

NOTA

AVALIAÇÃO DE PROCEDIMENTOS DE EXTRAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO PEDOGÊNICOS COM DITIONITO-CITRATO-BICARBONATO DE SÓDIO⁽¹⁾

A. V. INDA JUNIOR⁽²⁾ & N. KÄMPF⁽²⁾

RESUMO

Em 20 amostras hematíticas e goethíticas de horizontes B latossólicos, uma de B plíntico, uma de B incipiente e uma de saprolito, foram avaliados dois procedimentos de extração de óxidos de ferro pedogênicos (Fe_d) por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB). O procedimento a 80 °C (DCB₈₀) extraiu aproximadamente 90 % do Fe_d na primeira extração e praticamente a totalidade do mesmo na segunda extração, sendo mais efetivo que o procedimento a temperatura ambiente (DCB₂₀), o qual teve sua eficiência reduzida com o aumento da substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} na goethita. A substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} na goethita determinada por DCB₈₀ superestimou os valores determinados por DRX conforme aumentaram as extrações. Em amostras hematíticas, esta estimativa foi prejudicada pela presença de maghemita que dissolveu juntamente com a hematita.

Termos de indexação: extração de ferro, ditionito de sódio, substituição isomórfica.

SUMMARY: *EVALUATION OF PEDOGENIC IRON OXIDE EXTRACTION PROCEDURES WITH SODIUM DITHIONITE-CITRATE-BICARBONATE*

Pedogenic iron oxides (Fe_d) were quantified in 22 hematitic and goethitic soil samples (19 from oxic horizons; one from a plinthic horizon; one from a cambic horizon; one from saprolite) by use of two extraction procedures with sodium dithionite-citrate-bicarbonate (DCB). Approximately ninety percent of the Fe_d content was extracted at the first extraction

⁽¹⁾ Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor, apresentada ao PPG-Ciência do Solo da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Recebido para publicação em novembro de 2002 e aprovado em agosto de 2003.

⁽²⁾ Professor do Departamento de Solos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. CEP 90001-970 Porto Alegre (RS). Email: alberto.inda@ufrgs.br

by the DCB₈₀ procedure. This procedure was more effective at extracting Fe_d than the DCB₂₀, whose efficiency decreased with increasing Al³⁺-substitution in goethite. Compared with the DRX analysis, Al³⁺-substitution in goethite determined by the DCB₈₀ procedure was superestimated. Maghemite masked Al³⁺-substitution estimates in hematite from hematitic samples.

Index terms: iron extraction, sodium dithionite, aluminum substitution.

INTRODUÇÃO

O conhecimento da distribuição relativa das diferentes formas de ferro é de interesse na interpretação da pedogênese, na avaliação das condições e da intensidade do intemperismo, no entendimento do comportamento físico e químico do solo e na classificação de solos. Para tanto, os teores de ferro no solo têm sido avaliados basicamente sob três formas: (a) ferro total (Fe_t); (b) ferro constituinte dos óxidos de ferro pedogênicos (Fe_d), e (c) ferro constituinte dos óxidos de ferro pedogênicos de baixa cristalinidade (Fe_o).

O ferro extraído pela dissolução seletiva dos óxidos de ferro pedogênicos (Fe_d) inclui óxidos cristalinos, de baixa cristalinidade, e não-cristalinos, como, por exemplo, hematita, goethita, maghemita, lepidocrocita e ferrihidrita. Os procedimentos mais usuais utilizam ditionito-citrato-bicarbonato de sódio em uma ou mais extrações de 15 min à temperatura de 80 °C (DCB₈₀) (Mehra & Jackson, 1960); ditionito-citrato de sódio por agitação por 16 h à temperatura ambiente (DC₂₀) (Holmgren, 1967), e uma modificação deste último, pela adição de bicarbonato de sódio como agente tamponante (DCB₂₀).

A efetividade de extração entre esses procedimentos é controversa. Diversos estudos demonstram que os teores de Fe_d extraído por procedimentos realizados em temperatura ambiente são similares aos extraídos em um tratamento com DCB₈₀ (Parfitt & Childs, 1988; Schwertmann & Carlson, 1994). Por outro lado, na comparação dos teores de Fe_d removidos na fração terra fina de 26 horizontes B latossólicos (Camargo et al., 1988), também obtidos em uma única extração, o método DC₂₀ mostrou menor eficiência, extraindo, em média, somente 88 % do ferro obtido pelo método DCB₈₀.

Adicionalmente, na adoção do procedimento DCB₈₀, vários autores preconizam a necessidade de diversas extrações sucessivas para a dissolução completa dos óxidos de ferro pedogênicos (Fe_d). Esta recomendação deve-se a uma maior resistência à dissolução de óxidos de ferro com alta cristalinidade ou elevada substituição de Fe³⁺ por Al³⁺ na estrutura, freqüentemente constatada em extrações sucessivas de Fe_d por DCB₈₀. Na maioria dos casos, foram necessárias de duas a quatro extrações para remover a quase totalidade do Fe_d (Curi, 1983; Barbosa et

al., 1991; Bognola, 1995; Motta, 1999), sendo menos freqüente um número superior de extrações (Gualberto et al., 1987; Nunes, 1999). Na fração terra fina, o número de extrações sucessivas também pode ser afetado pela ocorrência de óxidos de ferro litogênicos, tais como: magnetita, ilmenita e hematita (Resende, 1976; Campbell & Schwertmann, 1984), que, embora sejam considerados resistentes ao procedimento DCB₈₀, podem solubilizar pequenas quantidades de ferro em cada extração sucessiva (Walker, 1983; Fine & Singer, 1989).

A extração dos óxidos de ferro pedogênicos possibilita estimar, além do ferro, o teor de outros metais solubilizados. Estes metais, principalmente o alumínio, têm sido interpretados como elementos que substituem o ferro na estrutura cristalina (Schwertmann & Carlson, 1994; Anjos et al., 1995; Trolard et al., 1995), sendo importantes na caracterização dos óxidos de ferro e na relação destes com o pedoambiente (Fitzpatrick & Schwertmann, 1982; Schwertmann & Taylor, 1989). No caso do alumínio, esta interpretação pode ser afetada pela dissolução parcial de aluminossilicatos e óxidos de alumínio de baixa cristalinidade durante as extrações com DCB, como indicam os resultados de difratometria diferencial de raios X das reflexões relativas de caulinita e gibbsita antes e depois do tratamento das amostras com extrações sucessivas por DCB₈₀ (Curi, 1983), bem como os teores crescentes de ferro, alumínio, magnésio e potássio em extrações sucessivas, atribuídos à dissolução parcial de micas (Arshad et al., 1972; Barbosa et al., 1991).

Considerando a importância da uniformização de procedimentos adotados na caracterização dos óxidos de ferro pedogênicos, este estudo avaliou a eficiência dos procedimentos de dissolução seletiva DCB₈₀, em extrações sucessivas, e DCB₂₀, em extração única, visando à sua utilização em análises de rotina. Além disso, foi testada a viabilidade da estimativa química da substituição isomórfica do Fe³⁺ por Al³⁺ na estrutura da goethita e da hematita em relação à obtida por difratometria de raios X (DRX).

MATERIAL E MÉTODOS

Foram selecionadas 22 amostras da fração argila ($\phi < 2 \mu\text{m}$) de diversas regiões do Brasil, sendo 21

de horizontes B e uma de saprolito de riolito (Quadro 1). Dessas amostras, onze são goethíticas, 10 apresentam uma razão $Hm/(Hm + Gt) = 0$ e 11 amostras são hematíticas com alta razão $Hm/(Hm + Gt)$. Ambos os grupos de amostras apresentaram ampla variação nas proporções de caulinita (Ct) e gibbsita (Gb), conforme a razão $Gb/(Gb + Ct)$. A fração argila foi obtida por sedimentação, após duas horas de dispersão em agitador horizontal, de 50 g da fração terra fina ($\varnothing < 2$ mm) em 300 mL de água destilada, com adição de 2 mL de NaOH 1 mol L⁻¹ como agente dispersante. A suspensão de argila foi floculada com HCl 0,1 mol L⁻¹, lavada com solução álcool/água na proporção 1:1 e seca em estufa a 50 °C.

Os óxidos de ferro pedogênicos (Fe_d) foram extraídos por dois procedimentos: (1) DCB a 80 °C (Fe-DCB₈₀) (Mehra & Jackson, 1960), em quatro extrações sucessivas. Em cada extração de 15 min, adicionou-se 1 g de ditionito de sódio (Na₂S₂O₄), parcelado em três alíquotas ($\cong 0,33$ g), a 200 mg de amostra contida em 40 mL de solução citrato-Na 0,3 mol L⁻¹ (Na₃C₆H₅O₇.2H₂O): bicarbonato-Na 1 mol L⁻¹ (NaHCO₃), na razão 8:1, em tubo de centrífuga com 50 mL de volume. Após a adição de cada alíquota de ditionito de sódio, a suspensão foi agitada manualmente com uma espátula por 1 min. A temperatura de extração foi mantida rigorosamente a 80 °C em banho-maria. Ao fim de cada etapa de extração, a suspensão foi centrifugada a 3.000 rpm por 5 min e o extrato foi completado a 50 mL, e (2) DCB à temperatura ambiente (Fe-DCB₂₀) (Holmgren,

1967), modificado pela adição do agente tamponante, em uma única extração de 16 h. Neste procedimento, em tubos plásticos com 50 mL de volume, foram adicionados 2 g de ditionito de sódio a 200 mg de amostra contida em 40 mL de solução citrato-Na 0,3 mol L⁻¹: bicarbonato-Na 1 mol L⁻¹, na razão 8:1. Os tubos foram tampados e agitados à temperatura ambiente ($\cong 20$ °C) em agitador rotativo a 50 rpm. Ao fim da extração, a suspensão foi centrifugada a 3.000 rpm por 5 min, e o extrato foi completado a 50 mL. O ferro total (Fe_t) foi extraído por HCl 6 mol L⁻¹ (Dick & Kämpf, 1988), enquanto o ferro referente aos óxidos de ferro de baixa cristalinidade (Fe_o) foi extraído com oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ (Schwertmann, 1964).

Em todos os procedimentos de extração, foram utilizados reagentes da marca Merck, observando-se os prazos de validade estabelecidos pela empresa.

Os teores de ferro solubilizados em todos os extratores e os teores de alumínio (Al_d) nos extratos de DCB foram determinados por espectrometria de absorção atômica (EAA).

A difratometria de raios X (equipamento Philips, radiação de CoK ∞ e filtro de Fe) foi efetuada em lâminas não orientadas, com adição de 10 % de halita (NaCl) como padrão interno. A substituição de Fe³⁺ por Al³⁺ na goethita foi estimada pela regressão entre o Al³⁺ e a dimensão c, conforme a equação: $Al(\text{mol mol}^{-1}) = 17,30 - 5,72 \times c$ (nm), em que $c = 1/[1/(d_{111}^2) - 1/(d_{110}^2)]^{1/2}$ (Schulze, 1984); e na

Quadro 1. Classificação, material de origem e mineralogia das amostras goethíticas (G) e hematíticas (H)

Amostra	Classe ⁽¹⁾	Material de origem	Gb/Gb + Ct ⁽²⁾	Hm/Hm + Gt ⁽³⁾
G1	LA	Sedimento areno-argiloso	0,41	0,00
G2	LA	Sedimento argilo-arenoso	0,16	0,00
G3	FX	Sedimento argiloso	0,84	0,00
G4	LA	Sedimento areno-argiloso	0,82	0,00
G5	LB	Sedimento pelítico	0,66	0,21
G6	LA	Basalto	0,00	0,00
G7	SA	Riolito	0,02	0,00
G8	LB	Charnokhito	0,68	0,00
G9	LB	Migmatito	0,05	0,00
G10	CH	Riolito	0,00	0,00
G11	LA	Sedimento argiloso	1,00	0,00
H12	LV	Basalto	0,55	0,90
H13	LV	Basalto	0,00	0,87
H14	LV	Itabirito	1,00	0,91
H15	LV	Basalto	0,48	0,96
H16	LV	Basalto	0,56	0,97
H17	LV	Basalto	0,00	0,90
H18	LV	ni	0,49	0,96
H19	LV	Basalto	0,68	0,95
H20	LV	Basalto	0,47	0,95
H21	LV	Basalto	0,26	0,93
H22	LV	Basalto	0,35	0,94

⁽¹⁾ EMBRAPA (1999) - LA = Latossolo Amarelo; FX = Plintossolo Háptico; LB = Latossolo Bruno; CH = Cambissolo Húmico; LV = Latossolo Vermelho; SA = Saprolito. ⁽²⁾ Gb = gibbsita; Ct = caulinita. ⁽³⁾ Hm = hematita; Gt = goethita; ni = não identificado.

hematita pela regressão entre o Al^{3+} e a dimensão a_0 , conforme a equação: $\text{Al}(\text{mol mol}^{-1}) = 31,09 - 6,17 \times a_0$ (nm), em que $a_0 = d_{110} \times 2$ (Schwertmann et al., 1979). A posição das reflexões foi corrigida pelo padrão interno NaCl e o desvio instrumental pela curva do quartzo (0,5-1,0 mm). A razão Gb/(Gb + Ct) foi estimada por d_{002} da gibbsita e d_{001} da caulinita em difratogramas de lâminas não orientadas da fração argila desferrificada. A razão Hm/(Hm + Gt) foi estimada por d_{012} da hematita e d_{110} da goethita.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teores de ferro

As amostras apresentaram a seguinte amplitude nos teores das diferentes formas de ferro: 60 a 311 g kg^{-1} de Fe_t ; 45 a 267 g kg^{-1} de Fe_d extraído com DCB_{80} (Σ das quatro extrações); e 0,4 a 6,1 g kg^{-1} de Fe_o (Quadro 2). A razão Fe_d/Fe_t variou de 0,68 a 0,87, indicando predominância do ferro na forma de óxidos de ferro pedogênicos (Resende, 1976; Dick, 1986; Kämpf et al., 1988). Os baixos valores da razão Fe_o/Fe_d (< 0,05) indicaram que esses óxidos são predominantemente cristalinos, condizente com a natureza latossólica da maioria das amostras.

Quadro 2. Formas de ferro e suas respectivas relações nas amostras goethíticas (G) e hematíticas (H)

Amostra	Fe_t	Fe_d	Fe_o	Fe_d/Fe_t	Fe_o/Fe_d
G1	60,2	45,4	0,6	0,75	0,01
G2	62,7	48,3	0,4	0,77	0,01
G3	134,0	110,6	0,5	0,83	0,00
G4	94,7	77,0	0,5	0,81	0,01
G5	100,8	77,0	0,5	0,76	0,01
G6	104,5	77,7	3,6	0,74	0,05
G7	252,0	199,5	2,1	0,79	0,01
G8	150,0	114,1	0,8	0,76	0,01
G9	115,6	79,1	1,1	0,68	0,01
G10	265,6	224,8	5,6	0,85	0,02
G11	69,6	54,0	0,8	0,78	0,01
H12	166,0	141,5	2,9	0,85	0,02
H13	145,1	126,4	3,4	0,87	0,03
H14	311,1	267,6	4,8	0,86	0,02
H15	174,6	147,0	3,9	0,84	0,03
H16	182,0	150,7	3,1	0,83	0,02
H17	132,8	99,2	3,1	0,75	0,03
H18	182,0	129,2	4,2	0,71	0,03
H19	190,6	153,4	4,8	0,80	0,03
H20	193,0	157,2	5,2	0,81	0,03
H21	178,3	132,4	6,1	0,74	0,05
H22	148,8	106,1	4,4	0,71	0,04

Procedimento de extração DCB_{80}

Na maioria das amostras, a remoção de Fe_d na primeira extração (Fe-DCB_{80-1}) foi superior a 90 % da totalidade do Fe_d removido nas quatro extrações sucessivas ($\text{Fe-DCB}_{80-\Sigma 4}$) (Quadro 3), diferentemente dos resultados de outros autores (Curi, 1983; Gualberto et al., 1987; Barbosa et al., 1991; Bognola, 1995; Motta, 1999; Nunes, 1999). As menores extrações de Fe-DCB_{80-1} , entre 81 e 87 % de $\text{Fe-DCB}_{80-\Sigma 4}$, foram verificadas em quatro amostras goethíticas com alta substituição de Fe^{3+} por Al^{3+} na goethita (G4, G5, G8 e G11), confirmando o efeito estabilizante do Al^{3+} na estrutura da goethita, usualmente observado em estudos de dissolução seletiva com DCB (Torrent et al., 1987; Jeanroy et al., 1991). Diferentemente do observado por Motta (1999), não foi constatado o efeito da concentração de Fe_d na eficiência do procedimento DCB_{80} .

Na segunda extração (Fe-DCB_{80-2}), praticamente a totalidade (> 98 %) do $\text{Fe-DCB}_{80-\Sigma 4}$ foi removida em todas as amostras, conforme a inflexão das curvas cumulativas de ferro ao longo das extrações (Figura 1a,b).

Procedimento de extração DCB_{20}

As amostras goethíticas mostraram uma amplitude da razão $\text{Fe-DCB}_{20}/\text{Fe-DCB}_{80-\Sigma 4}$ de 0,31 a 1,04, tendo o procedimento DCB_{20} extraído, em média, somente 68 % do teor de $\text{Fe-DCB}_{80-\Sigma 4}$. Por outro lado, nas amostras hematíticas, a amplitude foi menor, situando-se entre 0,95 e 1,07, indicando uma similaridade na remoção do Fe_d pelos dois procedimentos (Quadro 3).

Com base na variabilidade da razão $\text{Fe-DCB}_{20}/\text{Fe-DCB}_{80-\Sigma 4}$, as amostras goethíticas são separáveis em três grupos, que refletem a eficiência de extração do procedimento DCB_{20} : o primeiro, constituído pelas amostras G1, G4, G5, G8 e G11, com teores de Fe_d subestimados entre 50 e 70 %; o segundo, formado pelas amostras G2, G6 e G9, subestimados entre 20 e 30 %, e o terceiro, representado pelas amostras G3, G7 e G10, cujos teores determinados por ambos os procedimentos foram equivalentes.

De acordo com a análise de regressão $y = 1,165 - 1,966 x$; $r = -0,87$; $n = 11$ (Figura 2), 87 % da variabilidade da razão $\text{Fe-DCB}_{20}/\text{Fe-DCB}_{80-\Sigma 4}$ pode ser explicada pela substituição de Fe^{3+} por Al^{3+} na goethita (Quadro 4), indicando que o procedimento DCB_{20} foi mais sensível ao efeito estabilizante do Al^{3+} na estrutura da goethita comparado ao efeito verificado anteriormente no procedimento DCB_{80} .

A estreita semelhança dos teores de ferro removidos nos procedimentos DCB_{20} e DCB_{80} nas amostras hematíticas (Quadro 3) está relacionada com a menor incorporação de Al^{3+} possível na estrutura da hematita (0,16 mol mol^{-1}) em relação à da goethita (0,33 mol mol^{-1}) (Schwertmann & Taylor, 1989), confirmando um efeito estabilizante do Al^{3+}

Quadro 3. Teores de Fe-DCB₈₀ em cada extração sucessiva, percentual cumulativo, teores de Fe-DCB₂₀ e razão Fe-DCB₂₀/Fe-DCB₈₀-Σ4

Amostra	Fe-DCB ₈₀					Fe-DCB ₂₀	Fe-DCB ₂₀ /Fe-DCB ₈₀ -Σ4
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	Σ4 ⁽¹⁾		
	g kg ⁻¹						
G1	42,5 (93,7)	2,4 (99,0)	0,3 (99,7)	0,2 (100)	45,4	21,5	0,47
G2	46,8 (96,8)	1,0 (99,0)	0,3 (99,6)	0,2 (100)	48,3	33,1	0,69
G3	104,5 (94,5)	5,6 (99,5)	0,4 (99,8)	0,2 (100)	110,6	112,5	1,02
G4	63,8 (82,8)	12,1 (98,5)	0,9 (99,7)	0,2 (100)	77,0	24,2	0,31
G5	62,1 (80,6)	13,0 (97,4)	1,6 (99,5)	0,4 (100)	77,0	31,6	0,41
G6	74,8 (96,4)	2,0 (98,9)	0,5 (99,6)	0,3 (100)	77,7	62,4	0,80
G7	193,5 (97,0)	4,9 (99,4)	0,7 (99,8)	0,4 (100)	199,5	206,9	1,04
G8	96,7 (84,7)	15,7 (98,5)	1,4 (99,7)	0,3 (100)	114,1	49,4	0,43
G9	76,4 (96,5)	1,7 (98,7)	0,6 (99,4)	0,4 (100)	79,1	61,5	0,78
G10	220,2 (98,0)	3,7 (99,6)	0,5 (99,9)	0,3 (100)	224,8	225,6	1,00
G11	46,8 (86,5)	6,3 (98,1)	0,8 (99,5)	0,2 (100)	54,0	26,8	0,50
Média ± desvio-padrão							0,68 ± 0,27
H12	134,1 (94,8)	6,6 (99,4)	0,6 (99,8)	0,2 (100)	141,5	140,2	0,99
H13	123,2 (97,5)	2,5 (99,5)	0,4 (99,8)	0,3 (100)	126,4	123,8	0,98
H14	241,1 (90,1)	25,4 (99,6)	0,9 (99,9)	0,2 (100)	267,6	273,1	1,02
H15	139,9 (95,2)	6,3 (99,4)	0,5 (99,8)	0,3 (100)	147,0	144,0	0,98
H16	136,9 (90,9)	12,8 (99,4)	0,6 (99,8)	0,3 (100)	150,7	153,3	1,02
H17	95,1 (95,9)	2,9 (98,8)	0,7 (99,5)	0,5 (100)	99,2	94,7	0,95
H18	124,7 (96,5)	3,7 (99,4)	0,5 (99,7)	0,3 (100)	129,2	138,6	1,07
H19	141,9 (92,5)	10,6 (99,4)	0,6 (99,8)	0,3 (100)	153,4	156,6	1,02
H20	146,5 (93,2)	9,8 (99,4)	0,6 (99,8)	0,3 (100)	157,2	152,9	0,97
H21	124,7 (94,2)	6,9 (99,4)	0,6 (99,8)	0,3 (100)	132,4	132,1	1,00
H22	102,9 (97,0)	2,8 (99,6)	0,2 (99,8)	0,2 (100)	106,1	108,4	1,02
Média ± desvio-padrão							1,00 ± 0,03

⁽¹⁾ Somatório das 4 extrações. () percentual de ferro cumulativo.

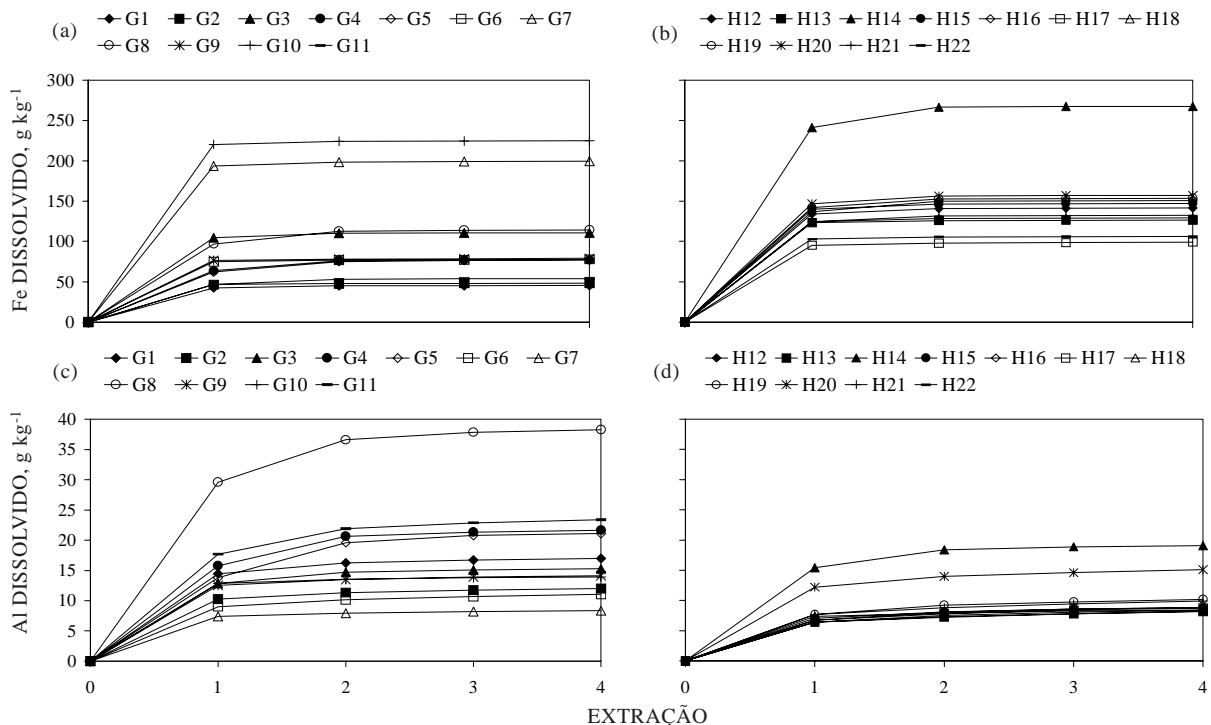


Figura 1. Teores de Fe-DCB₈₀ e Al-DCB₈₀ cumulativos ao longo das quatro extrações sucessivas nas amostras goethíticas (a, c) e hematíticas (b, d).

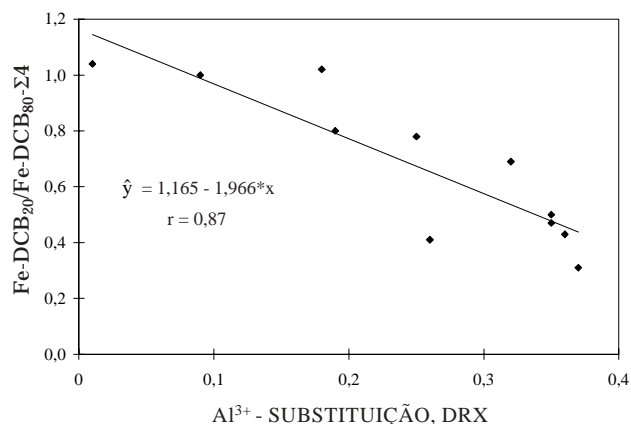


Figura 2. Regressão entre a razão Fe-DCB₂₀/Fe-DCB₈₀-Σ4 e a substituição de Fe³⁺ por Al³⁺ em mol mol⁻¹ determinada por difratometria de raios X nas amostras goethíticas. * Significativo a 1 %.

menos pronunciado na hematita, em analogia às goethitas com baixa substituição de Fe³⁺ por Al³⁺ (G3, G7 e G9).

Extração de Al-DCB

Em contraste à remoção de ferro, as percentagens cumulativas de Al_d extraído pelo procedimento

DCB₈₀ mostraram uma maior evolução ao longo das quatro extrações sucessivas (Quadro 5), evidenciada pela menor inflexão das curvas cumulativas de alumínio (Figura 1c,d). Esta evolução pode ser explicada pela abundância de caulinita e, ou, gibbsita nas amostras (Quadro 1), que, segundo Curi (1983), são parcialmente dissolvidas ao longo das extrações sucessivas com DCB₈₀, superestimando os teores de Al-DCB₈₀. Isto ocorre provavelmente por reações de complexação pelo citrato de sódio, catalisadas pela temperatura elevada do procedimento, como observado na dissolução da hematita por este complexante a diferentes temperaturas (Zhang et al., 1985).

A comparação entre os teores de Al-DCB₂₀ e Al-DCB₈₀-Σ4 foi viável somente para 14 amostras, nas quais os óxidos de ferro foram totalmente removidos pelos dois procedimentos (três amostras goethíticas, G3, G7, G10, e todas as amostras hematíticas). Estas mostraram uma amplitude da razão Al-DCB₂₀/Al-DCB₈₀-Σ4 de 0,61 a 0,94, com os teores de alumínio extraídos pelo procedimento DCB₂₀, em média, 22 % inferiores aos extraídos pelo procedimento DCB₈₀ em quatro extrações (Quadro 5). Entretanto, os teores de Al-DCB₂₀ foram, na média, somente 4 % inferiores aos teores de alumínio da primeira extração pelo procedimento DCB₈₀ (Al-DCB₈₀-1), com a amplitude da razão Al-DCB₂₀/Al-DCB₈₀-Σ1, situando-se entre 0,75 e 1,04. Isto demonstra que, no procedimento DCB₂₀, não ocorreu dissolução

Quadro 4. Valores da relação Al_d/Al_d+Fe_d para combinações entre o teor de Fe-DCB₈₀-Σ4 e os teores de Al-DCB₈₀, na primeira, segunda e quarta extrações, e o Al-DCB₂₀; e a estimativa obtida por difratometria de raios X (DRX)

Amostra	Al _d /Al _d + Fe _d				DRX
	Al-DCB ₈₀ -Σ4	Al-DCB ₈₀ -2	Al-DCB ₈₀ -1	Al-DCB ₂₀	
	mol mol ⁻¹				
G1	0,44	0,43	0,40	-	0,35
G2	0,34	0,33	0,31	-	0,32
G3	0,22	0,22	0,19	0,20	0,18
G4	0,37	0,36	0,30	-	0,37
G5	0,36	0,34	0,27	-	0,26
G6	0,23	0,21	0,19	-	0,19
G7	0,08	0,08	0,07	0,07	0,01
G8	0,41	0,40	0,35	-	0,36
G9	0,27	0,26	0,25	-	0,25
G10	0,11	0,11	0,11	0,11	0,09
G11	0,47	0,46	0,40	-	0,35
H12	0,11	0,10	0,09	0,09	0,12
H13	0,12	0,11	0,10	0,09	0,10
H14	0,13	0,12	0,11	0,11	0,09
H15	0,11	0,10	0,09	0,09	0,12
H16	0,11	0,10	0,08	0,10	0,12
H17	0,15	0,14	0,12	0,10	0,08
H18	0,12	0,11	0,11	0,11	0,13
H19	0,12	0,11	0,09	0,08	0,12
H20	0,17	0,16	0,14	0,11	0,14
H21	0,13	0,12	0,11	0,10	0,10
H22	0,14	0,12	0,11	0,10	0,12

Quadro 5. Teores de Al-DCB₈₀ em cada extração sucessiva, percentual cumulativo, teores de Al-DCB₂₀ e razão Al-DCB₂₀/Al-DCB₈₀-Σ4

Amostra	Al-DCB ₈₀				Σ4 ⁽¹⁾	Al-DCB ₂₀	Al-DCB ₂₀ / Al-DCB ₈₀ -Σ4	Al-DCB ₂₀ / Al-DCB ₈₀ -1
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a				
	g kg ⁻¹							
G1	14,5 (85,0)	1,8 (95,5)	0,5 (98,3)	0,3 (100)	17,0	6,9	-	-
G2	10,3 (85,5)	1,0 (94,2)	0,4 (97,7)	0,3 (100)	12,0	9,2	-	-
G3	12,9 (84,2)	1,9 (96,3)	0,4 (98,6)	0,2 (100)	15,3	13,3	0,87	1,03
G4	15,8 (72,8)	4,9 (95,4)	0,7 (98,7)	0,3 (100)	21,6	7,7	-	-
G5	13,8 (65,4)	5,8 (92,7)	1,2 (98,3)	0,4 (100)	21,1	5,6	-	-
G6	9,0 (81,6)	1,1 (91,7)	0,6 (96,8)	0,4 (100)	11,0	8,7	-	-
G7	7,4 (88,7)	0,5 (94,9)	0,3 (98,3)	0,1 (100)	8,3	6,9	0,83	0,93
G8	29,6 (77,2)	7,0 (95,6)	1,3 (98,9)	0,4 (100)	38,3	18,4	-	-
G9	12,5 (88,7)	1,0 (95,5)	0,4 (98,5)	0,2 (100)	14,1	11,9	-	-
G10	12,9 (92,2)	0,7 (97,0)	0,3 (99,0)	0,1 (100)	13,9	13,1	0,94	1,02
G11	17,7 (75,6)	4,2 (93,7)	1,0 (97,9)	0,5 (100)	23,4	10,7	-	-
H12	6,4 (76,7)	1,1 (89,9)	0,6 (96,6)	0,3 (100)	8,4	6,6	0,79	1,03
H13	6,4 (78,8)	0,8 (88,8)	0,6 (95,7)	0,4 (100)	8,2	6,4	0,78	1,00
H14	15,4 (80,8)	3,0 (96,3)	0,5 (98,9)	0,2 (100)	19,1	16,0	0,84	1,04
H15	7,1 (80,2)	1,0 (92,0)	0,5 (97,6)	0,2 (100)	8,8	7,0	0,79	0,99
H16	6,8 (76,2)	1,3 (91,3)	0,5 (96,8)	0,3 (100)	8,9	7,7	0,87	1,13
H17	6,8 (77,0)	1,0 (88,8)	0,6 (96,0)	0,4 (100)	8,8	5,4	0,62	0,80
H18	7,4 (88,0)	0,5 (94,1)	0,4 (98,3)	0,1 (100)	8,4	7,4	0,88	1,00
H19	7,7 (75,8)	1,5 (90,3)	0,6 (95,9)	0,4 (100)	10,2	6,7	0,66	0,87
H20	12,2 (80,8)	1,8 (92,6)	0,6 (96,7)	0,5 (100)	15,1	9,2	0,61	0,75
H21	7,7 (77,5)	1,1 (88,7)	0,6 (95,1)	0,5 (100)	10,0	7,5	0,75	0,97
H22	6,4 (78,1)	0,9 (88,9)	0,5 (94,9)	0,4 (100)	8,2	5,8	0,70	0,91
Média ± desvio-padrão							0,78 ± 0,10	0,96 ± 0,10

⁽¹⁾ Somatório das 4 extrações. () percentual de alumínio cumulativo.

significativa de Al³⁺ de outras fontes, além dos óxidos de ferro pedogênicos. Possivelmente, a menor temperatura de extração não possibilita que seja alcançada a energia de ativação necessária para remover o complexo citrato-Al³⁺ da superfície de alumino-silicatos e óxidos de alumínio (Zhang et al., 1985).

Substituição isomórfica do Fe³⁺ por Al³⁺

Neste estudo, foi assumido que a estimativa mais confiável da substituição de Fe³⁺ por Al³⁺ na goethita e hematita é a obtida por difratometria de raios X (DRX). As goethitas mostraram uma amplitude de substituição isomórfica do Fe³⁺ por Al³⁺ entre 0,01 e 0,37 mol mol⁻¹ (Quadro 4), estando dentro do intervalo geralmente observado (Curi, 1983; Dick, 1986; Kämpf et al., 1988). Nas hematitas, a amplitude foi menor, com valores entre 0,08 e 0,14 mol mol⁻¹, na sua maioria próximos ao limite máximo de substituição (0,16 mol mol⁻¹). As estimativas da substituição por Al³⁺ determinadas quimicamente combinaram o teor de ferro extraído pelo procedimento DCB₈₀ nas quatro extrações (Fe-DCB₈₀-Σ4) com o teor de alumínio cumulativo extraído na primeira extração com DCB₈₀ (Al-DCB₈₀-1), na segunda extração (Al-DCB₈₀-2) e na quarta extração (Al-DCB₈₀-Σ4); e com o teor de alumínio extraído com o procedimento DCB₂₀ (Al-DCB₂₀) (Quadro 4).

Nas amostras goethíticas, a correlação entre a substituição de Fe³⁺ por Al³⁺ estimada quimicamente e por DRX mostrou graus de associação significativos e semelhantes (Figura 3a,b). Na colocação no gráfico dos valores estimados quimicamente, onde se consideraram somente os teores de Al-DCB₈₀-1 em relação aos valores estimados por DRX, os pontos posicionaram-se muito próximos à linha 1:1 (Figura 3a), indicando maior similaridade entre as estimativas. Por outro lado, quando foram considerados os teores de Al-DCB₈₀-Σ4, os pontos situaram-se acima da linha 1:1, indicando que, comparativamente aos valores obtidos por DRX, o somatório de quatro extrações superestimou a substituição por Al³⁺ (Figura 3b).

As estimativas não mostraram o mesmo grau de associação nas amostras hematíticas, em virtude da menor amplitude da substituição de Fe³⁺ por Al³⁺ nessas amostras (Quadro 4). Além disso, diferentemente do verificado nas goethitas, a estimativa da substituição por Al³⁺, segundo os teores de Al-DCB₈₀-1, foram, na maioria, inferiores aos estimados pela DRX, embora a sucessão de extrações tenha determinado um aumento dos valores estimados quimicamente. Uma explicação para este comportamento para as hematitas é a presença de maghemita na fração argila da maioria das amostras hematíticas, interferindo na estimativa

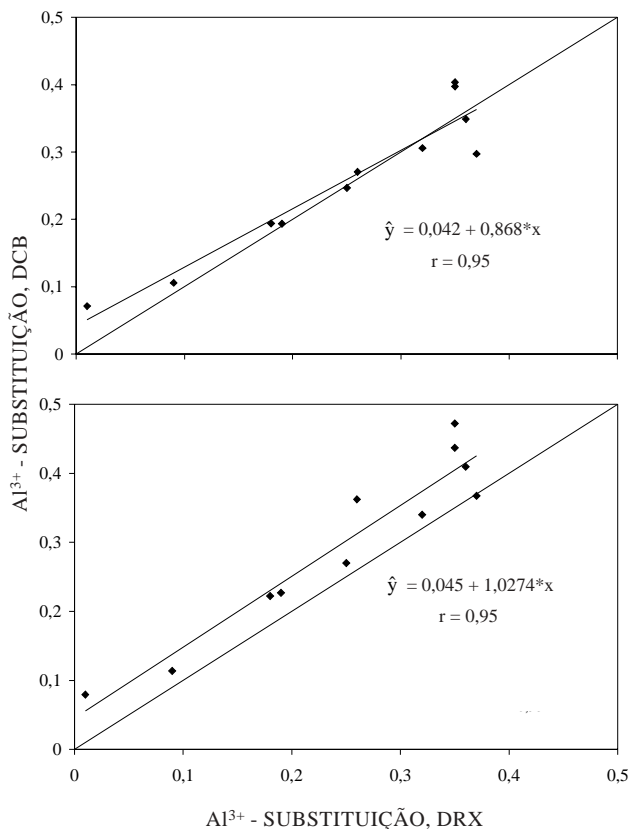


Figura 3. Correlação entre os valores da substituição de Fe^{3+} por Al^{3+} em mol mol^{-1} estimados quimicamente, considerando os teores de Al-DCB_{80-1} (a) e de $\text{Al-DCB}_{80-\Sigma 4}$ (b), e os valores de Al^{3+} em mol mol^{-1} estimados por DRX, nas amostras goethíticas. * Significativo a 1 %.

química da substituição por Al^{3+} na hematita, já que ambas são dissolvidas pelo procedimento DCB. A maghemita pedogênica praticamente não apresenta Al^{3+} estrutural quando formada pela oxidação subaérea da magnetita litogênica e, neste caso, pode ter causado um efeito de diluição do Al^{3+} na solução extratora, subestimando a substituição na hematita. Por outro lado, a maghemita pode apresentar Al^{3+} na estrutura quando formada pela transformação de outros óxidos por aquecimento (Schwertmann & Fechter, 1984), como, por exemplo, goethitas aluminosas.

CONCLUSÕES

1. O procedimento DCB_{80} removeu mais de 90 % do Fe_d na primeira extração na maioria das amostras e praticamente a totalidade (> 98 %) dos óxidos de ferro pedogênicos (Fe_d) após duas extrações sucessivas, independentemente do teor de óxidos de ferro nas amostras.

2. Na comparação DCB_{80} e DCB_{20} , ambos os procedimentos foram igualmente efetivos na remoção do Fe_d das amostras hematíticas. Nas amostras goethíticas, a eficiência da extração com DCB_{20} decresceu com o aumento da substituição de Fe^{3+} por Al^{3+} na goethita.

3. Nas amostras goethíticas, a melhor estimativa química da substituição de Fe^{3+} por Al^{3+} , comparativamente aos valores estimados por DRX, foi derivada dos teores de Al_d obtidos na primeira extração com o procedimento DCB_{80} . As estimativas que utilizaram os teores cumulativos de Al_d da segunda e da quarta extrações foram superestimadas mediante a remoção de alumínio de outras fontes, provavelmente caulinita e gibbsita.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos professores Nilton Curi e José Maria de Lima, da Universidade Federal de Lavras (MG), que possibilitaram as análises de difratometria de raios X.

LITERATURA CITADA

- ANJOS, L.H.; FRANZMEIER, D.P. & SCHULZE, D.G. Formation of soils with plinthite on a toposequence in Maranhão State, Brazil. *Geoderma*, 64:257-279, 1995.
- ARSHAD, M.A.; ARNAUD, R.J. ST. & HUANG, P.M. Dissolution of trioctahedral layer silicates by ammonium oxalate, sodium dithionite-citrate-bicarbonate, and potassium pyrophosphate. *Can. J. Soil Sci.*, 52:19-26, 1972.
- BARBOSA, L.C.A.; FABRIS, J.D.; RESENDE, M.; COEY, J.M.D.; GOULART, A.T.; CADOGAN, J. & SILVA, E.G. Mineralogia e química de um Latossolo Câmbico desenvolvido de rocha pelítica do grupo bambuí, MG. *R. Bras. Ci. Solo*, 15:259-266, 1991.
- BOGNOLA, I.A. Caracterização química, física e mineralógica de solos intermediários entre Latossolos Brunos e Latossolos Roxos. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1995. 205f. (Tese de Mestrado)
- CAMARGO, M.N.; KIMBLE, J.M. & BEINROTH, F.H. EIGHTH INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8., Rio de Janeiro, 1986. Anais. Rio de Janeiro, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 1988. 285p.
- CAMPBELL, A.S. & SCHWERTMANN, U. Iron oxide mineralogy of placic horizons. *J. Soil Sci.*, 35:569-582, 1984.
- CURI, N. Lithosequence and toposequence of Oxisols from Goiás and Minas Gerais State, Brazil. West Lafayette, Purdue University, 1983. 158p. (Tese de Doutorado)
- DICK, D.P. & KÄMPF, N. Comparação da extração de ferro com HCL 6N, H_2SO_4 1:1 e ditionito-citrato-bicarbonato de sódio em horizontes B-latossólicos. *R. Bras. Ci. Solo*, 12:185-188, 1988.

- DICK, D.P. Caracterização de óxidos de ferro e adsorção de fósforo na fração argila de horizontes B latossólicos. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1986. 196f. (Tese de Mestrado)
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Rio de Janeiro, 1999.
- FINE, P. & SINGER, M.J. Contribution of ferrimagnetic minerals to oxalate- and dithionite- extractable iron. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53:191-196, 1989.
- FITZPATRICK, R.W. & SCHWERTMANN, U. Al-substituted goethite – na indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. *Geoderma*, 27:335-347, 1982.
- GUALBERTO, V.; RESENDE, M. & CURI, N. Química e mineralogia de Latossolos com altos teores de ferro da Amazônia e do Planalto Central. *R. Bras. Ci. Solo*, 11:245-252, 1987.
- HOLMGREN, G.G.S. A rapid citrat-dithionite extractable iron procedure. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 31:210-211, 1967.
- JEANROY, E.; RAJOT, J.L.; PILLON, P. & HERBILLON, A.J. Differential dissolution of hematite and goethite in dithionite and its implication on soil yellowing. *Geoderma*, 50:79-94, 1991.
- KÄMPF, N.; RESENDE, M. & CURI, N. Iron oxides in brazilian Oxisols. In: BEINROTH, F.H.; CAMARGO, M.N. & ESWARAN, H., eds. INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP - Classification, Characterization and Utilization of Oxisols, 8., Rio de Janeiro. 1988. Proceedings. Rio de Janeiro, 1988. p.71-77.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: CLAYS & CLAY MINERAL CONFERENCE, 7., London, 1960. Proceedings. London, v.7, 1960. p.317-327.
- MOTTA, P.E.F. Fósforo em Latossolos com diferentes mineralogias, cultivados e não cultivados: Fracionamento, sorção e disponibilidade para soja e braquiária com e sem micorriza. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 1999. 157p. (Tese de Doutorado)
- NUNES, W.A.G.A. Caracterização física, química, mineralógica, micromorfológica e espectral de alguns solos da zona da mata mineira. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 135p. (Tese de Mestrado)
- PARFITT, R.L. & CHILDS, C.W. Estimation of forms of Fe and Al: A review, and analysis of contrasting soils by dissolution and moessbauer methods. *Austr. J. Soil Res.*, 26:121-144, 1988.
- RESENDE, M. Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of the Central Plateau of Brazil. West Lafayette, Purdue University, 1976. 237p. (Tese de Doutorado)
- SCHULZE, D.G. The influence of aluminum on iron oxides: VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. *Clays Clay Miner.*, 32:36-44, 1984.
- SCHWERTMANN, U. Differenzierung der eisenoxide des bodens durch extraktion mit ammoniumoxalat-lösung. *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkd*, 105:194-202, 1964.
- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron Oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.379-438.
- SCHWERTMANN, U. & CARLSON, L. Aluminum influence on iron oxides: XVII. Unit-cell parameters and aluminum substitution of natural goethites. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58:256-261, 1994.
- SCHWERTMANN, U. & FECHTER, H. The influence of aluminum on iron oxides. XVII. Unit-cell parameters and aluminum substitution of natural goethites. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:1462-1463, 1984.
- SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M. & LEWIS, D.J. The influence of aluminum on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. *Clays Clay Miner.*, 27:105-112, 1979.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U. & BARRON, V. The reductive dissolution of synthetic goethite and hematite in dithionite. *Clay Miner.*, 22:329-337, 1987.
- TROLARD, F.; BOURRIE, G.; JEANROY, E.; HERBILLON, A.J. & MARTIN, H. Trace metals in natural iron oxides laterites: A study using selective kinetic extraction. *Geoch. Cosmochim. Acta*, 7:1285-1297, 1995.
- WALKER, A.L. The effects of magnetite on oxalate- and dithionite-extractable iron. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47:1022-1026, 1983.
- ZHANG, Y.; KALLAY, N. & MATIJEVIC, E. Interactions of metals hydrous with chelating agents. VII: Hematite-oxalic and citric acid systems. *Langmuir*, 1:201-206, 1985.

