



FTIR e quimiometria no estudo dos efeitos do tratamento térmico sobre a composição de um Latossolo

Marciéli Fabris¹ Jéssica Bassetto Carra² Larissa Macedo dos Santos Tonial³

17 maio 2017

Resumo – O objetivo deste trabalho foi determinar por meio da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e quimiometria, se o tratamento térmico do solo e de suas respectivas frações físicas causam alterações qualitativas significativas na sua composição. As amostras analisadas constituem-se pelos horizontes A, AB, BA e B de um Latossolo Bruno, e por suas respectivas frações areia e argila. A análise granulométrica mostrou elevado teor de argila e uniformidade deste ao longo do perfil, característico dos Latossolos, e decaimento gradual nos teores de areia e silte. A caracterização espectroscópica dos solos e suas respectivas frações antes e após o tratamento térmico por meio da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e quimiometria permitiu inferir que a composição das frações e do solo é similar, sendo a fração argila a mais próxima da composição do solo, isto devido a sua alta concentração, e que de modo geral o tratamento térmico não ocasionou alterações significativas na composição das mesmas a fim de agrupá-las em função das temperaturas as quais foram submetidas.

Palavras-chave: Areia. Argila. HCA. Horizontes. PCA.

1. INTRODUÇÃO

O estudo da composição química e física do solo é de suma importância para a caracterização e classificação deste, uma vez que se obtêm, por meio destas análises, informações sobre a estrutura do solo, fertilidade, capacidade de retenção de água e nutrientes, entre outras propriedades físicas e químicas (GOMES; FILIZOLA, 2006).

Estas propriedades estão relacionadas a um

importante constituinte do solo, a matéria orgânica (MO), que quando submetida ao aquecimento, muitas das substâncias contidas nela são liberadas em forma de óxidos, remanescendo os carbonatos, que frequentemente apresentam reação alcalina (BATISTA; REISSMANN; SOARES, 1997, p. 62). Assim, segundo DeBano (1990) as propriedades físicas, químicas e microbiológicas relacionadas a MO do solo são susceptíveis de serem alteradas por aquecimento. O aquecimento do solo pode também

¹ marcieli.fabris@gmail.com, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

² jessicabassettoarra@hotmail.com, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

³ larissasantos@utfpr.edu.br, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.



causar alterações em outros constituintes do solo, além da MO, como demonstra o estudo realizado por Melo, Meurer e Pinto (2004), onde ocorreram contrações nas camadas minerais do solo, quando estes foram submetidos a aquecimento de 110 e 500 °C.

Contudo, o destaque para a MO deve-se ao fato de que do ponto de vista agrônomo, ela está diretamente ligada à fertilidade do solo (ROCHA, GONÇALVES, MOURA, 2004; SILVA et al., 2007). Esta, entre outras características da MO do solo, fizeram com que a mesma se tornasse nos últimos anos um dos principais alvos de estudo na ciência do solo (CANELLAS et al., 2001; BRITO, VENDRAME, BRITO, 2005; MIRANDA, CANELLAS, NASCIMENTO, 2007; MONTANARI et al., 2010).

Estes estudos envolvem técnicas químicas e espectroscópicas, dentre as quais destacamos a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) a qual permite inferir sobre a composição química e mineralógica do solo (BENITES et al., 1999; CANELLAS, et al., 2001).

Contudo, os espectros obtidos contém uma grande quantidade de informações os quais dificultam a sua interpretação, deste modo a Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês, *Principal Component Analysis*) e a Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA, do inglês, *Hierarchical Cluster Analysis*) são análises estatísticas capazes de auxiliar na interpretação das semelhanças e diferenças que podem existir entre as amostras, uma vez que estes tipos de projeções evidenciam a relação dos dados (FERREIRA, 2015).

Deste modo, o presente trabalho tem como objetivos: (1) obter as frações de areia e argila por meio do fracionamento físico, (2) submeter às amostras de solo e das frações areia e argila ao aquecimento, (3) caracterizar qualitativamente por meio da FTIR amostras de solo, areia e argila provenientes de diferentes horizontes antes e após tratamento térmico e (4) determinar se o tratamento térmico causa

alterações qualitativas significativas na qualidade do solo por meio da análise estatística dos dados.

2 METODOLOGIA

As amostras de solo analisadas no presente trabalho foram coletadas em Abelardo Luz (SC) durante a classificação do mesmo, em Latossolo Bruno, em agosto de 2014. Para isto, abriu-se uma trincheira de aproximadamente 2 m de profundidade, posteriormente analisou-se o perfil estabeleceram-se os horizontes, A, AB, BA e B, nominados aqui como H1, H2, H3 e H4, respectivamente. Posteriormente, com o auxílio de uma espátula coletaram-se amostras de cada um dos horizontes supracitados.

Após, as amostras foram secas em estufa a 40 °C, moídas em moinho de martelo e então peneiradas em peneiras de malha de 2 mm.

O fracionamento físico foi realizado segundo o método da pipeta (EMBRAPA, 1997), o qual proporcionou a obtenção das frações areia e argila, nominadas aqui como FA e FARG, respectivamente. Deste modo, de cada horizonte tem-se 3 amostras, sendo o solo ou a amostra retirada na coleta e suas respectivas FA e FARG.

Para o tratamento térmico pesou-se aproximadamente 10 mg de amostra (solo, FA, FARG), posteriormente, estas foram submetidas ao tratamento térmico em estufa por 24 horas, sendo as temperaturas empregadas 60 (T1), 80 (T2), 100 (T3) e 120 °C (T4). Em seguida, estas amostras foram analisadas por FTIR.

A obtenção dos espectros de FTIR foi realizada por meio de pastilhas de KBr e amostra (150 mg de KBr: 1,5 mg de amostra), segundo a metodologia sugerida por Stevenson (1994).

Os resultados obtidos mediante as análises de FTIR foram tratados estatisticamente por meio da PCA e HCA, utilizando o software Pirouette versão 4.0 (Infometrix, Seattle, Washington, USA). Os dados espectrais foram centrados na média, o pré-processamento aplicado aos dados obtidos após o tratamento térmico foi a Correção Multiplicativa de



Espalhamento (MSC, do inglês, *Multiplicative Scatter Correction*), enquanto que para os dados do fracionamento físico não empregou-se pré-processamento.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O fracionamento físico foi realizado com o objetivo de quantificar as FA, FARG e fração silte referente aos horizontes do Latossolo Bruno. A variação observada entre os horizontes para a FA foi de 2,6 a 4,2%, para a fração silte de 19,9 a 28,9% e para a FARG de 67,0 a 77,3%.

Deste modo, pode-se inferir, a partir destes resultados, que este solo apresenta teor de argila uniforme ao longo do perfil, característico dos Latossolos (KER, 1998). A razão silte/argila permite verificar dados característicos de um horizonte B latossólico de textura argilosa (razão menor que 0,6) e, conseqüentemente, um alto grau de intemperismo (EMBRAPA, 2006). Quanto a FA e a fração silte, estas apresentam um decaimento gradual ao longo do perfil, que corrobora com os resultados encontrados por Matias et al. (2009).

Os espectros de FTIR das amostras, FA, FARG e solo são mostrados nas Figuras 1, 2 e 3, respectivamente, e a PCA e a HCA nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

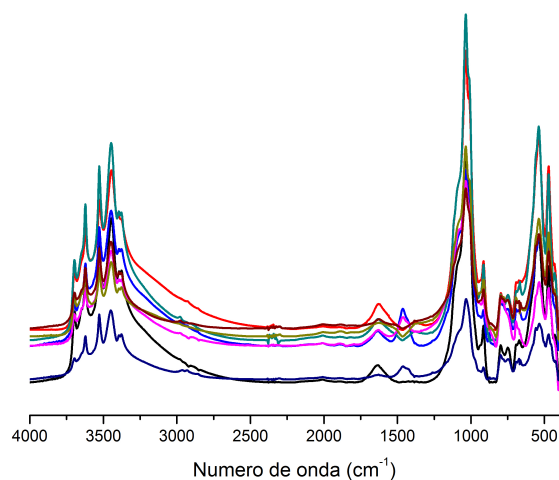


Figura 1 – Espectro de FTIR da FA referentes aos horizontes H1, H2, H3 e H4.

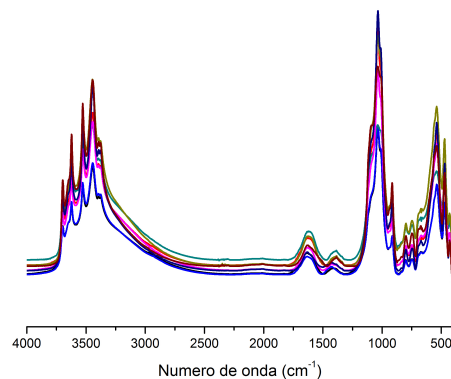


Figura 2 – Espectro de FTIR da FARG referentes aos horizontes H1, H2, H3 e H4.

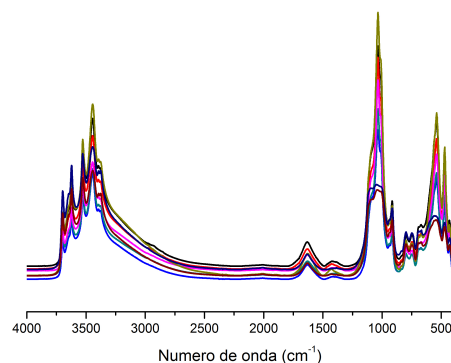


Figura 3 – Espectro de FTIR para as amostras de solo, referentes aos horizontes H1, H2, H3 e H4.

A análise qualitativa dos espectros de FTIR (Figuras 1, 2 e 3) permite inferir que as amostras são similares, apresentando os mesmos picos e bandas, diferindo apenas levemente quanto à intensidade. Sendo, de modo geral, observados sinais em 3696, 3622, 3528, 3445, 3394, 1630, 1035, 915, 798, 748, 541 e 472 cm^{-1} . Estes corroboram com os espectros de FTIR de Latossolos observados na literatura (BENITES et al., 1999; TIVET et al., 2013), onde os sinais em 3696 e 3622 são característicos de deformação axial de O-H em caulinita e gibbsita, enquanto que os sinais de baixa intensidade observados em torno de 3528, 3445 e 3394 cm^{-1} correspondem ao estiramento Al-OH da gibbsita e o sinal em torno de 1630 cm^{-1} é atribuído à vibração



C=C de grupos aromáticos e estiramento assimétrico de C=O de COO⁻.

Todas as amostras apresentaram um sinal centrado em 1035 cm⁻¹ correspondente a deformação axial de Si-O em caulinita ou deformação angular de O-H em gibbsita, e outro observado em 915 cm⁻¹ decorrente da vibração de grupos hidroxila em caulinita. Os sinais em torno de 798 cm⁻¹ indicam modos de vibração da caulinita, haloisita e gibbsita e em 748 cm⁻¹ a ligação Si-O-Al de caulinita e haloisita.

As absorções compreendidas em 541 cm⁻¹ são atribuídas à deformação angular de O-H em gibbsita ou caulinita e em 472 cm⁻¹ à deformação de Si-O em caulinita. Não foram observados sinais centrados em 2918 cm⁻¹ e 2850 cm⁻¹ que indicam deformação axial assimétrica de C-H em metil e metileno.

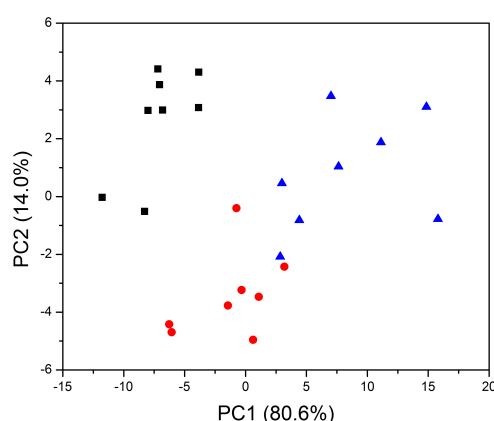


Figura 4 – Gráfico de scores da (●) FA, (●) FARG e (●) solo obtido a partir dos dados de FTIR dos horizontes H1, H2, H3 e H4 de um Latossolo Bruno.

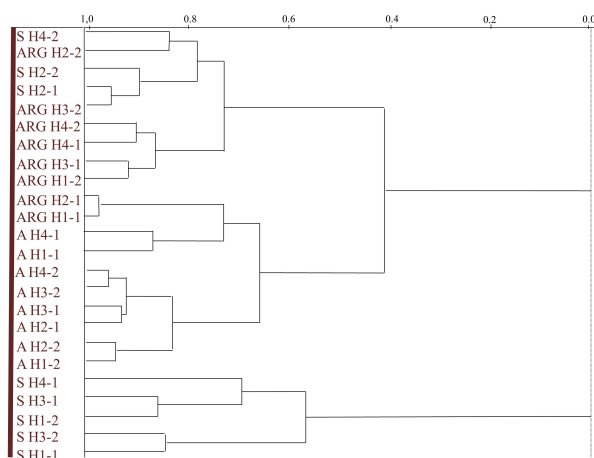


Figura 5 – Dendrograma da (●) FA, (●) FARG e (●) solo obtidos a partir dos dados de FTIR dos horizontes H1, H2, H3 e H4 de um Latossolo Bruno.

A PCA, onde a PC1 e a PC2 explicam 80,6 e 14,0% da variedade dos dados, respectivamente (Figura 4), mostra uma clara discriminação das amostras de areia, argila e solo. Este resultado permite inferir que do ponto de vista estatístico existe uma diferença significativa quanto à estrutura das frações analisadas e do solo, e que o horizonte do qual foram coletadas não gera alterações significativas na sua estrutura capaz de agrupá-las. Resultado similar foi observado por meio da HCA (Figura 5), onde é possível visualizar a separação das amostras de areia e uma leve separação entre as amostras solo e fração argila. A proximidade entre a fração argila e o solo, deve-se a elevada porcentagem desta fração na composição do solo conforme supracitado.

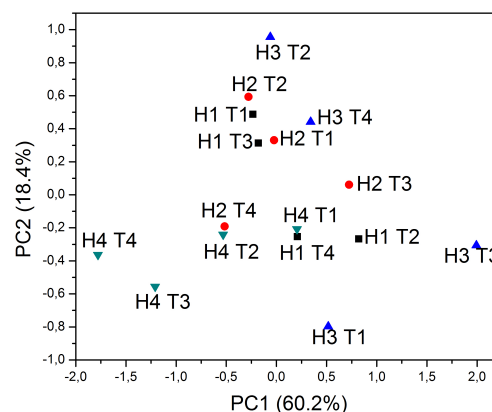


Figura 6 – Gráfico de scores obtidos a partir dos dados espectrais de FTIR da FA onde (●) H1, (●) H2, (●) H3 e (●) H4, referem-se aos horizontes A, AB, BA e B, respectivamente e as temperaturas de 60 °C, 80 °C, 100 °C e 120 °C são nomeadas de T1, T2, T3 e T4, respectivamente.

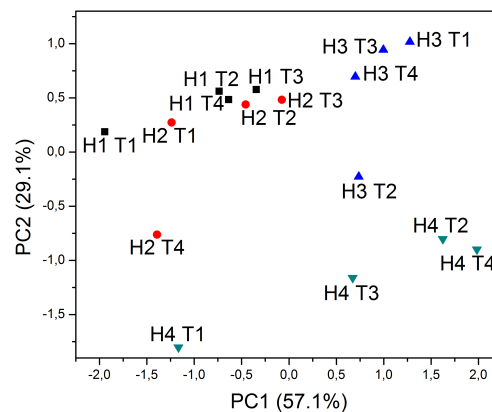


Figura 7 – Gráfico de scores obtidos a partir dos dados espectrais de FTIR da FARG onde (●) H1, (●) H2, (●) H3 e (●) H4, referem-se aos horizontes A, AB, BA e B, respectivamente e as temperaturas de 60 °C, 80 °C, 100 °C e 120 °C são nomeadas de T1, T2, T3 e T4, respectivamente.

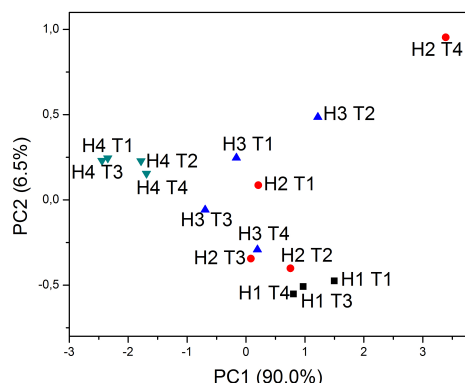


Figura 8 – Gráfico de scores obtidos a partir dos dados espectrais de FTIR das amostras de solo onde (●) H1, (●) H2, (●) H3 e (■) H4, referem-se aos horizontes A, AB, BA e B, respectivamente e as temperaturas de 60 °C, 80 °C, 100 °C e 120 °C são nomeadas de T1, T2, T3 e T4, respectivamente.

Resultados similares foram observados para o solo, FARG e FA, após o tratamento térmico (dados não mostrados), onde se obteve espectros qualitativamente similares aos espectros obtidos antes do aquecimento.

Deste modo, com o objetivo de avaliar se o aquecimento promoveu alterações significativas na composição química das amostras de solo, FARG e FA, realizou-se a PCA e a HCA. Os resultados obtidos permitem inferir que apesar da dispersão entre as amostras da FA (Figura 6), FARG (Figura 7) e solo (Figura 8), não é possível agrupá-las segundo a temperatura a qual foram submetidas.

Resultados similares são observados no dendrograma da FA (Figura 9), FARG (Figura 10) e do solo (Figura 11).

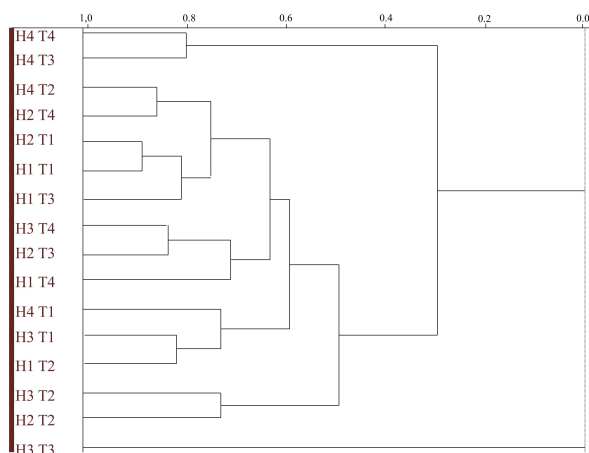


Figura 9 – Dendrograma obtido a partir dos respectivos dados espectrais de FTIR da FA onde H1, H2, H3 e H4, referem-se aos horizontes A, AB, BA e B, respectivamente e as temperaturas de 60 °C, 80 °C, 100 °C e 120 °C são nomeadas de T1, T2, T3 e T4, respectivamente.

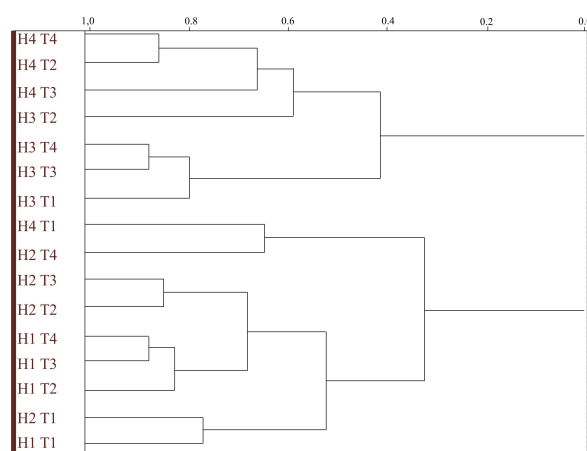


Figura 10 – Dendrograma obtido a partir dos respectivos dados espectrais de FTIR da FARG onde H1, H2, H3 e H4, referem-se aos horizontes A, AB, BA e B, respectivamente e as temperaturas de 60 °C, 80 °C, 100 °C e 120 °C são nomeadas de T1, T2, T3 e T4, respectivamente.

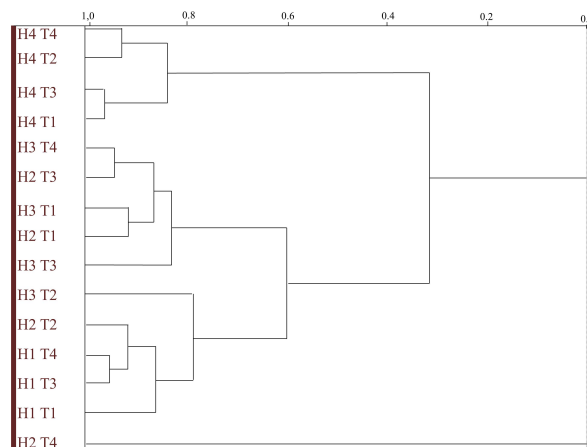


Figura 11 – Dendrograma obtido a partir dos respectivos dados espectrais de FTIR das amostras de solo onde H1, H2, H3 e H4, referem-se aos horizontes A, AB, BA e B, respectivamente e as temperaturas de 60 °C, 80 °C, 100 °C e 120 °C são nomeadas de T1, T2, T3 e T4, respectivamente.

4 CONCLUSÃO

O fracionamento físico permite separar as FAR, FARG, e ainda quantificar estas e a fração silte de cada horizonte do Latossolo em estudo. A FTIR revelou, qualitativamente, a composição do solo e das FA e FARG, e a análise estatística, por meio da PCA e da HCA, permitiu mais facilmente interpretar os resultados. De modo geral, pode-se concluir que a composição das frações e do solo é similar, sendo a FARG a mais próxima da composição do solo, isto devido a sua alta concentração. Outro importante resultado é referente ao tratamento térmico aos quais as amostras foram submetidas, em que, de modo



geral, não ocasionou alterações na composição das mesmas a fim de agrupá-las em função das temperaturas, isto pode ser decorrente da temperatura ou tempo de exposição à mesma terem sido insuficientes. Por fim, a importância desses resultados preliminares é auxiliar a entender as alterações que ocorrem nos solos de regiões tropicais onde a exposição ao sol é elevada se comparada às

demais regiões.

AGRADECIMENTOS

À UTFPR campus Pato Branco, Central de Análises, CNPq e Fundação Araucária, ao GISPA pelas amostras em especial à Prof^a. Dr^a. Tangriani Simioni Assmann.

REFERÊNCIAS

- BATISTA, Antonio Carlos; REISSMANN, Carlos Bruno; SOARES, Ronaldo Viana. Efeitos da queima controlada sobre algumas propriedades químicas do solo em um povoamento de *Pinus taeda* no município de Sengés – PR. **Revista Floresta**, v. 27, p. 59-70, 1997.
- BENITES, Vinicius de Melo; MENDONÇA, Edson Santos; SCHAEFER, Carlos Gonçalves Reynaud; 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**, v. 23, p. 543-551, 1999.
- BRITO, Osmar Rodrigues; VENDRAME, Pedro Rodolfo Siqueira; BRITO, Rafael Mizubuti. Alterações das propriedades químicas de um latossolo vermelho distroférrico submetido a tratamentos com resíduos orgânicos. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 26, n. 1, p. 33-40, jan./mar. 2005.
- CANELLAS, Luciano Pasqualoto; SANTOS, Gabriel de Araújo; RUMJANEK, Victor Marcos; MORAES, Anselmo Alpande; GURIDI, Fernando. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, p. 1529-1538, 2001.
- DEBANO, Leonard F. **The effect off ire on soil properties**. In: Symposium on Management and Productivity of Westero-Montane Forest Soils, Boise, ID. April 1990. 6p.
- EMBRAPA, Empresa Brasileira De Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997.
- EMBRAPA, Empresa Brasileira De Pesquisa Agropecuária. **Sistema Brasileiro de Classificação de solos**. 2. ed. Brasília: EMBRAPA, 2006.
- FERREIRA, Márcia Miguel Castro. **Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações**. Campinas: Unicamp, 2015.
- GOMES, Marco Antonio Ferreira; FILIZOLA, Heloisa Ferreira. **Indicadores físicos e químicos de qualidade de solo de interesse agrícola**. EMBRAPA, Jaguariúna, 2006.
- KER, João Carlos. Latossolos do Brasil: Uma revisão. **Geonomos**, v. 5, p. 17-40, 1998.
- MATIAS, Sammy Sidney Rocha; BORBA, José Adalberto; TICELLI, Marcelo; PANOSSO, Alan Rodrigo; CAMARA, Felipe Thomaz da. Atributos físicos de um Latossolo Vermelho submetido a diferentes usos. **Revista Ciência Agronômica**, v. 40, p. 331-338, 2009.
- MELO, George; MEURER, Evandro Jair.; PINTO, Luiz Fernando Spinelli. Fontes de potássio em solos distroférricos caulíníticos originados de basalto no rio grande do sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, p. 597-603, 2004.
- 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.
- MONTANARI, Rafael; MARQUES JÚNIOR, José; CAMPOS, Milton César Costa; SOUZA, Zigomar Menezes de; CAMARGO, Livia Arantes. Caracterização mineralógica de latossolos em diferentes feições do relevo na região de Jaboticabal, SP. **Revista Ciência Agronômica**, v. 41, n. 2, p. 191-199, 2010.
- ROCHA, Gilberto Neves; GONÇALVES, José Leonardo de Moraes; MOURA, Ivan Mateus. Mudanças da fertilidade do solo e crescimento de um povoamento de *Eucalyptus grandis* fertilizado com biossólido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 623-639, 2004.
- SILVA, Tácio Oliveira da; MENEZES, Rômulo Simões Cezar; TIESSEN, Holm; SAMPAIO, Everardo Valadares de Sá Barreto; SALCEDO, Ignácio Hernan; SILVEIRA, Luciano Marcal da. Adubação orgânica da batata com esterco e, ou, crotalaria juncea. I - Produtividade vegetal e estoque de nutrientes no solo em longo



prazo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 39-49, 2007.

STEVENSON, Frank. **Humus Chemistry: genesis, composition, reactions**. 2. ed. Nova York: John Wiley, 1994.

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.



FTIR and chemometrics in the study of the effects of heat treatment on the composition of a Latosol

Marciéli Fabris⁴ Jéssica Bassetto Carra⁵ Larissa Macedo dos Santos Tonial⁶

17 maio 2017

Abstract – The objective of this study was to determine by Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy and chemometrics, if the thermal treatment of soil and their respective physical fractions causes significant qualitative changes in its composition. Samples analyzed constitute the A, AB, BA and B Oxisol horizons, and their respective fractions sand and clay. The grain size analysis showed high clay content and uniformity of this along the profile characteristic of Oxisols and gradual decline in the sand and silt content. The spectroscopic characterization of the soil and its fractions before and after thermal treatment by FTIR and chemometrics possible to infer that the composition of the fractions and soil is similar, with the clay fraction closest to the composition of the soil, it is due to its high concentration, and that in general the thermal treatment did not cause significant changes in the composition of the samples and not showed the grouping of the samples according to the temperatures which were submitted.

Keywords: Clay. HCA. Horizons. PCA. Sand.

Correspondência:

Marciéli Fabris

Via do Conhecimento, Km 1, Bairro Fraron, 85503-390, Pato Branco, Paraná, Brasil.

Recebido: 29/10/2016

Aprovado: 17/05/2017

Como citar:

Fabris, Marciéli; Carra, Jéssica B.; Santos Tonial, Larissa Macedo dos. FTIR e quimiometria no estudo dos efeitos do tratamento térmico sobre a composição de um Latossolo. *Syn. scy. UTFPR*, Pato Branco, v. 12, n. 1, p. 30–37. 2017. ISSN 2316-4689 (Eletrônico). Disponível em: <<https://periodicos.utfpr.edu.br/synscy>>. Acesso em: DD mmm. AAAA.

DOL: “registro apenas quando a revista for depositada no portal do PERI”



Direito autoral: Este artigo está licenciado sob os termos da Licença **Creative Commons** Atribuição 4.0 Internacional.

⁴ marcieli.fabris@gmail.com, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

⁵ jessicabassettoarra@hotmail.com, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

⁶ larissasantos@utfpr.edu.br, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.