

Imagem: Washington Luiz de Barros Melo



Aplicação da espectroscopia Fotoacústica na identificação De componentes do solo

Washington Luiz de Barros Melo¹
Davi Ambrozio Lóio²
João Herbert Moreira Viana³

A cor é um dos principais e mais usados atributos para caracterizar e diferenciar solos, principalmente por sua fácil e direta visualização. No Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SISTEMA..., 1999), a cor exerce papel fundamental na subdivisão dos Latossolos e de outras classes de solos (FERNANDES et al., 2004; OLIVEIRA et al., 1992). Além disso, a variação de cor entre solos é um parâmetro fundamental às análises espectroscópicas, tornando-as bastante úteis na diferenciação de solos e determinação de seus principais constituintes.

Entre os diversos componentes dos solos se destacam os óxidos de ferro e a matéria orgânica do solo (MOS), que contribuem para as variações de cores. Os óxidos de ferro, principalmente a hematita e a goethita, estão entre os principais componentes dos solos brasileiros. A hematita apresenta cor vermelha e a goethita apresenta cor amarela. A matéria orgânica do solo (MOS) é a principal responsável pela cor escura do solo, que se destaca à medida que aumenta o teor de matéria orgânica, podendo variar do branco ao negro (FERNANDES et al., 2004; MELO et al., 2008; MOREIRA, 2001; VIEIRA, 1975).

A maioria dos trabalhos de análise de solos por reflectância é feita usando a Espectroscopia por Reflectância Difusa (ERD), que requer um espectrofotômetro e um acessório apropriado. O espectro obtido é limitado pela qualidade de luz e pela superfície espalhadora da amostra. Em seguida, o espectro é convertido através da função Kubelka-Munk (BARRON e TORRENT, 1986) para obter o equivalente ao espectro de absorção. Diversos pesquisadores a utilizaram para determinar as regiões de absorção dos constituintes dos solos. Um exemplo disto é a determinação das regiões espectrais da hematita e goethita. Estas estão associadas aos comprimentos de onda de 530 a 570 nm e 420 a 450 nm, respectivamente, além da região em torno do infravermelho próximo (850 a 1000 nm) (DALMOLIN et al., 2005; FERNANDES et al., 2004; MOREIRA, 2001). Assim, os comportamentos espectrais dos solos se devem a sua

composição química, física, biológica e mineralógica, (DALMOLIN et al., 2005).

Usando a Espectroscopia por Reflectância Difusa (ERD), Galvão e Vitorello (1998) determinaram que a MOS é responsável pela redução da reflectância no intervalo de 600 a 750 nm. Madeira Netto (2000) e colaboradores também observaram a influência da MOS nos espectros de reflectância desde o infravermelho ao ultravioleta. A composição e o conteúdo de matéria orgânica no solo são fatores de forte influência sobre a reflectância dos solos. À medida que o teor de matéria orgânica aumenta, a reflectância do solo decresce no intervalo de comprimento de onda de 400 a 2500 nm (MADEIRA NETTO e BAPTISTA, 2000).

Neste trabalho, é tratada a aplicação da Espectroscopia Fotoacústica (PAS do inglês Photoacoustic Spectroscopy) na análise de diferentes solos da região das Minas Gerais e de três dos principais componentes dos solos responsáveis pela cor. Pretende-se demonstrar a viabilidade da aplicação da espectroscopia fotoacústica, PAS, no estudo de solos intactos, seus componentes e identificar bandas características dos diferentes solos quanto à presença de óxidos de ferro e outras substâncias.

A PAS é uma técnica simples que permite obter espectros de absorção nas regiões de ultravioleta a infravermelho (UV-Vis-IV) de uma grande variedade de materiais, tais como: sólidos, semi-sólidos, líquidos, gases, pós, géis, filmes, entre outros, fornecendo tanto informações qualitativas como quantitativas sobre o material analisado (MELO, 1992; MELO et al., 2005; MELO et al., 2008). O princípio físico da PAS é o efeito fotoacústico, que se baseia na conversão de energia luminosa absorvida pela amostra (sólido, líquido e gases) em calor através de processos de desexcitação não-radiativa. No caso de amostras sólidas, a matéria é colocada numa câmara fechada juntamente com um gás (geralmente ar) e é

¹Física, D.Sc., Pesquisador, Embrapa Instrumentação, XV de Novembro, 1452, S. Carlos/SP, wlbmelo@cnpdia.embrapa.br.

²Graduando em Engenharia Ambiental, USP/São Carlos, davi.sc.usp@gmail.com

³Agronomia, D.Sc., Pesquisador, Embrapa Milho e Sorgo, Rod. MG424, Km45, Sete Lagoas/MG, jherbert@cnpms.embrapa.br

irradiada por luz monocromática modulada. A energia absorvida periodicamente pela amostra se transforma (total ou parcialmente) em pulsos de calor que dão origem à flutuação de pressão detectada por um microfone dentro da câmara fotoacústica, (ROSENCWAIG e GERSHO, 1976; ROSENCWAIG, 1980). O sinal fotoacústico, PA, é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção óptica. A PAS é muito usada nos estudos de sólidos opacos, logo, ideal para estudos de amostras de solo.

As principais vantagens da PAS em relação aos outros tipos de espectroscopias ópticas (de transmissão, reflexão e espalhamento), são:

- i) medir diretamente a absorção, sendo que a luz transmitida ou espalhada não é detectada e, portanto, não interfere nas medidas;
- ii) permitir a utilização de amostras *in natura*, eliminando a necessidade de tratamentos químicos complexos de preparação das amostras;
- iii) poder investigar materiais altamente espalhadores de luz;
- iv) permitir o levantamento de perfis de profundidade de amostras opacas;
- v) permitir estudar propriedades ópticas e térmicas dos materiais;
- vi) poder ser usada como o detector de radiação, operando num grande intervalo de comprimentos de onda sem trocar de detector;
- vii) ser uma técnica não destrutiva, permitindo estudos com materiais biológicos "*in vivo*".

Alguns pesquisadores têm usado a PAS com transformada de Fourier (FTIR-PAS) para estudos de solos na região do infravermelho médio (DU e ZHOU, 2007; DU et al., 2008a; DU et al., 2008b; DU et al., 2009).

Materiais e Métodos

As amostras usadas são solos de diferentes regiões do Estado de Minas Gerais e também três amostras sintéticas de componentes de solo. Na Tabela 1 estão detalhes dos pontos de coleta. As amostras são identificadas pelos nomes das localidades de coleta, que são: i) Nova Lima; ii) Rio Paranaíba; iii) Patos LV Acriférrico; iv) Pirapora; v) Santa Rosa; vi) Cerrado – Sete Lagoas. Os perfis de i a v são perfis de referência descritos e estudados para a reunião Brasileira de Correlação e Classificação de Solos (KER et al., 2005). Os solos apresentam diferentes teores de ferro e composição mineralógica diferenciada, de modo que seu espectro de cores vai do cinzento ao vermelho escuro. Os componentes individuais estudados foram: a) Caulinita (extraída de mineração); b) goethita sintética; c) hematita sintética. Estas são amostras comerciais cujos graus de pureza não foram determinados.

Tabela 1: Regiões de coleta e dados típicos obtidos pelo método de cor.

Local	Latitude	Longitude	Altitude	Data de coleta	Tec de ferro kg ⁻¹	Cor (Munsell)
Sete Lagoas	19° 27' 52"	44° 10' 37"	780	17/01/2008	70	5YR 4/6
Nova Lima	20° 07' 09"	43° 57' 58"	777	20/11/2007	582	10R 3.5/6
Santa Rosa da Serra	19° 37' 16"	46° 05' 11"	1122	21/11/2007	47	2.5Y 6/4
Rio Paranaíba	19° 17' 10"	46° 09' 15"	1139	21/11/2007	169	4YR 4.5/6
Patos de Minas	18° 42' 27"	46° 27' 12"	901	21/11/2007	281	2.5YR 3/6
Pirapora	17° 49' 38"	45° 27' 00"	867	20/11/2007	9	10YR 7/2

Inicialmente, fez-se de três a quatro pastilhas de cada amostra nas dimensões de 9 mm de diâmetro por 3 mm de espessura. Cada pastilha foi inserida na câmara

fotoacústica, PA, fechando-a hermeticamente. Para obter os espectros PA, usou-se o espectrômetro fotoacústico e um programa de aquisição de dados desenvolvidos na Embrapa Instrumentação. A Figura 1 mostra o diagrama desse equipamento. Pelo menos quatro espectros por amostra foram adquiridos, com os quais se obteve o espectro PA médio. Os espectros foram obtidos no intervalo de 300 a 1000 nm, resolução de 9 nm e freqüência de modulação de 80 Hz. Os sinais PA foram normalizados com relação ao pó de carvão vegetal prensado do mesmo modo que as amostras de solo e seus componentes.

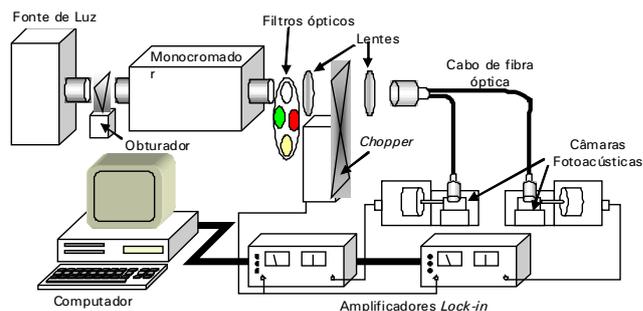


Figura 1: Espectrômetro fotoacústico montado na Embrapa Instrumentação.

Os componentes do espectrômetro PA são: Fonte de luz, lâmpada de Xenônio (450 W) da marca *Sciencetech* (Canadá); O monocromador *Sciencetech*, modelo 9055; os filtros ópticos, *Oriel Corporation* (USA); lentes colimadoras; cabo bifurcado de fibras ópticas de quartzo (*Oriel Corporation*); modulador mecânico de luz (Chopper), *Oriel Corporation* (USA); amplificador *Lock-in*, modelo SR530, da *Stanford Research Systems*; Condicionador de sinal, modelo Nexus B&K; as Câmaras fotoacústicas; microfones, modelo Falcon B&K, embutidos nas câmaras PA e um computador. Um programa de aquisição de dados foi desenvolvido na Embrapa Instrumentação, São Carlos/SP.

Após a obtenção do espectro médio, realizaram-se os ajustes de curvas por bandas gaussianas. Foram necessárias no mínimo cinco bandas gaussianas para se obter os ajustes das amostras com alto conteúdo de óxidos de ferro, enquanto para as demais amostras, foram no máximo três bandas. Os resultados de cada ajuste estão apresentados nas legendas internas às figuras. Os parâmetros de ajustes são rotulados como: x_c , w_i , A_i – posição central, largura e amplitude da i -ésima banda, respectivamente, enquanto y_0 é o *offset* fotoacústico da amostra. Este processo serviu para identificar as possíveis bandas que compõem o espectro.

Também se aplicou o método da segunda derivada (SCHEINOST et al., 1998) para se obter os picos das bandas e comparar aos obtidos pelos ajustes de curvas. Este método consiste em usar o pico negativo da segunda derivada já que este corresponde ao máximo da banda. Quando o espectro tem bandas sobrepostas de difícil resolução, como é o caso das amostras analisadas, a segunda derivada é um recurso útil para obter um mínimo no ponto de máximo da banda.

Resultados e Discussões

As Figuras 2, 4 e 6 apresentam os espectros PA obtidos dos seguintes componentes de solos: caulinita, hematita e goethita sintéticas.

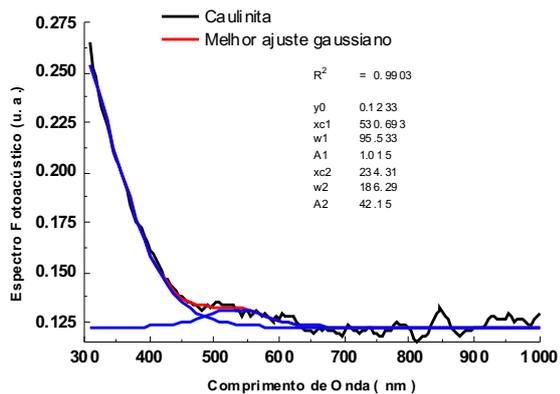


Figura 2: Espectros PA da Caulinita comercial. Duas bandas gaussianas foram usadas para obter o melhor ajuste de curva.

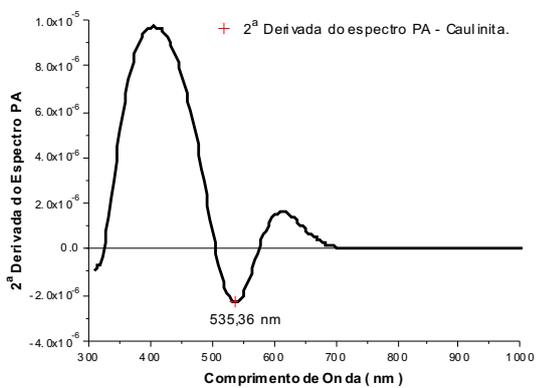


Figura 3: Segunda Derivada do Espectro Fotoacústico da Caulinita comercial.

Observa-se, na Figura 2, que a caulinita não absorve intensamente na região do infravermelho usada neste trabalho. As variações nesta região espectral são devidas à relação sinal/ruído baixa causada pela refletância da amostra. A literatura indica a presença de bandas no infravermelho, mas na região acima de 1400 nm (MADEIRA NETTO e BAPTISTA, 2000). Também, podem-se observar bandas de absorção na região visível e ultravioleta. Nota-se que uma pequena banda na região de 500 a 600 nm, que pode ser devida a alguma impureza, isto é, traço de óxido de ferro, já que a amostra é comercial e não apresenta alto grau de pureza. Uma banda intensa ocorre no ultravioleta, mas devido à limitação instrumental não foi possível obter a banda completa. A feição espectral é similar àquela apresentado por Madeira Netto e Baptista (2000). Já na Figura 3, tem-se a segunda derivada do espectro PA. Nota-se que houve um pico negativo em torno de 535 nm, que é indicativo da presença de hematita. Não foi possível obter o pico negativo da banda no ultravioleta devido à limitação instrumental.

Nas análises das amostras ferrosas o quinto pico negativo, na região do ultravioleta, praticamente só será considerado apenas para efeito de ajuste, devido à limitação experimental. As Figuras 4 e 5 apresentam o espectro PA da hematita sintética e respectiva segunda derivada. Pode-se verificar que as posições das bandas obtidas tanto pelo ajuste por gaussianas como pela segunda derivada forneceram valores próximos. Pela Teoria de Campo Ligante, as transições eletrônicas de um íon livre Fe^{3+} ocorrem em 370, 430, 490, 540 e 650nm,

respectivamente (GARCIA-QUIROZ, 2002). Há, ainda, a banda no infravermelho próximo (850 a 900 nm), atribuída aos óxidos de ferro (DALMOLIN et al., 2005).

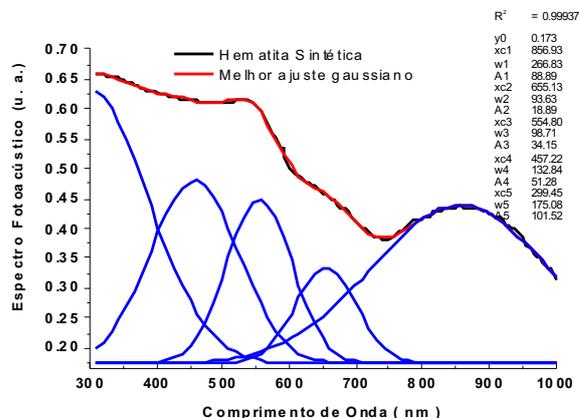


Figura 4: Espectros PA da hematita sintética e as bandas gaussianas de ajuste.

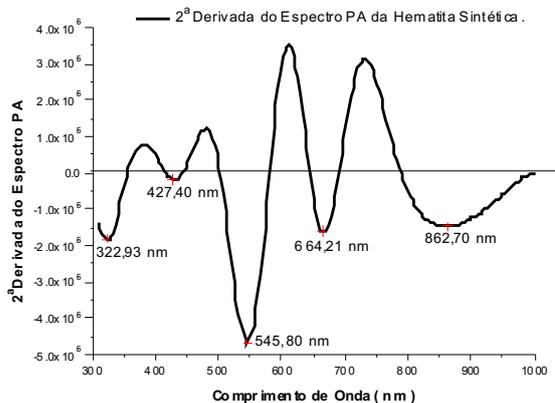


Figura 5: Segunda derivada do Espectro PA da hematita sintética.

As Figuras 6 e 7 apresentam o espectro PA e sua segunda derivada da amostra de goethita sintética. Observa-se neste espectro que as bandas no infravermelho e no visível foram melhor resolvidas do que as da hematita. As cinco bandas gaussianas de cada espectro, Figuras 4 e 6, forneceram valores totalmente diferenciados. Novamente, observa-se boa concordância entre o ajuste por gaussianas e os picos negativos da segunda derivada do espectro PA.

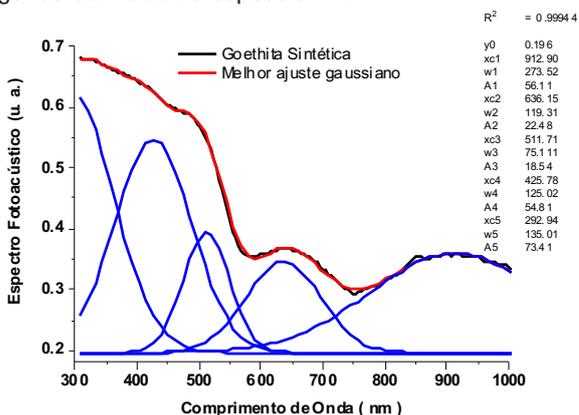


Figura 6: Espectro PA de goethita e seu ajuste por gaussianas.

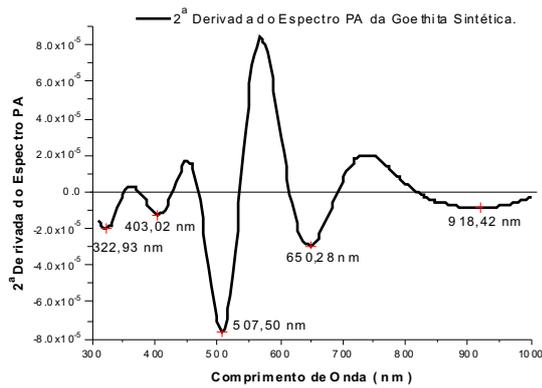


Figura 7: Segunda derivada do espectro PA da goethita.

As bandas no infravermelho da goethita e hematita se deslocam uma em relação a outra. Isto serve de parâmetro de identificação entre as bandas. A banda em torno de 650 nm foi melhor resolvida para a goethita do que para a hematita. O terceiro pico negativo da segunda derivada ocorreu mais para a região do azul, evidenciado um ombro mais abrupto no espectro, próximo a 500 nm, em comparação ao ombro em 554 nm no espectro de hematita. Estes espectros estão em concordância com os espectros obtidos através da Espectroscopia por Reflectância Difusa (TORRENT e BARRÓN, c2002; 2003).

A Tabela 2 resume os valores das bandas de absorção da hematita e goethita conforme os pesquisadores SCHEINOST et al. (1998), SHERMAN e WAITE (1985), para comparação com os valores obtidos nos espectros PA e suas segunda derivadas. Nota-se que os valores apresentados têm ligeiras discrepâncias devido às superposições das bandas, cujas interações entre elas correspondem a deslocamentos dos picos. Também sendo as amostras com graus de pureza desconhecidos, pode ocorrer a presença de outras substâncias que colaborem para tais deslocamentos. Assim, deve-se levar em conta as regiões em torno destes valores. Desta forma, pode-se dizer que os espectros PA estão em conformidade com os dados da literatura. Os valores na região vermelho/infravermelho encontrados são mais próximos, já que as bandas espectrais estão melhor resolvidas.

Tabela 2 – As posições bandas hematita e goethita em comparação com a literatura.

	PA (nm)	2ª Derivada (nm)	Scheinost (nm)	Sherman (nm)
Hematita	857	863	877	885
	665	664	682	650
	555	546	531	530
	457	427	423	445
	912	918	953	917
Goethita	636	650	655	650
	511	507	488	480
	425	403	413	435

Três situações podem ser verificadas nestes espectros, que caracterizam esses dois componentes dos solos. A primeira corresponde às posições das bandas no infravermelho. Para a hematita, a banda está em torno de 850 nm e para a goethita a banda está acima de 900 nm, (MADEIRA NETTO e BAPTISTA, 2000; DALMOLIN et al., 2005) e outros. A segunda característica é a banda próxima de 650 nm mais resolvida para a goethita. A terceira característica são os perfis das curvas no intervalo de 300 a 500 nm. Nestes, a goethita é mais inclinada do que para a hematita, exigindo um ajuste com gaussianas diferenciadas.

Os espectros dos solos foram submetidos aos mesmos procedimentos de ajustes. As Figuras 8 a 19 apresentam os espectros PA médios com os ajustes por gaussianas e respectivas segundas derivadas. As Figuras 8 e 10 apresentam os espectros PA dos solos das regiões de Pirapora e de Santa Rosa da Serra, respectivamente. Estes espectros têm a feição daquele obtido para a caulinita, mas com significantes diferenças nas bandas de ajustes. Nestes casos, foram necessárias três gaussianas para ajustar os espectros. Na Figura 8, além da banda intensa no ultravioleta, que caracteriza a presença de caulinita, há bandas próximo de 490 nm e 630nm que indica a presença de goethita nestas amostras, conforme exposto na Tabela 2. A segunda derivada do espectro do solo de Pirapora (Figura 9) apresenta valores muito diferentes daquele dos ajustes por gaussianas. Mas a baixa intensidade deste pico indica baixo teor de ferro, como pode se ver na Tabela 1. O pico em torno de 730 nm pode ser um indicativo de matéria orgânica.

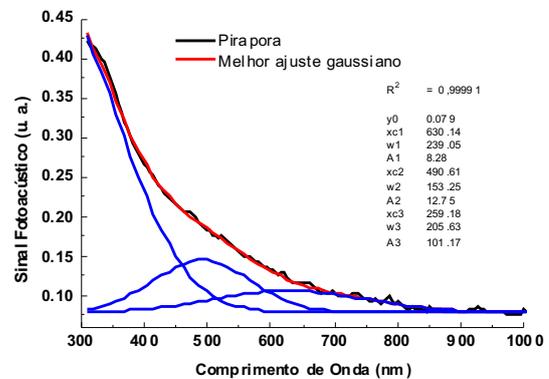


Figura 8: Espectros PA do solo da região de Pirapora.

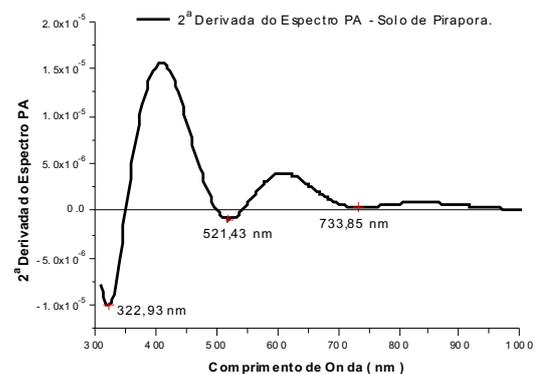


Figura 9: Segunda derivada do espectro PA do solo da região de Pirapora.

Nos estudos realizados com reflectância dos solos para determinar matéria orgânica (MOS), pesquisadores encontraram alta correlação para as bandas em 564 e 623 nm, enquanto outros, usando radiômetro portátil de campo, constataram que a região de 760 a 900 nm é mais importante para prever o conteúdo da matéria orgânica no solo. Mas usando dados de satélite, concluíram que o conteúdo de MOS foi melhor estimado usando as bandas 520 a 600 nm, 1550 a 1750 e 2030 a 2350 nm (DALMOLIN et al., 2005) Com base nisto, acredita-se que um componente significativo deste solo de Pirapora que contribui para o espectro gerado seja a matéria orgânica do solo (MOS) com traços de goethita, além da caulinita.

Na Figura 11, a segunda derivada não apresentou pico negativo acima de 600 nm. Isto indica que a banda ajustada em cerca de 630 nm seja devida à MOS.

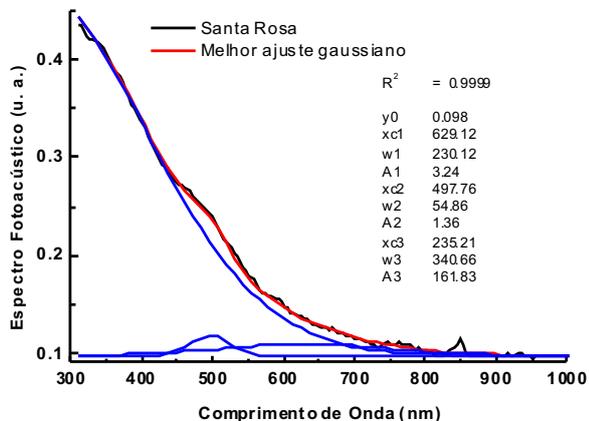


Figura 10: Espectros PA do solo da região de Santa Rosa da Serra.

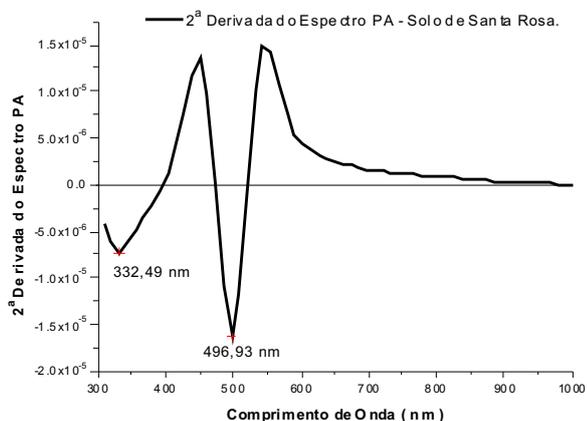


Figura 11: Segunda derivada do espectro PA do solo da região de Santa Rosa da Serra.

As Figuras 11 e 12 apresentam os espectro do solo de Patos de Minas e sua segunda derivada. As bandas na região próxima a 850 e 540 nm indicam a dominante presença de hematita, que é reportada na mineralogia desse solo (KER et al., 2005) e inferida pela cor (Tabela 1). Isto também é evidenciado nos picos negativos obtidos pela segunda derivada, em torno de 860, 660 e 540 nm.

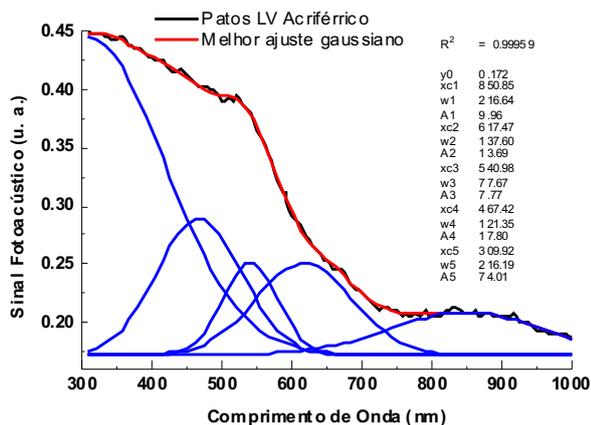


Figura 12: Espectros PA dos solos da região de Patos de Minas.

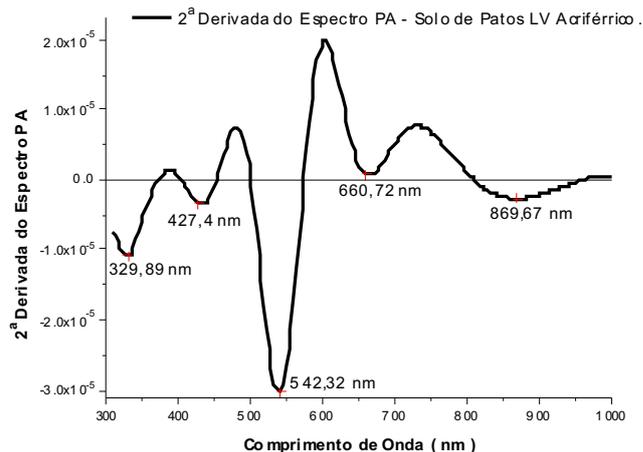


Figura 13: Segunda derivada do Espectros PA do solo de Patos de Minas.

Na região espectral abaixo de 500 nm, a inclinação se assemelha ao de goethita, que pode ser um indicativo da presença desse mineral, mas pode também depender da presença de MOS. Madeira Netto e Baptista (2000) demonstrou que a remoção da MOS em solo com alto teor de óxido de ferro altera a reflectância da amostra desde o ultravioleta ao infravermelho, e que na região espectral abaixo de 600 nm a reflexão aumenta. A MOS pode ainda mascarar as feições de absorção de outros constituintes do solo (DALMOLIN et al., 2005).

Os solos apresentados nas Figuras 14 e 16, e suas segunda derivadas, Figuras 15 e 17, têm feições similares ao anterior. Apenas as três primeiras bandas estão ligeiramente deslocadas. O espectro da amostra de Nova Lima, Figura 14, tem feição muito próximo aquele de hematita, apenas com uma inclinação mais acentuada abaixo de 450 nm, que pode ser indicativo da contribuição da MOS. Observa-se que o espectro na região do visível sofreu um deslocamento para o azul, que pode ser influenciado pela presença de goethita e outras substâncias. Os picos negativos, Figura 15, indicam que neste solo há tanto hematita como de goethita, além de outras substâncias. Este solo apresenta elevados teores de ferro (Tabela 1), sendo predominantemente hematítico, apresentando também os óxidos de ferro maghemita e goethita em sua mineralogia, além de caulinita e gibbsita (KER et al., 2005).

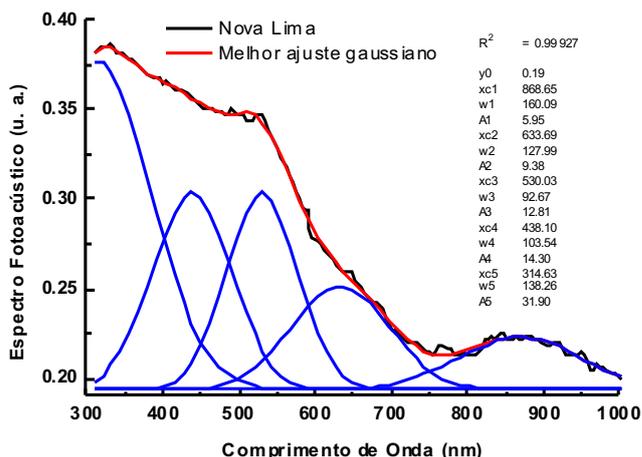


Figura 14: Espectros PA do solo de Nova Lima.

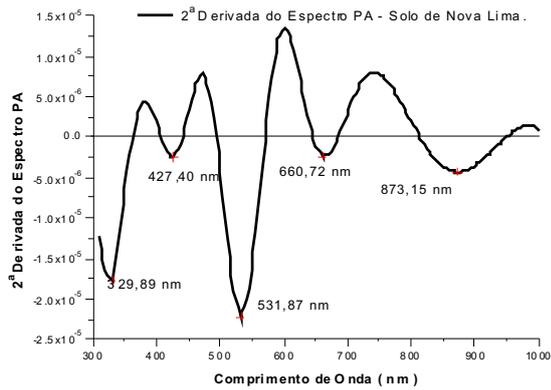


Figura 15: Segunda derivada do Espectro PA do solo de Nova Lima.

O espectro PA do solo de Cerrados de Sete Lagoas, Figura 16, é menos intenso que os anteriores. A região do infravermelho é pouco resolvida colaborando para um espectro mais monótono.

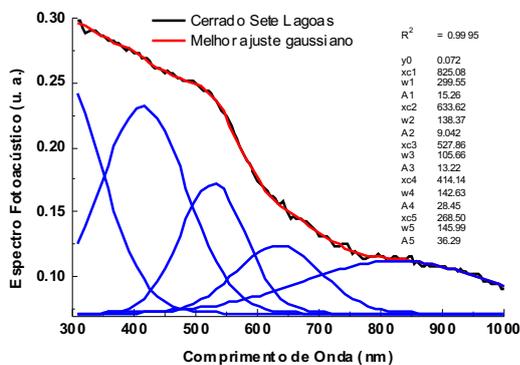


Figura 16: Espectros PA do solo de Sete Lagoas.

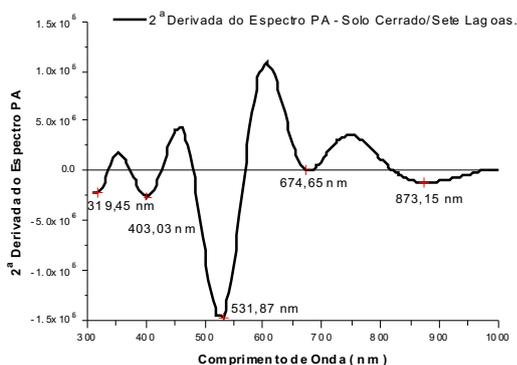


Figura 17: Segunda derivada do Espectro PA do solo de Sete Lagoas.

Na Figura 16, os picos da segunda derivada em 873,15 e 531,87 nm foram idênticos aos da Figura 15, que indica alto teor de hematita. Os deslocamentos dos picos e das bandas são indícios da influência de outras substâncias, como, por exemplo, a goethita. A região abaixo de 500 nm segue um crescimento muito similar ao espectro da goethita, mas MOS pode estar contribuindo para esta feição espectral. Este solo apresenta os dois óxidos em proporção similar, inferida por sua cor vermelho-amarela (Tabela 1). A presença de MOS pode ser notada pelo deslocamento do pico da segunda derivada em 674,65 nm.

As Figuras 18 e 19 apresentam o espectro PA do solo próximo a Rio Paranaíba e a segunda derivada deste

espectro. Observa-se um espectro de baixa resolução, mas que ainda pode indicar prováveis componentes.

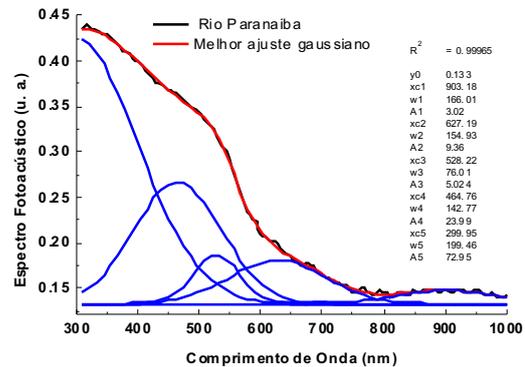


Figura 18: Espectros PA do solo de Rio Paranaíba.

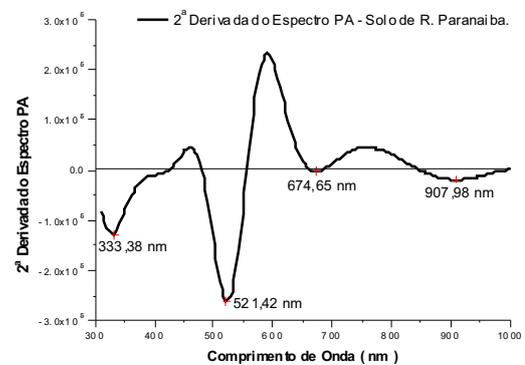


Figura 19: Segunda derivada do Espectro PA do solo de Rio Paranaíba.

A banda ajustada no infravermelho indica a presença de goethita. Já a região abaixo de 500 nm também indica forte contribuição da goethita, o que condiz com sua cor vermelha amarela (Tabela 1). A segunda derivada tem picos negativos próximos de 900, 670 e 520 nm. O primeiro valor é típico da goethita, mas os outros dois podem ser devido à influência de MOS, hematita, entre outros. As bandas em 650 nm dos espectros acima não foram bem resolvidas, além do mais, se deslocaram para valores acima, o que pode ser devido à presença da hematita e MOS.

Conclusão

Este trabalho demonstrou a aplicação da espectroscopia fotoacústica (PAS) na identificação de componentes do solo. Para isto, foi suficiente peneirar a amostra, fazer a pastilha e inseri-la na câmara PA para obter o espectro. Houve a aplicação de duas técnicas de tratamento espectral - ajuste de curvas por bandas gaussianas e a segunda derivada do espectro. Estas forneceram informações similares ou complementares, a associação das duas serviu para distinguir a contribuição de outras substâncias nos solos analisados. As bandas ajustadas ocorreram nas regiões espectrais dentro dos intervalos indicados na literatura para a hematita e para a goethita.

As maiores divergências entre as duas metodologias ocorreram no intervalo de comprimento de onda em que há baixa resolução espectral. Deslocamentos de bandas sempre ocorrem em

substâncias complexas, devido à interação entre cromóforos e à distribuição dos níveis de energias envolvidos nas transições. Pode-se dizer que as duas metodologias associadas possibilitaram melhor compreensão e identificação das amostras.

Separadamente, uma ou a outra contribui para a elucidação dos espectros. Dependendo da qualidade espectral, a segunda derivada poderá indicar a posição da banda com mais precisão. Mesmo assim, interações entre bandas podem mascarar o resultado devido às bandas superpostas. Portanto, dependendo da situação espectral uma metodologia pode ser melhor do que a outra.

Foram distinguidas três regiões características para a identificação espectral da hematita e da goethita, sendo a primeira no infravermelho (800 a 950 nm), a segunda no visível (500 a 650 nm) e a terceira no azul-violeta (abaixo de 500 nm).

As vantagens da PAS em relação à espectroscopia por reflectância difusa (ERD) residem na facilidade de manusear a amostra; na instrumentação que é imune a efeito de espalhamento; ao fato que o sinal obtido é proporcional ao coeficiente de absorção da amostra; não requer acessórios especiais para adquirir os espectros no espectrofotômetro; não necessita usar a função de Kubera-Munk para corrigir o espectro e o custo por análise é menor.

Referências

- BARRON, V.; TORRENT, J. Use of the Kubelka-Munk theory the influence of iron oxides on soil colour. **Journal of Soil Science**, [S. l.], v. 37, p. 499-510, 1986.
- DALMOLIN, R. S. D.; GONÇALVES, C. N.; KLANT, E.; DICK, D. P. Relação entre os constituintes do solo e seu comportamento espectral. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 35, n. 2, p. 481-489, 2005.
- DU, C. W.; ZHOU, J. M. Prediction of soil available phosphorus using Fourier transform infrared-photoacoustic spectroscopy. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 35, p. 119-122, 2007.
- DU, C.; LINKER, R.; SHAVIV, A. Identification of agricultural Mediterranean soils using mid-infrared photoacoustic spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 143, p. 85-90, 2008a.
- DU, C. W.; ZHOU, J. M.; WANG, H. Y.; MANG, J. B.; ZHU, A. N. Study on the soil mid-infrared photoacoustic spectroscopy. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, [S. l.], v. 28, p. 1242-1245, 2008b.
- DU, C. W.; ZHOU, J. M.; WANG, H. Y.; CHEN, X. Q.; ZHU, A. N.; ZHANG, J. B. Determination of soil properties using Fourier transform mid-infrared photoacoustic spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, Amsterdam, v. 49, p. 32-37, 2009.
- FERNANDES, R. B. A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M. P. F. Quantificação de óxidos de ferro de latossolos brasileiros por espectroscopia de refletância difusa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 28, p. 245-257, 2004.
- GALVÃO, L. S.; VITORELLO, I. Role of organic material in obliterating the effects of iron on color and on spectral reflectance of Brazilian tropical soil. **International Journal of Remote Sensing**, London, v. 191, p. 969-979, 1998.
- GARCIA-QUIROZ, A. **Aplicação de ressonância paramagnética eletrônica e da espectroscopia fotoacústica ao estudo de íons Fe³⁺ em materiais catalíticos e argilosos**. 2002. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2002.
- KER, J. C.; CARVALHO FILHO, A.; OLIVEIRA, C. V.; SANTOS, H. G.; SIMÕES, D. F. F. In: REUNIÃO NACIONAL DE CORRELAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS – MG, 7, Viçosa, 2005. **Guia de excursão...** Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005.
- MADEIRA NETTO, J. S.; BAPTISTA, G. M. M. **Reflectância espectral de solos**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2000, 55p. (Embrapa Cerrados. Documentos, 25).
- MELO, W. L. B. **Contribuições às técnicas de espectroscopias fototérmicas e aplicações a materiais poliméricos**. 1992. Tese (Doutorado) _ Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 1992.
- MELO, W. L. B.; FIALHO, L. L.; SILVA, W. T. L.; MAZULQUIM, D. B.; CALAIS, M. L.; MARTIN-NETO, L. Uso da espectroscopia fotoacústica para monitorar a dinâmica do processo de compostagem de poda de árvores e resíduos orgânicos. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 6., 2005, Rio de Janeiro. **Resumos expandidos...** Rio de Janeiro: EMBRAPA Solos, 2005. p. 161-164.
- MELO, W. L. B.; PIRES, G. G.; LÓIO, D. A.; VAZ, C. M. P. **Aplicação da Espectroscopia Fotoacústica nos estudos de solos intactos**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2008. 5 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Comunicado Técnico, 101).
- MOREIRA, M. A. **Fundamentos do sensoriamento remoto e metodologias de aplicação**. São José dos Campos: UFV, 2001. 307 p.
- OLIVEIRA, J. B. de; JACOMINE, P. K. T.; CAMARGO, M. N. **Classes gerais de solos do Brasil: guia para reconhecimento**. 2. ed. Jaboticabal: FUNEP, 1992. 201 p.
- ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Theory of the photoacoustic effect with solids. **J. Appl. Phys.**, [S. l.], v. 47, p. 64-69, 1976.
- ROSENCWAIG, A., **Photoacoustic & Photoacoustic Spectroscopy**. New York: John Wiley, 1980.
- 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 quantify Fe oxides in soils. **Clays and Clay Minerals**, Chantilly, v. 46, p. 528-536, 1998.
- SHERMAN, D. M.; WAITE, T. D. Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. **American Mineralogist**, [S. l.], v. 70, p. 1262-1269,

- SISTEMA Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília, DF: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 412 p.
- TORRENT, J.; BARRÓN, V. Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. In: *ENCYCLOPEDIA of Surface and Colloid Science*. [S. l.]: Marcel Dekker, c2002. p. 1438-1446.
- TORRENT, J.; BARRON, V. The visible diffuse reflectance spectrum in relation to the color and crystal properties of hematite. *Clays and Clay minerals*, New York, v. 51, n. 3, p. 309-317, 2003.
- VIEIRA, L. S. *Manual da ciência do solo*. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres, 1975. 464 p.

Comunicado Técnico, 114

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:
Embrapa Instrumentação
 Rua XV de Novembro, 1452 - Caixa Postal 741
 CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: 16 2107 2800 - **Fax:** 16 2107 2902
e-mail: sac@cnpdia.embrapa.br
<http://www.cnpdia.embrapa.br>
1a. edição
 1a. impressão 2010: tiragem 300

Ministério da
 Agricultura, Pecuária
 e Abastecimento



Comitê de Publicações

Presidente: João de Mendonça Naimé
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,
 Sandra Protter Gouvea
 Washington Luiz de Barros Melo
 Valéria de Fátima Cardoso

Membro Suplente: Dr. Paulo S. P. Herrmann Junior

Expediente

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Tratamento das ilustrações: Valentim Monzane
Editoração eletrônica: Camila Fernanda Borges