão geométrico em redor de um ponto grande produzido pelo feixe de raios-X direto. Mostrou-se este padrão ser idêntico ao que se poderia predizer da difração dos raios-X por um arranjo regular dos pontos de dispersão situados dentro do cristal. Assim, uma experiência única demonstrou os arranjos ordenados, regulares, das partículas atômicas dentro dos cristais e a concordância quanto à ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios-X, com o espaçamento entre os planos do cristal. Dentro dos anos seguintes, fizeram-se grandes avanços

como resultado do trabalho dos físicos ingleses, Willian Henry Bragg e Willian Lawrence Bragg, pai e filho. Os raios-X ocupam somente uma pequena porção do espectro eletromagnético, com comprimento de onda variando entre ligeiramente mais do que $100\text{\AA}$ e $0,02\text{\AA}$. Os raios-X empregados na investigação dos cristais têm comprimento de onda da ordem de $1\text{\AA}$. Os raios-X são produzidos quando os elétrons, movendo-se a uma velocidade elevada, se chocam com os átomos de qualquer elemento. Os elétrons orbitais das camadas K, L e M, situados profundamente dentro da estrutura extra-nuclear do elemento sob bombardeio são elevados fugazmente a estados de excitação pela contribuição da energia dos elétrons que bombardeiam. Destes estados excitados, os elétrons orbitais retornam a seu estado básico, estável, emitindo no processo quanta de radiação de energia. Esta é a radiação-X (**Warren**, 1990).

Segundo **Willard et al**, (1958) a natureza dos raios-X depende do metal do alvo e da voltagem aplicada. Não se produzem raios-X até que a voltagem alcance certo valor mínimo dependente do material do alvo. Neste momento, gera-se um espectro contínuo de raios-X. Este espectro contínuo que contém todos os comprimentos de onda dentro de uma faixa é análogo à luz branca no espectro visível e denomina-se radiação branca. Quando a voltagem vai aumentando no tubo, aparece superposto sobre a radiação branca um espectro linear ou radiação característica, peculiar ao material do alvo. Esta radiação característica, muitas vezes mais intensa do que a radiação branca consiste em vários comprimentos de onda isolados, dos quais pode ser selecionado um comprimento de onda único, mediante filtração. Sendo análogo à luz monocromática no espectro visível, denomina-se radiação-X monocromática. Quando um feixe de raios-X incide sobre um cristal, penetra no mesmo, e a “reflexão” resultante não é a partir de um plano único, mas de um número quase infinito de

planos paralelos, cada um deles contribuindo um pouco para a “reflexão” total. Para que a “reflexão” seja de intensidade suficiente para ser registrada, as “reflexões” individuais devem estar em fase entre si. Nesta situação demonstra-se a seguinte relação matemática: $n\lambda = 2d \sin \theta$, conhecida como equação de Bragg. Para um espaçamento d e um comprimento de onda λ dados, as reflexões ocorrerão somente para os ângulos de θ que satisfaçam a equação. Quando o cristal é girado vagarosamente, não há reflexão até que o feixe incidente faça um ângulo θ que satisfaça a equação de Bragg, com $n = 1$. Prosseguindo a rotação haverá outras reflexões somente quando a equação for satisfeita para certos ângulos θ com $n = 2, 3, 4, \dots$. Estas são chamadas de reflexões de primeira, segunda e terceira ordem (Zachariasen, 1994).

2.3 Espectroscopia Mössbauer

O efeito Mössbauer, foi descoberto em 1958 por um estudante de pós-graduação chamado Mössbauer, sendo agraciado com o prêmio Nobel em 1961, porque o efeito por ele descoberto conduziu por si só a uma enorme variedade de medidas de energia extremamente precisas) é um método espectroscópico de observação da fluorescência de ressonância nuclear de raios- γ que usa as transições de recuo livre dos núcleos ligados em uma rede cristalina. Uma característica importante dessa radiação, em condições ótimas para medida, são as linhas extremamente agudas (Ewing, 1972).

Para se obter o espectro Mössbauer, utiliza-se um pai radioativo como fonte de raios - γ . O ^{57}Co é muito empregado para a população do nível 14,4 KeV do ^{57}Fe . A fonte, é então, posta a oscilar lentamente ao longo da linha que a uni ao material absorvente (amostra a ser analisada). Este movimento produz variações ou deslocamentos Doppler positivos e

negativos na frequência do raio- γ , acarretando variações positivas e negativas extremamente pequenas na sua energia. Desta forma, a energia do raio- γ varia entre valores inferiores e superiores à energia da ressonância, correspondente à energia do primeiro estado excitado do material da fonte radiativa. (Swartzendruber & Bennett)

Segundo Enge (1972), os primeiros parâmetros que podem ser determinados por um espectro Mössbauer são: o deslocamento isomérico (δ), a constante de acoplamento de quadrupolo (Δ) e o campo magnético (H). outros parâmetros tal como a largura do pico (Γ), podem fornecer informações úteis sobre a possibilidade da presença de componentes não determinados no espectro. A intensidade do deslocamento isomérico é determinada pela diferença na densidade eletrônica dos núcleos dos átomos do material absorvor e dos núcleos do material referência. Desta forma um deslocamento isomérico não nulo é detectado por um deslocamento do “centro de gravidade do espectro”. A constante de acoplamento de quadrupolo é uma medida da componente principal do gradiente campo elétrico no núcleo do ferro, e este é composto por componentes do ambiente eletrônico do átomo de ferro e das cargas que rodeiam os átomos. No ^{57}Fe , onde os spins dos estados fundamentais e excitados são $\frac{1}{2}$ e $\frac{3}{4}$, respectivamente, um gradiente campo elétrico não nulo resulta em uma degenerescência no estado da rede, por conseguinte, dois picos são observados no espectro.

2.4- Espectroscopia na Região do Infravermelho

Quem primeiro aplicou espectrometria de infravermelho para estudar fases orgânicas e inorgânicas, foram os mineralogistas e químicos orgânicos. Por isso técnicas de infravermelho não foram usadas extensivamente no estudo dos solos. Devido ao avanço da

tecnologia, técnicas de preparo e processamento de dados que ocorreu nos últimos anos o método passou a ser bastante usado. Experiências iniciais com infravermelho têm incluído estudos focalizados na identificação da composição mineral de partículas do solo com 10 μm . As principais aplicações no solo nas pesquisas científicas incluem especialmente a identificação das fases minerais em pequenas seções do solo de forma a complementar as informações obtidas por raios-X (**White & Roth**, 1986).

A radiação infravermelha foi descoberta por Herschel, em 1800, e por volta de 1900, Coblentz obteve espectros de absorção no infravermelho de grande número de compostos orgânicos em estado sólido, líquido e vapor. A região do espectro eletromagnético de interesse na aplicação de infravermelho para o estudo de componentes do solo é aquela região consistindo de energia radiante de comprimento de onda ligeiramente maior do que aquele associado com a luz visível. Os termos usados para especificar a posição do intervalo infravermelho são: o comprimento de onda (λ), em unidades de micro-metros, e a frequência (ν) ou número de onda, medido em unidades de ondas por centímetro. A frequência pode ser associada ao comprimento de onda pela relação $\nu = c / \lambda$ (**Sala**).

A região infravermelha completa pode ser subdividida como segue: infravermelho próximo, 13300 a 4000 cm^{-1} ; infravermelho médio ou fundamental (rotacional e vibracional), 4000 a 400 cm^{-1} ; e infravermelho distante ou termal 400 a 20 cm^{-1} . A região de interesse primário no estudo dos componentes dos solos está entre a frequência de 4000 e 200 cm^{-1} (**Hallyday & Resnick**, 1984).

A frequência de oscilação dos átomos e moléculas em torno de suas posições de equilíbrio é de 10^{13} a 10^{14} ciclos/segundo. Radiação infravermelha tem frequência neste intervalo e promove transições nas moléculas entre níveis de energia rotacional e vibracional

do estado fundamental de energia eletromagnética. A interação da radiação eletromagnética com movimento vibracional dos núcleos origina o espectro vibracional no infravermelho. Somente as vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho convencional. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética e o resultado do processo é absorção da energia radiante. Observa-se, assim, que a absorção ocorre quando a frequência da radiação, multiplicada pela constante de Planck, tem o mesmo valor da diferença de energia entre dois estados vibracionais, ou seja, o processo envolve uma ressonância entre a diferença de níveis de energia da molécula e a radiação eletromagnética (**Eisberg & Resnick**, 1994).

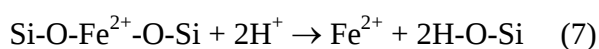
2.5 Óxidos de ferro

Os óxidos e hidróxidos de ferro são os mais abundantes dos óxidos metálicos nos solos, em diferentes regiões climáticas, dispersos como partículas muito finas em variadas concentrações. Os vários tipos de óxidos de ferro e a maneira como estão distribuídos determinam a cor de muitos solos. Devido as características químicas e a alta área específica de suas partículas esses óxidos são eficientes adsorvedores de ânions inorgânicos (como silicatos e molibdênios), ânions orgânicos (como ácido cítrico, oxálico, málico, etc. e húmicos) e também de cátions (como: Al, Cu, Pb, V, Zn, Co, Cr, e Ni), que podem ser adsorvidos sobre a superfície ou incorporados na estrutura dos óxidos (**Dixon**, 1991).

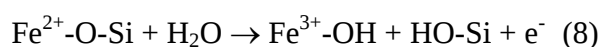
Segundo **Dixon & Weed**, (1989) o ferro é um dos elementos mais comuns das rochas da crosta terrestre, aparecendo principalmente ligado a silicatos, em estado

divalente, em muitas rochas magmáticas. Sob ação de intempéries, o ferro pode ser oxidado na própria estrutura do silicato, ou liberado.

A liberação do ferro pode ocorrer por oxidação, ou então, na presença de prótons o silicato pode se quebrar pela seguinte relação:



Quando esta reação ocorre em ambientes onde O_2 está presente, ocorre a imediata oxidação do ferro. Existem situações onde ocorre desequilíbrio da carga resultante na estrutura do silicato, enfraquecendo-a, e, conseqüentemente, provocando sua ruptura. Depois de solto, imediatamente os íons Fe^{3+} se hidrolizam quando em contato com H_2O . Esta reação será do tipo:



Os cátions de Fe^{3+} tem alta afinidade pelo ligante OH, o que garante ao ferro a propriedade de se hidrolisar e formar óxidos de baixa solubilidade em $\text{pH} > 3$, e, conseqüentemente, tornando o cátion hidratado Fe^{3+} um ácido forte (**Berner & Schott, 1982**).

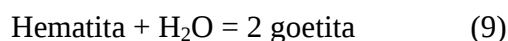
A unidade estrutural básica para todos os óxidos de ferro é octaédrica, ficando cada átomo de ferro cercado por seis íons de oxigênio, ou então, por íons de oxigênio e hidroxilas alternadamente, originando, desta forma, diferentes arranjos octaédricos. É muito comum a substituição de ferro por outros cátions metálicos na estrutura dos óxidos, porém, em condições naturais, o alumínio (Al) substitui com mais frequência. O limite superior de substituição por Al varia com a estrutura de cada mineral. O menor raio iônico do Al^{3+} comparado ao Fe^{3+} causa um encolhimento aproximadamente linear no tamanho da célula unitária com o aumento do grau de substituição (**Dixon & Weed, 1989**).

Dixon (1991), estudando as argilas, cita a importância dos óxidos de Fe e Mn nos solos, assim como outros minerais. Segundo o autor os óxidos de ferro nos solos ocorrem principalmente na forma de goetita e hematita contendo muitas vezes o Al substituído em suas estruturas; conseqüentemente os cristais são menores e menos solúveis que suas contrapartidas ideais. Os óxidos de Fe contribuem para coloração, agregação e propriedades adsorptivas do solo. A retenção de elementos metálicos e a oxidação do Fe são fortemente influenciadas pelos óxidos de Mn. O autor cita ainda a lithioforita, como um novo grupo de minerais que se forma em solos ácidos, sendo influenciado pelo Al na estrutura ou posições intercamadas devido ao intemperismo.

Nakai & Yoshinaga (1992), compararam a reatividade dos constituintes cristalinos com os não cristalinos através da adsorção de fosfato, área superficial específica, na fração argila de solos não vulcânicos no Japão. Os constituintes cristalinos adsorvem melhor o fosfato, especialmente pela extração de óxidos de ferro com oxalato. As áreas específicas superficiais foram similares em ambas as frações.

Para verificar a incorporação simultânea dos íons divalentes: Mn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} na estrutura da goetita formada a partir da ferrihidrita **Cornell** (1991) obteve Goetita metal-substituídas por fervura de ferrihidrita-metal co-precipitadas a pH 12 e 70° em frascos de polietileno por 40 dias. A concentração de Mn, Ni, Co e Fe na solução de extração foi medida para verificar o enriquecimento da ferrihidrita por metais de substituição. Encontrou-se que a incorporação simultânea na estrutura da goetita de uma mistura de cátions até o limite de 0,12 de fração molar pode se realizada. A extensão de substituição isomorfa de íons individuais depende não apenas do raio e carga do íon substituído, mas também da extensão que o íon coordena com o grupo funcional da ferrihidrita.

As variáveis que afetam a estabilidade do ferro são: concentração da solução (Fe^{3+} , Fe^{2+}), pH, Eh, e atividade H_2O . Sob ação de todas essas variáveis, e também das condições em muitos solos aeróbicos, a goetita é a fase mais estável. **Langmuir & Whittemore** (1971) verificaram que o tamanho da partícula também é uma variável importante na sua estabilidade. Eles calcularam a dependência da Energia Livre de Gibbs, como uma função do tamanho da partícula, na formação da goetita pela hematita, adicionando-se água.



Concluíram, através dos cálculos, que para partículas de mesmo tamanho, com diâmetro maior que 76 nm, a goetita era mais estável do que a hematita; porém, para partículas de diâmetros

menores que 76 nm, a hematita apresentou-se mais estável. Vale ressaltar, que muitos solos apresentam alta concentração de goetita, mesmo com um considerável número de partículas com diâmetros menores que 76 nm. Teoricamente, essas partículas seriam convertidas em hematita, mas isso não tem sido observado na prática.

Outra variável que teoricamente pode modificar a estabilidade da hematita e goetita é a "migração" de íons externos para as suas estruturas, como, por exemplo, Al substituindo o Fe^{3+} . De acordo com cálculos realizados por **Troland & Tandy** (1987); a substituição pelo Al aumenta a estabilidade da goetita com relação a hematita. Novamente, este postulado, não tem sido confirmado nas condições de campo, pois, a temperaturas entre 4 e 25°C, a hematita facilmente se forma somente com a presença da água.

Comumente a goetita é o único óxido de ferro pedogênico em solos de temperatura moderada. Já em regiões quentes (como em áreas tropicais e subtropicais) a goetita aparece associada com hematita. Baixas temperaturas, alta atividade H_2O e alta concentração de matéria orgânica favorecem a goetita e pode ser responsável pela relativa ausência de hematita em solos de regiões frias ou temperadas. Observa-se então um aumento gradativo na razão da hematita para a goetita com o aumento da temperatura do solo (**Filtzpatrick & Le Roux**, 1978).

Curi & Franzmeier (1984) estudaram alguns solos do Brasil central para verificar a razão hematita/ goetita. Verificou-se que solos elevados e secos eram vermelhos e, portanto, com alta concentração de hematita. Contrastando com solos dos vales, que eram amarelos e livres de hematita.

Similarmente **Pena e Torrent** (1984) estudaram solos da Espanha, verificando que a concentração de hematita era alta em regiões bem drenadas, mas continham essencialmente goetita quando pouco drenadas.

Kemp (1985) estudou a relação entre cor e quantidade de óxidos de Fe presentes na fração $< 2 \mu\text{m}$ de amostras de solos inundadas e não inundadas do leste da Inglaterra. A correlação: ferro extraído por oxalato, extraído por ditionito e o teor de goetita, com a cor vermelha do solo, não foi significativa. O teor de hematita apresentou uma forte correlação com a cor vermelha. O autor ressalta que a cor vermelha, nos limites de croma de 7,5 YR e 5YR, não pode ser o único indicador da pedogênese pré-devoniana na Inglaterra. Nas regiões úmidas e frias, freqüentemente os solos são ricos em matéria orgânica. É possível que a matéria orgânica tenha um efeito direto sobre a formação da goetita e/ou hematita. A ocorrência comum do solo superficial amarelo sobre o subsolo vermelho sugere que na presença da matéria orgânica, a formação da goetita pode ser favorecida (**Dixon**, 1989).

Uma outra variável que influencia a razão goetita / hematita é o pH do solo. **Kämpf & Schwertmann** (1982) analisaram alguns solos do Sul do Brasil, enfocando a influência do pH sobre a razão goetita / hematita. Dentro de um intervalo de pH de 4 a 6, foi verificado uma correlação negativa entre o pH do solo e a razão goetita / hematita. Um máximo para a formação da goetita, a partir da ferrihidrita, foi obtida com pH em torno de 4 e para a formação da hematita (mínimo de goetita) a pH de 7 a 8.

Segundo **Schwertmann & Taylor** (1989) a goetita se forma através da nucleação e crescimento de cristal, utilizando preferencialmente íons monovalentes Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. Estes monômeros podem ser de alguma fonte de Fe (incluindo a ferrihidrita) sobre certas condições. A hematita ao contrário, se forma da ferrihidrita ou seus

precursores através de agregação e rearranjo da estrutura interna das partículas. Esse processo aparece provavelmente por causa da ferrihidrita já possuir um tipo de estrutura da hematita, exceto que esta é altamente desordenada e contém água. Com aumento do pH, os íons $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ perdem potencial, reduzindo, desta forma, a razão de formação da goetita de modo que a hematita é favorecida. Em climas frios e úmidos, os complexos orgânicos são relativamente estáveis, portanto a liberação de Fe^{3+} é reduzida e a possibilidade de produto solubilizado da ferrihidrita é reduzida, inibindo a formação de hematita. A goetita, entretanto, é favorecida, uma vez que núcleo pode se formar de espécies solúveis $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ liberada. Ao contrário, se a razão de Fe liberado da fonte é aumentada, ou se a separação dos complexos orgânicos do Fe é acelerada, como em climas quentes e secos, a probabilidade de produto solubilizado da ferrihidrita é aumentada. Uma vez formada, a ferrihidrita pode atuar como uma fonte de hematita bem como goetita. Em geral, entretanto, hematita e goetita se formam via dois processos competitivos.

Schwertmann & Kampf (1985) analisaram alguns solos do Rio Grande do Sul e Goiás. A goetita e a hematita predominaram entre os óxidos de ferro. A substituição de Al encontrada foi de 10 moles % para a hematita e de 15 a 25 moles % para goetita no Rio Grande do Sul, em Goiás a hematita apresentou 15 moles % e a goetita 33 moles %. O tamanho dos cristais de hematita foi medido pela largura de linha de XRD, estando entre 20 e 30 nm no eixo x e 10 e 15 nm no eixo z. A goetita apresentou cristais menores, porém não foram estimados seus valores reais.

A formação da lepidocrocita nos solos só ocorre quando íons divalentes (Fe^{2+}) estão presentes. A goetita se forma tanto de íons divalentes (Fe^{2+}) como trivalentes (Fe^{3+}). Em regiões muito aeradas, os íons Fe^{2+} tornam-se oxidados, formando a lepidocrocita.

Schwertmann & Fitzpatrick, (1977) observaram que os óxidos de Fe compactamente coesos, ao longo das raízes, apresentavam-se com alta concentração de goetita, enquanto a lepidocrocita era mais concentrada em regiões mais afastadas das raízes. Uma explicação coerente para esta distribuição foi a seguinte: devido a alta pressão parcial de CO₂ próximo as raízes, como os autores confirmaram em experimentos de laboratório, a goetita foi favorecida sobre a lepidocrocita quando em solução Fe²⁺.

Campbell & Schwertmann, (1984) estudaram a relação da ferrihidrita - goetita. Eles observaram que a concentração de ferrihidrita aumentou proporcionalmente com a concentração de Carbono (C) na amostra, indicando uma forte influência da matéria orgânica do solo na estabilização da ferrihidrita. Segundo os autores em uma escala de tempo pedogênica, a ferrihidrita é transformada em um óxido de ferro mais estável. Assim, a ferrihidrita pode ser considerado um óxido de ferro "jovem". A presença de ferrihidrita com fases FeOOH geralmente indicam que as condições ambientais não são muito favoráveis para o desenvolvimento do cristal, e àquelas fases FeOOH associadas são pobremente cristalinas.

Cornell & Giovanoli (1991) usaram difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmitância para estudar as interações do Mn e akaganeita em meio neutro e alcalino. Em pH > 12 o Mn precipitou-se como hausmanita e birnessita, e em manganita para valores de pH entre 5,5 e 8,5. A taxa de transformação ou dissolução da akaganeita, que transformou-se em goetita e hematita, foi retardada por espécies de Mn adsorvidas. Akaganeita não retardou a recristalização das fases do Mn. A formação de fases Mn-Fe misturadas parecem requerer uma relação Mn²⁺ : Fe > 0,02; esta relação não foi alcançada devido a oxidação do Mn²⁺ na superfície da akaganeita.

Giovanoli & Cornell (1992) estudaram a influência de alguns cátions divalentes (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) na cristalização da ferrihidrita. Com exceção do Mn^{2+} , todos os outros íons estabilizaram a ferrihidrita e aumentaram a quantidade de hematita como produto da reação. O aumento na covalência desses metais ao longo da série é indicado como o fator responsável pela estabilização desses íons. Esses metais podem repor algum Fe^{3+} na estrutura dos produtos de cristalização. A substituição isomorfa é influenciada pela relação entre o raio iônico e cargas do Fe^{3+} e, os íons de substituição, e também pela congruência da dissolução do metal/ ferrihidrita co-precipitada.

A redução microbiana de metais foi estudada por **Nealson & Myers** (1992). Foi examinado um grupo simples de organismos redutores de Mn (IV) e Fe (III) do grupo *Shewanella putrefaciens*, discutindo-se suas propriedades. É sugerido que a habilidade para reduzir óxidos de Mn e de Fe sob condições anóxicas pode ser mais comum que previamente pensado.

Larson (1990) testaram a habilidade de três archaebactérias para oxidar e crescer automaticamente sobre a pirita, com o objetivo de explorar sua potencialidade para desulfurização do carvão. Apenas *A. brierlyi* pode oxidar e crescer autotroficamente sobre a pirita. Jarosita formou-se durante a oxidação da pirita, resultando na precipitação de sulfeto de ferro. A composição do meio afetou a intensidade da jarosita.

2.5.1 Identificação por raios-X.

Para uma identificação mais refinada das várias fases cristalinas, se torna necessário usar método físicos. A difração de raios-X é mais freqüentemente aplicada.

A difração de Raios-X é usada tanto para identificar as fases minerais do solo, como para determinar suas estruturas. Os minerais dos solos são usualmente estudados usando-se o método do pó. Uma amostra em pó, com partículas cujo diâmetro é menor que 50 μm , é colocada em um difratômetro e irradiada com raios-X. Um gráfico de intensidade de raios-X difratada versus ângulo de difração é obtido. Uma relação matemática simples, conhecida por lei de Bragg's (expressa por $n\lambda = 2d\sin\theta$) é então usada para relacionar os picos do gráfico de raios-X com a distância entre os planos de difração dos átomos que compõem os cristais (Schulze, 1989).

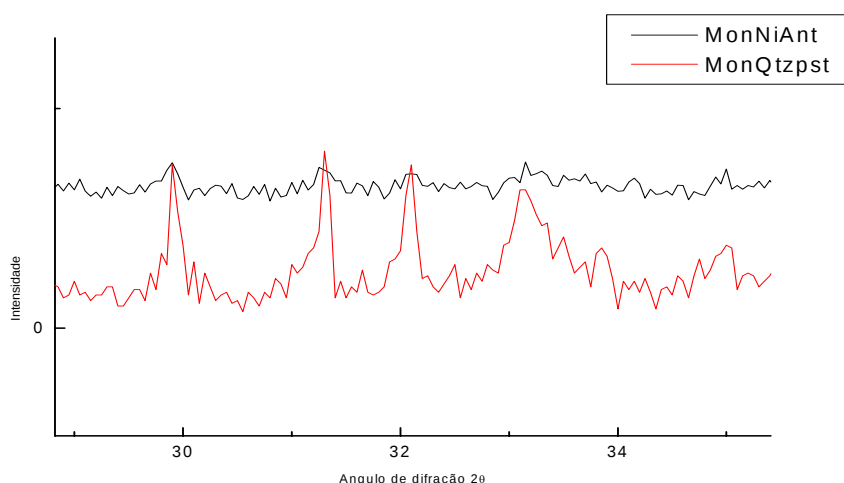


Figura 1 - Comparação entre os difratogramas de raios-x com monocromador de níquel anterior a amostra e monocromador de quartzo posterior .

Com o objetivo de se reduzir o alto "background" causado pela fluorescência da radiação $\text{CuK}\alpha$ do tubo de raios-X nas amostras ricas em ferro, usa-se um monocromador de $\text{CoK}\alpha$ ou $\text{FeK}\alpha$, depois que a radiação seja aplicada na amostra. A filtragem da radiação-X também pode ser feita com filtro de quartzo, o que reduz drasticamente o "background". A

figura 1 compara dois difratogramas, um obtido com filtro anterior à amostra e outro posterior. Observa-se pela figura que se colocando o monocromador de quartzo depois da amostra obtém-se picos mais nítidos (**Paccola**, 1997)

Schwertmann & Taylor, (1989) descreve os principais picos “gerados” pelos óxidos de ferro em um difratograma. A goetita pode ser reconhecida no difratograma de raios-X por suas fortes linhas dos planos (110), (130) e (111) em 4,18 Å, 2,69 Å e 2,45 Å, respectivamente. Nas amostras com baixa concentração de goetita e alta quantidade de quartzo a linha (110), a mais intensa, pode ser de difícil resolução devido sua associação com a linha (110) do quartzo em 4,26 Å. O pico em 2,69 Å indica que a goetita e/ou hematita estão presentes, uma vez que a forte linha da hematita a 2,70 Å em (104) e a linha (130) da goetita são coincidentes. Se uma quantidade suficiente de goetita está presente, sua linha (111) a 2,45 Å, também é visível. Esta linha pode, entretanto, sofrer interferência da linha 2,47 Å da lepidocrocita; 2,45 Å e 2,42 Å da gibbsita e 2,46 Å do quartzo.

Uma boa estimativa da substituição por Al pode ser feita pela posição da linha no difratograma de raios-X, baseado no fato de que a substituição por Al provoca, proporcionalmente, uma diminuição nas dimensões da rede. Este método é válido em situações onde não existam outros cátions "estranhos" na rede.

A hematita é identificada no difratograma de raios-X através dos picos (104) e (110) a 2,70 Å e 2,52 Å, respectivamente. Quando a amostra contém goetita associada não é possível separá-la da hematita na linha 2,70 Å. Este problema deixa de existir se ocorrer substituição por Al, já que, a goetita é mais fortemente substituída, tendo seu pico mais deslocado daquele da hematita. A hematita, na presença da goetita, também pode ser reconhecida pela intensidade da razão dos picos 2,70 Å e 2,45 Å. Esta razão fica em torno de

0,6 se a hematita não esta presente, e aumenta com o aumento da concentração da hematita. A substituição de Al pode ser determinada de forma análoga a goetita.

Os dois picos mais intensos da maghemita estão localizados em 2,95 Å e 2,52 Å. A magnetita "gera" picos em 2,97 Å e 2,53 Å. Devido à proximidade destes valores é comum os difratogramas apresentarem um único pico largo, envolvendo os dois valores. As linhas da magmita se deslocam significativamente, diminuindo os valores de d se o mineral é substituído por Al.

Devido sua razoável cristalinidade em muitos solos, o principal pico da lepidocrocita em (020) a 6,25 Å é muito aguçado, dificultando de uma certa forma sua visualização. Outro pico, mais facilmente identificado, aparece em 1,93 Å.

A baixa cristalinidade da ferrihidrita torna-se um empecilho na sua identificação, particularmente quando está associada com outras fases cristalinas. Uma linha forte, em 2,54 Å, costuma aparecer. Quando a amostra apresenta uma baixa concentração de ferrihidrita, torna-se necessário aplicar difração diferencial de raios-X ou um tratamento químico, para se obter os resultados desejados.

Uma estrutura similar à ferrihidrita é encontrada na ferrxyhita, assim obtém-se os mesmos picos no difratograma, com exceção da linha 1,97 Å que não aparece. A forte linha, em 2,54 Å, entretanto, é simétrica.

Em certas situações a identificação dos minerais de óxidos de ferro é difícil. Isto ocorre por duas razões: primeiro devido à pequena porcentagem dos óxidos de ferro nas amostras, e também, devido a certos óxidos, como é o caso da ferrihidrita, "gerarem" picos tão largos que acabam dificultando os picos dos outros minerais presentes na amostra. **Schulze** (1981) descreve um método para se obter modelos de difração de raios-X de solos com baixa

concentração de óxidos de ferro e também minerais com largos picos de difração conhecidos como método de difração diferencial de raios-X. O autor desenvolve seu trabalho baseado no fato que um difratograma de raios-X, de uma determinada amostra, contendo óxidos de ferro, é gerado por dois padrões: o padrão dos minerais óxidos de ferro e o padrão dos outros minerais. Se um padrão é obtido antes de qualquer tratamento e outro de uma amostra tratada por dissolução seletiva total ou parcial dos óxidos de ferro, o segundo modelo seria idêntico ao primeiro, exceto que os picos dos componentes dissolvidos estariam ausentes. A subtração dos modelos obtidos depois do tratamento com aqueles sem tratamento resultaria no modelo dos óxidos de ferro. Com a remoção dos óxidos de ferro, os minerais restantes são concentrados e o coeficiente de absorção da amostra pode ser mudado. O resultado é que o difratograma de raios-X das amostras tratadas geralmente tem uma intensidade forte por toda sua extensão em relação àquela amostra não tratada. Entretanto a intensidade relativa dos dois modelos seria essencialmente a mesma. Para subtrair os dois padrões, os picos comuns a ambos possuem a mesma altura e intensidade, por isso, é necessário multiplicar todos os pontos da amostra tratada por um fator menor que a unidade. A subtração deste padrão com o padrão sem tratamento, produz se então, um difratograma diferencial correto. Alguns trabalhos feitos pelo autor mostram que com a difração diferencial de raios-X, pode-se detectar goethita, hematita, ou ambas, em concentração da ordem de 2%. Quando aproximadamente 5% ou mais de ferro está presente na amostra, os "difratogramas diferenciais" de raios-X podem ser usados para uma caracterização mais detalhada, tal como determinação da razão goethita/ hematita e medidas da posição dos picos. Também é possível fazer a identificação e caracterização de minerais cristalinos, tal como a ferrihidrita. Vale ressaltar que o processo não se restringe aos óxidos de ferro.

Uma outra maneira de melhorar os difratogramas obtidos de amostras com baixa concentração de ferro é por meio da separação magnética dos óxidos de ferro presentes no solo. **Schulze & Dixon** (1979) desenvolveram um trabalho utilizando esta técnica para separar os óxidos de ferro (e também outros minerais magnéticos) das argilas. Foram selecionados seis solos do horizonte B. As amostras de solos foram tratadas quimicamente para dissolver carbonatos. A matéria orgânica foi "destruída" com 30% de H_2O_2 . As amostras foram dispersas em solução Na_2CO_3 em pH 10,5 e a fração argila $< 2\mu\text{m}$ foi separada da fração silte por centrifugação. A argila $< 2\mu\text{m}$ foi floculada por redução do pH para aproximadamente 5,3 com HCl 1N e por adição de NaCl. As argilas consolidadas foram lavadas com etanol. As amostras foram, então, transferidas para frascos Erlenmeyer com água deionizada e aquecidos suavemente sobre uma placa quente até o odor do etanol não ser detectado e a temperatura da substância alcançar 100°C . O aquecimento do etanol aumenta a eficiência da dispersão ultra-sônica subsequente. As argilas $< 2\mu\text{m}$, em suspensão, tiveram seus pH ajustados em 10,5 com NaOH 1M. A suspensão foi colocada em ultra-som por 15 minutos em frequência de 20KHz. As argilas $< 2\mu\text{m}$ foram, então, fracionadas dentro do intervalo de 2-0,2 μm e em $< 2\mu\text{m}$ por centrifugação repetida e lavagem com solução Na_2CO_3 . Filtraram-se as duas frações por um separador de alto gradiente magnético, sendo, posteriormente, as suspensões, floculadas por acidificação a um pH de 5,3. As argilas floculadas foram lavadas com etanol 95% até ficar livre do Cl^- . O restante foi suspenso em água e a fração magnética foi suspensa em solução NaOH com pH 10 para obter a dispersão. Finalmente as amostras (tanto as filtradas como as frações magnéticas) foram preparadas para análise por difração de raios-X. Os resultados mostraram que a técnica melhora a qualidade dos difratogramas de raios-X obtidos de solos com baixa concentração de

óxidos de ferro. Mostrando-se eficiente na concentração dos óxidos de ferro destes solos com um mínimo de tratamento químico.

Paccola (1997) questiona a validade de técnicas deste tipo, argumentando que o solo não pode ser considerado um corpo estático, que responde automaticamente às análises Químicas, Físicas e Biológicas de forma linear e cartesiana. Portanto, um tratamento químico nas amostras de solos pode provocar mudanças na estrutura e na composição, que comprometeriam os resultados finais da pesquisa. As análises físicas apresentam uma certa vantagem sobre as químicas, por não afetarem a estrutura do material.

De qualquer forma uma visão holística do sistema seria ideal, considerando que o resultado final nem sempre é previsível, como mostra a teoria do Caos (**Guerrine, 1998**).

2. 5.2 Espectroscopia Mössbauer

A alta sensibilidade do método Mössbauer se deve a sua especificidade para o Fe em seus dois estados de valência e em vários meios com diferentes fases sólidas (**Murad, 1987**).

Na espectroscopia Mössbauer, a quantidade de gueta pode ser estimada pela intensidade de seus sextetos hiperfinos. Solos goetíticos usualmente não são magneticamente ordenados a 298 K, de qualquer maneira, por causa da baixa cristalinidade e/ou substituição por Al, medidas da espectroscopia Mössbauer à baixa temperatura se torna necessária. (77K e 4,2K). O campo hiperfino diminui tanto com a diminuição da cristalinidade como com o

aumento da substituição pelo Al, assim esses efeitos não podem ser separados com base no campo hiperfino (**Janot & Gilbert, 1970**).

Para material que não seja super-paramagnético, a hematita usualmente pode ser reconhecida por espectroscopia Mössbauer a 295K. Em baixa temperatura, onde a gueta também é magneticamente ordenada, a hematita pode ser distinguida por seu alto campo hiperfino. Com diminuição da cristalinidade, a proporção da hematita mostra uma transição Morin abaixo de 250K diminuindo (mudando o sinal do quadrupolo) ou pode ser totalmente suprimida. Como ocorre com a gueta, o campo hiperfino da hematita também diminui com o aumento da substituição do Al, mas novamente este efeito é dominado pelo grau de cristalinidade (**Murad & Schwertmann, 1983**).

2. 5.3. Espectroscopia de Infravermelho

O espectrograma de infravermelho da ferrihidrita natural usualmente mostra uma banda larga entre 930 e 970 cm^{-1} atribuída à ligação Fe-O-Si (**Janot, 1970**).

Embora progressos consideráveis tenham sido feitos na aplicação da física de estado sólido e teoria de grupo para um entendimento da vibração dos cristais em mineralogia, as incertezas introduzidas, tais como, efeito de ordem - desordem e variações de composição destes sistemas complexos particulares, existem restrições sobre a validade destas aproximações. Estudos cuidadosos de famílias bem caracterizadas de minerais naturais e sintéticos têm fornecido uma base sólida para relatar variações estruturais e de composição dos traços espectrais. A porcentagem de mineral que pode ser detectada qualitativamente em uma amostra depende largamente da intensidade da banda de absorção do mineral

diagnosticado. Minerais que possuem fortes bandas, tais como: gibbsite, caulinita, quartzo e calcita podem ser detectados a concentrações de 1 a 2%; expandindo a escala e aplicando métodos computacionais o espectro pode ser detectado a níveis de 1% sobre condições favoráveis. Minerais cujas estruturas permitem substituições isomorfas, tais como: micas, Smectites e cloritas podem ser de difícil identificação em amostras policomponentes por causa das características distintas de seus espectros mudarem com a composição química podem sobrepor-se a regiões do espectro. Segundo **White & Roth** (1986) devido ao intervalo do comprimento de onda envolvido no espectro infravermelho, o tamanho da partícula tem um efeito pronunciado sobre o espectro de absorção. O pré-requisito para se obter um espectro infravermelho satisfatório é o de que as amostras sejam compostas de partículas com tamanho menor do que o comprimento de onda da radiação infravermelha usada. Desde que se usa frequentemente comprimento de onda no intervalo de 2,5 a 50 μm e a fração da argila é menor do que 2 μm , a análise pode ser feita sem a necessidade de redução do tamanho da partícula. Sedimentos e areia precisam ser reduzidos a partículas de tamanho menor para serem estudadas com mais precisões.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Amostragem do solo.

Foram escolhidas três áreas no Município de Lençóis Paulista (todas com plantação de cana de açúcar) com Latossolo Vermelho Eutrófico textura média. O material foi coletado em regiões bem próximas de modo a não se ter grandes variações na sua composição original, sendo que uma região não tinha sido irrigada com vinhaça (**P₁**, área 20-16-03; figuras 2 e 3) e nas outras duas áreas (**P₂**, e **P₃**) ocorreu aplicação da vinhaça, já as amostras da região **P₃** foram colhidas do fundo de um canal por onde escoou a vinhaça ao campo, por alguns meses. Na ocasião da coleta o canal se encontrava seco (**Embrapa**, 1999).

O horizonte A foi coletado de 0 a 25 cm e o horizonte B a uma profundidade de 25 a 50 cm.

Quando a vinhaça é aplicada no solo para suprir a adubação utiliza-se aproximadamente 100m^3 por há sendo que por aspersão costuma-se aplicar até 300 m^3 por ha. Especificamente nos solos estudados foi aplicado em torno de 100m^3 por ha por um período de aproximadamente 10 anos, porém não de forma contínua.

Em uma parte dos solos coletados na região do perfil P_1 foi aplicada vinhaça, no laboratório e mantido em estufa, à temperatura de 30° , por 60 dias, para posteriores análises de espectroscopia na região do infravermelho. A quantidade de vinhaça aplicada foi aproximadamente igual àquela aplicada no campo, ou seja, 100 m^3 por ha.

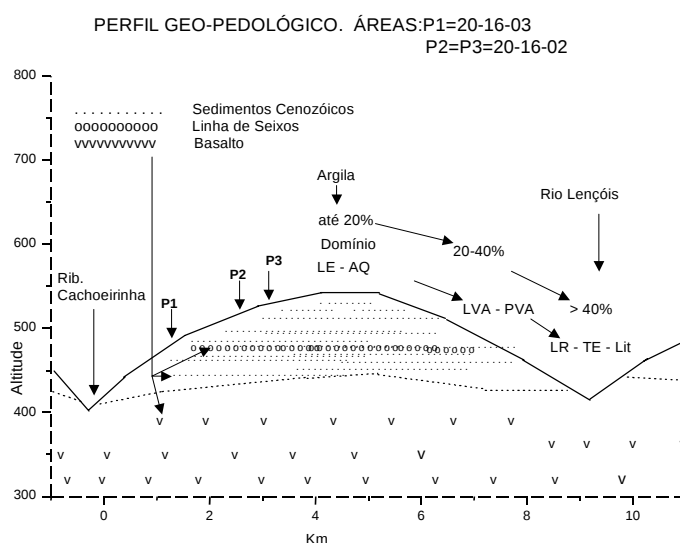


Figura 2 – Perfil Pedológico das áreas indicadas no mapa da figura 3.

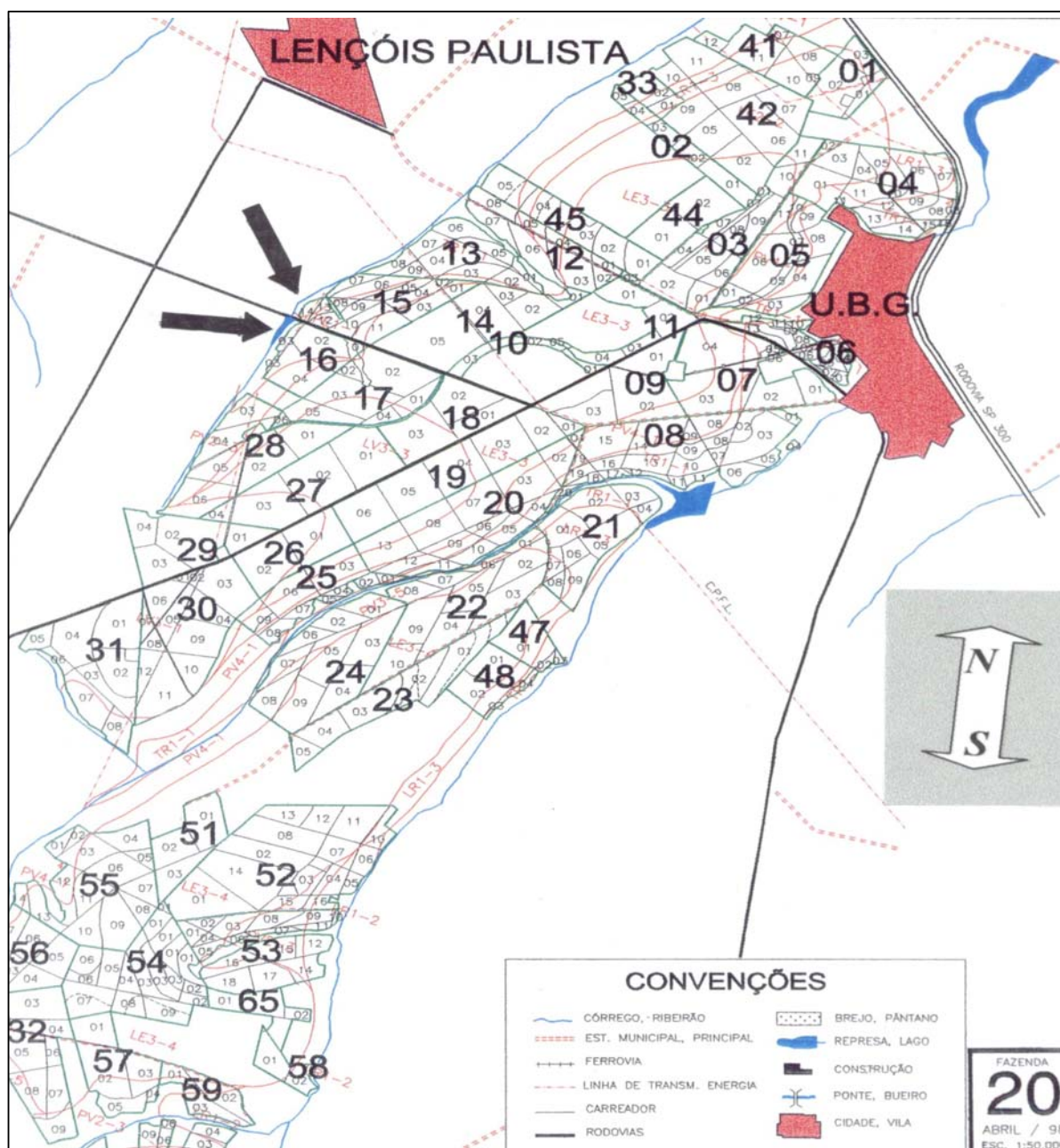


Figura 3- Mapa indicando as regiões onde foram feitas as coletas.

As principais características físicas e químicas dos solos coletados estão sucintamente expostas nas tabelas abaixo.

Tabela 1 – Características físicas do Perfil - P₁ (sem aplicação de vinhaça).

Hori-Zonte	Profundidade (cm)	Resultados em Porcentagem									Densidade Kg/m ³	
		Amg 2-1 mm	Ag 1-0,5 mm	Am 0,5-0,25 mm	Af 0,25-0,10 mm	Amf 0,10-0,05 mm	Areia Total	Silte 0,05-0,002 mm	Argila <0,002 mm	Argila Natural	Partículas	Do solo
A	0-25	1,7	16,3	39,4	19,8	2,8	800	40	160	50	2,6	1,5
B	25-50	1,2	11,6	37,4	23,4	3,4	770	40	190	70	2,6	1,4

Tabela 2– Características físicas do Perfil - P₂ (com aplicação de vinhaça).

Hori-Zonte	Profundidade (cm)	Resultados em Porcentagem									Densidade Kg/m ³	
		Amg 2,0-1,0 mm	Ag 1,0-0,5 mm	Am 0,5-0,25 mm	Af 0,25-0,10 mm	Amf 0,10-0,05 mm	Areia Total	Silte 0,05-0,002 mm	Argila <0,002 mm	Argila Natural	Partículas	Do solo
A	0-25	0,4	6,7	29,9	31,5	5,3	73,8	7,2	19	3	2,6	1,5
B	25-50	0,8	7,2	24,3	33,2	4,1	67,9	10,1	22	4	2,6	1,4

Tabela 3 – Características físicas do Perfil - P₃ (com aplicação de vinhaça).

Hori-zonte	Profundidade (cm)	Resultados em Porcentagem									Densidade Kg/m ³	
		Amg 2-1 mm	Ag 1-0,5 mm	Am 0,5-0,25 mm	Af 0,25-0,10 mm	Amf 0,10-0,05 mm	Areia Total	Silte 0,05-0,002 mm	Argila <0,002 mm	Argila Natural	Partículas	Do solo
A	0-25	1.1	6,8	28,3	31,7	5,3	73,2	10,8	16	3	2,6	1,5
B	25-50	1,3	6,2	26,1	31,2	4,1	68,9	8,1	23	5	2,6	1,4

Tabela 4 – Características químicas do Perfil - P₁ (sem aplicação de vinhaça).

Hori- zontes	Profundi- dade (cm)	pH CaCl ₂	M.O. (g/Kg)	Al ³⁺ + H ⁺ cmol/dm ³	P mg/dm ³	Ca meq/100g	Mg meq/100g	K meq/100g	CTC meq/100g	V%
A	0-25	4,9	1,3	2,5	13	1,9	1,0	0,15	5,6	55,4
B	25-50	4,8	0,9	1,9	9	1,2	0,9	0,12	4,1	53,7

Tabela 5 – Características químicas do Perfil - P₂ (com aplicação de vinhaça).

Hori- zontes	Profundi- dade (cm)	pH CaCl ₂	M.O. (g/Kg)	Al+H cmol/dm ³	P mg/dm ³	Ca meq/100g	Mg meq/100g	K meq/100g	CTC meq/100g	V%
A	0-25	4,9	1,3	2,3	12	1,6	0,9	0,10	4,9	53,1
B	25-50	4,8	0,9	1,8	9	1,5	0,8	0,09	4,19	57,0

Tabela 6 – Características químicas do Perfil - P₃ (com aplicação de vinhaça).

Hori- zontes	Profundi- dade (cm)	pH CaCl ₂	M.O. (g/Kg)	Al+H cmol/dm ³	P mg/dm ³	Ca meq/100g	Mg meq/100g	K meq/100g	CTC meq/100g	V%
A	0-25	5,1	1,3	2,2	14	1,9	0,9	0,12	5,12	56,9
B	25-50	4,9	0,9	1,8	9	1,8	0,8	0,10	4,50	60,0

Se por um lado as análises físicas mostram que existem pequenas flutuações, com relação aos valores encontrados para os tamanhos das partículas que compõem as diferentes amostragens de solos, as análises químicas garantem a semelhança destes solos para

os diferentes perfis. Este resultado já era esperado, pois as diferentes amostragens de solos foram colhidas em regiões bastante próximas, todas com plantação de cana de açúcar.

3.2 Metodologia

Não foi realizada nenhuma espécie de tratamento químico no solo. O material somente foi peneirado (em peneira de diâmetro 0,125 mm) para remoção de resíduos e grãos maiores, que poderiam dificultar as análises. Aplicou-se vinhaça em uma parte do solo colhido na região do perfil P₁, em quantidade aproximadamente igual a 100 m³ por ha, e tendo sido mantido este solo em estufa, à temperatura de 30°, por 60 dias. Nestas amostras somente foram realizadas análises por espectroscopia na região do infravermelho.

3.2.1 Difratometria de raios-X

A difratometria de raios-X foi utilizada para a identificação dos minerais óxidos de ferro presentes nas amostras.

As amostras, depois de peneiradas, foram misturadas com água destilada e depositadas em lâminas de vidro, sendo em seguida analisadas em um difratômetro de raios-X tipo HGZ-4/B-CaRZ com radiação K α do cobre com corrente de 30 mA (40KV), tendo sido colocado filtro de quartzo depois da amostra.

Os dados foram analisados por cálculos matemáticos através de recursos computacionais de programas em planilhas eletrônicas, através do programa Microcal- Origin 4.1. Utilizou-se: Smooth e Adjacent Average para transformação dos dados.

3.2.2. Espectroscopia Mössbauer

As análises de Mössbauer foram feitas em um espectrometro Mössbauer por transmissão, onde as amostras estavam a temperatura ambiente. Foi usada uma fonte de ^{57}Co em matriz de Ródio. A velocidade dos espectros foi calibrada usando-se como absorvedor uma folha de α -ferro.

3.2.3 Espectroscopia na região do Infravermelho

Os espectros no infravermelho foram medidos utilizando-se o equipamento espectrofotometro infravermelho Nicolet Impact 400- FTIR. As amostras foram analisadas em pastilhas de KBr, na extensão espectral entre 4.000 e 400 cm^{-1} com 4 cm^{-1} de resolução.

Tanto na espectroscopia Mössbauer como no infravermelho, aplicou-se os mesmos métodos matemáticos utilizados nos raios-X.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Difratometria de raios-X

Os principais óxidos de ferro encontrados nas amostras de solos estudados estão identificados nos difratogramas das Figuras 4, 5, 6, 7, 8 e 9. Observa-se que os minerais mais significativos são: quartzo, caulinita e a hematita, tanto no horizonte A como no B. Porém, entre os óxidos de ferro, pode-se encontrar em menor concentração a magnetita, goethita, maghemita, lepidocrocita, ferrihidrita e a feroxita. De qualquer forma, entre os óxidos de ferro, a hematita foi o mineral presente em maior quantidade nas referidas amostras de solo.

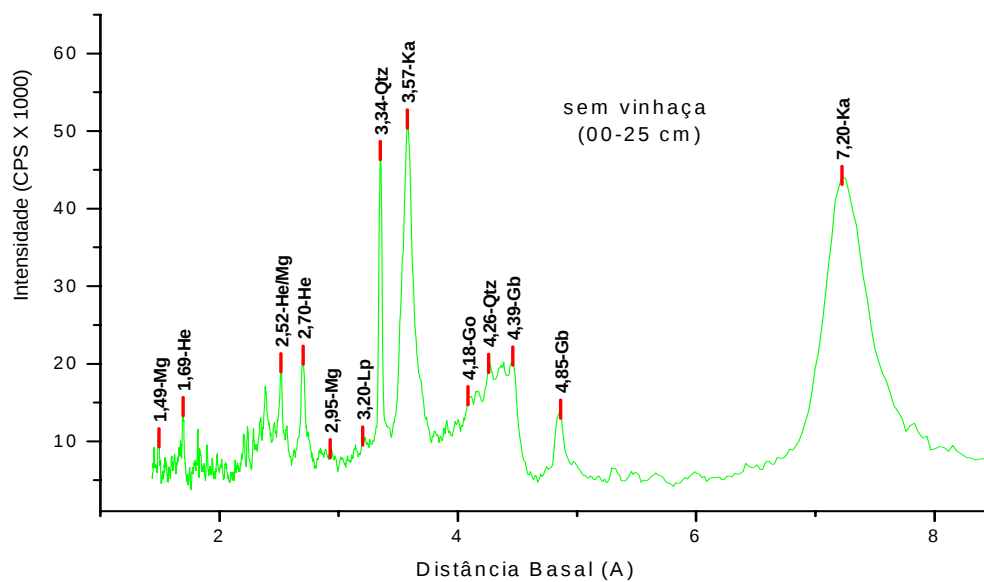


Figura 4- Difratoograma do solo sem vinhaça, horizonte A.

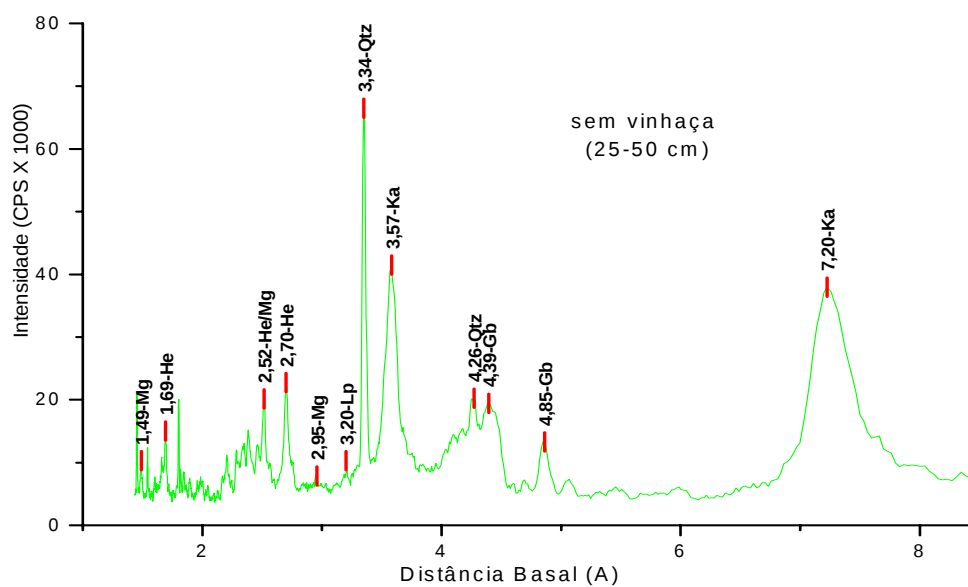


Figura 5- Difratoograma do solo sem vinhaça, horizonte B.

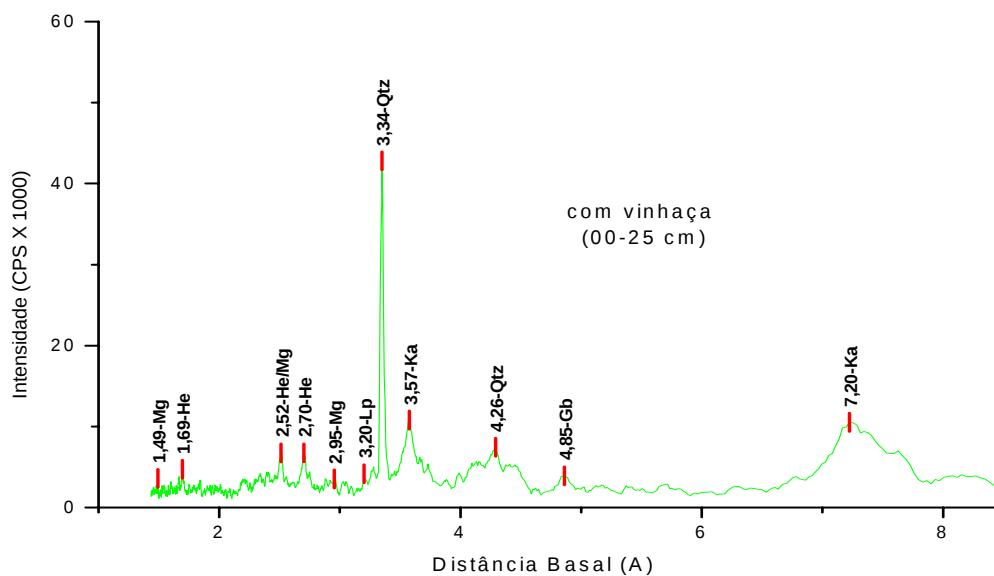


Figura 6- Difrátograma do solo com vinhaça, horizonte A.

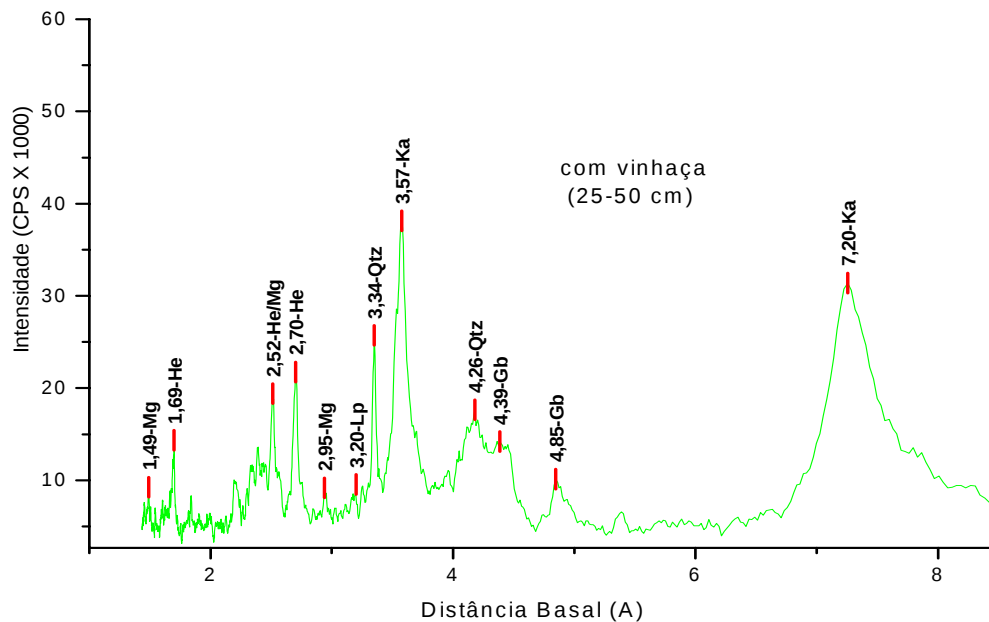


Figura 7- Difrátograma do solo com vinhaça, horizonte B.

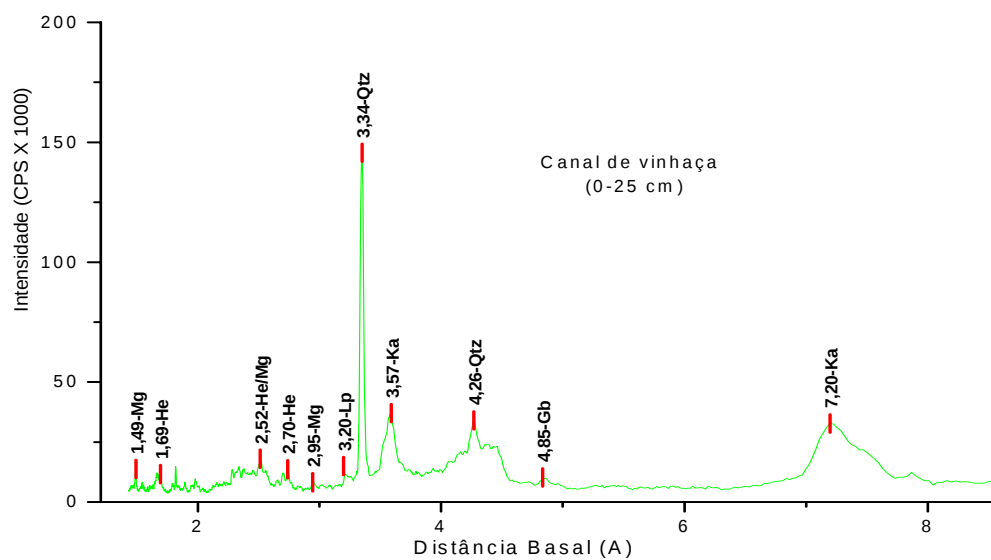


Figura 8- Difratoograma do solo do canal, horizonte A.

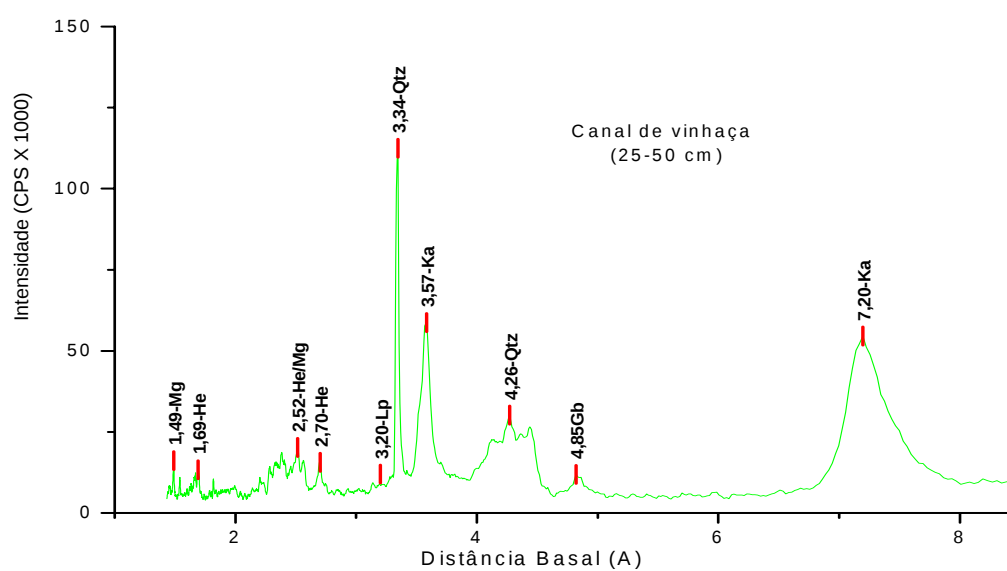


Figura 9- Difratoograma do solo do canal, horizonte B.

A técnica de difratometria de raios-X, mesmo com a radiação $K\alpha$ do cobre quando montado o arranjo em que se usa o filtro de quartzo curvo ou grafite posterior a amostra, apresenta-se extremamente eficiente na identificação qualitativa dos diversos óxidos de ferro presentes no solo. Com este equipamento a fluorescência de raios-X, que normalmente aparece na montagem usual, é filtrada permitindo um baixo “background” e uma intensificação das linhas difratadas em função da grande intensidade do feixe de radiação-X branca incidente na amostra.

Alguns métodos computacionais, tais como o “Smoothing” e “Adjacent Averaging”, do programa Microcal Origin 4.1, melhoram a resolução do espectrograma, possibilitando uma melhor visualização e determinação daqueles picos de menor intensidade, bem como diminuindo a superposição de picos próximos, permitindo a separação mais nítida de cada difração.

A realização das análises por raios-X, sem o prévio ataque químico das amostras para destruição dos óxidos de ferro, mostrou-se importante no sentido de fornecer informações completas a respeito da estrutura de tais solos tropicais. A dissolução dos óxidos de ferro pode alterar a verdadeira composição química e estrutural do material, comprometendo os resultados finais da pesquisa.

4.2. Espectroscopia Mössbauer

Pela espectroscopia Mössbauer, as amostras estudadas têm uma quantidade apreciável de ferro, pois todos os espectros apresentam picos de absorção. Os espectros das amostras das regiões onde não ocorreu a aplicação de vinhaça (P_1), tanto do horizonte A como

do B e, do solo colhido no fundo do canal (P_3), horizonte B, apresentaram um sexteto, que corresponde aos 6 picos centrais (figuras 10, 11 e 12). Isto mostra dois diferentes compostos de ferro nas amostras. As amostras com vinhaça, tanto do horizonte A como B (P_2), apresentam praticamente somente um dubleto, com uma pequena quantidade de sexteto (figuras 13 e 14).

Os sextetos dos espectros das amostras sem vinhaça, e também do canal, apresentam uma forma dos picos características de uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos. Fazendo-se um ajuste do sexteto obtêm-se a distribuição de campos como mostra a figura 15 e a tabela 7. O campo hiperfino máximo (HI) encontrado para essa distribuição de campos, apresenta um valor de 513 kOe, um deslocamento isomérico (ISSO SHIFT) da ordem de 0,362 mm/s e um valor de desdobramento quadrupolar (QUAD. SPLIT) de 0,220 mm/s. De acordo com **Morris et al** (1985), estes parâmetros indicam a presença da hematita no solo. A observada distribuição de campos magnéticos hiperfino do sexteto indica má formação cristalográfica da hematita (possíveis defeitos de rede) e ou inclusão de outros átomos na rede. Como pode ser observado na Figura 15, a forma da distribuição do H é semelhante para todas as amostras, isto indica que o grau de substituição por outros átomos é praticamente igual nas amostras onde não se aplicou a vinhaça e naquelas do canal. Vale ressaltar que em toda a distribuição os valores do deslocamento isomérico e do deslocamento quadrupolar foram 0,362 mm/s e 0,220 mm/s, respectivamente.

No dubleto os deslocamentos isoméricos e quadrupolar são de aproximadamente 0,360 mm/s e 0,580 mm/s, respectivamente (tabela 9). Estes parâmetros estão em concordância com os encontrados na literatura (**Morris et al**, 1985 e **Gallup & Reiff**, 1991) para a lepidocrocita, e conforme mostrado na tabela 8. Um espectro com baixa

velocidade da amostra com vinhaça, do horizonte A, (Fig. 16) mostra que o dubleto é realmente formado por somente dois picos com uma largura de linha de 0,360 mm/s. A tabela 9 mostra que as amostras que contém maior quantidade de hematita (amostras da região onde não ocorreu aplicação da vinhaça, tanto do horizonte A como do B e do solo colhido no canal, horizonte B) tem uma largura de linha e um desdobramento quadrupolar superior àquele encontrado nas amostras com pouca hematita (amostras com vinhaça, tanto do horizonte A como do B). Isto pode ser o indício da existência de compostos semelhantes a lepidocrocita, muito provavelmente a gueta, conforme mostraram os difratogramas de raios-X. Esta observação é reforçada pelo fato de que o lado direito do dubleto, de todas as amostras, não se ajusta plenamente aos pontos experimentais, indicando a existência de um outro composto em quantidade muito pequena.

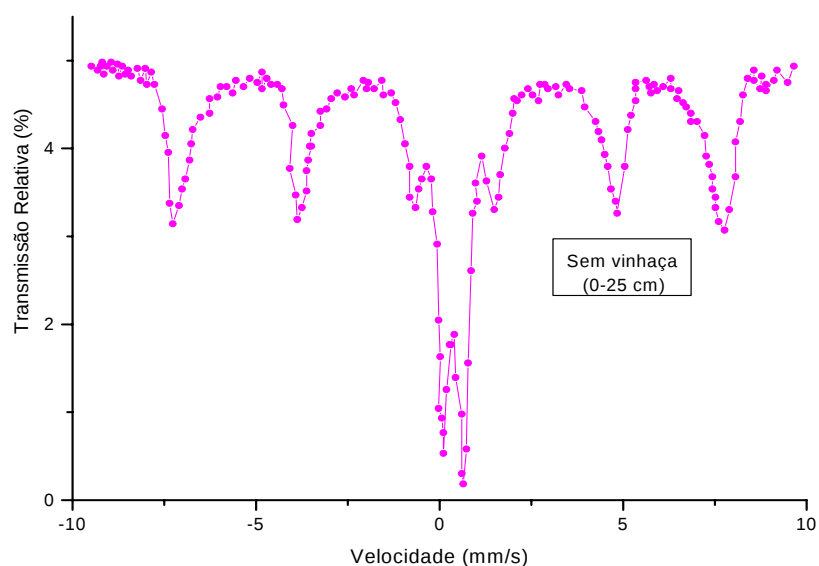


Figura 10- Espectroscopia Mössbauer do solo sem vinhaça, horizonte A.

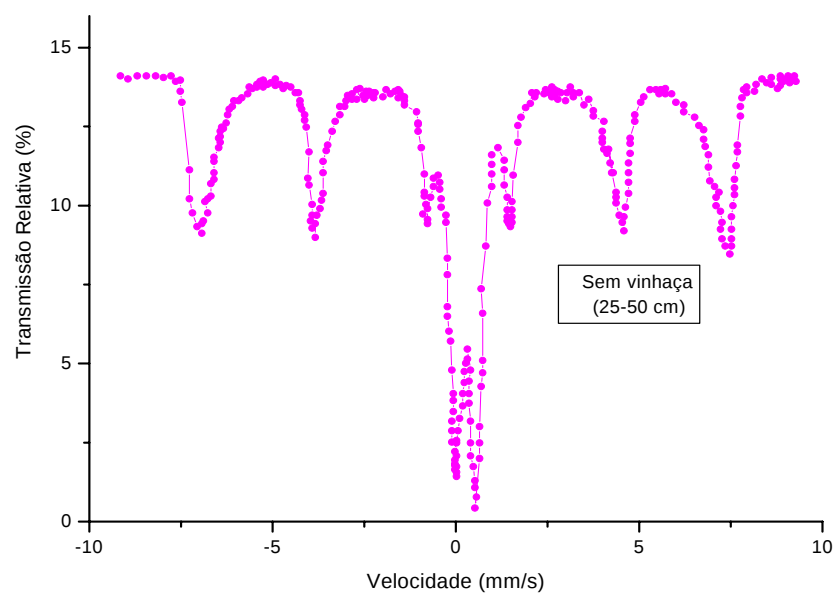


Figura 11- Espectroscopia Mössbauer do solo sem vinhaça, horizonte B.

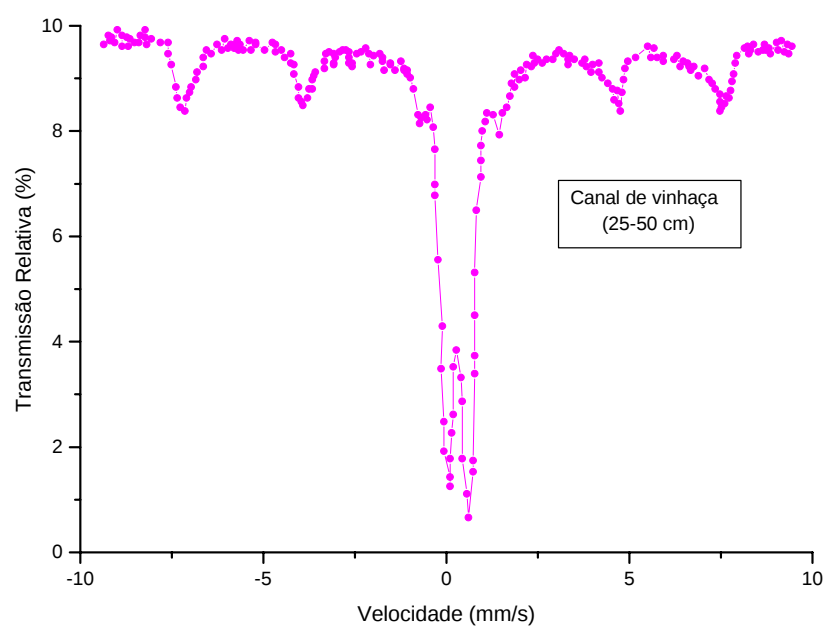


Figura 12- Espectroscopia Mössbauer do Solo colhido no canal de vinhaça, horizonte B.

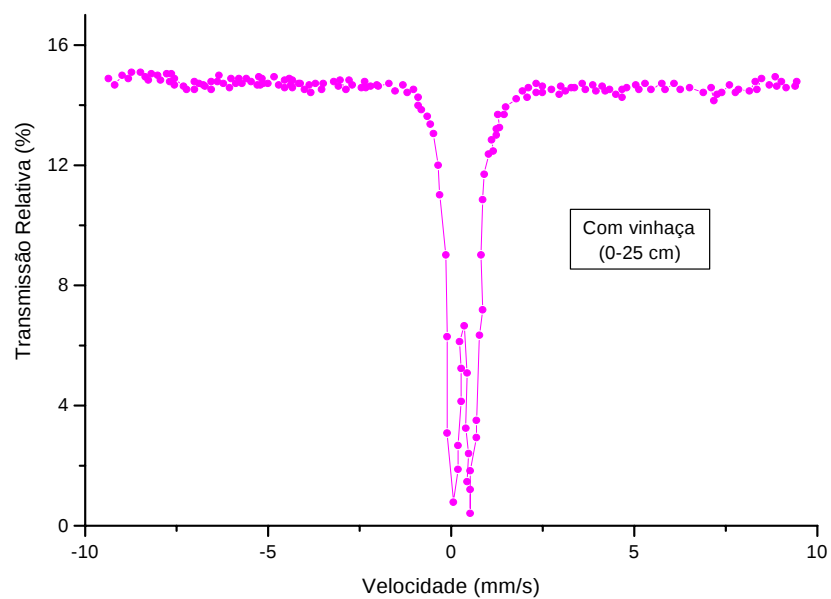


Figura 13- Espectroscopia Mössbauer do Solo com vinhaça, horizonte A.

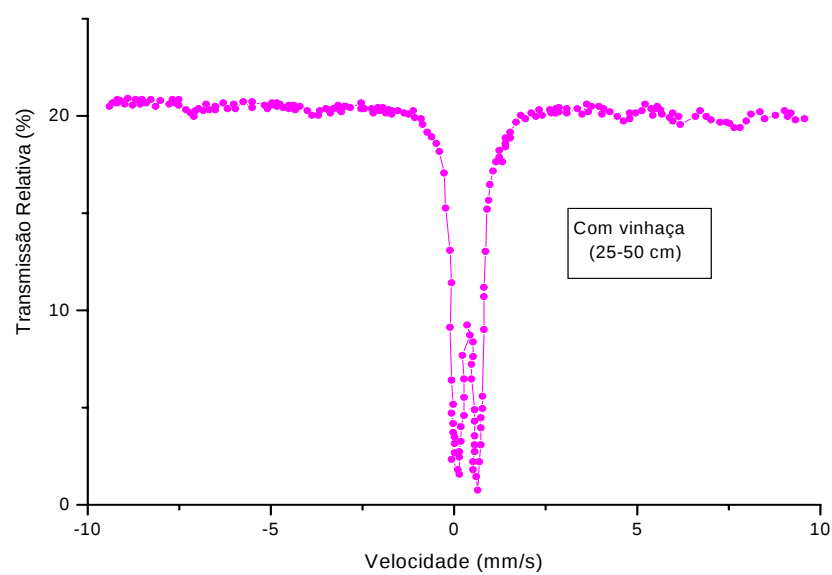


Figura 14- Espectroscopia Mössbauer do solo com vinhaça, horizonte B.

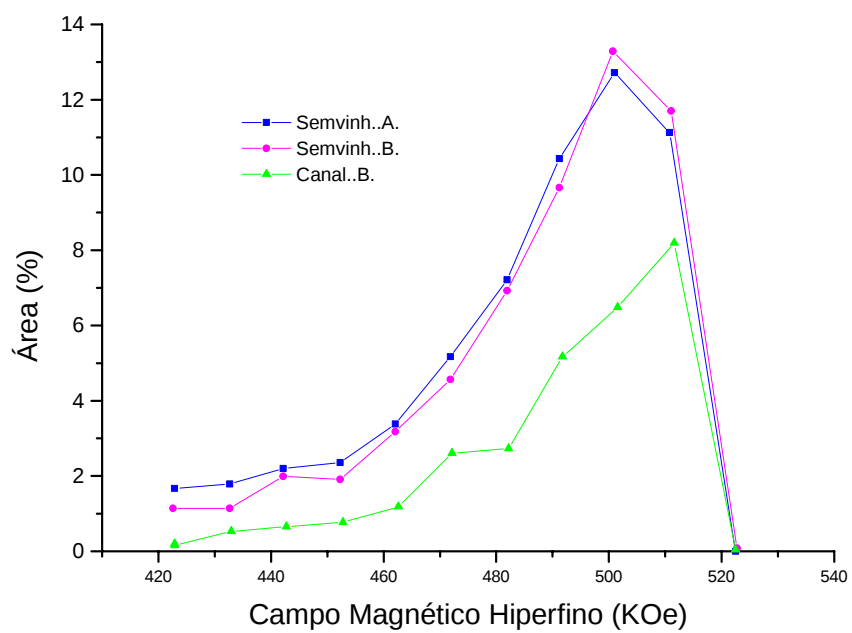


Figura 15- Campo Magnético Hiperfino do solos sem vinhaça, horizonte A e B e do canal, horizonte B.

TABELA 7- Áreas referentes a distribuição de campos hiperfinos.

H	Solo sem vinhaça. (horizonte A)	Solo sem vinhaça. (horizonte B)	Solo do canal (horizonte B)
523	0	0	0
513	10,807	11,289	7,964
503	12,365	12,921	6,317
493	10,125	9,359	5,010
483	7,052	6,751	2,679
473	5,073	4,440	2,568
463	3,314	3,197	1,294
453	2,418	1,928	0,889
443	2,237	2,109	0,806
433	1,278	1,,870	0,659
423	1,278	1,790	0,447

Tabela 8- Parâmetros Mössbauer de diferentes compostos de ferro

	DESLOCAMENTO ISOMÉRICO (mm/s)	DESDOBRAMENTO QUADRUPOLO (mm/s)	.I (kOe)	REFERÊNCIAS
Hematita	0,370	-0,220	13	Richard et al, 1985
Maghemita	0,320	0,000	499	Richard et al, 1985
	0,358	-	496	Gallup & Reiff, 1991
Magnetita	-	-	489 e 467	Richard et al, 1985
	0,270/0,630/0,630	0,000/0,050/0,050	489/457/44,6	Haeggstroem et al, 1978
Goetita	0,370	-0,270	381	Richard et al, 1985
	0,300	-	371	Gallup & Reiff, 1991
Lepidocrocita	0,370	0,530		Richard et al, 1985
	0,364	0,547		Gallup & Reiff, 1991

Tabela 9- Parâmetros Mössbauer observados nos diferentes espectros do dubleto.

Unidades de mm/s	Sem vinhaça (horiz. A)	Sem vinhaça (horiz. B)	Com vinhaça (horiz. A)	Com vinhaça (horiz. B)	Canal (horiz. B)
Desdobramento					
Quadrupolar	0,595	0,597	0,572	0,564	0,589
Deslocamento					
Isomérico	0,366	0,367	0,357	0,355	0,368
Largura de					
Linha	0,445	0,468	0,367	0,374	0,449

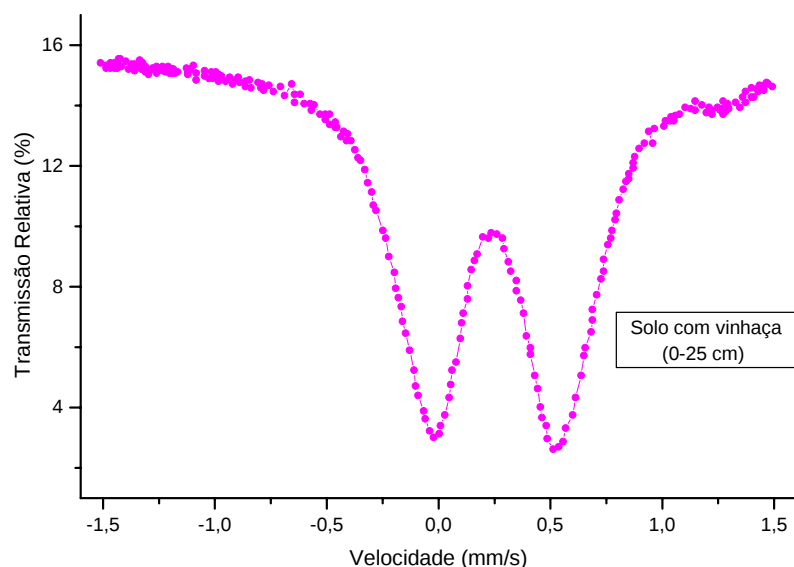


Figura 16- Espectroscopia Mössbauer, com baixa velocidade, obtido do solo com vinhaça, horizonte A.

Os resultados obtidos no presente trabalho dão uma indicação das reações de solubilização e reprecipitação dos óxidos de ferro sob a ação de ácidos orgânicos provenientes da aplicação da vinhaça e apresentam-se coerentes com as informações contidas em **Schwertmann & Taylor** (1989) que apontam para a transformação mineralógica da ferrihidrita e feroxita para a lepidocrocita e desta para a goethita e/ou hematita.

Fica bastante evidente a solubilização e reprecipitação continuada dos óxidos de ferro pela ação dos ácidos orgânicos do solo como mostram **Paccola** (1997) e **Mendonça** (1999), indicando uma dinâmica intensa da mineralogia dos óxidos de ferro em ambientes de clima tropical úmido com pequenos intervalos de tempo e não de ordem geológica como se supunha.

4.3. Espectroscopia na Região do infravermelho

Como pode ser observado nas Figs. de 17 a 24, os espectros vibracionais na região do infravermelho não são idênticos, todavia muito semelhantes entre si. Isso mostra que independentemente da origem da amostra, a composição da matéria orgânica presente nos solos investigados não sofre alterações significativas. Uma análise mais detalhada é apresentada a seguir.

Bandas ao redor de 3690 e 3620 cm^{-1} podem ser associadas com o ν OH de argilas, enquanto as bandas ao redor de 3440 e 3390 cm^{-1} atribuídas a ν OH de álcoois, fenóis e ν N-H de aminas. As bandas são bem definidas, o que sugere que esses grupos funcionais estão coordenados a íons metálicos, preferencialmente ao ferro no solo estudado. Estas bandas poderiam ser atribuídas também a ν N-H de amidas, todavia a ausência de bandas ao redor de 1530 cm^{-1} , características de δ N-H de amidas, sugere que este grupo funcional não está presente na matéria orgânica do solo estudado. Do mesmo modo, não se pode afirmar que estas frequências vibracionais possam ser atribuídas a ν OH de ácidos carboxílicos, haja visto que não há presença de bandas fortes na região de 1700 cm^{-1} , evidenciando, portanto, que a matéria orgânica não é constituída por essa classe de compostos (**Martin et al.**, 1998).

As bandas fracas ao redor de 2979 e 2927 cm^{-1} são atribuídas a ν C-H alifático e na região de 1640 cm^{-1} atribuídas a ν C=C de anéis aromáticos. Poderia ser sugerido aqui que se trata também de frequências vibracionais atribuídas a ácidos carboxílicos, todavia a intensidade da banda sugere que esse grupo funcional não está presente, corroborando com

os dados acima discutidos. Bandas fracas ao redor de 1390 cm^{-1} atribuídas a δ O-H de álcoois, fenóis e C-O fenólico e δ C-H alifático (**Varadachi et al.**, 1997).

Bandas muito fortes ao redor de 1110 e 1033 cm^{-1} são atribuídas a ν C-O de polissacarídeos, álcoois e fenóis e ν Si-O. Essas frequências vibracionais atribuídas aos polissacarídeos são as principais diferenças quando se compara o solo estudado com outros submetidos a outro tipo de cultura. Geralmente as bandas em 1110 e 1033 cm^{-1} são de fraca a média intensidade, o que não é observado nos espectros aqui estudados. Isto evidencia que o principal componente orgânico desse solo é o polissacarídeo (**Rocha et al.**, 1998).

A composição química com predominância de ácidos orgânicos simples e a ausência de estruturas orgânicas mais complexas como celulose e ligninas na vinhaça é o fator determinante dessa constância na matéria orgânica do solo. De modo semelhante, a intensidade dessas bandas sugerem a presença de grande quantidade de quartzo, cuja evidência foi confirmada por difratometria de raios X. Finalmente as bandas fortes ao redor de 920 cm^{-1} são atribuídas à ferrihidrita associada com sílica, enquanto as bandas de média intensidade ao redor de 790 cm^{-1} e 690 cm^{-1} podem ser atribuídas a ν MO_2 . Uma banda forte ao redor de 540 cm^{-1} , e bandas de médias intensidades ao redor de 470 e 419 cm^{-1} atribuídas a ν M-OH₂ (**Cheidegger & Borbovec**, 1993).

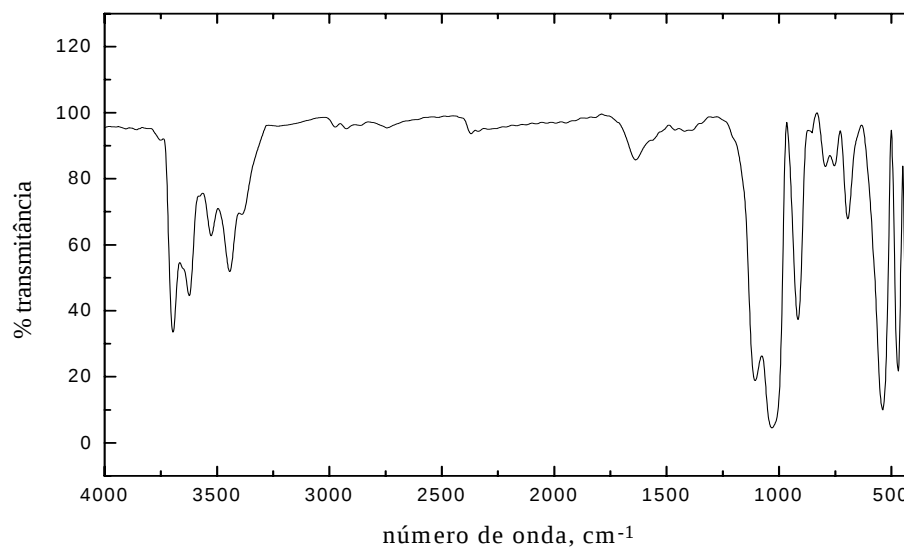


Figura 17 - Espectro vibracional na região do infravermelho da amostra sem vinhaça, horizonte A.

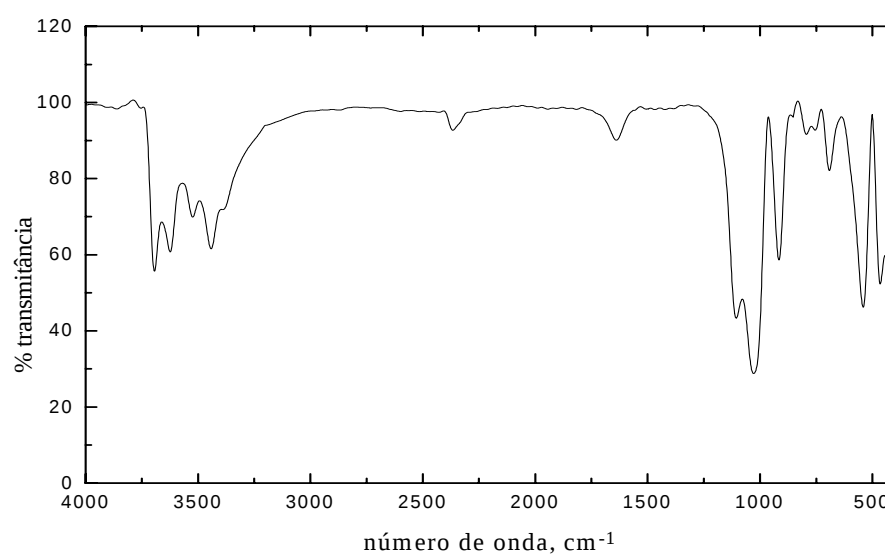


Figura 18 - Espectro vibracional na região do infravermelho da amostra sem vinhaça, horizonte B.

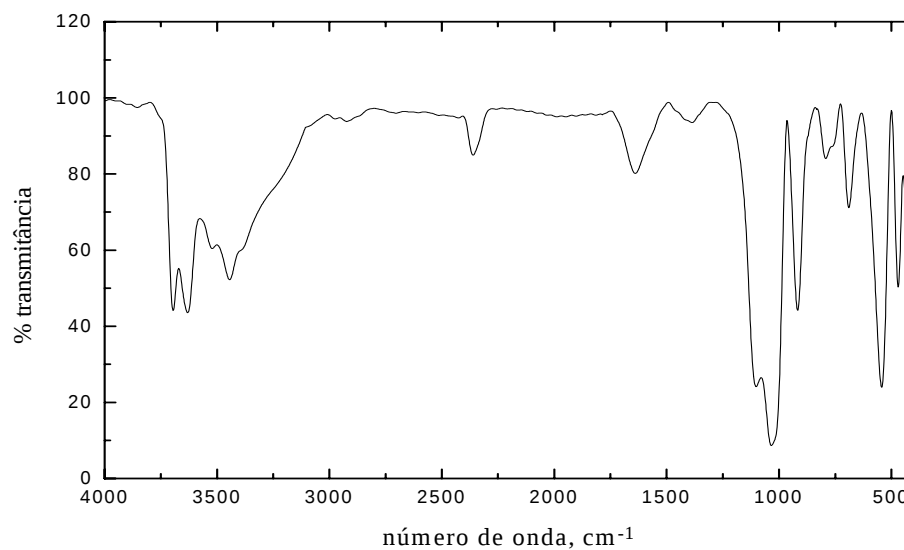


Figura 19 - Espectro vibracional na região do infravermelho da amostra com vinhaça, horizonte A.

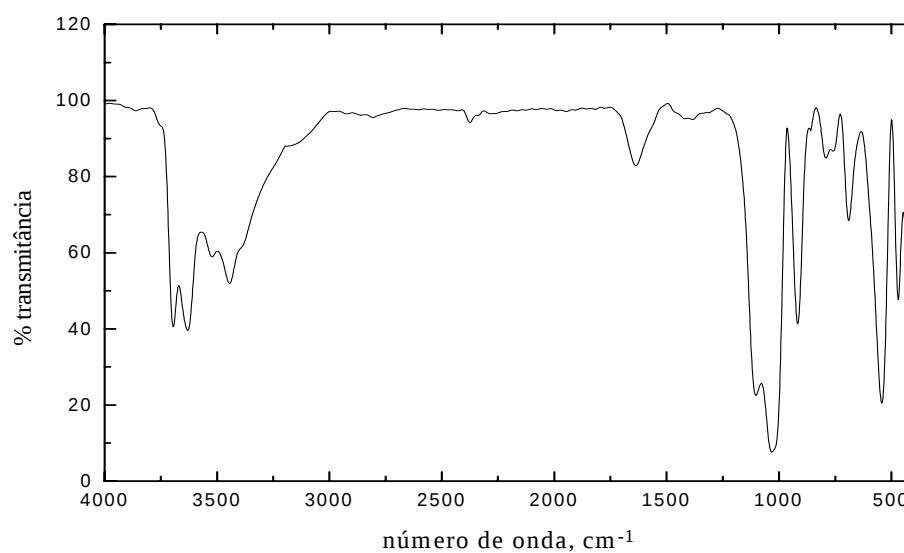


Figura 20 - Espectro vibracional na região do infravermelho da amostra com vinhaça, horizonte B.

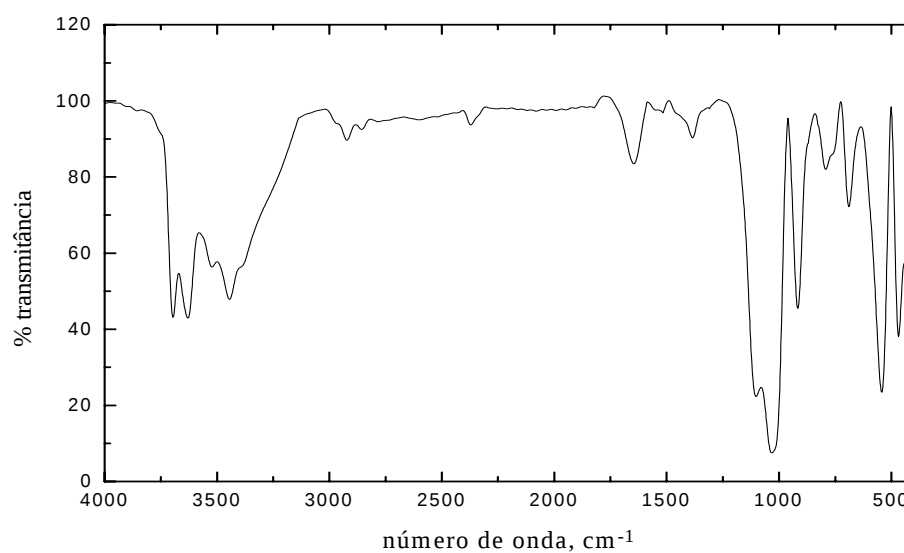


Figura 21 - Espectro vibracional na região do infravermelho da amostra do canal, horizonte A.

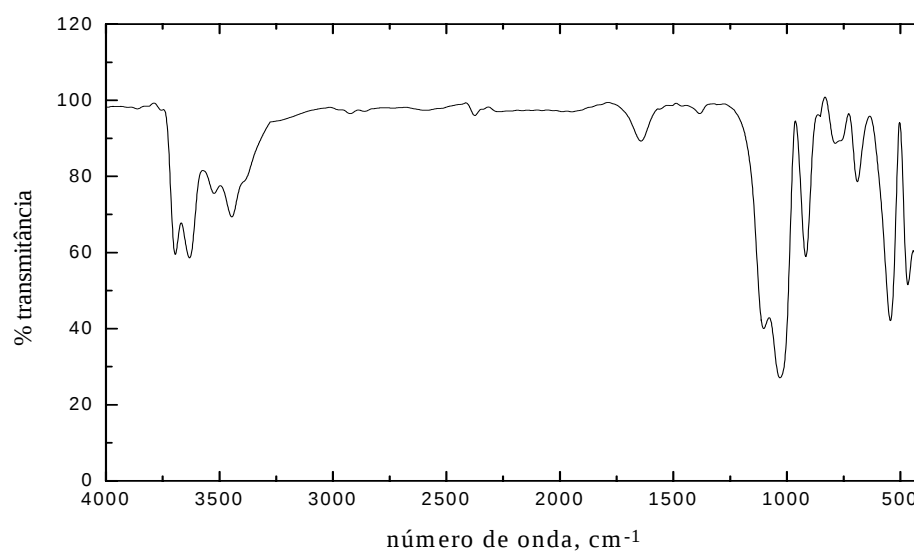


Figura 22 - Espectro vibracional na região do infravermelho da amostra do canal, horizonte B.

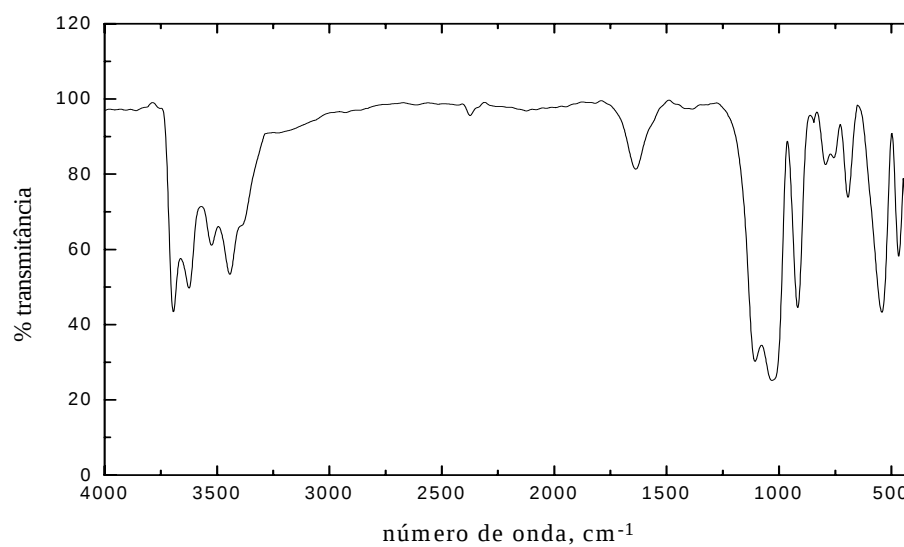


Figura 23- Espectro vibracional na região do infravermelho da amostra com vinhaça, aplicada em laboratório, horizonte A.

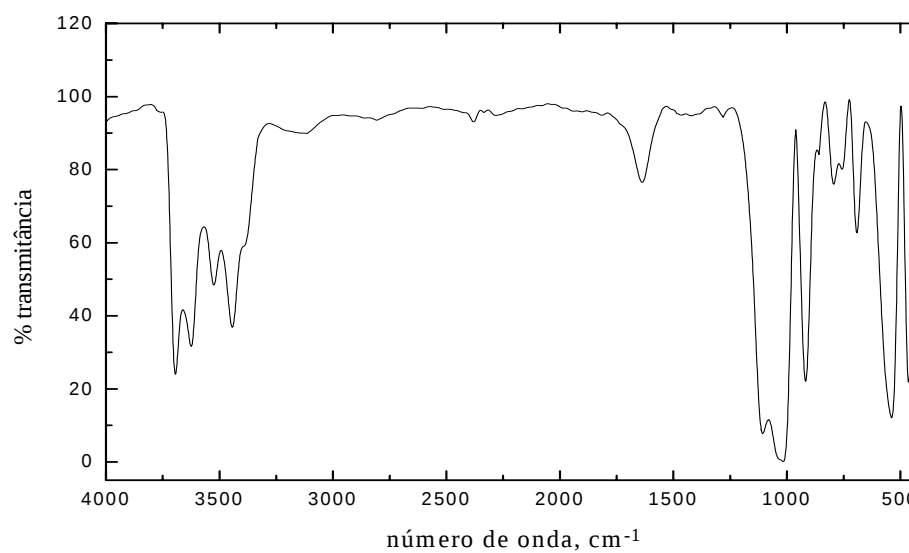


Figura 24 - Espectro vibracional na região do infravermelho da amostra com vinhaça, aplicada em laboratório, horizonte B.

5. CONCLUSÕES

A difratometria de raios-X mostrou-se como uma técnica excelente, quando aplicada na identificação qualitativa dos minerais presentes nos solos. Utilizando-se o monocromador de quartzo depois da amostra conseguiu-se reduzir drasticamente o “background”, melhorando a qualidade e a resolução dos difratogramas. Aliando esta técnica aos métodos computacionais, foi possível identificar vários minerais nas amostras estudadas, em especial os óxidos de ferro.

Devido a sua especificidade aos óxidos ferro, a espectroscopia Mössbauer mostrou-se eficiente na quantificação destes minerais. Combinando-se as duas técnicas, a difratometria de raios-X e a espectroscopia Mössbauer, pode-se fazer uma boa análise do comportamento dos minerais óxidos de ferro, sendo a primeira usada para identificação e a segunda como técnica de quantificação.

Foi possível, com espectroscopia Mössbauer, verificar que a hematita e a lepidocrocita foram os dois principais óxidos de ferro presentes nas amostras. A vinhaça, quando aplicada ao solo, provocou mudanças significativas nas estruturas mineralógicas dos mesmos. Verificou-se que a hematita foi solubilizada nas regiões onde ocorreu a aplicação da vinhaça, porém a lepidocrocita, devido sua rápida precipitação manteve-se presente inclusive nos espectrogramas dos solos com vinhaça.

A espectroscopia na região do infravermelho, mostrou que a composição da matéria orgânica do solo permaneceu praticamente inalterada com a aplicação da vinhaça.

A rapidez com que os óxidos de ferro são transformados no solo mostra que a matéria orgânica interage fortemente com os minerais do solo promovendo mudanças de uma forma dinâmica e constante prenunciando alterações também na estrutura física a nível micro e macroscópico interferindo tanto nas propriedades físicas e químicas do solo como em sua fertilidade . Estes fatos sugerem uma investigação nesse campo podendo colaborar com as práticas agrícolas realizadas no sentido de se obter melhores resultados agronômicos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BANCROFT, G. M.**. “Mössbauer spectroscopy: an introduction for inorganic chemists and geochemists”. London, McGraw Hill, 251p. 1973.
- BERNER, R. A., SCHOTT, J.** Mechanism of pyroxene and amphibole weathering. Observations of soil grains. *Am. J. Sci, N.V.* 282: p.1214-31, 1982.
- CAMPBELL, A. S. , SCHWERTMANN, U. .** Iron oxide mineralogy of placic horizons. *Journal of Soil Science*, v.35:4, p.569-582, 1984.
- CHEIDEGGER, A, BORKOVEC, M.,** Sticher, H. Coating of silica sand with goethite: preparation and analytical identification. *Geoderma*, NV.58, 43 – 65, 1993.
- CORNELL, R. M. , GIOVANOLI, R..** Transformation of akaganeite into goethite and hematite in the presence of Mn. *Clays and Clay Minerals*, v.39:2, p.144-50, 1991.
- CORNELL, R. M.**. Simultaneous incorporation of Mn, Ni and Co in the goethite (alpha-FeOOH) structure. *Clay Minerals*, v.26:3, p.427- 30, 1991.

- CURI, N. , FRANZMEIER. D. P.** Toposequence of oxisols from central plateau of Brazil. J. Soil Sci. v. 48, p.341-346, 1984.
- DANA, J. D..** “Manual de mineralogia.” Ed. Da Universidade de São Paulo. 354 p. v I, 1969.
- DIXON, J. B., WEED, S.B.** Iron Oxides. SSSA – Book Series – “Minerals in Soil Environments”. Second Edition. Soil Science Society of America Book Series. Senior Managing Editor: Richar C. Dinauer. Editor-in-Chief SSSA: David E. Kissel. p.331 – 61 . v.I, 1989.
- DIXON, J. B..** Roles of clays in soils. Applied Clay Science, v.5, p.489-503, 1991.
- EISBERG, R. , RESNICK, R..** “Física Quântica. Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas”. Ed. Campus. 928 p, 1994.
- EMBRAPA.** Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. CNPS / SPI, Brasília, 1999. 412p.
- ENGE, H.A ..** Introduction A La Physiqye Nucléaire. Masson ET C^{il} Editeurs. 526 p, 1972.
- EWING, G. W..** Métodos Instrumentais de Análise Química. Ed. Edgard Blücher Ltda. 514 p. v II, 1972.
- FILTZPATRICK, R. W., ROUX, J. L.** Forms of pedogenic iron and their distribution in relation to climate and topography along the eastern seabord of South Africa. *Int.Congr. Soil Sci.*, v. 11th. Abstr. I, p.178, 1978.
- GALLUP, D. L., REIFF, W. M..** Characterization of Geothermal Scale Deposits by Fe-57. Mössbauer Spectroscopy and Complementary X-ray Diffraction and Infra-Red Studies. “Geothermics”, v.20, n.4, p.207-24, 1991.
- GIOVANOLI, R. , CORNELL, R. M..**Crystallization of metal substituted ferrihydrites. *Zeitschrift fur Pflanzenernahrung und Bodenkunde*, v.155, p.455-60, 1992.
- GUERRINE, I. A. .** Caos e Fractais em Física Aplicada. Uma introdução aos fenômenos

complexos e não-lineares da natureza. Depto de Física e Biofísica- IB. UNESP- Campus de Botucatu, 1998.

HAEGGSTROEM, L. , ANNERSTEN, H., ERICSSON, T., WAEPLING, R., KARNER, W., BJARMAN, S.. Magnetic dipolar and eletric quadrupolar effects on the Mössbauer spectra of magnetite above the verwey transition. *Hyperfine Interactions*, v.5, p.201-14, 1978.

HALLIDAY, D., RESNICK, R. Física. Ed. Livros Técnicos e Científicos. 318 p. v. III. 1984

HUANG, P. M.. Kinetics of redox reactions on manganese oxides and its impact on environmental quality. SSSA Special Publication, No. 27, p.191-230. Proceedings, Symposium, SSSA, Las Vegas, 17 Oct. 1989.

JANOT, C., GIBERT, H. Les constituants du fer dans certaines bauxites naturelles eduties par effet Mössbauer. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, v.93, p.213-223, 1970.

KÄMPF, N. , SCHEERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. *Geoderma*, v.29, p.27-39, 1982.

KEMP, R. A. The cause of redness in some buried and non-buried soils in eastern England. *Jornal of Soil Science*, v. 36, p. 329-334, 1985.

LANGMUIR, D. , WHITTERMORE, D. O. Variations in the stability of precipitated ferric oxyhydroxides. In R. F. Gold (ed.) *Nonequilibrium systems in natural water chemistry. Adv. Chem. Ser.* 106: p.209-234, 1971.

LARSON, L. Pyrite oxidation by thermophilic archaebacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, v.56, p.697-701, 1990.

MARTIN, D. SRIVASTAVA, P. C., GHOSH, D., ZECH, W. Characteristics of humic

substances in cultivated and natural forest soils of Kikkim. "Geoderma", 84, 345 – 362, 1998.

MENDONÇA, C. C. T. N. . Oxi-redução de minerais de ferro pela ação microbiana, com a adição de sacarose em condição de laboratório, no latossolo vermelho escuro, coletado de diversos tipos de cultura. Dissertação de Mestrado - faculdade de Ciências Agrônomicas - Campus de Botucatu, 77 p., 1999.

MORRIS, R. V., LAUER, H. V., LAWSON, C. A. Jr., GIBSON, E. K. Jr., NACE, G. A., STEWART, C...Spectral and Other Physicochemical Properties of Submicron Powders of Hematite, Maghemite, Magnetite, Goethite and Lepidocrocite. J. Geophys. Res., B, 90, B4, p. 3126-44, 1985.

MURAD, E. Properties and behaviour of iron oxides as determined by Mössbauer spectroscopy. In J. W. Stucki, B. A. Goodman, and U. Schwertmann. ,ed. Iron in Soils and clay minerals. NATO ASI Ser.,C. Vol. 217. D. Reidel, Dordrecht. Neth., p.309-350, 1987.

MURAD, E. , SCHWERTMANN, U... The influence of aluminium substitution and crystallinity on the Mössbauer spectra of goethite. Clay Miner., v.18, p.301-312, 1983.

NAKAI, M. ,YOSHINAGA, N. Fibrous goethite in some soils from Japan and Scotland. Geoderma 24: 143-158, 1992

NEALSON, K. H. , MYERS, C. R... Microbial reduction of manganese and iron: new approaches to carbon cycling. *Applied and Environmental Microbiology*, v.58:2, p.439-443, 1992.

PACCOLA, A. A... Transformações e neogênese de minerais em um latossolo vermelho escuro por ação antrópica de cultivo e adição química. Botucatu, Tese (Livre Docente na área de Geologia Agrícola) Faculdade de Ciências Agrônomicas-UNESP. 177 p. 1997.

- PENA, F., TORRENT, J.** Relationships between phosphate sorption and iron oxides in alfisols from a river terrace sequence of mediterranean Spain. *Geoderma*, v. 55, p.283-296, 1984.
- RICHARD, V. M. et Al.** Spectral and Other Physicochemical Properties of Submicron Powders of Hematite, Maghemite, magnetite, Goethite and Lepidocrocite. *J. Geophys. res.*, B, 90, B4, p. 3126-44, 1985.
- ROCHA, J. C., ROSA, A. H., FURLAN, M.** An Alternative Methodology for the Extraction of Humic Substances from Organic Soils. *J. Braz. Chem. Soc.*, 9, 1, 51-56, 1998.
- SALA, O.** Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. Ed. Unesp. 223 p.
- SCHULZE, D.G..** Identification of soil iron oxide minerals by differential x-ray diffraction. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v.45, p.437-440, 1981.
- SCHULZE, D. G..** Introduction to Soil Mineralogy. Soil Science Society of America, 677 South Segoe Road, Madison, WI 53711, USA. Minerals in Soil Environments. 2nd Edition- SSSA Book Series, v.1, p.1-34, 1989.
- SCHULZE, D. G. , DIXON, J. B..** High gradient magnetic separation of iron oxides and magnetic minerals from soil clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v.43, p.793-799, 1979.
- SCHWERTMANN, U. , KAMPF, N.** Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of southern and central Brazil. *Soil Science*, v.139:4, p.344-350, 1985.
- SCHWERTMANN, U. , FITZPATRICK, R. W..** Occurrence of lepidocrocite and its association with goethite in Natal soils. *Soil Sci. Am. J.*, v.41, p.1013-1018, 1977.
- SCHWERTMANN, U. , TAYLOR, R. M. .** Iron Oxides. SSSA – Book Series – Minerals in Soil Environments. Second Edition. Soil Science Society of America Book Series. Senior Managing Editor: Richar C. Dinauer. Editor-in-Chief SSSA: David E. Kissel..

379 – 438 . v.I, 1989.

SEARS, F. , ZEMANSKY, M.. Física. Ondas Eletromagnéticas, Óptica e Física Atômica.

Livros técnicos e científicos Editora Ltda. v IV, 241 p, 1990.

SWARTZENDRUBER, L. J. , BENNETT, L. H. Mössbauer Spectroscopy. A.S.M. –

Handbook – Materials Characterization. 287- 295 p.

TROLARD, F. , TARDY, Y. The stabilities of gibbsite, boehmite, aluminous goethites and

aluminous hematites in bauxites, ferricretes as a function of water activity, temperature,

and particle, and size. *Geochim. Cosmochim. Acta.* v.51, p.945-957, 1987.

VARADACHARI, C., CHATTOPADHYAY, T. , GHOSH, K. Complexation of Humic

Substances with Oxides of Iron and Aluminum. *Soil Sc.*, v. 162, 1, p. 28 – 34, 1997.

WARREN, B.E.; “X-Ray diffraction”. Dover Publications, inc., New york. 381p, 1990.

WHITE, J. L. , ROTH, C. B.. Infrared Spectrometry. SSSA – Book Series – No. 5. Minerals

in Soil Environments. Editors: J. B. Dixon and S. B. Weed. Second Edition. 291 – 329,

1986.

WILLARD, H. H., MERRITT, L. L., DEAN, J. A.. “Instrumental Methods of Analysis”.

Printed in the United States of America by Lancaster Press, Inc., Lancaster, Pa. Third

Edition, 1958.

ZACHARIASEN, W. H. Theory of X-Ray Diffraction in Crystals. Dover Publications, Inc.

New York. 255p, 1994.