SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA EM ÓXIDOS DE FERRO DE
LATOSSOLOS DA AMAZÔNIA E SUAS IMPLICAÇÕES
NA SORÇÃO DE FÓSFORO

MARIA REGINA FREIRE MÖLLER

Químico Industrial

Orientador: Prof. Dr. TOSHIAKI KINJO

Tese apresentada à Escola Superior
de Agricultura "Luiz de Queiroz",
da Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Doutor em
Agronomia, Área de Concentração:
Solos e Nutrição de Plantas.

P I R A C I C A B A
Estado de São Paulo - Brasil
Maio - 1991

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Livros da
Divisão de Biblioteca e Documentação - PCAP/USP

M726a Möller, Maria Regina Freire
Substituição isomórfica em óxidos de ferro de
Latosolos da Amazônia e suas implicações na sorção
de fósforo. Piracicaba, 1991.
70p.

Tese - ESALQ
Bibliografia.

1. Fósforo em solo - Sorção - Amazônia 2. Óxido
de ferro em solo - Substituição isomórfica - Amazônia
3. Solo - Mineralogia - Amazônia 4. Solo - Química
Amazônia I. Escola Superior de Agricultura Luiz de
Queiroz, Piracicaba.

CDD 631.41

SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA EM ÓXIDOS DE FERRO DE
LATOSSOLOS DA AMAZÔNIA E SUAS IMPLICAÇÕES
NA SORÇÃO DE FÓSFORO

MARIA REGINA FREIRE MÖLLER

Aprovada em: 02 de Agosto de 1991

Comissão julgadora:

Prof. Dr. Toshiaki Kinjo	ESALQ/USP
Prof. Dr. Arary Marconi	ESALQ/USP
Prof. Dr. Jorge Kiehl	ESALQ/USP
Dr. Tarcísio Ewerton Rodrigues	SNLCS/EMBRAPA
Dr. Humberto Gonçalves dos Santos	SNLCS/EMBRAPA

Prof. Dr. TOSHIAKI KINJO
Orientador

SUMÁRIO

	página
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE QUADROS	vi
RESUMO	viii
SUMMARY	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. Composição mineralógica da fração argila dos solos da Região Amazônica	3
2.2. Caulinitas dos solos da Região Amazônica	6
2.3. Óxidos de ferro das argilas dos solos	7
2.4. Sorção de fósforo	12
3. MATERIAL E MÉTODOS	15
3.1. Separação de argila	15
3.2. Concentração dos óxidos de ferro	18
3.3. Métodos químicos da avaliação da substituição isomórfica do alumínio	18
3.4. Determinação da área superficial específica .	20
3.5. Testes de dissolução dos óxidos de ferro	20
3.6. Difractometria de raios X	21

página

3.7. Medidas da posição das linhas de difração de raios X e cálculo da substituição isomórfica.	21
3.8. Cálculo da dimensão média dos cristais (MCD) .	22
3.9. Sorção de fósforo	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1. Identificação dos minerais de ferro na fração argila	24
4.2. Quantificação dos óxidos de ferro na TFSA e na fração argila, substituição isomórfica avaliada por métodos químicos	28
4.3. Dissolução de óxidos de ferro; fração de <u>óxidos</u> de ferro com diferentes substituições <u>isomórficas</u>	38
4.4. Sorção de fósforo	48
5. CONCLUSÕES	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
ANEXOS	65

LISTA DE FIGURAS

página

FIGURA 1 - Difrátogramas de Óxidos de ferro separados das argilas dos solos LR ₁₂ , LV ₈ e LA ₂	25
FIGURA 2 - Difrátogramas de Óxidos de ferro separados da fração argila da amostra LA ₂	26
FIGURA 3 - Difrátogramas das argilas do solo LA ₂ antes e após o tratamento CBD a quente	31
FIGURA 4 - Difrátograma da argila do solo LA ₄	43
FIGURA 5 - Curvas de dissolução dos Óxidos de ferro a frio e substituição isomórfica superior a 33 moles de alumínio por cento	44
FIGURA 6 - Curvas de sorção de fósforo nas argilas dos solos LA ₂ , LA ₄ e LV ₈	51

LISTA DE QUADROS

página

QUADRO	1 - Profundidade dos horizontes, litologia, clima e localização dos solos	16
QUADRO	2 - Algumas propriedades dos solos estudados.	17
QUADRO	3 - Ferro e alumínio extraídos, substituição isomórfica de alumínio na TFSA e argila pelo método de MEHRA & JACKSON (1959) e métodos modificados	29
QUADRO	4 - Medidas de MCD da goethita (110) na amostra LA 2 antes e após 24 e 48 horas de extração CBD a frio	32
QUADRO	5 - Correlação simples entre a porcentagem de FE extraído das argilas dos solos pelo método MEHRA & JACKSON (I) e pelos métodos modificados (II, III, IV e V)	33
QUADRO	6 - Correlação simples entre a porcentagem de Al extraído dos óxidos das frações argilas dos solos pelo método MEHRA & JACKSON (I) e pelos métodos dos Modificados (II e III)	34

QUADRO 7 - Correlação simples entre as substituições isomórficas de ferro por alumínio, expressas em moles %, obtidas pelo método do MEHRA & JACKSON (I) e pelos métodos modificados	35
QUADRO 8 - Alumínio extraído da fração argila dos solos por três ataques sucessivos de citrato-bicarbonato, à quente	37
QUADRO 9 - Porcentagem de ferro dissolvido, moles por cento de alumínio na estrutura dos óxidos avaliados a cada 12 horas de dissolução e porcentagem de óxidos com Al estrutural 33%	39
QUADRO 10 - Ângulo 2θ observado e corrigido pelo computador por comparação dos picos com o padrão interno de silício, na amostra de óxidos do LA 4	41
QUADRO 11 - Dimensão média dos cristais e substituições isomórficas das amostras de óxidos avaliadas por difratometria de raios X ...	46
QUADRO 12 - Características das caulinitas e dos óxidos de ferro	49

SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA EM ÓXIDOS DE FERRO DE
LATOSSOLOS DA AMAZÔNIA E SUAS IMPLICAÇÕES
NA SORÇÃO DE FÓSFORO

Autor: MARIA REGINA FREIRE MÖLLER

Orientador: Prof. Dr. TOSHIAKI KINJO

RESUMO

Análises mineralógicas e químicas de óxidos de ferro e caulinitas, além da avaliação da sorção de fósforo, foram efetuadas na fração argila de sete latossolos da Região Amazônica com a finalidade de estabelecer relações entre as características dos óxidos, sobretudo da substituição isomórfica e a sorção de fósforo.

As goethitas da mistura de óxidos apresentaram alta substituição isomórfica de ferro por alumínio. Essa alta substituição, que mostrou dificultar a dissolução destes minerais pelo citrato-ditionito-bicarbonato, superendentemente não se reflete na diminuição do tamanho dos cristais, que alcançaram valores de até 102nm. Uma porção da mistura de goethitas (até 10%), alcançou substituição isomórfica superior a 33 moles por cento, valor máximo comumente encontrado nesse mineral.

As hematitas não puderam ser avaliadas por difratometria de raios X devido à pequena intensidade e grande

dispersão dos picos, além da presença de rutilo.

Não foram encontradas correlações entre a substituição isomórfica do ferro por alumínio nas goethitas e a sorção de fósforo, mas sim, entre estas e a área superficial específica e a dimensão média do cristal.

THE IRON OXIDES ISOMORPHIC SUBSTITUTION
FROM AMAZON LATOSOLS AND PHOSPHORUS
SORPTION IMPLICATIONS

Author: MARIA REGINA FREIRE MÖLLER

Adviser: Prof. Dr. TOSHIAKI KINJO

SUMMARY

Chemical and mineralogical analysis of iron oxides and kaolinite, other phosphorus sorption tests were made in the clay fraction of seven amazon latosols in view of establish relationships between oxides characteristics and phosphorus sorption.

The goethite of iron mixture showed a high isomorphic substitution of aluminum by iron. This high substitution, which showed to increase be the difficulty of dissolution of those minerals by citrate-dithionite-bicarbonate, surprisingly did not reflect the size reduction of the cristal, which values were as high as 102nm. Part of the mixture of goethites (up to 10%), showed a level of isomorphic substitutions higher than 33 moles percent, maximum values normaly found in soils.

The hematites could not be studied by X-ray diffractions due to the short intensity and high despersion of the peaks and to the presence of rutile.

No correlations were found between the isomorph_{ic} substitution of aluminum by iron in goethites and the phosphorus sorption, but a correlation existed between the sorption of phosphorus and the specific surface area or the mean crystalline dimension.

1. INTRODUÇÃO

Os Latossolos têm sido solos extensivamente utilizados na agricultura da Região Amazônica. Estes solos têm, como uma das características, a sorção do fósforo aplicado, notadamente devido à presença de óxidos de ferro, minerais bastante efetivos nesse fenômeno.

No estudo dos óxidos de ferro, é comum a utilização de minerais padrões recém precipitados no laboratório, com os quais são feitas observações relativas à sua gênese e comportamento físico e químico, as quais posteriormente serão extrapoladas para os solos. Embora este procedimento tenha nítidas vantagens, sobretudo pela possibilidade do estudo de espécies mineralógicas puras, algumas vezes ocorrem discrepâncias de comportamento que dificultam a explicação de certos fenômenos observados nos solos. O desvio de comportamento entre os minerais sintetizados em laboratório e aqueles dos solos, provavelmente possa ser a explicação para este fato.

A utilização de minerais naturais (misturas de óxidos de ferro extraídas dos solos), tem sido pouco usual porque existem dificuldades analíticas tanto na concen

tração dos óxidos de ferro, como na sua dissolução, procedimentos indispensáveis para a realização de certos estudos específicos desta fração coloidal, sobretudo no que se refere ao seu comportamento físico-químico. Além desses problemas analíticos, alguns solos, notadamente aqueles onde predominam as goethitas, têm baixo teor de Fe_2O_3 , o que vem desencorajando as pesquisas com óxidos extraídos dos solos.

Uma possibilidade no estudo do comportamento dos óxidos de ferro seria a utilização de solos cuja fração silicatada fosse a mais uniforme possível, assim o estudo de determinadas características dos óxidos de ferro que tem influência direta no seu comportamento no solo seria possível.

Dentre estas características, podem-se citar a substituição isomórfica do ferro pelo alumínio nos óxidos, o tamanho das partículas e seu grau de estabilidade e reatividade, uma vez que as reações físico-químicas dos óxidos ocorrem nas superfícies quebradas dos mesmos. Com o auxílio desses parâmetros provavelmente poderão ser traçados paralelos entre a mineralogia dos óxidos de ferro e a sorção do fósforo adicionado aos solos.

Neste trabalho, utilizando-se Latossolos da Região Amazônica, buscou-se avaliar, após um estudo mineralógico bastante detalhado, qual a influência da substituição isomórfica do ferro dos óxidos por alumínio, na sorção de fósforo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Composição mineralógica da fração argila dos solos da Região Amazônica

Os solos bem desenvolvidos e drenados da Região Amazônica brasileira, representados pelos Latossolos, Podzólicos e Terra Roxa Estruturada, têm suas frações coloidais inorgânicas, o reflexo do intenso intemperismo químico a que estão submetidos. Seus minerais primários perdem significativamente os metais alcalinos, alcalinos-terrosos e o silício, ocasionando um enriquecimento relativo de ferro e alumínio nas suas frações coloidais inorgânicas. Os processos genéticos dos seus minerais secundários são portanto, processos de degradação, excessão feita aos minerais chamados de 2:1:1 ou 2:2. Esses últimos, encontrados em pequenas quantidades nos solos acima citados, são oriundos da agredação das vermiculitas e montmorilonitas, minerais secundários instáveis nas condições ambientais desses solos mas que, com a inclusão de polímeros de alumínio entre suas camadas, se estabilizam (CARSTEA, 1968). Trabalhos realizados com solos da Região Amazônica brasileira (CHIBA, 1970; IWASA, 1976 e

KITAGAWA & MÖLLER, 1979) têm mostrado este comportamento, em bora algumas vezes, nesses solos ainda se encontrem traços de minerais primários.

Os Latossolos apresentam nítida dominância de argilo-minerais 1:1 em sua fração coloidal inorgânica, a exemplo do que tem sido observado em outras áreas tropicais (TOWSAND & READ, 1971 e ALWIS & PLUTH, 1976). Como minerais acessórios ou traços, tem sido freqüentemente encontrados gibbsita, hematitas, goethitas, micas, quartzo, minerais 2:1 ou 2:2 e até mesmo feldspatos (KITAGAWA & MÖLLER, 1979).

Os Podzólicos apresentam um quadro mineralógico bastante semelhante aos Latossolos, enquanto nas Terras Roxas Estruturadas por vezes encontram-se hematitas com teores comparáveis aos das caulinitas. É interessante notar, no entanto, que nestas classes de solos, apesar do intenso intemperismo químico sofrido, é muito provável que ainda ocorram níveis de silício relativamente altos, uma vez que não se conhece na região fração argila predominantemente gibbsítica como no Brasil Central. O valor máximo de gibbsita determinado, que suporta menos de 1 ppm de silício na solução (KITTRICK, 1969) foi de 22% numa Terra Roxa Estruturada de Mato Grosso, região já próxima ao Cerrado brasileiro.

Contrastando com esses solos bem desenvolvidos e drenados, e ocupando menor área, os solos formados pela deposição de detritos trazidos pelos rios ou originados sob condições permanentes ou periódicas de hidromorfismo, os

Solos Gleis, as Laterítas Hidromórficas e os Solos Aluviais, apresentam uma mineralogia bastante variada, condicionada ao próprio material depositado e ao hidromorfismo. Neles, as do minâncias mineralógicas são tão distintas como filossilicatos 1:1 ou misturas destes com micas e interestratificados montmorilonitas/vermiculitas, até predominâncias nítidas de minerais 2:1, como mostram KITAGAWA & MÖLLER (1979). Os minerais considerados acessórios também são bastante variáveis, como caulinitas, micas, quartzo, feldspatos, montmorilonitas, vermiculitas e aluminosas, lepidocrocitas, hematitas, gibbsitas e montmorilonitas. Esse fato deveria ser levado em consideração quando se pensa no aproveitamento das várzeas da região.

MÖLLER & KITAGAWA (1982) e GAMA (1986) encon traram Podzólicos Vermelho-Amarelo Vérticos do Acre, apresenta ndo composição mineralógica bastante distinta. Estes so los, cuja gênese ainda não está bem definida, tem um conjunto de características pouco comuns para a região, como alta capacidade de troca de cátions, teores de cálcio trocável va riando de 0,03 a 20 meq/100g de solo, alumínio trocável des de 0 a 15 meq/100g de solo e relação Ki desde 1,54 até 3,55. Análises qualitativas e semi-qualitativas feitas nas suas frações coloidais inorgânicas mostraram que o teor de minerais 2:1 é inversamente proporcional ao teor de "amorfos" i norgânicos, posteriormente confirmados por GAMA et alii (1991) como sendo material alofânico.

2.2. Caulinitas de solos da Região Amazônica

Generalizações têm sido feitas quanto ao comportamento das caulinitas, não tendo sido considerada como uma família de minerais e cuja estrutura 1:1 apresenta variações na sobreposição das camadas, tamanho e perfeição morfológicas dos cristais (RANGE et alii, 1969; KITAGAWA & MÖLLER, 1980). A repetibilidade das células unitárias desses minerais nos eixos a e b, que se reflete na morfologia e no tamanho dos cristais cauliníticos, por certo influenciará no seu comportamento físico-químico, a exemplo do que observaram MÖLLER & KLANT (1984).

Na busca dessas diferenças tem-se utilizado o índice de Hinckley (HINCKLEY, 1963) para determinar a cristalinidade relativa dos minerais cauliníticos. Mas esse índice, que relaciona a intensidade das difrações (111) e (110) dos minerais cauliníticos, não é utilizado para classificar a desordem estrutural dos mesmos. Além desse índice, a propriedade de determinados compostos orgânicos, formados por moléculas de tamanho e polaridade adequados, de reagirem em diferentes níveis com as caulinitas (JACKSON, 1962; JACKSON & ABDEL-KADER, 1978 e HATTORI et alii, 1979) têm sido útil para distinguir caulinitas, haloisitas e cloritas.

Um desses compostos, a hidrazina, foi utilizado por RANGE et alii (1969), numa tentativa de classificar as caulinitas. Esses autores obvservaram tipos de reações enu

tre o composto e o mineral (tipo I, tipo II, tipo III, tipo IV), sem que houvesse havido no entanto, um limite nítido entre eles. A haloisita, que apresenta um outro tipo de comportamento, foi considerada por eles como um grupo à parte.

Nos solos da Região Amazônica brasileira encontram-se desde caulinitas bem ordenadas até minerais intermediários entre caulinitas e haloisitas (KITAGAWA & MÖLLER, 1980) e "fire clay" (MÖLLER & ARAKI, 1984). O grau de desordem desses minerais tem sido atribuído aos teores de óxidos de ferro presentes nos solos (KITAGAWA & MÖLLER, 1980), pois tem-se encontrado alta correlação entre o conteúdo de Fe_2O_3 e a altura das difrações (001); esta se torna cada vez mais alargada como o aumento do teor de ferro (CHAUVEL et alii, 1976). O mesmo tipo de associação foi encontrado por MÖLLER & KLAMT (1984), enquanto MÖLLER & ARAKI (1984) encontraram caulinitas tipo "fire clay", a mais desordenada e reativa delas, em um latossolo amarelo com baixo teor de Fe_2O_3 ; portanto há que se examinar previamente o tipo de caulinita para posteriormente estudar as reatividades dos óxidos de ferro das argilas dos solos.

2.3. Óxidos de ferro das argilas dos solos

Hematitas e goethitas têm sido os óxidos mais freqüentes nos solos da Região Amazônica. As goethitas (αFeOOH) são relativamente abundantes nos Latossolos Amare

los, Latossolos Vermelho-Amarelos e nos Podzólicos, enquanto as hematitas predominam nas Terras Roxas Estruturadas, Latossolos Vermelho-Escuros e Latossolos Roxos (KITAGAWA & KLAMT, 1984).

Como característica importante dos dois minerais de ferro, hematitas e goethitas, encontrou-se nos solos da região indícios de alta substituição isomórfica do ferro por alumínio (KITAGAWA, 1983 e MÖLLER & KLAMT, 1984) que se reflete no deslocamento das difrações (111) e (110) das goethitas e (110) das hematitas (NORRISH & TAYLOR, 1961; JANOT et alii, 1971; KITAGAWA, 1983 e SCHWERTMANN et alii, 1979). Outras difrações também sofrerão deslocamento e podem eventualmente ser utilizadas para avaliação da substituição isomórfica, pois o Al^{+++} é menor que Fe^{+++} ; os raios iônicos desses elementos são respectivamente, 0,53 Å e 0,65 Å.

A quantidade máxima de Al^{+++} na estrutura das goethitas, segundo FITZPATRICK & SCHWERTMANN (1982) baseado em síntese de laboratório, é de 33 moles de alumínio por cento. Já para as hematitas foram encontrados valores máximos de 16 a 17 moles de alumínio por cento, pois o alumínio em maior quantidade impediria a cristalização da hematita, havendo formação de gibbsita e bayerita (SCHWERTMANN et alii, 1979).

Discordando um pouco desses resultados, BRONEVOI & FURMAKOVA (1975) sintetizaram goethitas com até 47 moles por cento de alumínio e FEY & DIXON (1981) obtive

ram goethitas com até 40 moles de alumínio por cento. Dados obtidos em solos mostraram goethitas com até 46 moles de alumínio por cento (FEY & Le ROUX, 1977) e hematitas com 25 moles por cento de alumínio (KITAGAWA, 1983).

O efeito da substituição isomórfica de ferro por alumínio tem sido enfatizado como sendo a diminuição do tamanho das partículas (SCHWERTMANN et alii, 1979; AINSWORTH & SUMMER, 1985) e, conseqüentemente, na maior reatividade dos minerais de ferro (AINSWORTH et alii, 1985).

No estudo dos óxidos de ferro, um dos problemas que se tem notado, sobretudo na avaliação das substituições isomórficas de alumínio nos óxidos de ferro dos solos, é quanto à metodologia a ser utilizada. A determinação de alumínio no extrato citrato-ditionito-bicarbonato à quente (MEHRA & JACKSON, 1959), tem o inconveniente de superestimar o valor do alumínio em solos, pela dissolução da partículas de argilominerais silicatados não bem cristalizados que por ventura estejam presentes nas amostras (SCHWERTMANN, 1985). Este inconveniente poderia, no entanto, ser anulado pelas extrações à temperatura ambiente. Ocorre ainda a possibilidade de extrações incompletas dos óxidos, pela resitência à oxidação que parte deles oferece, como notaram CURI & FRANZMEIER (1984). Por outro lado, a concentração dos óxidos de ferro pelo método de NORRISH & TAYLOR (1961), visando facilitar o exame de difratometria de raios X, pode ocasionar a dissolução de goethitas e posterior cristalização com parte do alu

mínio da solução (KÄMPF & SCHWERTMANN, 1982). Segundo os autores, o problema pode ser contornado pela adição de silício antes do ataque com NaOH 5N.

A concentração dos óxidos de ferro permite, com o uso de padrão interno adequado, avaliar por difratometria de raios X, a substituição isomórfica do alumínio, assim como a dimensão média dos cristais (MCD) com um erro máximo de 2,6 moles de alumínio por cento (BRYANT et alii, 1983 e SCHULZE, 1984). Vale salientar, no entanto, que tanto os métodos químicos como as médias do deslocamento das difrações de raios X fornecem a média ponderada dos valores da substituição isomórfica.

A medida da substituição isomórfica, como foi citado anteriormente, pode ser encarada como uma avaliação indireta do tamanho das partículas dos minerais de ferro (SCHWERTMANN et alii, 1977).

Nos solos da Região Amazônica foram encontradas hematitas com substituições isomórficas bastante elevadas (24 moles de alumínio por cento) e este mineral, quando observado ao microscópio eletrônico, apresentou características de ferrihidrita, que tem grande área superficial específica (KITAGAWA, 1983), concordando com as associações entre o teor de alumínio estrutural e o tamanho das partículas.

Para as goethitas, altas quantidades de alumínio estrutural (superior a 30 moles de alumínio por cento), levariam também à formação de pequenos cristais até a completa

ta inibição da cristalização do mineral (GASTUCHE et alii, 1964 e AINSWORTH & SUMMER, 1985). Não se conhecem trabalhos que evidenciem esta associação nos solos da Região Amazônica.

A substituição isomórfica também afeta a facilidade de dissolução do mineral de forma indireta; diminuindo o tamanho das partículas haveria maior facilidade de dissolução (SCHWERTMANN, 1984). Assim, no que se refere às goethitas, FITZPATRICK & SCHWERTMANN (1982) associaram sua alta estabilidade nos solos à sua estrutura e à substituição isomórfica devido ao fenômeno conhecido por "releasing structural strain".

Com a diminuição do tamanho das partículas, haveria ainda o aumento da área superficial e, conseqüentemente, um aumento das cargas superficiais dos minerais, que proporcionaria maior reatividade aos mesmos (BORGGAARD, 1983).

Aparentemente, no entanto, podem ocorrer duas possibilidades para a gênese das goethitas nos solos: a) no primeiro caso, os minerais de ferro apresentam a quantidade de alumínio estrutural e o tamanho dos cristais como variáveis independentes entre si, refletindo um ambiente de formação que propicia uma cristalização lenta em presença de grandes quantidades de alumínio, o que diferenciaria esses minerais de ferro dos b) neoformados em ambiente onde o teor de alumínio estrutural estaria relacionado ao tamanho das partículas devido à precipitação do ferro da solução em baixas

condições de pressão e temperatura.

2.4. Sorção de fósforo

Dentre os solos anteriormente citados, os latossolos e os podzólicos têm sido intensivamente utilizados na agricultura da Região Amazônica. Estes solos são quimicamente pobres, com marcantes características de sorção de fósforo aplicado, o que vem comprometendo sua produtividade.

Os óxidos de ferro são, notadamente, os grandes responsáveis por esta sorção, mas um estudo detalhado das características desses óxidos e suas reatividades requer o prévio conhecimento da fração silicatada sempre presente em grandes quantidades na fração argila dos solos, já que a fração não ferrosa muito contribui nos resultados finais da sorção (MÖLLER & KLAMT, 1984). A metodologia a ser utilizada nas observações dos óxidos de ferro depende, em grande parte dos minerais que serão dissolvidos ou concentrados.

Outra forma de estudar a reatividade dos óxidos de ferro frente ao fósforo seria a seleção de amostras com óxidos de ferro de variadas características mas com a fração caulínica a mais constante possível para evitar-se a inclusão de variáveis desnecessárias.

No que diz respeito aos óxidos de ferro, correlações têm sido obtidas entre estes e a sorção de fósforo, mantidas constantes as demais condições. Uma dessas correla

ções mostra que, quanto maior o teor de óxidos de ferro, maior a sorção (SING et alii, 1983); por outro lado, as propriedades mineralógicas dos óxidos também influenciam no fenômeno de sorção, sendo consideradas as mais importantes, os tipos dos sítios expostos, suas cargas e quantidades.

Os sítios, são basicamente função do tipo de mineral e do seu arranjo estrutural, que expõe faces, onde predominam sítios potencialmente diferentes (PARFITT, 1978) cuja carga será determinada pelo pH do ponto de carga zero do mineral, e do meio e, sua quantidade condicionada ao grau de cristalinidade do mineral (UEHARA & GILLMAN, 1981).

As caulinitas, por possuírem nas suas superfícies quebradas sítios dependentes do pH, de certa forma se assemelham aos óxidos na sorção de fósforo, mas diferem quanto ao pcz e estrutura, o que, por certo, determinará cargas e tipos de sítios peculiares a cada um deles (UEHARA & GILLMAN, 1981).

Dentre os dois minerais de ferro, hematitas e goethitas, o último tem uma estrutura mais propícia à sorção do fósforo que o primeiro. No entanto, parece que a quantidade de anion sorvida por esses minerais sofre maior influência das suas superfícies específicas do que das diferenças de estrutura e composição (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1977).

BIGHAM et alii (1978), embora tenham encontrado o maior sorção de fósforo em argilas amarelas, não descartam a importância da área superficial, a qual, para um mesmo

mineral, é mais importante do que o pH (BACHE, 1964) determinante da carga dos sítios.

No que se refere às caulinitas, testes de sorção de fósforo têm mostrado que a caulinita padrão, bem cristalizada, é pouco efetiva na sorção (DIEZ, 1980), enquanto aquelas extraídas dos solos, com menor cristalinidade, são bem mais eficientes (BAJWA, 1981). Este fato, certamente, deve-se à peculiaridade dos sítios potenciais das caulinitas, citados anteriormente. Portanto, dentre todas as características mineralógicas, a quantidade dos sítios expostos nas superfícies das caulinitas e dos minerais de ferro parece ser o fator mais importante no estabelecimento da sorção máxima de fósforo.

A quantidade de sítios expostos de um mineral tem sido avaliada indiretamente pela sua superfície específica. No entanto, esta medida nos óxidos de ferro no solo pode ser eventualmente, diretamente proporcional à substituição isomórfica, como foi citado anteriormente.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Foram estudados os óxidos de ferro dos horizontes A₁ e B₂ de sete Latossolos da Região Amazônica, sendo três Latossolos Amarelos (LA), dois Latossolos Vermelho-Amarelos (LV) e dois Latossolos Roxos (LR), cujas localizações e algumas características físicas e químicas são mostradas nos Quadros 1 e 2. Esses latossolos foram anteriormente caracterizados por RÊGO et alii, 1982 (LA 1 e 2), SANTOS et alii, 1982 (LA 3 e 4), RÊGO et alii, 1981 (LA 5 e 6), SANTOS et alii, 1982 (LV 7 e 8), GAMA et alii, 1983 (LV 9 e 10), RÊGO et alii, 1984 (LR 11) e GAMA & MÖLLER, 1982 (LR 12 e 13).

3.1. Separação de Argila

Após a TFSA dos solos sofrer remoção da matéria orgânica pela H₂O₂ a 10% à temperatura ambiente e a quente (JACKSON, 1956), a fração argila foi separada por sedimentação natural. A suspensão em água foi obtida após a adição de NaOH 0,1 N até pH 8,5 e agitação vigorosa por 3 minutos em ultra-som. As sifonações foram feitas em tempos previamen

QUADRO 1 - Profundidade dos horizontes, litologia, clima e localização dos solos estudados

SOLO (1)	HORIZONTE	PROFUNDIDADE (cm)	LITOLOGIA	CLIMA	LOCALIZAÇÃO
LA 1	A1	0 - 8	Sedimentos argilosos da Formação Itapecuru	Aw	Santa Luzia, Maranhão
LA 2	B2	53 - 89			
LA 3	A1	0 - 11	Sedimentos argilosos da Formação Barreiras	Ami	Clevelândia, Maranhão
LA 4	B2	85 - 129			
LA 5	A1	0 - 15	Sedimentos argilosos da Formação Barreiras	Ami	Altamira, Pará
LA 6	B2	120 - 185			
LA 7	A1	0 - 20	Material argiloso da Formação Barreiras	Ami	Clevelândia, Maranhão
LA 8	B2	120 - 140			
LA 9	A1	0 - 8	Granitos e graníditos do Complexo Guianense	Aw	Boa Vista, Roraima
LA 10	B2	77 - 116			
LR 11	A1	0 - 6	Rochas básicas/Formação Uatumã	Am	São Félix do Xingu, Pará
LR 12	A1	0 - 10	Andesitos e Porfírios da Formação Xingu	Am	Tucumã, Pará
LR 13	B2	35 - 70			

(1): LA - Latossolo Amarelo; LV - Latossolo Vermelho-Amarelo; LR - Latossolo Roxo

QUADRO 2 - Algumas propriedades dos solos estudados.

SOLO ⁽¹⁾	HORI- ZONTE	ARGILA	pH	S	T	P	M.O.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
		$\frac{\text{meq}/100 \text{ g}}{\text{meq}/100 \text{ g}} \times 100 = \text{ppm} \times \frac{1}{100} = \%$								
LA	A ₁	64	4,6	6,9	14,0	4	5,19	24,4	21,4	7,1
	B ₂	78	4,5	0,5	2,9	1	0,57	29,1	25,1	9,4
LA	A ₁	40	4,9	0,5	5,0	2	1,69	17,1	14,4	3,6
	B ₂	55	5,1	0,3	2,1	1	0,36	22,8	20,3	4,1
LA	A ₁	40	3,7	0,6	13,3	2	4,78	35,0	32,2	6,6
	B ₂	95	4,8	0,3	3,0	<1	0,41	37,6	35,1	7,2
LV	A ₁	54	4,8	0,5	5,6	1	2,96	20,8	20,8	7,2
	B ₂	69	5,2	0,1	1,8	1	0,22	29,8	28,4	9,6
LV	A ₁	33	5,2	1,5	5,0	<1	1,60	13,8	11,3	4,4
	B ₂	54	5,6	0,7	2,1	<1	0,40	21,1	19,2	6,6
LR	A ₁	52	4,8	6,9	13,6	<1	4,58	18,1	14,3	19,1
LR	A ₁	37	5,4	11,3	11,2	<1	3,61	10,8	10,2	47,9
	B ₂	60	5,6	7,6	11,4	<1	0,76	16,6	12,7	43,3

(1): LA - Latossolo Amarelo; LV - Latossolo Vermelho-Amarelo; LR - Latossolo Roxo.

te calculados pela lei de Stokes conforme o nomograma de TANNER & JACKSON (1947), levando em consideração a temperatura da suspensão. As amostras foram então floculadas pelo a baixamento do pH com HCl, saturadas com Ca^{++} pelo CaCl_2 e la vadas em centrífugas até a ausência de íons cloreto. Poste riormente foram liofilizadas, moídas e peneiradas através de peneiras de 270 mesh.

3.2. Concentração dos óxidos de ferro

Os óxidos de ferro utilizados na difratome tria de raios X foram concentrados a partir da fração argila dos solos estudados, por ataques sucessivos com NaOH 5N (NORISH & TAYLOR, 1961) já que a quantidade de silício pre sente nas amostras era suficiente para prevenir a superesti mação do alumínio na estrutura dos minerais de ferro (KÄMPF & SCHWERTMANN; 1982). Posteriormente, as amostras foram lava das repetidas vezes com HCl 0,01 N e água, liofilizadas e moídas ligeiramente em graa l de ágata.

3.3. Métodos químicos da avaliação da substituição isomórfica do alumínio

A TFSA e a fração argila dos solos estudados sofreram ataques com citrato-bicarbonato-ditionito (CBD) se gundo MEHRA & JACKSON (1959) para a solubilização dos óxidos

de ferro e liberação do alumínio de suas estruturas. O ferro e o alumínio solubilizados foram quantificados nas soluções por absorção atômica.

Para avaliar a eficiência do método e possíveis superestimações do alumínio isomórfico nas amostras devido a outras fontes de alumínio (SCHWERTMANN, 1985), as frações $<2\mu$ separadas dos solos foram atacadas pelos mesmos reagentes (CBD) mas em condições ligeiramente modificadas do método original de MEHRA & JACKSON (1959) conforme mostrado a seguir.

Método CBD II - Foram utilizados 500mg de argila, 200ml de solução de citrato-bicarbonato e 4g de ditio_nito à temperatura ambiente. A agitação foi contínua por 16 horas com borbulhamento de N₂ nas primeiras duas horas.

Método CBD III - Foram utilizados 100mg de argila, 20ml de solução de citrato-bicarbonato e 4g de ditioni_nito com agitação contínua à temperatura ambiente por 24 horas.

Método CBD IV - Foram utilizados 30mg de argila, 20ml de solução de citrato-bicarbonato e 1g de ditionito a quente (80°C) com agitação contínua por 24 horas.

Método CBD V - Foram utilizados 30mg de argila, 20ml de solução de citrato-bicarbonato e 1g de ditionito à temperatura ambiente, com agitação contínua por 16 horas.

Avaliações do poder de complexação do citrato de sódio a quente sobre o alumínio dos filossilicatos foram

obtidas por três ataques sucessivos da solução de citrato-bi-carbonatos a quente. O teor de alumínio foi determinado nos extratos por absorção atômica. Os resultados foram analisados pelos testes de correlação simples entre os vários métodos.

3.4. Determinação da área superficial específica

As áreas superficiais específicas dos óxidos de ferro separados das argilas foram determinadas pelo método do etileno glicol monoetil éter (CARTER et alii, 1965).

3.5. Testes de dissolução dos óxidos de ferro

Os testes de dissolução dos óxidos de ferro foram efetuados em 100mg dos óxidos separados das argilas por ataques com NaOH 5N (NORRISH & TAYLOR, 1961).

A proporção de Óxidos, de solução de citrato-bicarbonato e, ditionito utilizada foi de 1g:200ml:5g com agitação constante, a temperatura ambiente. A cada doze horas, as soluções foram trocadas até o desaparecimento da coloração amarela ou vermelho das amostras. O teor de ferro e de alumínio, das amostras foi medido no sobrenadante por absorção atômica. No decorrer do processo, algumas amostras submetidas à difatometria de raios X após a adição de 10% de sílica como padrão interno.

3.6. Difratometria de raios X

As amostras, algumas com 10% de sílica agindo como padrão interno, foram montadas em suportes de alumínio com 11 x 20mm de área da amostra, pressionando-se vigorosamente o material colocado na parte posterior do suporte contra um papel liso, para minimizar a orientação preferencial das partículas. Os dados da difratometria de raios X foram obtidos com radiações Co - K α (30KV e 25mA) em goniômetro vertical Philips PW 1050 equipado com sistema de fendas de 1°DS, 0,2mm RS e 1°SS, monocromador de grafites e detector proporcional. Os gráficos de raios X foram obtidos por "step scanning" de 23,5° a 26,5° ângulo 2 θ , 36° a 46° e 35° a 60° ângulo 2 θ com 0,050 e 0,020° de incremento 2 θ por 20 segundos.

3.7. Medida da posição das linhas de difração de raios X e cálculo da substituição isomórfica

Cuidados especiais foram tomados na medida da posição das linhas de difração, já que estas refletem a substituição do ferro pelo alumínio nos óxidos. Os dados obtidos, juntamente com o padrão interno, foram corrigidos por computador pelas difrações da sílica cujos ângulos 2 θ não são coincidentes com os óxidos, mas já haviam sido examinados exhaustivamente anteriormente. A calibração do goniômetro

foi feita conforme descrito por SCHULZE (1984).

O cálculo da percentagem da alumínio na estrutura dos Óxidos foi feito para a goethita segundo SCHULZE (1984) conforme a equação:

$$\text{mol \% de Al} = 1730 - 572 C$$

onde,

$$C = \left[\frac{1}{d^2(111)} - \frac{1}{d^2(110)} \right]^{-\frac{1}{2}}$$

para as hematitas foi utilizada a equação:

$$\text{mol \% Al} = 3109 - 617,1 a$$

onde,

$$a = d(110) \times 2$$

3.8. Cálculo da dimensão média dos cristais (MCD)

O cálculo da MCD foi feito pela equação de Scherer:

$$\text{MCD} = \frac{k \times \lambda}{(B - b) \cos \theta}$$

sendo k a constante 0,9; segundo KLUG & ALEXANDER (1974);

λ o comprimento de onda utilizado nas radiações de raios X, em Å;

θ o ângulo de Bragg expresso em radianos;

B largura do pico à meia altura (WHH) em graus 2θ

b foi calculado a partir da equação

$$\text{WHHi} = 0,0871 + 0,00144X + 1,51 \times 10^{-5}X^2$$

onde, X é o grau do ângulo 2θ .

Exemplos do cálculo da MCD e da substituição isomórfica de alumínio são mostrados nos anexos de 1 a 5.

3.9. Sorção de fósforo

A seleção das amostras de argila para o estudo da sorção de fósforo foi feita a partir dos dados mineralógicos das caulinitas dos solos com base no índice de Hinckley (HINCKLEY, 1963) e na classificação de RANGE et alii (1969).

As curvas de sorção de fósforo foram feitas utilizando-se 1g das amostras de argila e 50ml de solução de CaCl_2 0,01N pH 6,0 com quantidades variáveis de P (5, 10, 15, 20, 30, 40 e 60ppm) adicionado como KH_2PO_4 . As amostras foram agitadas por 48 horas para acelerar o equilíbrio e o P remanescente foi medido no extrato por colorimetria através da formação do amarelo de vanadato. O P absorvido foi considerado como sendo a diferença entre o adicionado e o remanescente na solução após 48 horas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Identificação dos minerais de ferro na fração argila

Os difratogramas dos óxidos concentrados a partir da fração argila dos solos estudados, (Figura 1) mostram uma difração na região de $2,69 \text{ \AA}$ relativa às difrações da goethita (130) e da hematita (104). Em seguida, constata-se uma difração de aproximadamente $2,58 \text{ \AA}$ correspondente à goethita (021), uma de $2,51 \text{ \AA}$ da hematita (110) e uma de $2,45 \text{ \AA}$ relativa à goethita (111), evidenciando nestes solos, uma mistura de óxidos de ferro formada por goethita e hematita.

Em difratogramas dos óxidos obtidos com maior amplitude, de 18° a 60° ângulo 2θ (Figura 2), além dos minerais acima citados, observa-se também traços de rutilo ($3,25 \text{ \AA}$), anatásio ($3,51 \text{ \AA}$, $2,38 \text{ \AA}$ e $1,89 \text{ \AA}$) e quartzo ($3,35 \text{ \AA}$).

As intensidades relativas de goethitas e hematitas em cada difratograma da Figura 1 sugerem a proporção crescente de hematita do LA para LR. Já os desvios do espaçamento d para ângulos menores, deve-se por certo à substituição isomórfica do ferro na estrutura dos minerais, por ele

Figura 1 - Difrátogramas de Óxidos de ferro separados das argilas das amostras LR₁₂, LV₈ e LA₂.

2 θ

Figura 2 - Difratoograma de óxidos de ferro separados da fração da amostra LA₂ (An - Anatásio; Gt - Goethita; Hm - Hematita; Al - Alumínio; Rt - Rutílio; Q - Quartzo)

mento de raio iônico menor. Dentre os elementos que podem eventualmente substituir o ferro estrutural de goethitas e hematitas, o mais comum é o alumínio, tanto pela sua abundância nos solos pelo fato de possuírem a mesma valência (+3) e um raio iônico ($0,53 \text{ \AA}$) muito próximo ao do ferro ($0,65 \text{ \AA}$). Estas substituições têm sido mostradas freqüentemente na literatura (JANOT et alii, 1971; SCHWERTMANN et alii, 1977; MENDELOVICI et alii, 1979 e KITAGAWA, 1983). Além dos desvios para ângulos menores, outra evidência da substituição isomórfica nos óxidos de ferro é a individualização de dois picos a aproximadamente $2,69 \text{ \AA}$; correspondente a goethita (130) e hematita (104) nos solos LV 8 e LR 12 (Figura 1), pois dificilmente se esperaria quantidades iguais de Al nas estruturas destes dois minerais.

Experimentos de laboratório mostraram que níveis altos de alumínio na solução induzem a formação preferencial de goethita (SCHWERTMANN et alii, 1977), e que este mineral é capaz de conter em sua estrutura, o dobro do alumínio permitido para as hematitas, o que, eventualmente, pode estar ocorrendo nas amostras analisadas. Esta individualização de picos pode ser também consequência dos diferentes efeitos do alumínio nos espaçamentos planares de goethitas e hematitas.

Na Figura 1, as intensidades dos picos (avaliados pelos cps) das hematitas e goethitas sugere que a quantidade de goethita nos solos estudados obedecem a ordem

$LA > LV > LR$, enquanto o alargamento dos mesmos sugere uma sequência inversa, $LA < LV < LR$, provavelmente devido ao tamanho dos cristais formados, menores no LR e maiores no LA (JACKSON, 1962 e SCHWERTMANN, 1985).

4.2. Quantificação dos óxidos de ferro na TFSA e na fração argila, substituição isomórfica avaliada por métodos químicos

A quantificação dos óxidos de ferro na TFSA e na fração argila dos solos estudados, obtida pelo método MEHRA & JACKSON (1959), aqui denominado de CBD I, mostrou baixos teores de ferro nos Latossolos Amarelos e nos Latossolos Vermelho-Amarelos, em torno de 5% de ferro enquanto nos Latossolos Roxos esses teores foram bastante significativos (Quadro 3). Há evidências, portanto, de que nos Latossolos estudados, quando predomina a goethita na mistura de óxidos ocorre baixa concentração de ferro e, quando predomina a hematita, alta concentração, provavelmente devido ao material de origem (Quadro 1). O alumínio solubilizado em proporção ao ferro ($Al/Al + Fe$) teve comportamento inverso, indicando alta substituição isomórfica deste elemento nos óxidos de ferro dos Latossolos Vermelho-Amarelos e baixa nos Latossolos Roxos (Quadro 3), dando indicação de que nos solos estudados, as goethitas são mais aluminiosas que as hematitas. Provavelmente, então a individualização de dois picos a

QUADRO 3 - Ferro e alumínio extraídos, substituição isomórfica de alumínio na TFSA e argila pelo método de MEHRA & JACKSON (1959) e métodos modificados.

AMOSTRA/ CLASSIF.	TFSA		A R G I L A													
	CBD I 1/		CBD II 2/		CBD III 3/		CBD IV 4/		CBD V 5/							
	Fe	$\frac{Al}{Al+Fe}$	Fe	$\frac{Al}{Al+Fe}$	Fe	$\frac{Al}{Al+Fe}$	Fe	$\frac{Al}{Al+Fe}$	Fe	$\frac{Al}{Al+Fe}$						
% 6/																
LA 1	4,3	0,7	25	5,3	0,9	26	1,6	0,2	21	3,8	0,6	25	2,8	-	5,7	-
LA 2	5,9	0,9	24	5,2	0,8	24	2,4	0,3	21	3,7	0,8	31	3,4	-	6,7	-
LA 3	1,9	0,4	30	2,9	0,7	33	2,0	0,5	34	2,3	0,4	26	2,2	-	3,2	-
LA 4	2,1	0,5	33	3,0	0,7	33	1,8	0,3	26	3,6	0,7	29	2,1	-	3,1	-
LA 5	3,6	0,7	29	3,0	0,6	29	1,7	0,2	20	3,6	0,7	29	3,3	-	3,2	-
LA 6	3,8	0,8	30	3,4	0,7	30	1,5	0,3	29	4,5	0,8	27	2,2	-	4,0	-
LV 7	5,9	0,2	7	4,5	0,5	19	3,9	0,4	18	4,9	0,5	17	4,8	-	5,8	-
LV 8	5,4	0,7	21	5,5	0,5	16	4,0	0,4	17	5,5	0,5	16	7,1	-	5,8	-
LV 9	4,4	1,1	34	4,6	1,1	33	2,5	0,5	29	5,3	1,3	34	3,7	-	5,6	-
LV 10	3,8	0,5	21	4,7	0,8	26	3,4	0,4	20	4,8	0,8	26	3,4	-	4,4	-
LR 11	30,5	1,1	7	-	-	-	22,3	1,4	12	20,5	1,5	13	28,0	-	17,7	-
LR 12	27,9	1,2	8	31,6	1,9	11	24,5	-	-	23,1	1,8	14	24,7	-	22,4	-
LR 13	25,4	0,6	5	35,0	0,9	5	16,7	0,8	9	14,5	0,9	11	16,4	-	16,1	-

Legenda: 1/CBD I - Método MEHRA & JACKSON (1959).

2/CBD II - Extração por 16 horas a frio; 500mg argila, 200ml citrato-bicarbonato, 4g ditonito.

3/CBD III - Extração por 24 horas a frio; 100mg argila, 20ml citrato-bicarbonato, 0,4g ditonito.

4/CBD IV - Extração da amostra a quente; 30mg argila, 20ml citrato-bicarbonato, 1g ditonito.

5/CBD V - Extração por 16 horas a frio; 30mg argila, 20ml citrato-bicarbonato, 1g ditonito.

6/ Fe e Al expresso em % TFSA ou argila.

6/ $\frac{Al}{Al+Fe}$ - moles de Al nos óxidos de ferro

2,69 Å, observada na Figura 1, seja devida ao maior grau de substituição do ferro pelo alumínio o que estaria de acordo com as observações de SCHWERTMANN (1985).

Parte da goethita dos Latossolos Amarelos e Latossolos Vermelho-Amarelos também se mostrou muito resistente à redução pelo ditonito, método de MEHRA & JACKSON (1959), conforme os resultados dos difratogramas da Figura 3, onde os picos de 2,69 Å e de 2,45 Å das goethitas não desapareceram completamente após o referido tratamento.

Uma das possíveis causas da ineficiência do CBD é o alto teor de alumínio estrutural das goethitas (CURI & FRANZMEIER; 1984). Pode-se também inferir que o tamanho dos cristais desfavorece a rápida dissolução dos minerais (SCHWERTMANN, 1984), uma vez que a dissolução é um fenômeno de superfície. Esta evidência pode ser observada pelas suas medidas obtidas antes e após 24 e 48 horas de extração a frio (Quadro 4). Nelas, observou-se uma ligeira diminuição da MCD com o tempo de dissolução.

Modificações foram então introduzidas no método original (CBD I), algumas visando diminuir a taxa de redução dos óxidos (modificações CBD II e III), outras com a finalidade de aumentar a ação do agente redutor (CBD V) ou ambas (CBD IV). Nota-se, de maneira geral, que para os solos estudados, os métodos que são levados a cabo à temperatura ambiente foram os menos eficientes na solubilização dos óxidos (Quadro 3), eficiência esta aumentada com o tempo de rea

Figura 3 - Difratoograma das argilas do solo LA_2 antes e após o tratamento CBD a quente.

QUADRO 4 - Medidas da MCD da goethita (110) na amostra LA 2 antes e após 24 e 48 horas de extração com CBD a frio.

Khl	MODIFICAÇÕES DE ESPAÇAMENTO d COM O TEMPO DE EXTRAÇÃO		
	0 h	24 h	48 h
020	4,90812	4,90686	4,90248
110	4,13754	4,13738	4,13669
120	3,34175	3,34136	3,34010
130	2,65900	2,65856	2,65743
021	2,54773	2,54645	-
040	2,45406	2,45343	2,45357
111	2,41851	2,41754	2,41749
121	2,22444	2,22359	2,22353
140	2,16127	2,16085	2,16006
131	1,98424	1,98354	-
MCD (nm)	102	96	85
Al (mol %)	25,0	26,0	25,9

ção e que, a adição de grandes quantidades de ditionito, impedem a determinação do alumínio da solução devido a alta temperatura da chama do absorção atômica. Entretanto, análises de correlação feitas entre os resultados obtidos pelos diferentes métodos mostraram alta correlação entre os teores de ferro solubilizados em todos eles (Quadro 5), provavelmente devido ao pequeno percentual representado pelo mineral não dissolvido no processo.

QUADRO 5 - Correlação simples entre a porcentagem de Fe extraído das argilas dos solos pelo método MEHRA & JACKSON (I) e pelos métodos modificados (II, III, IV e V).

	Fe I <u>1/</u>	Fe II <u>2/</u>	Fe III <u>3/</u>	Fe IV <u>4/</u>
Fe I	1			
Fe II	0,9522**	1		
Fe III	0,9233**	0,9913**	1	
Fe IV	0,9365**	0,9949**	0,9901**	1
Fe V	0,9580**	0,9807**	0,9822**	0,9766**

** Significativo ao nível de 0,01

1/ Ferro extraído pelo método de MEHRA & JACKSON

2/ Ferro extraído pelo método CBD II

3/ Ferro extraído pelo método CBD III

4/ Ferro extraído pelo método CBD IV

De maneira semelhante, o método original de MEHRA & JACKSON (1959) e as modificações CBD II e III tive

ram alta correlação entre si no que diz respeito aos teores de alumínio extraído (Quadro 6) e os valores da substituição isomórfica (Quadro 7). Dada a maior operacionalidade dos métodos levados a cabo à temperatura ambiente, sobretudo no museio de grandes quantidades de amostras além da possibilidade de interrupção da reação a qualquer momento para avaliação tanto dos minerais não solubilizados como dos íons em solução, acredita-se que as extrações à temperatura ambiente podem ser utilizadas com vantagem no estudo de dissoluções e estabilidade dos minerais de ferro nas argilas.

Quadro 6 - Correlação simples entre a % de Al extraído dos óxidos das frações argilas dos solos pelo método MEHRA & JACKSON (I) e pelos métodos modificados (II e III).

	Al I <u>1</u> /	Al II <u>2</u> /	Al III <u>3</u> /
Al I	1		
Al II	0,8650**	1	
Al III	0,9249**	0,8391**	1

** Significativo ao nível de 0,01%

1/ Alumínio extraído pelo método MEHRA & JACKSON

2/ Alumínio extraído pelo método CBD II

3/ Alumínio extraído pelo método CBD III

Quadro 7 - Correlação simples entre as substituições isomórficas de ferro por alumínio, expressas em moles %, obtidas pelo método de MEHRA & JACKSON (I) e pelos métodos modificados.

	Al I <u>1/</u>	Al II <u>2/</u>	Al III <u>3/</u>
Al I	1		
Al II	0,8644*	1	
Al III	0,9074*	0,8039*	1

** Significativo ao nível de 0,05

1/ Substituição isomórfica do alumínio pelo método MEHRA & JACKSON

2/ Substituição isomórfica do alumínio pelo método CBD II

3/ Substituição isomórfica do alumínio pelo método CBD III

As extrações à temperatura ambiente CBD II e III) trazem como vantagem adicional a não complexação do alumínio de outras fontes que não os óxidos de ferro, o que ocorre pela ação do citrato-bicarbonato a quente (SCHWERTMANN, 1985).

Nos solos estudados, os testes efetuados para avaliar o efeito da complexação do alumínio pelo citrato-bicarbonato de outras fontes que não os óxidos de ferro evidenciam algumas influências da complexação no resultado final

da substituição isomórfica do alumínio (Quadro 8). Neste trabalho, estes valores não foram subtraídos nos resultados finais de teores de alumínio uma vez que as avaliações mais precisas das substituições isomórficas foram obtidas nos óxidos de ferro previamente separados das argilas.

Dentre as características dos óxidos de ferro avaliadas por análises rotineiras de raios X e pelas análises químicas efetuadas até aqui, três particularmente chamam atenção; a) a alta substituição isomórfica de ferro por alumínio em solos onde a goethita predomina, refletida nas análises químicas; b) a grande dimensão dos cristais das goethitas, refletidas nas suas difrações finais e intensas em comparação às largas e difusas das hematitas; e c) a resistência de parte dos óxidos, notadamente as goethitas, à redução pelo ditionito de sódio. Estas três características não estão de acordo com as observações de SCHWERTMANN (1979) segundo o qual, quanto maior o grau de substituição isomórfica, menor o tamanho dos cristais e maior a facilidade de dissolução (SCHWERTMANN, 1984).

As três características puderam ser melhor avaliadas nas dissoluções parciais dos óxidos, onde foram observadas periodicamente as relações $Al/Al + Fe$ (moles de alumínio por cento nas estruturas de óxidos de ferro) juntamente com medidas dos picos das difrações de raios X. As dissoluções parciais foram efetuadas unicamente nas amostras de Latossolo Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, onde a goe

QUADRO 8 - Alumínio extraído da fração argila dos solos por três ataques sucessivos de citrato-bicarbonato, a quente.

	A M O S T R A S (1)									
	LA 1	LA 2	LA 3	LA 4	LA 5	LA 6	LV 7	LV 8	LV 9	LV 10
A ₁ (ppm)	1.220	810	2.570	1.640	1.260	1.120	1.560	850	2.010	920

(1) LA 1 - Latossolo Amarelo 1; LA 2 - Latossolo Amarelo 2; LA 3 - Latossolo Amarelo 3; LA 4 - Latossolo Amarelo 4; LA 5 - Latossolo Amarelo 5; LA 6 - Latossolo 6; LV 7 - Latossolo Vermelho-Amarelo 7; LV 8 - Latossolo Vermelho-Amarelo 8; LV 9 - Latossolo Vermelho-Amarelo 9; LV 10 - Latossolo Vermelho-Amarelo 10.

thita é o óxido predominante, uma vez que somente nelas foram observadas dificuldades de dissolução.

4.3. Dissoluções de óxidos de ferro; frações de óxidos de ferro com diferentes substituições isomórficas

Dissoluções de óxidos à temperatura ambiente, interrompidas a cada 12 horas para avaliação periódica da substituição isomórfica do ferro por alumínio, mostraram que nas primeiras 48 horas já haviam sido dissolvidos mais de 95% do total dos óxidos de ferro das amostras LA 4, LV 8 e LV 10 (Quadro 9). Nas amostras LA 2 e LA 6, no mesmo período, foram dissolvidos algo em torno de 80% do ferro, evidenciando, nesta última, a presença de maior quantidade de material resistente à redução pelo ditonito.

Os valores de Al/Al + Fe (moles de alumínio por cento na estrutura das goethitas) nas primeiras 48 horas de dissolução variaram de 5 a 31 para todas as amostras analisadas, portanto, dentro dos limites máximos estabelecidos para a goethita de 33 moles de alumínio por cento (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1977 e SCHWERTMANN, 1985). As hematitas, cujo valor máximo de substituição isomórfica é de 16 moles de alumínio por cento, estariam dentro do intervalo de 33 moles por cento das goethitas; portanto, foi aqui considerado o valor máximo permitido para as misturas de goethitas + hematitas, de 33 moles por cento.

QUADRO 9 - Porcentagem de ferro dissolvido, moles por cento de alumínio na estrutura dos óxidos avaliados a cada 12 horas de dissolução e porcentagem de óxidos com Al estrutural $> 33\%$ (1).

AMOSTRA	12 h	24 h	36 h	48 h	60 h	72 h	84 h	96 h	108 h	120 h	132 h	Al $> 33\%$
	$\frac{\text{Fe}}{\text{Al+Fe}}$	$\frac{\text{Fe}}{\text{Al+Fe}}$	$\frac{\text{Fe}}{\text{Al+Fe}}$	$\frac{\text{Fe}}{\text{Al+Fe}}$	$\frac{\text{Fe}}{\text{Al+Fe}}$	$\frac{\text{Fe}}{\text{Al+Fe}}$	$\frac{\text{Fe}}{\text{Al+Fe}}$	$\frac{\text{Fe}}{\text{Al+Fe}}$	$\frac{\text{Fe}}{\text{Al+Fe}}$	$\frac{\text{Fe}}{\text{Al+Fe}}$	$\frac{\text{Fe}}{\text{Al+Fe}}$	
LA 2	28 18	25 8	17 17	7 22	10 27	4 32	4 37	2 43	2 42	1 49		9
LA 4	41 21	31 11	21 14	5 31	3 48							3
LA 6	37 17	19 15	21 14	6 26	6 29	2 44	3 46	1 55	2 54	1 53	1 53	10
LA 8	68 8	21 5	9 6	1 17	1 19							0
LA 10	51 11	27 10	14 15	4 25	3 35	1 55	1 55	< 1 60	< 1 56	< 1 51		7

(1) Fe: % de ferro dissolvido; Al/Al+Fe: moles % de Al na estrutura de óxidos;

Al $> 33\%$: porcentagem de óxidos com substituição isomórfica > 33 moles%.

A partir de 60 horas de dissolução, começam a ser observadas elevações importantes na intensidade de substituição isomórfica, as quais ultrapassam os 33 moles por cento de alumínio maior que os comumente observados, muito embora a quantidade destes minerais altamente aluminiosos em relação ao total de óxidos seja muito pequena, de 3 a 10% nas amostras LA 2, LA 4, LA 6 e LV 10, e zero no LV 8 (Quadro 9).

A possibilidade do limite de 33 moles por cento de alumínio para as goethitas, e de 16 moles por cento de alumínio para as hematitas serem ultrapassados, embora não seja comum, tem sido evidenciada tanto em sínteses de laboratório como em amostras de solos, como demonstraram FEY & DIXON (1981), BRONEVOI & FURMAKOVA (1975) FEY & Le ROUX, (1977) e KITAGAWA (1983). No entanto, provavelmente devido à pequena percentagem deste material nas amostras, as dissoluções preconizadas por MEHRA & JACKSON (1959), que refletem a média ponderada das substituições isomórficas, não evidenciam estas pequenas porções de óxidos com altos teores de alumínio (Quadro 3). O mesmo ocorre com as medidas de substituições isomórficas de hematitas e goethitas tomadas separadamente por difratometria de raios X [difrações (111) e (110) para as goethitas e (110) para as hematitas] conforme se observa no Quadro 10. Em algumas amostras não foram considerados os picos da hematita devido à sua pequena intensidade e grande dispersão que acarretaria num grande erro na medida

QUADRO 10 - Ângulo 2 θ observado e corrigido pelo computador por comparação dos picos com o padrão interno de silício, na amostra de Óxidos do LA 4.

ÂNGULO 2 θ		d (Å)	cps	PICO/MINERAL(1)
OBSERVADO	CORRIGIDO			
39,209	39,315	2,6609	2229	Gt (130) + Hm (104)
41,083	41,057	2,5526	980	Gt (021)
42,142	42,149	2,4894	911	Hm (110) + Rt
43,414	43,418	2,4200	5105	Gt (111)
44,208	44,212	2,3787	1968	

(1) Gt - Goethita; Hm - Hematita; Rt - Rutilo

do ângulo 2θ , além da presença da difração do rutilo cujo pico de $2,49 \text{ \AA}$ interfere na difração da hematita (110) deslocado pelo alumínio estrutural (Figura 4 e Quadro 10).

A dificuldade de dissolução das amostras analisadas certamente se deve à substituição isomórfica do ferro por alumínio, conforme já havia sido notado por CURI & FRANZMEIER (1984), e que também foi observado neste trabalho. Na Figura 5, a amostra LV 8, onde a intensidade de substituição isomórfica foi a menor de todas e o valor de 33 mols de alumínio por cento não foi ultrapassado em nenhuma etapa da reação (Quadro 9), os minerais dissolveram-se facilmente, conforme mostra sua curva de dissolução. Na amostra LA 4, cuja dissolução final dos óxidos de ferro ocorreu no mesmo intervalo de tempo que a anterior; 60 horas, a curva mais inclinada evidencia já, a presença de material resistente à dissolução, embora em pequena quantidade, o que concorda com os dados mostrados no Quadro 9 e representados no histograma da Figura 5.

Nas amostras LV 10, LA 2 e LA 6, o tempo total para a dissolução dos óxidos de ferro à temperatura ambiente foi aproximadamente o dobro das primeiras, respectivamente 120 horas, 120 horas e 132 horas, indicando haver nestas um teor bem mais elevado de mineral resistente à oxidação; esse fato concorda com as % de mineral com substituição isomórfica superior a 33%, representado no histograma da Figura 5. No que se refere às inclinações das curvas dessas a

Figura 4 - Difratoograma da argila do solo LA₄ (Hm - Hematita; Rt - Rutilo).

Figura 5 - Curvas de dissolução dos óxidos de ferro a frio e substituição isomórfica superior a 33 moles de alumínio por cento.

mostras (Figura 5), a sequência LV 10, LA 2 e LA 6 é a mesma observada nas quantidades percentuais de mineral com substituição isomórfica superior a 33 moles por cento de alumínio, indicando claramente a influência da quantidade de óxidos altamente aluminosos na dificuldade de redução dos mesmos.

O mineral responsável pelas altas substituições isomórficas mostrou-se aqui ser a goethita, tanto pelo aspecto visual amarelado das amostras durante as extrações, como pelo fato de que este mineral nas misturas de óxidos aqui analisadas, foi o que teve maior percentagem de alumínio estrutural, conforme ficou evidenciado pelas avaliações de deslocamento dos picos de difração de raios X (Quadro 11).

Outro fator que eventualmente poderia interferir na velocidade de dissolução dos óxidos de ferro seria o tamanho dos cristais, muitas vezes associado na literatura, às substituições isomórficas (SCHWERTMANN, 1984). Comparando-se a substituição média de alumínio na estrutura das goethitas com suas dimensões cristalinas (MCD), observa-se que a amostra LA 2, cuja MCD foi a maior de todas (102nm), apresentou uma substituição isomórfica de 25 moles de alumínio por cento, igual à do LA 4, cuja MCD foi cerca de quatro vezes menor. Por outro lado, a amostra LV 8 onde ocorreu a menor substituição isomórfica, a MCD foi de 63nm, muito superior à dimensão dos cristais da amostra LV 10, com substituição isomórfica de 24 moles por cento; isso indica que nas goethitas estudadas não há sempre correlação entre o tamanho das parti

QUADRO 11 - Dimensão média dos cristais e substituições isomórficas das amostras de óxido dos avaliadas por difratometria de raios X. (1)

AMOSTRA	Gt (111)			Gt (130)			Gt (110)			Hm (110)			Hm (104)			SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA		
	WHH	MCD	d	WHH	MCD	d	WHH	MCD	d	WHH	MCD	d	WHH	MCD	d	Al (mole%) Al (mole%)		
																Gt	Hm	CBD I
LA 1	0,124	84	2,415	0,144	72	2,654	0,097	102	4,132	-	-	-	-	-	-	-	-	26
LA 2	0,124	84	2,415	0,144	72	2,658	0,097	102	4,132	-	-	-	-	-	-	25	-	24
LA 3	0,714	15	2,412	0,654	10	2,654	0,407	24	4,126	-	-	-	-	-	-	-	-	33
LA 4	0,734	14	2,412	0,934	9	2,654	0,407	24	4,126	-	-	-	-	-	-	25	-	-
LA 5	0,384	27	2,407	0,304	18	2,649	0,197	50	4,126	-	-	-	-	-	-	-	-	29
LA 6	0,384	27	2,407	0,374	19	2,649	0,197	50	4,126	-	-	-	-	-	-	31	-	30
LV 7	0,174	60	2,425	0,224	26	2,668	0,177	56	4,126	0,327	28	2,501	-	-	-	-	-	19
LV 8	0,214	49	2,426	0,224	26	2,672	0,157	63	4,145	0,427	24	2,506	-	-	-	18	-	16
LV 9	0,554	19	2,412	0,544	15	2,653	0,327	30	4,132	-	-	-	-	-	-	-	-	33
LV 10	0,774	13	2,420	1,184	8	2,664	0,367	27	4,145	0,447	23	2,506	0,205	50	2,693	24	-	26
LR 11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LR 12	0,694	15	2,430	0,734	14	2,693	-	-	-	0,737	14	2,508	0,665	15	2,686	-	14	11
LR 13	0,464	22	2,428	-	-	2,693	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11	5

(1): WHH - largura do pico à meia altura (2 θ); MCD - dimensão média do cristal (nm);

d - espaçamento d ($\text{\AA}$); Gt - goethita; Hm - hematita.

culas e a substituição isomórfica do alumínio, o que contraria as observações de SCHWERTMANN et alii (1979) e AINSWORTH & SUMMER (1985).

Da mesma forma, neste trabalho não foi observada a influência da substituição isomórfica de ferro pelo alúminio das goethitas na velocidade de dissolução, como havia observado SCHWERTMANN (1984). Assim, a amostra LV 8, cujo tamanho médio dos cristais de goethita foi de 63nm, foi a que se dissolveu mais facilmente (Quadro 11 e Figura 5), enquanto a amostra LV 10, de dissolução bastante lenta, apresentou goethita com MCD muito inferior, 23nm. Portanto, a velocidade de dissolução das goethitas neste trabalho apareceu associada somente à quantidade de goethita com substituição isomórfica $> 33\%$ de alimínio, que não tem correlação com o tamanho das partículas.

Os resultados referentes às hematitas estão incompletos por dificuldades analíticas, quais sejam, incerteza na medida do ângulo 2θ e na largura dos picos devido a dispersão dos mesmos. Portanto não se pode fazer avaliações mais precisas deste mineral:

Há evidências de que as goethitas das amostras LA 2 e LA 6 possam ser minerais provenientes de material formado em condições diferentes daquelas usuais nos solos, portanto, sem guardar qualquer relação entre a substituição isomórfica e o tamanho dos cristais, enquanto as goethitas dos outros solos poderiam ser materiais neoformados,

nas condições normais já com uma relação entre tamanho dos cristais e a substituição isomórfica.

4.4. Sorção de fósforo

A seleção das amostras para os ensaios de sorção de fósforo foi feita com base nos óxidos de ferro e na homogeneidade das caulinitas previamente analisadas.

No que se refere às caulinitas, sua desordem cristalina não implica em perfeição morfológica (RANGE et alii, 1969 e JACKSON & ABDEL - KADER, 1978) mas aparentemente tem grande influência no tamanho dos cristais. Os maiores tamanhos de cristais correspondem às caulinitas mais ordenadas (MÖLLER & ARAKI, 1984). O fenômeno quantitativo da sorção depende da natureza dos sítios expostos e das suas cargas e quantidades. Os tipos de sítios são função do arranjo estrutural que expõe faces onde predominam pontos de sorção potencialmente diferentes (PARFITT, 1978), cuja carga é dependente do pH e a quantidade, ao tamanho das partículas, isto é, a sua desordem cristalina.

Os resultados das análises das caulinitas dos latossolos estudados (Quadro 12) mostraram que as amostras LA 2, LA 4 e LV 8 foram as mais homogêneas entre si quanto ao tipo de caulinitas. Os índices de Hinckley, com valores de 52,50 e 51 respectivamente, e os tipos de desordem cristalina situados nos grupos I e IV, embora em quantidades dife

QUADRO 12 - Algumas características encontradas nas caulinitas e nos óxidos de ferro.

AMOSTRA	C A U L I N I T A S					ÓXIDOS DE FERRO			
	ÍNDICE DE HINCKLEY	CLASSIFICAÇÃO RANGE et alii (1969) T I P O S				Fe (%) ⁽²⁾	Al/Fe ⁽³⁾	Al (GE) ⁽⁴⁾	MDC Gt (110) ⁽⁵⁾
		I (1)	II	III	IV				
LA 1	0,42	++			+++	5,3	26	-	102
LA 2	0,56	++			+++	5,2	24	25	102
LA 3	0,56	+			+++	2,9	33	-	24
LA 4	0,50	+			+++	3,0	32	25	24
LA 5	0,43				+++	3,0	29	-	50
LA 6	0,43				+++	3,4	30	31	50
LV 7	0,62	+++			++	4,5	19	-	56
LV 8	0,51	+++			++	5,5	16	18	63
LV 9	0,47	+++			++	4,6	33	-	30
LV 10	0,72	++			++	4,7	26	24	27

(1) +++ - dominante; ++ - presente; + - traços.

(2) (%) Fe - percentagem de ferro na argila; (3) Al/Fe - mol% de Al nos óxidos de ferro; (4) Al Gt (110) - mol% de Al nas Gt; (5) MDC Gt (110) - tamanho médio dos cristais das goethitas.

rentes, evidenciam que a influência da caulinita na sorção de fósforo possivelmente é semelhante para as três amostras.

Já nos óxidos de ferro das três amostras, LA 2, LA 4 e LV 8, há nítida predominância de goethitas, que diferem entre si quanto a substituição isomórfica do ferro por alumínio na mistura de óxidos (respectivamente 24, 32 e 16 moles por cento), área superficial específica (58, 89 e 68,4 m²/g respectivamente), tamanho dos cristais (102, 24 e 63nm respectivamente) e substituição isomórfica das mesmas (25, 25 e 18 moles de alumínio por cento respectivamente). Desta forma, pode-se fazer uma boa avaliação de efeito dos diferentes parâmetros das goethitas na sorção de fósforo. Levando-se em consideração que no decorrer das reações de sorção foram controladas no laboratório as variáveis independentes aos minerais como sejam o pH e a relação sólido : solução e ainda que as caulinitas dentro do possível foram mantidas bastante homogêneas nas misturas, os resultados da sorção podem ser inferidos aos óxidos de ferro.

Os resultados da sorção de fósforo obtidos nestas três amostras (Figura 6), evidenciaram maior sorção no LA 4 muito embora esta amostra tenha somente 3% de ferro na argila, seguida da amostra LV 8 e LA 2, com teores aproximados de 5% de ferro na argila. Analisando-se os resultados da sorção de fósforo e das ASE, MCD e Al da goethita, observa-se que a ordem das amostras quanto a sorção de fósforo (LA 4 > LV 8 > LA 2) é igual a ordem quanto à superfície es

Figura 6 - Curvas de sorção de fósforo nas argilas dos solos LA₂, LA₄ e LV₈.

pecífica das goethitas das amostras (LA 4 > LV 8 > LA 2) que é inversa a sequência da MCD (LA 2 > LV 8 > LA 4). Este fato indica que a sorção de fósforo é proporcional ao tamanho das partículas das goethitas. Já a quantidade da substituição i somórfica das amostras não apresenta qualquer correlação com a sorção de fósforo. Portanto, a reatividade dos óxidos de ferro dos solos da região deve ser avaliada pela sua ASE ou MCD, o que concorda com BORGGAARD (1983).

5. CONCLUSÕES

1. Parte das goethitas dos solos estudados a apresentam substituições isomórficas de alumínio superior a 33 moles por cento.

2. Não há correlação entre a substituição isomórfica do alumínio dos óxidos e o tamanho médio dos cristais e, conseqüentemente, entre a substituição isomórfica e as superfícies específicas.

3. Parte das goethitas extraídas das frações argila dos LA e LV é muito resistente ao ataque citrato-ditionito-bicarbonato devido ao alto teor de alumínio estrutural que estas contêm (superior a 33 moles por cento),

4. No método MEHRA & JACKSON (1959) há possibilidade de interferência do alumínio dos silicatos complexados pelo citrato de sódio, nos resultados da substituição isomórfica do ferro pelo alumínio. Modificações introduzidas no método original mostraram correlações significativas entre os teores de Fe e Al extraídos à temperatura ambiente e a quente bem como em relação à substituição isomórfica.

5. A sorção de fósforo está correlacionada com a área superficial específica dos minerais de ferro e

suas MCD, enquanto a substituição isomórfica de ferro por a alumínio não mostra relação com o fenômeno.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AINSWORTH, C.C. & SUMMER, M.E. Effect of aluminum substitution in goethite on phosphorus adsorption. II Rate of adsorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **49**:1149-53, 1985.
- AINSWORTH, C.C.; SUMMER, M.E. & HURST, V.J. Effect of aluminum substitution in goethite on phosphorus adsorption: I Adsorption and isotopic exchange. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **49**:1142-49, 1985.
- ALWIS, K.A. & PLUTH, D.J. The red latosols of Sri Lanka: II. Mineralogy weathering. *J. Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **40**(6):920-8, 1976.
- BACHE, B.W. Aluminum and iron phosphate studies relating to soils. II. Reactions between phosphate and hydrous oxides. *Journal of Soil Sciences*, **15**(1):110-6, 1964.
- BAJWA, M.I. Soil clay mineralogies in relation to fertility management; effect of soil clay mineral compositions on phosphorus fixation under conditions of wet land rice culture. *Commun. in Soil Sci. Plant Anal.* **12**(5):475-82 1981.
- .

- BIGHAN, J.M.; GOLDEN, D.C.; BUOL, S.W.; WEED, S.B. & BOWEN, L.H. Iron oxide mineralogy of weel - drained ultisols and oxisols. II Influence on color, surface area, and phosphate retention. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42:825-30, 1978.
- BORGGAARD, O.K. The influence of iron oxides on phosphate adsorption by soils. *Journal of Soil Sciences.* 34:33-41, 1983.
- BRONEVOI, V.A. & FURMAKOVA, L.N. Formation conditions for alumino goethites in bauxites. *Zap. Vses Mineral. Obshchest.* 104, 461-6, 1975 (Chen. Abstr. 84, 62427).
- BRYANT, R.B.; CURI, N.; ROTH, C.B. & FRANZMEIER, D.P. Use of an internal standard with differential X-ray diffraction analysis for iron oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47:168-73, 1983.
- CARSTEA, D.D. **Formation and stability of Al, Fe and Mg interlayer in montmorillonite and vermiculite.** Corvallis, U.S.A., Oregon State University, 1968. 117p. Thesis Ph.D. Soils.
- CARTER, D.I.; HEILMAN, M.D. & GONZALEZ, C.L. Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals. *Soil Sci.* 100(5):356-60, 1965.

- CHAUVEL, A.; PEDRO, G. & TESSIER, D. Rôle du fer dans l'organisation des matheriaux kaoliniques. *Science du Sol*, 2:101-13, 1976.
- CHIBA, M. Report on Japan-Brasil Tecnical Cooperation for the investigation of soils and fertilizers in the Amazon Region. Tokyo, OTCA, 1970. p.1-87. (In japanese).
- CURI, N. & FRANZMEIER, D.P. Toposequence of oxisols from the central plateau of Brazil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48:341-6, 1984.
- DIEZ, J.A. The effect of different types of clay over dynamic of P in soil. *Agrochimica*, 24:353-60, 1980.
- FEY, M.J. & DIXON, J.B. Synthesis and properties of poorly crystalline hydrated aluminous goethites. *Clays and clay Minerals*, 29(2):91-100, 1981.
- FEY, M.J. & Le ROUX, J. Propeties and quantitative estimation of poorly crystalline components in sesquioxidic soil clays. *Clays and clay Minerals*, 25:285-94, 1977.
- FITZPATRICK, R.W. & SCHWERTMANN, U. Al - substituted goethite - an indicator of pedogenic and other weathering environments In South Africa. *Geoderma*, 27:335-47, 1982.

- GAMA, J.R.N.F. Caracterização e formação de solos com argila de atividade alta do Estado do Acre. Itaguaí, UFRRJ, 1986. 150p. Tese de Mestrado.
- GAMA, J.R.N.F.; KUSABA, I.; OTA, T. & AMANO, Y. Influência vulcânica nos solos do Estado do Acre, Amazônia Ocidental. Rev. Bras. Ci. Solo, 1991. No prelo.
- GAMA, J.R.N.F. & MÖLLER, M.R.F. Levantamento de solos na Gleba I - Tucumã - Carajás, 1982. mimeo.
- GAMA, J.R.N.F. Levantamento de reconhecimento de média intensidade dos solos e avaliação da aptidão agrícola das terras da área do Polo Roraima. Rio de Janeiro, EMBRAPA-SNLCS, 1983. 368p. (EMBRAPA-SNLCS. Boletim de Pesquisa, 18).
- GASTUCHE, M.C.; BRUGGENWENT, T. & MORTLAND, M.M. Crystallization of mixed iron and aluminum gels. Soil Sci., 98:281-9, 1964.
- HATTORI, T.; YONEBAYASHI, K. & KYUMA, K. Intercalation index with hydrazine, morphology and susfaces microtopography of kaolinitic clays in the tropics asian soils. Soil Sci. Plant Nutr., 25(3):425-36, 1979.
- HINCKLEY, D.N. Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Caroline. National Conference on clays and clay Minerals, 11a, 1963. p.229-35.

- IWASA, Y. Report on the Japan-Brazil Technical Cooperation for the investigation of soils and clay Minerals in the Amazon Region. Tokyo, JICA, 1976. p.1-117 (In Japanese).
- JACKSON, M.L. Significance of kaolinite intercalation in clay mineral analysis. In: NATIONAL CONFERENCE ON CLAYS MINERALS, 9, 1962. Proceeding. New York, Pergamon, 1962. p.424-30.
- JACKSON, M.L. & ABDEL-KADER, F.H. Kaolinite intercalation procedure for all sizes and types with X-ray diffraction spacing distinctive from other phyllosilicate. *Clays and clay Minerals*, 26(2):81-7, 1978.
- JANOT, C.; GIBERT, H.; GRAMONT, K. & BIAIS, S. Étude des substitutions Al-Fe des les roches lateritiques. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 94:367-80, 1971.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5M NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. *Clays and clay Minerals*, 30(6):401-8, 1982.
- KITAGAWA, Y. Goethite and hematite in some soils from the Amazon Regions. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 29(2):209-17, 1983.

- KITAGAWA, Y. & MÖLLER, M.R.F. Clay mineralogy of some typical soils in the brasilian Amazon region. *Pesq. Agropec. Bras.*, Brasília, **14**(3):201-28, 1979.
- KITAGAWA, Y. & MÖLLER, M.R.F. Kaolin minerals in the Amazon soils. *Soil Sci. Plant. Nutr.*, **26**:255-69, 1980.
- KITTRICK, J.A. Soil minerals in the $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ system and theory of their formation. *Clays and clay Minerals*, **17**:157-67, 1969.
- KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. X ray diffraction procedure for polycrystalline and amorphous materials. New York, Wiley, 1974. 966p.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soil and clays by a dithionit-citrate-system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and clay Minerals*, **7**:317-27, 1959.
- MENDELOVICI, E.; YARIV, Sh. & VILLALBA, R. Aluminum-bearing goethite in Venezuelan laterites. *Clays and clay Minerals*, **27**:368-72, 1979.
- MÖLLER, M.R.F. & ARAKI, S. Intercalação de caulinitas separadas de latossolos. Belém, EMBRAPA-CPATU, 1984. 20p. (EMBRAPA-CPATU, Boletim de Pesquisa, 61).

- MÖLLER, M.R.F. & KITAGAWA, Y. Mineralogia de argila em cambissolos do sudoeste da Amazônia brasileira. Belém, EMBRAPA-CPATU, 1982. 19p. (EMBRAPA-CPATU. Boletim de Pesquisa, 34).
- MÖLLER, M.R.F. & KLAMT, E. Sorção de fósforo por colóides inorgânicos extraídos de dois solos da Amazônia. Belém, EMBRAPA-CPATU, 1984. 16p. (EMBRAPA-CPATU. Boletim de Pesquisa, 60).
- NORRISH, K. & TAYLOR, R.M. The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. *Journal of Soils Sciences*, 12(2):294-306, 1961.
- PARFITT, R.L. Anion adsorption by soils and soil materials. *Adv. in. Agron.*, 30:1-50, 1978.
- RANGE, K.J.; RANGE, A. & WEISS, A. Fire clay type kaolinite or fire clay minerals? Experimental classification of kaolinite and halloysite minerals. *Int. clay Conf.*, 4th, 1969. *Proceedings*. p.3-13.
- RÊGO, R.S. & SOARES, A.F. et alii. Levantamento de reconhecimento de média intensidade e aptidão agrícola dos solos ea área do Polo Altamira, PA. Rio de Janeiro, EMBRAPA-SNLCS, 1981. 183p. (EMBRAPA-SNLCS. Boletim de Pesquisa, 77).

RÊGO, R.S. & SOARES, A.F. et alii. Levantamento de reconhecimento de média intensidade dos solos e avaliação da aptidão agrícola das terras da área do Polo Pré-Amazônia maranhense. Rio de Janeiro, EMBRAPA-SNLCS, 1982. 290p. (EMBRAPA-SNLCS. Boletim de Pesquisa, 15).

RÊGO, R.S. & LIMA, A.A.C. et alii. Levantamento de reconhecimento dos solos e avaliação da aptidão agrícola das terras da área do Polo Carajás, Estado do Pará. Rio de Janeiro, EMBRAPA-SNLCS, 1984. 120p. (EMBRAPA-SNLCS. Boletim de Pesquisa, 29).

SANTOS, P.L. dos et alii. Levantamento de reconhecimento de média intensidade dos solos e avaliação da aptidão agrícola das terras da área do Polo Amapá. Rio de Janeiro, EMBRAPA-SNLCS, 1982. 405p. (EMBRAPA-SNLCS. Boletim de Pesquisa, 3).

SCHULZE, D.G. The influence of aluminum on iron oxides. VIII Unit-cell adimentions of Al-substitutied goethites and estimation of Al from them. *Clays and clay Minerals*, 32(1):36-44, 1984.

SCHWERTMANN, U. The influence of aluminum on iron oxides: IX Dissolution of Al-goethites in 6 M HCl. *Clay Minerals*, 19:9-19, 1984.

- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J. B. ed. Minerals in Soil Environments. Madison, Soil Science Society of America, 1977. p.145-80.
- SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W. & Le ROUX, J. Al substitution and differential disorder in Soil hematites. *Clays and clay Minerals*, 25:373-4, 1977.
- SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M. & LEWIS, D.G. The influence of aluminum on iron oxides Part II. Preparation and properties of Al substituted hematites. *Clays and clay Minerals*, 27(2):105-12, 1979.
- SCHWERTMANN, U. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In: STUCKI, J.W.; GOADMAN, A. & SCHWERTMANN, U. ed. Iron in soils and clay minerals. Bad Windsheim, NATO, 1985. p.758-812.
- SING, R.; MÖLLER, M.R.F. & FERREIRA, W. Características da sorção de fósforo relacionadas com propriedades selecionadas dos solos dos trópicos úmidos da Amazônia. *R. bras. Ci. Solo*, 7:233-41, 1983.
- TANNER, G.B. & JACKSON, M.L. Nomographs of sedimentation times for soil particle under gravity or centrifugal acceleration. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 12:60-5, 1947.

- TOWNSEND, F.C. & READ, L.W. Effects of amorphous constituents on some mineralogical and chemical properties of a panamanian latosol. **Clays and clay Minerals**, 19:303-10, 1971.
- UEHARA, G. & GILLMAN, G. **The mineralogy, chemistry, and physics of tropical soils with variable charge clays.** Boulder: Westview Press, 1981. 170p. (Westview Tropical Agriculture Series, 4).

A N E X O S

ANEXO 1 - Valores fornecidos pelo step scanning.

A M O S T R A L A 2						
Intervalo 2 θ	Difração		Largura 2 θ	Cauchy	Linha de base 2 θ	C.V. %
	Impulso cps	Posição 2 θ				
20-22	3.145	20,969	0,257	0,700	1.506-1.534	4,792
22-27	5.052	24,825	0,304	0,616	1.568-1.652	4,841
	25.741	24,959	0,197			
27-32,5	10.802	29,441	0,207		1.535-1.726	5,533
	4.448	31,030	0,220	0,666		
	1.110	31,974	0,297			
32,5-35	11.360	33,149	0,187	0,796	1.409-1.552	5,897
35-40	960	33,914	0,973	0,579	1.391-1.511	3,690
	8.546	39,308	0,273			
40-44,5	2.532	41,120	0,364		776-1.549	3,676
	2.262	42,039	0,453			
	3.039	42,758	0,288	0,782		
	15.306	43,412	0,340			
	2.278	44,199	0,268			
44,5-45,5	586	45,065	0,238	0,832	1.341-1.531	4,230
45,5-50,5	5.359	47,433	0,348	0,640	1.159-1.364	3,821
	6.413	48,901	0,306			
	776	49,352	0,623			
	517	49,736	0,141			
50,5-54,5	279	51,210	0,489	0,736	1.205-1.181	4,641
	220	52,262	0,159			
	685	53,603	0,357			
54,5-57,5	4.896	55,544	0,263	0,659	1.224-1.176	6,136
	1.700	55,660	0,241			
	3.654	56,372	0,307			

ANEXO 2 - Valores corrigidos pelo padrão de sílica.

A M O S T R A L A 2

2 θ		d	cps	WHH	LB	C.V.	Intervalo 2 θ
Observado	Corrigido						
20,969	20,995	4,9130	3.182	0,251	1.528-1.508	4,71	20-22,5
23,160	23,188	4,4539	186	0,319	1.211-1.608	9,69	22,5-26
24,299	24,328	4,2481	646	0,291	1.211-1.608	9,69	22,5-26
24,945	24,975	4,1399	28.614	0,226	1.211-1.608	9,69	22,5-26
29,242	29,274	3,5424	189	10,366	1.405-1.587	5,87	26-30,5
29,441	29,473	3,5190	10.765	0,209	1.405-1.587	5,82	26-30,5
31,030	31,062	3,3430	4.511	0,215	1.405-1.613	5,18	30,5-35
31,968	31,001	3,2474	1.139	0,244	1.405-1.613	5,18	30,5-35
33,149	0,027	0,0000	11.377	0,186	1.405-1.613	5,18	30,5-35
39,301	39,333	2,6598	8.977	0,282	1.635-1.492	8,81	35-40
41,120	41,152	2,5470	2.534	0,365	760-1.547	3,68	40-44,5
42,039	42,072	2,4937	2.267	0,455	760-1.547	3,68	40-44,5
42,758	42,790	2,4538	3.039	0,298	760-1.547	3,68	40-44,5
43,412	43,444	2,4186	15.316	0,340	760-1.547	3,68	40-44,5
44,200	44,232	2,3776	2.290	0,269	760-1.547	3,68	40-44,5
45,053	45,085	2,3349	568	0,238	1.157-1.434	3,92	44,5-50,5
46,596	46,628	2,2618	75	0,318	1.157-1.434	3,92	44,5-50,5
47,433	47,465	2,2241	5.347	0,347	1.157-1.434	3,92	44,5-50,5
48,352	48,385	2,1843	768	0,618	1.157-1.434	3,92	44,5-50,5
48,901	48,933	2,1613	6.412	6,305	1.157-1.434	3,92	44,5-50,5
49,725	49,757	2,1278	565	0,122	1.157-1.434	3,92	44,5-50,5
51,199	51,231	2,0705	285	0,467	1.183-1.204	4,62	50,5-54,5
52,259	52,291	2,0314	218	0,162	1.183-1.204	4,62	50,5-54,5
53,603	53,635	1,9841	683	0,357	1.183-1.204	4,62	50,5-54,5
55,510	0,022	0,0000	3.702	0,189	1.210-1.204	5,14	54,5-57,5
55,620	0,043	0,0000	2.076	0,240	1.210-1.204	5,14	54,5-57,5
56,373	56,405	1,8941	3.693	0,306	1.210-1.204	5,14	54,5-57,5
56,722	56,754	1,8834	53	0,735	1.210-1.204	5,14	54,5-57,5

ANEXO 3 - Difratoograma do pico Gt (110), da amostra LA₂.

ANEXO 4 - Tabela de valores de "b" calculados a partir do WHH, para o aparelho utilizado neste trabalho.

Goethita ($a_0 = 4,6596$; $b_0 = 9,957$; $c_0 = 3,021$)

hkl	b	Fator K(X10)	Fator goniométrico		
			a	b	c
020	0,123	9,87	-	1,0	-
110	0,133	9,94	0,91	0,42	-
120	0,146	10,07	0,73	0,68	-
130	0,166	10,30	0,58	0,81	-
021	0,170	10,35	-	0,52	0,855
101	-	10,38	0,55	-	0,855
070	0,1745	10,41	-	1,0	-
111	0,176	10,43	0,53	0,25	0,81
121	0,188	10,58	-	0,345	0,568
140	0,192	10,46	0,48	0,88	-
221	-	11,42	0,42	0,424	0,70

Hematita ($a_0 = 5,04$; $c_0 = 13,77$)

hkl	b	Fator K(X10)	Fator goniométrico		
			a	b	c
012	0,140	10,01	0,42		0,535
104	0,165	10,30	0,62		0,785
110	1,173	10,39	0,87		-
113	0,190	10,62	0,76		0,48
024	0,222	11,11	0,42		0,535
116	0,240	11,44	0,58		0,74
018	0,255	11,41	0,184		0,93
214	0,276	12,16	0,85		0,43
300	0,284	12,32	1,0		-
119	0,324	13,32	0,45		0,855
220	0,338	13,80	0,87		-
128	0,371	14,73	0,55		0,69

ANEXO 5 - Cálculo da substituição isomórfica do alumínio nas goethitas.

Amostra LA 2 - goethita

Sistema cristalográfico - ortorombico

Medidas dos cristais a - 4,56265 Å $\pm$ 0,00223

b - 9,81624 Å $\pm$ 0,00160

c - 2,98077 Å $\pm$ 0,00059

volume - 133,5028 Å³

(hkl) d (Å)

020 4,90812

110 4,13754 $d^2 = 17,119237 \therefore \frac{1}{d^2} = 0,0584138$

120 3,34175

130 2,65900

021 2,54773

040 2,45406

111 2,41851 $d^2 = 5,8491906 \therefore \frac{1}{d^2} = 0,1709638$

121 2,22444

140 2,16127

131 1,98424

$$c = [(0,1709638) - (0,0584138)]^{-\frac{1}{2}} \therefore c = 2,9807617$$

$$\text{mol Al\%} = 1730 - 572c$$

$$\text{mol Al\%} = 25,004335 \approx 25$$