UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO OESTE - UNICENTRO

GUILHERME OLIVEIRA SILVA

EFEITO DA QUEIMADA DE SOLO: ESTUDO FOTOACÚSTICO E ANÁLISE MULTIVARIADA

GUARAPUAVA

2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO OESTE - UNICENTRO

GUILHERME OLIVEIRA SILVA

EFEITO DA QUEIMADA DE SOLO: ESTUDO FOTOACÚSTICO E ANÁLISE MULTIVARIADA

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado ao Departamento de Física, da Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências para aprovação no curso de graduação em Licenciatura em Física.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Pablo González Borrero.

GUARAPUAVA

2016

Dedico este trabalho para minha família, pois apesar dos árduos obstáculos durante a graduação, sempre me incentivaram a continuar.

“A partir do momento que abrimos os olhos,
saímos da escuridão”

Dan Brown – O código perdido

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer e dedicar este trabalho a minha família e minha namorada, a minha mãe Vera, pela pessoa que ela é, a guerreira que existe dentro dela e dar a mim e minha irmã tudo que queríamos. Por ensinar não só a mim como minha irmã, os valores da vida e a escolher meu caminho de acordo com aquilo que me faz bem. Minha namorada Daís, por ser meu porto seguro, me passar calma nos momentos de dificuldade e mostrar que no fim, as coisas se ajeitam; por ser minha parceira e fazer parte da minha vida. Sem dúvida alguma todas essas pessoas, meus familiares foram os que mais me fizeram manter a cabeça focada e centrada no que eu realmente quero trilhar o meu caminho.

A todos os professores do departamento de Física, porque ao longo da minha caminhada acadêmica, vieram a somar em tudo que aprendi e sou hoje. Principalmente ao Prof. Dr. Pedro Pablo González Borrero, por me aguentar durante todos os anos de graduação, pela sua paciência para com a minha pessoa e por me passar um grande conhecimento com suas palavras e do jeito de ensinar. Ao Prof. Dr. Ricardo Yoshimitsu Miyahara, pelos anos de orientação dentro do PIBID, não só como um aluno, mas como professor e suas explicações durante as minhas iniciações científicas.

De maneira geral, todos os professores do departamento. Ao Edson Rafael Cardozo de Oliveira, por me ajudar e ter paciência para ensinar e mostrar como funcionava as medidas, como trabalhar no laboratório. Meus colegas de graduação, pela amizade, risadas e por tudo que passamos juntos nesse período de graduação.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....viii
LISTA DE FIGURAS.....x
LISTA DE TABELAS.....xii
RESUMO.....xiii
ABSTRACT.....xiv

1. Introdução.....1
2. Objetivos.....3
2.1. Objetivo Geral.....3
2.2. Objetivos Específicos.....3
3. Embasamento teórico.....4
3.1. Solos.....4
3.2. Efeitos das queimadas no solo.....12
3.3. Técnicas de caracterização de solo.....13
3.3.1 Análise Térmica.....14
3.3.2. Espectroscopia Fotoacústica.....14
3.4. Estatística multivariada.....16
3.4.1. Análise de componentes principais.....16
3.4.2. Regressão por mínimos quadrados parciais.....17
4. Materiais e Métodos.....18
4.1. Preparação das amostras.....18
4.2. Análise Térmica.....18
4.3. Tratamento Térmico.....19
4.4. Espectroscopia Fotoacústica.....21
4.4.1. Caracterização por Espectroscopia Fotoacústica.....21
4.5. Análise Multivariada.....22
4.5.1. Análise de Componentes Principais.....22
4.5.2. Regressão por mínimos quadrados parciais.....22
5. Resultados e Discussões.....23
5.1. Comportamento térmico.....23

5.2. Espectros de absorção óptica.....26
5.3. Análise multivariada.....30
6. Conclusão.....34
Referências Bibliográficas

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas e Técnicas
ANOVA	Analysis of Variance (Análise de variância)
Al	Alumínio
Ca	Cálcio
$CaCl_2$	Cloreto de Cálcio
CEDETEG	Centro de Desenvolvimento Educacional e Tecnológico de Guarapuava
CIMPE	Centro Institucional de Pesquisa Científica e Tecnológica
cm	Centímetro
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Exploratória Diferencial)
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Fe	Ferro
g	Grama
Hz	Hertz
IAC	Instituto Agronômico
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
KCl	Cloreto de Potássio
Kg	Quilograma
LABSOLO	Laboratório de Solos
M	Metros
mg	Miligrama
mm	Milímetro
ml	Mililitro
min	Minuto

mV	Milivolt
M. O.	Matéria Orgânica
NIR	Near Infrared (próximo ao infravermelho)
nm	Nanômetros
PAS	Photoacoustic Spectroscopy (Espectroscopia Fotoacústica)
Pa	Pascal
PCA	Principal Component Analysis (Análise do Componente Principal)
Permafrost	Pergissolo
pH	Potencial Hidrogeniônico
PLS-R	Partial Least Squares Regression (Regressão por Mínimos Quadrados Parciais)
PR	Paraná
R^2	Coeficiente de determinação
s	Segundo
TGA	Thermogravimetry (Termogravimetria)
UNICENTRO	Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná
u.a.	Unidades arbitrárias
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Ultravioleta-Visível
W	Watt
ºC	Graus Celcius
$\Delta m_{\%}$ (%)	Variação percentual da massa
Δm (mg)	Variação da massa em mg
%	Por cento

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática da formação de solo em função da influência da topografia na intensidade do intemperismo.....5

Figura 2 – Representação de um perfil de solo real.....6

Figura 3 - Distribuição dos horizontes num perfil de solo ideal.....6

Figura 4 – Modelo de analisador térmico simultâneo, similar ao utilizado para a análise térmica.....19

Figura 5 - Forno mufla fornecido pelo LABSOLO/Unicentro, utilizado para o tratamento térmico das amostras de solo.....19

Figura 6 – Estufa de vidro utilizada para o processo de resfriamento das amostras de solos que foram dispostas em porções iguais.....21

Figura 7 – Representação esquemática do sistema experimental utilizado na técnica de Espectroscopia Fotoacústica.....21

Figura 8 – Representação das curvas termoanalíticas do TG (marrom) e dTG (vermelho) da amostra de solo.....23

Figura 9 – Curvas termoanalíticas DSC (azul marinho) e dDSC(rosa) da amostra de solo, indicando os eventos que ocorrem nestas curvas.....25

Figura 10 – Espectro de absorção óptica do grupo de amostras A com tempo de queima fixo.....26

Figura 11 – Espectro de absorção óptica do grupo de amostras A em três dimensões, relacionando com a temperatura de queima de acordo com os tratamentos térmicos utilizados.....27

Figura 12 – Espectro de absorção óptica do grupo de amostras B, com tempo de queima variado de acordo com os tratamentos térmicos utilizados.....28

Figura 13 - Espectro de absorção óptica do grupo de amostras B em três dimensões relacionando com a temperatura de queima, com tempo de queima variado.....29

Figura 14 - Classificação dos scores de PC1 e PC2 para o grupo de amostra A. A análise dos principais componentes principais relaciona o sinal fotoacústico com a temperatura de queima. Impostas num intervalo de 95% de confiança.....30

Figura 15 - Classificação dos scores de PC1 e PC2 para a análise dos principais componentes principais dos dois grupos de amostras, A e B. Impostas num intervalo de 95% de confiança.....31

Figura 16 - Comparação dos scores de PC1 e PC2 dos grupos A e B. Análise dos principais componentes principais que relaciona o sinal fotoacústico com a temperatura de queima. Impostas num intervalo de 95% de confiança.....32

Figura 17 - Comparação das amostras dos grupos A e B da regressão por mínimos quadrados parciais do sinal fotoacústico em relação a temperatura de queima. A curva vermelha é a reta média entre as temperaturas, e a reta verde é a reta média entre as temperaturas reais de queima antecipadas pelo modelo.....33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Subdivisões existentes entre as camadas de solo de acordo com a Ciência do Solo/Podologia.....8

Tabela 2 – Sistema de classificação de ordens e subordens do solo, de acordo com a pedologia.....10

Tabela 3- Grupo de amostras A de solo em função de sua temperatura de queima e tempo de exposição fixo.....20

Tabela 4 - Grupo de amostras B de solo em função de sua temperatura de queima com tempo de exposição variado.....20

Tabela 5 - Limites de temperaturas dos eventos que mostra a variação de massa, de acordo com a análise termogravimétrica.....24

RESUMO

O solo é considerado um corpo natural que tem propriedades particulares devido aos efeitos do clima, dos organismos vivos e dos compostos minerais condicionados durante o tempo. O solo brasileiro, apesar de suas excelentes condições físicas, apresenta limitações quanto à fertilidade, necessitando de manejo que inclui a correções da acidez, o aumento da fertilidade e o controle de erosão. Nesse aspecto o impacto do fogo em solos é bem forte, pois altera sua estrutura assim como sua composição e propriedades físicas, químicas e biológicas deste. A variação de intensidade do fogo, ou seja, o tempo de duração e a temperatura alcançada na superfície tem influência no aumento da erodibilidade do solo e sua deterioração. Dessa forma a necessidade do estudo do efeito do fogo no território brasileiro. O objetivo deste trabalho foi de criar um modelo de análise de queima de solo, que através do espectro de absorção óptico pode-se relacionar com as análises multivariadas para poder estimar sua temperatura de queima. Neste trabalho a amostra de solo foi moída e peneirada para obter granulometria inferior a 125 micrômetros. Após o processo de moagem, foi dividida em quinze porções iguais para dois grupos. Foram realizados os tratamentos controlados de temperatura e tempo de exposição em um forno mufla, com o intuito de simular os diferentes estágios de queimada que ocorrem na natureza. As amostras foram separadas em dois grupos: com variação de tempo de exposição e com tempo de exposição constante, e analisadas por espectroscopia fotoacústica. Ao comparar os espectros de absorção óptica com a análise multivariada de dados, os resultados iniciais indicam que existe uma temperatura de queima limite, dessa forma toda matéria orgânica que existia na amostra foi incinerada e, portanto, não existem mais compostos para queimar. Deste modo ao verificar os espectros de absorção com a análise multivariada do PCA e PLS, vemos também que ao chegar nesse ponto máximo descrito acima, o tempo de queima também terá influência quanto a queima total de compostos.

Palavras-chave: Solos; Queimada; Espectroscopia Fotoacústica; Análise Multivariada

ABSTRACT

The soil is considered a natural body that has particular properties due to the effects of climate, living organisms and conditioned mineral compounds over time. Brazilian soil, despite its excellent physical conditions, presents limitations on fertility, requiring management that includes corrections of acidity, increased fertility and erosion control. In this aspect the impact of fire on soils is very strong, as it changes its structure as well as its composition and physical, chemical and biological properties. The fire intensity variation, ie the duration time and the temperature reached on the surface, has an influence on the increase of soil erodibility and its deterioration. Thus the need to study the effect of fire on Brazilian territory. The objective of this work was to create a model of analysis of soil burning, which through the optical absorption spectrum can be related to the multivariate analysis to be able to estimate its burning temperature. In this work the soil sample was milled and sieved to obtain grain size less than 125 micrometers. After the milling process, it was divided into fifteen equal portions for two groups. Controlled treatments of temperature and exposure time were carried out in a mulfaith oven, in order to simulate the different stages of burning occurring in nature. The samples were separated into two groups: with varying exposure time and with constant exposure time, and analyzed by photoacoustic spectroscopy. When comparing the optical absorption spectra with the multivariate data analysis, the initial results indicate that there is a limit burning temperature, in this way all organic matter in the sample was incinerated and, therefore, no more compounds to burn. In this way, when we verify the absorption spectra with the multivariate analysis of the PCA and PLS, we also see that when reaching this maximum point described above, the burning time will also influence the total burning of compounds.

Key-words: Soils; Burned; Photoacoustic Spectroscopy; Multivariate Analysis.

1. Introdução

O solo é considerado como corpo natural pois possui propriedades adquiridas devido aos efeitos do clima, de organismos vivos e compostos minerais condicionados através do tempo. É importante conhecer seus constituintes e suas propriedades para ter um controle da terra e minimizar o desgaste natural [Melo et. al, 2008]. O solo brasileiro possui muitas limitações quanto à fertilidade, o que implica numa correção dos solos, seja no controle de acidez e/ou controle de erosão [Espig, et. al, 2008]. Uma das formas de correção do solo é a queima de solos, por exemplo, muito utilizada dentro da agricultura para o plantio de feijão.

O impacto da queima de solos é muito expressivo, pois tem como consequência modificar propriedades do solo como sua estrutura, sua composição e suas propriedades físicas, químicas e biológicas [Thomaz et. al., 2014]. O fogo é reconhecido como um importante processo ambiental que afeta os sistemas de solo, as consequências principais destes efeitos são a intensidade da queima, que consiste em pico de temperatura e a duração do fogo [Certini, G. 2005]. A variação da intensidade do fogo, a temperatura e a duração, na superfície influencia no aumento da erodibilidade e na degradação do solo [Giovannini, et. al, 2001].

Sendo assim, a ampliação e a implementação de medidas as quais possam promover a diminuição desses impactos é necessária, e deve ser parte de uma estratégia na defesa dos solos e sua recuperação, especialmente no cenário atual do crescimento contínuo no número de fogos e áreas queimadas nos diferentes ecossistemas brasileiros. Dessa forma, a necessidade de estudo do efeito do fogo no território brasileiro é relacionada em algumas regiões que a agricultura tradicional utiliza o fogo para limpar o terreno.

Para realizar a caracterização de solos existem várias técnicas, como por exemplo: espectroscopia do infravermelho próximo (NIR), espectroscopia fotoacústica (PAS), estabilidade de agregados entre outras [Bento-Gonçalves et. al., 2012]. Neste trabalho foram utilizadas as técnicas: Espectroscopia Fotoacústica (PAS), Análise Termogravimétricas (TGA), Fluxo de calor (Calor diferencial – DSC) e análises multivariadas com as ferramentas de PCA (*Principal Component Analisys*) e PLS (*Partial Least Squares Regression*).

A Espectroscopia Fotoacústica (PAS, da sigla em inglês, *Photoacoustic Spectroscopy)* é uma técnica fototérmica utilizada para caracterizar materiais. É fundamentada no efeito fotoacústico, que se baseia na incidência de radiação modulada em uma célula, neste caso, fechada, contendo um gás (normalmente ar) e a amostra para análise [Bialkowski, S. E., 1996].

Esta técnica fornece espectros de absorção óptica e fornecem informações relativas a radiação absorvida pela amostra.

Com os métodos de Análise Térmica: termogravimetria e análise diferencial, podemos estudar as características térmicas do solo, tais como: a erodibilidade, a fertilidade, a difusividade térmica do solo, granulometria entre outros [Diniz et. al. 2014].

A análise multivariada é uma análise exploratória de dados, prestando-se a gerar hipóteses, e não confirmações a respeitos dos mesmos. Por meio da análise multivariada do solo podemos estimar a temperatura de queima quando comparado com o espectro de absorção. Foram aplicadas duas ferramentas para análise: Análise de Componentes Principais (PCA, da sigla em inglês, *Principal Component Analysis)* e a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS, *Partial Least Squares*). A ferramenta de PCA é um procedimento que utiliza uma transformação ortogonal para converter um conjunto de observações de variáveis linearmente descorrelacionadas, conhecidas como componentes principais, ao longo do qual a variação nos dados é máxima. Por outro lado, o método de PLS é relacionado com as regressões que durante a extração dos componentes (ou variáveis latentes) é tomada em consideração a informação da variável dependente.

Dessa forma visando relacionar as técnicas experimentais de análises multivariadas, análises térmicas e os espectros de absorção óptica, podemos estimar a temperatura de queima que foi alcançada no solo e assim comprovar a aplicabilidade do modelo criado.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo geral caracterizar amostras de solos antes e depois de testes controlados de queima realizados em forno mufla, fazendo uso da espectroscopia fotoacústica (PAS) e correlacionando com dados realizados por análise multivariada de dados (PCA e PLS).

2.2. Objetivos Específicos

- Desenvolvimento de metodologia analítica de espectroscopia fotoacústica aplicada nas amostras de solos;
- Aplicação de técnicas de análise multivariada de dados nos espectros de absorção obtidos via espectroscopia fotoacústica;
- Desenvolvimento de uma metodologia visando determinar a temperatura de queima do solo com o espectro fotoacústico a partir da análise multivariada de dados com o método de Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS).

3. Embasamento teórico

3.1. Solos

A camada de rochas na superfície da Terra está há milhões de anos expostas as ações dos fenômenos naturais (ação de chuva, vento, água dos rios, etc.) e dessa forma, pela ação do intemperismo, lentamente o solo se formou. O solo é conceituado como o substrato terrestre que contém matérias orgânicas e é capaz de sustentar plantas e vegetais sobre si em um ambiente aberto [Pena, R, 2016]. Vale ressaltar que a pedogênese ocorre devido aos fatores de intemperismo e o tipo de solo que existirá depende de alguns fatores, como: o material de origem, o clima, os organismos vivos, o relevo e o tempo.

O material de origem diz respeito à formação rochosa primordial que sofre intemperismo para formar os solos, fornecendo para os mesmos suas características principais. A rocha mãe é que determina quais serão suas principais características. Dessa forma, se tivermos um material rochoso composto por arenito, por exemplo, ele dará origem a solos arenosos. Alguns tipos de solos também são oriundos de rochas vulcânicas, como o basalto, que são ricos em enxofre, o que fornece um tipo de solo bem fértil.

O clima assume um papel muito importante, uma vez que o solo, sendo fruto do intemperismo do material de origem, apresentará características e propriedades únicas em função do clima. Dessa forma os solos formados sob clima tropical são solos que sofrem bastante a ação do intemperismo, já aqueles formados sob clima temperado são bem menos intemperizados. Quanto mais úmido e quente for o clima, maior será a extração dos constituintes químicos deste solo, deixando-o assim mais pobre em componentes e mais ácido. Os organismos são os fornecedores de matéria orgânica, dessa forma contribuem com alguns compostos orgânicos que diferenciam um solo de outro [Zimback, C. R. L, 2003].

O relevo também influencia no processo de formação, pois ele tem influência direta com os agentes do intemperismo. Ao analisarmos os tipos de relevos, podemos ver o tipo de solo que será formado. Em áreas planas (A), na parte mais alta do relevo ocorre a penetração de grande quantidade de água, com pequena formação de enxurrada, consequentemente ocorre grande lixiviação interna, formando assim solos profundos, altamente intemperizados, pobre em nutrientes e muito ácidos. Em áreas declivosas (B), a infiltração de água é menor, formando assim mais enxurrada, causando lixiviação com menor intensidade. Forma então solos mais

rasos, menos intemperizados, menos ácidos e rico em nutrientes. Já em áreas de picos (C) a infiltração de água é muito pequena e tem drenagem que desfavorece o intemperismo químico (dos minerais que compõem as rochas) e favorece a erosão, como mostra a figura 1.

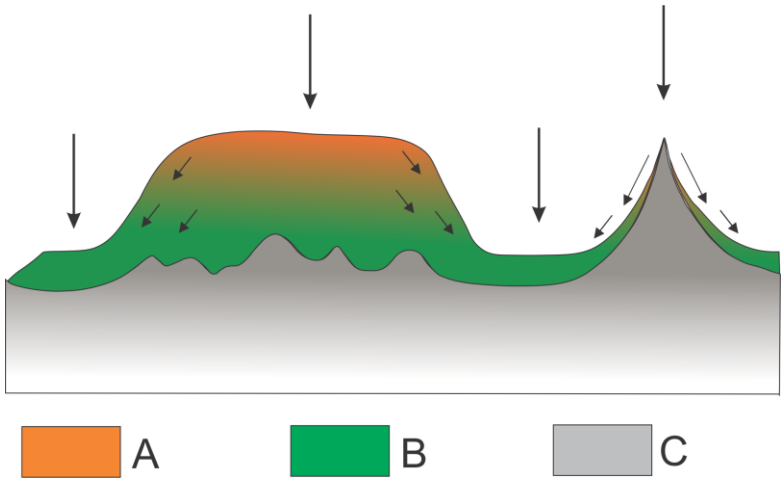

Figura 1- Influência da topografia na intensidade do intemperismo. [Adaptado de Toledo M. C. M. et. al. 2005]

Assim, à medida que o material de origem se transforma em solo, ele vai diferenciando-se em camadas, mais ou menos paralelas as superfícies, essas camadas são denominadas de horizontes. O conjunto de horizontes, situados em uma seção vertical que vai da superfície até o material original, denominado assim de perfil de solo [Zimback, C. R. L, 2003]. Dessa forma as características que este solo possui é usada para classifica-lo, desde sua coloração, textura, espessura do solo, granulometria, etc. Eles possuem diferentes nomes, pois geralmente são denominados de acordo com a área de onde o perfil foi identificado pela primeira vez. Sabemos que após a intemperização da rocha, o solo sofre transformações e se organiza em horizontes que possuem características únicas dentre eles. A estrutura básica de um perfil de solo é mostrada na figura 2. Deste modo o perfil de solo bem definido possui quatro horizontes principais, de acordo com a Pedologia, que poderão ser subdivididos e identificados pelas seguintes letras O, A, B, C e R de acordo com a figura 3 [Almeida. G. C. P, 2005].

Figura 2 - Representação de um perfil de solo. [Embrapa, 2006]

Figura 3 - Distribuição dos horizontes num perfil de solo [Adaptado de LEPSCH, 1976]

Portanto suas principais características, de acordo com a figura 3, são:

Horizonte O:

- A matéria vegetal cobre a parte superficial do solo mineral;
- Possui pequena espessura;
- Está presente apenas em locais que possui bastante vegetação;

- Grande acúmulo de matéria orgânica, ocorrendo em solos de mata ou em solos orgânicos;

Horizonte A:

- Solo mineral mais próximo da superfície;
- Constituído de material mineral com coloração mais escura (afetado pela matéria orgânica);
- Apresenta textura mais grossa (arenosa), devido à perda de coloides minerais do horizonte;
- Rica em atividade biológica e grande contribuição de matéria orgânica, o que sugere coloração mais escurecida.

Horizonte B:

- É o receptor dos sólidos carregados de A;
- Apresenta desenvolvimento máximo de coloração e estrutura;
- Maior desenvolvimento pedogenético com maior concentração de compostos de ferro (Fe) e argilo-minerais e menos quantidade de matéria orgânica do que no horizonte A.

Horizonte C:

- Zona de transição para a rocha;
- Horizonte mineral com materiais inconsolidado;
- Pouco afetado pelos processos pedogenéticos;
- Características morfológica herdadas do material parental (rocha que deu origem ao solo);

E abaixo do **horizonte C** temos **R**, que é a rocha. Os horizontes O, A, e B podem ser subdivididos para indicar diferentes graus de alteração e a passagem de um horizonte para subsequente é gradual tanto na cor quanto na quantidade de matéria orgânica. Na literatura encontra-se a divisão do perfil de solo com algumas subdivisões, como mostra na tabela 1.

Tabela 1 - Subdivisões existentes entre as camadas de solos [Manual Técnico de Podologia – IBGE/UFS – Ciência do Solo]

O_1	Orgânico, detritos ainda identificáveis, superficial
O_2	Orgânico, detritos que perderam sua identificação
A	Mineral com acúmulo de M. O. superficial (mais arenoso)
A_1	Mineral, com M.O. humificada associada aos minerais
A_2	Mineral, perda máxima de argila, Fe ou Al, quartzosos
A_3	Transição entre A e B, características de A, similar B
A_3B_1	Quando a zona de transição entre A e B é pouco espessa, dificuldade em diferenciar transições
AB	Transição entre A e B, características de A, similar B
AC	Transição entre A e C, características de A e C sem predominância de nenhum desses dois horizontes
B	Concentração de argila ou húmus, bem estruturado
B_1	Transicional entre A e B, características de B
B_2	Acúmulo de argilas, apresenta propriedades diagnósticas que auxiliam na classificação de solo
B_3	Transição entre B e C ou B e R, propriedades diagnósticas do B_2 estão presentes
C	Mineral, contém materiais pouco afetados pelos processos pedogenéticos, alta densidade aparente
R	Camada de rocha consolidada, não é horizonte

Em alguns casos ainda aparece uma divisão denominada como **Horizonte H**. O horizonte H é adotado na pedologia, como acumulação de resíduos vegetais que são depositados sob condições de baixa aeração e saturação de água, também é conhecido como **hidromorfismo**.

No Brasil, de acordo com a Embrapa, o sistema usado é uma adaptação as condições brasileiras que distribui os solos em três ordens: zonais, azonais e intrazonais. Essas características refletem na influencia do clima e dos organismos vegetais durante a sua formação, que são elas [Almeida, G. C. P, 2005]:

- **Solos zonais**

São solos bem desenvolvidos, pois houve tempo suficiente para que o estado de equilíbrio final com a natureza fosse alcançado. Geralmente é profundo, com os horizontes A, B e C bem diferenciados e cujas características são bem desenvolvidas em regiões altas com inclinação suave na sua superfície lateral e boa drenagem.

- **Solos intrazonais**

Os solos ditos como intrazonais podem ser formados em locais de topografia suavizada com clima úmido e o nível da água é próximo da superfície. Em algumas regiões áridas ou mais próximas do mar resulta uma concentração maior de sais solúveis.

- **Solos azonais**

Suas características são pouco desenvolvidas devido a sua formação recente. A natureza do relevo e o material original impedem que o desenvolvimento de suas características típicas do clima aconteça. Este tipo de solo não possui horizonte B e os horizontes que o constituem são poucos espessos e apoiados sobre o horizonte C ou sobre a rocha.

Este tipo de classificação dos solos tem grande utilidade no campo de estudos agronômicos, embora possa ter muito valor na fase de reconhecimento no campo de engenharia civil, para fundações. De acordo com a tabela 2, podemos ver uma relação existente entre a ordem do solo e as subordens existentes.

Tabela 2 - Sistema de classificação pedológica [Adaptado de Almeida, 2005]

Ordens e subordens do sistema de classificação pedológica	
Ordem	Subordem
Zonal	Latossolos Podzólicos Brunizem (solo de Pradaria) Desértico Tundra
Intrazonal	Salino (Haomórfico) Hidromórfico Grumossolo
Azonal	Litossolo Aluvial Cambissolo

Dessa forma, é fácil perceber como cada tipo de solo possui suas variações. De maneira bem simples e resumida, podemos citar algumas características de cada tipo destas subordens de solo. Sendo assim, temos:

- **Solo zonal – Latossolos**

São solos constituídos, grande parte, por material mineral. Pouco fértil, e encontra-se comumente em climas quentes e úmidos com profundidades superiores a 2m.

- **Solo zonal – Podzólico**

É um solo típico de florestas coníferas. São solos férteis, graças a acumulação de minérios, húmus e matéria orgânica, são próprios de climas frios e temperados.

- **Solo zonal – Brunizem (Solo de pradaria)**

Este tipo de solo é muito utilizado na agricultura, pois ela indica uma vegetação herbácea e muito rica em húmus. É um tipo de solo rico em cálcio (Ca) e matérias orgânicas, por isso, são extremamente férteis. Estão presentes em regiões subúmidas de clima temperados.

- **Solo zonal – Desértico**

Formado principalmente por areia e rochas, são predominantemente minerais com pouca matéria orgânica. É conhecido por serem pouco profundos e pouco férteis. Próprio em regiões desérticas.

- **Solo zonal - Tundra**

Este tipo de solo tem uma propriedade peculiar, uma camada de gelo fica sobre a superfície e é conhecida como *permafrost*, que dificulta o crescimento de raízes e a absorção de nutrientes minerais.

- **Solo intrazonal – Salino**

São conhecidos também como halomórficos, pois possuem alto índice de minerais solúveis e são próprios de regiões áridas próximas ao mar. Logo, tem baixa fertilidade.

- **Solo intrazonal – Hidromorfico**

Como o nome nos lembra, hidro = água, portanto este tipo de solo se localiza em áreas próximas de rios e lagos, apresentam grande umidade. Neste tipo de solo, sua fertilidade depende do índice de umidade, quanto mais úmido for, menos fértil será.

- **Solo intrazonal – Grumossolo**

Este tipo de solo é conhecido por ter grande quantidade de argila, desta forma apresenta boa fertilidade. Geralmente se encontra esse tipo de solo em regiões de topografia plana.

- **Solo azonal – Litossolo**

Estão presentes em áreas que possuem declive mais acentuado, geralmente se encontram próximos da rocha formadora, é um tipo de solo que é infértil.

- **Solo azonal – Aluvial**

Os solos aluviais se encontram em áreas de formação recente em planícies úmidas. No processo de transporte de sedimentos deste, é característico um solo com tom amarelado.

- **Solo azonal – Cambissolo**

O cambissolo é constituído em grande parte por material mineral, com o horizonte B. São solos com pequena profundidade, presença significativa de fragmentos de rocha na massa do solo.

Portanto, vemos o quanto o estudo dos solos é bem detalhado e que de acordo com as camadas ou horizontes principais, existe uma enorme gama de suas variações quanto sua granulometria, composição de componentes minerais e matéria orgânica, quantidade de argila, quantidade de areia e etc.

3. 2. Efeitos das queimadas no solo

O fogo tem sido reconhecido como um importante processo ambiental que afeta os sistemas de solo, sendo assim pode provocar alterações físicas, químicas, mineralógicas e biológicas. A característica intrínseca de fogo é o calor que é libertado durante o processo de combustão, amplamente definido para incluir a destilação contínua, pirólise, ignição, chamas de combustão e combustão latente. A combustão ainda pode conduzir efeitos sobre a matéria orgânica e inorgânica do solo e no interior do perfil do solo, incluindo a secagem, a mineralogia do solo, carbonização e reações químicas, etc. [Bento-Gonçalves, et. al, 2012].

O comportamento do fogo é afetado pelas condições que o iniciaram, como o tamanho e o tipo do combustível, seu teor de umidade (do solo), topografia e o vento. Para os cientistas que estudam os efeitos do fogo sobre os solos é em geral, em que medida o calor gerado durante o tempo de queima altera suas características [Bento-Gonçalves, et. al, 2012].

Os efeitos são principalmente uma consequência da intensidade da queima, a qual consiste em pico de temperatura e a duração do fogo [Certini, 2005]. Depois de um incêndio florestal, podemos estimar a severidade do fogo usando alguns parâmetros que em alguns casos são subjetivos e vagos. A variação de intensidade do fogo (temperatura/duração) na superfície influencia no aumento da erodibilidade do solo e na sua degradação [Certini, 2005; Giovanni, et. al, 2001]. O fogo afeta também dramaticamente a qualidade da água, pois os nutrientes são transportados (parte estará dissolvida e parte estará na forma particulada). Com exceção do fósforo e do ferro, que não são móveis no solo, a perda dos nutrientes será fundamentalmente em solução. Material particulado nos cursos de água ocorre tanto como matéria orgânica morta (principalmente folhas de árvores) quanto na forma de partículas inorgânicas [Couto, et. al, 2006].

Dessa forma o desenvolvimento e implementação de medidas as quais possam promover a diminuição desses impactos é necessária, e deve ser parte de uma estratégia na defesa dos solos e sua recuperação, especialmente no cenário atual do crescimento contínuo no número de fogos e áreas queimadas nos diferentes ecossistemas brasileiros.

O solo brasileiro, possui excelentes condições físicas, porém, apresenta limitações a respeito da fertilidade, necessitando assim do manejo, o qual aumenta a fertilidade e outros fatores que são muito importantes na agricultura.

Logo, existe necessidade de estudo do efeito do fogo no território brasileiro. Além disso, tais estudos relacionam-se também com a agricultura tradicional que usa o fogo para limpeza de terreno. Este tipo de agricultura é prevalente na região Central (Oeste-Sul) do estado do Paraná (terrenos dissecados).

3.3 Técnicas de caracterização de solos

Para realizar a caracterização de solos, existem atualmente diversas maneiras. A forma na qual deseja-se caracterizar o solo, depende de quais informações acerca do mesmo se deseja saber. Os métodos de análises são divididos em três partes: análise física, análise química e análises mineralógicas. A análise física, corresponde as suas propriedades de densidade, de porosidade, de saturação, etc., basicamente as suas condições físicas. Na análise química, temos que os solos são caracterizados de modo que se obtenha dados referentes a quantidade de matéria orgânica que existe, ao valor de pH (seja da água, KCl ou $CaCl_2$) etc. Por fim, na análise mineralógica, geralmente é para saber de quais componentes o solo é formado. Dessa forma pode-se fazer uma difratometria de raios X, analise mineralógica de grãos etc [Embrapa, 2006].

Neste trabalho, foi utilizado uma técnica física na qual as amostras de solo foram caracterizadas por análise térmica e espectroscopia fotoacústica, a fim de estudarmos os efeitos da variação de temperatura no solo.

3.3.1 Análise Térmica

Quando uma amostra é aquecida, podem ocorrer mudanças químicas ou físicas em sua estrutura, dependendo se o calor térmico é menor ou maior que as energias de suas ligações internas. O conhecimento das propriedades térmicas, pode levar a melhorar os processos de moldagem, transporte, conservação e até mesmo melhorar a aplicabilidade de determinados compostos e materiais [Denari, et. al. 2012].

A análise térmica pode ser realizada de várias maneiras. O método que será realizado, depende de quais informações deseja-se obter da amostra em questão. Como por exemplo, para materiais biológicos usa-se a técnica de determinação de constantes térmicas; para materiais de construção é analisado a mudança de fase e o equilíbrio das fases do material, e assim de acordo com o material a ser estudado existe a aplicação da análise térmica e o que ela dirá sobre a amostra [Denari, et. al. 2012].

Neste trabalho foram realizados dois tipos de análises térmicas: termogravimétricas (TGA) e fluxo de calor diferencial (DSC). A análise termogravimétrica pode ser compreendida como uma técnica termo analítica que acompanha a variação de massa, de uma determinada amostra, em função da temperatura programada. Em suma, ela analisa a perda ou ganho de massa da amostra em função do tempo ou da temperatura [Denari, et. al. 2012].

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) também é uma técnica termo analítica, porém nesta técnica é observado as variações de entalpia da amostra que são monitoradas em relação a um material de referência, que está sem alteração em sua temperatura, enquanto ambas são postas sob condições de temperatura controlada [Cavalheiro, 2011].

3.3.2. Espectroscopia Fotoacústica

Os efeitos fototérmicos são baseados na conversão da energia luminosa em calor. A radiação pode incidir de forma transiente ou periódica no material (sólido, líquido ou gás). Existem vários processos de decaimento que podem ocorrer após a absorção da radiação. Eles estão divididos em processos térmicos, nos quais ocorre a conversão direta da energia luminosa em calor e processo não térmicos, em que a geração de calor ocorre através de processos indiretos, como por exemplo, fluorescência, fosforescência, fotoquímica, fotovoltaico etc. [Andreas, et. al. 1997]. Devido a esses processos, ondas térmicas surgem no material, sendo que estas possuem a mesma frequência da radiação incidente, provocando variações periódicas

da temperatura no material que induzem variações em suas grandezas físicas como o índice de refração, a condutividade térmica, difusividade térmica, etc. Assim muitos efeitos distintos podem ocorrer na amostra e em sua vizinhança, e a partir de cada um desses efeitos é possível caracterizar o material em análise utilizando-se de técnicas de detecção fototérmica.

Uma técnica de detecção fototérmica, utilizada neste trabalho, é a espectroscopia fotoacústica PAS, (da sigla em inglês *Photoacoustic Spectroscopy*). Ela se baseia no fenômeno de geração de som quando um material é iluminado com luz modulada (ou pulsada) [Rosencwaig, 1976]. O efeito fotoacústico foi observado e reportado a primeira vez por Alexander Graham Bell em meados de 1880. Ele descobriu que discos finos emitiam som quando eram rapidamente expostos num feixe de luz do sol. Mais tarde realizou um experimento em que removia a peça de olho, de um espectroscópio comercial e o substituiu por substancias que absorviam a luz, no ponto focal do instrumento. Essas substancias eram colocadas então em contato com a orelha, por meio de um tubo, e ele ouviu sons em todas as partes do espectro eletromagnético visível e invisível do sol [Harren, et. at, 2016].

Vários autores realizaram trabalhos sobre este fenômeno, como por exemplo: Wilhelm Rötngen, John Tyndall e etc., entretanto, devido à falta de descrição quantitativa e de um microfone mais sensível, o interesse no efeito fotoacústico foi deixado de lado.

Após um certo período de tempo, no fim dos anos 60, com a invenção do laser, os cientistas voltaram a se interessar pelo fenômeno. Em 1969, John Kerr e George Atwood utilizaram detecção fotoacústica a laser para obter o espectro de absorção de pequenas moléculas gasosas. Devido ao alto brilho espectral do laser e a melhoria das técnicas de lock-in sensível a fase para amplificar o sinal acústico, eles foram capazes de determinar a baixa concentração de poluentes atmosféricos [Harren, et. al, 2016].

Portanto, está técnica fornece o espectro de absorção óptica de materiais, de acordo com o sinal fotoacústico. O sinal fotoacústico é produzido por variações de pressão na camada fronteiriça de ar com a amostra, a qual vibra de acordo com o calor gerado em função da energia e da modulação de radiação incidente. As variações de pressão sobre a amostra, são detectadas por um microfone com alta sensibilidade, convertendo assim o sinal de onda mecânica e um sinal de onda elétrica, que varia de acordo com a frequência do modulador mecânico. O sinal então passa por um amplificador (lock-in) que faz o papel de eliminar ruídos do sinal e de amplificar a parte do sinal que tem frequência análoga a do modulador. Após esse tratamento no sinal, o mesmo é normalizado em função da absorção óptica do arranjo experimental

utilizado, uma vez que no experimento existem um conjunto de lentes, espelhos e uma rede de difração (monocromador). A normalização é realizada entre o sinal obtido e o espectro de absorção de corpo negro. É utilizado o termo corpo negro, pois a amostra a qual o nome se refere é o carvão. Realizada nos mesmos parâmetros, é feita a medida do seu sinal.

3.4. Estatística multivariada

Ao desenvolver um trabalho científico, seu próprio desenvolvimento acarreta em obter um grande número de informações. Como esse número de informações é muito grande e seu trabalho depende delas, é utilizado então ferramentas estatísticas, que irá apresentar uma visão diferente daquele conjunto de informações.

Portanto, existem várias ferramentas estatísticas as quais são conhecidas também como "Análise Multivariada". O termo Análise Multivariada corresponde a um grupo de métodos e técnicas que interpretam todas as variáveis desejadas de um dado conjunto de elementos [Vicini, et al 2005].

Devido à grande quantidade de métodos de análise multivariada, cada uma com sua finalidade. O método de análise multivariada é escolhido de acordo com o objetivo do trabalho e o qual se adaptará ao conjunto de dados.

Dessa forma, neste trabalho foram escolhidas duas técnicas de análise multivariada: A Análise dos Componentes Principais (PCA) e a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS).

3.4.1 Análise dos Componentes Principais

Considerada como um método fatorial, a análise dos componentes principais (PCA), tem como objetivo descrever os dados que estão contidos em um quadro que relaciona indivíduos-variáveis numéricas. Nesse caso teríamos p sendo as variáveis mediadas com n indivíduos. O PCA é uma técnica matemática de análise multivariada, que permite investigações de um grande número de dados disponíveis. Ela permite também a identificação das medidas responsáveis pelas maiores variações entre os resultados, sem perdas significativas das informações [Vicini, et al 2005].

O método se baseia em diminuir o conjunto de dados a ser analisado. Essa redução é realizada transformando o conjunto de variáveis originais em um conjunto novo de variáveis que manterá a variabilidade do conjunto. Como essa técnica descreve a relação entre as variáveis, sempre com a menor perda de informação possível, esta técnica permite também a interpretação geométrica do conjunto de dados.

A fim de substituir um conjunto de variáveis correlacionadas por um novo conjunto de variáveis não-correlacionadas, realizando dessa forma combinações lineares das variáveis iniciais, e colocando assim em ordem decrescente por suas variâncias [Vicini, et al 2005].

3.4.2. Regressão por mínimos quadrados parciais

Conhecida como regressão por mínimos quadrados parciais (PLS ou PLS-R), é uma técnica de análise multivariada de dados que permite relacionar uma ou mais variáveis resposta (Y) com diversas variáveis independentes (X), baseada no uso de fatores. O PLS identificar fatores que relacionam as variáveis, no caso adotado X, e modela de acordo com as variáveis dependentes Y. Além do fato de permitir trabalhar com eficiência, conjunto de dados onde existe variáveis altamente correlacionadas [Luz, et. al, 2003].

Os dados multivariados são geralmente organizados em matrizes através de vetores em linha ou coluna, de acordo com o que se deseja obter. Além disso, os valores relativos às variáveis independentes e as variáveis dependentes são organizadas separadas, para depois fazer uma correlação entre elas.

Na mesma metodologia utilizada para construir o PCA, o PLS também pode avaliar as distribuições realizadas por meio de representações gráficas. O que para este, é necessário utilizar alguns dados usados para os componentes principais.

4. Materiais e Métodos

4.1 Preparação das amostras

A amostra deste trabalho foi recebida sem nenhum tipo de tratamento. Uma quantidade de aproximadamente 1 kg de solo, de coloração escura, fornecida pelo Prof. Dr. Fábio Melquíades, que foi coletada em uma floresta de pinos no município de Prudentópolis – PR. As amostras foram coletadas de maneira randômica com um anel metálico com 5 cm de profundidade. A inclinação é convexa com declive que varia entre 6% a 12%. O tipo de solo coletado é cambissolo húmico viril [Thomaz, E. L et. al., 2014].

Após o recebimento da amostra, ela foi preparada no Laboratório de Síntese e Preparação de Materiais do Departamento de Física da Universidade Estadual do Centro-Oeste (DEFIS – UNICENTRO). Foi utilizada uma quantidade de 500 g para preparo inicial, de forma que os 500 g restantes não foram utilizados. A amostra foi moída manualmente e macerada com a utilização de um conjunto de porcelana de almofariz e pistilo, de forma que se evita o contato da amostra com materiais metálicos ou outros que pudessem contaminar. Esse tratamento foi importante pois almejava-se obter homogeneidade do tamanho das partículas, o restante foi peneirado utilizando uma peneira de malha *mesh* ABNT 120, com abertura livre de aproximadamente 0.125 mm. Após isso, a amostra foi dividida em 15 porções, cada uma com massa de 15 g, para serem submetidas aos tratamentos desejados.

4.2 Análise Térmica

A análise térmica foi realizada no Laboratório de Física Aplicada em Materiais no Centro Institucional de Pesquisa Científica e Tecnológica – CIMPE/Unicentro, utilizando um aparelho SDT Q600 da empresa TA Q Series Instruments®, figura 4. A SDT Q600 realiza medições simultâneas de análises termogravimétricas (TGA) e fluxo de calor diferencial (Calorimetria diferencial - DSC) na mesma amostra em uma gama de temperatura desde a ambiente até 1500°C. Para uma quantia de 18,7 mg de amostra de solo depositada em uma pequeno recipiente de alumina, foi atribuída atmosfera de Nitrogênio com taxa de fluxo de 100 ml/min. A rampa de aquecimento empregada foi constante de 10°C/min, tendo início em temperatura ambiente de 20°C até temperatura final de 800°C.

Figura 4 - Modelo de forno mufla similar ao utilizado para a análise térmica. [TA instruments, 2010]

4.3 Tratamento térmico

O tratamento térmico foi realizado no Laboratório de Erosão de Solos – LABSOLO/Unicentro, em um forno do tipo mufla da empresa SP Labor®, de modelo 1200DM/B (figura 5).

Figura 5 - Forno mufla utilizado para simulação de queima das amostras de solo (LABSOLO/Unicentro - Foto tirada pelo autor).

As amostras divididas em porções foram depositadas em um cadinho de porcelana e separadas em dois grupos distintos: A e B. O grupo de amostra A possui 15 unidades de forma que o tratamento térmico seria com temperaturas de 50°C a 750°C, com intervalos de 50°C, e tempo de exposição fixo de 20 minutos. Já o grupo de amostra B, também com 15 unidades, teve o mesmo intervalo de temperatura (50°C a 750°C), com intervalos de 50°C, e tempo de exposição variável da seguinte maneira: 50°C a 250°C (tempo de queima de 20 minutos), 300°C

a 350°C (15 minutos), 400°C a 450°C (8 minutos), 500°C a 550°C (5 minutos) e de 600°C a 750°C (3 minutos de queima). Após as amostras terem atingido as temperaturas desejadas, foram depositadas dentro de uma estufa de vidro (figura 6) para que resfriassem e fossem guardadas em pequenos sacos plásticos. Sendo assim, como indica a tabela 3, temos o grupo de amostras A e para o grupo de amostras B indicadas na tabela 4.

Tabela 3- Grupo de amostras A de solo em função de sua temperatura de queima e tempo de exposição fixo (20 minutos)

Amostra	Temperatura (°C)	Amostra	Temperatura (°C)
A1	50	A9	450
A2	100	A10	500
A3	150	A11	550
A4	200	A12	600
A5	250	A13	650
A6	300	A14	700
A7	350	A15	750
A8	400	Ambiente.	23

Tabela 4 - Grupo de amostras B de solo em função de sua temperatura de queima com tempo de exposição variado

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo de queima (min)	Amostra	Temperatura (°C)	Tempo de queima (min)
B1	50	20	B9	450	8
B2	100	20	B10	500	5
B3	150	20	B11	550	5
B4	200	20	B12	600	3
B5	250	20	B13	650	3
B6	300	15	B14	700	3
B7	350	15	B15	750	3
B8	400	8	Ambiente	23	0

Figura 6 - Estufa de vidro para resfriar as amostras de solos dispostas em porções iguais (LABSOLO/Unicentro – Foto tirada pelo autor).

4.4. Espectroscopia Fotoacústica

4.4.1. Caracterização por Espectroscopia Fotoacústica

As amostras foram caracterizadas no Laboratório de Propriedades Ópticas e Térmicas do Departamento de Física da Universidade Estadual do Centro-Oeste (DEFIS/UNICENTRO). O sistema operacional usado para caracterização das amostras está representado na figura 7.

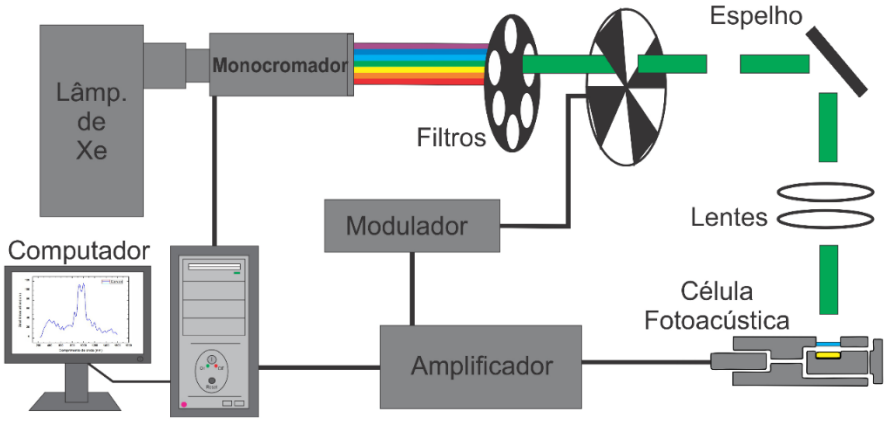

Figura 7- Representação do sistema experimental utilizado na técnica de Espectroscopia Fotoacústica.

Os parâmetros para esse sistema são constituídos de uma lâmpada de arco de Xenônio (Oriel-66921) de 1000W de potência, sua emissão de comprimentos de onda varre do UV até o NIR, foi utilizado com potência de 700W apenas. Na escolha de comprimento de onda incidente foi empregado um aparelho monocromador (Oriel-74004), de forma que o feixe é filtrado por

um conjunto de filtros que tem como função eliminar ordens superiores de difração. O feixe, antes de incidir sobre a amostra, é modulado por um modulador mecânico (Stanford-SR540) com frequência de 16Hz. Para realizar a detecção do sinal que a amostra fornece foi utilizado um microfone acústico sensível (Brüel e Kjaer-2690-0S2) cuja sensibilidade equivale a aproximadamente 47 mV/Pa. O sinal é então enviado ao amplificador *Lock-In* (Staford-SR830) para que amplifique o sinal recebido. O sinal obtido foi normalizado levando em conta a razão com o espectro de absorção do corpo negro. Os dados recebidos foram armazenados no computador, com comprimentos de onda de 260 nm a 1600 nm, com taxa de coleta de 1nm/s.

4.5. Análise Multivariada

4.5.1. Análise de Componentes Principais

O padrão para calibração para o PCA foi utilizado com os dados obtidos dos espectros ópticos, encontrados com a técnica de Espectroscopia Fotoacústica. Todas as amostras foram utilizadas e divididas em dois grupos: A (tempo de queima fixo) e B (tempo de queima variável). Dessa forma foi empregada então uma matriz 16 x 1332, que corresponde as 16 temperaturas de tratamento térmico (para os dois grupos) e 1332 comprimentos de onda do espectro fotoacústico. Foi realizado também uma análise comparativa dos dois modelos empregados.

4.5.2. Regressão por mínimos quadrados parciais

Para o modelo padrão de regressão PLS também foi construído a partir dos espectros ópticos, e as temperaturas do tratamento térmico das amostras de solo. Assim foi estabelecido dois tipos de matrizes para construção do modelo: uma matriz principal 16 x 1332, que corresponde ao modelo utilizado no PCA; e uma matriz secundária 16 x 1, que relaciona as temperaturas utilizadas na queima. Na matriz principal foi realizado tratamento dos dados centrados na média, já a matriz secundária foi auto escalada.

5. Resultados e Discussões

5.1 Comportamento térmico

O comportamento térmico da amostra de solo foi analisado com as técnicas termo analíticas simultâneas de TG e DSC. A figura 6 mostra a perda de massa da amostra de solo em função da temperatura de exposição de 32°C a 800°C, relativas às curvas de TG e dTG

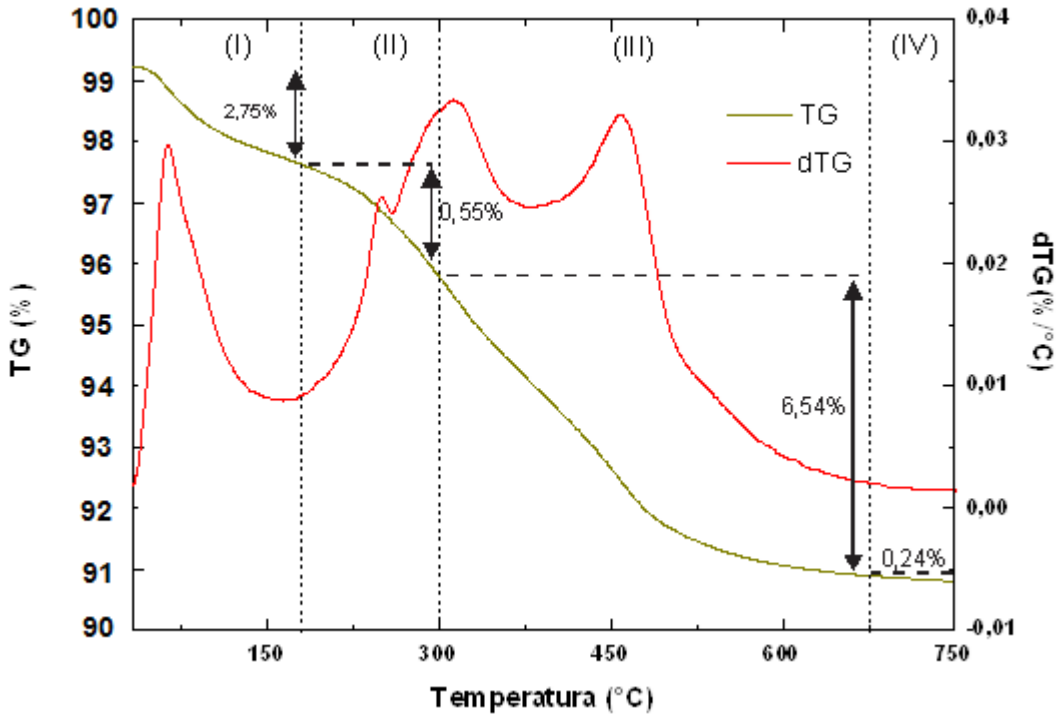

Figura 8- Representação das curvas termoanalíticas do TG (marrom) e dTG(vermelho) de solo.

De acordo com as curvas TG e dTG pode se identificar alguns eventos térmicos principais relacionados a amostra de solo:

I - O primeiro evento que analisamos está contido no intervalo de 32°C a 180°C (aproximadamente). Até 180°C pode ser constatada uma elevada perda de massa, equivalente a aproximadamente 2,75% da massa total.

II - O segundo evento ocorre pós evaporação da água. Nesse processo a perda de massa em função do aumento de temperatura é justamente devido a essa perda de água que estava na amostra e início da queima do material orgânico

III - No terceiro evento temos a queima de matéria orgânica, que ocorre por volta de 300°C a 700°C. Observe que neste intervalo temos uma perda de massa total de solo de 6,54%. Isso

acontece porque a matéria orgânica presente na amostra é incinerada. É possível notar que boa parte da perda de massa dos componentes orgânicos acontece por volta de 450°C. O que pode-se relacionar com o pico que aparece na dTG. O que indica que existe algum componente orgânico apareceu e destacou-se na curva e logo foi incinerado.

IV - E o quarto e último evento que acontece é após os 700°C. A partir dessa temperatura não se observa mais alterações significativas na curva. Porém ao ver o dTG vemos que ele está mais acima e com percentual de massa maior que do TG.

Na tabela 5 temos a relação que mostra a variação de massa que aconteceu nos processos de termogravimetria descritos acima, da amostra de solo.

Tabela 5 - Limites de temperaturas dos eventos que mostra a variação de massa, de acordo com a análise termograviométrica.

Evento	Início (°C)	Término (°C)	Δm% (%)	Δm (mg)
I	32	180	2,75	0,51
II	180	300	0,55	0,10
III	300	700	6,54	1,22
IV	700	750	0,24	0,04
Δm% (%) Total	10,08		**Δm (mg) Total**	1,87

Feita a análise termograviométricas, foi realizado também a análise de DSC de maneira que para esta análise foi observado o fluxo de calor que descreve o comportamento da amostra. De forma que na curva de DSC é fácil de ver o sentido termodinâmico que está acontecendo, seja ele um pico endotérmico ou exotérmico.

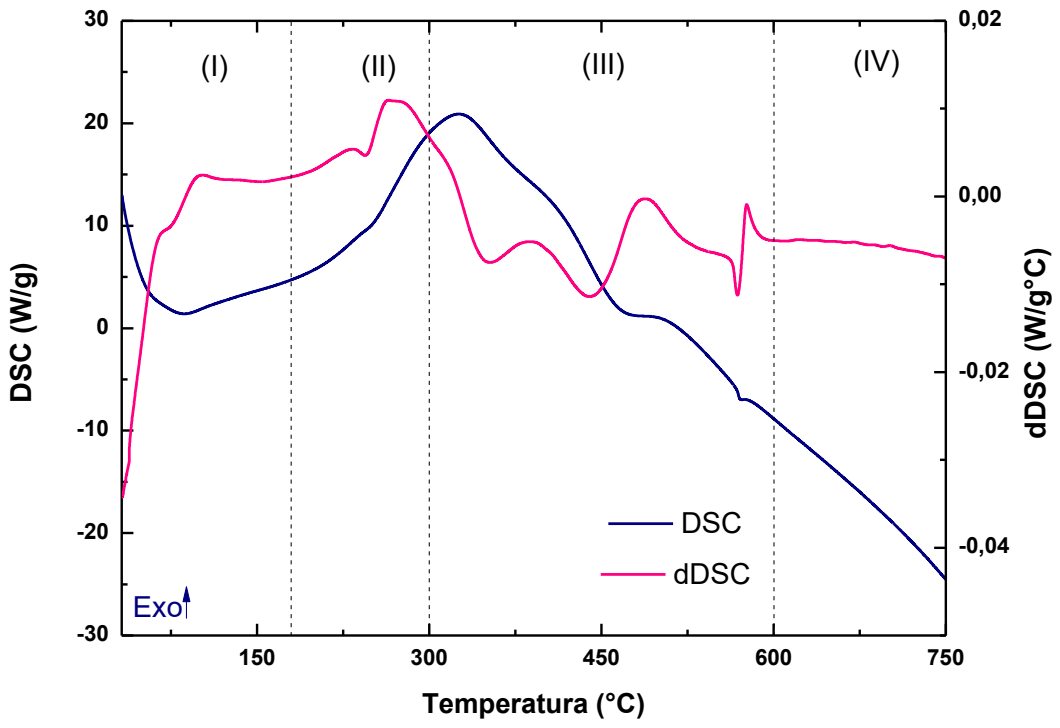

Figura 9 – Curvas termoanalíticas DSC (azul escuro) e dDSC(rosa) da amostra de solo.

De acordo com a figura 9 temos a representação das curvas DSC e dDSC. Assim como foi analisado para as curvas de TG e dTG, analisado os eventos térmicos que aconteceram na amostra, para o DSC é feito da mesma forma. Sendo assim, dados os eventos, temos:

I – Assim como no TG, no DSC vemos que por volta de até 180°C temos um pico endotérmico, ou seja, aumento da entalpia, que associamos a mesma à perda de água que consiste na amostra.

II – Neste intervalo temos um processo conhecido como desidratação livre, na curva DSC vemos que o pico endotérmico que consiste até 180°C, começa a se inverter de maneira que ele tem início a liberação do calor absorvido, o que fica mais claro no III evento.

III –Os picos que aparecem neste intervalo podem ser associados com a queima de matéria orgânica. Assim como nas curvas de TG e DTG, podemos associar esses picos endotérmicos e exotérmicos como resultado da combustão da matéria orgânica, de modo que os componentes que consistem na amostra podem se comportar de maneiras diferentes quando expostos a altas temperaturas. Já para a curva de DSC é notável que tem três picos, um que mostra que houve grande liberação de calor, assim é um pico exotérmico. O segundo pico é endotérmico, o que releva que recebeu energia térmica e é interessante observar que no terceiro e mais singelo pico, temos um processo que é reversível. Por volta de 550°C vemos a mudança de fase do quartzo α para β.

IV – No último evento apresentado observa-se apenas um declínio da curva de DSC e um pico exotérmico mais aberto na curva dDSC, o que indica a liberação de calor.

5.2 Espectros de absorção óptica

Como as amostras foram divididas em dois grupos, A e B, sendo o grupo A: amostras com temperatura de queima que variou de 50 a 750°C, com aumento de 50°C para cada e tempo de exposição constante de 20 min (tabela 3). O grupo de amostras B é com amostras com tempo de queima variado (tabela 4). Dessa forma, na figura 6 temos o espectro de absorção dos grupos de amostras A e B.

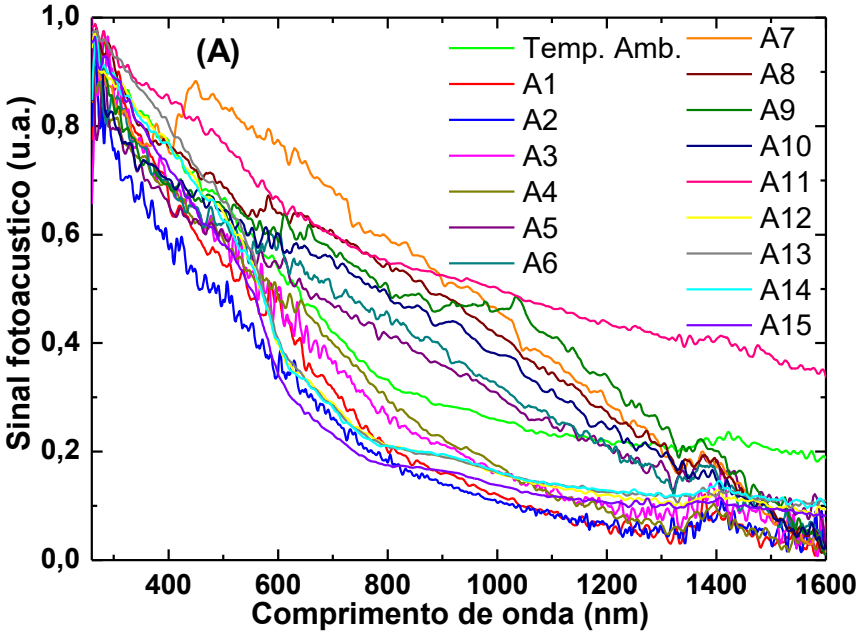

Figura 10 - Espectro de absorção do grupo de amostra A.

Ao analisarmos o gráfico representado pela figura 10, que relaciona o grupo de amostras A (tabelas 4), é evidente perceber que a amostra *A11* (relacionada com a temperatura de 550°C) possui absorbância maior em relação as outras. A amostra A7 (350°C) no intervalo de 440 a 900nm (comprimentos de onda na faixa do UV-IR) possui maior absorção do que as outras amostras, inclusive a amostra A11 (550°C). É interessante observar que a amostra na temperatura ambiente absorve mais que as amostras A1, A2, A3, A4, A12, A14 e A15 (vide tabela 3) de modo que de A1 a A4 são temperaturas relativamente baixas, onde alguns compostos orgânicos podem ter sidos queimados, juntamente com água na amostra. De A12 a

A15 temos temperaturas mais altas e dessa forma todos os compostos orgânicos foram queimados, sendo assim justifica a baixa absorbância de radiação.

Para melhor visualização, é possível observar o espectro de absorção em três dimensões, que relaciona com a temperatura de tratamento utilizada, conforme a figura 11. Com esse tipo de plotagem, é possível ver como não tem padrão de sinal fotoacústico em relação a temperatura de queima, ou seja, existe uma espécie de temperatura limite para a amostra de solo que se têm sinal fotoacústico de maior intensidade. Ultrapassando este valor, de temperatura de queima, o sinal tem uma queda para as demais amostras com temperaturas variadas, porém para este caso, o tempo de queima é constante (20 minutos).

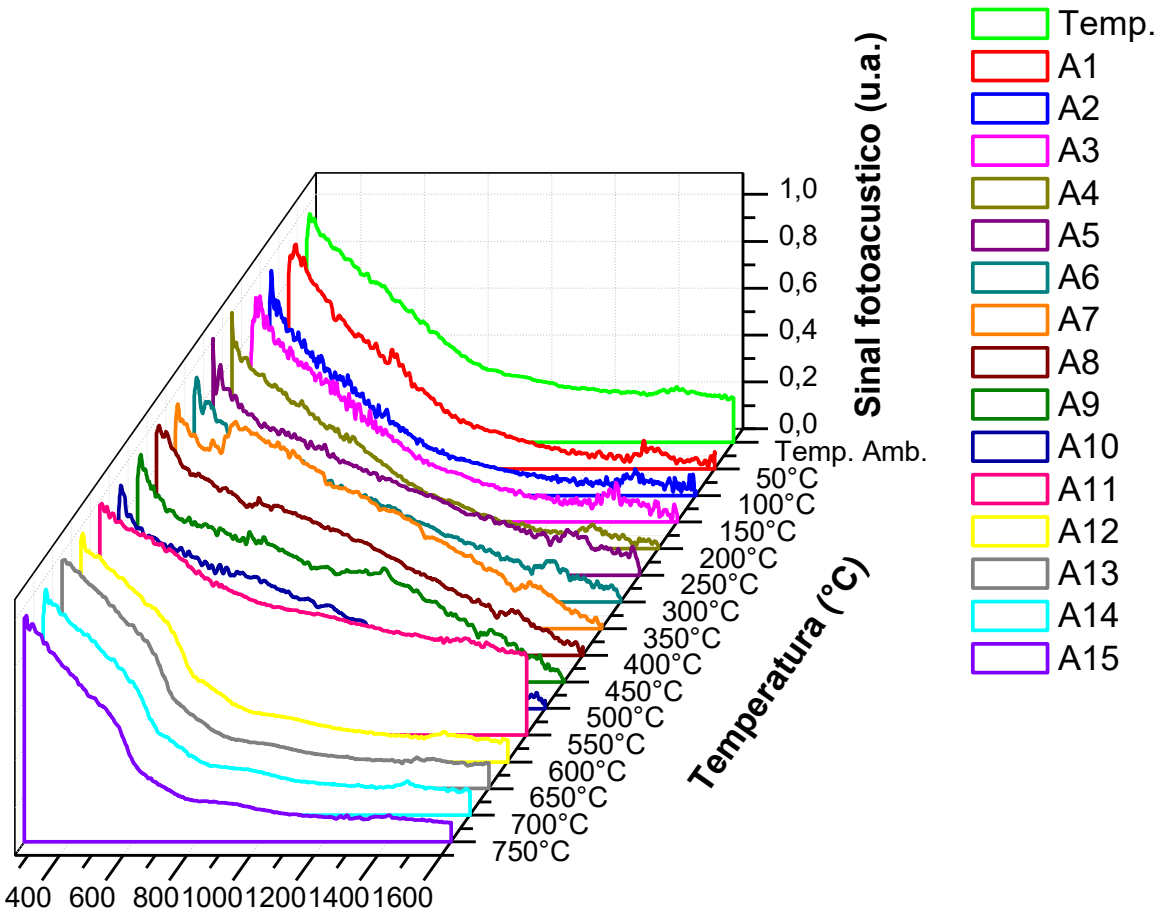

Figura 11 - Espectro absorção do grupo de amostra A em três dimensões, relacionando com a temperatura de queima.

Para as amostras de solo do grupo B (tabela 4), com tempo de queima variado para este grupo, obtêm-se também seu espectro de absorção, figura 12.

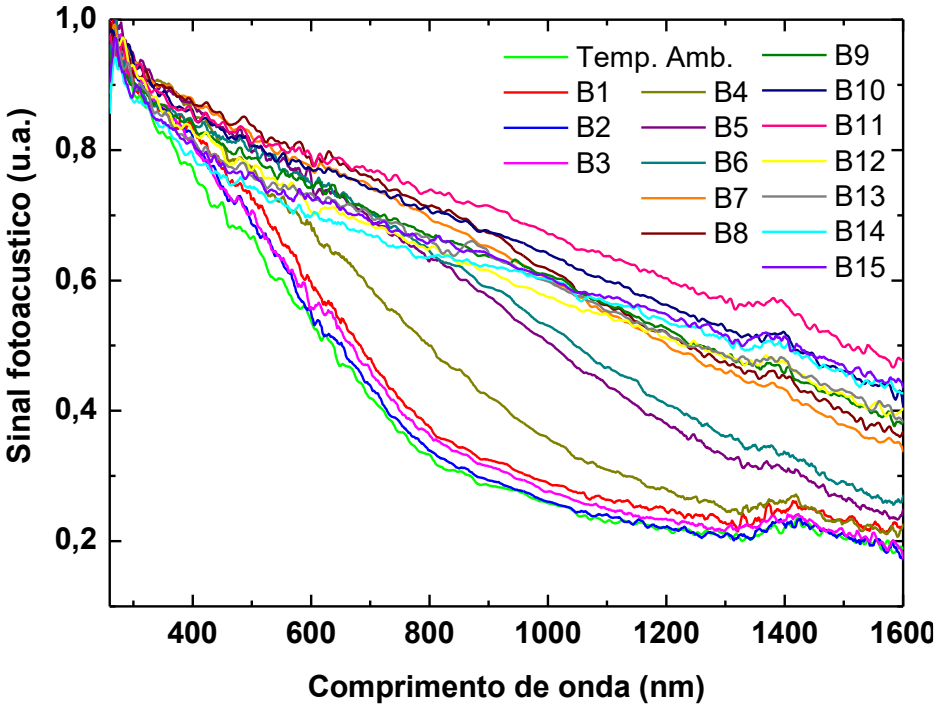

Figura 12 - Sinal fotoacústico para o espectro de absorção das amostras do grupo B, com tempo de queima variado.

Na figura 12, o grupo de amostras B (com tempo de queima variado), vemos que a amostra B11 (550°C) é a que possui maior absorção em relação as outras. É notório ver que elas possuem um comportamento similar em relação a sua temperatura de queima e o tempo de exposição. Analisando em relação a temperatura ambiente vemos que agora ela é a que possui a menor absorção juntamente com a amostra B2 (100°C) e que as amostras B1(50°C), B3 (150°C) e B4 (200°C) têm absorção menor do grupo de amostras B.

Assim como no grupo A, o espectro de absorção do grupo B, possui a mesma característica observada na análise termogravimétrica, na figura 8. Característica essa que indica também que, apesar de tempo de exposição variado, demonstrou a possibilidade de existir uma temperatura limite (com sinal fotoacústico mais intenso) e passando deste valo de temperatura limite o sinal decai. Para melhor visualização, foi plotado este mesmo gráfico em três dimensões, figura 13.

Estudos de espectroscopia fotoacústica em solos mostram que, os componentes que constituem o solo são muito influentes na absorção de radiação eletromagnética. A goethita por exemplo, apresenta maior refletância (menor absorbância) que a hematita. Como não se sabe ao certo os componentes existentes na amostra de solo deste trabalho, e de acordo com [Melo, W. L de Barros, et. al. 2008] podemos relacionar a influência de alguns óxidos no comportamento dos espectros observado. A presença desses óxidos, goethita e hematita, influencia no comportamento espectral no visível e no infravermelho próximo. Pois a maior diferença nos espectros de latossolos brasileiros ocorre na região de 550nm, aonde a hematita predomina com alto poder de absorção óptica. Na região dos 800nm existe a presença de hematita e goethita de boa cristanilidade.

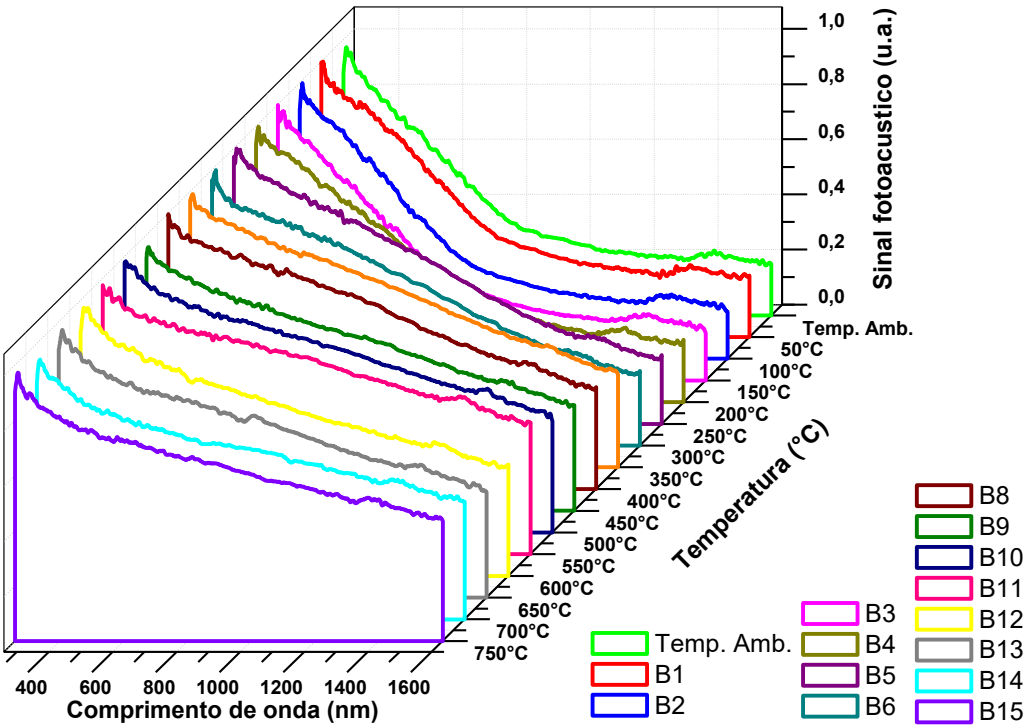

Figura 13 - Espectro absorção do grupo de amostra B em três dimensões, relacionando com a temperatura de queima.

5.3 Análise Multivariada

De modo a verificar a distribuição das amostras quanto aos espectros de absorção apresentados, e com a aplicação de técnicas de análise multivariada diferentes, PCA e PLS, como destacados no item 4.5.

A figura 14 a distribuição do primeiro e do segundo componente principal, em relação ao sinal fotoacústico para cada temperatura de queima do solo. Observamos que as amostras submetidas a diferentes temperaturas de queima se agrupam. Temos no eixo do primeiro componente principal que o modelo nos dá cerca de 84,36% da variância explicada contribuindo no modelo. Para o eixo do segundo componente principal temos cerca de 15,30% da variância explicada. Percebe-se também que as amostras se agrupam em três grupos. No primeiro grupo temos amostras que vão de 50°C até 300°C. No segundo grupo, no lado negativo do PC1 temos as amostras de 400°C até 550°C e o terceiro grupo com as amostras submetidas as temperaturas mais altas. A temperatura ambiente intermedia os três grupos.

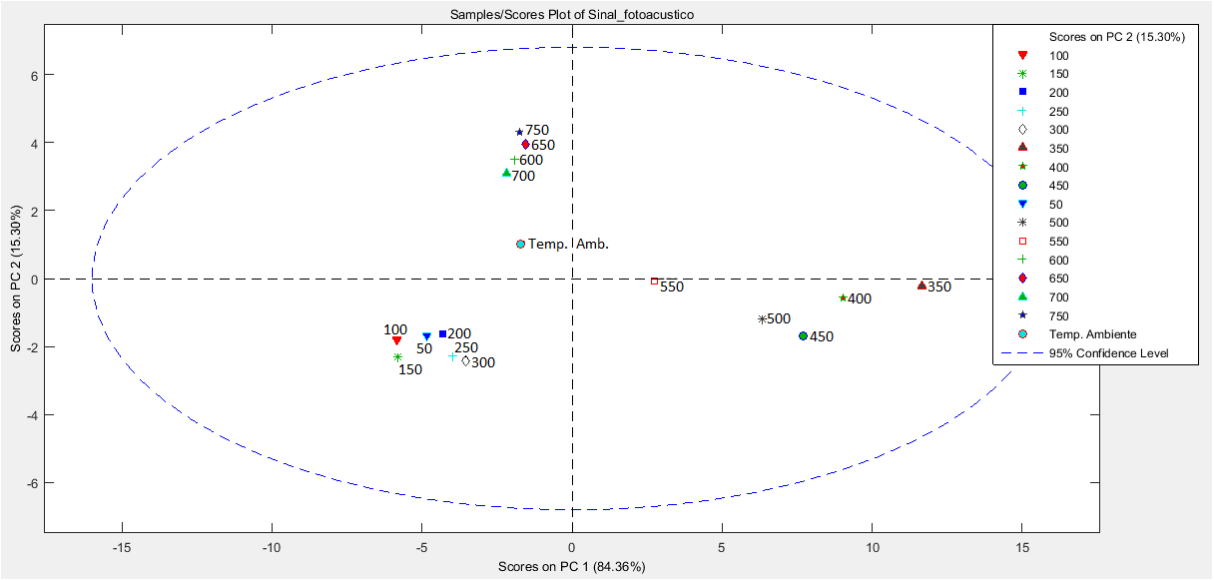

Figura 14 - Classificação dos scores de PC1 e PC2 para o grupo de amostra A. A análise dos principais componentes principais relaciona o sinal fotoacústico com a temperatura de queima. Impostas num intervalo de 95% de confiança.

Para o grupo de amostra B, conforme figura 15, mostra a distribuição dos scores do primeiro e segundo componente principal em relação ao sinal fotoacústico com a temperatura de queima. No eixo do primeiro componente principal, têm se o modelo com um intervalo de

95,04% de variância explicada que separa as amostras de acordo com a temperatura de queima alcançada. No eixo do segundo componente, tem 4,35% de correlação do modelo, o que não interfere no agrupamento das amostras.

Percebemos também que existe um agrupamento das amostras em relação as temperaturas. Como pode-se observar, temos as amostras tratadas com temperaturas mais "baixas" juntamente com a temperatura ambiente, agrupadas. Assim como temos nas outras amostras submetidas com temperaturas mais altas, mostrando um agrupamento em relação a temperatura.

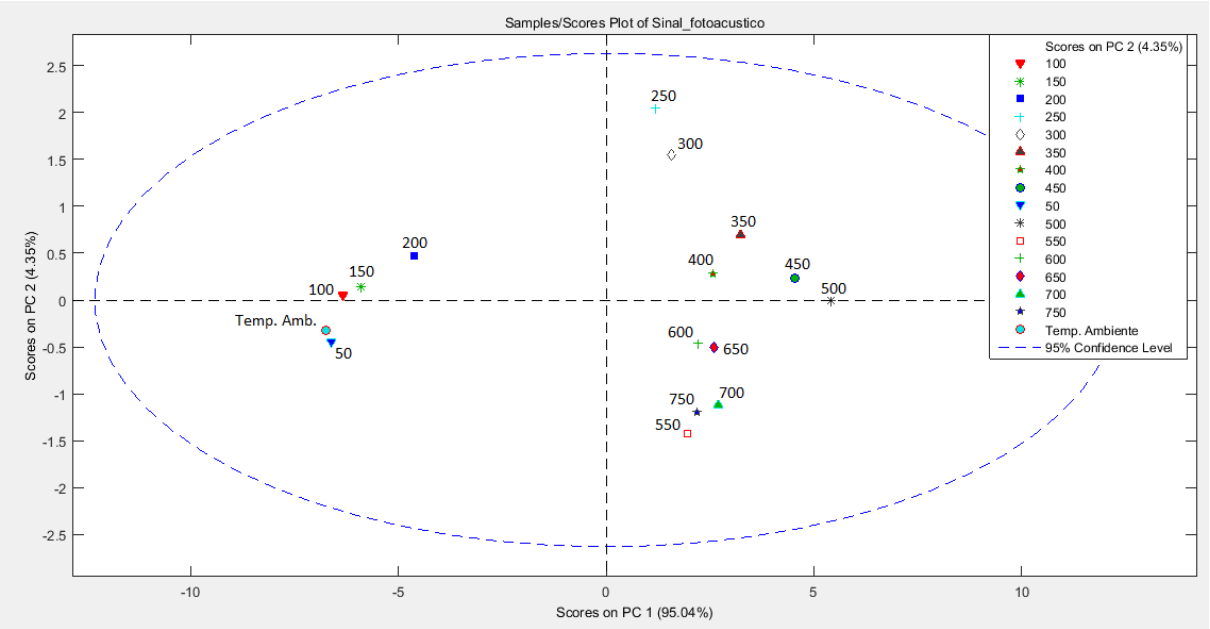

Figura 15 – Classificação dos scores de PC1 e PC2 para a análise dos principais componentes principais dos dois grupos de amostras, A e B. Impostas num intervalo de 95% de confiança.

A fim de comparação com dos grupos A e B, foi realizado a análise dos componentes principais para os dois conjuntos e como mostra a figura 14, vemos seu comportamento. Nota-se novamente que o agrupamento das amostras é pertinente e bem característico das condições as quais as amostras foram submetidas. Como vemos novamente, as amostras queimadas com temperaturas entre 50°C e 300°C com tempo de queima constante se agruparam no terceiro quadrante negativo do PC1. Assim como as demais amostras, como o grupo de temperaturas mais altas se agrupou, sendo elas A12, A13, A14 e B15. De modo que neste caso não

percebemos a diferença de tempo de exposição (uma vez que para B15 foi utilizado o tempo de 3 minutos). E o restante manteve o padrão apresentado nas outras plotagens de PCA's.

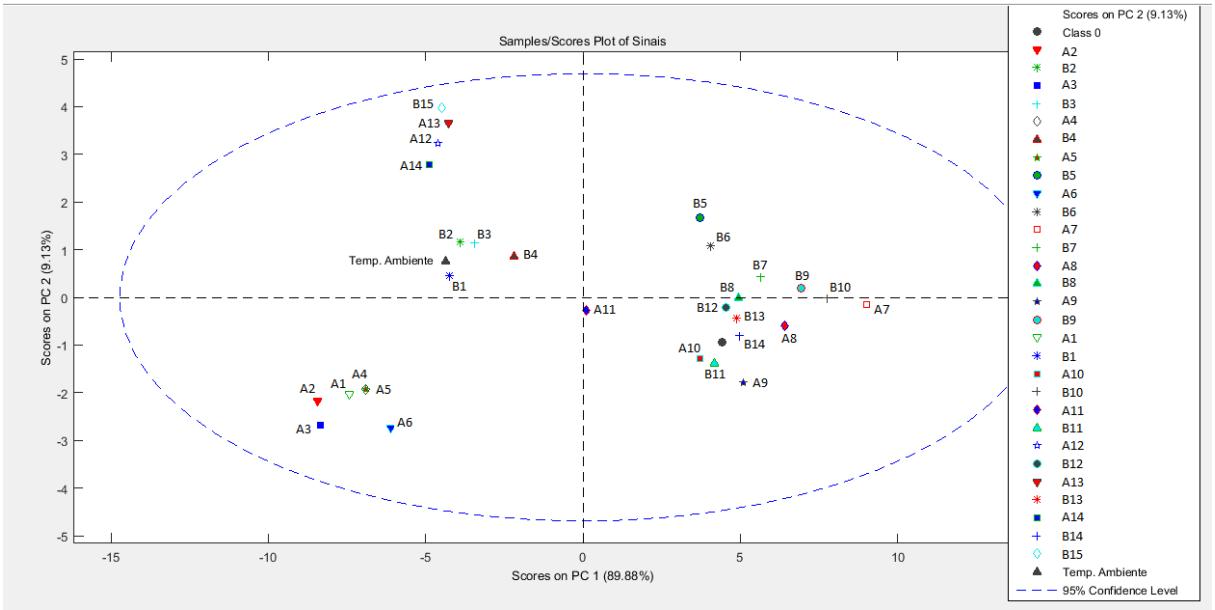

Figura 16 – Comparação dos scores de PC1 e PC2 dos grupos A e B. Análise dos principais componentes principais que relaciona o sinal fotoacústico com a temperatura de queima. Impostas num intervalo de 95% de confiança.

A regressão por mínimos quadrados parciais (PLS-R) tem como papel criar um modelo que relacione o PCA. Ele busca encontrar respostas entre as variáveis independentes, dessa forma encontra uma regressão linear que modela as variáveis previstas com as variáveis observáveis para um novo espaço.

Na figura 17 vemos a correlação linear obtida com o modelo de regressão por quadrados mínimos (PLS), entre a temperatura real de queima das amostras de solo (divididas nos grupos A e B – vide tabelas 3 e 4 – respectivamente). Verifica-se que este modelo prevê, com o auxílio dos espectros de absorção. A forma com a qual o modelo se adequa é para que seja o mais próximo possível do real. Com um coeficiente de determinação de R^2 de 0,515, o modelo teve um ajuste linear de modo que a temperatura em que o modelo tenta se adaptar é para valores acima de 450°C.

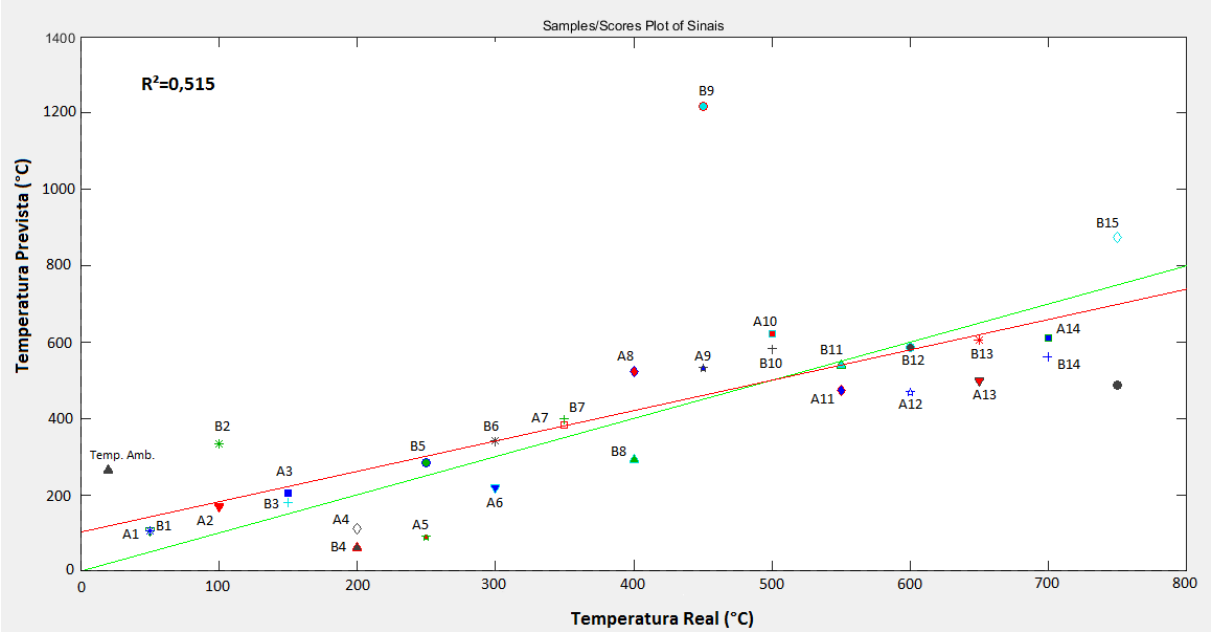

Figura 17 - Comparação das amostras dos grupos A e B da regressão por mínimos quadrados parciais do sinal fotoacústico em relação a temperatura de queima. A curva vermelha é a reta média entre as temperaturas, e a reta verde é a reta média entre as temperaturas reais de queima antecipadas pelo modelo.

6. Conclusão

Neste trabalho a amostra de solo foi moída, peneirada e separada em dois grupos para ser tratada igualmente quanto as caracterizações das propriedades ópticas e térmicas submetidas a temperaturas de 50°C até 750°C. Através da análise térmica do comportamento da amostra de solo, foi observado perda de massa devido a incineração de compostos orgânicos e da evaporação de água. Na caracterização óptica por Espectroscopia Fotoacústica foi possível identificar que, para os dois grupos de amostras separados (com variação de tempo de queima e com tempo de queima fixo), teve uma temperatura de 550°C, em comum para os ambos os grupos, teve maior absorção óptica do UV ao NIR que as demais. A análise multivariada de dados possibilitou, com ajuda dos espectros fotoacústicos, notar que apesar das amostras serem submetidas com temperaturas de queima diferentes com/sem variação no tempo de queima (de acordo com os grupos A e B) mostraram um comportamento de agrupamento em relação as temperaturas. Dessa forma, mostraram se agrupar, como as temperaturas iniciais de tratamento, como: 50°C, 100°C, 150°C e 200°C e assim vale para as demais temperaturas utilizadas. Como o modelo proposto foi de correlacionar os espectros de absorção óptica com as análises multivariadas, de forma que se possa estimar a temperatura de queima, constata-se que os resultados deste estudo mostram que ao queimar o solo, o mesmo chega a um ponto máximo de queima e dessa forma não tem mais componentes para perder. Ao verificar os espectros de absorção com a análise multivariada do PCA e PLS, vemos também que ao chegar nesse ponto máximo descrito acima, o tempo de queima também terá influência quanto a queima total de compostos. Portanto o modelo proposto mostrou eficácia ao que foi sugerido neste trabalho e assim, mostra que pode ser utilizado para estimar a temperatura de queima de solo.

Referências Bibliográficas

Almeida. G. C. P. de. *Caracterização Física e Classificação dos Solos.* Juiz de Fora, UFJF – Faculdade de engenharia (Departamento de Transportes). 2005 (apostila)

Andreas Mandelis and Peter Hess, *Progress in Phothermal and Photoacoustic Scieneand Technology: Life and Earth Sciences*, (Spie Press, 1997).

Batista, M. de A.; Paiva, D. W. de; Marcolino, A. *Estudo do solo. Fertilidade do solo e nutrição de plantas.* Compostagem. Separata de: *Embrapa solos. Documentos: Solos para todos.* 2014.

Bento-Gonçalves, A; Vieira, A; Úbeda, X.; Martin, D. *Fire and soils: Key concepts and recent advances*. Geoderma, **191**, 3–13 (2012).

Certini, G., 2005. *Effects of fire on properties of forest soils: a review*. Oecologia 143 (1), 1–10.

Bialkowski, S. E. *Phothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis*, em *Chemical Analysis*, vol. 134, Winefordner, J. D. Ed. John Wiley & Sons, Inc. 1996.

Cavalheiro, E. T. G, *Introdução às Técnicas Termoanalíticas***.** Curso ministrado no 16ºENQA (Encontro Nacional de Química Aplicada) Campos do Jordão, 23/10 a 26/10/2011. Material de apoio.

Couto, E. G; Chig, L. A; Cunha, C. N. da; Loureiro, M. de F. *Estudo sobre o impacto do fogo na disponibilidade de nutriente, no banco de sementes e na biota de solos da RPPN SESC Pantanal*. Conhecendo o Pantanal, SESC, Departamento Nacional, Rio de Janeiro, 2006.

Denari, G. B, Cavalheiro, E. T. G. *Princípios e aplicações de análise térmica.* USP/IQSC. 48 p. São Carlos, 2012. (Material de apoio).

Diniz, J.M.T; Albuquerque, E.M; Rafael, R.A. *Estudo acerca da variabilidade térmica do solo*, Scietia Plena, **10**, 1-7 (2014).

Embrapa - CNPS**.** *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. Brasilia: Embrapa-SPI; Rio de Janeiro: Embrapa-Solos, 2006. 306.

Embrapa. CNP. *Manual de métodos de análise de solo* / Centro Nacional de Pesquisa de Solos. – 2. ed. rev. atual. – Rio de Janeiro, 1997. 212p.: il. (EMBRAPA-CNPS. Documentos; 1)

Giovanni, G., Valljo, R., Lucchesi, S., Bautista, S., Ciompi, S. & Llovet, J. (2001). *Effects of land use and eventual fire on soil erodibility in dry Mediterranean conditions*. Forest Ecology and Management **147**, 15-23 (2001).

Harren, F. J. M; Cristescu, S. M. Radbound Universisty - *Photoacoustic Spectroscopy (PAS).* Disponível em: <http://www.ru.nl/tracegasfacility/research/spectroscopic/photoacoustic/>. Acesso em: 04 de outubro de 16.

Instituto Agronômico – IAC- Disponível em: http://www.iac.sp.gov.br/solossp/pdf/Cambissolos.pdf. Acesso em: 04 de outubro.

Luz, E. R. da, Silva, M. I. P da, Soto, C. A. T. *Predição de propriedades de gasolinas usando espectroscopia FTIR e regressão por mínimos quadrados parciais.* Dissertação de Mestrado. PUC – Rio. Programa de Pós-Graduação em Química. Rio de Janeiro, 2003.

Martens, H y Naes, T. Multivariate calibration. Edita John Wiley and Sons. 419pp Chichester, 1989.

Melo, W. L de B. Pires, G, G. Lóio, D, A. Vaz, C. M. P. Aplicação da Espectroscopia Fotoacústica nos estudos de solos intactos. Comunicado Técnico. Embrapa. ISSN 1517-4786. São Carlos, SP. 2008.

Miklós, A. Schäfer, S. Hess, P. *Photoacustic Spectroscopy, Theory.* University of Heidelberg, Germany. **1815 – 1822**.7 p. Academic Press, 1999.

Oliveira, F. M. Caracterização óptica e térmica de argila vermelha. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná – Unicentro. Guarapuava/PR. 2014.

Pena, Rodolfo F. Alves. "*Solo*"; *Brasil Escola*. Disponível em <http://brasilescola.uol.com.br/geografia/o-solo.htm>. Acesso em 11 de maio de 2016.

Rencher, A. C. *Methods of multivariate analysis*. 2a ed. Wiley-Interscience - John Wiley & Sons, Inc. 727p. 2002.

Rosencwaig, A.; Gersho, A. *Theory of the Photoacoustic effect with solids*. Journal of Applied Physics, 47. 64-69. 1976.

Souza, C. G. (Coord.). *Manual técnico de pedologia*. Rio de Janeiro: IBGE, [2007]. 306 p. (Manuais técnicos em geociências, n. 4).

Teixeira, W; Fairchild, T. R; Toledo, M.C. M. de. Taioli, F. *Decifrando a Terra* – 2ª edição. Companhia Editora Nacional. São Paulo. 2009.

Toledo, M. C. M, Oliveira, S. M. de Melfi, J. A. *Intemperismo e formação do solo.*

Teixeira *et al.* (editores). Decifrando a Terra, 2ª ed. Cap. 8, USP, São Paulo, Oficina de textos, p.140 – 166. 2003.

Thomaz, E. L, Fachin, P. A, *Effects of heating on soil physical properties by using realistic peak temperature gradients.* Geoderma, **230 - 231**, 243 – 249 (2014).

Vicini, L, Souza, A. M. *Análise multivariada da teoria à prática.* UFSM, CCNE, 215 p. 2005.

Zimback, C. R. L. *Formação dos solos*. Botucatu, junho 2003. (Apostila).