

**ANTÔNIO AUGUSTO NEVES**

**QUANTIFICAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO POR  
ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de “Doctor Scientiae”.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2001

**ANTÔNIO AUGUSTO NEVES**

**QUANTIFICAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO POR  
ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de “Doctor Scientiae”.

APROVADA: 22 de outubro de 2001

---

Prof. José Domingos Fabris  
(Conselheiro)

---

Prof. Efraim Lázaro Reis  
(Conselheiro)

---

Prof<sup>a</sup> Cristine Carole Muggler

---

Prof. Carlos Ernesto Reynaud G. Schaefer

---

Prof. Jaime Wilson Vargas de Mello  
(Orientador)

*Aos meus pais FRANCISCO e MARGARIDA,  
À minha esposa ELIZETE,  
Aos meus filhos AUGUSTO e  
ANA CLÁUDIA.  
Pelo amor que lhes tenho,  
dedico esse trabalho.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor *Jaime W. Vargas de Mello*, pela amizade, pela orientação e pela confiança depositada em mim. Isso tornou mais agradável a execução desse trabalho.

Ao Professor *José Domingos Fabris* (UFMG), juntamente com o *Dr. Vijaendra K. Garg* (UnB) pela contribuição na discussão do trabalho e pela disponibilidade em fazer medidas Mössbauer das amostras.

Ao Professor *Efraim Lázaro Reis*, pelo incentivo e aconselhamento.

À Professora *Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz* que de muito perto acompanhou o desenvolvimento desse trabalho e sempre esteve disponível para fazer sugestões.

Aos amigos do Laboratório de Química Analítica "*Laqua*": *Paulo, Ana Maria, Eduarda, Nilva, Alexandre, Raquel, Araceli, Joselito, Karine, Fábio, Anízio, Simone e Cristina* que pela ótima convivência tornaram mais amenos os problemas que surgiram.

Aos funcionários do Departamento de Solos, em especial ao *José Francisco* (Laboratório de Mineralogia), que se mostraram sempre disponíveis.

Ao Professor *Maurício P. Ferreira Fontes*, que gentilmente cedeu algumas amostras de solo como também o Laboratório de Mineralogia para a realização de parte desse trabalho.

Aos professores do Departamento de Química da UFV, que sempre acompanharam o desenvolvimento desse trabalho.

Aos amigos *Fernando Egreja, Waldir Pinheiro, Mauro Torres* e aos colegas do Programa de pós-graduação em Solos pela ótima convivência que tivemos durante esse tempo.

Ao Professor *Cláudio P. Jordão* e ao técnico *José Luiz* pela disponibilidade na realização de algumas medidas das amostras desse trabalho.

A toda as pessoas não citadas aqui, mas que estiveram sempre presentes e contribuíram para que esse trabalho não fosse abandonado ao longo desse período. Que também souberam compreender as minhas poucas presenças e principalmente as minhas muitas ausências.

## **BIOGRAFIA**

Antônio Augusto Neves, filho de Francisco de Souza Neves e Margarida Alacoque Santos Neves, nasceu em Amparo do Serra – Minas Gerais, no dia 05 de agosto de 1953.

Em março de 1972, ingressou no curso de Química da Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se em agosto de 1975, tendo obtido o título de Licenciado em Química.

Em agosto de 1975 iniciou a carreira profissional como professor universitário no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

Em agosto de 1977, na Universidade Federal de Minas Gerais, iniciou o curso de pós-graduação em Química, em nível de Mestrado, concluindo-o em maio de 1980.

Iniciou, em março de 1996, o curso de pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, em nível de doutorado, defendendo tese em outubro de 2001.

## ÍNDICE

RESUMO .....	viii
ABSTRACT .....	x
1 - INTRODUÇÃO .....	1
2 - REVISÃO DE LITERATURA .....	3
2.1 – Introdução .....	3
2.2 – Espectroscopia de reflectância difusa .....	9
2.2.1 – Reflectância especular relativa e absoluta .....	11
2.2.2 – Reflectância difusa total .....	13
2.2.3 – Medidas de reflectância difusa com esfera de integração .....	14
2.3 – Métodos quimiométricos .....	15
2.3.1 – Determinação do número de fatores para o modelo .....	23
3 - MATERIAL E MÉTODOS .....	26
3.1 – Preparo da matriz de solo desferrificada .....	26
3.2 – Síntese dos óxidos de ferro .....	27
3.2.1 – Hematita .....	27
3.2.2 – Goethita .....	27
3.2.3 – Ferridrita .....	28
3.2.4 – Lepidocrocita .....	29
3.2.5 – Maghemita .....	29
3.3 – Preparo de amostras para calibração multivariada.....	30
3.3.1 – Conjunto de calibração ou de treinamento .....	30
3.3.2 – Conjunto de validação .....	32
3.4 – Espectros de reflectância difusa .....	32
3.5 – Processamento dos dados espectrais .....	35

3.6 – Avaliação dos dados espectrais pela calibração multivariada .....	37
3.6.1 – Conjunto de calibração ou de treinamento .....	37
3.6.2 – Conjunto de validação .....	37
3.7 – Amostras de solo .....	38
3.7.1 – Tratamento das amostras de solo .....	40
3.7.1.1 – Remoção da matéria orgânica .....	40
3.7.1.2 – Concentração dos óxidos de ferro .....	40
3.7.1.3 – Extração dos óxidos de ferro .....	41
3.8 – Difração de raios-X .....	41
3.9 – Medidas de magnetização .....	41
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	42
4.1 – As cores dos óxidos de ferro .....	45
4.2 – Espectros de reflectância difusa dos óxidos de ferro sintéticos ...	47
4.3 – Tratamento matemático dos dados de reflectância .....	49
4.4 – Efeito da concentração dos óxidos sintéticos na cor das misturas	60
4.5 – Calibração multivariada .....	65
4.6 – Amostras de solos .....	83
4.7 – Estimativa dos teores dos óxidos de ferro em amostras de solo ..	89
4.7.1 – Estimativa usando o modelo de calibração multivariada ..	89
4.7.2 – Estimativa dos teores de hematita e goethita pelas amplitudes das bandas .....	97
5 – CONCLUSÕES .....	104
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	106
APÊNDICES .....	118

## RESUMO

NEVES, Antônio Augusto, D.S., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2001. **Quantificação de óxidos de ferro por espectroscopia de reflectância difusa.** Orientador: Jaime Wilson Vargas de Mello. Conselheiros: José Domingos Fabris, Efraim Lázaro Reis e Maurício Paulo Ferreira Fontes.

Os óxidos de ferro são os principais responsáveis pelas cores dos solos. Em solos brasileiros, os óxidos de ferro de maior ocorrência são a hematita e a goethita. Podem ser encontrados também lepidocrocita e maghemita, além dos óxidos de baixa cristalinidade como a ferridrita. Esses óxidos de ferro têm cores características e, quando isolados, podem ser identificados pelas suas cores. O objetivo deste trabalho foi estabelecer método de análise dos cinco principais óxidos de ferro pela espectroscopia de reflectância difusa, na região do visível, usando calibração multivariada. Neste trabalho foram sintetizados os cinco principais óxidos de ferro obtendo-se seus espectros de reflectância difusa, na região do visível. Os espectros de reflectância difusa dos óxidos de ferro sintéticos foram tratados matematicamente e deles obtidos os espectros do inverso da reflectância e da função Kubelka-Munk. Dessas duas funções foram obtidos os espectros da primeira e segunda derivadas e determinadas as características espectrais de cada um dos óxidos de ferro. Os espectros da primeira e da segunda derivadas da hematita são bem característicos e diferem acentuadamente dos demais. Os espectros dos demais óxidos são muito semelhantes entre si, sendo difícil diferenciá-los. Um conjunto de padrões sintéticos, conjunto de calibração, foi preparado pela mistura da matriz de um solo desferrificado, associada a quantidades conhecidas dos óxidos de ferro sintéticos. Os espectros de cada um desses padrões do conjunto de calibração

foram obtidos em condições previamente estabelecidas. Dos conjuntos de dados espectrais desses padrões, da primeira e da segunda derivadas das funções, foram feitas regressões usando o método dos quadrados mínimos parciais (PLS). Por esse modelo de regressão foi possível a quantificação simultânea dos cinco óxidos de ferro de um conjunto de amostras denominado de conjunto de validação. Os resultados conseguidos para o conjunto de validação foram promissores e mostraram uma boa correlação entre os teores estimados e os teores reais de cada um dos óxidos. O modelo de regressão foi também aplicado para cinco amostras de solos sem matéria orgânica. Os resultados mostraram algumas distorções principalmente na estimativa dos teores da lepidocrocita e da maghemita. As estimativas dos teores de hematita e goethita pelas amplitudes de suas bandas características mostraram uma razoável concordância com os resultados da análise química. Os resultados, como um todo, mostraram que a técnica é promissora, mas que necessita mais alguns ajustes, principalmente para a estimativa de determinados óxidos de ferro em solos com mineralogia mais complexa.

## ABSTRACT

NEVES, Antônio Augusto, D.S. Universidade Federal de Viçosa, October 2001.

### **Quantification of iron oxides by diffuse reflectance spectroscopy.**

Adviser: Jaime Wilson Vargas de Mello. Committee members: José Domingos Fabris, Efraim Lázaro Reis and Maurício Paulo Ferreira Fontes.

Iron oxides are the main responsible for the color of soils. In Brazilian soils, the most common iron oxides are hematite and goethite. Lepidocrocite and maghemite, as well as oxides with low crystallinity such as ferrhydrite are also found. All these oxides have characteristic colors and, when isolated, may be identified by their colors. The purpose of this investigation was to establish a method of analysis of these five main iron oxides by diffuse reflectance spectroscopy, in the visible region of the spectrum, by means of a multivariate calibration. The iron oxides were synthesized and their diffuse reflectance spectra in the visible region of the spectrum were obtained. The diffuse reflectance spectra of the synthetic iron oxides were mathematically treated and from these spectra, inverse reflectance and of the Kubelka-Munk function were obtained. From these two functions the first and second derivative spectra were obtained and the spectral characteristics of each oxide were determined. The spectra of the first and second derivative for hematite are very characteristic and strongly differ from the others. Spectra of the remaining oxides are similar, so being difficult to differentiate them. A set of synthetic standards, meant to be a calibration set, was prepared by a mixture of iron free soil matrix with known quantities of synthetic iron oxides. The spectrum of each of these standards from the calibration set was obtained under previously established conditions. From the spectral data set of these standards, regressions were carried out

using the method of partial least squares (PLS). By this way it was possible to obtain the simultaneous quantification of the five oxides in the validation set of samples. Results obtained for the validation set were promising and exhibited a good correlation between the estimated and real contents of each of the oxides. The regression model was also used with five soil samples without organic matter. Results show some unexpected results mainly in the estimates of the contents of lepidocrocite and maghemite. Estimating of hematite and goethite contents by the amplitudes of their characteristic bands exhibited a reasonable agreement with chemical analysis result. In general, the results have shown that the technique is promising, however it still needs further adjustments when working with soil samples.

## 1 - INTRODUÇÃO

Os mapas de distribuição dos solos no globo terrestre mostram que grandes áreas dos continentes, em regiões tropicais, incluindo o Brasil, são constituídas de Latossolos (Classificação brasileira de solos), ou *Oxisols* (*Soil taxonomy*). Esses solos, ao longo do processo de gênese, sofreram profundas alterações dos minerais primários menos resistentes, com o conseqüente aumento da concentração de minerais secundários. A alteração dos minerais primários e de parte dos minerais secundários, pelo processo de intemperismo, é caracterizada pela remoção de sílica e de cátions, tornando os solos cada vez mais oxídicos. Esses solos têm mineralogia da fração argila, basicamente constituída de óxidos de ferro, óxidos de alumínio e caulinita. Suas propriedades físicas e químicas estão intimamente associadas à presença desses minerais e suas associações com a matéria orgânica.

Um aspecto importante nos estudos mineralógicos de Latossolos é a identificação e a quantificação dos óxidos de ferro. O óxido de ferro mais abundante na maioria dos solos é a goethita, uma das formas hidratadas, que confere aos solos coloração amarelada. A outra forma presente na maioria dos solos é a hematita, óxido de ferro não hidratado, de cor vermelha escura e com alto poder pigmentante. Mesmo em pequenas concentrações, a hematita é

capaz de conferir cor avermelhada intensa ao solo. Outros óxidos de ferro como a ferridrita, a maghemita, a magnetita e a lepidocrocita, também podem ser encontrados, em menores quantidades.

A identificação dos óxidos de ferro no solo é geralmente feita por difratometria de raios-X. Contudo, em razão da baixa concentração e da falta de orientação dos planos cristalinos dos óxidos de ferro, os picos são pequenos e mal resolvidos. Essa limitação torna-se ainda mais evidente em amostras de solos com baixos teores de óxidos de ferro, como os solos de várzea. Nesses, ocorreram perdas expressivas dos óxidos de ferro pelo processo de redução do ferro (III). Em amostras com baixos teores de óxidos de ferro, recomenda-se concentrá-los, para melhorar a resolução dos difratogramas. No entanto, tal artifício nem sempre produz efeitos satisfatórios, tornando os resultados pouco confiáveis, em alguns casos.

A identificação e a quantificação dos diferentes óxidos de ferro, nos solos, também podem ser conseguidas empregando outros métodos como a espectroscopia Mössbauer, a difração diferencial de raios-X, associados a análises químicas. Além destas, outras técnicas de identificação e análise têm sido investigadas e dentre elas estão aquelas relacionadas com algumas propriedades óticas dos óxidos de ferro. Essas se baseiam nas propriedades que têm esses minerais, no solo, de absorverem energia, preferencialmente na região espectral do visível e ultravioleta e, por serem opacos, refletirem parte da energia incidente.

Nesse trabalho, procurou-se estudar as propriedades óticas dos principais óxidos de ferro sintéticos, pelo uso de seus espectros de reflectância difusa. Pelas suas propriedades espectroscópicas, procurou-se estabelecer metodologia de análise qualitativa e quantitativa de óxidos de ferro em solos, usando o método da calibração multivariada.

## 2 – REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 – Introdução

Grande parte do território brasileiro, como de outras regiões tropicais, é constituída de solos com grau avançado de intemperismo. Esses têm a mineralogia da fração argila constituída basicamente de caulinita, óxidos de ferro e óxidos de alumínio (MONIZ, 1967). Os solos com essas características são classificados como *oxisols* ou *ultisols* (SOIL SURVEY STAFF, 1975; HOLZHEY & KIMBLE, 1988). No sistema brasileiro de classificação, a maioria dos solos com essas características é agrupada na classe dos Latossolos (EMBRAPA, 1999). Em geral pouco férteis, os latossolos do Brasil possuem boas propriedades físicas e isto os torna responsáveis por grande parte da produção de alimentos (ESWARAN et al., 1996; SANCHES & LOGAN, 1992; SCHWERTMANN & HERBILLON, 1992).

A cor é uma das características dos solos de mais fácil percepção, o que a torna importante na identificação e delimitação dos horizontes do solo. Por ser de fácil visualização, a cor foi, desde o início, um dos atributos utilizados na

classificação dos solos. Mesmo não tendo grande relação com as características químicas e físicas do solo, a cor de alguma forma as reflete.

Com a finalidade de se conseguir uma padronização na identificação das cores do solo, são usados padrões comparativos, sendo a escala de cores de Munsell a mais utilizada. Na descrição das cores dos solos o observador leva em consideração:

- O matiz “hue” que é o atributo ligado ao comprimento de onda da cor espectral predominante.
- O valor “value” ou claridade relativa, que estabelece a porcentagem de brilho. O negro (0%) e o branco (100%) sem levar em consideração o tipo de cor.
- O croma “chrome” ou saturação que indica a pureza ou intensidade da cor. Estabelece a proporção da matiz pura na cor resultante.

Na escala Munsell, o matiz do solo, que traduz o comprimento de onda dominante da luz refletida por determinado corpo, é representado por notação formada por um número e uma ou duas letras (Y, R). Os números simbolizam a graduação cromática (de zero a 10). As letras Y (Yellow) e R (Red) e sua combinação refletem as proporções de amarelo (Y), e vermelho (R) das amostras (OLIVEIRA et al., 1992).

A identificação da cor de um solo, usando como padrão a caderneta de cores de Munsell, requer um certo grau de experiência do observador e este ainda pode ser influenciado por fatores externos como a luminosidade presente, ângulo de observação e grau de umidade da amostra, dentre outros. Com a finalidade de estabelecer um padrão mais seguro que permita a quantificação dos atributos físicos das cores, várias normas e padrões vêm sendo formalizados pelo Comitê Internacional de Colorimetria “CIE – Commission International de L’Eclairage” desde o ano de 1931. Esta especificação é reconhecida mundialmente e adotada no meio científico quando é necessária a determinação quantitativa de cores. O método adotado pela CIE estabelece que a cor de um material pode se reduzir a três parâmetros X, Y e Z. Esses são chamados de triestímulos e representam os estímulos imaginários básicos que

podem ser combinados de forma a gerarem todas as cores puras de um espectro de energia (TORRENT & BARRÓN, 1993).

A notação de Munsell pode ser deduzida das coordenadas CIE e esta é mais precisa que aquelas obtidas visualmente, pois se evita interpolações imprecisas. Também os parâmetros X, Y e Z podem ser transformados por meio de equações simples em a, b e L em um espaço tridimensional, do sistema CIE-Lab. Nesse espaço tridimensional o eixo  $a^*$  ( $+a^*$ ;  $-a^*$ ) representa as cores opostas: lilás e verde; o eixo  $b^*$  ( $+b^*$ ;  $-b^*$ ) representa o amarelo e azul e o valor de  $L^*$  é deduzido diretamente de Y, expressando a luminosidade, à semelhança do sistema CIE (TORRENT & BARRÓN, 1993) Figura 1.

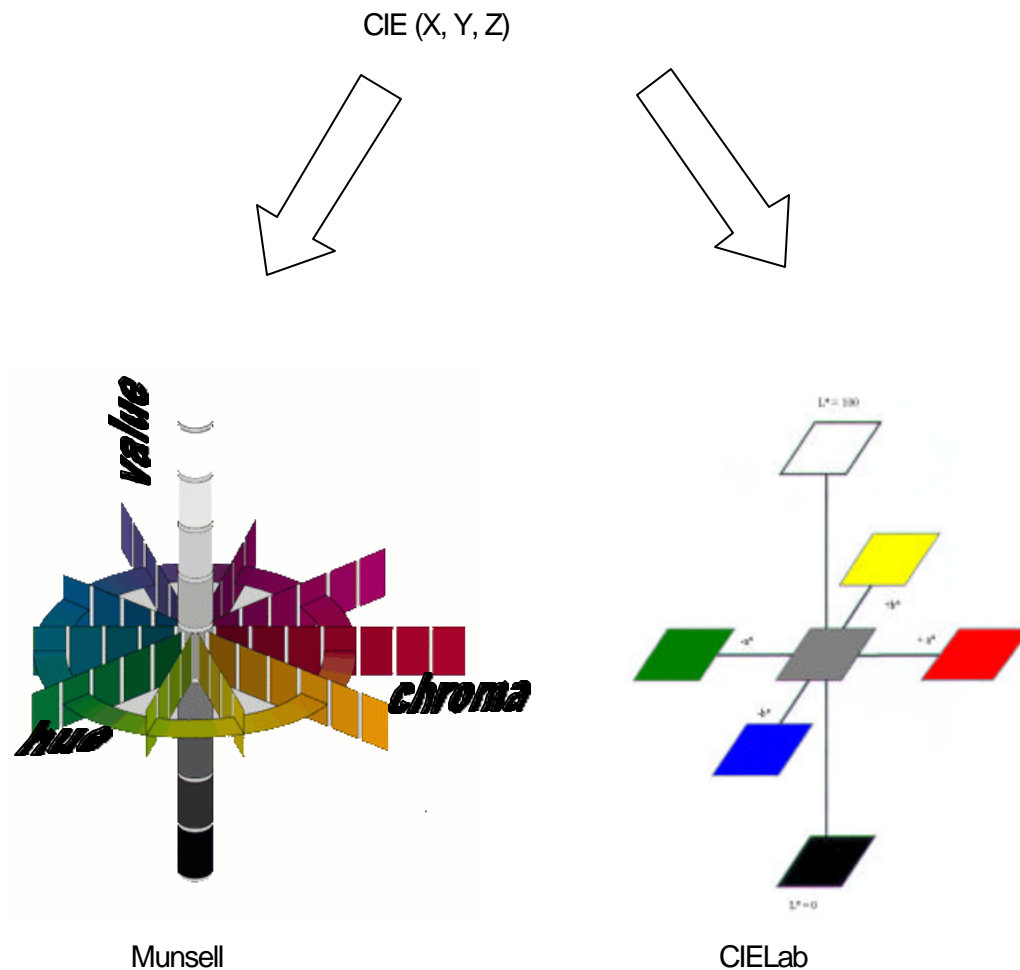


Figura 1 – Representação das conversões dos valores triestímulus do sistema CIE nos sistemas Munsell e CIE-Lab.

Na interação da luz com amostras granuladas ou em forma de pó, como os solos, uma pequena fração da luz incidente é refletida. A maior porção penetra no solo e entra em contato com as diferentes partículas. Nessas partículas, uma parte da radiação pode sofrer reflexão e/ou refração. No processo, a luz retorna à superfície espalhando-se em todas as direções, dando origem ao que é chamado de reflectância difusa. A cor dessa radiação é resultado da habilidade dos diferentes componentes dos solos de absorverem mais ou menos em determinados comprimentos de onda.

As propriedades de reflectância difusa de uma amostra opaca podem ser totalmente descritas pelas curvas espectrofotométricas que mostram a reflectância difusa para cada comprimento de onda. A reflectância espectral pode ser definida como sendo a relação do fluxo radiante espectral refletido em um ângulo sólido de  $2\pi$  (hemisfério sobre o objeto de teste) e o fluxo radiante espectral refletido por um corpo branco que é identicamente iluminado. Por definição o perfeito refletor difuso reflete todo o fluxo de radiação incidente em todas as direções (TORRENT & BARRÓN, 1993).

Com o estabelecimento dos princípios teóricos da medida da reflectância difusa e das técnicas de preparo das amostras, começaram a ser desenvolvidos estudos procurando estabelecer relações entre estas propriedades óticas e o conteúdo de óxidos de ferro das amostras (SCHIELDS et al., 1966; HUNT et al., 1971; BARRÓN & TORRENT, 1986).

SCHIELDS et al. (1968) procurou estabelecer a relação entre as cores de amostras de solos determinadas pela técnica de reflectância difusa e aquelas determinadas visualmente por um grupo de observadores. Usando os mesmos princípios espectroscópicos de amostras sólidas, BARRÓN & TORRENT (1986) procuraram estudar o efeito dos óxidos de ferro na cor dos solos.

A técnica de reflectância difusa pode ser empregada na análise de diferentes amostras em diferentes faixas do espectro de radiação como na região do visível como também do infravermelho. Estudos dos constituintes dos solos por reflectância difusa na região do infravermelho foram utilizados na classificação de solos (NGUYEN et al., 1991), na determinação da composição de sedimentos (BALSAN & DEATON, 1996) e na determinação da matéria orgânica (MASSERSCHMIDT et al., 1999).

Usando faixas mais largas de radiação, FORMAGGIO et al. (1996) fizeram análises espectrais de solos do estado de São Paulo. Nesse levantamento procurou-se identificar e analisar as características pedológicas como: cobertura vegetal, resíduos estranhos nos solos, rugosidade e formação da crosta superficial, umidade do solo, matéria orgânica, distribuição das partículas, óxidos de ferro e mineralogia pelo comportamento espectral dos solos.

Estudos mais específicos procuraram correlacionar medidas espectrofotométricas das cores com a presença de um determinado componente. Exemplo disto é o trabalho publicado por SCHIELDS et al. (1968), que relaciona o comportamento espectral de amostras de solos com a presença de matéria orgânica. Também autores como TORRENT et al. (1983); DEATON & BALSAM (1991) estabeleceram relação entre as propriedades óticas, ou seja, a cor do solo e o conteúdo de hematita e goethita nele presentes.

Com a facilidade de acesso a métodos computacionais, a técnica de análise por reflectância difusa acabou tornando-se mais acessível. Desta forma, os espectros que normalmente são desprovidos de detalhes, uma vez adquiridos e processados, passam a ser uma ferramenta mais adequada, oferecendo detalhes e características de cada componente. Como o espectro de reflectância difusa descreve normalmente equações de ordem elevada, as derivadas de primeira e segunda ordens podem dar informações mais precisas a respeito da composição da amostra. Atualmente, a técnica computacional de obtenção das derivadas está disponível em equipamentos de espectroscopia na região do visível-ultravioleta e infravermelho, possibilitando a análise de impurezas em determinadas amostras.

KOSMAS et al. (1984) obtiveram espectros de reflectância difusa de amostras de solos contendo óxidos de ferro. Empregando técnicas computacionais, conseguiram estabelecer alguma relação entre quantidades dos óxidos de ferro e propriedades das curvas da segunda derivada dos espectros. A técnica também foi utilizada por MALENGREAU et al. (1994) em amostras de caulinita de diferentes origens, na especiação da contaminação por ferro dessas amostras. Estudos do fenômeno de adsorção podem ser também avaliados pelos espectros de reflectância difusa de amostras de solos,

na região do infravermelho, com um grau de simplificação bastante acentuado (NANZIO & WATANABE, 1981).

O método estatístico da calibração multivariada PLS (do inglês “Partial Least Squares”) (BEEBE & KOWALSKI, 1987), por exemplo, tem se mostrado ferramenta valiosa no tratamento de dados. Por este método amostras de composição complexa podem ter cada um dos seus componentes identificados e quantificados pelo conjunto de dados obtidos de propriedades físicas ou químicas das mesmas. O princípio do método consiste em comparar propriedades da amostra, como seus espectros de absorção, com as mesmas propriedades de uma série de padrões contendo os mesmos constituintes em diferentes proporções. Nesta comparação, o método é capaz de identificar semelhanças da amostra com um dos padrões, pelo conjunto de suas propriedades e não só de uma dessas como na calibração univariada (MAINLY, 1986).

Nessa linha, alguns trabalhos têm sido publicados demonstrando que diferentes propriedades podem ser utilizadas na calibração multivariada com o propósito de reconhecer, em amostras, comportamento de padrões. Pelo uso de propriedades voltamétricas de amostras contendo mistura de metais pesados, MAYRINK (1998), pode quantificar vários íons desses metais, simultaneamente, pela calibração multivariada. Usando a mesma técnica de tratamento de dados DIAS et al. (2000) quantificou, espectrofotometricamente, resíduos de fungicidas em tomates com resultados mais confiáveis e com menores desvios que aqueles obtidos pela calibração univariada.

A técnica de calibração multivariada é recomendada principalmente para amostras complexas em que as propriedades físicas ou químicas, normalmente utilizadas para quantificar, não são suficientes para identificar cada componente (JAMES & McCULLOCH, 1990). Nos casos em que a mistura apresenta superposição de bandas, ou interferência de um dos componentes na análise dos demais, a calibração multivariada torna possível a quantificação de todos os componentes pelo conjunto de dados obtidos pela avaliação de uma só propriedade, como por exemplo, o espectro de absorção.

## 2.2 - Espectroscopia de reflectância difusa

A interação da radiação eletromagnética com um meio material pode gerar alguns fenômenos óticos bem conhecidos e descritos em livros texto. Se o material é transparente, a radiação eletromagnética é transmitida através dele com uma velocidade menor que sua velocidade no vácuo. Esse fenômeno ótico é comumente chamado de transmissão. Ao atravessar o meio material transparente parte da radiação pode ser absorvida por espécies e a esse fenômeno é dado o nome de absorção.

Desde o início do século, vários métodos de identificação e quantificação de espécies químicas, em solução, têm sido desenvolvidos. Neles, o princípio teórico básico é fundamentado nos fenômenos óticos de absorção e transmissão da radiação eletromagnética. Dentre esses têm-se os métodos espectroscópicos de absorção nas regiões do ultravioleta, visível, infravermelho, além da espectrofotometria de absorção atômica, mais recentemente o plasma induzido, fluorescência de raios-X e outros. Nesses métodos, a amostra é tratada de forma a se tornar um meio transparente em que a radiação monocromática atravessa e a luz transmitida ou emitida é detectada. As amostras quando no estado sólido são tratadas de forma a se obter uma solução líquida, ou gasosa que são colocadas entre a fonte de radiação e o detector. Dependendo do comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente, do fenômeno que ocorre na interação dessa radiação com as espécies químicas e do detector têm-se as diferentes técnicas de análise qualitativa e quantitativa hoje disponíveis (STROBEL, 1973; SKOOG & LEARY, 1992; CHRISTIAN, 1994).

Quando a radiação eletromagnética incide sobre a superfície de um meio material outros fenômenos óticos podem acontecer, dependendo das características da radiação eletromagnética, do ângulo de incidência e do meio material. Esses fenômenos, também bem conhecidos, são de dispersão, espalhamento, reflexão, absorção e transmissão.

A reflexão é um fenômeno ótico descrito como sendo aquele em que a radiação eletromagnética ao incidir sobre a superfície polida (interface que separa dois meios com índices de refração diferentes), com um determinado

ângulo em relação à normal, retorna em extensão variável, de forma que o raio refletido em um ponto qualquer da superfície forma um ângulo com a normal igual ao ângulo incidente (SKOOG & LEARY, 1992).

As técnicas de análise que se baseiam nas propriedades da radiação refletida por amostras opacas são denominadas de espectroscopia de reflectância especular. Por essa técnica são medidas as intensidades da radiação eletromagnética que é refletida (normal ao ângulo de incidência) da superfície de uma amostra.

Em amostras constituídas de material opaco, finamente dividido, a reflexão acontece também depois de várias interações da radiação com a superfície de várias partículas. Depois da interação com o corpo opaco a radiação é refletida em várias direções. Esse mesmo fenômeno é observado quando o raio incide sobre uma partícula com superfície irregular. As técnicas de análise que se baseiam na medida da intensidade da radiação refletida em todas as direções por uma amostra opaca e ou finamente dividida são denominadas de espectroscopia de reflectância difusa (SPRINGSTEEN, 1998). Esquemáticamente, o fenômeno da reflexão especular e difusa que acontece na superfície de uma amostra finamente dividida pode ser representado como na Figura 2.

A espectroscopia de reflectância envolve principalmente as medidas de quatro tipos de materiais e suas interações com a radiação. O primeiro tipo – reflectância especular, envolve materiais que predominantemente refletem a luz em um ângulo igual e oposto à luz incidente. O segundo tipo envolve os materiais que predominantemente refletem a luz incidente de forma difusa, espalhando-a em todas as direções. O terceiro tipo se refere aos materiais que apresentam ambos os fenômenos da reflectância difusa e especular. Esse tipo de comportamento, comum à maioria dos materiais, ocorre em substâncias que têm a particularidade de apresentar o espalhamento da luz em certos ângulos de incidência devido a presença de material particulado no material. O quarto tipo é dos materiais que além de reflectância difusa apresentam transmitância, também de forma difusa. (SPRINGSTEEN, 1998). As técnicas espectroscópicas de reflectância de maior número de aplicações são a reflectância difusa e a reflectância especular.

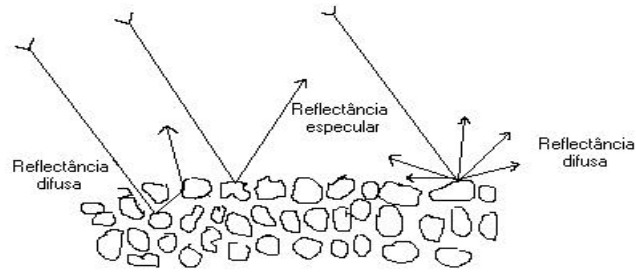


Figura 2 – Representação do fenômeno de reflexão da radiação eletromagnética sobre uma superfície de material finamente dividido.

### 2.2.1 - Reflectância especular relativa e absoluta

O tipo mais comum de acessório para medida de reflectância especular relativa é aquele em que o ângulo formado entre o raio de luz proveniente da fonte e o raio que incide no detector é próximo de zero. Para tal, o acessório contém dois espelhos móveis de forma que o ângulo entre o feixe luminoso que incide sobre o primeiro espelho e o feixe luminoso direcionado ao detector, depois de ser refletido, é zero. Esquematicamente a trajetória do raio incidente e refletido é representada na Figura 3. Nesse acessório, o espelho de referência e o compartimento da amostra são colocados na mesma posição.

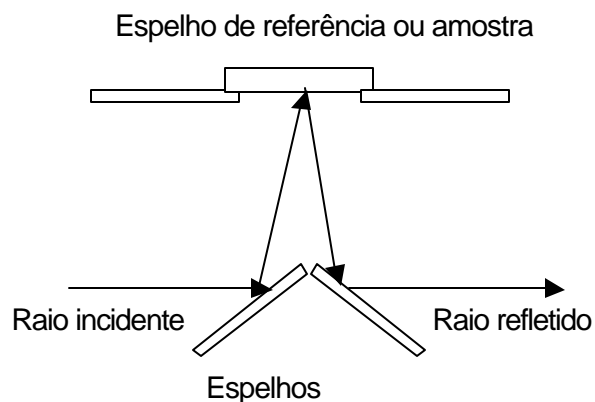


Figura 3 - Representação esquemática de acessório de reflectância especular relativa com ângulo próximo da normal.

A reflectância especular absoluta é definida como sendo a medida de reflectância de uma amostra em que a única diferença entre a medida da linha de base e a medida da amostra é que esta (a amostra) é colocada no caminho ótico (SPRINGSTEEN, 1998). Todos os demais parâmetros como ângulo de incidência e caminho ótico são mantidos.

De maneira geral os acessórios de reflectância especular absoluta têm ângulo de incidência também próximo da normal. A geometria do acessório, como esquematicamente representado (Figura 4), é tal que o raio incide duas vezes sobre a superfície do material.

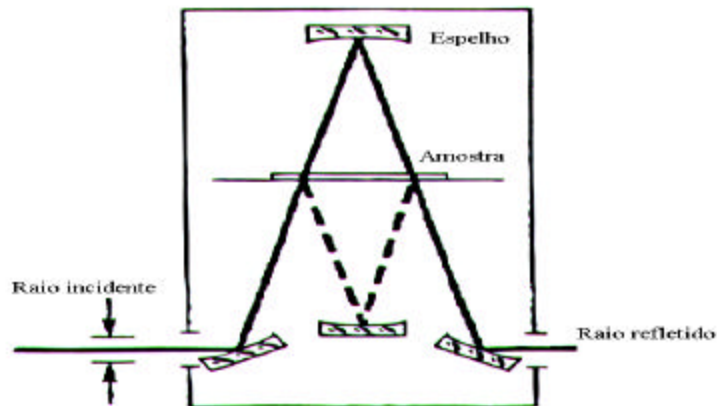


Figura 4 - Representação esquemática do caminho ótico da radiação em acessório de reflectância especular absoluta do tipo VW.

Embora a construção do sistema ótico dos acessórios de reflectância especular absoluta seja simples alguns problemas surgem ao se fazer medidas. Partindo do pressuposto que a superfície da amostra seja toda homogênea, espera-se que as duas posições da amostra em que o raio incide tenham as mesmas propriedades. Isso nem sempre é verdade. Outro problema que deve ser avaliado nesse tipo de equipamento é o que acontece com amostras com baixa reflectância. Para esse tipo de amostra o sinal que chega ao detector é de baixa intensidade o que torna a análise pouco sensível. Esses

dois fatos podem afetar severamente a intensidade e as características do raio refletido (SPRINGSTEEN, 1998).

Com a construção de acessórios de medida de reflectância especular absoluta com ângulo variável aumentou bastante o número de aplicações da técnica. Embora não seja uma medida acurada, a medida da reflectância especular absoluta de inúmeros materiais tem sido de grande utilidade para a indústria como também para a agropecuária.

### **2.2.2 - Reflectância difusa total**

A percepção que temos dos objetos se deve à captação, por nossos olhos, da luz refletida por eles. Mesmo sendo adequada à nossa sobrevivência, essa percepção é bastante limitada e varia de indivíduo para indivíduo. Essa limitação justifica a importância das medidas, no laboratório, da luz refletida nas diversas atividades humanas.

A medida da reflectância difusa é uma ferramenta versátil para medir com exatidão o fluxo de luz refletida pela superfície de um objeto, Independentemente se esse objeto reflete predominantemente luz difusa como um material finamente dividido, ou predominantemente especular como uma superfície metálica. Recentemente a reflectância difusa na região do visível e do infravermelho tem se tornado uma importante ferramenta que pode fornecer informações sobre materiais coloridos sem a necessidade de destruição da amostra tendo aplicações em diversas áreas como na indústria farmacêutica (OTSUKA & MATSUDA, 1996; WU et al., 2000) alimentícia (BECHMANN & JORGENSEN, 1998), agroindustrial (MEDER et al., 1999), industrial (BERNTSSON et al., 1998; BOCCUZZI et al., 1999, BRASHEAR et al., 1999; GAO et al., 1999; ANTONOV et al. 1999), na análise de sedimentos (BALSAN & DEATON, 1996) e em estudos teóricos (CHANTRAPORNCHAI et al., 1999).

A reflectância difusa de materiais opacos pode ser medida de duas formas principais. A forma mais comum é o uso de uma esfera de integração, associada a um espectrofotômetro, que mede a transmitância e a luz espalhada. O segundo tipo é um acessório de geometria bicônica em que o

espelho foca um feixe de luz em um pequeno ponto da amostra e a luz refletida é coletada por um espelho de forma parabólica que leva a luz refletida ao detector. Enquanto a esfera de integração é capaz de coletar os raios refletidos em todas as direções os acessórios de geometria bicônica são capazes de coletar parte dos raios refletidos. Em razão disso, normalmente as medidas de reflectância feitas com o acessório de geometria bicônica são mais utilizadas para análise qualitativa.

### **2.2.3 - Medida de reflectância difusa com esfera de integração**

A esfera de integração é um corpo oco revestido com material de alta refletividade e superfície não polida. Normalmente o revestimento interno da esfera é constituído de óxido de magnésio ou sulfato de bário para medidas na região do ultravioleta, visível e infravermelho. Atualmente as esferas de integração são revestidas de material sintético como o "Spectralon," que é muito estável e tem alta reflectância. Vários outros materiais podem ser utilizados no revestimento interno de esferas, mas atualmente são preferidos os sintéticos, pois são mais resistentes e não sofrem alterações com o tempo (SPRINGSTEEN, 1998).

Comercialmente, são encontradas algumas variações na geometria das esferas de integração. A de geometria mais simples é aquela em que o feixe de radiação monocromática atravessa uma fenda e incide sobre a amostra na outra extremidade. A radiação refletida é coletada pela superfície interna da esfera e refletida para o detector. Em equipamentos de duplo feixe, a medida de reflectância da amostra é feita simultaneamente com a medida da reflectância de um padrão de reflectância de 100%. A relação entre a reflectância da amostra e a reflectância do padrão é a medida de reflectância da amostra.

As esferas de reflectância acopladas a espectrofotômetros de duplo feixe têm duas aberturas por onde passam os dois feixes luminosos que são dirigidos para a referência e para a amostra (Figura 5).

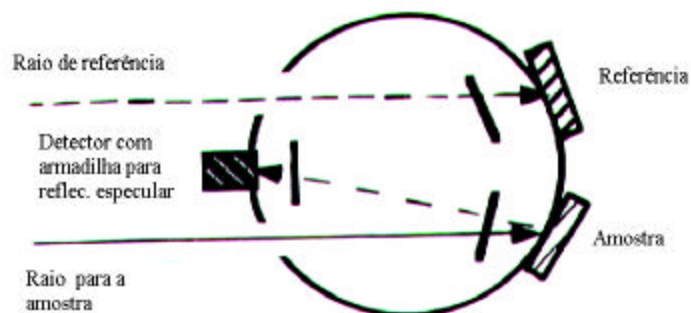


Figura 5 - Representação esquemática da geometria de esfera de reflectância

### 2.3 - Métodos quimiométricos

A quimiometria é a parte da química que utiliza métodos matemáticos e estatísticos, assim como aqueles baseados em lógica matemática, aplicados a problemas de origem química para definir ou selecionar as condições de medidas e experiências, e permitir a obtenção do máximo de informações a partir da análise dos dados químicos (BRUNS, 1985). Mais recentemente, o uso da palavra quimiometria está associado a métodos de cálculo da álgebra linear para a avaliação de medidas qualitativas e quantitativas de dados químicos. Os princípios básicos dos métodos quimiométricos são descritos em diferentes textos, nas diferentes áreas de aplicação (MAINLY, 1986; JAMES & McMULLOCH, 1990; FOWLER et al., 1998)

A análise quantitativa se baseia no pressuposto de que existe uma relação estreita entre as quantidades (concentrações) do constituinte em uma amostra e as medidas de uma de suas propriedades, por meio de técnica adequada. A relação entre a resposta da técnica e as concentrações da espécie podem ser expressas por uma equação matemática, a equação de calibração.

A equação de calibração é calculada relacionando as concentrações de uma espécie em uma série de amostras padrão (de concentrações conhecidas) com as medidas de suas propriedades. Um método de análise quantitativa será eficiente se a equação de calibração for suficientemente capaz de relacionar os

dados da análise de uma amostra desconhecida com a concentração do constituinte que entra em sua formulação. Isto só é possível se as medidas da amostra forem feitas nas mesmas condições em que foram adquiridos os dados dos padrões. É necessário também que a espécie química de interesse seja a responsável pelas características da medida.

Os métodos que fazem uso de um único dado da análise e o correlaciona com concentração de uma única espécie química são chamados de métodos univariados.

As técnicas de análise multivariada são distinguidas das outras técnicas estatísticas (técnicas de análise univariada) por terem como foco de interesse um grupo de variáveis ou de medidas ao invés de uma única variável. Em outras palavras, a técnica utiliza-se de múltiplas respostas. Na espectroscopia de absorção, na região do ultravioleta-visível ou infravermelho, por exemplo, os métodos multivariados resolvem equações relacionando concentração e resposta, usando várias medidas por amostra (SALES et al., 1997; DAHLÉN et al., 2000). Numa análise quantitativa pode ser usado todo o espectro num intervalo de comprimento de onda para cada amostra contendo mais de uma espécie química. Em outras circunstâncias, se de uma mesma amostra são medidas várias variáveis (por exemplo: pH, CTC, SB, carbono orgânico, etc.), essas estão, normalmente, altamente correlacionadas. Conseqüentemente essas variáveis são tratadas como componentes independentes (BROSCHAT, 1979).

A grande vantagem dos métodos de análise multivariada é que a equação de calibração é mais eficiente, pois leva em consideração todas as variáveis medidas da mesma amostra, como por exemplo, os pontos de um espectro ou todas as variáveis medidas da mesma amostra, além de permitir correlacionar essas respostas aos vários constituintes de uma amostra.

Como conseqüência do número de variáveis envolvidas, o desenvolvimento e apresentação dos dados da análise multivariada normalmente é feito em forma de matrizes. De forma figurada, de um conjunto de  $m$  amostras foram conseguidos os espectros de absorção com valores de absorvância em  $n$  comprimentos de onda, ou dessas  $m$  amostras foram obtidas  $n$  medidas de suas propriedades físicas e químicas. O conjunto de respostas pode ser apresentado por uma matriz  $\mathbf{R}$  de dimensões  $m \times n$ .

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} & r_{14} \dots r_{1j} \dots r_{1n} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} & r_{24} \dots r_{2j} \dots r_{2n} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} & r_{34} \dots r_{3j} \dots r_{3n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \dots \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \dots \dots \\ r_{m1} & r_{m2} & r_{m3} & r_{m4} \dots r_{mj} \dots r_{mn} \end{pmatrix}$$

Cada variável é representada por uma coluna (propriedade física ou química, ou absorvância em um definido comprimento de onda). Cada amostra é representada por uma linha da matriz.

O que se procura nos métodos de calibração é estabelecer a correlação entre a matriz de resultados, como a representada acima, e a matriz das variáveis independentes de dimensão  $m \times p$  que contenha as amostras e seus  $p$  constituintes. A calibração que é estabelecida pelo modelo de relação resposta/concentração pode ser usada posteriormente para prever as concentrações dos constituintes de uma amostra desconhecida pela resposta de suas medidas.

Quando muitas variáveis independentes estão envolvidas no modelo de calibração e essas variáveis estão linearmente relacionadas ao grupo de variáveis dependentes, o modelo mais simples é a regressão linear múltipla. Por esse modelo cada variável dependente, ou seja, a resposta  $r$  é expressa pela combinação linear das variáveis independentes (concentração de todos os constituintes).

$$r = b_1C_1 + b_2C_2 + b_3C_3 + \dots b_nC_n + E,$$

ou

$$r = \sum_{i=1}^n b_i.c_i + E ,$$

em que  $b_i$  são os coeficientes da regressão,  $c_i$  as concentrações dos constituintes da amostra e  $E$  o erro. Em se tratando de  $n$  constituintes em  $m$  amostras e suas respostas tem-se a correlação entre as matrizes:

$$\mathbf{R} = \mathbf{CB} + \mathbf{E}$$

Em que  $\mathbf{R}$  é a matriz de resposta ( $m \times n$ ),  $\mathbf{C}$  é a matriz de concentração dos  $p$  constituintes ( $m \times p$ ) e  $\mathbf{B}$  a matriz dos coeficientes ( $m \times p$ ) e  $\mathbf{E}$  a matriz dos erros, correspondente à diferença entre os espectros estimados e os espectros medidos (LINDBERG et al., 1983; HAALAND & THOMAS, 1988).

No modelo de calibração as matrizes  $\mathbf{R}$  e  $\mathbf{C}$  são utilizadas para o cálculo da matriz dos coeficientes  $\mathbf{B}$ . Dessa forma:

$$\mathbf{B} = \mathbf{R} \mathbf{C}^{-1} + \mathbf{E}$$

Onde  $\mathbf{C}^{-1}$  é a matriz inversa dos dados de concentração. Quando se tem uma matriz quadrada (número de linhas igual ao número de colunas) o seu inverso é facilmente conseguido. Essa situação nem sempre é a encontrada. Na maioria das vezes a matriz de concentração tem maior número de linhas (amostras) que de colunas (constituintes). Uma alternativa para a situação é obter a matriz “pseudo-inversa” :

$$\mathbf{B} = \mathbf{R} \mathbf{C}' / (\mathbf{C}\mathbf{C}')^{-1}$$

em que  $\mathbf{C}'$  é a matriz transposta de  $\mathbf{C}$ .

A principal desvantagem dos métodos clássicos de regressão múltipla é a presença de interferentes. A resposta de uma amostra, pela técnica utilizada, é a combinação linear das contribuições de todos os componentes inclusive dos interferentes.

Nos métodos clássicos, pressupõe-se que em amostras de 2 componentes existam somente duas variáveis independentes. Em outras palavras, o espectro da mistura pode ser recriado pela adição das frações espectrais dos componentes separados. Em amostras reais, contendo mais de

um componente, existem variações que devem ser levadas em consideração, como o ruído dos detectores, variações das condições ambientais, variações no manuseio das amostras e as interações entre os constituintes que afetam a linha de base e as absorvâncias.

Os métodos de quantificação que se baseiam na obtenção dos autovetores têm algumas vantagens sobre os métodos clássicos, pois a presença de outras espécies que alteram os espectros não interfere no modelo de calibração (DUCKWORTH, 1998). Esses métodos levam em consideração as pequenas variações espectrais atribuídas aos constituintes, suas concentrações, suas associações e as variações atribuídas aos interferentes. Os dados das variações espectrais podem ser usados para estabelecer o modelo de calibração, relacionando-os com as diferentes concentrações dos constituintes.

A variação espectral pode ser usada pra reconstruir o espectro da amostra pela multiplicação da mesma por uma constante escalar, que vai sendo adicionada ao resultado até a obtenção de um espectro o mais próximo possível do espectro da amostra. Quando se trabalha com um grupo de padrões contendo mais de um constituinte em um grupo de calibração, cada espectro de cada padrão tem um grupo de constantes escalares para cada variação espectral porque as concentrações dos constituintes são diferentes. As frações espectrais de cada espectro que devem ser adicionadas para reconstruir os dados não conhecidos estão relacionadas com as concentrações.

A terminologia usada na decomposição dos espectros estabelece que as variações espectrais sejam denominadas de autovetores, “loadings”, componentes principais ou fatores. As constantes escalares usadas na reconstrução dos espectros são chamadas de “scores”.

Cada componente principal (CP) contém informações dos espectros que são comuns aos constituintes daquela amostra. A primeira componente principal contém informações espectrais de todos os **p** componentes da amostra (X), combinados linearmente, cada um deles com um determinado peso.

$$CP1 = a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + \dots a_p X_p$$

A decomposição dos dados espectrais pode ser feita com várias componentes principais. Cada componente principal contribui com novas informações espectrais, em menores quantidades, e o conjunto de todas as componentes principais definidas permite dar informação total do conjunto de padrões. A primeira componente principal seria o vetor que contém a maior quantidade de informações a respeito dos espectros. A componente principal seguinte contém uma quantidade menor de informações e uma de suas características é que se trata de um vetor ortogonal ao primeiro e que contém o maior número de informações espectrais, depois do primeiro.

A calibração feita pela decomposição dos dados espectrais em vetores é chamada de análise das componentes principais - PCA "Principal Components Analysis". Essa análise apresenta grande vantagem em relação às demais pelo fato de que as componentes principais serem calculadas pelas diferenças espectrais entre os padrões e não pelos valores absolutos de suas absorvâncias. Para que os autovalores ou componentes principais sejam calculados, é necessário que existam diferenças entre os espectros dos constituintes.

Para cálculo das componentes principais são normalmente utilizados dois principais métodos de regressão: a regressão dos componentes principais - PCR "Principal Component Regression" e a regressão dos quadrados mínimos parciais - PLS "Partial Least Square".

A análise das componentes principais em qualquer modelo de regressão necessita de um conjunto de treinamento que represente aproximadamente a composição média das amostras. O conjunto deve possuir todos os constituintes da amostra real numa faixa de concentração que cubra as concentrações das amostras verdadeiras.

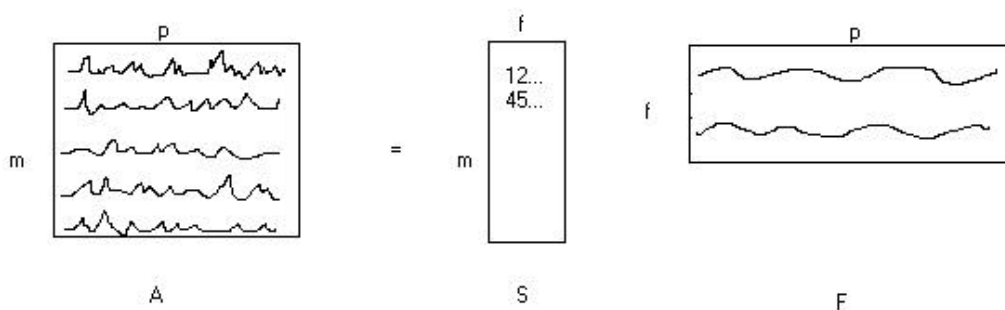
O método da análise das componentes principais comumente exige o uso de dados com média centrada em zero. Esse artifício diminui as diferenças entre os dados. No caso de espectros muito semelhantes, isso é dispensável. No caso de comparações de resultados muito diferentes, torna-se necessário para não dar peso excessivo a resultados cujos valores são normalmente altos, em comparação com os demais. A análise das componentes principais é um processo em que cada variação independente é eliminada e com isso é

possível criar um grupo de autovetores que represente as variações das absorvâncias que são comuns (CAMPÍNS-FALCÓ et al., 2000).

Quando se tem um conjunto de vários padrões no conjunto de calibração ou de treinamento e desse conjunto são obtidos os dados espectrais, os dados são decompostos e se obtém como resultado duas matrizes menores. Considerando o conjunto dos dados espectrais de **m** padrões contendo **p** constituintes como sendo uma matriz **A** de **m** linhas por **p** colunas, essa é decomposta em duas matrizes **S** e **F**. A matriz **S** é correspondente aos “scores” ou grandezas escalares com **m** linhas e **f** colunas. A matriz **F** é a das componentes principais com **f** linhas e **p** colunas.

$$\mathbf{A} = \mathbf{S}\mathbf{F} + \mathbf{E}_a$$

Além das matrizes das componentes principais e dos “scores” é acrescida a matriz dos erros. Esquemáticamente a decomposição dos dados espectrais pode ser assim representada:



**A** = matriz dos dados espectrais originais.

**m** = número de espectros, número de amostras.

**S** = “Scores” da Análise das Componentes Principais.

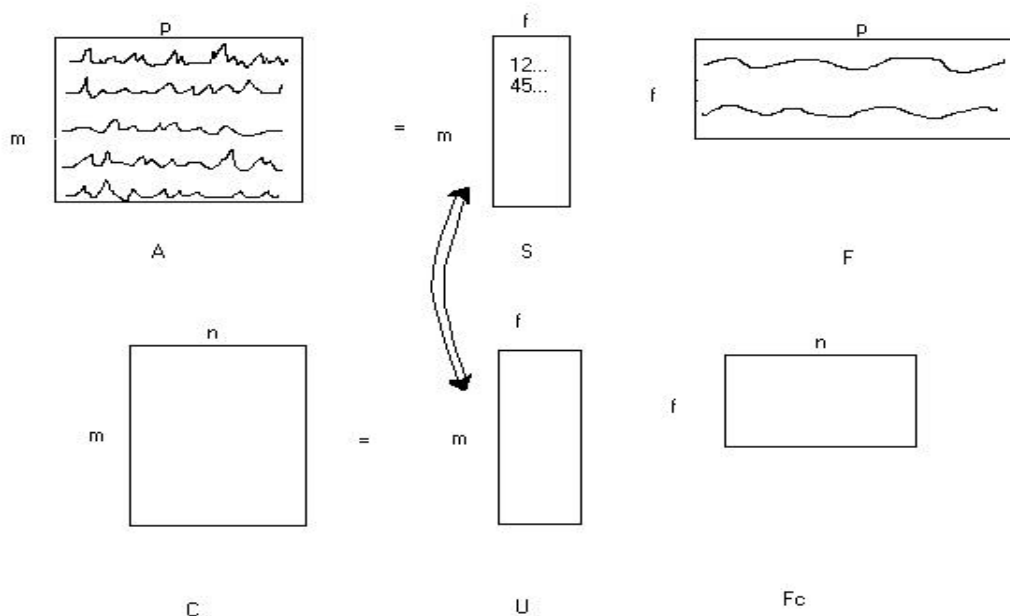
**p** = número de pontos do espectro, número de variáveis dependentes.

**F** = fatores da Análise das Componentes Principais.

**f** = número de componentes principais.

O modelo dos quadrados mínimos parciais - PLS "Partial Least Square" é bastante semelhante ao modelo de análise de regressão das componentes principais - PCR "Principal Component Regression" . Enquanto o PCR decompõe a matriz de dados espectrais, o PLS decompõe a matriz de dados espectrais e a matriz de concentração e compara os dois valores. Essa comparação com a matriz de concentração faz com que os espectros dos padrões com altas concentrações de constituintes sejam mais importantes que os espectros dos padrões com constituintes em concentrações menores.

Durante a decomposição da matriz de dados espectrais a matriz de concentração também é decomposta e os "scores" são correlacionados. Esquemáticamente esse processo pode ser assim representado:



**A** = matriz dos dados espectrais.

m = número de espectros, número de amostras.

**C** = matriz de concentração dos constituintes.

p = número de pontos, número de variáveis dependentes.

S, U = "scores" do espectro e das concentrações.

Fa, Fc = fatores do espectro e das concentrações.

f = número de componentes principais.

Disponíveis como ferramentas no ambiente computacional MATLAB (“software” comercial), encontram-se dois programas que executam a regressão pelo modelo dos quadrados mínimos parciais: PLS-1 e PLS-2. Os algoritmos são semelhantes, mas a diferença significativa entre eles é que o PLS-1 calcula os autovetores e “scores” para cada um dos constituintes isolados. O PLS-2, por seu lado calcula um grupo de autovetores e “scores” para o conjunto dos constituintes. A grande vantagem do PLS-2 é o menor tempo de processamento (MATH WORKS, 1993; WISE & GALLAGHER, 1992).

Aplicações do método dos quadrados mínimos parciais (PLS) são variadas e são encontradas nas diferentes áreas do conhecimento (AZUBEL et al., 1999; BLASCO et al., 1997; BRO & HEINDAL, 1996; CEVDET & BRERETON, 1998; NEVADO et al., 1997; OTTO & WEGSCHEIDER, 1985).

### **2.3.1 - Determinação do número de fatores para o modelo**

Na análise das componentes principais (PCA) a matriz de dados espectrais é decomposta, dando origem aos autovetores ou componentes principais e aos “scores”. Essa decomposição pode ser feita de tal forma que podem ser usados uma grande quantidade de autovetores, levando em consideração todas as variações espectrais existentes (incluindo ruídos). Pode, por outro lado, esta matriz ser decomposta usando um número pequeno de componentes principais, não levando em consideração todas as variações espectrais. Dessa forma, no estabelecimento de um modelo que descreva o comportamento espectral de um grupo de constituintes em mistura, é importante o estabelecimento de um número de componentes principais adequado (MALINOWSKI, 1997). No estabelecimento do modelo, o número de componentes principais é pré-estabelecido e esses são ordenados de forma que os primeiros contenham mais informações que os subseqüentes. Os últimos, conseqüentemente, fornecem poucas informações na construção do modelo.

Na construção de um modelo de calibração é de grande importância usar um número de componentes principais suficiente para se obter um bom

modelo sem errar com um super ajuste ou um modelo sub-ajustado. Infelizmente não se encontra na literatura uma indicação clara de quantas componentes são necessárias para uma correta predição. Existem sim alguns métodos que podem ajudar na escolha do melhor número de componentes principais.

Um detalhe que normalmente pode ser utilizado, e de fácil identificação, é a variação dos valores da previsão da soma dos quadrados dos erros – PRESS “Prediction residual error sum of squares”, calculados para o grupo de calibração. Para cada componente principal, é calculado o valor da soma dos quadrados dos erros. As primeiras componentes principais têm valores maiores da soma dos quadrados. A cada componente principal adicionada os valores de PRESS vão se tornando menores. Um método fácil e rápido é considerar o número de componentes principais que fornece menor valor de PRESS. Mas a escolha do número de componentes principais que fornece o menor valor de PRESS pode levar à situação de um ajuste contendo considerável quantidade de ruído.

Uma outra alternativa consiste em não se utilizar componente principal adicional a menos que o valor de PRESS seja maior que 2%. Isto significa que será incluído novo componente principal se ele permitir melhora significativa no ajuste no modelo (REIS, 1997).

Outra forma de avaliar a capacidade de previsão do modelo e estabelecer o número correto das componentes principais é fazer uso de um conjunto de validação contendo quantidades conhecidas dos constituintes. A vantagem desse método é que com ele são estimados os teores dos constituintes de amostras que não participaram da calibração. A soma dos quadrados dos erros entre os valores reais e os valores estimados pelo modelo é calculada para cada componente principal utilizada. Utiliza-se como ideal o número de componentes principais que fornece, para o conjunto validação, o menor valor da soma dos quadrados dos erros para cada um dos constituintes. A grande desvantagem desse método é que é muito trabalhoso (MASSERSCHMIDT et al., 1999).

A avaliação do número adequado das componentes principais pode ser feita também pela capacidade do modelo em fazer a predição das concentrações do próprio conjunto de calibração. O inconveniente é que o

método usa os mesmos dados espectrais para calcular o modelo e para fazer a estimativa. No entanto é um método relativamente prático de ser usado. O valor da soma dos quadrados dos erros é calculado e utiliza-se um número de componentes principais que dá como resposta o menor valor da soma dos quadrados dos erros.

Também disponível e de uso bastante difundido, a validação cruzada é também um método que permite uma avaliação do número das componentes principais adequado para estabelecer o modelo. Por esse método, é feita a previsão das concentrações dos constituintes do primeiro padrão pelo modelo calculado usando os dados espectrais dos demais padrões. O passo seguinte consiste em retirar do conjunto de calibração os dados espectrais do segundo padrão e novo modelo de regressão é estabelecido. Usando esse modelo, os teores dos constituintes do segundo padrão são estimados pelos seus dados espectrais. Fazendo esse mesmo processo para os demais padrões do conjunto de calibração obtém-se a previsão de todos os constituintes do conjunto de calibração.

A grande vantagem desse método é que os valores estimados de cada um dos padrões não participam do conjunto de calibração. Para calibrações com grande número de amostras o método é muito trabalhoso e envolve grande tempo de processamento. Uma forma de minimizar o problema é dividir o conjunto de calibração em subgrupos menores.

Após a obtenção dos dados da validação cruzada, a cada componente principal utilizada está associada a soma dos quadrados dos erros. Quanto maior o número da componente principal, menor o valor de PRESS. Na construção do modelo pode-se usar um número de componentes principais que forneça o menor valor de PRESS ou aquele em que exista uma significância estatística, ao nível de 25% de probabilidade, em relação aos valores tabelados (RODRIGUEZ, 1998; GOICOCHEA & OLIVIERE, 1998; DUCKWORTH, 1998; HAALAND, 1988).

### **3 - MATERIAL E MÉTODOS**

Com o objetivo de se estabelecer um método de análise simultânea dos cinco principais óxidos de ferro: hematita, goethita, lepidocrocita, maghemita e ferridrita, pela espectroscopia de reflectância difusa, foi preparado inicialmente um conjunto de padrões sintéticos. Os padrões foram preparados pela incorporação de quantidades conhecidas de óxidos de ferro sintéticos em um matriz de solo desferrificada. Desses padrões, foram obtidos os espectros de reflectância difusa e após tratamento matemático, foram usados na calibração multivariada.

#### **3.1 – Preparo da matriz de solo desferrificada**

Amostra do horizonte B de um Latossolo vermelho amarelo distrófico (LVAd), de mineralogia gibsítica e caulinítica, foi coletada em profundidade de 90 cm, destorroada e deixada secar ao abrigo do sol, TFSA. A amostra de solo foi parcialmente triturada em almofariz e dela removida a matéria orgânica por oxidação com solução de hipoclorito de sódio. A amostra de solo isenta de matéria orgânica foi seca ao ar e triturada.

Após remoção da matéria orgânica, a amostra foi submetida ao tratamento com ditionito/citrato para extração dos óxidos de ferro usando a técnica descrita por COFFIN (1963). A remoção dos óxidos de ferro foi repetida várias vezes (8 vezes) até que a coloração da solução extratora estivesse incolor. Após extração dos óxidos de ferro, a matriz de solo foi lavada, secada ao ar e em estufa a 40 °C.

## **3.2 – Síntese dos óxidos de ferro**

### **3.2.1 – Hematita**

A hematita sintética foi obtida segundo técnica descrita por SCHWERTMANN & CORNELL (1991). Foram dissolvidos 27,0 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 500 mL de água destilada, em frasco de polietileno. A solução foi aquecida a 90 °C e a ela adicionados 300 mL de solução de  $\text{KOH}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ , pré-aquecida. Após precipitação da ferridrita, foram adicionados solução de  $\text{NaHCO}_3$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  até o pH da mistura ficar entre 8 e 9. O frasco de polietileno contendo o precipitado de hidróxido de ferro, de cor marrom-avermelhada escura, foi hermeticamente fechado e deixado sob aquecimento em banho-maria a 90 °C, por 48 horas.

Terminado o período de síntese, a mistura foi decantada e o precipitado lavado várias vezes com água destilada até ausência de cloreto, detectável pelo teste com nitrato de prata. O resíduo sólido foi seco ao ar e depois a 40 °C em estufa e triturado em gral de ágata.

### **3.2.2 – Goethita**

Em um frasco de polietileno foi preparada uma solução de  $\text{FeCl}_3$  contendo 13,5 g do sal hidratado em 50 mL de água destilada. A essa solução

foram adicionados rapidamente e com agitação 90 mL de solução de KOH 5 mol L<sup>-1</sup>. A mistura foi diluída para 2 litros com água destilada e o frasco, depois de hermeticamente fechado, foi aquecido a 70 °C por 60 horas. O precipitado marrom-avermelhado de ferridrita foi lentamente convertido em um sólido amarelo de goethita. Essa síntese foi executada segundo técnica descrita por SCHWERTMANN & CORNELL (1991).

Depois de transcorrido o tempo necessário para conversão do óxido, a mistura foi decantada e o precipitado lavado várias vezes com água destilada até ausência de cloreto, detectável pelo teste com nitrato de prata. O resíduo sólido foi seco em estufa a 40 °C, triturado em gral de ágata e acondicionado em recipiente adequado.

### **3.2.3 – Ferridrita**

Em 500 mL de água destilada, contidos em frasco de polietileno, foram dissolvidos 27,0 g de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O e adicionados aproximadamente 280 mL de solução de KOH 1 mol L<sup>-1</sup>. Com auxílio de uma bureta, novas quantidades de base foram adicionadas lentamente até o pH da mistura ficar entre 7 e 8. A mistura foi agitada vigorosamente e o sobrenadante descartado. O resíduo foi lavado várias vezes com água destilada até ausência de cloreto, detectável pelo teste com nitrato de prata e filtrado em funil com placa de vidro sinterizado.

Essa síntese (SCHWERTMANN & CORNELL, 1991) leva à formação de óxido de ferro de cor marrom escura, pobremente cristalino que no difratograma de raios-X aparece com duas bandas arredondadas.

O sólido obtido foi seco ao ar e depois triturado em gral de ágata e acondicionado em recipiente adequado.

### 3.2.4 – Lepidocrocita

A síntese da lepidocrocita, descrita por SCHWERTMANN & CORNELL (1991), foi executada usando-se um arranjo experimental constituído de um recipiente de 1000 mL de capacidade, colocado sobre um agitador magnético. Junto a esse arranjo foi adaptada uma bureta, o eletrodo de vidro de um pHmetro e um tubo de polietileno contendo em sua extremidade uma placa porosa. Com a placa porosa colocada na altura suficiente para não chocar com a barra magnética, foram adicionados ao recipiente 600 mL de solução contendo 23,86 g de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Sob agitação constante o pH da solução foi ajustado para 6,7-6,9 pela adição de solução de  $\text{NaOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , pela bureta. Um fluxo de ar, gerado por uma bomba, foi canalizado pelo tubo de polietileno até a placa porosa e borbulhado na solução. A acidez gerada pela oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  e sua hidrólise foi prontamente neutralizada pela adição de novas porções de solução de  $\text{NaOH}$  gotejada pela bureta. O precipitado de cor escura inicialmente formado foi sendo convertido lentamente em um precipitado de cor verde e finalmente de cor alaranjada. Depois de aproximadamente 1 hora o precipitado estava totalmente de cor alaranjada e o pH da solução não mais se alterava. A mistura foi deixada ainda sob agitação e sob o fluxo de ar por aproximadamente 3 horas, não sendo observada mais nenhuma modificação de pH.

A mistura formada foi decantada e o precipitado lavado várias vezes com água destilada até ausência de cloreto, detectável pelo teste com nitrato de prata. Depois de filtrado e lavado o precipitado foi secado ao ar e depois em estufa a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . O sólido foi cuidadosamente triturado em gral de ágata e acondicionado em recipiente adequado.

### 3.2.5 – Maghemita

A síntese da maghemita utilizada neste trabalho foi semelhante à descrita por SCHWERTMANN & CORNELL (1991), que consiste em aquecer

por 2 horas, a 250 °C, lepidocrocita sintética, em um forno elétrico pré-aquecido. O sólido obtido, de cor marrom escura, mostrou ser magnético. O sólido foi acondicionado em recipiente adequado.

### **3.3 – Preparo de amostras para calibração multivariada**

#### **3.3.1 – Conjunto de calibração ou de treinamento**

Foram preparadas sete séries de padrões contendo óxidos de ferro sintéticos associados à matriz de solo desferrificada. As séries, nomeadas com as letras A; B; C; D; E; F e G, contendo teores totais de óxido de ferro iguais a 0,5; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0 e 40,0% respectivamente, expressos em massa dos óxidos, constituíram o conjunto de calibração ou de treinamento. Cada uma dessas séries foi preparada pela mistura da matriz de solo desferrificada com os óxidos de ferro sintéticos. Os padrões de cada série continham separadamente, cada um dos cinco óxidos de ferro e também todas as combinações possíveis entre dois, três, quatro e os cinco diferentes óxidos de ferro. Com esse planejamento experimental foram contempladas todas as possíveis combinações entre os cinco óxidos de ferro num intervalo de concentração entre 0,5 e 40 %, perfazendo 217 padrões do conjunto de treinamento. Esquemáticamente, o conjunto das sete séries de padrões constituem-se em sete matrizes de 31 linhas por 6 colunas, Figura 6. Os teores de cada um dos óxidos das séries estão no Anexo 1, quadros 1 a 7. O conjunto de treinamento assim estabelecido foi utilizado para obtenção dos espectros de reflectância difusa na região do visível entre 390 e 700 nm.

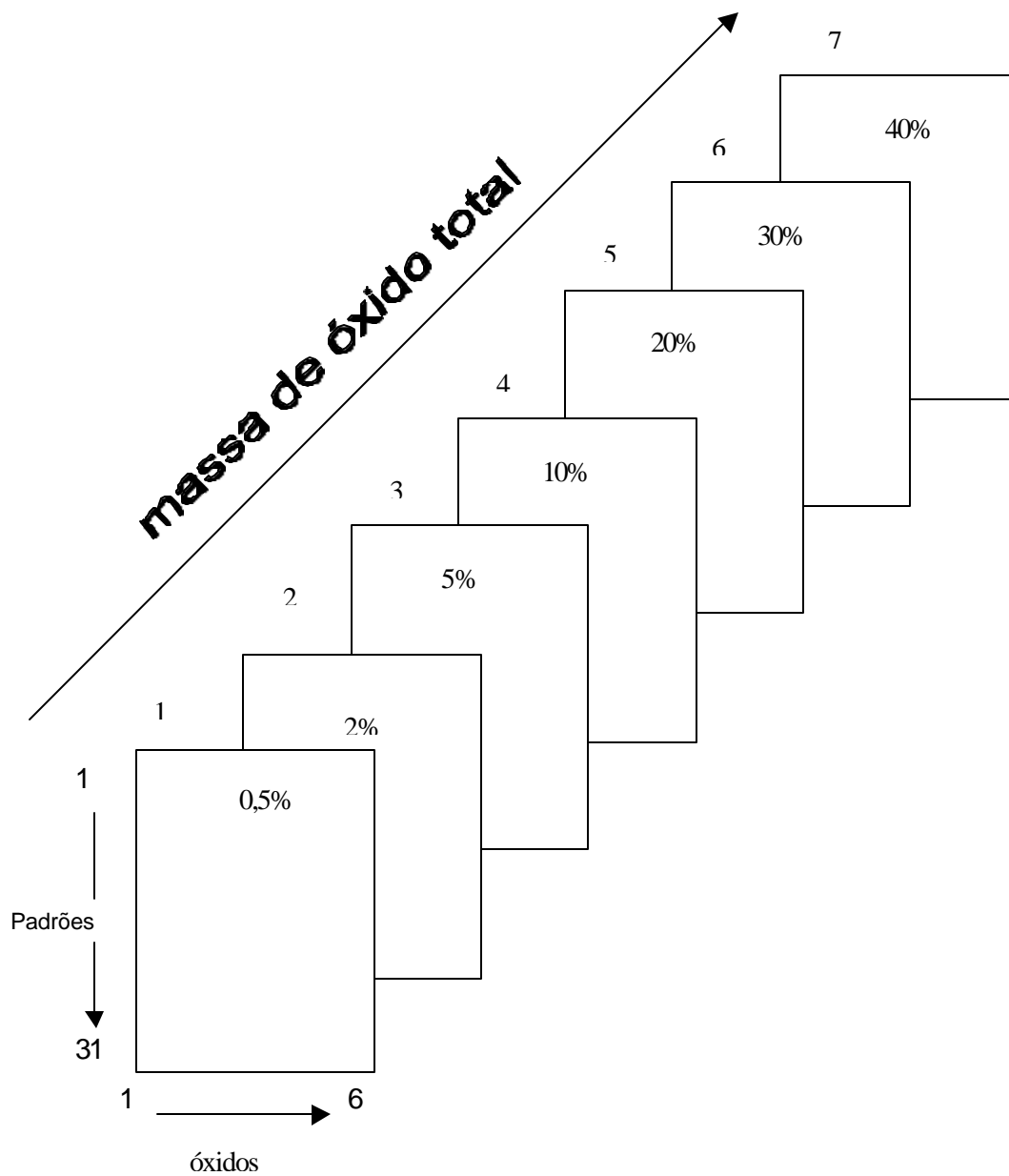


Figura 6 – Representação esquemática das matrizes de concentração dos óxidos de ferro do conjunto de calibração ou de treinamento.

### **3.3.2 – Conjunto de validação**

Na calibração multivariada é comum preparar uma série de padrões, além daqueles usados no treinamento, para avaliar se o modelo obtido pelo conjunto de treinamento é adequado. O conjunto de validação foi preparado pela mistura dos óxidos de ferro sintéticos à matriz de solo desferrificada. O conjunto de validação, constituído de 36 padrões foi preparado pela mistura dos óxidos de ferro sintéticos à matriz de solo desferrificada à semelhança do conjunto de treinamento, em diferentes combinações (Quadro 1 ).

### **3.4 - Espectros de reflectância difusa.**

Os espectros de reflectância difusa foram adquiridos, na região do visível (390 a 700 nm) em um espectrofotômetro de duplo feixe da GBC, modelo CINTRA 20. Ao espectrofotômetro estava associada uma esfera de reflectância de 10 cm de diâmetro revestida com material sintético Spectralon<sup>®</sup>, com duas janelas. O espectro de reflectância foi obtido por varredura na faixa estabelecida, com uma velocidade de 52 nm/minuto. As medidas foram adquiridas de 0,5 em 0,5 nm e uma espessura de fenda de 2 nm. Os dados espectrais foram gravados em arquivos eletrônicos de formato adequado ao “software” que gerencia o equipamento. Os dados espectrais de cada um dos espectros foram também gravados em arquivos eletrônicos no formato ASCII. De cada padrão do conjunto de treinamento foram conseguidos três espectros e usado o valor médio dessas três medidas.

As condições ideais para aquisição dos espectros foram estabelecidas após experimentação com diferentes velocidades de varredura (20; 32; 52; 82; 112 e 152 nm/minuto) de 0,5 em 0,5 nm, variando também a abertura da fenda.

Quadro 1 – Teores dos óxidos de ferro sintéticos (% em massa) associados à matriz de solo desferrificada, do planejamento experimental usado no modelo de calibração multivariada como conjunto de validação.

Amostra	Hem (%)	Goet (%)	Lepid (%)	Magh (%)	Ferr (%)	Total (%)
01	0,41	0,6	0,33	0	0	1,34
02	0,25	0,64	0	0,32	0	1,21
03	0,37	0,52	0	0	0,62	1,51
04	0	0,6	0,28	0,38	0	1,26
05	0	0,45	0,39	0	0	0,84
06	0,4	0,28	0,43	0,29	0,3	1,70
07	1,57	1,31	0,65	0	0	3,53
08	0,69	1,88	0	0,72	0	3,29
09	0,77	1,27	0	0	1,26	3,3
10	0	1,95	0,86	0,71	0	3,52
11	0	1,25	1,28	0	0,84	3,37
12	0,78	0,66	0,74	0,85	0,71	3,74
13	3,2	2,44	1,65	0	0	8,29
14	1,78	4,77	0	1,63	0	8,18
15	1,98	3,33	0	0	3,14	8,45
16	0	4,69	4,71	1,6	0	11,00
17	0	3,12	3,25	0	1,57	7,94
18	1,63	1,72	1,82	0,81	0,88	6,86
19	6,07	6,01	3,1	0	0	15,18
20	3,01	8,94	0	2,94	0	14,89
21	3,01	5,84	0	0	5,94	14,95
22	0	8,86	2,97	3,01	0	14,84
23	0	5,95	6,01	0	3,01	14,97
24	3,31	2,99	3,06	1,52	1,64	12,52
25	11,16	10,09	4,98	0	0	26,23
26	5,43	14,86	0	5,23	0	25,52
27	5,15	9,97	0	0	10,13	25,25
28	0	15,1	4,99	5,22	0	25,31
29	0	10	10	0	5,18	25,18
30	5,02	5,18	5,41	2,78	3,22	21,61
31	13,99	13,85	6,84	0	0	34,68
32	7,83	20,86	0	6,88	0	35,57
33	8,11	7,56	0	0	15,05	30,72
34	0	21	7,09	9,91	0	35,00
35	0	13,62	14,21	0	7,21	35,04
36	7,65	7,74	7,51	3,87	3,83	30,60

Ao iniciar, e periodicamente, era adquirida nova linha de base com os acessórios próprios constituídos de material branco de referência com reflectância igual a unidade.

Os espectros das amostras sintéticas e das amostras naturais foram adquiridos usando como branco óxido de magnésio, contido em lâmina de alumínio.

As amostras naturais e os padrões foram prensados levemente em lâminas de alumínio contendo uma abertura de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$ , coincidente com as janelas da esfera de reflectância (Figura 05). A lâmina de alumínio, colocada sobre um papel de filtro, tinha sua abertura preenchida com a amostra que era prensada levemente com os dedos protegidos por papel alumínio. A face da amostra voltada para o papel de filtro tinha o aspecto liso, mas não apresentava espelhamento. A amostra prensada nessa abertura da lâmina era colocada no porta-amostra da esfera de reflectância, em posição vertical, com a face que estava em contato com o papel de filtro voltada para a fonte de radiação.

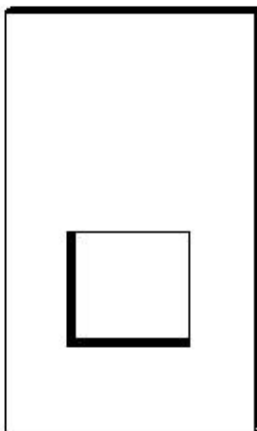


Figura 7 – Representação de lâmina usada, como porta amostra, na obtenção dos espectros de reflectância.

### 3.5 – Processamento dos dados espectrais

Os dados espectrais de cada um dos padrões, constituintes do conjunto de calibração ou de treinamento e de todas as outras amostras (conjunto de validação e amostras naturais), foram arquivados no formato adequado do “software” que gerencia o equipamento e também convertidos para o formato ASCII.

Usando o “software” comercial, ORIGIN<sup>®</sup>, esses dados foram importados e incorporados a uma planilha eletrônica contendo os comprimentos de onda de 390 a 700 nm (de 0,5 em 0,5 nm). Essa planilha foi inicialmente constituída de duas colunas (comprimento de onda e reflectância difusa) e 621 linhas. Usando esse “software”, os dados de reflectância difusa foram tratados com a finalidade de se obter os dados de interesse no formato desejado.

Os espectros de reflectância difusa de cada um dos 218 padrões (217 padrões mais 1 branco da matriz desferrificada) foram matematicamente tratados com a finalidade de eliminar as pequenas imperfeições ou ruídos. Por esse tratamento os gráficos foram suavizados usando o cálculo das médias dos pontos adjacentes. De acordo com os resultados experimentados e o recomendado por BARRÓN et al. (2000), foi usada para a suavização a média de 21 pontos.

Do espectro da porcentagem de reflectância suavizado foram obtidos os gráficos do inverso da reflectância (1/R) e os gráficos da função Kubelka-Munk. A função Kubelka-Munk foi calculada pela expressão:

$$f(KM) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Dos espectros do inverso da reflectância (1/R) e da função Kubelka-Munk foram obtidos os gráficos da primeira e segunda derivadas. Após a obtenção dos gráficos da primeira e segunda derivadas das duas funções (1/R e KM) os mesmos foram ainda suavizados.



da função foi obtida a matriz D1KM e dos dados da segunda derivada da função foi obtida a matriz D2KM.

Outra matriz de 218 linhas e 6 colunas foi construída com os dados de concentração dos óxidos de ferro de todos os 218 padrões.

Todos os dados obtidos da reflectância, incluindo os padrões do conjunto de calibração ou treinamento, as amostras do conjunto de validação, e das amostras de solo, foram submetidos aos mesmos tratamentos.

### **3.6 – Avaliação dos dados espectrais pela calibração multivariada**

#### **3.6.1 – Conjunto de calibração ou de treinamento**

Os dados espectrais D1RFL, D2RFL, D1KM, D2KM do conjunto de calibração, dispostos em quatro matrizes de 218 linhas por 621 colunas, foram tratados separadamente. Usando comandos contidos em rotinas do programa PLS, em ambiente MATLAB, foi executada a calibração multivariada dos dados espectrais de cada um dos conjuntos. A calibração multivariada foi executada estabelecendo o modelo que correlaciona melhor a matriz de concentração e a matriz dos dados espectrais (D1RFL, D2RFL, D1KM e D2KM). Para cada um dos conjuntos de dados (D1RFL, D2RFL, D1KM e D2KM) foram feitas diversas tentativas de ajustes no sentido de obter melhores resultados com o conjunto de validação.

#### **3.6.2 – Conjunto de validação**

Os dados espectrais (D1RFL, D2RFL, D1KM, D2KM) do conjunto de validação, contidos em arquivos eletrônicos, são constituídos de matrizes de 36 por 621, correspondendo aos espectros dos 36 padrões.

O modelo de calibração obtido para cada um desses conjuntos de dados espectrais foi aplicado aos dados do conjunto de validação e as concentrações de cada um dos cinco óxidos de ferro e o teor total foram estimados simultaneamente.

### **3.7 – Amostras de solo**

Foram utilizados nesse trabalho os horizontes B de cinco tipos de solos obtidos do banco de solos do laboratório de Mineralogia da UFV. A classificação e procedência dos solos são apresentados no Quadro 2.

Quadro 2 – Identificação, classificação e localização da coleta das amostras de solos

Ident.	Horiz.	Sistema brasileiro	Sistema americano	Local da Coleta
			Soil Taxonomy	
1	B	Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd)	Typic Hapludox	Viçosa - MG
2	B	Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd)	Typic Hapludox	São Gotardo - MG
3	B	Latossolo Bruno (LB)	Xantic Hapludox	Poços de Caldas - MG
4	B	Latossolo Vermelho distrófico (LVd)	Rhodic Haplustox	Sete Lagoas - MG
5	B	Latossolo Vermelho Acriférico(LV)	Rhodic Haplustox	Capinópolis - MG

### **3.7.1– Tratamento das amostras de solo**

As amostras de solos (TFSA) foram submetidas a tratamentos com a finalidade de remover a matéria orgânica e para concentração dos óxidos de ferro.

#### **3.7.1.1 – Remoção da matéria orgânica.**

Cada uma das amostras foi triturada em almofariz e a matéria orgânica foi oxidada pelo tratamento com hipoclorito de sódio, em banho maria a 60 °C por 30 minutos, centrifugando e eliminando o sobrenadante. O procedimento foi repetido mais duas vezes. Após a oxidação da matéria orgânica, cada amostra foi finamente triturada em gral de ágata e delas foram obtidos os espectros de reflectância difusa nas condições estabelecidas nos itens 3.4 e 3.5.

#### **3.7.1.2 – Concentração dos óxidos de ferro**

As cinco amostras de solos, após remoção da matéria orgânica, foram tratadas com solução de NaOH 5 mol L<sup>-1</sup> para concentração dos óxidos de ferro segundo técnica descrita por KAMPF & SCHWERTMANN (1982).

As amostras de solos concentradas foram analisadas por espectroscopia Mössbauer no laboratório de Física da UnB, à temperatura do ambiente (~300 K) e temperatura do nitrogênio líquido (~85 K).

### **3.7.1.3 – Extração dos óxidos de ferro**

As amostras de solos foram, separadamente, tratadas com extratores ácido oxálico/oxalato de amônio (McKEAGUE & DAY, 1966) e com Ditionito/Citrato (COFFIN, 1963) para remoção dos óxidos de ferro amorfos e óxidos de ferro cristalinos, respectivamente.

### **3.8 – Difração de raios-X.**

Os óxidos de ferro sintéticos e as amostras de solo foram submetidas a análise mineralógica por difração de raios-X, usando equipamento da marca Rigaku. Os difratogramas foram obtidos numa escala horizontal de  $0,5 \text{ cm} / ^\circ 2\theta$  entre  $20$  e  $85^\circ$ , usando fonte de radiação de ferro.

### **3.9 – Medidas de magnetização**

As medidas de magnetização de saturação da maghemita sintética e das amostras de solo foram feitas utilizando um magnetômetro portátil, com campo fixo de  $0,3 \text{ T}$ .

#### 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os óxidos de ferro sintetizados segundo técnicas descritas por SCHWERTMANN & CORNELL (1991) com pequenas modificações, são sólidos de cores características e foram utilizados como padrões nesse trabalho. Além do estudo dos seus espectros de reflectância difusa na região do visível, os óxidos de ferro foram caracterizados por difração de raios-X (Figuras 9 a 13).

Para a hematita, goethita e lepidocrocita (Figuras 9, 10 e 11) os dados extraídos dos difratogramas são concordantes com os dados tabelados (BESOAIN, 1985; CHEN, 1977). Esses difratogramas são claros, praticamente desprovidos de ruídos e com os picos bem definidos.

Para a ferridrita (Figura 13), o difratograma é concordante com o descrito por SCHWERTMANN & CORNELL (1991). A ferridrita, por ser pobremente cristalina tem difratograma com muito ruído e com dois máximos em  $^{\circ} 2\theta$  iguais a 43,9 e 81,0.

A maghemita, sintetizada pelo aquecimento da lepidocrocita a 250  $^{\circ}\text{C}$ , é um sólido de cor castanho avermelhado, magnético, mas com um difratograma menos claro que os demais (Figura 12). O difratograma mostra-se com

bastante ruído, mas com picos ocorrendo em  $^{\circ} 2\theta$  e espaçamentos concordantes com os valores tabelados (BESOAIN, 1985; CHEN, 1977).

Os principais ângulos de difração dos óxidos de ferro sintéticos obtidos dos difratogramas de raios-X usando tubo de ferro, bem como os espaçamentos estão concordantes com os dados tabelados.

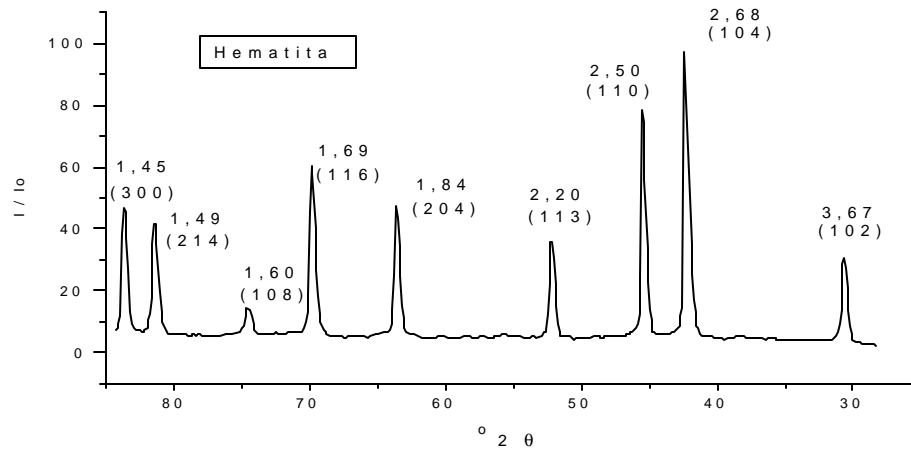


Figura 9 – Difratograma de raios-X da hematita sintética, obtido com fonte de radiação de ferro ente 30 e 85  $^{\circ} 2\theta$ .

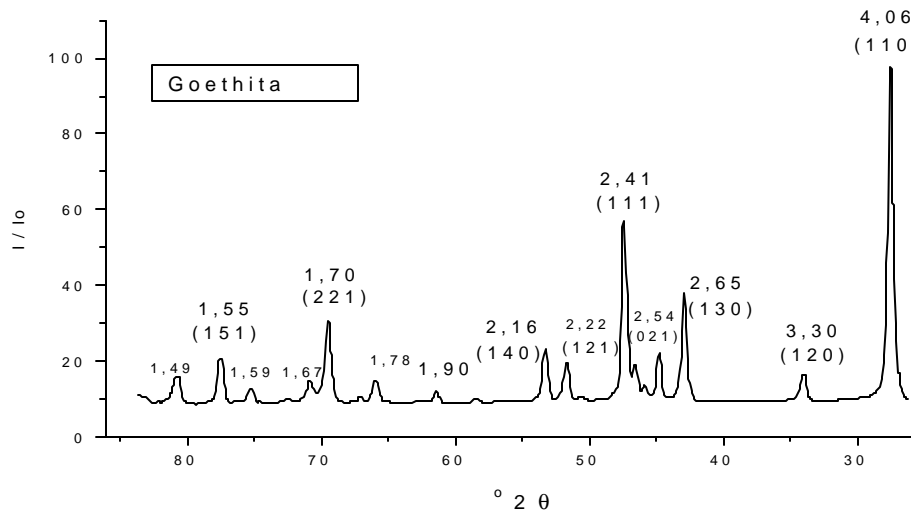


Figura 10 – Difratograma de raios-X da goethita sintética, obtido com fonte de radiação de ferro ente 25 e 85  $^{\circ} 2\theta$ .

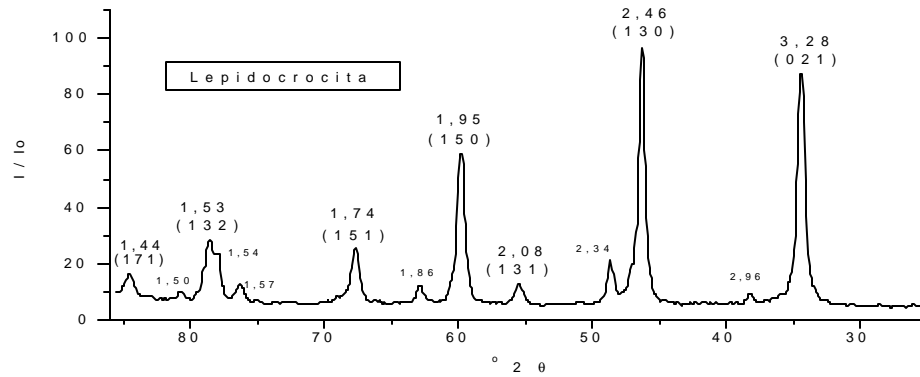


Figura 11 – Difratoograma de raios-X da lepidocrocita sintética, obtido com fonte de radiação de ferro ente 30 e 85° 2θ.

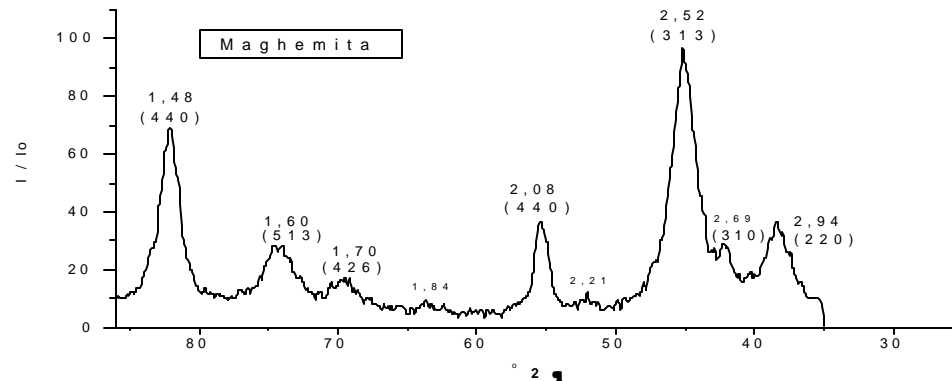


Figura 12 – Difratoograma de raios-X da maghemita sintética, obtido com fonte de radiação de ferro ente 30 e 85° 2θ.

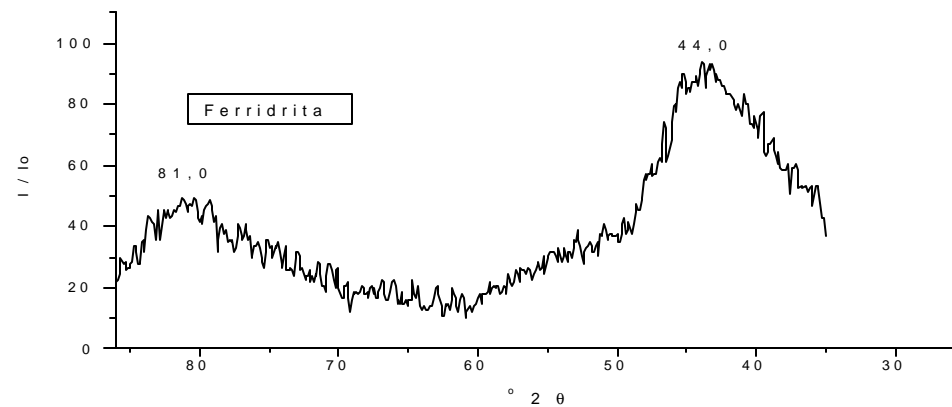


Figura 13 – Difratoograma de raios-X da ferridrita sintética, obtido com fonte de radiação de ferro ente 30 e 85° 2θ.

#### 4.1 - As cores dos óxidos de ferro sintéticos

Em razão da estrutura cristalina e do arranjo dos átomos, os óxidos de ferro possuem propriedades óticas diferentes. Embora não sejam grandes as diferenças de cores entre alguns óxidos de ferro, é possível, quando isolados, identificar os mesmos pelas suas cores. Assim como os óxidos de ferro naturais, os óxidos de ferro sintéticos possuem cores características. Os óxidos de ferro sintéticos têm alto poder pigmentante, a exceção da ferridrita. Em misturas com a matriz de solo desferrificada na proporção de 40 % em massa, as cores são bem próximas das cores dos óxidos puros. As cores das misturas dos óxidos de ferro com a matriz de solo desferrificada, na escala Munsell, estão no Quadro 3.

Comparativamente, o solo desferrificado mostra-se quase desprovido de cor. O resíduo, após a desferrificação com ditionito-citrato, mantém ainda uma leve coloração que se aproxima de cinza claro, que no experimento, teve o papel de branco.

A hematita é de coloração vermelha intensa e com alto poder de pigmentação. As misturas de padrões contendo a hematita sintética, mesmo em pequenas proporções, mostram pigmentação perceptível. Em padrões contendo 0,5% de hematita sintética é possível identificar sua coloração.

A goethita, em mistura com a matriz de solo desferrificado na proporção de 40%, produz uma mistura de cor amarela que se assemelha a muitos solos ricos nesse óxido de ferro.

A lepidocrocita sintética, em mistura com a matriz de solo desferrificada produz um sólido de cor amarela relativamente próxima da cor da goethita.

A cor da mistura da matriz de solo desferrificado com a maghemita é próxima da coloração da mistura contendo hematita.

Por último, a tonalidade de cor obtida pela mistura da ferridrita com a matriz de solo desferrificada se assemelha com a da maghemita.

A ferridrita sintética tem pequeno poder de pigmentação e sua textura é tal que quando pura não foi possível mantê-la fixa na lâmina. Em razão disso optou-se pelas misturas, em proporção elevada (40 %), para se fazer a comparação das cores.

Quadro 3 – Escala de cores Munsell dos óxidos de ferro sintéticos, da matriz de solo desferrificada e das misturas da matriz desferrificada com os óxidos de ferro sintéticos, em proporção aproximada de 40 %, em massa.

Óxido	Fórmula ideal	Escala de cores do óxido puro	Escala de cores da mistura
Hematita	( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	10R 3/6	10R 4/8
Goethita	( $\alpha$ -FeOOH)	2,5Y 6/8	2,5Y 6/8
Lepidocrocita	( $\gamma$ -FeOOH)	7,5YR 5/8	7,5YR 6/8
Maghemita	( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	10R 3/4	2,5YR 4/8
Ferridrita	(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ±2FeOOH.2,6H <sub>2</sub> O)	10R 3/3	2,5Y 4/3
Matriz	-	5Y 8/2	-

Verifica-se, ainda, que as misturas com teores elevados dos óxidos produzem saturação das cores que torna difícil perceber as diferenças entre misturas de concentrações próximas. As cores das misturas dos óxidos de ferro com a matriz do solo são bem próximas das cores dos óxidos de ferro puros e também dos padrões de cores de óxidos sintéticos descritos por SCHWERTMANN & CORNELL (1991).

Em misturas, os óxidos de ferro sintéticos conferem às mesmas, cores características e de intensidades proporcionais às concentrações. Os óxidos de ferro com maior poder de pigmentação como a hematita, quando em mistura,

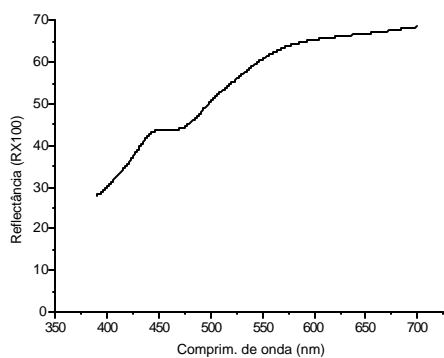
mostram nitidamente as diferenças de intensidade da cor em função da proporção na mistura.

Existindo proporcionalidade entre a intensidade da cor e a concentração em que o óxido de ferro está na mistura é possível imaginar métodos de quantificação de óxidos de ferro pela comparação das cores. Para tal são necessários equipamentos que sejam capazes de identificar e medir pequenas diferenças de intensidades das cores e relacionar essas medidas com concentrações. É necessário também estabelecer um método que seja capaz de identificar e quantificar os outros óxidos de ferro que podem também estar presentes.

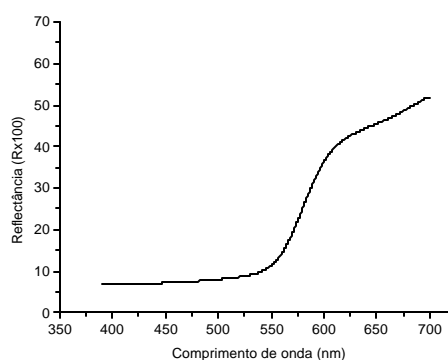
Métodos de análise relacionando cores de soluções transparentes com concentrações e equipamentos para medi-las já é do conhecimento do meio científico de longa data e são descritos em livros textos (STROBEL, 1973; SKOOG & LEARY, 1992, CHRISTIAN, 1994). Para amostras sólidas já estão disponíveis equipamentos capazes de medir a intensidade das cores. Usando o mesmo princípio ótico, existem também equipamentos que conseguem retirar informações espectrais, em diferentes faixas da radiação eletromagnética, de amostras sólidas.

#### **4.2 - Espectros de reflectância difusa dos óxidos de ferro sintéticos**

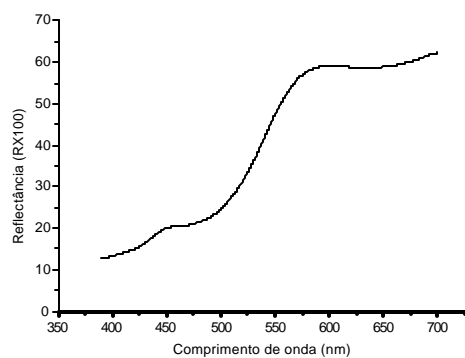
Os espectros de reflectância difusa dos óxidos de ferro sintéticos não contêm informações nítidas que possibilitem a identificação e quantificação dos mesmos. Na figura 14, estão representados os espectros de reflectância difusa da matriz de solo desferrificado e dos principais óxidos de ferro sintéticos: hematita, goethita, lepidocrocita, maghemita e ferridrita associados à matriz de solo desferrificada. Esses espectros foram adquiridos na região do visível, entre 390 e 700 nm, em condições otimizadas.



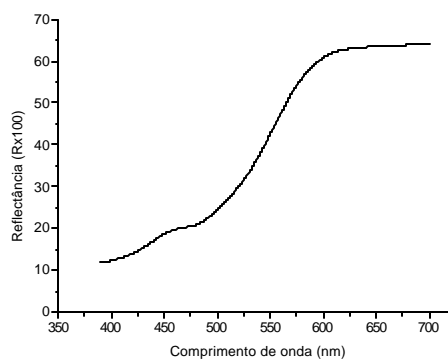
Matriz desferrificada



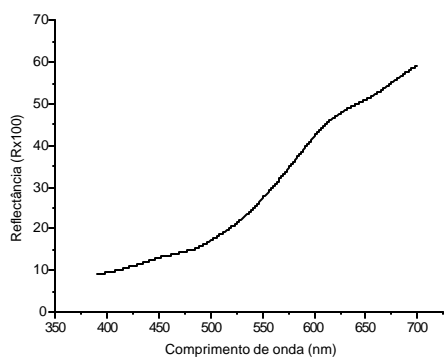
Hematita



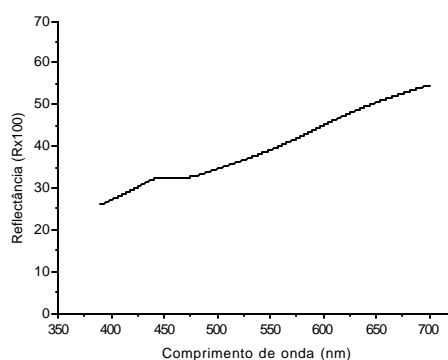
Goethita



Lepidocrocita



Maghemita



Ferridrita

Figura 14 – Espectros de reflectância difusa (Rx100) dos óxidos de ferro sintéticos associados a matriz de solo desferrificada, em concentrações aproximadas de 40 %, em massa.

Como podem ser observados, os espectros têm aproximadamente o mesmo comportamento com valores de reflectância (R) maiores para comprimentos de onda também maiores. As pequenas diferenças, no entanto, não são suficientemente nítidas para permitirem a identificação dessas espécies no solo pela simples análise dos seus espectros, principalmente porque essas espécies podem ocorrer no solo simultaneamente.

Nos casos em que as diferenças espectrais não são nítidas é possível tratar os dados de forma a intensificar suas pequenas variações. Uma das formas de tratar os dados com essas características é obter funções desses dados, com derivadas e logaritmos. O emprego dessas técnicas era de uso restrito, pelo grande volume de trabalho envolvido. São encontrados exemplos, em livros textos, de emprego da técnica na determinação de pontos de equivalência de curvas de titulação (SKOOG & LEARY, 1992), ou em determinações espectrofotométricas na região do visível como KITAMURA & MAJIMA (1983); KOSMAS et al. (1984) e MALENGREAU et al. (1994).

#### **4.3 - Tratamento matemático dos dados de reflectância**

Com a finalidade de se obter espectros de reflectância difusa das misturas dos óxidos de ferro com a matriz de solo desferrificada com um mínimo de ruído, foram testadas várias programações no equipamento. Após várias experiências foi possível estabelecer as condições mais adequadas para a obtenção dos espectros. As condições que mostraram melhores resultados foram aquelas em que se usou largura da fenda de 2 mm, leituras de 0,5 em 0,5 nm e velocidade de 52 nm/min. Nessas condições foi possível obter espectros de reflectância difusa de amostras entre 390 e 700 nm em aproximadamente 6 minutos. Foram obtidos, nesse caso, espectros com 621 pontos. Nessas condições foram obtidos espectros de reflectância difusa de todos os materiais usando-se como referência óxido de magnésio.

Uma outra forma de mostrar as características de cada espectro foi construir um novo gráfico envolvendo a relação entre os comprimentos de onda e o inverso da reflectância ( $1/R$ ). As diferenças entre os espectros pelo uso de

valores do inverso da reflectância (Figura 15), no entanto, ainda não são suficientemente nítidas para permitirem uma boa distinção de cada um dos óxidos de ferro.

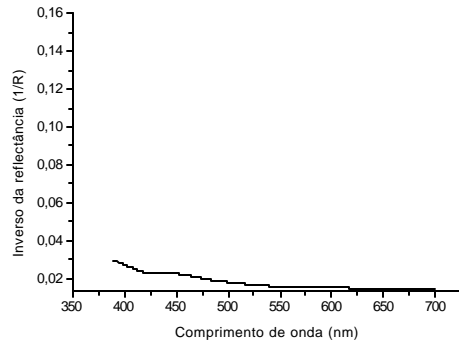
Outra forma de representar esses mesmos dados de reflectância é pela função refletividade, calculada pela função Kubelka-Munk (BARRÓN & TORRENT, 1986). O espectro da função Kubelka-Munk tem as mesmas características do espectro do inverso da reflectância, com valores proporcionalmente maiores (Figura 16). A função KM, da mesma forma que o inverso da reflectância, também não é suficiente para diferenciar os óxidos de ferro.

Outras duas formas de representar os dados de reflectância difusa são os valores da função logarítmica do inverso da reflectância ou da função Kubelka-Munk. A forma logarítmica de representar não contribui significativamente para a diferenciação dos espectros, embora utilizada em trabalhos de quantificação por reflectância difusa, na região do infravermelho (MASSERSCHMIDT et al., 1999).

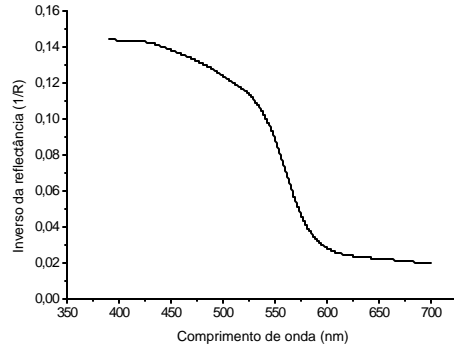
Os dados do inverso da reflectância ( $1/R$ ) e da função Kubelka-Munk carregam os ruídos contidos na aquisição dos espectros. Dessa forma, esses dados devem ser tratados de forma a minimizar o efeito dos mesmos para que não afetem os resultados.

Dos métodos matemáticos disponíveis em planilhas eletrônicas comerciais que, permitem a suavização desses espectros, existem a transformada de Fourier (AUBANEL & OLDHAN, 1985; BROWN & BEAR, 1993; SKOOG & LEARY, 1992) muito utilizada na análise de sinais eletrônicos. Também existe disponível o algoritmo de Savitsky-Golay (KOSMAS et al. 1984; BARRON et al., 2000) e também o método das médias móveis (MELLO, 1998).

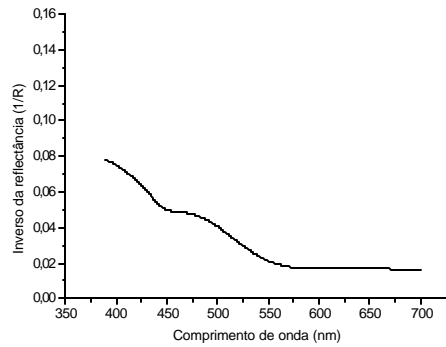
Neste trabalho foi utilizado o método das médias móveis usando 21 pontos. Por essa técnica foi possível retirar as imperfeições dos espectros sem retirar informações relevantes. Na Figura 17 está representado um detalhe do espectro de reflectância difusa ( $R$ ) da forma como foi obtido e o resultado da suavização usando a média de 21 pontos. A opção por esse número de pontos foi tomada em função dos resultados e da recomendação do trabalho de BARRÓN et al. (2000).



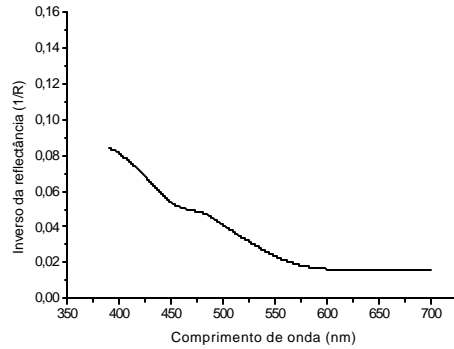
Matriz desferrificada



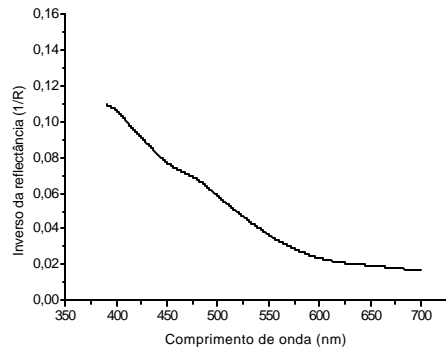
Hematita



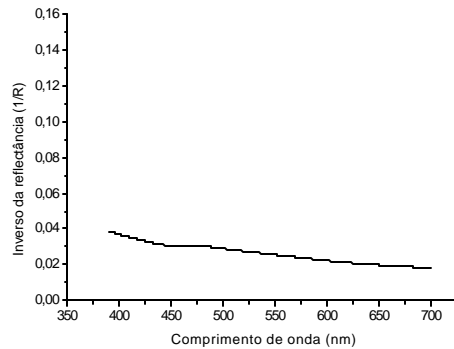
Goethita



Lepidocrocita

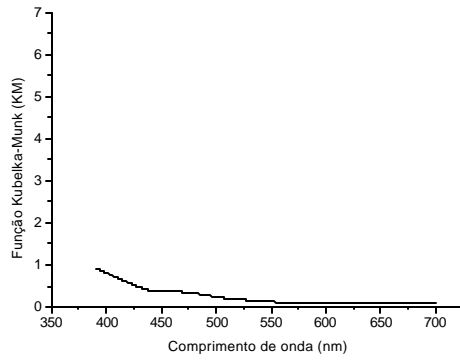


Maghemita

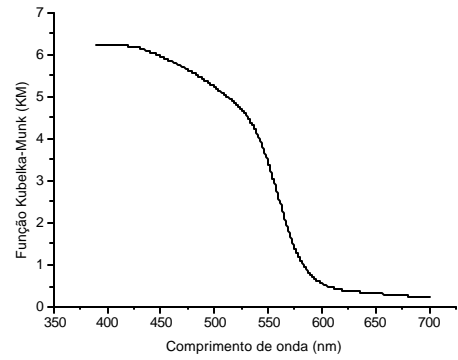


Ferridrita

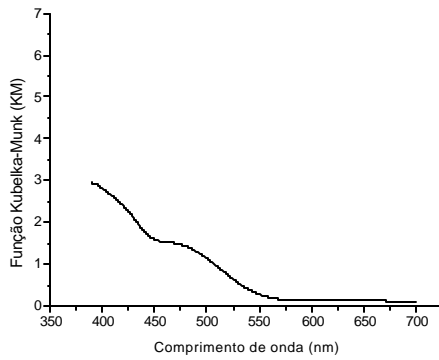
Figura 15 – Espectro do inverso da reflectância ( $1/R$ ) dos óxidos de ferro sintéticos associados à matriz de solo desferrificada em concentrações em torno de 40 % em massa.



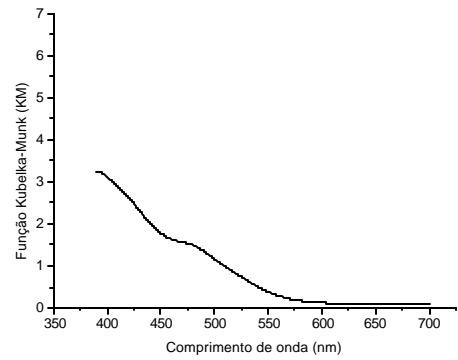
Matriz desferrificada



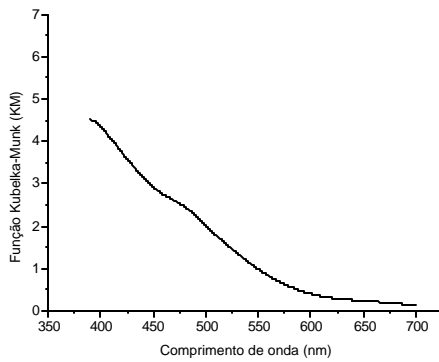
Hematita



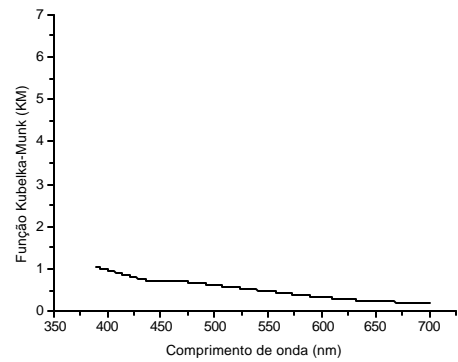
Goethita



Lepidocrocita



Maghemita



Ferridrita

Figura 16 – Espectro da função Kubelka-Munk dos óxidos de ferro sintéticos associados à matriz de solo desferrificada em concentrações em torno de 40 % em massa.

Dos espectros do inverso da reflectância ( $1/R$ ) e da função Kubelka-Munk (KM), depois de suavizados, foram obtidas a primeira e segunda derivadas. Com a obtenção da primeira e segunda derivadas, as características espectrais são realçadas, mostrando detalhes que, de certa forma, permitem melhor diferenciação entre os espectros. Com esse tratamento as imperfeições que ainda restam no espectro original são também realçadas e devem ser minimizadas. Por essa razão esses dados foram também suavizados. Na Figura 18, está um detalhe do espectro da primeira derivada do inverso da reflectância e dos dados suavizados. Observa-se que na borda inferior do detalhe do espectro existe pequena diferença nas profundidades. Essa diferença é a informação perdida quando se faz a suavização. Como se trata de uma técnica comparativa e sendo todos os espectros tratados de forma semelhante, essas diferenças provavelmente não influenciam os resultados finais.

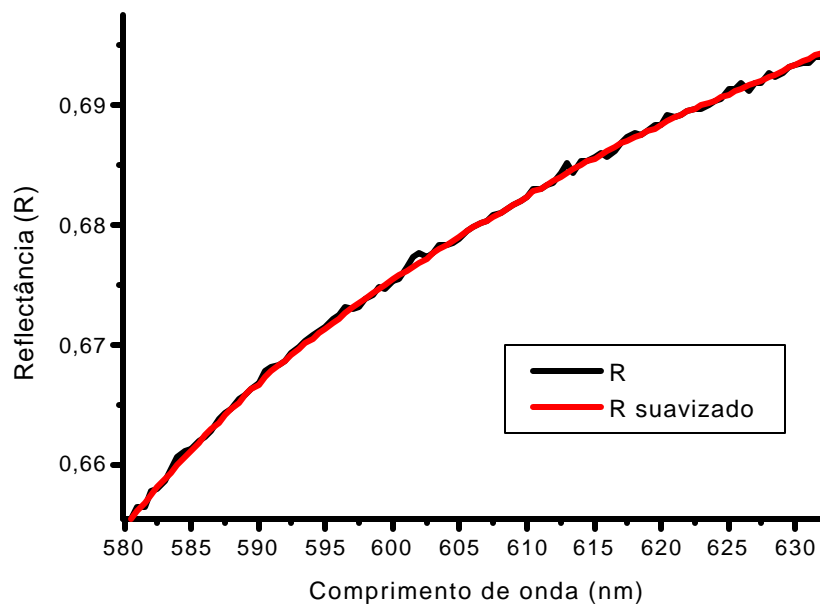


Figura - 17- Detalhe do espectro de reflectância difusa de um padrão sintético de óxido de ferro associado a matriz de solo desferrificado (linha preta) e o mesmo espectro suavizado usando média móvel de 21 pontos (linha vermelha).

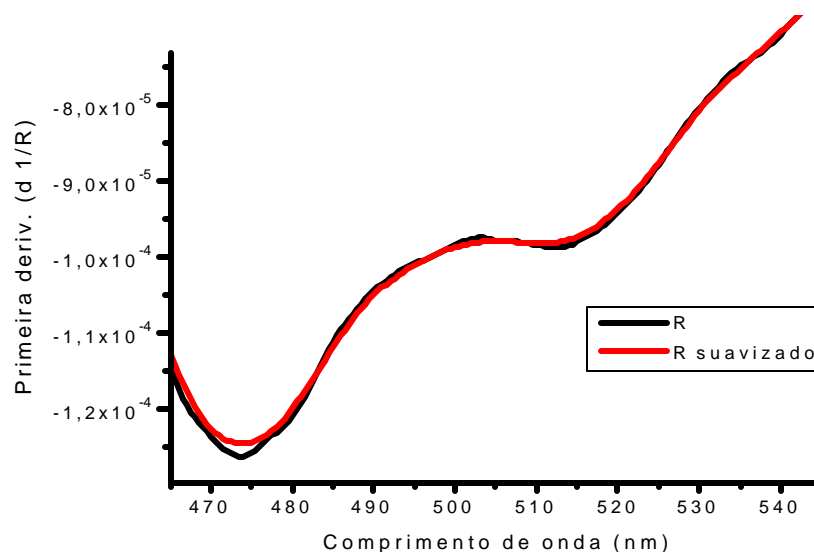


Figura 18 - Detalhe do espectro da primeira derivada do inverso da reflectância difusa de um padrão sintético de óxido de ferro associado a matriz de solo desferrificada (linha preta) e o mesmo espectro suavizado usando média móvel de 21 pontos (linha vermelha).

Os espectros da primeira derivada dos óxidos de ferro sintéticos associados à matriz de solo desferrificada trazem detalhes que permitem identificação dos sinais dos respectivos óxidos (Figura 19). Com esses espectros são realçadas diferenças próprias dos óxidos que os identifica. A semelhança do que foi obtido para os espectros do inverso da reflectância, foram também tratados os espectros da função Kubelka-Munk (KM). Como os espectros do inverso da reflectância são semelhantes aos espectros da função Kubelka-Munk, os seus espectros da primeira derivada também o são.

Os espectros da primeira derivada do inverso da reflectância da matriz de solo desferrificado e dos óxidos de ferro sintéticos associados a essa matriz possuem características que por uma observação detalhada é possível identificar os óxidos de ferro presentes. O espectro da matriz de solo desferrificada contém uma banda, não definida, na região entre 400 e 450 nm. A primeira banda, em 400 nm está associada a uma segunda banda em aproximadamente 425 nm. Uma outra banda de menor intensidade aparece em

480 nm. As amplitudes dessas bandas são de baixa intensidade, quando comparadas com as amplitudes do espectro da hematita.

No espectro da goethita (Figura 19), de características bem próximas da matriz de solo desferrificado, observa-se uma banda de maior intensidade em 430 nm. Aparece também, na forma de um ombro, uma banda em 400 nm, que pode ser da matriz do solo. Nesse espectro encontra-se, ainda, uma banda arredondada em 520 nm que, por se tratar de uma mistura, contém a banda característica da matriz, que é de menor intensidade. Deve-se ressaltar que as amplitudes dessas bandas são bem maiores que as da matriz.

O espectro da hematita (Figura 19) é o mais característico. Mostra uma única banda, de grande amplitude, em 560 nm. Mesmo estando em uma mistura as bandas características da matriz de solo desferrificada, não aparecem nitidamente por serem de amplitudes muito menores.

A lepidocrocita (Figura 19), tem seu espectro da primeira derivada do inverso da reflectância semelhante ao da goethita. De intensidades bem próximas às bandas do espectro da goethita observam-se bandas em 400, 425 nm e uma mal resolvida em 500 nm e uma segunda em 540 nm.

A maghemita tem cor diferente da sua precursora, a lepidocrocita. No entanto, seu espectro da primeira derivada do inverso da reflectância é semelhante ao da lepidocrocita (Figura 19). O espectro tem uma banda larga em torno de 420 nm, envolvendo as duas bandas que aparecem no espectro da lepidocrocita. Além disso, mostra bandas em 500 e 530 nm à semelhança da lepidocrocita.

A ferridrita tem espectro muito semelhante ao da matriz desferrificada inclusive com relação à intensidade. Uma pequena diferença aparece na região entre 500 e 700 nm que no caso do espectro da ferridrita tem uma banda alongada.

Os espectros da segunda derivada do inverso da reflectância mostram características outras mais nítidas que as de primeira derivada (Figura 20). Como é um espectro da segunda derivada, as regiões do espectro que possuem ponto de inflexão geram valores nulos da segunda derivada. Esses pontos correspondem a mínimos no espectro da primeira derivada.

A matriz de solo desferrificado tem um espectro da segunda derivada do inverso da reflectância com características próprias. A matriz de solo, usada

como branco nesse trabalho, foi obtida pela retirada da matéria orgânica e dos óxidos de ferro de uma amostra do horizonte B de um Latossolo. A goethita que pode ainda estar presente pode estar contribuindo para dar ao espectro essas características. O espectro da matriz (Figura 20), possui três bandas positivas em 405 nm, 440 nm e 500 nm, sendo a banda do meio bem definida e de boa amplitude relativa. Tem ainda uma pequena elevação em torno de 550 nm, não caracterizando uma banda propriamente dita. Em 475 nm aparece uma banda negativa bem acentuada, em relação às demais.

O espectro da goethita sintética associada à matriz de solo desferrificado tem características bem semelhantes às da matriz. A banda positiva em 450 nm fica mais nítida e de maior amplitude. As bandas em 400 e 500 nm desaparecem, enquanto uma banda negativa em 425 nm torna-se nítida. Por outro lado, a banda negativa em 475 nm torna-se mais acentuada e mais larga.

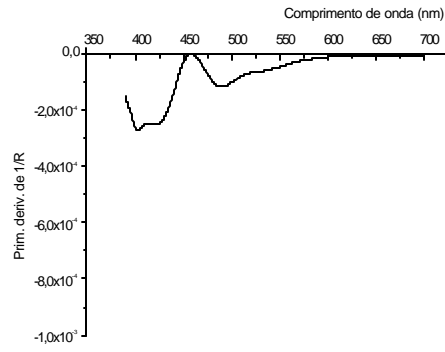
Estes resultados são concordantes com os resultados obtidos por KOSMAS et al. (1984) que relatam a existência de uma banda positiva em 447 nm e bandas negativas em 423 e 476 nm, para a goethita sintética. Resultados semelhantes são também relatados por MALENGREAU et al. (1994)

Os espectros da segunda derivada da lepidocrocita (Figura 20), é semelhante aos espectro da goethita como também ao espectros da matriz desferrificada, mas com amplitudes bem maiores, principalmente para a banda negativa em 475 nm.

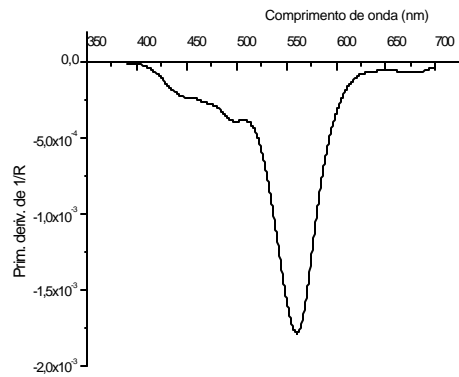
Segundo MALENGREAU et al. (1994), a banda negativa em 425 nm presente no espectro da segunda derivada do espectro de reflectância difusa da goethita pode ser usada para diferenciá-lo da lepidocrocita. Segundo seus resultados a lepidocrocita não a apresenta. No presente trabalho esse fato não foi observado no espectro da lepidocrocita, (Figura 20), como também não foi observado por BARRÓN et al. (2000) e SCHEINOST et al. (2000).

A maghemita e a ferridrita, que não transferem totalmente suas cores à mistura, têm espectros semelhantes ao da matriz de solo desferrificado.

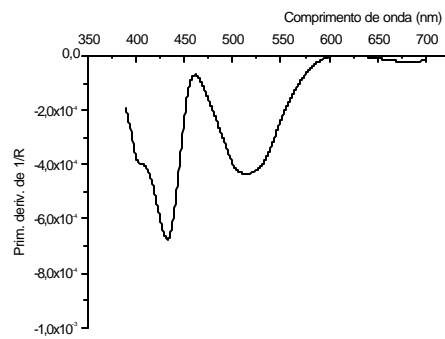
Diferenciando-se completamente dos demais, o espectro da derivada segunda do inverso da reflectância da hematita (Figura 20), mostra nitidamente duas bandas de alta intensidade. Uma delas, positiva, aparece em 575 nm e a outra, negativa e de mesma intensidade, aparece em 550 nm.



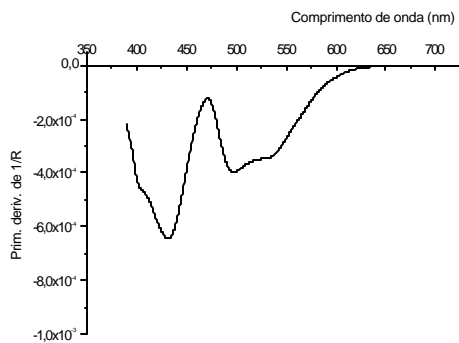
Matriz desferrificada



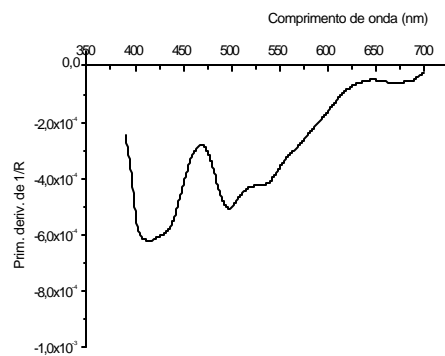
Hematita



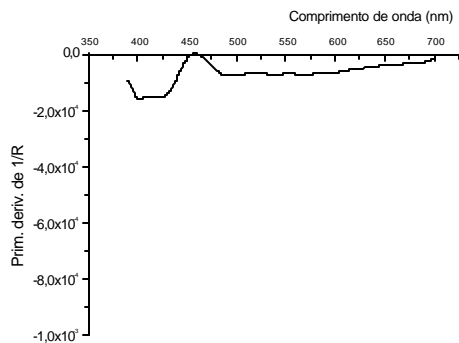
Goethita



Lepidocrocita

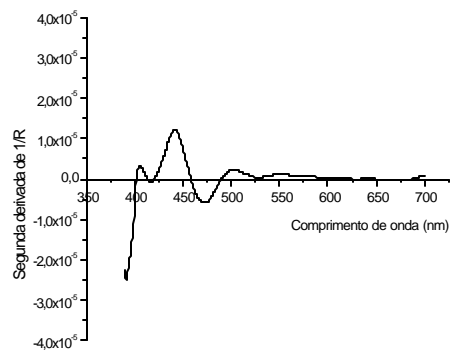


Maghemita

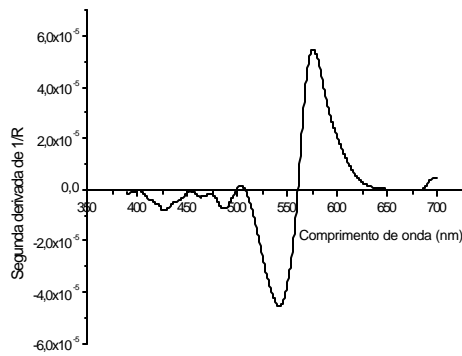


Ferridrita

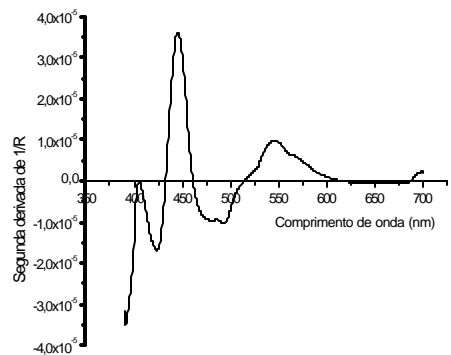
Figura 19 – Espectros da primeira derivada do inverso da reflectância difusa dos óxidos de ferro sintéticos associados à matriz de solo desferrificada numa proporção aproximada de 40% em massa.



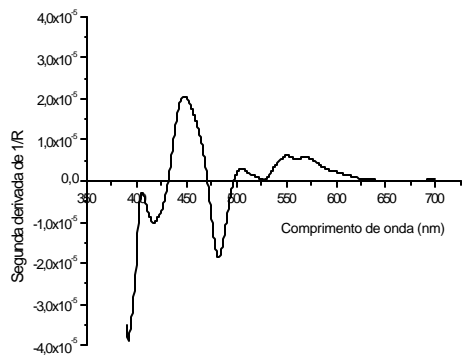
Matriz desferrificada



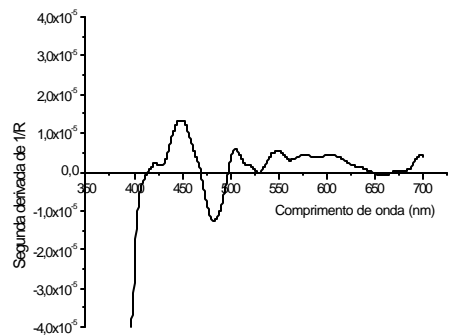
Hematita



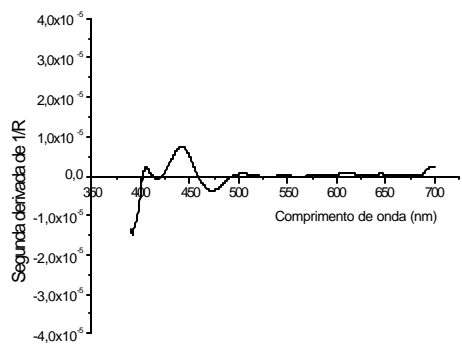
Goethita



Lepidocrocita



Maghemita



Ferridrita

Figura 20 – Espectros da segunda derivada do inverso da reflectância difusa, dos óxidos de ferro sintéticos associados à matriz de solo desferrificada numa proporção aproximada de 40% em massa.

Comparando-se os espectros da segunda derivada do inverso da reflectância ou da função Kubelka-Munk, chega-se à conclusão que é difícil identificar os óxidos de ferro pelos seus espectros. A exceção é a hematita, com espectro característico e com uma banda única de grande amplitude. Nas figuras 21 e 22, estão representados os espectros da primeira e segunda derivadas da função Kubelka-Munk, respectivamente, de todos os óxidos.

Para identificação e quantificação simultânea desses óxidos de ferro presentes em uma mesma amostra é necessário um método analítico bastante eficiente. O método deve ser capaz de identificar pequenas diferenças nos espectros e ainda ser capaz de correlacioná-las com as concentrações dos óxidos presentes.

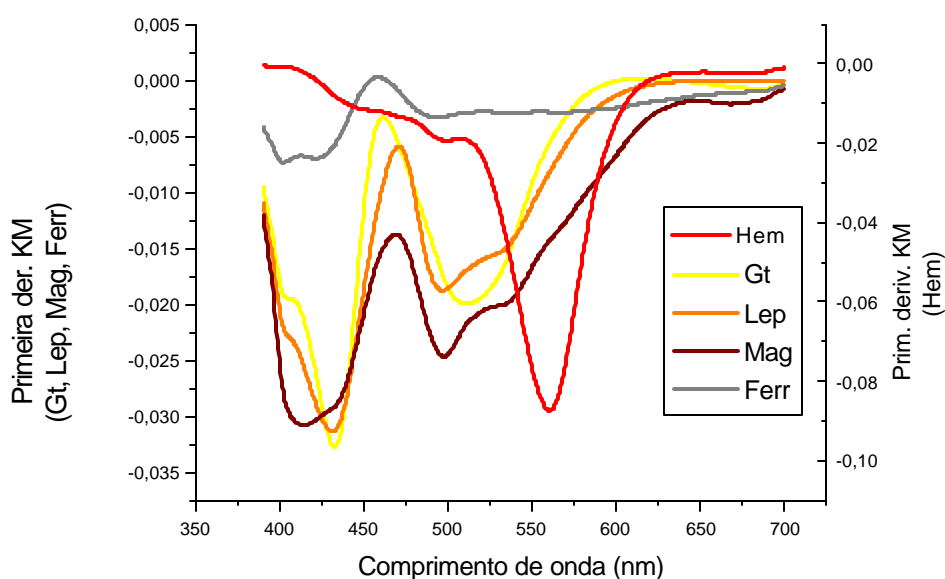


Figura 21 – Conjunto da primeira derivada dos espectros da função Kubelka-Munk dos óxidos de ferro: Hematita, Goethita, Lepidocrocita, Maghemita e Ferridrita, associados à matriz de solo desferrificado, numa concentração aproximada de 40%, em massa.

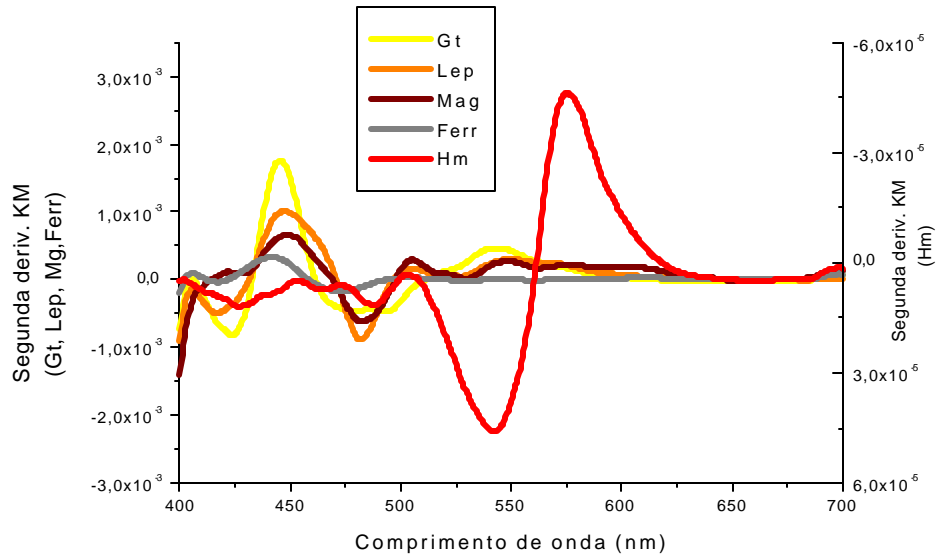


Figura 22 - Conjunto da segunda derivada dos espectros da função Kubelka-Munk dos óxidos de ferro: hematita, goethita, lepidocrocita, maghemita e ferridrita associados à matriz de solo desferrificada, numa concentração aproximada de 40 % em massa.

#### 4.4 - Efeito da concentração dos óxidos sintéticos na cor das misturas

Os óxidos de ferro e a matéria orgânica são os principais responsáveis pelas cores dos solos. A diversidade de cores dos solos está predominantemente associada às diferentes cores dos óxidos de ferro, suas associações e à suas quantidades relativas.

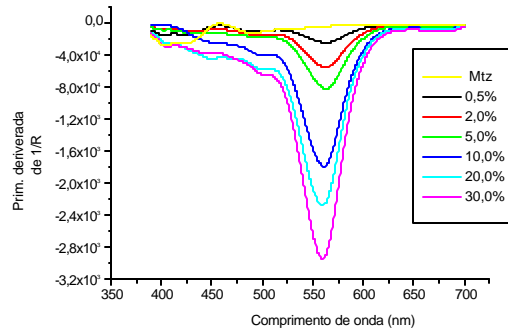
Assim como a concentração dos óxidos de ferro afeta a intensidade das cores das misturas, afetam também os espectros de reflectância (R), do inverso da reflectância (1/R) e de suas primeira e segunda derivadas. Nitidamente as concentrações dos óxidos de ferro afetam as amplitudes das bandas da primeira derivada da função Kubelka-Munk (Figura 23). Nessa comparação foram feitos os espectros de misturas de óxidos de ferro com a matriz desferrificada em concentrações iguais a 0,5; 2; 5; 10; 20 e 30 %. Os

espectros das misturas dos óxidos de ferro em concentrações iguais a 40 % não mostram a mesma tendência dos demais. As amplitudes dos espectros das misturas nessa concentração praticamente se confundem com os espectros das misturas com 30,0 % dos óxidos. Isso demonstra que a intensidade da cor fica saturada a partir de determinada concentração e o equipamento não é suficientemente sensível para mostrar tais diferenças.

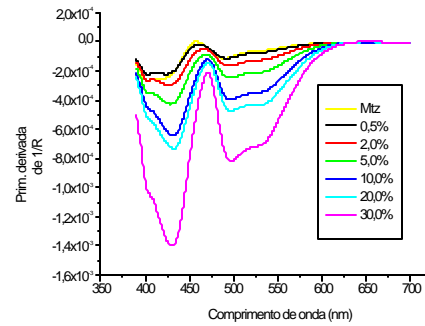
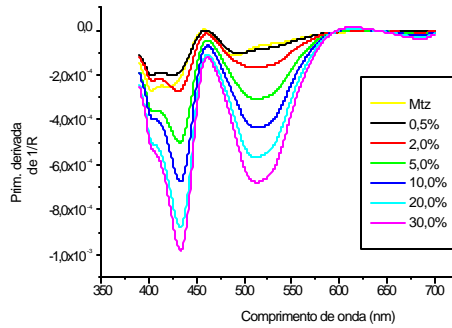
Os espectros da segunda derivada da função Kubelka-Munk ou do inverso da reflectância de cada um dos óxidos de ferro também são afetados pelas concentrações dos mesmos. Na Figura 24, estão representados conjuntos de espectros da segunda derivada da função Kubelka Munk dos óxidos de ferro em diferentes concentrações.

Os espectros de reflectância difusa sofrem influências variadas, realçadas nos espectros da primeira e segunda derivadas. No conjunto de espectros da maghemita (Figuras 23 e 24) observa-se que dois dos espectros têm características muito diferentes. Os espectros correspondentes às misturas contendo 5 e 20% do óxido de ferro, aparecem com desvios de aproximadamente 20 nm em relação aos demais, além disso, as amostras com 20 % têm no espectro amplitudes maiores que a amostra de 30 %. Esses dados foram excluídos do conjunto de calibração ao se fazer a calibração multivariada, como outros que apresentaram distorções detectadas na calibração.

Para a hematita e goethita especialmente e para os demais óxidos, observa-se nitidamente que existe relação entre as amplitudes das bandas e a concentração (Figuras 23 e 24). Essa relação foi utilizada por KOSMAS et al. (1984), BARRON et al. (2000) e SCHEINOST et al. (2000) para análise quantitativa da hematita e goethita. Especialmente para a ferridrita, os espectros da primeira derivada (Figura 23) e da segunda derivada (Figura 24) mostram relações diferentes com a concentração. Mesmo de coloração avermelhada forte a ferridrita não imprime bem sua cor às misturas. O espectro da primeira derivada mostra uma diminuição da intensidade da banda em 400-425 nm com o aumento da concentração. Comportamento semelhante é observado nos seus espectros da segunda derivada. Em outras palavras, a presença da ferridrita nas misturas diminui a amplitude das bandas.

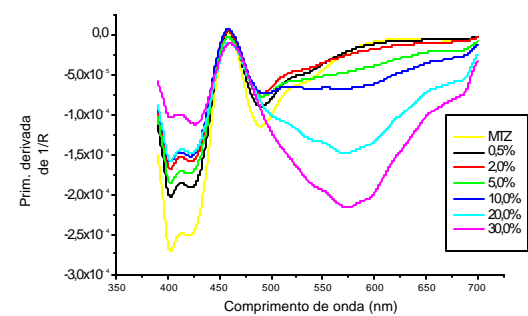
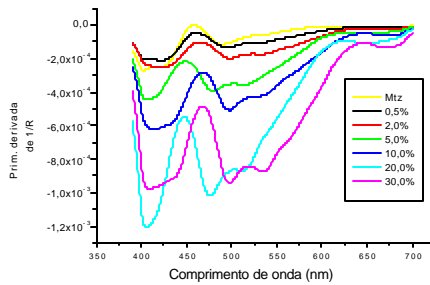


Hematita



Goethita

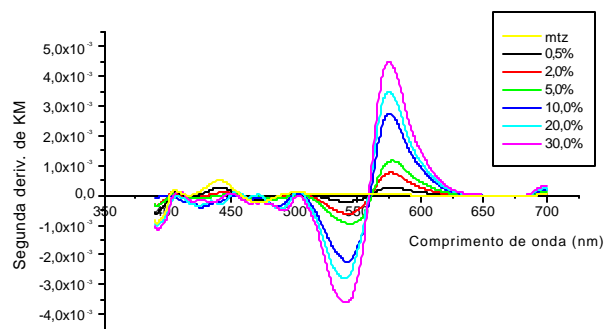
Lepidrocrocita



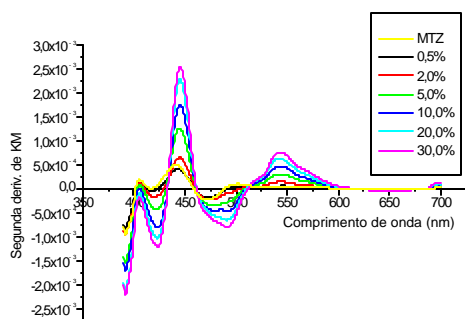
Maghemita

Ferridrita

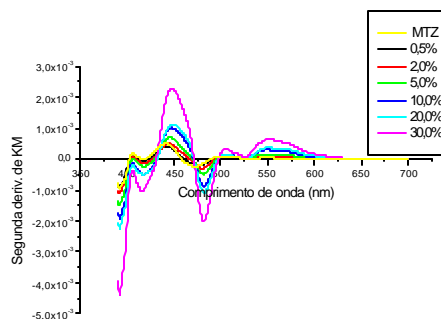
Figura 23 - Espectros da primeira derivada do inverso da reflectância ( $1/R$ ), na região do visível, dos óxidos de ferro sintéticos associados à matriz de solo desferrificado, em diferentes concentrações (0,5 % a 30,0 %).



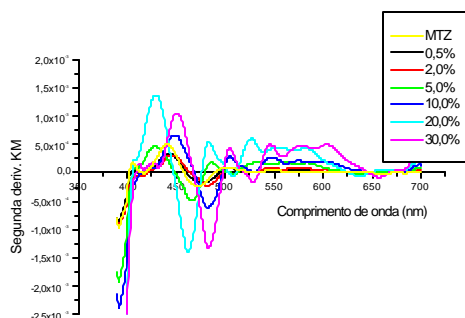
Hematita



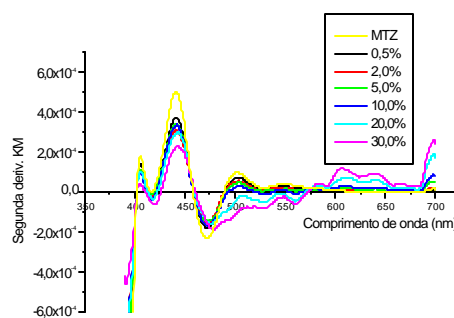
Goethita



Lepidocrocita



Maghemita



Ferridrita

Figura 24 - Espectros da segunda derivada da função Kubelka-Munk, na região do visível, dos óxidos de ferro sintéticos associados à matriz de solo desferificado, em diferentes concentrações (0,5 % a 30,0 %).

Existindo diferenças espectrais nítidas entre os espectros das espécies, proporcionalidade entre as amplitudes das bandas e as concentrações da espécie responsável por tal banda é possível estabelecer metodologia para quantificá-las. As metodologias espectroscópicas clássicas procuram relacionar as amplitudes das bandas em um determinado comprimento de onda característico daquela espécie e as concentrações dessas espécies. Essa correlação é feita para cada espécie que se quer quantificar. Para a determinação de várias espécies o processo torna-se trabalhoso, pois é necessário preparar a metodologia para cada componente isoladamente identificando a região característica do espectro para a espécie e fazer a medida espectroscópica na região em que não haja interferência das demais espécies.

Atualmente, estão disponíveis métodos matemáticos em programas computacionais comerciais que permitem estabelecer a relação entre as concentrações de várias espécies químicas simultaneamente, com suas características espectrais globais (FERREIRA et al., 1999).

No ambiente MATLAB existem programas que permitem correlacionar o conjunto de espectros de vários padrões contendo mistura de constituintes com a matriz de concentração desses padrões. Esses programas, contidos na caixa de ferramentas TOOLBOX, permitem a análise de uma grande variedade de dados espectrais ou de outras características e relacioná-las com suas concentrações.

Para se obter resultado mais confiável na calibração multivariada é necessário o preparo de um conjunto de calibração constituído de uma série de padrões contendo as espécies de interesse e procurar correlacioná-los com os dados espectrais. Esse conjunto de calibração, planejado previamente, deve conter padrões em concentrações variadas que contemplem as diversas possibilidades de combinações.

#### 4.5 - Calibração multivariada

Os quatro arquivos eletrônicos da primeira derivada e da segunda derivada do inverso da reflectância (D1RFL e D2RFL) e da primeira e segunda derivadas da função Kubelka-Munk (D1KM e D2KM) mais o arquivo da matriz de concentração (CONC) foram utilizados na análise de regressão dos quadrados mínimos parciais (PLS). Os dados espectrais da última série dos padrões (série G) correspondentes a um teor total de 40% de óxidos de ferro foram retirados da análise pela constatação de que não mostravam a mesma tendência das demais. Cada arquivo eletrônico, contendo os dados das derivadas de cada um dos 187 padrões, é constituído de uma matriz com as dimensões 187 x 621. Os conjuntos dos dados espectrais da primeira derivada e da segunda derivada do inverso da reflectância geram superfícies que podem ser representadas graficamente (Figuras 25 e 26 respectivamente).

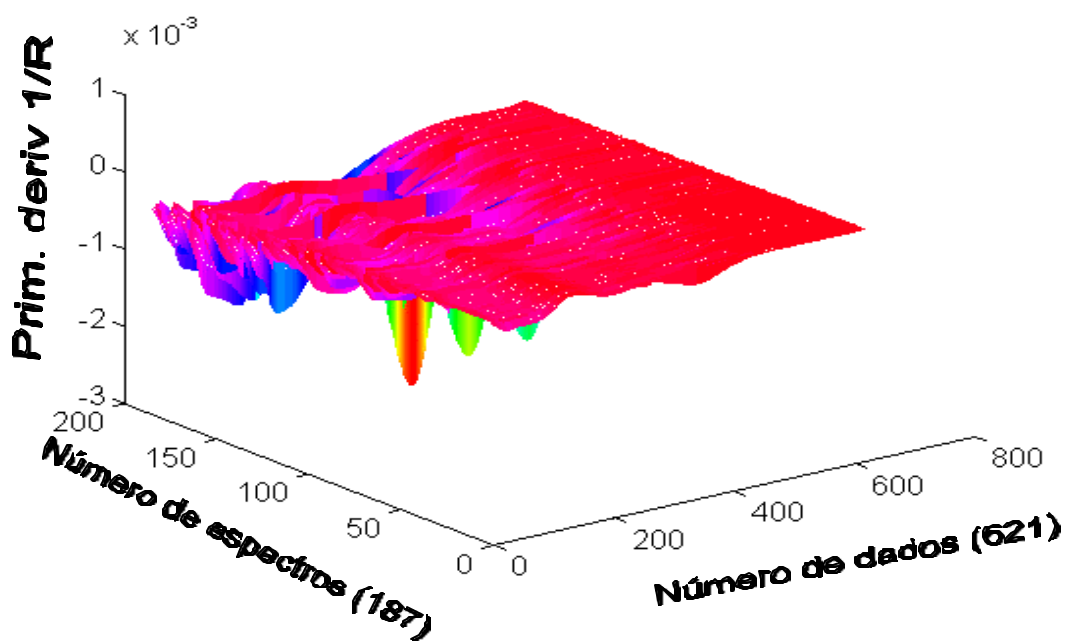


Figura 25 – Conjunto dos 187 espectros (de 390 a 700 nm) da primeira derivada do inverso da reflectância dos 187 padrões, correspondente ao conjunto de calibração.

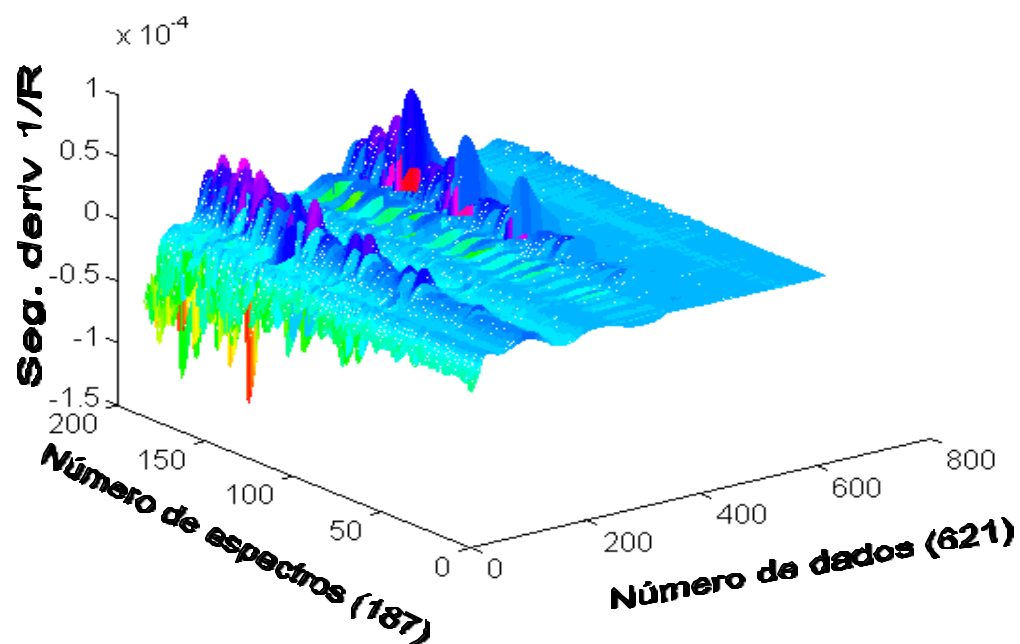


Figura 26 – Conjunto dos 187 espectros (de 390 a 700 nm) da segunda derivada do inverso da reflectância difusa dos 187 padrões correspondente ao conjunto de calibração.

As superfícies mostradas (Figuras 25 e 26) representam cada um dos espectros com os 621 pontos (eixo de 0 a 800), os 187 espectros (eixo de 0 a 200) e no eixo Z as intensidades. O primeiro espectro, com intensidades bem próximas de zero, corresponde à matriz desferrificada. Os espectros mais afastados têm maiores amplitudes, correspondendo a padrões de maiores concentrações. Esses dados espectrais foram correlacionados com a matriz de concentração pelo método dos quadrados mínimos parciais, usando a média centrada dos dados para uma melhor homogeneização.

Inicialmente, a análise de regressão foi executada para o conjunto D1RFL X CONC usando um número de componentes principais bastante grande (20), pelo método da validação cruzada (RODRIGUEZ et al., 1998). Pelo método da validação cruzada os dados da primeira linha da matriz de concentração e da matriz dos espectros são retirados do conjunto e a regressão é feita com os demais dados. Com a equação ajustada, os dados

espectrais retirados da primeira linha da matriz são utilizados na estimativa das concentrações dos constituintes, correspondente à primeira linha da matriz de concentração. A soma dos quadrados dos erros (PRESS) é calculada a partir da comparação entre os valores reais das variáveis e os valores estimados. O algoritmo repete a operação para a segunda linha da matriz, incorporando novamente a linha anterior. A seqüência é repetida para cada componente principal. Como resultado final da análise tem-se a variação da soma dos quadrados dos erros (PRESS) para cada componente principal, como também a covariância acumulada para cada componente principal da análise de regressão. Para o conjunto de dados espectrais da primeira derivada do inverso da reflectância (D1RFL) a calibração multivariada pelo método da validação cruzada, teve o menor PRESS associado a 15 componentes principais, considerando o valor máximo de 20. A variação dos valores de PRESS em função do número de componentes principais está representada na (Figura 27).

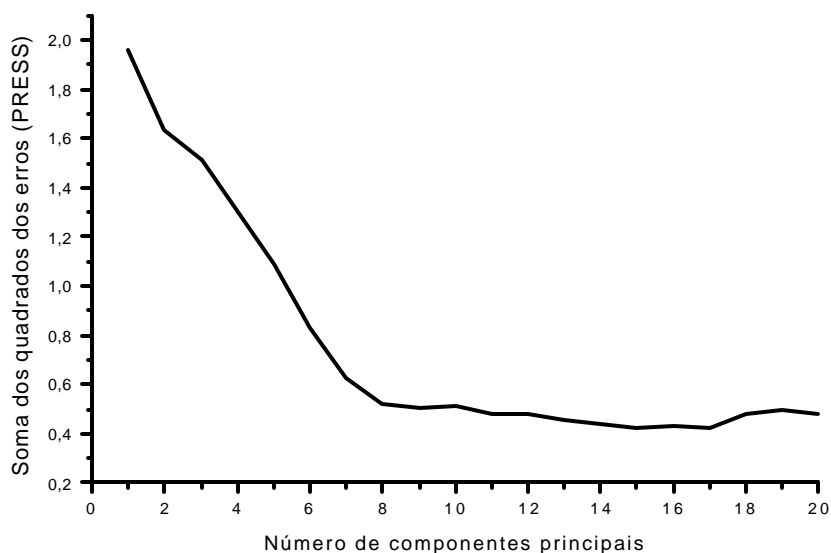


Figura 27 – Variação da soma dos quadrados dos erros acumulados (PRESS) em função do número das componentes principais para o conjunto de dados da primeira derivada do inverso da reflectância (D1RFL)

A partir do menor valor de PRESS o algoritmo realiza a regressão, e mostra como resultado a covariância capturada para cada componente principal associadas aos blocos de dados das variáveis independentes (Bloco X) e dependentes (Bloco Y). No Quadro 4 estão os dados de covariância associada a cada componente principal e a covariância acumulada.

Quadro 4 - Percentagens de variância obtidas pela análise de regressão dos dados espectrais do inverso da reflectância difusa (D1RFL) usando menor valor de PRESS, 15 componentes principais.

Número das componentes principais	Bloco X		Bloco Y	
	Variância obtida em cada componente principal	Total	Variância obtida em cada componente principal	Total
1	88,60	88,60	70,79	70,79
2	10,79	99,39	4,83	75,62
3	0,26	99,65	3,70	79,32
4	0,15	99,79	3,88	83,20
5	0,08	99,88	3,84	87,03
6	0,08	99,96	2,49	89,53
7	0,03	99,98	2,00	91,53
8	0,01	99,99	1,82	93,35
9	0,00	100,00	1,40	94,75
10	0,00	100,00	0,61	95,37
11	0,00	100,00	0,32	95,69
12	0,00	100,00	0,27	95,96
13	0,00	100,00	0,24	96,20
14	0,00	100,00	0,45	96,65
15	0,00	100,00	0,17	96,82

Na calibração multivariada, uma etapa de grande importância é o estabelecimento do número adequado de componentes principais. As regras

práticas (WISE & GALLAGHER, 1992; RODRIGUEZ et al.,1998; SALLEN et al., 2000) recomendam o uso de um número de componentes principais igual àquele que gere o menor valor de PRESS. O resultado da análise mostra que o menor valor de PRESS acontece para um número de componentes principais igual a 15 (Figura 27). Uma análise mais detalhada do gráfico revela que existem outros mínimos nesse mesmo intervalo. Deve-se levar em consideração que em muitos casos a aplicação da regra da menor soma dos quadrados dos erros (PRESS) pode levar a um superajuste, incorporando no modelo resultados pouco significativos (CEVDET & BRERETON, 1998; RODRIGUEZ et al., 1998).

Outras regras práticas recomendam não incluir componentes principais adicionais se eles não contribuem com a diminuição do erro em pelo menos 2% (WISE & GALLAGHER, 1992). Além dessas regras práticas, é também recomendável avaliar a covariância acumulada para cada componente principal adicionado. O componente principal que aumenta menos que 2% a covariância acumulada pode ser descartado (AZUBEL et al., 1999). Nesse contexto, de acordo com as recomendações da literatura e levando em consideração os resultados (Quadro 4), o número de componentes principais deve ser sete. Por outro lado há recomendações que o número de componentes principais não seja maior que o número de variáveis (WISE & GALLAGHER, 1992; REIS, 1997). Nessas condições, para o modelo utilizado, o número de componentes principais deve ser seis. O conjunto de padrões possui cinco variáveis, que são os óxidos, mais o teor total.

O estabelecimento do número de componentes principais baseados unicamente em métodos estatísticos, ou no número de variáveis pode deixar de incluir componentes principais que realmente contribuem para um melhor ajuste do modelo. Em algumas situações, a análise dos resultados, por um especialista, pode recomendar o uso de um número de componentes principais maior que o número de variáveis. (HASWELL & WALMSLEY, 1999; THOMAS & HAALAND, 1990; SENA et al., 2000). Em situações em que a combinação de duas ou mais variáveis gerem respostas distintas das respostas das variáveis isoladas pode-se justificar a inclusão de novo componente principal.

Na Figura 27, é visível que o aumento do número de componentes principais para a análise vai diminuindo a soma dos quadrados dos erros

(PRESS). Como resultado da análise tem-se que o menor valor de PRESS foi obtido para um número de componentes principais igual a 15. No entanto, visivelmente é possível verificar que um número de componentes principais maior que oito não contribui para um melhor ajuste. O valor de PRESS, a partir do número de componentes principais oito, continua diminuindo, mas numa taxa bem menor. Portanto, não é recomendável utilizar na análise um número de componentes principais maior que oito, independentemente do uso de qualquer regra. Da mesma forma, a análise dos resultados da variância acumulada (Quadro 4), também reforça a opção de se usar um número de componentes principais igual a no máximo oito, considerando um aumento da covariância de 2%.

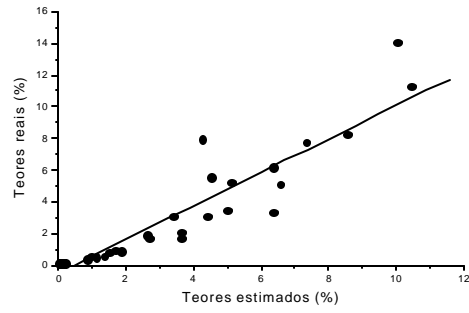
Para HAALAND & THOMAS (1988), é recomendável o uso do teste de significância dos valores de PRESS de cada componente principal em relação ao menor valor da soma dos quadrados dos erros. Esse teste é bastante aplicado na avaliação do número de componentes principais na calibração multivariada de diferentes respostas (RODRIGUEZ et al., 1998; HAALAND, 1988; NEVADO et al., 1997). Por esse método estatístico é avaliado se um determinado componente principal pode ser incluído na análise de significância do seu valor de PRESS em relação ao primeiro valor mínimo, pelo teste F. O teste consiste em comparar o valor de  $PRESS(h)/PRESS(h^*)$ , em que  $h$  é o componente principal que se avalia e  $h^*$  o componente principal de menor PRESS, com o valor tabelado de F, ao nível de 25% de probabilidade, levando em consideração o número de graus de liberdade.

Tendo em vista os valores de PRESS obtidos da análise do conjunto de dados (Figura 27), e os valores de covariância acumulada, (Quadro 4), é possível estimar que o número de componentes principais deve ser igual a sete. Para valores de componentes principais maiores que 7 a diminuição dos valores de PRESS acontece numa taxa bem menor (Figura 27). A covariância para o bloco Y (Quadro 5) para valores de componentes principais maiores que 7 são bem menores que 2%. Utilizando o teste F (HAALAND & THOMAS, 1988) para estabelecer o melhor número de componentes principais chega-se à conclusão também de que a inclusão do componente principal de número sete contribui para o bom ajuste do modelo, pois até esse ponto há uma

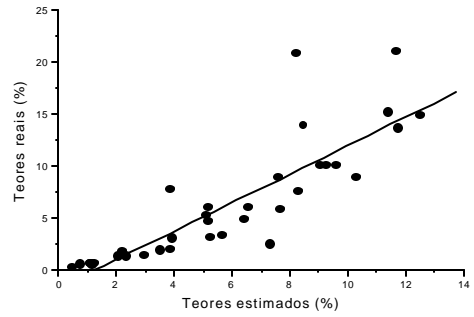
contribuição significativa dos valores de PRESS, usando como referência o número de componentes principais igual a 15.

Para os quatro conjuntos de dados espectrais D1RFL, D2RFL, D1KM e D2KM foram feitas as análises de calibração com o número de componentes principais determinados pelo teste F (HAALAND & THOMAS, 1988). Para o conjunto de dados D1RFL, ou seja, da primeira derivada do inverso da reflectância, o máximo de componentes principais foi igual a sete. Para os demais conjuntos de dados espectrais D2RFL, D1KM e D2KM foram oito, sete e oito respectivamente. Com esses conjuntos foram obtidas as equações de regressão dos quadrados mínimos parciais correlacionando a matriz de dados espectrais com a matriz de concentração. O modelo de calibração obtido foi usado na estimativa das concentrações dos constituintes do conjunto de validação com a finalidade de se avaliar se o modelo ajustado é adequado. Para cada conjunto de dados espectrais (D1RFL, D2RFL, D1KM e D2KM) foram estimados os teores de cada um dos óxidos de ferro nas 36 amostras do conjunto de validação. A correlação entre os valores estimados e os valores reais obtidos do modelo de calibração dos dados da primeira derivada do inverso da reflectância (D1RFL) está representada na Figura 28. Com exceção da maghemita e ferridrita a correlação entre os valores estimados e os valores reais de cada um dos óxidos é razoavelmente boa. As equações de regressão calculadas da correlação entre os valores estimados e os valores reais dos três conjuntos (D1RFL, D1KM e D2KM) estão no Quadro 5.

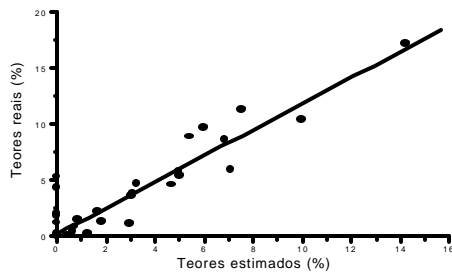
No Quadro 5 estão as equações de regressão e os coeficientes de determinação entre os valores estimados e os valores reais para cada óxido de ferro nas 36 amostras do conjunto de validação, avaliados pelos 3 conjuntos de dados espectrais. Mesmo sendo esses dados espectrais originários dos mesmos espectros de reflectância difusa observam-se algumas diferenças entre os resultados. No Quadro 5 não foram incluídos os dados de correlação usando o conjunto D2RFL. Com esses dados foram obtidos resultados discrepantes que indicam uma fonte de erro determinado, mas que não foi possível identificá-lo.



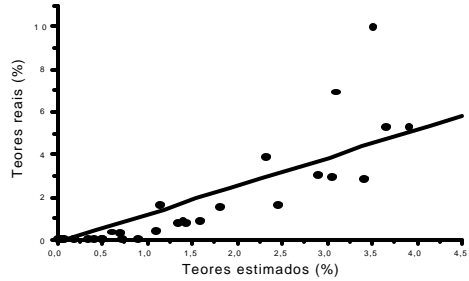
Hematita



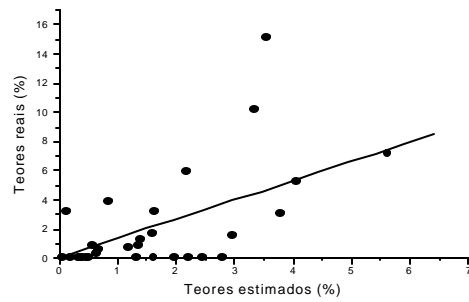
Goethita



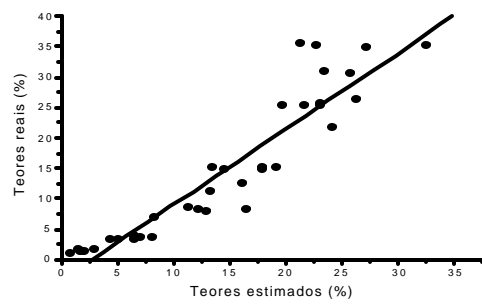
Lepidocrocita



Maghemita



Ferridrita



Teor total de óxidos de ferro

Figura 28 - Correlação entre os teores estimados e os teores reais para os óxidos: hematita, goethita, lepidocrocita, maghemita, ferridrita e teores totais usando o modelo de calibração obtido da primeira derivada do inverso da reflectância (D1RFL).

Quadro 5 – Parâmetros das equações de regressão entre os teores estimados e teores reais dos óxidos de ferro ( $Y = a + bx$ ) dos 36 padrões do conjunto de validação, para os três conjuntos de dados espectrais (D1RFL, D1KM e D2KM).

Dados espectrais	Parâmetros da regressão	Óxidos					
		Hematita	Goethita	Lepidocrocita	Maghemita	Ferridrita	Total
D1RFL	a	-0,4846	-1,7126	0,1875	-0,0907	0,0678	-3,4484
	b	1,0543	1,3726	0,7303	1,3098	1,3149	1,2452
	R <sup>2</sup>	<b>0,865</b>	<b>0,739</b>	<b>0,846</b>	<b>0,655</b>	<b>0,378</b>	<b>0,873</b>
D1KM	a	-0,4126	-1,5715	0,2828	-0,1297	-0,3093	-2,6881
	b	1,0188	1,3181	0,7374	1,3439	1,5579	1,1888
	R <sup>2</sup>	<b>0,875</b>	<b>0,759</b>	<b>0,862</b>	<b>0,686</b>	<b>0,500</b>	<b>0,885</b>
D2KM	a	-0,3581	-1,0415	-0,5909	0,4191	-0,6545	-3,9894
	b	1,0311	1,2026	1,0267	1,1759	1,0113	1,2148
	R <sup>2</sup>	<b>0,865</b>	<b>0,831</b>	<b>0,947</b>	<b>0,823</b>	<b>0,259</b>	<b>0,926</b>

Para os demais conjuntos (D1RFL, D1KM e D2KM) foi possível obter o modelo de calibração e deles obter as estimativas das concentrações de todos os cinco óxidos de ferro contidos em cada uma das 36 amostras do conjunto de validação.

Para a hematita, presente nas amostras do conjunto de validação, isolada ou combinada com um ou mais óxidos, o grau de correlação entre os teores estimados e os teores reais é satisfatório. Pelas equações de regressão verifica-se um coeficiente angular próximo da unidade e um valor de  $R^2$  em torno de 0,87. Isto equivale dizer que os teores estimados estão bem próximos dos teores reais e existe uma boa correlação entre esses valores. Independentemente do conjunto de dados espectrais utilizados os resultados foram equivalentes.

As estimativas dos teores da goethita nas amostras do conjunto de validação têm, em relação aos teores reais, coeficientes de determinação entre 0,74 e 0,83. Os coeficientes angulares são ligeiramente maiores que a unidade mostrando que, de certa forma, os teores estão subestimados. Os melhores resultados são para o conjunto de dados da segunda derivada da função Kubelka-Munk. Mesmo considerando a semelhança entre os espectros da goethita e de outros óxidos o método foi eficiente na estimativa dos teores da goethita isolada ou associada com outros óxidos de ferro.

Na estimativa dos teores da lepidocrocita pelos três modelos foram conseguidos resultados equivalentes aos encontrados para a goethita, com grau de correlação entre 0,85 e 0,95. Os coeficientes de determinação estão um pouco melhores que os obtidos para a goethita, mas os coeficientes angulares são maiores.

Para a maghemita os resultados não são comparáveis aos resultados obtidos para a hematita e goethita, com exceção quando se usa o conjunto de dados da segunda derivada da função Kubelka-Munk (D2KM).

A ferridrita com seu fraco poder pigmentante causa, quando em mistura, diminuição da intensidade da banda da goethita. Para esse óxido de ferro os modelos de correlação não foram satisfatórios.

Além dos cinco óxidos de ferro contidos nos padrões do conjunto de validação, o modelo foi capaz de estimar os teores totais dos óxidos de ferro. Mesmo com coeficientes de determinação relativamente baixos para os ajustes

na estimativa da ferridrita, os resultados para as estimativas dos teores totais dos óxidos são bem melhores. Com coeficientes de determinação entre 87% e 93% os modelos foram aptos na estimativa dos teores totais dos óxidos de ferro (Quadro 5).

Os espectros de reflectância difusa da hematita e goethita são nitidamente diferentes e os seus espectros da primeira e segunda derivadas mostram características próprias que permitem uma fácil identificação dos óxidos. Os demais óxidos possuem espectros muito semelhantes aos espectros da goethita, com menor intensidade das bandas, que torna muito difícil sua identificação. Quando em misturas, o grau de complexidade aumenta consideravelmente. Na Figura 29, estão quatro espectros da segunda derivada do inverso da reflectância de padrões contendo um deles somente a goethita (5%), no outro goethita e ferridrita (5% + 5%), goethita e lepidocrocita (5% + 5%) e goethita (10%). Como pode ser observado, o espectro da goethita pura ou combinada com a ferridrita têm as mesmas características. As intensidades das bandas, principalmente a que ocorre em 445 nm, sofrem algumas modificações. A combinação de ferridrita com a goethita causa uma ligeira diminuição da intensidade da banda principal em relação à banda da goethita pura na mesma concentração. O restante do espectro permanece praticamente inalterado. A combinação da goethita com a lepidocrocita causa um ligeiro aumento na intensidade da banda em relação ao espectro da goethita pura na mesma concentração. Pode-se observar, no entanto, que a banda negativa em 480 nm na goethita pura ou associada à ferridrita se mostra larga e pouco resolvida. Quando da presença da lepidocrocita esta banda aparece com maior intensidade e mais estreita, que é uma característica do espectro da lepidocrocita. Com essas características dos espectros de reflectância difusa muito próximas, são difíceis a identificação e quantificação desses óxidos de ferro, pelos seus espectros de reflectância difusa.

Mesmo com esse grau de complexidade o método da calibração multivariada foi razoavelmente eficiente na estimativa simultânea dos teores dos cinco óxidos de ferro em amostras sintéticas do conjunto de validação.

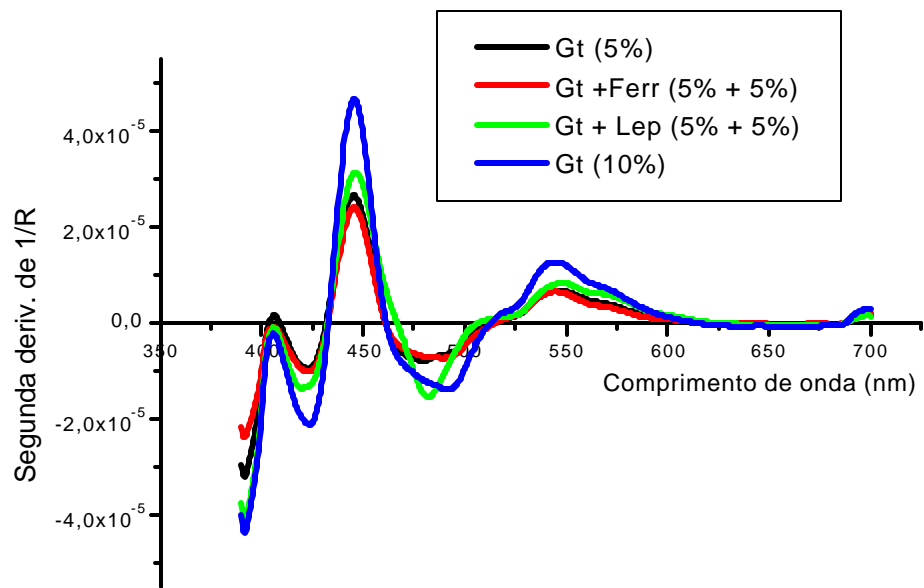


Figura 29 – Espectros da segunda derivada do inverso da reflectância de padrões de goethita pura e associada a ferridrita e lepidocrocita.

No estabelecimento dos modelos para os quatro conjuntos de dados espectrais foram utilizados praticamente todos os dados dos padrões. Foram retirados do conjunto somente alguns que, visivelmente, tinham comportamento anômalo. Desta forma o modelo obtido leva em consideração todos os dados espectrais da maioria dos padrões.

Uma forma de se avaliar a contribuição de cada espectro na construção do modelo é comparar a correlação entre os valores estimados e os valores reais de cada um dos padrões, pela validação cruzada (WISE & GALLAGHER, 1992) Na Figura 30, está representada a correlação entre os valores estimados e os valores reais do conjunto de calibração para o conjunto de dados D1RFL. Os números que aparecem na Figura 30 correspondem ao número de ordem do padrão e ao número da linha da matriz de concentração. Por esse método não existe nenhum padrão com comportamento anômalo, e parece existir uma boa correlação entre os valores estimados e os valores reais dos óxidos de ferro de todos os padrões.





que o resíduo seja menor que três e o peso da medida “leverage” menor que  $3 \times CP/n$ , são obtidas normalmente com apenas duas séries subseqüentes.

Como as condições ideais de “leverage” e de resíduos foram conseguidas com duas séries subseqüentes, séries A e B, procurou-se verificar se o mesmo era válido para as demais séries. Os ajustes para cada grupo de duas séries subseqüentes não proporcionaram resultados melhores. Por não apresentar melhoras significativas nos resultados, o modelo foi abandonado.

Procurou-se, na medida do possível, obter um grupo de padrões cujos resultados não mostrassem grandes desvios da normalidade. Esse conjunto de 150 padrões foi utilizado na calibração multivariada usando os dados espectrais D1RFL, D1KM e D2KM. Os resultados da correlação entre os valores estimados e valores reais (Figura 32) obtidos pela validação cruzada e a correlação entre o erro residual e a “leverage” (Figura 33) para o conjunto de dados D1RFL mostram um ajuste razoável.

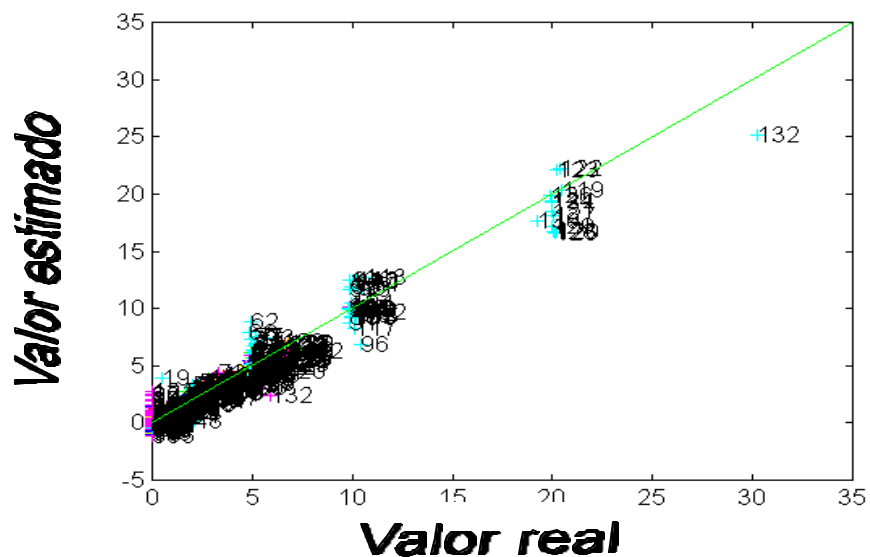


Figura 32 – Correlação entre os teores estimados e teores reais dos óxidos de ferro no conjunto de calibração, obtidos pela validação cruzada, do conjunto reduzido de dados da primeira derivada do inverso da reflectância (D1RFL).

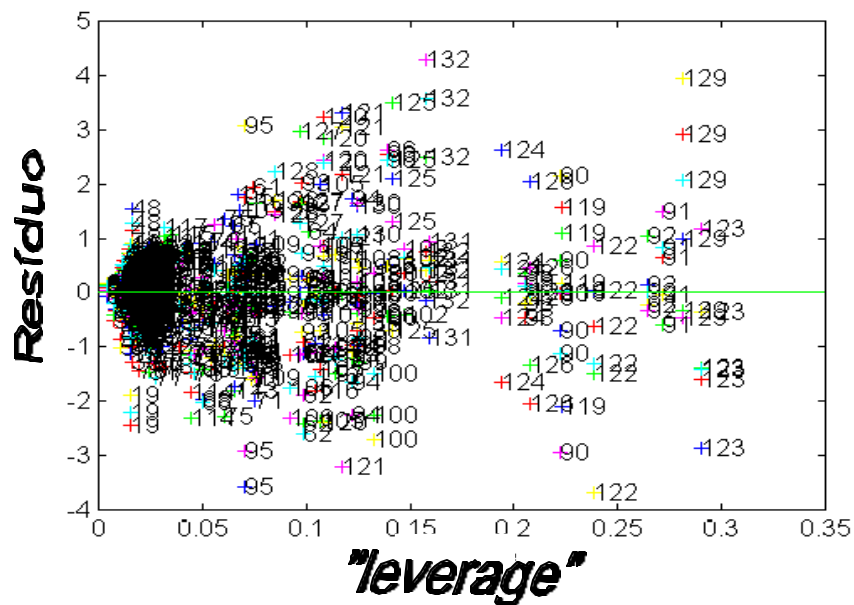


Figura 33 – Gráfico da variação do resíduo e da influência de cada padrão no ajuste do modelo de regressão multivariada entre o conjunto reduzido de dados D1RFL e a matriz de concentração.

Ajustados os parâmetros da regressão dos quadrados mínimos parciais para os três conjuntos de dados (D1RFL, D1KM e D2KM), os mesmos foram utilizados na estimativa dos teores dos óxidos de ferro de cada um dos padrões do conjunto de validação. Os coeficientes de correlação e as equações de regressão linear entre os valores estimados e os valores reais dos óxidos de ferro estão no Quadro 6.

Quadro 6 – Parâmetros das equações de regressão entre os teores estimados e reais dos óxidos de ferro ( $Y = a + bx$ ) dos 36 padrões do conjunto de validação, para os três conjuntos reduzidos de dados espectrais (D1RFL, D1KM e D2KM).

Dados espectrais	Parâmetros da regressão	Óxidos					
		Hematita	Goethita	Lepidocrocita	Maghemita	Ferridrita	Total
D1RFL	a	-0,8906	-1,1175	-1,2663	-0,4126	0,3916	-2,7247
	b	1,4003	1,5002	0,9856	1,175	1,5721	1,4158
	R <sup>2</sup>	<b>0,938</b>	<b>0,939</b>	<b>0,877</b>	<b>0,849</b>	<b>0,527</b>	<b>0,912</b>
D1KM	a	-0,4774	-0,9146	-0,1229	-0,1892	-0,8713	-2,3015
	b	1,4281	1,5423	0,8692	1,8827	1,7055	1,4137
	R <sup>2</sup>	<b>0,882</b>	<b>0,836</b>	<b>0,811</b>	<b>0,642</b>	<b>0,572</b>	<b>0,903</b>
D2KM	a	-0,4453	-1,0561	0,1826	-0,2296	-0,0177	2,7316
	b	1,5028	1,529	1,2553	1,4874	1,0396	0,5723
	R <sup>2</sup>	<b>0,877</b>	<b>0,861</b>	<b>0,876</b>	<b>0,811</b>	<b>0,3427</b>	<b>0,606</b>

Uma análise comparativa dos resultados obtidos com o conjunto reduzido de padrões (Quadro 6) e o conjunto completo dos padrões (Quadro 5), não mostra grandes diferenças. De maneira geral os coeficientes angulares (b) de quase todas as equações são ligeiramente maiores para o ajuste com o conjunto reduzido. Esse coeficiente angular maior significa que o método está subestimando os teores de óxido de ferro. Com a retirada de alguns padrões cujos resultados estavam tendo grande influência, observou-se que eram retirados principalmente os padrões de maiores concentrações (Figuras 32 e 33). Os padrões que ainda restaram nessa análise eram todos com teores menores que 30%. Ou seja, os padrões retirados, além daqueles com resposta anômala, eram os mais concentrados. Com isso a calibração multivariada foi executada com padrões de menores concentrações entre 0,5 e 20%. Sendo o conjunto de validação o mesmo, alguns dos padrões desse conjunto têm teores fora dos limites da curva de calibração, e com isso os teores dos óxidos de ferro são subestimados.

Os coeficientes de determinação das equações de correlação entre os teores estimados e os teores reais das 36 amostras do conjunto de validação usando o conjunto reduzido são próximos. Exceção acontece com o conjunto de dados espectrais D1RFL. Os coeficientes de determinação das equações são razoavelmente melhores para esse conjunto de dados. O que deixa a desejar são os valores dos coeficientes angulares. Os valores são bem maiores e mostram que o modelo subestima os teores de ferro para esse conjunto de amostras de validação. Mesmo não tendo sido escolhido como o modelo de análise, deve ser levado em consideração, pois com alguns novos ajustes, pode tomar uma boa referência.

O conjunto de dados espectrais D2KM tem coeficientes de determinação próximos daqueles obtidos com o conjunto completo, exceto para os teores totais, com valores bem baixos. Por outro lado, também os coeficientes angulares são maiores.

Em razão desse detalhes, optou-se pelo uso dos dados espectrais D2KM do conjunto de treinamento completo e o modelo ajustado usado na estimativa dos teores dos óxidos de ferro em amostras de solo.

#### 4.6 - Amostras de solos

Como descrito anteriormente, o modelo de calibração multivariada ajustado mostrou-se eficiente na identificação e na quantificação simultâneas dos teores dos óxidos de ferro sintéticos do conjunto de validação. Com a finalidade de avaliar a eficiência do modelo de calibração em outras situações o mesmo foi testado para um conjunto de cinco amostras de horizontes B de solos submetidos a tratamentos para remoção da matéria orgânica e concentração dos óxidos de ferro.

Os espectros de reflectância difusa das amostras não tratadas e os espectros de reflectância difusa das amostras tratadas para remoção da matéria orgânica mostram diferenças marcantes. Como a matéria orgânica é um dos constituintes do solo responsáveis pela cor o seu efeito é nítido nos espectros de reflectância difusa. Essa diferença é mostrada nitidamente para as amostras de números 1 e 2 (LVAd, LVAd) (Figura 34 a e b).

A segunda derivada da função Kubelka-Munk das amostras com matéria orgânica e sem matéria orgânica, no entanto tem características muito próximas (Figura 34 c e d). Essa semelhança entre os espectros da segunda derivada de amostras com e sem matéria orgânica permite fazer a análise da amostra sem a necessidade de tratamentos prévios. Deve-se, no entanto, levar em consideração que essas amostras são de horizontes B que, em função da profundidade, têm menores teores de matéria orgânica. Resultados semelhantes foram encontrados por FERNANDES (2000), o qual relata a semelhança entre os espectros da segunda derivada de amostras com e sem matéria orgânica.

Mesmo não mostrando diferenças nítidas nos espectros da segunda derivada da função Kubelka-Munk a estimativa dos teores dos óxidos de ferro nas amostras naturais foi feita apenas nas amostras sem matéria orgânica.

Os espectros da primeira derivada do inverso da reflectância do horizonte B das cinco amostras de solo (Figura 35) têm características semelhantes às das misturas dos óxidos de ferro sintéticos com a matriz de solo desferrificada. Em alguns dos espectros das amostras 1, 2 e 3 (LVAd, LVAd e LB) nitidamente são observadas características da goethita e/ou seus

semelhantes e nos demais espectros das amostras 4 e 5 (LVd e LV) também características da hematita. Pelos espectros da primeira derivada do inverso da reflectância podem ser caracterizadas a goethita em todas as amostras e a hematita nas amostras 4 e 5 (LVd e LV),

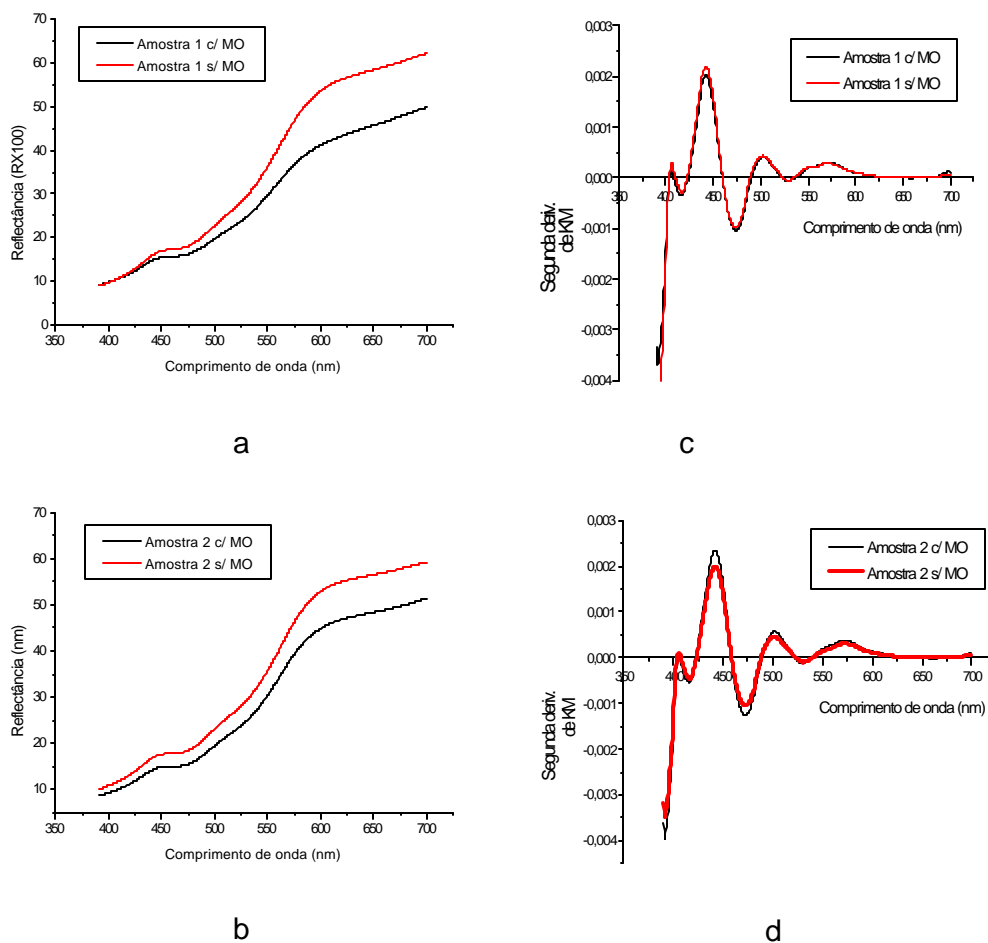


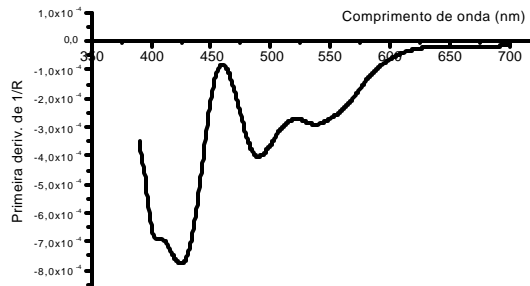
Figura 34 – Espectros da primeira derivada da função Kubelka-Munk das amostras 1 (LVAd) (a) e 2 (b) (LVAd) com matéria orgânica (c/MO) e sem matéria orgânica (s/MO). Espectros da segunda derivada da função Kubelka-Munk (c) e (d) das mesmas amostras, nas mesmas condições.

Os espectros da primeira derivada do inverso da reflectância das amostras 1 (LVAd); 2 (LVAd) e 3 (LB) são bastante semelhantes, apresentando uma banda negativa de maior intensidade em 425 nm. A essa banda encontra-se associada uma outra banda, que aparece na forma de um ombro em torno de 402 nm. As intensidades dessas bandas nas amostras 1 (LVAd) e 2 (LVAd) são bem maiores que a intensidade das bandas da amostra 3. Ainda nos espectros das amostras 1 (LVAd); 2 (LVAd) e 3 (LB) é possível notar uma banda negativa em 490 nm que nas duas primeiras amostras aparece associada a uma segunda banda de menor intensidade e não tão bem resolvida em 543 nm. Essa banda é praticamente inexistente no espectro da amostra 3 (LB). Com pequenos deslocamentos essas bandas são encontradas no espectro da goethita (Figura 19, página 57). No espectro da goethita são observados: um ombro em 403 nm, uma banda de maior intensidade em 432 nm e uma terceira em 512 nm. A banda em 540 nm que aparece no espectro das amostras 1 e 2 e quase inexistente no espectro da amostra 3 pode ser atribuída à hematita que no seu espectro mostra banda positiva em 560 nm.

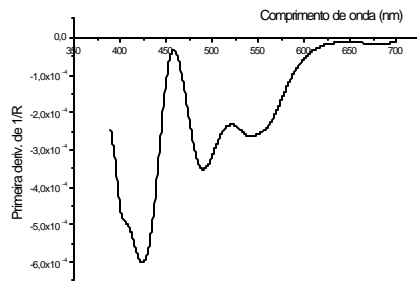
Para as amostras 4 (LVd) e 5 (LV) são visíveis um ombro em 400 nm, uma banda de grande intensidade em 430 nm e uma banda menor em 494/497 nm, atribuídas à presença da goethita. Além dessas bandas, aparece uma nova banda em 551/560 nm que pode ser atribuída à presença da hematita.

Os espectros da segunda derivada da função Kubelka-Munk das amostras 1 (LVAd); 2 (LVAd) e 3 (LB) (Figura 36), sem matéria orgânica, claramente mostram características muito semelhantes. Nos três espectros é possível identificar uma primeira banda de baixa intensidade em torno de 405 nm, também característica dos espectros dos óxidos de ferro sintéticos misturados à matriz de solo desferrificada. Após um mínimo em 416 nm aparece uma banda de maior intensidade em 443 nm. Essas características também são comuns aos espectros da goethita sintética (Figura 20, página 58). Observa-se ainda uma banda de baixa intensidade em 503 nm passando por um mínimo (530 nm) e novamente aparecendo nova banda larga no intervalo de 550 a 570 nm. Nesses espectros o mínimo em 416 nm (mais estreito) e as duas bandas entre 503 e 570 nm faz com que essa parte do espectro se assemelhe às características da lepidocrocita. Com relação à intensidade da banda em 445 nm e à proporcionalidade desta com a concentração dos óxidos

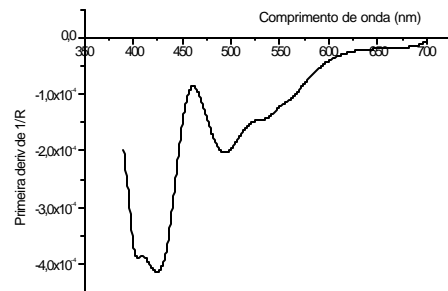
de ferro leva a concluir que o teor do óxido responsável por essa banda é maior na amostra 1 (LVAd).



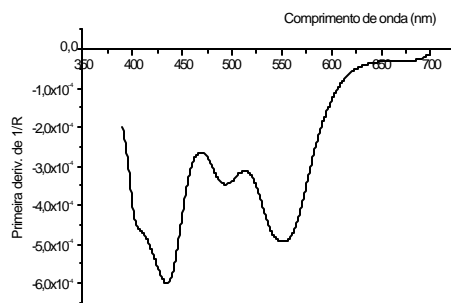
Amostra 1(LVAd)



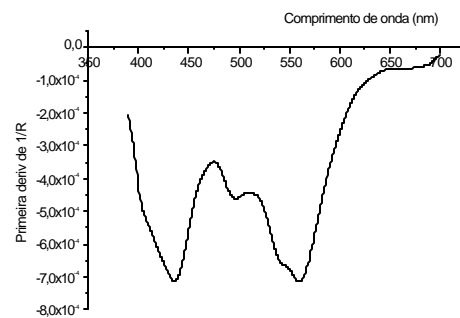
Amostra 2 (LVAd)



Amostra 3 (LB)



Amostra 4 (LVd)



Amostra 5 (LV)

Figura 35 – Espectros da primeira derivada do inverso da reflectância, (D1RFL), do horizonte B das cinco amostras de solo sem matéria orgânica.

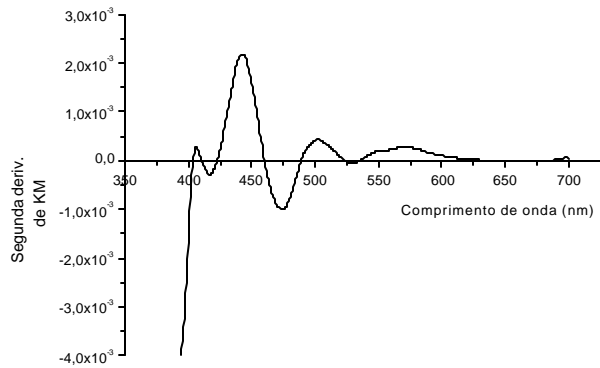
Os espectros das amostras 4 e 5 diferem um pouco dos anteriores. Apresentam banda positiva em 408 e 450 nm que se assemelham às características da goethita e lepidocrocita, com ligeiro deslocamento. Mostram também uma banda negativa em 481 nm e uma banda positiva em 503 nm. Diferenciando das características da goethita e lepidocrocita, os dois espectros mostram bandas negativas em 531 nm e uma positiva em 575 nm. Essas duas bandas têm características da hematita sintética (Figura 20, página 58). A amostra 5 (LV) além dessas características apresenta em seu espectro uma banda negativa em 553 nm que a diferencia das demais.

Levando em consideração as características espectrais das cinco amostras de solos é possível fazer uma análise qualitativa das mesmas e prever a sua mineralogia com relação aos óxidos de ferro. As duas primeiras amostras (LVAd) têm predominantemente goethita, sendo a primeira amostra mais rica no óxido. Podem conter ainda, a lepidocrocita em razão da semelhança dos espectros. A amostra 3 (LB) possui também goethita, em teores menores e talvez a lepidocrocita.

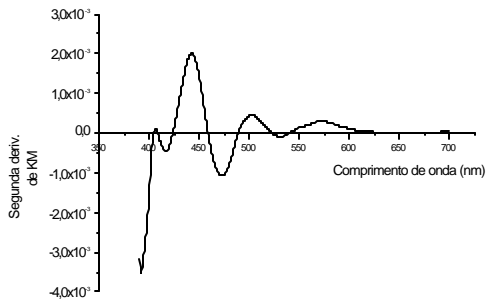
Os espectros das amostras 4 (LVd) e 5 (LV) (Figura 36), mostram características cuja análise qualitativa permite concluir que contêm hematita na sua composição mineralógica. As bandas positivas em 570 nm e a banda negativa em 540 nm são características da hematita.

Dos espectros de reflectância difusa dos óxidos de ferro sintéticos é impossível identificar a presença dos óxidos de comportamento semelhante ao da goethita. A lepidocrocita, a maghemita e a ferridrita, de espectros muito parecidos com o da goethita, são óxidos cujas presenças são impossíveis de serem detectadas qualitativamente em amostras de solos pela análise de seus espectros.

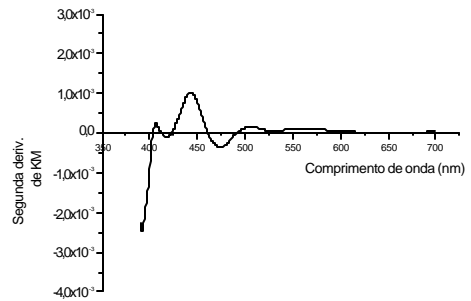
Para as amostras naturais o que se percebe é que o espectro fica ligeiramente modificado em relação às misturas de óxidos de ferro sintéticos. As condições de formação dos óxidos de ferro são muito diferentes e isso deve contribuir para a modificação dos espectros de reflectância uma vez que a umidade (BALSAN et al., 1998), o tamanho das partículas (OTSUKA & MATSUDA, 1996), além de outros fatores (BERNTSSON et al., 1998; KRIVACSY & HLAVAY, 1995) comprovadamente têm efeito na reflectância.



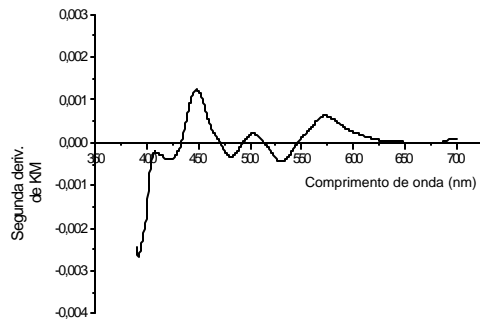
Amostra 1 (LVAd)



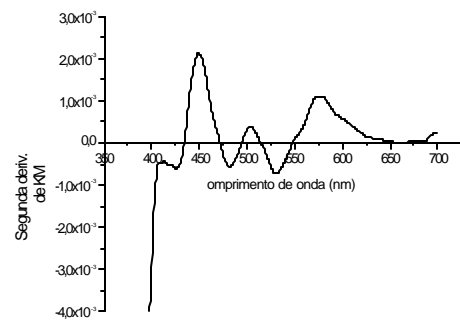
Amostra 2 (LVAd)



Amostra 3 (LB)



Amostra 4 (LVd)



Amostra 5 (LV)

Figura 36 - Espectros da segunda derivada da função Kubelka-Munk, do horizonte B das cinco amostras de solo sem matéria orgânica.

## **4.7 - Estimativa dos teores dos óxidos de ferro em amostras de solo**

### **4.7.1 - Estimativa usando o modelo de calibração multivariada**

As características cristalográficas dos óxidos de ferro sintéticos são diferentes das características dos óxidos naturais. Na síntese dos óxidos de ferro em laboratório o fenômeno acontece em poucas horas, em ambiente controlado. Nas amostras naturais os óxidos de ferro contêm deformações na estrutura, substituições do íon ferro por outros íons além da presença de outros minerais que de alguma forma podem modificar os espectros de reflectância difusa.

Os teores dos cinco óxidos de ferro das amostras foram estimados utilizando-se modelo de calibração ajustado entre os dados espectrais (primeira derivada do inverso da reflectância-D1RFL; primeira derivada da função Kubelka-Munk-D1KM e segunda derivada da função Kubelka-Munk-D2KM) e a matriz de concentração.

Na calibração multivariada para a estimativa dos teores dos óxidos de ferro das amostras naturais o que se observa é que os ajustes estabelecidos para o conjunto de validação não se aplicam. Para o conjunto de validação o número de componentes principais que permitiu um melhor ajuste com menor desvio foi sete. Com esse número de componentes foi possível estimar simultaneamente os teores dos cinco óxidos de ferro sintéticos com uma boa aproximação. Usando esse mesmo número de componentes principais na estimativa dos teores dos óxidos de ferro nas amostras de solo os resultados ficam muito abaixo do esperado e completamente sem sentido.

Em razão desses resultados procurou-se fazer novos ajustes, verificar cada detalhe do conjunto de dados, avaliar as características espectrais de cada um dos óxidos de ferro sintéticos e restringir partes dos espectros que não ofereciam grandes informações. De todo o trabalho de ajuste das condições verificou-se que, por esse modelo, o valor da reflectância ou de sua derivada para cada comprimento de onda é considerado como sendo o resultado da contribuição de cada um dos cinco óxidos. Cada óxido contribui

para o resultado da reflectância, com um peso relativo, relacionado com sua reflectância e sua concentração. Por essa razão, na decomposição dos dados espectrais para a construção do modelo, essas contribuições são levadas em consideração. Quando se usa o modelo construído para estimar as concentrações dos óxidos de ferro presentes em uma amostra, é necessário que o espectro da amostra tenha as mesmas características dos padrões. Caso haja deslocamento de bandas, a estimativa pode falhar.

Comparando-se um conjunto de espectros da segunda derivada do inverso da reflectância de padrões contendo goethita ou hematita ou os dois óxidos sintéticos com o espectro da amostra 1 (LVAd), são observadas algumas diferenças nítidas (Figura 37). A principal diferença está relacionada com a banda atribuída à goethita. Para as misturas contendo goethita sintética esta banda está localizada em 445 nm. Para a amostra 1 (LVAd) esta banda está ligeiramente deslocada para comprimentos de onda menores. Outro detalhe é a banda negativa entre 460 nm e 510 nm. Para as misturas contendo goethita esta banda é larga e de baixa intensidade. Para a amostra 1 (LVAd), rica em goethita esta banda é um pouco mais estreita além de, nesse intervalo, apresentar uma pequena banda positiva logo em 500 nm. As diferenças entre os espectros das amostras sintéticas e da amostra de solo podem estar relacionadas com várias características. De certa forma, o tamanho do cristal e a substituição de íons ferro por outros íons causam modificação nas cores e nos espectros de reflectância difusa (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996). Essas diferenças entre os espectros dos óxidos de ferro sintéticos e os óxidos naturais dificultam a estimativa dos teores dos óxidos de ferro naturais a partir de padrões sintéticos.

A calibração multivariada é uma poderosa ferramenta para quantificar, simultaneamente, várias espécies em uma amostra como são relatados em várias circunstâncias, aplicando diferentes métodos de análise (WANG & CHEN, 1996; RODRIGUEZ et al., 1998; CEVDET & BRERETON, 1998; GOICOHEA & OLIVIERI, 1998, OTTO & WEGSCHEIDER, 1985, LINDBERG et al., 1983; SENA et al., 2000). Para o conjunto de validação, o método descrito nesse trabalho foi também promissor. O método de calibração multivariada para os dados da primeira e segunda derivadas das funções foi eficiente para estimar, simultaneamente, com razoável aproximação os teores

dos óxidos de ferro no conjunto de validação. Mesmo tendo os espectros de vários óxidos características em comum, ele foi eficiente para diferenciá-los.

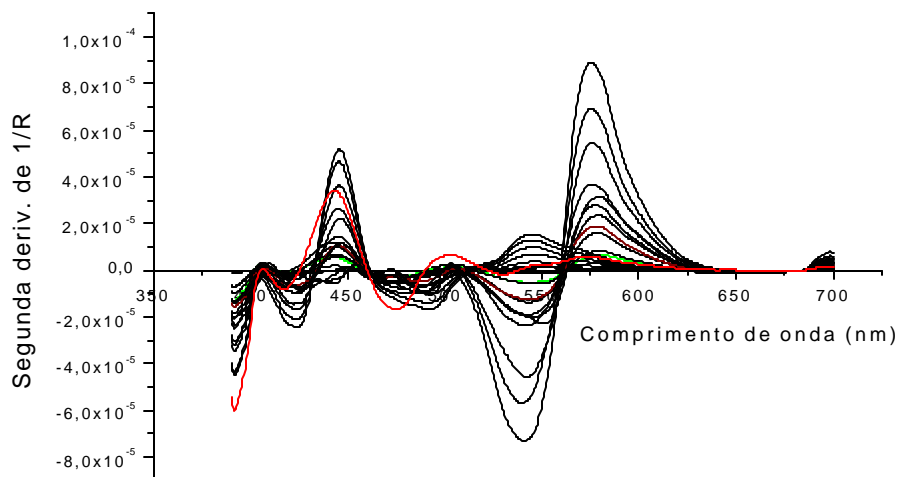


Figura 37 - Espectros da segunda derivada do inverso da reflectância (D2RFL) de padrões contendo hematita, goethita ou ambos (em preto) comparados com o espectro da amostra 01 (vermelho).

Na estimativa dos teores dos óxidos de ferro das amostras de solos pelo método da calibração multivariada foram necessários novos ajustes. Os ajustes que melhores resultados mostraram foram aqueles em que se usou um número de componentes principais igual a quatro e todo o conjunto de calibração. Os teores estimados para os cinco óxidos de ferro nas amostras de solo sem matéria orgânica e ajustados com as equações de regressão do Quadro 6 estão no Quadro 7.

Quadro 7 – Teores dos óxidos de ferro das amostras de solo estimados pela análise multivariada do conjunto completo de dados D2KM e ajustados, usando equações de regressão do Quadro 6.

Amost.	Goethita(%)	Hematita(%)	Lepidoc.(%)	Maghe.(%)	Ferrid.(%)	Óx. de Fe (%) (*)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) Ataq. Sulf. (**)
1	7,8	0,2	0	6,4	2,6	13,1	9,8 (-)
2	7,2	0,5	0	3,8	2,0	8,9	11,0 (14,5)
3	2,3	0	0	4,4	1,3	4,5	3,8 (6,9)
4	2,0	2,0	2,8	4,6	2,3	12,9	9,0 (11,9)
5	0,3	3,1	5,4	5,5	2,7	17,1	19,0 (20,4)

Amostra 01 – Latossolo vermelho amarelo distrófico – Typic Hapludox

Amostra 02 – Latossolo vermelho amarelo distrófico – Typic Hapludox

Amostra 03 – Latossolo Bruno – Xantic Hapludox

Amostra 04 – Latossolo vermelho distrófico – Rhodic Haplustox

Amostra 05 – Latossolo vermelho acriférrico – Rhodic Haplustox

(\*) – Teores totais dos óxidos de ferro estimados pela análise multivariada.

(\*\*) – Valores entre parênteses obtidos por CARVALHO JÚNIOR (2000)

Os teores dos óxidos de ferro, estimados pela análise multivariada, têm algumas particularidades que devem ser comentadas. Os teores totais, em massa, de óxidos de ferro estimados pela análise multivariada estão relativamente próximos dos valores obtidos pela análise por espectroscopia de absorção atômica do extrato do ataque sulfúrico. Outra informação de importância é que a mineralogia, com relação aos óxidos de ferro, das amostras 1 (LVAd); 2 (LVAd) e 3 (LB), são muito semelhantes.

A espectroscopia Mössbauer pode dar informações a respeito da mineralogia dos óxidos de ferro das amostras de solo. Os espectros experimentais (Apêndice 2) não foram numericamente ajustados, mas alguns dados úteis sobre a natureza de minerais que contêm ferro podem ser tirados apenas da inspeção qualitativa das figuras.

Os espectros Mössbauer de todas as amostras, medidos à temperatura do ambiente (298 K) mostram um duplete com pequeno deslocamento isomérico (centróide próximo de  $v=0$ ; Apêndice 2, Figura 1), característico de  $\text{Fe}^{3+}$ . A goethita é um mineral antiferromagnético, com temperatura de Néel,  $T_N \approx 400$  K. Acima dessa temperatura, a goethita (e, por extensão, outros óxidos de ferro magneticamente ordenados abaixo de  $T_N$ ) é paramagnética e seu espectro Mössbauer é um duplete. Abaixo dessa temperatura, a goethita bem cristalizada e de tamanho de grãos suficientemente grande exibe espectro Mössbauer com sexteto característico de acoplamento magnético hiperfino. Para óxidos de ferro com partículas muito pequenas (a temperatura característica de bloqueio superparamagnético depende do mineral e do volume médio das partículas), como as goethitas que comumente ocorrem em solos, o fenômeno do superparamagnetismo manifesta-se na temperatura do ambiente e o espectro é um duplete. Essa característica é muito importante na interpretação de espectros Mössbauer de amostras de solo (MURAD, 1988).

Uma fração importante da área espectral das amostras 4 (LVd) e 5 (LV) a 298 K deve-se à contribuição de uma fase magneticamente ordenada, com campo hiperfino ( $B_{hf} = 50,4$  e  $49,9$  tesla, respectivamente) relativamente alto, como se pode deduzir das posições das linhas de ressonância 1 (velocidade negativa) e 6 (velocidade positiva). Muito certamente, a hematita responde por esse padrão espectral.

A amostra 1 (LVAd) tem comportamento que merece ser mais detalhadamente analisado. O espectro da medida na temperatura do ambiente (Apêndice 2, figura 1) mostra um duplete central intenso e linhas incipientes de sexteto magnético. No espectro da medida na temperatura de 80 K (Apêndice 2, figura 2), a estrutura espectral magnética do sexteto domina virtualmente toda a figura. Se houver mais de um componente magneticamente ordenado a 80 K, o de maior campo hiperfino (52,1 tesla) é, muito provavelmente, devido à contribuição da hematita. As linhas de ressonância são algo assimétricas, o que pode indicar a presença também de um sexteto de campo hiperfino menor, que pode ser devido, por exemplo, à goethita.

O ordenamento magnético também aumenta com o abaixamento da temperatura, de 298 K a 80 K, em proporção claramente observável para as amostras 2 (LVAd) e 3 (LB) (Apêndice 2, figura 2). É preciso, no entanto destacar que, nestes casos, (i) os sextetos são bastante assimétricos, indicando bloqueio apenas parcial da relaxação superparamagnética e (ii) os maiores campos magnéticos hiperfinos resultantes são nitidamente menores do que nas demais amostras, 1 (LVAd), 4 (LVd) e 5 (LV). A causa mais provável é a maior proporção de goethita (ou outro (oxi)hidróxido de campo hiperfino característico comparável ao da goethita), nas amostras 2 (LVAd) e 3 (LB), em relação à hematita, se apenas esses dois grupos de óxidos são considerados.

A comparação dos espectros das amostras 4 (LVd) e 5 (LV) medidos a 298 K (Apêndice 2, figura 1) e à temperatura do nitrogênio líquido (80 K) (Apêndice 2, figura 2) revela aumento das áreas dos sextetos, em relação às dos dupletos, com o abaixamento da temperatura. Esse aumento relativo indica a existência de (i) maior proporção de óxidos de ferro com temperaturas de bloqueio mais altas (hematita, em relação à goethita), na mistura hematita – goethita e (ii) maior tamanho relativo médio das partículas de cada óxido, mesmo em mistura de composição comparável.

As amostras 1 (LVAd), 4 (LVd) e 5 (LV) são predominantemente hematíticas. Diferentemente da amostra 1 (LVAd), a estrutura hiperfina magnética nas amostras 4 (LVd) e 5 (LV) é observável em proporção significativa mesmo a 298 K e aumenta a 80 K. Estes resultados indicam que as amostras 4 (LVd) e 5 (LV) têm temperatura de bloqueio superparamagnético mais alta (maior tamanho de partícula) do que a 1 (LVAd).

Pela análise multivariada Quadro 7, a presença de lepidocrocita é prevista para a amostra 4 e a maghemita para as quatro amostras, além da hematita e goethita. Em razão das diferenças espectrais das amostras de solo e dos padrões sintéticos, o modelo de calibração não foi suficientemente adequado nessas estimativas. Algumas características espectrais das amostras de solo foram associadas à presença de lepidocrocita e maghemita, cujas presenças não são confirmadas nem pela difração de raios-X, nem pela espectroscopia Mössbauer e nem pelas medidas de magnetização.

A amostra 5 (LV), segundo os dados da análise multivariada, contém além da hematita e da goethita a maghemita e lepidocrocita. A presença de lepidocrocita não é confirmada pela difratometria de raios-X, mas, no entanto a maghemita está presente na amostra. Isso é confirmado pelos dados da espectroscopia Mössbauer e pela magnetização da amostra.

Os teores de ferridrita de todas as amostras estimados pela análise multivariada estão em torno de 2 - 3%. Esse resultado é pouco maior que os teores esperados para óxidos amorfos de solos desse tipo. Os teores de óxidos amorfos desses solos estão em torno de 1%.

As amostras de solo, depois de tratadas com NaOH 5 mol L<sup>-1</sup>, se mostram com cores bem mais intensas. Para fazer as medidas dos espectros de reflectância difusa e as estimativas dos teores dos óxidos de ferro, essas amostras foram diluídas com a matriz de solo desferrificada numa proporção aproximada de 1:1. As estimativas dos teores dos óxidos de ferro das misturas diluídas pela análise multivariada estão no Quadro 8. De certa forma, esses resultados confirmam os resultados iniciais contidos no Quadro 8. Pela análise multivariada é prevista a presença de maghemita em todas as amostras e de lepidocrocita nas amostras 4 (LVd) e 5 (LV), conforme resultados anteriores. As estimativas dos teores da goethita e hematita têm as mesmas tendências observadas anteriormente. Os teores totais dos óxidos de ferro estimados pela análise multivariada não diferem muito dos teores de óxidos de ferro da análise por ataque sulfúrico das amostras, considerando a diluição.

Quadro 8 – Teores dos óxidos de ferro das misturas de amostras de solo concentradas com matriz de solo desferrificada, estimados pela análise multivariada usando conjunto completo de dados D2RFL e ajustados usando equações de regressão do Quadro 4.

Amostra	Goethita (%)	Hematita (%)	Lepidocrocita (%)	Maghemita (%)	Ferridrita (%)	Óx. de ferro (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (*) (%)
1	4,6	0,2	0	2,7	1,0	6,5	6,4
2	10,9	0,9	0	4,1	2,2	13,6	17,5
3	3,0	0	0	2,4	0,4	2,9	4,9
4	2,1	1,8	2,0	2,5	1,1	9,1	6,9
5	1,0	2,0	2,5	3,2	1,2	9,6	9,4

Amostra 01 – Latossolo vermelho amarelo distrófico – Typic Hapludox

Amostra 02 – Latossolo vermelho amarelo distrófico – Typic Hapludox

Amostra 03 – Latossolo Bruno – Xantic Hapludox

Amostra 04 – Latossolo vermelho distrófico – Rhodic Haplustox

Amostra 05 – Latossolo vermelho acriférico – Rhodic Haplustox

(\*) – Teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estimados pela análise do extrato sulfúrico, considerando a diluição.

#### **4.7.2 - Estimativa dos teores de goethita e hematita pelas amplitudes das bandas**

As estimativas dos teores da goethita e hematita das amostras de solos podem ser feitas pelas amplitudes das bandas do espectro da segunda derivada da função Kubelka-Munk atribuídas aos óxidos (BARRÓN et al., 2000). A amplitude da banda atribuída a goethita corresponde ao intervalo entre o valor mínimo (em torno de 400 nm) e o valor máximo dos dados da segunda derivada (em torno de 450 nm). Correlacionando esses valores de amplitude com os de concentração do óxido em uma série de padrões obtém-se uma curva de calibração. O mesmo pode ser feito com a amplitude da banda atribuída à hematita entre 540 e 600 nm, aproximadamente.

Considerando somente os dados espectrais dos padrões sintéticos contendo somente a hematita ou somente a goethita ou a mistura dos dois óxidos de ferro, (Figura 29, página 78) procurou-se correlacionar as amplitudes das bandas atribuídas à goethita com os teores de goethita e as amplitudes das bandas atribuídas à hematita com os teores de hematita. Os resultados dessa correlação, a equação de regressão linear e os coeficientes de determinação estão no Quadro 9. Incluídos nesse quadro estão também os resultados da correlação entre as concentrações dos óxidos e as amplitudes das bandas atribuídas aos mesmos, relatadas por outros pesquisadores (BARRÓN et al., 2000 e FERNANDES, 2000).

Uma análise superficial das equações de regressão do Quadro 9 leva a pensar que com a utilização das mesmas na estimativa dos teores dos óxidos de ferro, seriam obtidos resultados muito diferentes. Dentro de certos limites isso é verdade. Para valores de amplitudes maiores, as diferenças nos resultados são bastante acentuadas. No entanto, para amostras com valores menores de amplitude, os teores não são muito diferentes.

As diferenças entre as equações do Quadro 9, e os teores dos óxidos de ferro estimados, podem ter origens diversas. Uma das características que gera diferença acentuada nas equações de regressão são os óxidos de ferro utilizados como padrões. Nesse trabalho foram usados padrões de óxidos sintéticos de goethita e hematita, enquanto nos trabalhos das outras duas

fontes (2 – BARRÓN et al., 2000 e 3 – FERNANDES, 2000) a correlação foi obtida com amostras de solos. Outro fator que deve ser levado em consideração é a condição experimental em que foram feitas as medidas e o tratamento matemático a que os dados foram submetidos.

Considerando os teores dos dois principais óxidos de ferro das amostras naturais e as equações de regressão linear do Quadro 9, foram feitas as estimativas dos teores dos óxidos de ferro para as cinco amostras de solos (Quadro 10).

Quadro 9 – Equações de regressão linear entre as amplitudes das bandas da segunda derivada da função Kubelka-Munk relacionadas à goethita e a hematita com as concentrações dos óxidos de ferro.

Fonte	Óxido de ferro	Equação	R <sup>2</sup>
1	Hematita	$Y(\%) = 3482,90 \times A_{Hm} - 1,25$	0,94
	Goethita	$Y(\%) = 7.740,03 \times A_{Gt} - 4,36$	0,95
2	Hematita	$Y(\%) = 4027 \times A_{Hm} + 0,90$	0,86
	Goethita	$Y(\%) = 2680 \times A_{Gt} + 0,70$	0,86
3	Hematita	$Y(\%) = 3295 \times A_{Hm}$	0,96
	Goethita	$Y(\%) = 2012 \times A_{Gt}$	0,92

1 – Equações de regressão obtidas nesse trabalho

2 – Equações de regressão obtidas por BARRÓN et al. (2000)

3 – Equações de regressão obtidas por FERNANDES (2000)

Com os valores das amplitudes das bandas atribuídas aos óxidos de ferro goethita e hematita, os teores desses óxidos nas amostras sem matéria orgânica foram estimados. Usando as equações de regressão obtidas por BARRÓN et al. (2000) os teores da goethita e hematita foram estimados e destes, o teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em cada amostra pela conversão do teor de goethita

(FeOOH) em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Quadro 10). O mesmo foi feito usando as outras equações das outras duas fontes. Nesse quadro, além dos teores de hematita e goethita estimados pelas diferentes equações do Quadro 9 e os teores totais de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  estimados pela conversão dos teores de goethita em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , contém ainda os teores de óxido de ferro determinados por espectroscopia de absorção atômica das amostras após ataque sulfúrico.

Os teores dos óxidos de ferro obtidos nesse trabalho e os obtidos pelas equações de regressão de diferentes fontes são um pouco diferentes. De certa forma os teores totais de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  estimados pela espectroscopia de reflectância difusa estão razoavelmente concordantes com os teores totais estimados pela espectroscopia de absorção atômica. Essa afirmativa é verdadeira quando a estimativa é feita usando a equação proposta por BARRÓN et al. (2000) e as desse trabalho.

Comparando os resultados obtidos na estimativa dos teores dos óxidos de ferro pela análise multivariada Quadro 7, com os resultados obtidos pela amplitude das bandas Quadro 9, observa-se que não são concordantes. Para as amostras 1, 2 e 3 (LVAd, LVAd e LB) os teores da goethita estimados pela análise multivariada são consistentes com os valores estimados para o óxido, utilizando a equação relatada por BARRÓN et al.(2000). Para as amostras 4 e 5 (LVd e LV) os teores estimados para a goethita, utilizando a equação relatada por BARRÓN et al. (2000), são maiores. Por outro lado, na estimativa dos teores dos óxidos pela análise multivariada para essas duas amostras aparece a lepidocrocita. Isto sugere que provavelmente o método da análise multivariada esteja atribuindo à lepidocrocita parte da goethita existente na amostra. O uso da equação de regressão para a hematita, relatada por BARRÓN et al. (2000), resulta em teores bem mais altos, quando comparados com os teores estimados pela análise multivariada.

Quadro 10 – Estimativa dos teores de goethita e hematita das cinco amostras de solo, usando equações de regressão obtidas entre a concentração dos óxidos e as amplitudes das bandas atribuídas aos óxidos, Quadro 9.

Amostra	1			2			3			Ataque sulfúrico
	Gt (%)	Hem (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (*)	Gt (%)	Hem (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (*)	Gt (%)	Hem (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (*)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (**)
1	7,4	2,3	8,9	5,0	1,1	5,6	14,9	0	13,4	9,8 (nd)
2	7,3	2,5	9,1	4,9	1,3	5,7	14,7	0,2	13,4	11,0 (14,5)
3	3,8	1,5	4,9	2,3	0,5	2,6	4,5	0	4,0	3,8 (6,9)
4	5,0	5,2	9,7	3,3	3,5	6,5	8,2	2,5	9,9	9,0 (11,9)
5	8,0	8,3	15,5	5,5	6,1	11,0	16,7	5,1	20,1	19,0(20,4)

Amostra 01 – Latossolo vermelho amarelo distrófico – Typic Hapludox      Amostra 02 – Latossolo vermelho amarelo distrófico – Typic Hapludox  
 Amostra 03 – Latossolo Bruno – Xantic Hapludox      Amostra 04 – Latossolo vermelho distrófico – Rhodic Haplustox  
 Amostra 05 – Latossolo vermelho acriférrico – Rhodic Haplustox

1 – Teores estimados pelas amplitudes das bandas do espectro de reflectância difusa, usando equações de regressão obtidas por BARRÓN et al.(2000).

2 - Teores estimados pelas amplitudes das bandas do espectro de reflectância difusa, usando equações de regressão obtidas por FERNANDES (2000).

3 - Teores estimados pelas amplitudes das bandas do espectro de reflectância difusa, usando equações de regressão obtidas nesse trabalho.

(\*) - Teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(%) fazendo a conversão da goethita em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(\*\*) - Os valores entre parênteses foram obtidos por CARVALHO JÚNIOR (2000).

Os teores da goethita estimados pelos dados das amplitudes da banda atribuída ao óxido, usando a equação obtida nesse trabalho, são bem superiores. No entanto, os teores totais dos óxidos de ferro são relativamente concordantes com os teores obtidos pela análise por ataque sulfúrico. Os teores da hematita são baixos e compensam os altos teores da goethita.

Os tratamentos matemáticos a que foram submetidos os dados espectrais para obtenção dos dados da primeira e segunda derivadas, usados nesse trabalho foram diferentes daqueles utilizados pelas outras duas fontes (BARRÓN et al., 2000; FERNANDES, 2000). Também nesse trabalho foram utilizados óxidos de ferro sintéticos na obtenção das curvas de calibração. Como era de se esperar, as equações levam a resultados diferentes. No entanto, os resultados das estimativas dos teores totais de óxidos de ferro guardam boa semelhança com os resultados da análise por espectroscopia de absorção atômica.

As mesmas cinco amostras de solos foram submetidas a tratamento com solução de NaOH 5 mol L<sup>-1</sup> (KAMPF & SCHWERTMANN, 1982) com a finalidade de concentrar os óxidos de ferro nas mesmas. Das novas amostras obtidas, de cores mais acentuadas, foram preparadas misturas com a matriz de solo desferrificada. As diluições com a matriz de solo desferrificada foram feitas em proporção aproximada de 1:1.

Antes e após a incorporação da matriz de solo desferrificada, os espectros de reflectância difusa foram obtidos, nas mesmas condições, e os teores dos óxidos de ferro estimados pelas amplitudes das bandas, usando as equações de regressão obtidas nesse trabalho. No quadro 11, estão os teores de hematita, goethita e de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas amostras concentradas e nas misturas dessas com a matriz de solo desferrificada, estimados pelas amplitudes das bandas. Os teores dos óxidos de ferro esperados (Quadro 11) são aqueles das amostras concentradas levando em consideração os fatores de diluição, ou seja, os valores esperados para as misturas.

Quando são comparados os teores da goethita, hematita e de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das amostras concentradas com os teores dos óxidos determinados no extrato sulfúrico observam-se algumas diferenças. Essas diferenças são maiores para aquelas amostras com maiores teores de hematita ou maiores teores totais dos óxidos.

Quadro 11 - Teores estimados de goethita e hematita pelas amplitudes das bandas do espectro de reflectância difusa das amostras de solos concentradas e das misturas dessas com matriz de solo desferrificada, usando equações de regressão obtidas nesse trabalho, e os teores esperados para as misturas, considerando a diluição.

Amost.	AMOSTRAS CONCENTRADAS				MISTURAS			TEORES ESPERADOS			
	Goet. (%)	Hem. (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) (*)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) (**)	Goet. (%)	Hem. (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) (*)	Goet. (%)	Hem. (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) (*)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) (**)
1	9,7	0,2	8,9	12,0	5,1	0	4,6	5,1	0,1	4,7	6,4
2	24,6	1,5	23,6	35,0	14,3	0,5	13,4	12,3	0,8	11,9	17,5
3	5,0	0	4,5	7,7	2,0	0	1,8	3,2	0	2,9	4,9
4	12,1	4,3	16,1	13,8	3,1	1,6	4,4	6,0	2,2	7,6	6,9
5	9,5	4,9	13,4	20,1	2,8	1,7	4,2	4,5	2,3	6,3	9,4

Amostra 01 – Latossolo vermelho amarelo distrófico – Typic Hapludox

Amostra 02 – Latossolo vermelho amarelo distrófico – Typic Hapludox

Amostra 03 – Latossolo Bruno – Xantic Hapludox

Amostra 04 – Latossolo vermelho distrófico – Rhodic Haplustox

Amostra 05 – Latossolo vermelho acriférrico – Rhodic Haplustox

(\*) Teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estimados pela conversão dos teores de goethita e hematita.

(\*\*) Teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determinados no extrato sulfúrico.

Com alguns desvios, os teores da goethita, da hematita e de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  das misturas estão bem próximas dos teores esperados. Isto significa que após a diluição, as amplitudes das bandas guardam relação com as concentrações dos óxidos. Os maiores desvios entre os valores esperados e os valores obtidos para os óxidos totais e para a goethita na mistura acontecem para as amostras 4 (LVd) e 5 (LV). Essas amostras são as mais ricas em hematita.

Por não ser o objetivo principal desse trabalho, não foram identificadas as causas dessas diferenças espectrais observadas nas amostras após tratamento para concentração dos óxidos. Podem ter acontecido modificações físicas e/ou químicas que modificaram as características das amostras.

Do conjunto de resultados obtidos com os espectros de reflectância difusa da função Kubelka-Munk, observa-se que a técnica tem alguns inconvenientes. Um desses inconvenientes é que alguns dos óxidos como a lepidocrocita, a ferridrita e a própria hematita afetam a amplitude da banda atribuída à goethita. Foi observado, também, que a presença da ferridrita e da lepidocrocita diminuem sensivelmente a amplitude da banda em 445 nm, atribuída à goethita. Além disso, esses óxidos têm espectros da segunda derivada da função Kubelka-Munk muito semelhantes ao da goethita. Observou-se ainda, que a presença da hematita também afeta essa banda, pois, as equações de regressão obtidas só com a goethita e com a mistura são diferentes. Resultado semelhante foi observado por FERNANDES (2000). Outro fato constatado na análise é que todo tratamento das amostras como remoção da matéria orgânica e concentração dos óxidos de ferro afeta as amplitudes das bandas. FERNANDES (2000), estabeleceu equações de regressão diferentes para cada uma dessas possibilidades.

## 5. CONCLUSÕES

Os espectros de reflectância difusa dos óxidos de ferro sintéticos são muito semelhantes. No entanto, usando os dados da primeira e segunda derivadas do inverso da reflectância ou da função Kubelka-Munk é possível diferenciar e identificar facilmente a presença de goethita e hematita em amostras de solos. Os espectros da primeira e segunda derivadas do inverso da reflectância e da função Kubelka-Munk da lepidocrocita, maghemita e ferridrita são semelhantes ao espectro da goethita e de certa forma, quando presentes nas amostras, esses óxidos interferem no espectro da goethita.

Usando um conjunto de padrões sintéticos e o modelo de regressão dos quadrados mínimos parciais (PLS) foi possível identificar e quantificar, simultaneamente, os principais óxidos de ferro do conjunto de validação. O modelo obtido foi eficiente na estimativa dos teores dos óxidos, além do teor total dos óxidos, com elevado coeficiente de determinação, exceto para a ferridrita.

O modelo de calibração ajustado para conjunto de validação foi também aplicado para cinco amostras de solo, sem matéria orgânica. Nesse caso o modelo não foi tão eficiente nas estimativas dos teores dos diferentes óxidos de ferro. Percebe-se que o modelo identifica e quantifica parte da goethita e hematita das amostras de solo como lepidocrocita e maghemita.

A estimativa dos teores dos dois principais óxidos de ferro nas amostras de solo, pelas amplitudes de suas bandas, leva a resultados bem próximos daqueles obtidos por outros métodos. Os teores de goethita e hematita e o teor total dos óxidos de ferro são concordantes com os resultados obtidos pela análise multivariada.

Com esse conjunto de resultados, a técnica de análise de óxidos de ferro por espectroscopia de reflectância difusa parece ser promissora. Mesmo sendo necessário ainda alguns ajustes na técnica, o método mostrou ser eficiente na estimativa dos teores dos principais óxidos de ferro, principalmente em concentrações mais baixas.

A aplicação do método de análise em amostras de solo deve requerer ainda uma pouco de atenção. Superando as dificuldades, o modelo de análise multivariada pode tornar-se uma ferramenta adequada e rápida. A grande vantagem do método é que, depois de obtidos o conjunto de calibração e o modelo devidamente ajustado, a técnica é simples, rápida, eficiente e não destrutiva.

Associada às demais técnicas de análise mineralógica como raios-x, análise química e espectroscopia Mössbauer a espectroscopia de reflectância difusa pode tornar-se uma ferramenta adequada e de custo relativamente baixo para análise mineralógica de óxidos de ferro em solos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTONOV, L.; GEORGOV, G. PETROV, V.; KUBISTA, M.; NYGREN, I., UV-Vis spectroscopic and chemometric study on the aggregation of ionic dyes in water. **Talanta**, **49**: 95-106, 1999.
- AUBANEL, E. E.; OLDHAN, K. B., Fourier smoothing without the fast Fourier transform. **Science**, **2**: 207-218, 1985.
- AZUBEL, M.; FERNÁNDEZ, F. M.; TUDINO, M. B.; TROCCOLI, O E., Novel application and comparison of multivariate calibration for the simultaneous determination of Cu, Zn e Mn at trace levels using flow injection diode array spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, **398**: 93-102, 1999.
- BALSAN, W. L. & DEATON, B. C. Determining the composition of late quaternary marine sediments from UV, Vis, and NIR diffuse reflectance spectra. **Marine Geology**, **134**: 31-55,1996.

- BALSAN, W. L.; DEATON, B. C.; DAMUTH, J. E. The effects of water content on diffuse reflectance spectrophotometry studies of deep-sea sediments cores. **Marine Geology**, **149**: 177-189,1998.
- BARRÓN, V.; MELLO, J. W. V.;TORRENT, J. Caracterização de óxidos de ferro em solos por espectroscopia de reflectância difusa. In: NOVAIS, R. F.; VENEGAS, V. H. A.; SCHAEFER, C. E. R. G. (Eds). Tópicos em Ciência do Solo. Viçosa, 139-162, SBCS, 2000.
- BARRON, V. & TORRENT, J., Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil colour. **J. of Soil Sci.**, **37**: 499-510, 1986.
- BECHMANN, I. E.; JORGENSEN, M. B., Rapid assessment of quality parameters for frozen cod using near infrared spectroscopy. **Lebensm.-Wiss. U-technol.**, **31**: 648-652, 1998.
- BEEBE, K & KOWALSKI, B. R. Un introduction to multivariate calibration and analysis. **Anal. Chem.**, **59**: 1007-1017, 1987.
- BERNTSSON, O.; DANIELSSON, L. G.; FOLESTAD, S. Estimation of effective sample size when analyzing powders whit diffuse reflectance near-infrared spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, **364**: 243-251, 1998.
- BESOAIN, E. Mineralogia de arcillas de suelos. Instituto Interamericano de cooperación para la agricultura. San José, Costa Rica, 1985, 1205 p
- BLANCO, M.; COELLO, J.; EUSTAQUIO, A.; ITURRIAGA, H.; MASPOCH, S. Development and validation of a method for the analysis of a pharmaceutical preparation by near-infrared diffuse reflectance spectroscopy. **J. Pharm. Sci.**, **88(5)**: 551-556, 1999.

- BLASCO, F.; MEDINA-HERNANDEZ, M. J.; SAGRADO, S. Use of pH gradients in continuous-flow systems and multivariate regression techniques applied to the determination of methionine and cysteine in pharmaceutical. **Anal. Chim. Acta**, **348**: 151-159, 1997.
- BOCCUZZI, F.; COLUCCIA, S.; MARTA, G.; RAVASIO, N. Cu/SiO<sub>2</sub> and Cu/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts. I Tem, DR UV-Vis-NIR, and FTIR characterisation. **J. Catalysis**, **184**: 316-326, 1999.
- BOSKI, J. & HERBILLON, A. J. Quantitative determination of hematite and goethite in laterite bauxites by thermodifferential x-ray powder diffraction. **Clays and Clay Miner.**, **36(2)**: 176-180, 1988.
- BRASHER, R. L.; FLANAGAN, D. R.; LUNER, P. E.; SYER, J. J.; KEMPER, M. S. Diffuse reflectance near-infrared spectroscopy as a nondestructive analytical technique for polymer implants. **J. Pharm. Sci.**, **88 (12)**: 1348-1353, 1999.
- BRO, R. & HEINDAL, H. Enzymatic browning of vegetables. Calibration and analysis of variance by multiway methods. **Chemom. and Intelligent Lab. Syst.**, **34**: 85-102, 1996.
- BROSCHAT, T. K. Horticultural research. **Hortiscience**, **14(2)**: 114-117, 1979.
- BROWN, S. D. & BEAR Jr, R. S. Chemometric techniques in electrochemistry: A critical review. **Critical Rev. in Anal. Chem.**, **24(2)**: 99-131, 1993.
- BRUNS, R. & FAIGLE, J. F. G. Quimiometria. **Química Nova**, **8**: 84-99, 1985.
- CAMPÍNS-FALCÓ, P.; BLASCO-GÓMEZ, F.; BOSCH-REIG, F.; GALLO-MARTÍNEZ, L. Principal components analysis for the selection of variables in the application of the H-point and generalized H-point standard addition method. **Talanta**, **53**: 317-330, 2000.

- CARVALHO JÚNIOR, I. A. Influência da mineralogia e da matéria orgânica na agregação, cor e radiometria de solos altamente intemperizados de Minas Gerais. Viçosa, MG: UFV, 2000, 184 p. Dissertação (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- CEVDET, D.; BRERETON, R. G. Multivariate calibration on designed mixtures of four pharmaceuticals. **Analyst**, **123**: 181-189, 1998.
- CHANTRAPORNCHAI, W.; CLYDESDALE, F.; McCLEMENTS, D. J. Theoretical and experimental study of spectral reflectance and color of concentrated oil-in-water emulsions. **J. Colloid and Interface Sci.**, **218**: 324-330, 1999.
- CHEN, DEI-YUAN Table of keys in X-rays powder diffraction patterns of minerals in clays and associated rocks. Bloomington, Indiana – USA: Printed by Authority of state of Indiana, 1977, 76 p.
- CHRISTIAN, G. D. Analytical Chemistry. New York 5<sup>a</sup> ed. 1994, John Wiley & sons. 812 p.
- COFFIN, D. E. A method for the determination of free iron in soil and clays. **Can. J. Soil Sci.**, **43**: 7-17, 1963.
- CORNELL, R. M. & SCHWERTMANN, U. The iron oxides. Weinheim (FRG), 1996, Verlagsgesellschaft, 573 p.
- DAHLÉN, J.; BACKSTROM, M.; EPHRAIM, J. BORÉN, H.; ALLARD, B. Determination of the molecular weight of fulvic acid by UV/Vis spectroscopy. **Chemosphere**, **38(4)**: 783-794, 1999.
- DAHLÉN, J.; KARSSON, S.; BACKSTROM, M.; HAGBERG, J.; PATTERSSON, H. Determination of nitrate and other water quality parameters in groundwater from UV/Vis spectroscopy employing partial least squares regression. **Chemosphere**, **40**: 71-77, 2000.

- DEATON, B. C. & BALSAN, W. L. Visible spectroscopy – a rapid method for determining hematite and goethite concentration in geological materials. **J. Sed. Petrol.**, **61**: 628-632, 1991.
- DIAS, M. C.; QUEIROZ, M. E. L. R.; REIS, E. L. ; NEVES, A. A. ; OLIVEIRA, T. T. NAGEN, T. J. Determination of Maneb residues in tomatoes by spectrophotometric method of acid hydrolysis through multivariate calibration. **Anal. Letters**, **33**: 1857-1868, 2000.
- DUCKWORTH, J. H. Spectroscopic quantitative analysis. In: Jerry Workman Jr & Art. W. Springsteen ed. Applied Spectroscopy: A compact reference for practitioners. San Diego, Academic Press, 1998, p 93-107.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro: 1997. 212 p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. Rio de Janeiro: SPI, 1999. 412 p.
- ESWARAN, H.; KIMBLE, J. COOK, T. Soil diversity in the tropics: Implications for agricultural development. In: R. LAL & P. A. SANCHES (Eds.) Myths and science of soils of the tropics. Madison, SSSA. 1996, p. 1-16.
- FERNANDES, R. B. A. Atributos Mineralógicos, Cor, Adsorção e Dessorção de Fosfatos em Latossolos do Sudeste Brasileiro. Viçosa 295 p. Dissertação (Tese Doutorado). 2000.
- FERREIRA, M. M.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: Calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, **22(5)**: 724-731, 1999.

- FORMAGGIO, A. R.; EPIPHANIO, J. C. N.; VALERIANO, M. M.; OLIVEIRA, J. B. Comportamento espectral (450-2450 nm) de solos tropicais de São Paulo. **Rev. bras. Ci. Solo**, **20**: 467-474, 1996.
- FOWLER, J.; COHUN, L.; JARRIS, P. Practical statistics for field biology. John Wiley e sons. 1998, Chichester, 245 p.
- GAO, SINGTAO; BANARES, M. A.; WACHS, I. E. Ethane and n-butane oxidation over supported vanadium oxide catalysts: An in situ UV-Visible Diffuse reflectance spectroscopic investigation. **J. Catalyst**, **188**: 325-331, 1999.
- GOICOECHEA, H. C.; OLIVIERE, A. C. Simultaneous determination of phenobarbital and phenytoin in tablet preparations by multivariate spectrophotometric calibration. **Talanta**, **47**: 103-108, 1998.
- HAALAND, D. M. Quantitative infrared analysis of borophosphosilicate films using multivariate statistic methods. **Anal. Chem.**, **60**: 1208-1217, 1988.
- HAALAND, D. M.; THOMAS, E. V. Partial least-square methods for spectral analyses. 1- Relation to other quantitative information. **Anal. Chem.**, **60**: 1193-1202, 1988.
- HASWEEL, S. J.; WALMSLEY, A. D. Chemometrics: the issues of measurement and modeling. **Anal. Chim. Acta**, **400**: 399-412, 1999.
- HOLZHEY, C. S.; KIMBLE, J. M. Constraints to the analytical characterization of oxisols. In: EIGHTH INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP. Rio de Janeiro, 1988, p. 23-31.
- HUNT, G. R.; SALISBURY, J. W.; LENHOFF, C. J. Visible and near infrared spectra of minerals and rocks. III- Oxides and hydroxides. **Mod. Geol.**, **2**: 195-205, 1971.

- JAMES, F. C. & McCULLOCH, C. E. Multivariate analysis in ecology and systematics: panacea or pandora's box? **Annu. Rev. Ecol. Syst.**, **21**: 129-166, 1990
- KAMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The 5 M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. **Clays and Clay Miner.**, **30(6)**: 401-408, 1982.
- KITAMURA, K.; MAJIMA, R. Determination of salicylic in aspirin powder by second derivative ultraviolet spectrometry. **Anal. Chem.**, **55**: 54-56, 1983
- KOSMAS, C. S.; CURI, N.; BRYANT, R. B.; FRANZMEIER, D. P. Characterization of iron oxide minerals by second-derivative visible spectroscopy. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, **48**: 401-405, 1984.
- KRIVÁCSY, Z.; HLAVAY, J. Method for the reliable quantitative analysis by diffuse reflectance infrared spectroscopy. **J. of Mol. Structure**, **349**: 289-292, 1995.
- LINDBERG, W.; PERSON, J. A.; WORD, S. Partial least-squares methods for spectrofluorimetric analysis of mixtures of humic acid and ligninsulfonate. **Anal. Chem.**, **55**: 643-648, 1983.
- MAINLY, B. F. J. Multivariate statistical methods: A primer. New York. Chapman Hal, 1986, 159 p.
- MALENGREAU, N.; MULLER, J. P.; CALAS, G. Fe-speciation in kaolins: a diffuse reflectance study. **Clays and Clay Miner.**, **42(2)**:137-147, 1994
- MALINOWSKI, E. R. Determination of the number of factors and the experimental error in a data matrix. **Anal. Chem.**, **49(4)**: 612-617, 1997.

- MASSERSCHMIDT, I.; CUELBAS, C. J.; POPPI, R. J.; ANDRADE, J. C.; ABREU, C. A.; DAVANZO, C. U. Determination of organic matter in soils by FTIR/Diffuse reflectance and multivariate calibration. **J. Chemom.**, **13**: 265-273, 1999.
- MATH WORKS, Matlab, Math Works, Natick, MA, 1993.
- MAYRINK, M. I. C. B. Avaliação voltamétrica de metais pesados através de calibração multivariada. Viçosa, MG: UFV, 1998, 118 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, 1998.
- McKEAGUE, J. A. & DAY, J. H. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Can. J. Soil Sci.**, **46**: 13-22, 1966.
- MEDER, R.; GALLAGHER, S.; MACKIE, K. L.; BOHLER, H.; MAGLEN, R. R. Rapid determination of the chemical composition and density of *Pinus radiata* by PLS modeling of transmission and diffuse reflectance FTIR spectra. **Holsforschung**, **53(3)**: 261-266, 1999.
- MELLO, C. Redes neurais e técnicas de pré processamento de sinais em espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo. Campinas, SP: UNICAMP, 1998. 147p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, 1998.
- MOITA NETO, J. & MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, **21(4)**: 467-469, 1998.
- MONIZ, A. C. Quantitative mineralogical analysis of Brazilian soils derived from basic rocks and slate. Madison: University of Wisconsin. 1967. 74 p. (MSc thesis). University of Wisconsin.

- MURAD, E. properties and behavior of iron oxides as determined by Mössbauer spectroscopy. In: STUCKI, J. W.; GOODMAN, B. A. & SCHWERTMANN, U. eds. Iron in Soils and Clay Minerals. Dordrecht, Reidel. 1988. p.309-350.
- NANZYO, M. & WATANABE, Y. Diffuse reflectance spectra and adsorption properties of the phosphate surface complex on goethite. **Soil Sci. Plant. Nut.**, **28**: 459-468, 1981.
- NEVADO, J. J. B.; FLORES, J. R.; PENALVO, G. C. Simultaneous spectrophotometric determination of ethinylestradiol and levonorgestrel by partial least squares and principal component regression multivariate calibration. **Anal. Chim. Acta**, **340**:257-265, 1997.
- NGUYEN, T. T.; JANIK, L. J.; RAUPACH, M. Diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy in soil studies. **Aust. J. Soil Res.**, **29**: 49-67, 1991.
- OLIVEIRA, J. B.; JACOMINE, P. K. T.; CAMARGO, M. N. Classes gerais de solos do Brasil: guia auxiliar para seu reconhecimento. Jaboticabal, FUNEP, 1992. 201 p.
- OTSUKA, M. & MATSUDA, Y. Comparative evaluation of mean particle size of bulk drug powder in pharmaceutical preparations by Fourier-transformed powder diffuse reflectance infrared spectroscopy and dissolution kinetics. **J. Pharm. Sci.**, **85(1)**: 112-116, 1996.
- OTTO, M. & WEGSCHEIDER, W. Spectrophotometric multicomponent analysis applied to the trace metal determinations. **Anal. Chem.**, **47**: 63-69, 1985.
- REIS, E. L. Voltametria Multielementar em Fluxo: Aplicação de técnicas de calibração multivariada. Campinas, SP: UNICAMP, 1997. 134p. Tese (Doutorado em Química) Universidade Estadual de Campinas, 1997.

- REZENDE, M.; BAHIA FILHO, A. F. C.; BRAGA, J. M. Mineralogia da argila de Latossolos estimada por alocação a partir dos teores totais de óxidos do ataque sulfúrico. **Rev. bras. C. Solo**, **11**: 17-23, 1987.
- RODRIGUEZ, A. M. G.; TORRES, A. G.; PAVON, J. M. C.; OJEDA, C. B. Simultaneous determination of iron, cobalt, nickel and copper by UV-visible spectrophotometry with multivariate calibration. **Talanta**, **47**: 463-470, 1998.
- SALES, F.; CALLAO, M. P.; RIUS, F. X. Multivariate standardization techniques using UV-Vis data. **Chemom. Intelligent Lab. Syst.**, **38**: 63-73, 1997.
- SALLEN, F.; RIUS, A; CALLAO, M. P.; RIUS, F.X. Standardization of a multivariate calibration model applied to the determination of chromium in tanning sewage. **Talanta**, **52**: 329-336, 2000.
- SANCHES, P. A. & LOGAN, T. J. Myths in science about the chemistry and fertility of soils in the tropics. In: R. LAL & P. A. SANCHES (Eds.) Myths and science of soils of the tropics. Madison. SSSA. 1992, p. 36-46.
- SCHEINOST, A. C.; CHAVERNAS, A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J. Use and limitations of second derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near infrared range to identify and semiquantify Fe in soils. **Clay Clays Miner.**, **46**: 528-537, 1998.
- SCHIELDS, J. A.; ARNAUD, R. J.; PAUL, E. A.; CALYTON, J. S. Measurement of soil color. **Can. J. Soil Sci.**, **46**: 83-90, 1966.
- SCHIELDS, J. A.; PAUL, E. A; ST. ARNAUD, R. J.; HEAD, W. K. Spectrophotometric measurement of soil colour and its relationship to moisture and organic matter. **Can. J. Soil Sci.**, **48**: 271-280, 1968.
- SCHWERTMANN, U. & CORNELL, R. M. Iron oxides in the Laboratory, New York, 1991, 137 p.

- SCHWERTMANN, U. & HERBILLON, A. J. Some aspects of fertility associated with the mineralogy of highly weathered tropical soils. In: R. LAL & P. A. SANCHES (Eds.) Myths and science of soils of the tropics. Madison. SSSA. 1992, p. 48-59.
- SENA, M. M., FERNANDES, J. C. B.; ROVER Jr, L.; POPPI, R. J. KUBOTA, L. T. Application of two- and three-way chemometric methods in the study of acetylsalicylic acid and ascorbic acid mixtures using ultraviolet spectrophotometry. **Anal. Chim. Acta**, **409**: 159-170, 2000.
- SENA, M. M. ; POPPI, R. J.; FRIGHETTO, R. S.; VALARINI, P. J., Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. **Química Nova**, **23(4)**: 547-556, 2000.
- SKOOG, D. A. & LEARY, J. J. Principles of instrumental analysis. New York, 4<sup>a</sup>. edição 1992, Saunders College Publishing. 700 p.
- SMOLA, N. & URLEB, U. Qualitative and quantitative analysis of oxitetracycline by near-infrared spectroscopy. **Anal. Chim. Acta**, **410**: 203-210, 2000.
- SOIL SURVEY STAFF. Soil taxonomy. A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. U.S. Dept. Agr. Handbook 436, 1975, 745 p.
- STROBEL, H.A. Chemical Instrumentation: a systematic approach. 2<sup>a</sup> ed. 1973, Addison-Wesley Publishing. 903 p.
- SPARKS, T. H.; SCOTT, W. A.; CLARKE, R. T. Traditional multivariate techniques: potential for use in ecotoxicology. **Envir. Toxicology and Chem.**, **18(2)**: 128-137, 1999.

- SPRINGSTEEN, A. Reflectance spectroscopy: An overview of classification and techniques. In: Jerry Workman Jr & Art. W. Springsteen ed. Applied Spectroscopy: A compact reference for practitioners. San Diego, Academic Press, 1998, p 194-223.
- THOMAS, E. V.; HAALAND, M. D. M. Comparison of multivariate calibration methods for quantitative spectral analysis. **Anal. Chem.**, **62**: 1091-1099, 1990.
- TORRENT, J.; BARRÓN, V. Laboratory measurement of Soil Color: Theory and Practice. In: Bighan, J. M. and Civlkoz, E. (eds), 1993. Soil Color Soil Science. Soc. Am. Spec. Publ. 31, Madson, p 21-33.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U. FECHTER, H.; ALFEREZ, F., Quantitative relationships between soil color and hematite content. **Soil Sci.**, **136(6)**: 354-358, 1983.
- WANG, ZHEN-PU & CHEN, GUO-SONG, Studies on simultaneous spectrophotometric determination of traces of cerium (IV), Europium (III), and Yterbium (III) using several chemometrics methods. **Microchemical J.**, **53**: 122-129, 1996.
- WISE, B. M.; GALLAGHER, N. B. *PLS\_Toolbox for use with MATLAB™* Eigenvector Technologies, P.O. Box 483, 196 Hyacinth Avenue, Manson, WA 98831, 1992
- WU, XIAOMAO; YEH, SHU-JEN; JENG, TSYY-WEN; KHALIL, S. S. Noninvasive determination of hemoglobin and hematocrit using a temperature-controlled localized Reflectance Tissue Photometer. **Anal. Biochem.**, **287**: 284-293, 2000.

## APÊNDICES

## Apêndice 1

Quadro 1 - Teores dos óxidos de ferro sintéticos (% em massa) associados à matriz de solo desferrificada, do planejamento experimental usado no modelo de calibração multivariada como conjunto de treinamento ou de calibração.

Série A – Padrões de solo com aproximadamente 0,5 %, em massa, de óxidos de ferro.

Padrão	Hem ( % )	Goet ( % )	Lepid ( % )	Magh ( % )	Ferr ( % )	Total ( % )
A-01	0,75	0	0	0	0	0,75
A-02	0	0,47	0	0	0	0,47
A-03	0	0	0,55	0	0	0,55
A-04	0	0	0	0,63	0	0,63
A-05	0	0	0	0	0,62	0,62
A-06	0,36	0,26	0	0	0	0,62
A-07	0,26	0	0,27	0	0	0,53
A-08	0,25	0	0	0,24	0	0,49
A-09	0,31	0	0	0	0,28	0,59
A-10	0	0,25	0,27	0	0	0,52
A-11	0	0,24	0	0,26	0	0,50
A-12	0	0,30	0	0	0,23	0,53
A-13	0	0	0,25	0,37	0	0,62
A-14	0	0	0,29	0	0,31	0,60
A-15	0	0	0	0,27	0,31	0,58
A-16	0,19	0,14	0,20	0	0	0,53
A-17	0,19	0,18	0	0,20	0	0,57
A-18	0,20	0,19	0	0	0,17	0,56
A-19	0,16	0	0,14	0,20	0	0,50
A-20	0,17	0	0,17	0	0,17	0,51
A-21	0,18	0	0	0,17	0,18	0,53
A-22	0	0,17	0,16	0,18	0	0,51
A-23	0	0,19	0,20	0	0,35	0,74
A-24	0	0,18	0	0,22	0,19	0,59
A-25	0	0	0,19	0,19	0,18	0,56
A-26	0,13	0,11	0,14	0,14	0	0,52
A-27	0,14	0,12	0,13	0	0,14	0,53
A-28	0,14	0,10	0	0,13	0,11	0,48
A-29	0,13	0	0,12	0,14	0,14	0,53
A-30	0	0,12	0,15	0,13	0,17	0,57
A-31	0,10	0,11	0,11	0,08	0,11	0,51

Quadro 2 - Teores dos óxidos de ferro sintéticos (% em massa) associados à matriz de solo desferrificada, do planejamento experimental usado no modelo de calibração multivariada como conjunto de treinamento ou de calibração.

Série B – Padrões de solo com aproximadamente 2 %, em massa, de óxidos de ferro.

Padrão	Hem (%)	Goet (%)	Lepid (%)	Magh (%)	Ferr (%)	Total (%)
B-01	2,00	0	0	0	0	2,00
B-02	0	1,91	0	0	0	1,91
B-03	0	0	2,08	0	0	2,08
B-04	0	0	0	1,98	0	1,98
B-05	0	0	0	0	1,96	1,96
B-06	1,03	0,98	0	0	0	2,01
B-07	1,11	0	1,01	0	0	2,12
B-08	1,26	0	0	0,97	0	2,23
B-09	0,98	0	0	0	1,08	2,06
B-10	0	1,00	0,98	0	0	1,98
B-11	0	0,96	0	1,23	0	2,19
B-12	0	1,02	0	0	1,00	2,02
B-13	0	0	1,06	1,00	0	2,06
B-14	0	0	1,00	0	1,01	2,01
B-15	0	0	0	1,12	1,58	2,70
B-16	0,70	0,57	0,65	0	0	1,92
B-17	0,67	0,60	0	0,87	0	2,14
B-18	0,64	0,72	0	0	0,75	2,10
B-19	0,70	0	0,70	0,70	0	2,10
B-20	0,64	0	0,62	0	0,69	1,95
B-21	0,73	0	0	0,80	0,80	2,33
B-22	0	0,67	0,69	0,66	0	2,02
B-23	0	0,66	0,63	0	0,70	1,99
B-24	0	0,66	0	0,64	0,76	2,06
B-25	0	0	0,64	0,68	0,75	2,07
B-26	0,54	0,47	0,52	0,46	0	1,99
B-27	0,48	0,50	0,46	0	0,50	1,94
B-28	0,74	0,51	0	0,54	0,55	2,34
B-29	0,51	0	0,55	0,50	0,50	2,06
B-30	0	0,50	0,50	0,50	0,54	2,04
B-31	0,40	0,39	0,41	0,42	0,41	2,03

Quadro 3 - Teores dos óxidos de ferro sintéticos (% em massa) associados à matriz de solo desferrificada, do planejamento experimental usado no modelo de calibração multivariada como conjunto de treinamento ou de calibração.

Série C – Padrões de solo com aproximadamente 5 %, em massa, de óxidos de ferro.

Padrão	Hem (%)	Goet (%)	Lepid (%)	Magh (%)	Ferr (%)	Total (%)
C-01	5,04	0	0	0	0	5,04
C-02	0	4,97	0	0	0	4,97
C-03	0	0	5,10	0	0	5,10
C-04	0	0	0	5,08	0	5,08
C-05	0	0	0	0	4,91	4,91
C-06	2,74	2,45	0	0	0	5,19
C-07	2,39	0	2,58	0	0	4,97
C-08	2,50	0	0	2,62	0	5,12
C-09	2,45	0	0	0	2,83	5,28
C-10	0	2,65	2,17	0	0	4,82
C-11	0	2,47	0	2,81	0	5,18
C-12	0	2,38	0	0	2,59	4,97
C-13	0	0	2,46	2,60	0	5,06
C-14	0	0	2,52	0	2,55	5,07
C-15	0	0	0	2,49	3,28	5,77
C-16	1,73	1,75	1,76	0	0	5,24
C-17	1,72	1,70	0	1,82	0	5,24
C-18	1,74	1,71	0	0	1,63	5,08
C-19	1,74	0	1,67	1,75	0	5,16
C-20	1,71	0	1,63	0	1,72	5,06
C-21	1,67	0	0	1,74	1,72	5,13
C-22	0	1,73	1,64	1,75	0	5,12
C-23	0	1,69	1,74	0	1,78	5,21
C-24	0	1,67	0	1,80	1,79	5,26
C-25	0	0	1,61	1,69	1,74	5,04
C-26	1,24	1,20	1,28	1,17	0	4,89
C-27	1,27	1,31	1,30	0	1,32	5,20
C-28	1,45	1,28	0	1,41	1,34	5,48
C-29	1,34	0	1,16	1,23	1,27	5,00
C-30	0	1,20	1,29	1,65	1,33	5,47
C-31	1,07	1,00	1,05	0,70	1,19	5,01

Quadro 4 - Teores dos óxidos de ferro sintéticos (% em massa) associados à matriz de solo desferrificada, do planejamento experimental usado no modelo de calibração multivariada como conjunto de treinamento ou de calibração.

Série D – Padrões de solo com aproximadamente 10 %, em massa, de óxidos de ferro.

Padrão	Hem ( % )	Goet ( % )	Lepid ( % )	Magh ( % )	Ferr ( % )	Total ( % )
D-01	10,18	0	0	0	0	10,18
D-02	0	10,23	0	0	0	10,23
D-03	0	0	9,89	0	0	9,89
D-04	0	0	0	10,03	0	10,03
D-05	0	0	0	0	9,89	9,89
D-06	5,39	5,12	0	0	0	10,51
D-07	4,91	0	5,12	0	0	10,03
D-08	4,89	0	0	5,03	0	9,92
D-09	5,05	0	0	0	5,31	10,39
D-10	0	4,99	4,88	0	0	9,87
D-11	0	4,94	0	5,01	0	9,99
D-12	0	5,37	0	0	5,10	10,47
D-13	0	0	5,03	5,16	0	10,19
D-14	0	0	4,94	0	5,00	9,94
D-15	0	0	0	5,05	5,50	10,55
D-16	3,47	3,19	3,47	0	0	10,13
D-17	3,37	3,35	0	3,22	0	9,94
D-18	3,54	2,82	0	0	3,40	9,76
D-19	3,34	0	3,36	3,18	0	9,88
D-20	3,66	0	3,03	0	3,22	9,91
D-21	3,37	0	0	3,25	3,30	9,92
D-22	0	3,44	3,27	3,19	0	9,90
D-23	0	3,24	3,50	0	3,33	10,07
D-24	0	3,43	0	3,12	3,33	9,88
D-25	0	0	3,43	3,12	3,45	10,00
D-26	2,52	2,48	3,25	2,35	0	10,60
D-27	2,66	2,40	2,48	0	2,62	10,16
D-28	2,54	2,54	0	2,59	2,50	10,17
D-29	2,61	0	2,46	2,43	2,68	10,18
D-30	0	2,57	2,58	2,45	2,52	10,12
D-31	1,95	2,07	2,08	1,96	2,01	10,07

Quadro 5 - Teores dos óxidos de ferro sintéticos (% em massa) associados à matriz de solo desferrificada, do planejamento experimental usado no modelo de calibração multivariada como conjunto de treinamento ou de calibração.

Série E – Padrões de solo com aproximadamente 20 %, em massa, de óxidos de ferro.

Padrão	Hem (%)	Goet (%)	Lepid (%)	Magh (%)	Ferr (%)	Total (%)
E-01	20,11	0	0	0	0	20,11
E-02	0	20,02	0	0	0	20,02
E-03	0	0	19,80	0	0	19,80
E-04	0	0	0	19,88	0	19,88
E-05	0	0	0	0	19,71	19,71
E-06	9,96	10,11	0	0	0	20,07
E-07	10,33	0	10,14	0	0	20,47
E-08	9,90	0	0	10,07	0	19,97
E-09	9,44	0	0	0	10,15	19,59
E-10	0	10,19	9,90	0	0	20,09
E-11	0	9,94	0	11,47	0	21,41
E-12	0	9,89	0	0	10,26	20,15
E-13	0	0	10,06	10,5	0	20,11
E-14	0	0	9,77	0	10,20	19,97
E-15	0	0	0	10,00	10,19	20,19
E-16	6,74	6,35	6,86	0	0	19,95
E-17	6,99	6,45	0	6,99	0	20,43
E-18	6,82	6,87	0	0	6,52	20,21
E-19	6,75	0	6,70	6,50	0	19,95
E-20	6,61	0	6,92	0	6,85	20,38
E-21	6,49	0	0	6,78	6,97	20,24
E-22	0	6,63	6,65	6,70	0	19,98
E-23	0	6,68	6,61	0	6,80	20,09
E-24	0	6,68	0	6,71	6,59	19,97
E-25	0	0	6,61	6,57	6,73	19,91
E-26	5,08	5,00	4,98	5,00	0	20,06
E-27	4,95	4,79	4,96	0	5,10	19,80
E-28	5,02	4,97	0	5,07	4,99	20,05
E-29	5,25	0	4,70	5,04	4,97	19,96
E-30	0	4,94	5,09	4,71	4,46	19,20
E-31	4,12	3,88	3,88	4,16	3,96	20,00

Quadro 6 - Teores dos óxidos de ferro sintéticos (% em massa) associados à matriz de solo desferrificada, do planejamento experimental usado no modelo de calibração multivariada como conjunto de treinamento ou de calibração.

Série F – Padrões de solo com aproximadamente 30 %, em massa, de óxidos de ferro.

Padrão	Hem ( % )	Goet ( % )	Lepid ( % )	Magh ( % )	Ferr ( % )	Total ( % )
F-01	30,35	0	0	0	0	30,25
F-02	0	29,62	0	0	0	29,62
F-03	0	0	29,68	0	0	29,62
F-04	0	0	0	30,01	0	30,01
F-05	0	0	0	0	29,96	29,96
F-06	14,90	15,20	0	0	0	30,10
F-07	16,23	0	14,04	0	0	30,27
F-08	14,86	0	0	15,19	0	30,05
F-09	15,03	0	0	0	15,13	30,16
F-10	0	14,99	15,18	0	0	30,17
F-11	0	14,91	0	14,90	0	29,81
F-12	0	14,83	0	0	15,06	29,89
F-13	0	0	14,95	15,25	0	30,20
F-14	0	0	14,99	0	16,61	31,60
F-15	0	0	0	15,16	15,09	30,25
F-16	10,30	9,79	10,03	0	0	30,12
F-17	9,83	10,09	0	10,28	0	30,20
F-18	9,67	9,87	0	0	10,12	29,66
F-19	10,23	0	9,88	10,04	0	30,15
F-20	10,22	0	9,83	0	9,88	29,93
F-21	10,12	0	0	9,87	10,03	30,02
F-22	0	10,07	9,90	9,89	0	29,86
F-23	0	10,60	9,95	0	9,75	30,30
F-24	0	10,19	0	9,88	10,31	30,38
F-25	0	0	10,07	9,97	9,99	30,03
F-26	7,50	7,49	7,51	7,55	0	30,05
F-27	7,43	7,57	7,43	0	7,50	29,95
F-28	7,52	7,43	0	7,48	7,62	30,05
F-29	7,85	0	7,26	7,28	7,49	29,88
F-30	0	7,55	7,39	7,35	7,62	29,91
F-31	5,91	7,45	5,39	5,55	5,93	30,23

Quadro 7 - Teores dos óxidos de ferro sintéticos (% em massa) associados à matriz de solo desferrificada, do planejamento experimental usado no modelo de calibração multivariada como conjunto de treinamento ou de calibração.

Série G – Padrões de solo com aproximadamente 40 %, em massa, de óxidos de ferro.

Padrão	Hem ( % )	Goet ( % )	Lepid ( % )	Magh ( % )	Ferr ( % )	Total ( % )
G-01	39,54	0	0	0	0	39,54
G-02	0	39,95	0	0	0	39,95
G-03	0	0	39,95	0	0	39,95
G-04	0	0	0	40,00	0	40,00
G-05	0	0	0	0	40,15	40,15
G-06	19,87	20,10	0	0	0	39,97
G-07	19,66	0	20,17	0	0	39,83
G-08	20,16	0	0	20,03	0	40,19
G-09	19,81	0	0	0	19,98	39,79
G-10	0	19,94	19,77	0	0	39,71
G-11	0	20,32	0	19,75	0	40,07
G-12	0	19,70	0	0	20,01	39,71
G-13	0	0	20,01	20,13	0	40,14
G-14	0	0	20,15	0	19,88	40,03
G-15	0	0	0	20,04	20,01	40,05
G-16	13,03	13,23	13,67	0	0	39,93
G-17	13,70	12,53	0	13,97	0	40,20
G-18	13,44	13,00	0	0	13,37	19,81
G-19	14,30	0	12,77	13,73	0	40,80
G-20	13,29	0	13,72	0	12,76	39,77
G-21	13,29	0	0	13,40	13,40	40,09
G-22	0	13,26	13,33	13,32	0	39,91
G-23	0	13,40	13,33	0	13,36	40,09
G-24	0	13,30	0	13,40	13,50	40,20
G-25	0	0	13,29	13,44	13,14	39,87
G-26	10,07	9,93	10,40	9,59	0	39,99
G-27	10,41	10,15	9,80	0	10,21	40,57
G-28	9,92	10,11	0	9,90	10,03	39,96
G-29	10,15	0	9,73	10,02	9,99	39,89
G-30	0	10,00	9,92	10,05	10,03	40,00
G-31	7,94	8,03	8,01	7,96	8,06	40,00

## Apêndice 2

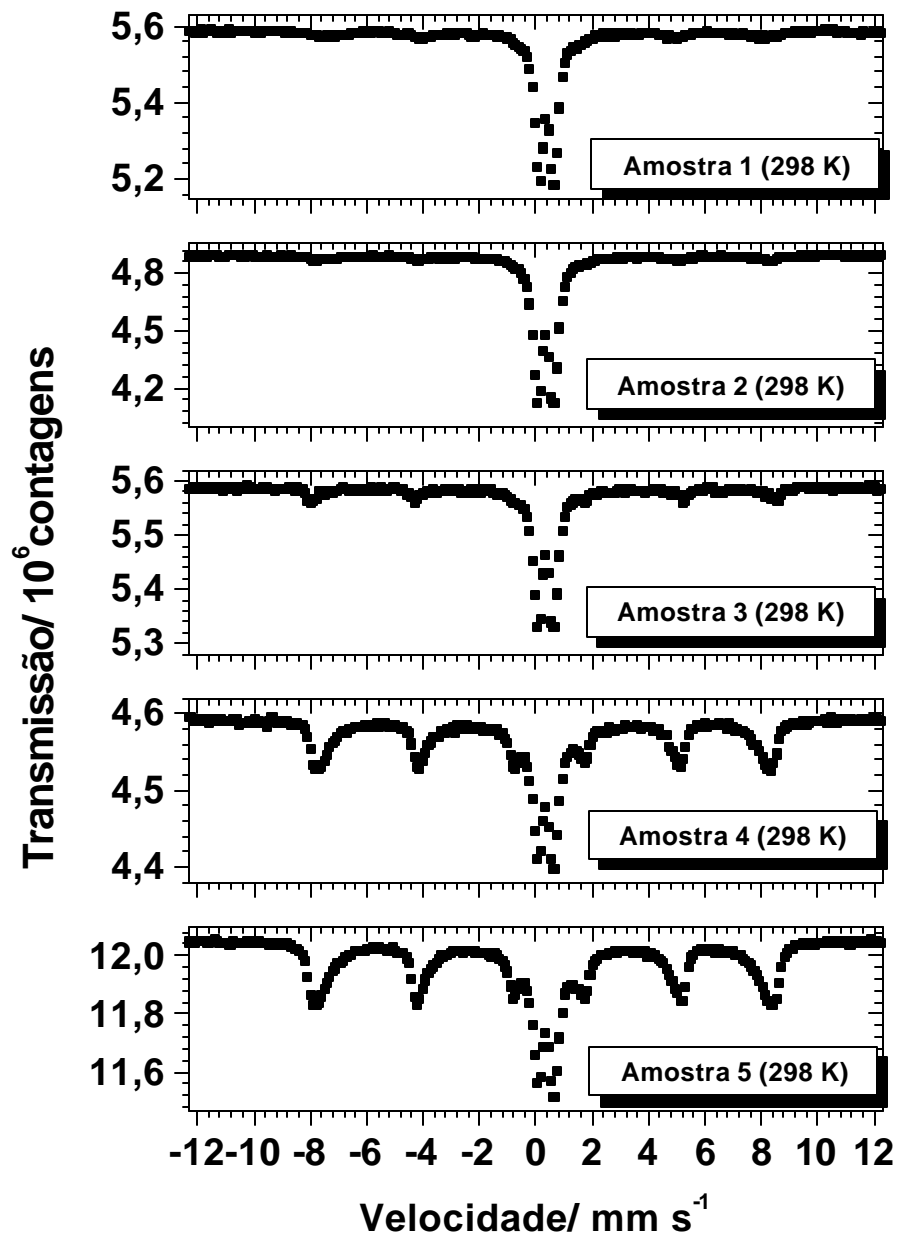


Figura 1 – Espectros Mössbauer das amostras 1(LVAd), 2 (LVAd), 3 (LB), 4 (LVd) e 5 (LV) medidas a temperatura do ambiente (298 K).

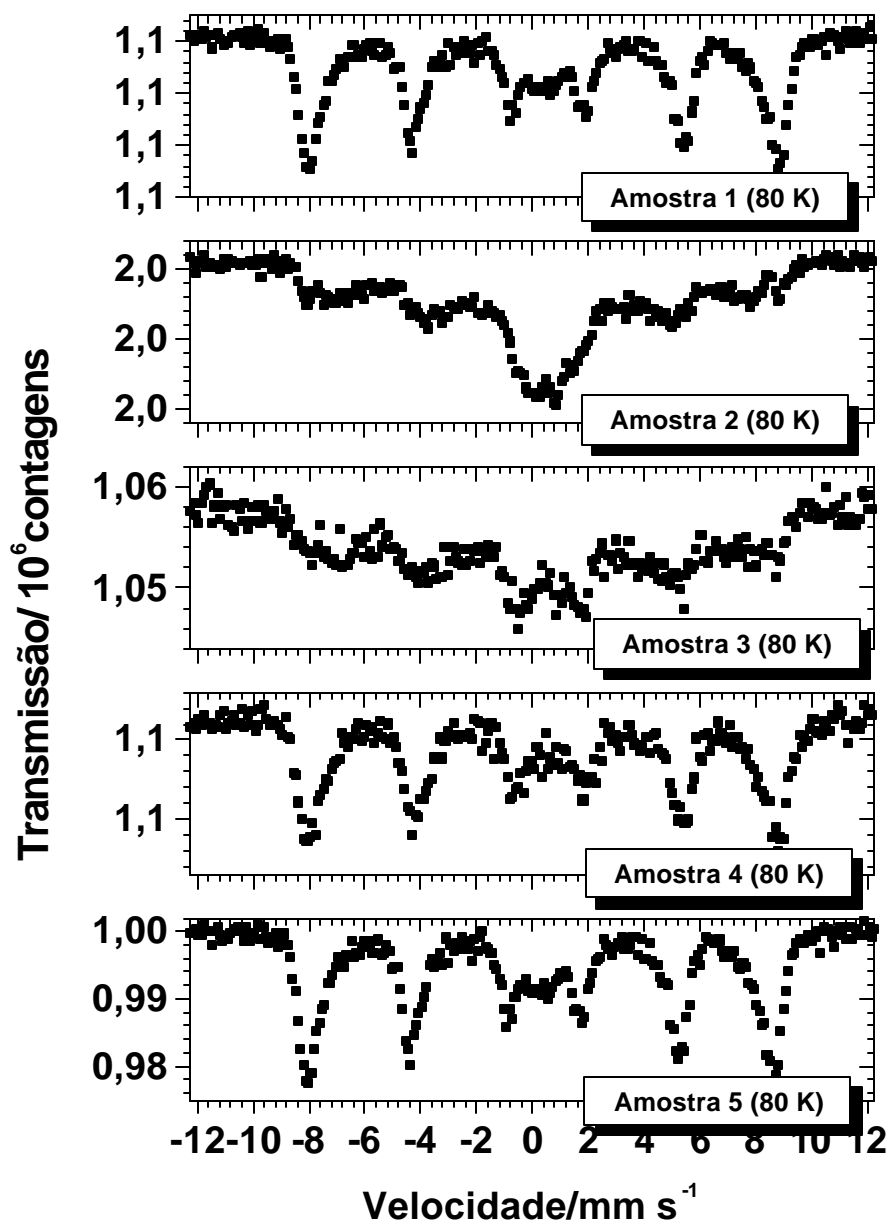


Figura 2 – Espectros Mössbauer das amostras 1(LVAd), 2 (LVAd), 3 (LB), 4 (LVd) e 5 (LV) medidos a temperatura do ambiente (298 K).