

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

LETICIA MAGALHÃES DE AGUIAR

**CARACTERIZAÇÃO DE DIFERENTES SOLOS POR MEIO DA
ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA
DE FOURIER**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PATO BRANCO
2015**

LETICIA MAGALHÃES DE AGUIAR

**CARACTERIZAÇÃO DE DIFERENTES SOLOS POR MEIO DA
ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA
DE FOURIER**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Pato Branco, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química.
Professor Orientador: Dra. Larissa Macedo Dos Santos.

Pato Branco, 2015.

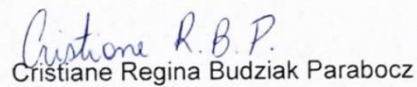
TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Caracterização de diferentes solos por meio da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier** foi considerado **APROVADO** de acordo com a ata da banca examinadora N° **11.1.2015-B** de 2015.

Fizeram parte da banca os professores.


Larissa Macedo dos Santos Tonial


Daiana Marafão


Cristiane Regina Budziak Parabocz

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida.

A minha família, em especial a minha mãe Nádia Aparecida Magalhães de Souza, a meu irmão Felipe Magalhães de Aguiar, e a meu pai Osmar Leite de Aguiar pelo incentivo, carinho e principalmente pelo apoio, durante todo o processo do curso.

A todos os amigos que permaneceram ao meu lado durante todo o percurso com conselhos e críticas principalmente a Thaís Vanessa Theis, a Anaclara Prasniewski, por sempre estarem me motivando a seguir o caminho do conhecimento e apoiado nas decisões da vida. As orientandas de IC pelo apoio ao trabalho e amizade Aos integrantes do Laqua e da Central de Análises, do pelo apoio, companheirismo e amizade; a aos meus amigos de Ilha Solteira, que mesmo distantes torciam por mim e a todos da turma de química.

A minha orientadora Prof^a. Dra. Larissa Macedo dos Santos Tonial pela dedicação, paciência e apoio durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os professores que passaram em minha vida, principalmente aos do Departamento de Química pelos valiosos ensinamentos.

"O sucesso nasce do querer, da determinação
e persistência em se chegar a um objetivo.
Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e
vence obstáculos, no mínimo fará coisas
admiráveis."

(José de Alencar)

RESUMO

AGUIAR, L. M.. Caracterização de diferentes solos por meio da espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier. 2015. 39 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Bacharelado em Química Industrial) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

O solo é o constituinte de maior ocupação do planeta, constituído por parte sólida, líquida e gasosa. Quanto a sua composição pode-se inferir que apresenta materiais inorgânicos e orgânicos. O objetivo deste trabalho foi caracterizar por meio da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) diferentes solos: Argissolo, Cambissolo, Gleissolo, Latossolo e Planossolo. Deste modo os cinco tipos de solos selecionados, foram coletados na camada de 0 a 20 cm, após as amostras foram secas em estufa a 40 °C, moídas em moinho de facas e então peneiradas em peneiras de malha de 2 mm. A partir do fracionamento das amostras, a fração de ácido húmico (AH) foi obtida conforme o procedimento sugerido pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS). Para a obtenção dos espectros de IVTF, as amostras de solos e AH foram compactadas em pastilhas de KBr (150 mg de KBr:1,5 mg de amostra). Utilizou-se um espectrômetro Frontier da Perkin Elmer FT-IR e os resultados obtidos foram tratados estatisticamente por meio de ferramentas quimiométricas análise de componentes principais (ACP) e análise de agrupamento hierárquico (AAH). Por fim os resultados obtidos por meio da análise qualitativa dos espectros mostraram: (1) que de modo geral os solos e AH são bastante similares entre si quanto à composição química e (2) maior intensidade em 1630 cm^{-1} para o AH do que para os solos. Para a análise quantitativa pela ACP os dados espectrais de solos não mostraram uma separação entre os tipos de solos, este comportamento pode ser atribuído a heterogeneidade das amostras e a pequena quantidade de amostra empregada na caracterização. Para as amostras de AH, ocorreu o agrupamento das amostras em 3 grupos, sendo composto apenas pelo Argissolo, outro pelo Planossolo e outro contendo os solos, Cambissolo, Gleissolo e Latossolo.

Palavras chave: ácido húmico; IVTF; fracionamento; espectro.

ABSTRACT

AGUIAR, L. M.. Characterization of different soils by Fourier Transform infrared spectroscopy. 2015. 39 f. Course Conclusion of Work (Graduation in Bachelor of Chemistry Industrial) – Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2015.

The soil is the largest constituent of occupation of the planet consisting of solid part, liquid and gas. As its composition can infer that has inorganic and organic materials. The objective of this study was to characterize by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) different soils: Argissolo, Cambissolo, Gleissolo, Latossolo e Planossolo. The five soils were collected at 0 to 20 cm layer. After sampling, the samples were dried at 40 °C and gently crushed to pass through a 2 mm sieve. The soil organic matter chemical fractioning to obtain the humic acid fraction was carried out following the methodology suggested by the International Humic Substances Society (IHSS). FTIR measurements were performed on a frontier spectrophotometer (Perkin Elmer, USA) equipped with a KBr beam splitter and DTGS detector. Spectra were collected in the KBr transmission mode (1.5 mg sample: 150 mg KBr) over a range of 4000–400 cm^{-1} by co-adding 64 scans at a resolution of 4 cm^{-1} . The results were statistically analyzed by chemometric tools, principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA). Finally the results obtained through the qualitative analysis of the spectra showed: (1) that in general the soil and HA are similar; (2) HA showed greater intensity at 1630 cm^{-1} to HA than the soil. Quantitative analysis of soil does not show separation between them, this behavior can be due to heterogeneity of samples and to small amount of mass used for the HA characterization. Was observed the grouping of samples in three groups, It is composed of the Argissolo, another by Planossolo and another containing soils, Cambissolo, Gleissolo and Latossolo.

Keyword: Humic acid; FTIR; fractionating; spectra.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Ilustração do perfil do solo, mostrando suas camadas e ou horizontes	14
Figura 2 – Perfil de uma Argissolo	16
Figura 3 – Perfil de um Cambissolo	16
Figura 4 – Perfil de um Gleissolo	17
Figura 5 – Perfil de um Latossolo.....	18
Figura 6 – Perfil de um Planossolo.....	19
Figura 7: Deformações de moléculas.....	21
Figura 8 – Espectro de IVTF de matéria orgânica após sucessivas extrações com HF extraídas dos solos: Gleissolo melânico (GM4), Cambissolo húmico (CH9), Gleissolo háplico (GX9), Cambissolo húmico (CH8), Neossolo lítólico (RL2), Cambissolo húmico (CH10), Neossolo lítólico (RL7) e Latossolo Bruno (LB12).....	22
Figura 9. Esquema do fracionamento químico da matéria orgânica do solo	24
Figura 10- Foto dos solos utilizados nas análises : Argissolo, Cambissolo, Gleissolo, Latossolo e Planossolo.	26
Figura 11-Espectro de IVTF dos solos: Argissolo, Cambissolo, Gleissolo, Latossolo e Planossolo.....	29
Figura 12 - Espectro de IVTF de AH dos solos: Argissolo, Cambissolo, Gleissolo, Latossolo e Planossolo.	29
Figura 13. Gráfico da Análise Estatística: CP ₁ versus CP ₂ scores para os dados espectroscópicos das amostras de solos	31
Figura 14-AAH de solos	32
Figura 15. Gráfico da Análise Estatística: CP ₁ versus CP ₂ scores para os dados espectroscópicos das amostras de AH	33
Figura 16. AAH de AH.....	34

LISTA DE SIGLAS

AAH – Análise de Agrupamento Hierárquico

ACP – Análise de Componentes Principais

AH – Ácido Húmico

Bt – B textural

IVTF – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

pH – Potencial Hidrogênionico

rpm – Rotações por minuto

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS.....	12
2.1 OBJETIVO GERAL.....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	13
3.1 CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS.....	13
3.1.1 Argissolo	15
3.1.2 Cambissolo	16
3.1.3 Gleissolo	17
3.1.4 Latossolo	18
3.1.5 Planossolo	19
3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	20
4 MATERIAL E MÉTODOS	23
4.1 AMOSTRAS DE SOLOS	23
4.3 FRACIONAMENTO QUÍMICO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO.....	24
4.4 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA POR IVTF	25
4.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO.....	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
6 CONCLUSÕES	34
7 REFERÊNCIAS.....	36

1 INTRODUÇÃO

O solo é o constituinte de maior ocupação do planeta, e segundo a Embrapa é constituído por parte sólida, líquida e gasosa. Quanto a sua composição pode-se inferir que apresenta materiais inorgânicos e orgânicos. Sua formação deve-se ao intemperismo, modificações químicas (decomposições) e físicas (desagregação), das rochas magmáticas, metamórficas e sedimentares (EMBRAPA, 2006). Ao longo dos anos vem ocorrendo modificações na sua composição química, em função de diversos fatores. Esses fatores fazem com que em cada local da Terra os solos apresentem uma composição diferente. Assim, o homem com a necessidade de consumir aquilo que a natureza lhe oferece, busca o solo ideal de acordo com o que se deseja, iniciando-se assim a classificação destes.

No Brasil os diferentes solos encontrados são classificados de acordo com os critérios propostos pelo Manual de Classificação de solos da EMBRAPA, onde são citadas 13 classes distintas de solos, classificadas segundo os parâmetros: material mineral, material orgânico, coloração, textura, cerosidade, entre outros (EMBRAPA, 2006).

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) é uma ferramenta que fornece informações sobre a natureza, reatividade e arranjo estrutural de grupos funcionais contendo oxigênio do solo. Infere ainda sobre a presença de proteínas e carboidratos, e a eficiência do processo de purificação da amostra quanto à contaminantes como argila, metais e sais.

Os resultados obtidos por IVTF foram tratados estatisticamente por meio de ferramentas quimiométricas, análise de componentes principais (ACP) e análise de agrupamento hierárquico (AAH) de modo a determinar se as variações observadas entre os solos são significativas.

Deste modo, levando em consideração a importância do solo bem como dos parâmetros que inferem sobre a sua classificação, o presente trabalho selecionou cinco tipos de solo, Argissolo, Cambissolo, Gleissolo, Latossolo e Planossolo, visando estudá-los por meio de IVTF, de modo a avaliar se os resultados obtidos por IVTF podem contribuir na caracterização dos solos e se podem ser um novo parâmetro para a sua classificação.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral estudar diferentes tipos de solos através da IVTF.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar amostras de solo por meio da IVTF.
- Tratar os resultados obtidos (com o ajuste da linha base).
- Identificar os picos e bandas e interpretar os espectros.
- Determinar as características de cada um dos solos analisados.
- Inferir sobre as limitações da técnica para cada classe de solo.
- Fracionar os solos baseado na metodologia da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas.
- Caracterizar por meio da IVTF a fração AH.
- Tratar os resultados obtidos (com o ajuste da linha base).
- Identificar os picos e bandas e interpretar os espectros.
- Tratar os dados estatisticamente por meio de análises quimiométricas.
- Determinar se a técnica fornece informações relevantes que possam ser empregadas na caracterização dos solos

3 REFERENCIAL TEÓRICO

De acordo com Embrapa (2006), o solo é constituído por parte sólida, líquida e gasosa, sendo composto por materiais minerais e orgânicos e ocupando a maior parte da crosta terrestre.

Segundo descrição encontrada no Manual Técnico de Pedologia publicado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em 2007 (Soil taxonomy, 1975 e Soil survey manual, 1984) define-se solo como:

a coletividade de indivíduos naturais, na superfície da terra, eventualmente modificado ou mesmo construídos pelo homem, contendo matéria orgânica viva e servindo ou sendo capaz de servir à sustentação de plantas ao ar livre. Em sua parte superior, limita-se com o ar atmosférico ou águas rasas. Lateralmente, limita-se gradualmente com rocha consolidada ou parcialmente desintegrada, água profunda ou gelo. O limite inferior é talvez o mais difícil de definir. Mas, o que é reconhecido como solo deve excluir o material que mostre pouco efeito das interações de clima, organismos, material originário e relevo, através do tempo (IBGE, 2007).

Quanto a formação do solo, esta deve-se ao intemperismo, modificações químicas (decomposições) e físicas (desagregação), das rochas magmáticas, metamórficas e sedimentares (EMBRAPA, 2006). Os fatores que inferem sobre o intemperismo são: (1) o clima; (2) o relevo; (3) a fauna e flora e (4) o tempo das rochas expostas aos agentes do intemperismo (TEIXEIRA et al., 2000).

Deste modo, levando-se em consideração a definição de solo e a sua formação, tem-se uma grande diversidade de tipos de solos, e a sua classificação pode fornecer informações importantes sobre suas características químicas e físicas.

3.1 CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS

A classificação dos solos brasileiros mais usualmente empregada adota o Manual de Classificação de Solos da Embrapa (Embrapa 2006). Neste são levados em consideração os parâmetros: cor, textura, saturação por bases, material orgânico, material mineral, cerosidade, entre outros. Além do Manual supracitado, outros documentos de classificação de solos são encontrados, Mapa Mundial de Suelos (FAO, 1990), Référentiel Pédologique Français e Référentiel Pédologique

(Association Française pour L'Étude du Sol, 1990 e 1995), Taxonomy (Estados Unidos, 1999), World Reference Base for Soil Resources (FAO, 1994 e 1998) e The Australian Soil Classification (Isbell, 1996).

No campo o solo é estudado através do seu perfil, ou seja, num corte vertical até 200 cm de profundidade ou até a rocha mãe quando acima desta medida. O perfil de solo expõe os diferentes horizontes e/ou camadas, que consistem de seções aproximadamente paralelas à superfície do terreno (Figura 1).



Figura 1– Ilustração do perfil do solo, mostrando suas camadas e ou horizontes
Fonte: Livia Navarro.

Em cada horizonte ou camada, são estudadas as características morfológicas, que são: espessura, cor (inclui mosqueado), textura, estrutura, consistência do solo seco, úmido e molhado e transição entre os horizontes. Outras características que podem ocorrer eventualmente são também registradas, podendo-se citar: cerosidade, superfície de compressão, gilgai - microrrelevo, sendo constituído de micro depressões e micromunds (KOVDA; WILDING; DRESS, 2003; FLORINSKY; ARLASHINA, 1998), entre outras. Além destas, propriedades físicas (granulometria) e químicas (capacidade de troca catiônica, pH, saturação por bases, etc.) dos horizontes são determinadas em laboratório a fim de complementar a classificação dos mesmos.

Os solos são então classificados em níveis categóricos. Os níveis categóricos aplicados para o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2006) são seis: 1º nível categórico (ordens), 2º nível categórico (subordens), 3º nível categórico (grandes grupos), 4º nível categórico (subgrupos), 5º nível categórico (famílias) e 6º nível categórico (séries) (EMBRAPA, 2006).

Neste trabalho será destacada a classe do 1º nível categórico (ordens), a qual infere sobre a presença ou ausência de determinados atributos, horizontes diagnósticos ou propriedades que são passíveis de serem identificadas no campo, mostrando diferenças no tipo e grau de desenvolvimento dos processos que atuaram na formação dos solos. Dentre as 13 classes de solos (ordens) definidas pelo Manual da Embrapa, fazem parte do conjunto amostral da presente pesquisa: Argissolo, Cambissolo, Gleissolo, Latossolo e Planossolo (EMBRAPA, 2006).

3.1.1 Argissolo

Argissolo vem de “argila”, deste modo são definidos pela presença de horizonte diagnóstico B textural (Bt), apresentando acúmulo de argila em profundidade devido à mobilização e perda de argila da parte mais superficial do solo. Apresentam frequentemente, mas não exclusivamente, baixa atividade da argila (capacidade de troca catiônica), podendo ser alíticos (altos teores de alumínio), distróficos (baixa saturação de bases) ou eutróficos (alta saturação de bases), sendo normalmente ácidos (Embrapa, 2006).

A maior parte dos solos que constitui a classe do Argissolo apresenta evidentemente o teor de argila do horizonte superficial (A) para o horizonte Bt, portanto a transição entre esses horizontes A e Bt é comumente clara, abrupta ou gradual, sendo de profundidade variável, conforme ilustrado na Figura 2.



Figura 2 – Perfil de uma Argissolo
Fonte: Hélio do Prado.

3.1.2 Cambissolo

Cambissolo tem a origem de “cambiare” que significa trocar ou mudar, deste modo as características do Cambissolo variam de um lugar para o outro, dependendo do quanto é a heterogeneidade do material de origem, as vezes havendo quase a ausência desta, também das formas de relevo e das condições climáticas, assim comporta desde solos fortes até imperfeitamente drenados, de rasos a profundos, de textura franco-arenosa ou até mais argilosa, entre outras. Na Figura 3 é ilustrado o perfil de um Cambissolo (Embrapa, 2006).



Figura 3 – Perfil de um Cambissolo
Fonte: Catena Ambiental, 2014.

3.1.3 Gleissolo

Gleissolo vem do seu constituinte horizonte glei (cinzento esverdeado ou azulado – intensa redução de ferro pela presença de água ou pela expressão da coloração dos minerais presentes na argila) no qual se constitui de material mineral, compreendendo de solos hidromórficos, ou seja, solo que em condições naturais se encontra saturado por água, ou excesso de umidade, permanentemente ou em determinado período do ano. Assim, a água fica estagnada internamente ou pode ser pela saturação do fluxo lateral do solo, em qualquer situação a água pode ser elevada por ascensão capilar até a superfície. Deste modo, este solo apresenta limitações de uso devido à presença do lençol freático, são em geral solos pouco férteis e bastante ácidos. Na Figura 4 é mostrado o perfil de um Gleissolo (Embrapa. 2006).



Figura 4 – Perfil de um Gleissolo
Fonte: Catena Ambiental, 2014a.

3.1.4 Latossolo

O prefixo “Lat”, indica material muito alterado. Em geral os Latossolos são solos de intemperização intensa chamados popularmente de solos velhos, sendo definidos pela presença de horizonte diagnóstico latossólico e características gerais como: argilas com predominância de óxidos de ferro, alumínio, silício e titânio, argilas de baixa atividade (baixa capacidade de troca catiônica), fortemente ácidos e baixa saturação de bases. Típicos das regiões equatoriais e tropicais, os Latossolos são de grande ocorrência no Brasil (Embrapa, 2006).

Os Latossolos apresentam normalmente baixa fertilidade, exceto quando originados de rochas mais ricas em minerais essenciais às plantas, acidez e teor de alumínio elevado, são em geral solos fortemente ácidos e com baixa saturação por bases. Possuem boas condições físicas para o uso agrícola, associadas a uma boa permeabilidade por serem solos bem estruturados e muito porosos. Porém, devido aos mesmos aspectos físicos, possuem baixa retenção de umidade, principalmente os de textura mais grosseira em climas mais secos. Na Figura 5 é mostrado o perfil de um Latossolo.

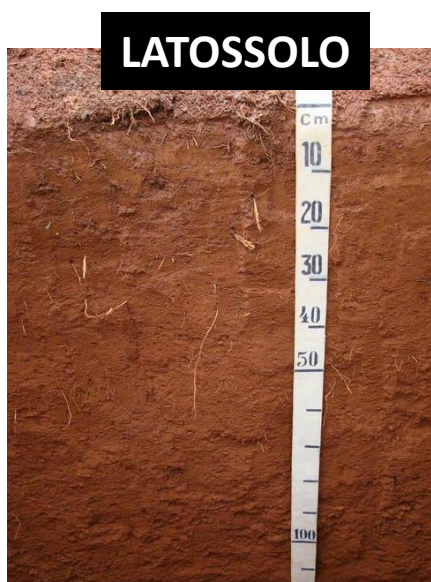


Figura 5 – Perfil de um Latossolo
Fonte: Catena Ambiental, 2014b.

3.1.5 Planossolo

Planossolo tem origem da palavra “Planus” no qual se refere ao horizonte B plânico. O horizonte Plânico é um tipo especial de horizonte B textural, compreendendo de solos minerais imperfeitos ou mal drenados. Apresenta mudança textural abrupta, havendo a desargilização vigorosa desde a parte mais superficial até a concentração intensa de argila. A permeabilidade é muito baixa, devido ao seu adensamento. Na Figura 6 é ilustrado o perfil de um Planossolo (Embrapa, 2006).



Figura 6 – Perfil de um Planossolo
Fonte: Francisco Sergio Bernardes Ladeira.

Na definição de cada classe de solo não são repostadas as características qualitativas dos solos e da matéria orgânica, visando a parte húmica que é formada por moléculas de origem animal, vegetal e microbiana (PRIMO; MENEZES; SILVA, 2011), deste modo o emprego de técnicas espectroscópicas na análise dos diferentes solos visa contribuir na caracterização (DIAS et al., 2009) e quem sabe sugerir um novo parâmetro para a classificação dos solos. Dentre as técnicas destaca-se a IVTF, uma vez que é uma ferramenta que permite informar sobre a natureza, reatividade e arranjo estrutural de grupos funcionais contendo oxigênio, a presença de proteínas e carboidratos, e a eficiência do processo de purificação da amostra quanto a contaminantes como argila, metais e sais (STEVENSON, 1994).

3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A IVTF é uma análise que irá apresentar a frequência ou o comprimento de onda de uma absorção dependente das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos (SILVERTEIN, 2007).

A radiação de infravermelho é a parte do espectro eletromagnético entre a região visível e as micro-ondas. A região de maior interesse para a espectroscopia é de 4000 a 400 cm^{-1} (STEVENSON, 1994), devido aos espectros construídos em determinadas frequências, isso é justificado quando a radiação de infravermelho com frequências menores que 100 cm^{-1} é emitida sobre uma molécula orgânica com energia de rotação há absorção neste comprimento de onda, fazendo com que seja quantizado e gerando um espectro de série de linhas separadas. Entretanto moléculas orgânicas com aproximadamente 10000 a 100 cm^{-1} ocorre absorção, porém através da energia de vibração molecular, também sendo quantizado. No entanto, os espectros gerados apresentam bandas ao invés de linhas, devido a mudança de cada nível de energia vibracional correspondente as séries de mudanças de rotação (SILVERTEIN, 2007).

Em uma molécula, átomos ou grupos funcionais presentes estão se movimentando, flexionando ou vibrando em torno de suas ligações moleculares. O movimento de cada átomo irá vibrar em uma frequência específica e previsível, logo as moléculas também oscilam em torno das ligações moleculares de uma maneira previsível, em consequência dos dipolos magnéticos (átomos de diferentes massas ligados entre si através de elétrons de valência) presentes em seu interior (HIGSON, 2009), portanto quando luz infravermelha de mesma frequência de vibração de estiramento ou de deformação incide na amostra a energia é absorvida e a amplitude de vibração é aumentada. Devido à energia de absorção na frequência de ressonância, o detector do espectrômetro de infravermelho grava um pico de absorção naquele comprimento de onda. Essas vibrações fundamentais podem ser: estiramento, onde os átomos permanecem no mesmo eixo da ligação, porém a distância entre os átomos aumenta e diminui, e, deformação, onde as posições dos

átomos mudam em relação ao eixo de ligação original, as deformações são representadas na figura 7 (STEVENSON, 1994).

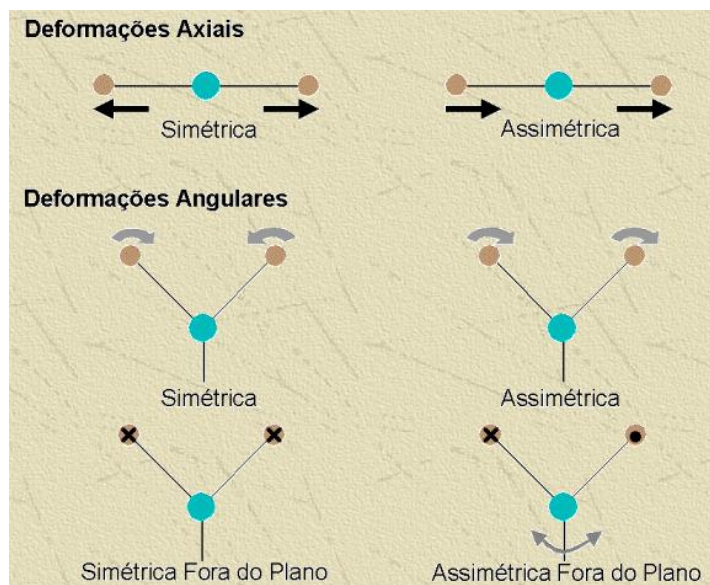


Figura 7: Deformações de moléculas
Fonte: Grupo de Plasma e Materiais.

Os espectros de infravermelho podem revelar as interações entre grupos orgânicos, como os carboxílicos e metais pesados, visto que a coordenação dos grupos funcionais orgânicos com metais provoca deslocamento na frequência de absorção das ligações do íon carboxilato, o que permite a identificação da natureza (iônica ou covalente) da ligação organometálica (VINKLER; LAKATOS; MEISEL, 1976; HERNANDEZ; MORENO; COSTA, 1993).

A IVTF tem sido extensivamente usada para a pesquisa de substâncias húmicas (DA ROSA et al., 2008; FREIXO; CANELLAS; MACHADO, 2002) e tem fornecido considerável entendimento sobre a natureza, reatividade e arranjo estrutural dos grupos funcionais contendo oxigênio nas substâncias húmicas. Espectros no infravermelho de substâncias húmicas resultam da absorção da radiação infravermelha por uma mistura complexa de moléculas que são por si próprias multifuncionais. O resultado do espectro infravermelho contém uma variedade de bandas que podem indicar diferentes grupos funcionais presentes nesta mistura complexa (STEVENSON, 1994).

A IVTF é, dentre as técnicas espectroscópicas, uma técnica simples e barata sendo capaz de fornecer informações de análises dos AH permitindo usar uma pequena quantidade de amostra (BENITES et al., 1999)

Na figura 7 são apresentados alguns espectros de IVTF da matéria orgânica do solo.

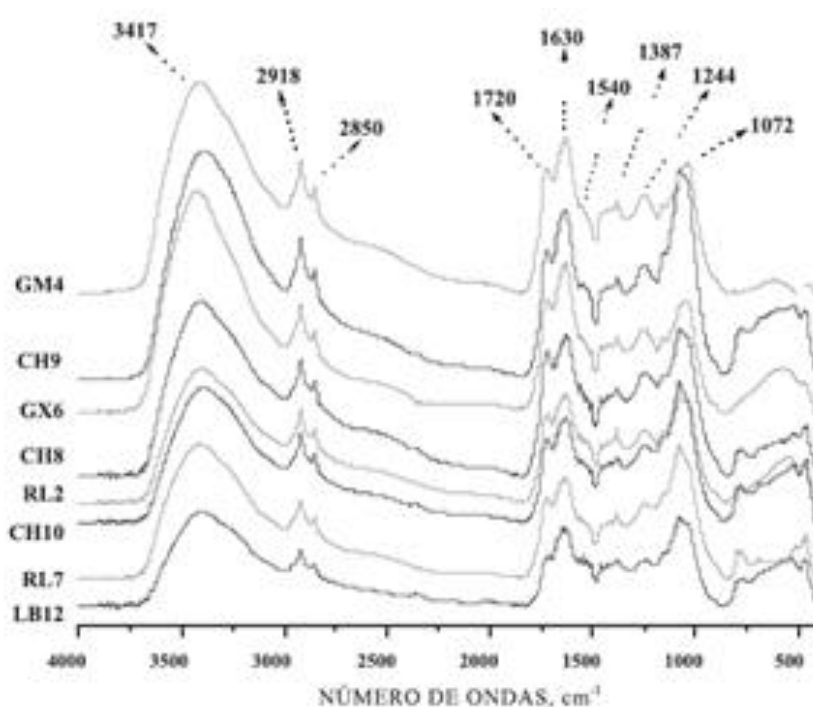


Figura 8 – Espectro de IVTF de matéria orgânica após sucessivas extrações com HF extraídas dos solos: Gleissolo melânico (GM4), Cambissolo húmico (CH9), Gleissolo háptico (GX9), Cambissolo húmico (CH8), Neossolo lítólico (RL2), Cambissolo húmico (CH10), Neossolo lítólico (RL7) e Latossolo Bruno (LB12).

Fonte: DICK et al., 2008.

Os resultados obtidos por IVTF e associados ao tratamento estatístico tem trazido informações importantes a cerca dos solos (MERLIN et al., 2014; DOS SANTOS et al., 2010), uma vez que as ferramentas quimiométricas que são métodos matemáticos, estatísticos e computacionais, são aplicados no intuito de interpretar, prever dados e classificar de acordo com o interesse da área da química. Neste destacam a ACP e AAH que auxiliam na interpretação de um grande conjunto de dados.

A ACP é uma técnica de análise multivariada que tem como objetivo analisar os dados e encontrar se há similaridade entre os valores obtidos das amostras,

sendo capaz de detectar amostras *outliers* e excluindo-as, permanecendo apenas informações importantes e dimensionando o conjunto de dados. Logo o espaço do conjunto se torna menor, baseando-se nas combinações lineares das variáveis originais a um espaço de ordem 2 ou 3. Para a construção do gráfico, os eixos das variáveis são ortogonais entre si, denominadas componentes principais (CPs) no qual não se correlacionam, portanto a definição da estrutura de dados é pelo agrupamento das amostras (MOURA et al., 2006; SOUZA; POPPI, 2012).

A AAH também é uma técnica de análise multivariada que classifica amostras de acordo com um conjunto de variáveis, onde são agrupadas de acordo com a similaridade. Por ser um processo hierárquico, a cada matriz de dados a dimensão é diminuída sendo agrupados na sequência de pares semelhantes até no conjunto de todos os pontos formando um grupo, logo são representados em um dendrograma para a obtenção das distâncias das amostras ou das variáveis, onde possui uma escala para demonstrar a similaridade, que esta varia de zero a 25, portanto quanto menos a escala maior o grau de similaridade (MOURA et al., 2006; SOUZA; POPPI, 2012; PANERO et al., 2009).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAS DE SOLOS

As amostras de solos foram fornecidas pelo Prof. Dr. Luis Cesar Cassol do Departamento Acadêmico de Agronomia. Segundo identificação são provenientes da Região Sul do Brasil e foram coletadas na camada de 0-20 cm. São classificadas segundo o sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2013) em Argissolo, Cambissolo, Gleissolo, Latossolo e Planossolo (EMBRAPA, 2013).

Após a coleta, no laboratório, as amostras foram secas em estufa a 40 °C, moídas em moinho de facas e então peneirado em peneiras de malha de 2 mm.

4.3 FRACIONAMENTO QUÍMICO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO

O fracionamento químico, para a obtenção da fração de AH, foi baseado na metodologia proposta pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (SWIFT, 1996. ADAPTADO) (Figura 9). Inicialmente foram adicionados 200 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹ à 20 g de solo e agitado por 1 hora. Em seguida, foi deixado em repouso por 4 horas para separar, por decantação, o sobrenadante do resíduo. O sobrenadante foi retirado e armazenado. Ao precipitado foram adicionados 200 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹, a mistura ficou novamente sob agitação durante 4 horas e, posteriormente, em repouso por aproximadamente 12 horas. O resíduo foi separado do sobrenadante e descartado. O sobrenadante coletado foi centrifugado durante 5 minutos a 5000 rotações por minuto (rpm) para eliminação da argila e, posteriormente, foi acidificado com 7 mL de solução de HCl 6 mol L⁻¹, após foi deixado em repouso para decantação. Após aproximadamente 12 horas de repouso, o sobrenadante foi retirado e armazenado. O precipitado foi transferido para frascos adequados, onde foi congelado e posteriormente liofilizado.

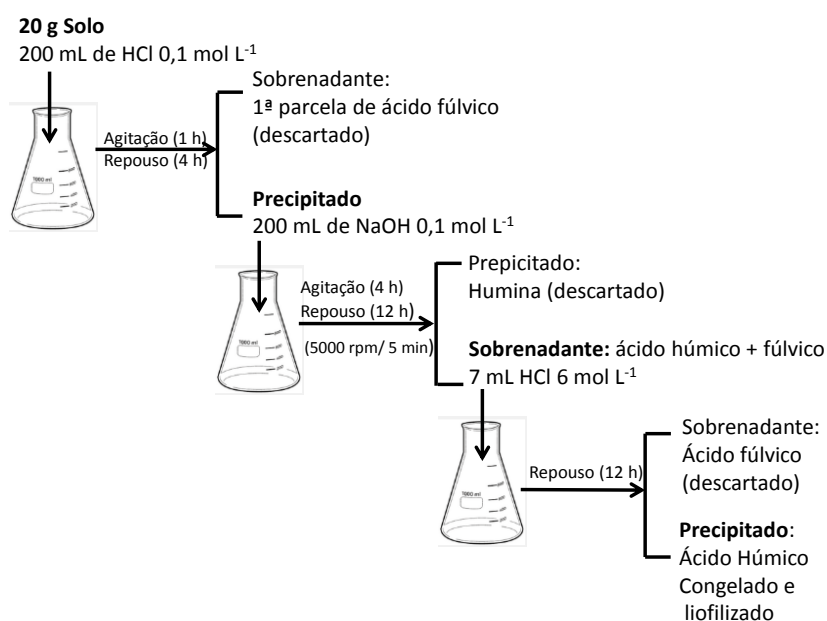


Figura 9. Esquema do fracionamento químico da matéria orgânica do solo

O AH, previamente extraído e liofilizado, foi triturado com o auxílio de um almofariz e pistilo. Apenas esta fração, que consiste na porção mais humificada da matéria orgânica, foi caracterizada neste trabalho. O resíduo de ácido fúlvico foi tratado por meio de filtração e neutralizado com NaOH 0,1 mol L⁻¹ para posterior descarte.

4.4 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA POR IVTF

Para a obtenção dos espectros, as amostras de solo e AH foram compactadas em pastilhas de KBr na proporção de 1:100 (1,5 mg de amostra para 150 mg de KBr) e, em seguida, analisadas a partir de 64 varreduras no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução espectral de 4 cm⁻¹, conforme metodologia descrita por Stevenson (1996). As análises de IVTF foram realizadas no espectrômetro Frontier by Perkin Elmer FT-IR, pertencente à Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Pato Branco. Após a obtenção dos espectros no próprio software do equipamento foi realizado o ajuste da linha de base.

4.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Os resultados obtidos a partir dos espectros de IVTF das amostras de solo e AH foram tratados estatisticamente com o auxílio das ferramentas quimiométricas ACP e AAH, utilizando o software Pirouette versão 4.0 (Infometrix, Seattle, Washington, USA). O pré-processamento dos dados utilizado foi centrado na média e SNV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 10 são mostradas fotos dos solos, Argissolo, Cambissolo, Gleissolo, Latossolo e Planossolo, após secos, moídos e peneirados.



Figura 10- Foto dos solos utilizados nas análises : Argissolo, Cambissolo, Gleissolo, Latossolo e Planossolo.

A partir da foto é possível observar uma diferença na tonalidade da coloração dos solos analisados. A coloração mais avermelhada no solo é atribuída a presença de óxidos de ferro devido as reações de oxidação e redução desse mineral já a tonalidade marrom mais escura deve-se a maior presença de matéria orgânica (FERNANDES et al., 2004; ROSSEL et al., 2006). Segundo Rossel et al. (2006), solos que apresentam coloração pardos e pretos indicam altas concentrações de nitrogênio (ROSSEL et al, 2006).

Na Figura 11 e 12 são mostrados os espectros de IVTF para os solos e AH, respectivamente, de modo geral os espectros são similares, apresentando uma variação na região de 3701 a 3371 cm^{-1} decorrente da eliminação ou redução dos minerais de argila e quartzo, tais como caulinita, gibbsita, goethita, hematita entre outros (TIVET et al., 2013), e em torno de 1726 a 460 cm^{-1} , característica da atenuação do sinal de 1630 cm^{-1} no AH.

Os espectros de IVTF dos diferentes tipos de solos apresentam pequenas diferenças quando comparados entre si no que se refere a intensidade e presença dos picos. Qualitativamente o mais diferente é Argissolo (Figura 11), pois apresenta menor intensidade nos sinais entre 3701 a 3371 cm^{-1} devido a baixa obtenção de

impurezas silicatadas. Comportamento similar é observado para os espectros de AH, contudo nestes o Planossolo difere mais significativamente dos demais (Figura 12).

Na região de 3700 a 3300 cm^{-1} tanto para solos quanto para AH, os sinais são característicos de deformação axial de O-H da caulinita e gibbsita e N-H (BENITES et al., 1999; GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2008; MAO, et al., 2007). Nesta região tem-se ainda os sinais característicos dos grupos de O-H de álcoois, ácidos orgânicos e fenóis e também de ligações -H ligados a grupos N-H (FREIXO; CANELLAS; MACHADO, 2002; TIVET et al., 2013).

Para todos os solos é observado um pico discreto em torno de 3701 e 3625 cm^{-1} , sendo no Gleissolo onde estes apresentam maior intensidade. Esse resultado sugere maior quantidade de minerais caulinita neste solo se comparado aos demais. Sinais em 3524, 3440 e 3371 cm^{-1} foram observados apenas para os solos Cambissolo, Gleissolo e Latossolo (Figura 11). Estes resultados indicam que os solos analisados apresentam diferenças entre si quanto a composição mineral. Quando comparados os espectros de AH e solo, tem-se nesta região para alguns sinais um deslocamento e alargamento (Figura 11 e 12). Segundo Dobbss et al. (2009) as interações de hidrogênio provocam o alargamento da banda de absorção devido a mudança de frequência da deformação axial.

O sinal discreto em 2929 cm^{-1} representa a deformação axial simétrica de C-H de alquil estruturas principalmente de grupos metil (CH_3), e deformação axial assimétrica de $-\text{CH}_2-$, este aparece apenas em alguns espectros de AH (AMIR et al., 2006; MAO et al., 2007; MIRANDA; CANELLAS; NASCIMENTO, 2007) (Figura 12).

Nos espectros de AH um sinal discreto em 1726 cm^{-1} corresponde a deformação axial C=O de ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos (DICK et al, 2008; GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2008; MAO et al., 2007; VERGNOUX et al., 2011). Segundo a Figura 12 este sinal apresenta variações entre os diferentes espectros de AH, o que indica variação no grau de decomposição das amostras.

Em 1630 cm^{-1} a banda presente nos espectros de solos (Figura 11) e com maior intensidade nos espectros de AH (Figura 12), corresponde a deformação axial de C=C de grupos aromáticos e C=O de $-\text{COO}^-$ (AMIR et al., 2006; GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2008; SANTANA et al., 2011).

A deformação angular assimétrica de C-H em metil e metileno, caracterizada pelo sinal em 1459 cm^{-1} , pode ser observada nos espectros de AH (BENITES et al., 1999; DOBBSS et al., 2009; DA ROSA et al., 2008).

Segundo Amir (2010) o sinal em 1377 cm^{-1} corresponde a O-H de fenóis, COO^- , $-\text{CH}_3$, amida II atribuída à ligação CH Alifática (DICK et al., 2008).

Em 1100 cm^{-1} o sinal observado nos espectros de solos e AH corresponde a deformação angular de O-H em gibbsita e estiramento de Si-O-Si (BENITES et al., 1999; Couceiro, et al., 1999). Se compararmos os espectros de solo (Figura 11) e AH (Figura 12) pode-se observar uma variação significativa na intensidade dos sinais, decorrente principalmente do fracionamento da matéria orgânica.

A presença do sinal intenso em 1032 cm^{-1} nos espectros de AH pode ser atribuído à deformação axial de Si-O de impurezas silicatadas em AH e a presença de carboidratos. Este sinal também pode ser referente à deformação axial de CO de polissacarídeos (BERNIER et al., 2013; SIMKOVIC et al., 2008; GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2008; STEVENSON 1994 TRAVERSA et al., 2014). Para o mesmo tipo de solo observa-se variações significativas no sinal em 1032 cm^{-1} quando comparados os espectros de solo e AH.

Os sinais na região de $1000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ ($1000, 908, 794, 694, 464$ e 466 cm^{-1}) são característicos das impurezas minerais (caulinita e gibbsita) e quartzo (BENITES et al., 1999; COUCEIRO; SANTANA, 1999; MARTINELLI et al., 2014).

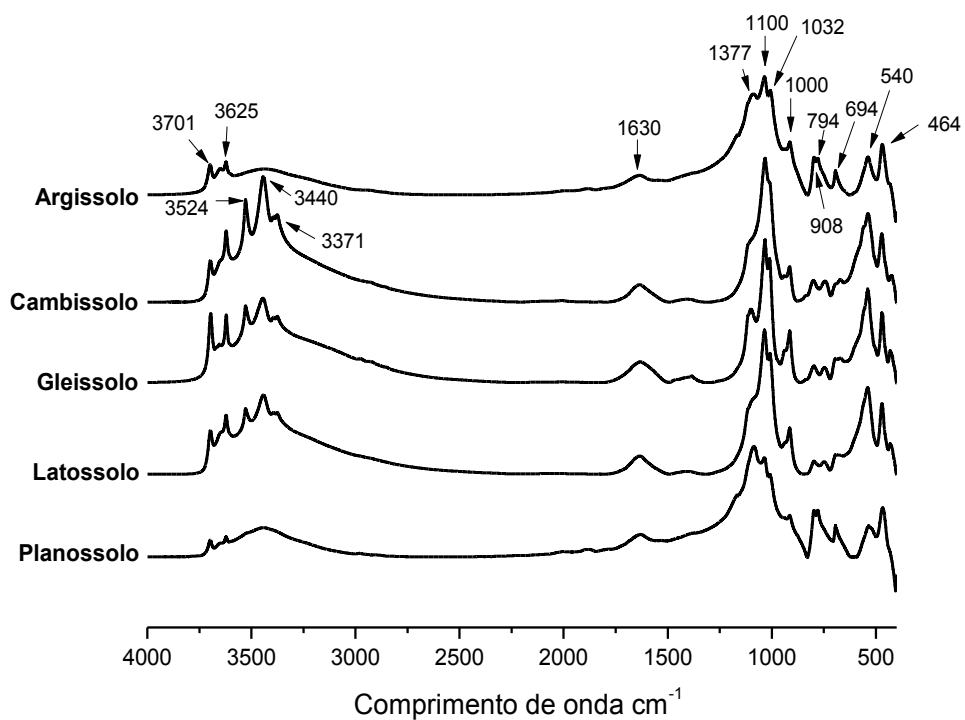


Figura 11-Espectro de IVTF dos solos: Argissolo, Cambissolo, Gleissolo, Latossolo e Planossolo.

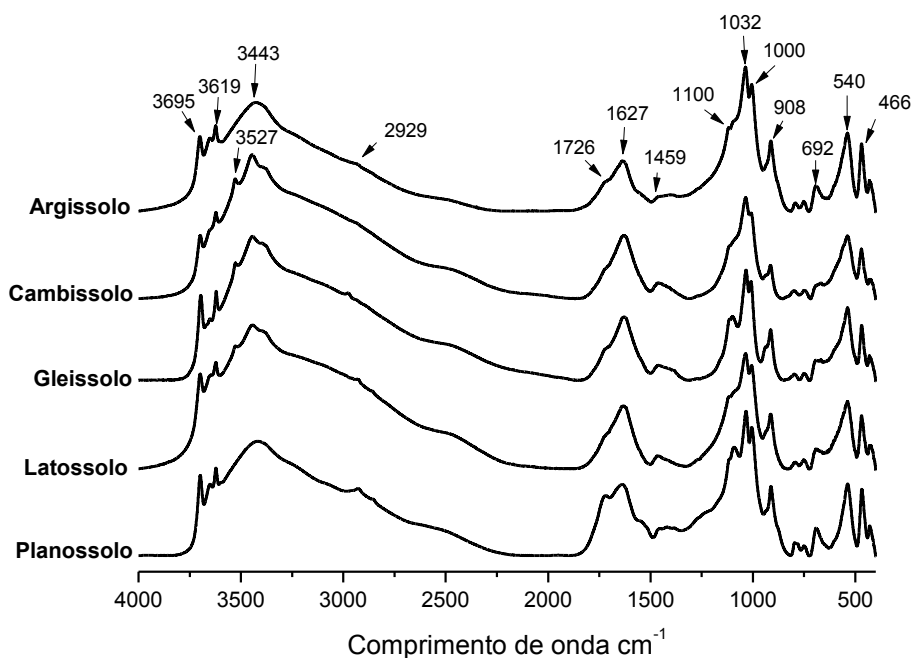


Figura 12 - Espectro de IVTF de AH dos solos: Argissolo, Cambissolo, Gleissolo, Latossolo e Planossolo.

De modo geral, os resultados obtidos por meio da análise qualitativa dos espectros mostraram:

(1) os solos e AH são bastante similares entre si quanto à composição química, isto deve-se provavelmente ao fato do fracionamento químico da matéria orgânica do solo não eliminar por completo os constituintes minerais característicos na região entre 3700 e 3300 cm^{-1} , e 1100 e 460 cm^{-1} .

(2) maior intensidade em 1630 cm^{-1} para o AH do que para os solos, devido a maior concentração de ligações C=C e C=O no AH se comparado ao solo, isto porque a fração AH consiste de estruturas aromáticas resistentes (SIMKOVIC et al, 2008);

(3) uma tendência de formação de uma banda mais alargada em torno de 3500 cm^{-1} somente para AH, devido ao grupo de ácidos carboxílicos serem capazes de realizar as ligações de hidrogênio provocando o alargamento da banda de absorção e alterando a frequência da deformação axial. (DOBBSS et al. 2009)

(4) o aumento do sinal em 1032 cm^{-1} para o AH, devido à presença de impurezas silicatadas ligadas ao AH (MEISSL; SMIDT; SCHWANNINGER, 2007) portanto não foi extraída completamente no processo de fracionamento químico da matéria orgânica do solo.

Contudo, a análise qualitativa dos espectros não permite inferir se estas são significativas do ponto de vista estatístico. Deste modo, submeteram-se os resultados a uma análise de ACP e AAH, Figuras 13 e 14, respectivamente.

Na Figura 13 é apresentado o gráfico de ACP para todas as amostras de solos e todos os números de onda. A ACP mostrou que, com apenas duas componentes principais, é possível descrever 62,8% dos resultados obtidos, sendo 33,8% da variância total descrita pela primeira componente principal (CP_1) e 29,0% pela segunda componente principal (CP_2).

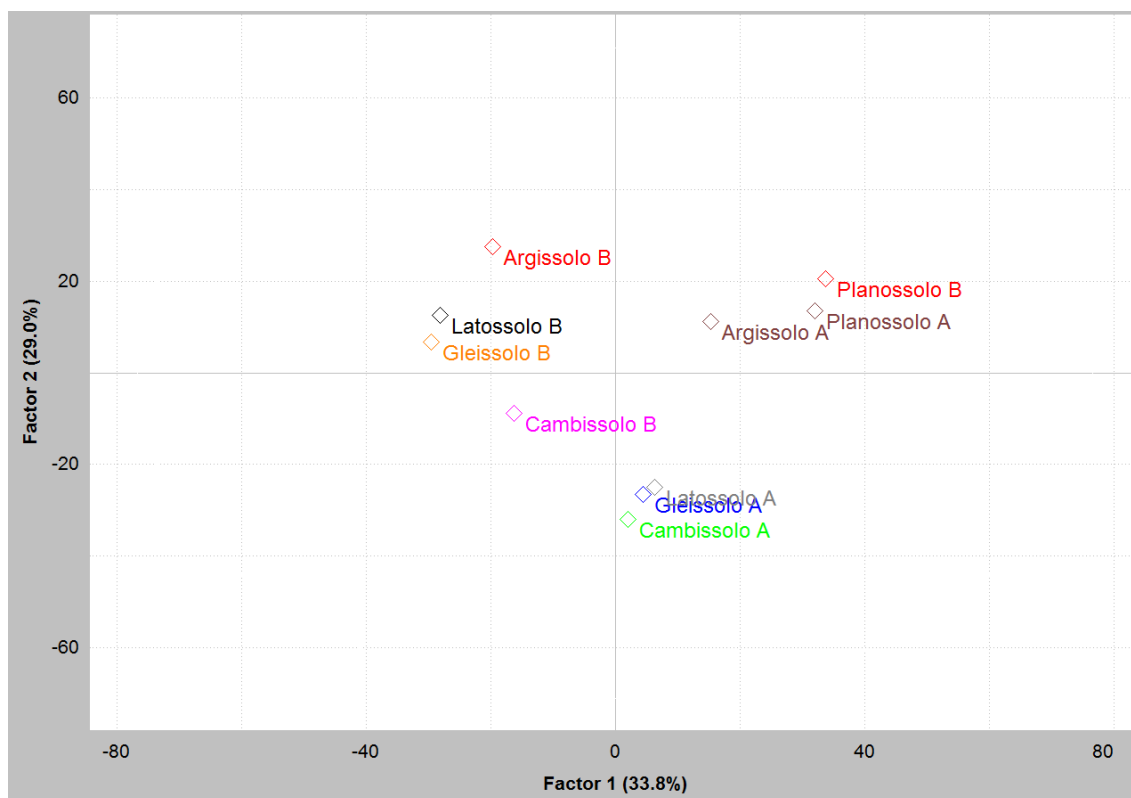


Figura 13. Gráfico da Análise Estatística: CP₁ versus CP₂ scores para os dados espectroscópicos das amostras de solos

A ACP dos dados espectrais de solos não mostra uma separação entre os tipos de solo, este comportamento pode ser atribuído a heterogeneidade das amostras e deste modo a pequena quantidade de massa empregada na caracterização (1,5 mg) pode vir a comprometer, ou ainda a inclusão de toda a região espectral (400 a 4000 cm^{-1}), inclusive as que não apresentam picos ou bandas.

Na Figura 14 é apresentado o dendrograma das amostras de solo.

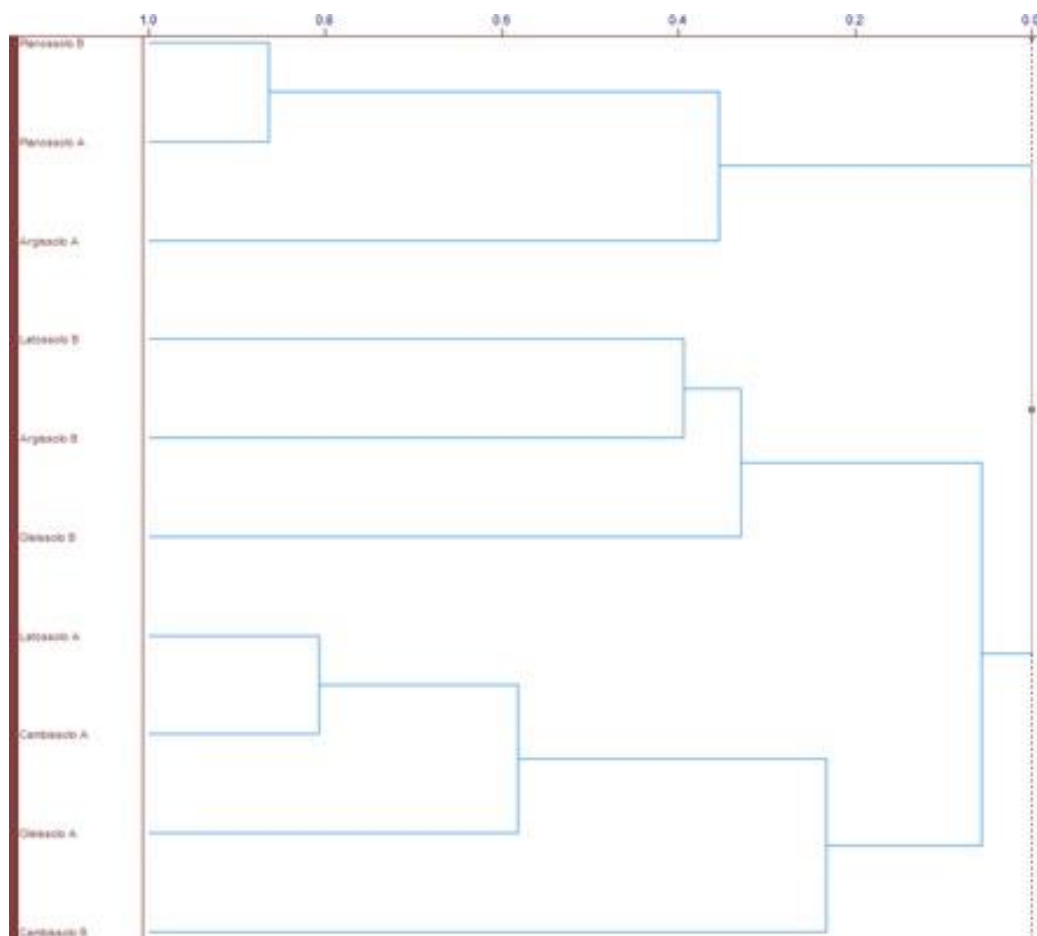


Figura 14-AAH de solos

A partir da dendrograma (Figura 14) é possível separar as amostras de solos em dois grupos: (1) Planossolo B, Planossolo A e Argissolo A e (2) Latossolo B, Argissolo B, Gleissolo B, Latossolo A, Cambissolo A, Gleissolo A e Cambissolo B. Resultado similar ao obtido por meio da ACP (Figura 13).

Contudo, não foi observada significativa similaridade entre as duplicatas (Figura 16).

Na Figura 15 é apresentado o gráfico de ACP para todas as amostras de AH e todos os números de onda. A ACP mostrou que, com apenas duas componentes principais, é possível descrever 94,8% dos resultados obtidos, sendo 83,3% da variância total descrita pela primeira componente principal (CP_1) e 11,5% pela segunda componente principal (CP_2).

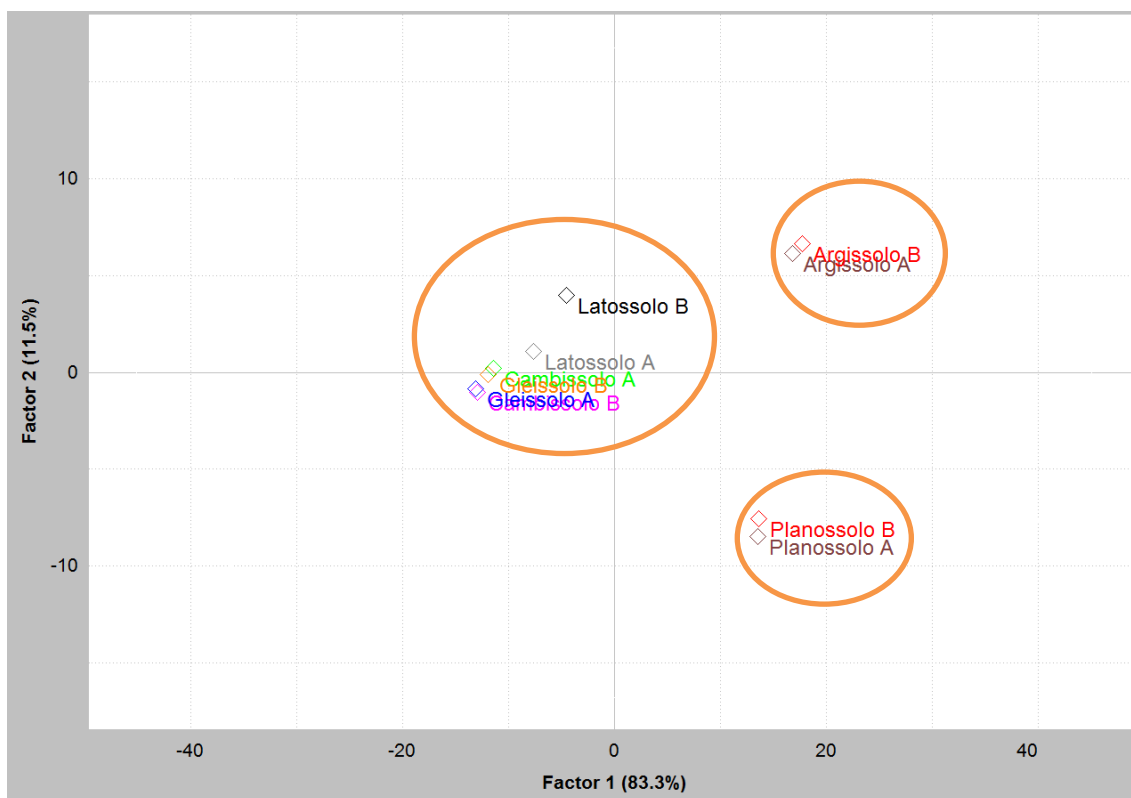


Figura 15. Gráfico da Análise Estatística: CP₁ versus CP₂ scores para os dados espectroscópicos das amostras de AH

Os resultados de ACP para as amostras de AH, mostram-se diferentes dos obtidos para solos, uma vez que neste ocorre o agrupamento das amostras em 3 grupos, sendo composto apenas pelo Argissolo, outro pelo Planossolo e outro contendo os solos, Cambissolo, Gleissolo e Latossolo (Figura 15). Esse resultado corrobora com a análise qualitativa dos espectros de IVTF de solo e AH, onde foi observado que o Cambissolo, Gleissolo e Latossolo, são os solos que apresentam sinais característicos similares (Figuras 11 e 12), e ainda a proximidade entre as duplicatas o que indica que a extração reduz significativamente a heterogeneidade das amostras.

Na Figura 16 é apresentado o dendrograma das amostras de AH.

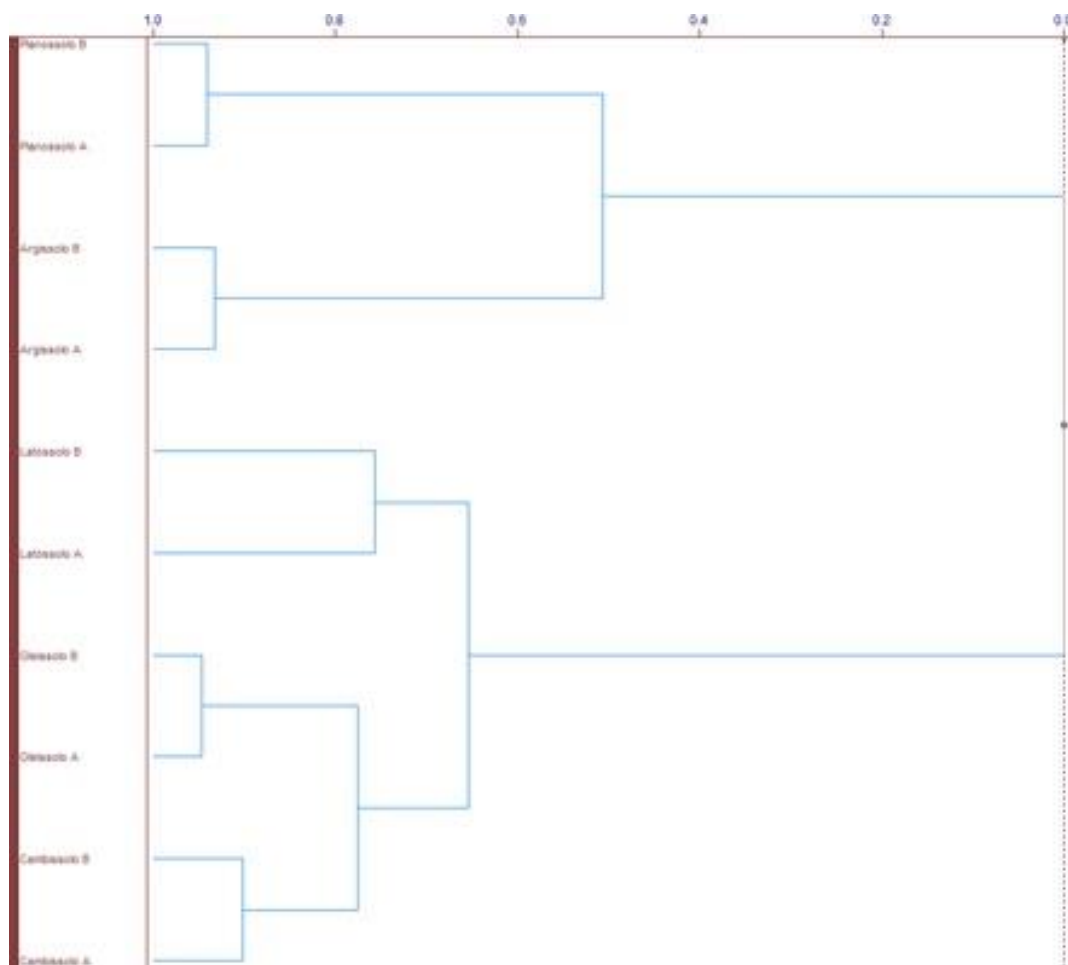


Figura 16. AAH de AH

A partir da dendrograma (Figura 16) é possível separar as amostras de AH em dois grupos: (1) Argissolo e Planossolo e (2) Latossolo, Gleissolo e Cambissolo. Resultado similar ao obtido por meio da ACP (Figura 15).

Contudo, maior similaridade foi observada entre as duplicatas (Figura 16).

6 CONCLUSÕES

A espectroscopia de IVTF, associada ao ajuste da linha de base permitiu a obtenção de espectros para as amostras de solo e AH. Contudo, a presença de sinais característicos da presença de minerais, mesmo após o fracionamento químico da matéria orgânica do solo, compromete a análise.

A interpretação dos espectros segundo a literatura permitiu a identificação dos picos e bandas, 3701, 3695, 3625, 3619, 3527, 3524, 3443, 3440, 3371, 2929, 1726, 1630, 1459, 1377, 1100, 1032, 1000, 908, 794, 694, 692, 540, 466, 464 cm^{-1} tanto nas amostras de solo como de AH.

A análise qualitativa dos espectros permitiu verificar diferenças entre as amostras de solos e AH. Contudo, a análise estatística permitiu determinar a significância das variações observadas, e com esta pode-se obter para os resultados de AH a formação de três grupos.

Para AH o Argissolo e o Planossolo apresentaram similaridades qualitativas, contudo se diferenciaram segundo a PC_2 , já os solos, Cambissolo, Gleissolo e Latossolo se diferenciaram dos outros solos, segundo a CP_1 e a CP_2 , mas apresentaram similaridades entre si.

O fracionamento químico da matéria orgânica, não foi eficaz na eliminação dos minerais, uma vez que os espectros de AH apresentaram picos e bandas característicos de minerais de argila e quartzo. Deste modo, pode-se inferir que esta é uma limitação da técnica na caracterização de amostras de solo sem tratamento e em alguns casos de amostras de AH.

A técnica forneceu informações relevantes na caracterização dos solos analisados, contudo apresentam limitações, decorrentes da composição mineral dos mesmos.

7 REFERÊNCIAS

AMIR, Soumia; JOURAIPHY, Abdelmajid; MEDDICH, Abdelilah; EL GHAROUS, Mohamed; WINTERTON, Peter; HAFIDI, Mohamed. Structural study of humic acids during composting of activated sludge-green waste: Elemental analysis, FTIR and ¹³C NMR. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 524-529, 2010.

ASSOCIATION FRANÇAISE POUR L'ÉTUDE DU SOL. **Référentiel pédologique**. Paris: INRA,1995. 332 p.

_____. **Référentiel pédologique français:3ème. proposition**. Plaisir: INRA, 1990. 279 p.

BENITES, Vinícius de Melo; MENDONÇA, Eduardo de Sá; SCHAEFER, Carlos Ernesto Gonçalves Reynald; MARTIN NETO, Ladislau. Caracterização dos ácidos húmicos extraídos de um latossolo vermelho-amarelo e de um podzol por análise termodiferencial e pela espectroscopia de absorção no infravermelho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n. 23, p. 543-551, 1999.

BERNIER, Marie-Hélène; LEVY, Guy J.; FINE, Pinchas; BORISOVER, Mikhail. Organic matter composition in soils irrigated with treated wastewater: FT-IR spectroscopic analysis of bulk soil samples. **Geoderma**, v. 209-210, p. 233-240, 2013.

CATENA AMBIENTAL. Disponível em:

<http://catenaambiental.wix.com/catena#!__fotos/photostackergallery0=2>. Acesso em 06 nov. 2014.

_____. Disponível em:

<http://catenaambiental.wix.com/catena#!__fotos/photostackergallery0=6>. Acesso em 06 nov. 2014a.

_____. Disponível em:

<http://catenaambiental.wix.com/catena#!__fotos/photostackergallery0=14>. Acesso em 06 nov. 2014b.

COUCEIRO, Paulo Rogério da Costa; SANTANA, Genilson Pereira. Caulinita em solo da Amazônia: Caracterização e Permutabilidade. **Acta Amazonica**, v.29, n.2, p.267-275, 1999.

DA ROSA, Carla Machado; CASTILHOS, Rosa Maria Vargas; DICK, Deborah Pinheiro; PAULETTO, Eloy Antonio; GOMES, Algenor da Silva. Teor e qualidade de substâncias húmicas de planossolo sob diferentes sistemas de cultivo. **Ciência Rural, Santa Maria**, v. 38, n.6, p.1589-1595, 2008.

DIAS, Bruno de Oliveira; SILVA, Carlos Alberto; SOARES, Emanuelle Mercês Barros; BETTIOL, Wagner; GUERREIRO, Mário César; BELIZÁRIO, Maísa Honório. Infravermelho na caracterização de ácidos húmicos de Latossolo sob efeito de uso contínuo de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 885-894, 2009.

DICK Deborah Pinheiro; SILVA, Letícia Barros da; INDA, Alberto Vasconcellos; KNICKER, Heike. Estudo comparativo da matéria orgânica de diferentes classes de solos de altitude do sul do Brasil por técnicas convencionais e espectroscópicas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 1189-2296, 2008.

DOBBSS, Leonardo Barros; RUMJANECK Victor Marcos; BALDOTTO Marihus Altoé; VELLOSO Ary Carlos Xavier; CANELLAS Luciano Pasqualoto. Caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos isolados da camada superficial de latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 51-63, 2009.

DO PRADO, Hélio. Pedologia Fácil. Disponível em:
<<http://www.pedologiafacil.com.br/curiosidade.php>>. Acesso em 06 nov. 2014.

DOS SANTOS, Larissa Macedo; SIMÕES, Marcelo Luiza; DE MELO, Wanderley José; MARTIM-NETO, Ladislau; PEREIRA-FILHO, Edenir Rodrigues; Application of chemometric methods in the evaluation of chemical and spectroscopic data on organic matter from Oxisols in sewage sludge applications. **Geoderma**, v. 155, p. 121-127, 2010.

ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service. Soil Survey Staff. Soil taxonomy: a basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. 2.ed. Washington, 1999. 169p. (USDA. Agriculture Handbook, 436)

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2. ed. Brasília, DF, 2006. 286 p.

_____. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3. ed. Brasília, DF, 2013.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA ALIMENTAÇÃO E AGRICULTURA - Mapa mundial de solos: leyenda revisada. Roma, 1990. 142 p. (FAO. Informes sobre Recursos Mundiales de Suelos, 60).

_____. World reference base for soil resources: draft. Paris: Unesco, 1994. 161 p.

_____. World reference base for soil resources. FAO: ISSS: ISRIC, 1998. 88 p. (FAO. World Soil Resources Reports, 84).

FERNANDES, Raphael Bragança Alves.; BARRÓN, Vidal; TORRENT, Jose; FONTES, Maurício Paulo Ferreira. Quantificação de óxidos de ferro de Latossolos brasileiros por espectroscopia de refletância difusa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 245-257, 2004.

FLORINSKY, Igor V.; ARLASHINA, Helena A. Quantitative topographic analysis of gilgai soil Morphology. **Geoderma**, v. 82, p. 359–380, 1998.

FREIXO A. A., CANELLAS L. P. e MACHADO L. O. A. Propriedades espectrais da matéria orgânica leve-livre e leve intra-agregado de dois latossolos sob plantio direto e preparo convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 445-453, 2002.

GONZÁLEZ-PÉREZ, Martha; TORRADO, Pablo Vidal; COLNAGO, Luiz A.; MARTINETO, Ladislau; OTERO, Xosé L.; MILORI, Débora M.B.P.; GOMES, Felipe Haenel. ¹³C NMR and FTIR spectroscopy characterization of humic acids in spodosols under tropical rain forest in southeastern Brazil. **Geoderma**, v. 146, p. 425–433, 2008.

GRUPO DE PLASMA E MATERIAIS. Unesp – Campus Experimental de Sorocaba. Disponível em: <<http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm>>. Acesso em 27 nov. 2014.

HERNANDEZ, T.; MORENO, J. I.; COSTA, F. Infrared spectroscopic characterization of sewage sludge humic acids. Evidence of sludge organic matter-metal interactions. **Agrochimica**, v. 37, n. 1, p. 12-17, 1993.

HIGSON, S. P. J.; **Química Analítica**, São Paulo, Ed McGraw – Hill, p. 340, 2009.

ISBELL, R. F. The Australian soil classification. Collingwood: CSIRO, 1996. 143 p. (Australian Soil and Land Survey Handbook, 4).

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Manual Técnico de Pedologia**. 2. ed. Rio de Janeiro, 2007.

KOVDA, I.V., WILDING, L.P., DRESS, L.R. Micromorphology, submicroscopy and microprobe study of carbonate pedofeatures in a Vertisol gilgai soil complex, South Russia. *Catena*, 54:457– 476, 2003.

LADEIRA, Francisco Sergio Bernardes. Ordens. Disponível em: <<http://slideplayer.com.br/slide/363047/>>. Acesso em 06 nov. 2014.

MAO, Jingdong; FANG, Xiaowen; SCHMIDT-ROHR, Klaus; CARMO, Ana M.; HUNDAL, Lakhwinder S.; THOMPSON, Michael L.; Molecular-scale heterogeneity of humic acid in particle-size fractions of two Iowa soils. **Geoderma**, v.140 p. 17–29, 2007.

MARTINELLI, Armando Cozer; BARRADA, Renan Vicente; FERREIRA, Sandra Aparecida Duarte; DE FREITAS, Marcos Benedito José Geraldo; LELIS, FONTE, Maria de Fátima. Avaliação da lixiviação do cádmio e níquel provenientes da degradação de baterias níquel-cádmio em uma coluna de solo. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 465-472, 2014.

MERLIN, Nathalie; NOGUEIRA, Barbara Arruda; CASSOL, Luis Cesar; DOS SANTOS, Larissa Macedo. Emprego de técnicas espectroscópicas para a determinação do grau de humificação de solos sob a adição de cama de aviário. **Revista Virtual Química**, v. 6, p. 1432-1445, 2014.

MEISSL, Katharina; SMIDT, Ena; SCHWANNINGER, Manfred. Prediction of humic acid content and respiration activity of biogenic waste by means of Fourier transform infrared (FTIR) spectra and partial least squares regression (PLS-R) models. **Talanta**, v. 72, p. 791–799, 2007.

MIRANDA, Cristiana do Couto; CANELLAS, Luciano Pasqualoto; NASCIMENTO, Marcelo Trindade. Caracterização da matéria orgânica do solo em fragmentos de mata atlântica e em plantios abandonados de eucalipto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 905-916, 2007.

MOURA, Márcio Cleto Soares; LOPES, Ana Nídia Cunha; MOITA, Graziella Ciaramella; MOITA-NETO, José Machado. Estudo multivariado de solos urbanos da cidade de Teresina. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 429-435, 2006.

NAVARRO, Livia. Perfil de Solo. Disponível em: <<http://conectegeo.blogspot.com.br/2010/11/perfil-de-solo.html>>. Acesso em 06 nov. 2014.

PANERO, Francisco dos Santos; VIEIRA, Maria de Fátima Pereira; CRUZ Ângela Maria Fagundes da; MOURA, Maria de Fátima Vitória de; SILVA, Henrique Eduardo Bezerra da. Aplicação da análise exploratória de dados na discriminação geográfica do quiabo do Rio Grande do Norte e Pernambuco. **Eclética Química**, v. 34, n. 3, p. 33-40, 2009.

PRIMO, Dário Costa, MENEZES, Rômulo Cezar e SILVA, Tácio Oliveira. Substâncias húmicas da matéria orgânica do solo: uma revisão de técnicas analíticas e estudos no nordeste brasileiro. **Scientia plena**, v. 7, n.5, 2011.

SANTANA, Graciele Sarante; DICK, Deborah Pinheiro; JACQUES, Aino Victor Ávila; CHITARRA, Guilherme da Silva. Substâncias húmicas e suas interações com fe e al em latossolo subtropical sob diferentes sistemas de manejo de pastagem. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 461-472, 2011.

SILVERTEIN, Robert M., **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SIMKOVIC, Ivan; DLAPA, Pavel; DOERR, Stefan H.; MATAIX-SOLERA, Jorge; SASINKOVA, Vlasta. Thermal destruction of soil water repellency and associated changes to soil organic matter as observed by FTIR spectroscopy. **Catena**, v. 74, p. 205-211, 2008.

SOUZA, André Marcelo; POPPI, Ronei Jesus. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, Parte I. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 223-229, 2012.

STEVENSON, Frederick Joseph. **Humus Chemistry: genesis, composition, reactions**. 2. ed. New York: John Wiley, 1994.

SWIFT, Roger S. **Organic matter characterization**. In: Sparks, D. L. (Ed.). *Methods of soil analysis: Chemical methods. part 3*. Madison: Soil Science Society America, p. 1011-1070, 1996.

TRAVERSA Andreina; D'ORAZIO Valeria; MEZZAPESA Giuseppe Natale; BONIFACIO Eleonora; FARRAG Karam; SENESI Nicola; BRUNETTI Gennaro. Chemical and spectroscopic characteristics of humic acids and dissolved organic matter along two Alfisol profiles. **Chemosphere**, v. 111, p. 184–194, 2014.

TEIXEIRA, Wilson; DE TOLEDO, M. de Cristina Motta; FAIRCHILD, Thomas Rich; TAIOLI, Fabio. **Decifrando a terra**. – São Paulo: Oficina de textos, p. 140, 2000.

TIVET, Florent; SÁ, João Carlos de Moraes; LAL, Rattan; MILORI, Débora Marcondes Bastos Pereira; BRIEDIS, Clever; LETOURMY, Philippe; PINHEIRO, Luís Antonio; BORSZOWSKI, Paulo Rogério; HARTMAN, Daiani da Cruz. Assessing humification and organic C compounds by laser-induced fluorescence and FTIR spectroscopies under conventional and no-till management in Brazilian Oxisols. **Geoderma**, v. 207–208 p. 71–81, 2013.

VERGNOUX, A.; GUILIANO, M.; DI ROCCO, R.; DOMEIZEL, M.; THÉRAULAZ, F.; DOUMENQ, P.. Quantitative and mid-infrared changes of humic substances from burned soils. **Environmental Research**, v. 111, p. 205–214, 2011.

VINKLER, P.; LAKATOS, B. & MEISEL, J. Infrared spectroscopic investigations of humic substances and their metal complexes. **Geoderma**, v. 15, p. 231-242, 1976.