



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO SOLO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**ANA MARIA VIEIRA DA SILVA**

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTRAL COMO FERRAMENTA NO**  
**RECONHECIMENTO DE SOLO COM CARÁTER COESO**

**FORTALEZA**

**2023**

ANA MARIA VIEIRA DA SILVA

CARACTERIZAÇÃO ESPECTRAL COMO FERRAMENTA NO RECONHECIMENTO  
DE SOLO COM CARÁTER COESO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestra em Ciência do Solo. Área de concentração: Pedologia.

Orientador: Prof. Dr. Raul Shiso Toma.

Coorientador: Prof. Dr. Fabrício da Silva Terra.

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

S578c Silva, Ana Maria Vieira da.  
Caracterização espectral como ferramenta no reconhecimento de solo com caráter coeso / Ana Maria Vieira da Silva. – 2023.  
79 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Fortaleza, 2023.

Orientação: Prof. Raul Shiso Toma.

Coorientação: Prof. Dr. Fabrício da Silva Terra.

1. Espectroscopia. 2. Extração de Amorfos. 3. Oxalato de amônio. I. Título.

CDD 631.4

---

ANA MARIA VIEIRA DA SILVA

CARACTERIZAÇÃO ESPECTRAL COMO FERRAMENTA NO RECONHECIMENTO  
DE SOLO COM CARÁTER COESO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestra em Ciência do Solo. Área de concentração: Pedologia.

Aprovada em: 02 / 10 / 2023.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Raul Shiso Toma (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Fabrício da Silva Terra (Coorientador)  
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM)

---

Prof. Dr. Jaedson Cláudio Anunciato Mota  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Ricardo Espíndola Romero  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

## AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo apoio financeiro através da concessão de bolsa de mestrado.

Aos Professores Dr. Raul Shiso Toma e Dr. Fabrício da Silva Terra pela excelente orientação.

Aos professores participantes da banca examinadora Dr. Jaedson Cláudio Anunciato Mota e Dr. Ricardo Espíndola Romero pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões durante toda minha vida acadêmica.

Às professoras Dra. Diana Ferreira de Freitas e Dra. Mirian Cristina Gomes Costa pelas notáveis consultas e recomendações nas demais tarefas desenvolvidas durante a pós-graduação.

Às excelentes pessoas e profissionais Deyse Maia, Emilly Souza e Francisco José que sempre tornaram o ambiente laboratorial mais amigável, obrigada por toda ajuda.

Aos Laboratórios de Pedologia; Física do Solo; Química do Solo; Manejo do Solo e Microbiologia do Solo do Departamento de Ciência do Solo; Laboratório de Análises de Solos, Águas, Tecidos e Adubos da Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos; Laboratório de Termoanálise do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica; Laboratório de Raios-X do Departamento de Física, da Universidade Federal do Ceará bem como todos os seus colaboradores pelo apoio na disponibilização de espaço, equipamentos e tempo para as análises executadas neste trabalho, em especial ao Professor Luiz Eduardo Vicente da Embrapa Meio Ambiente.

Aos colegas pós-graduandos pelas significativas reflexões, críticas e conselhos recebidos que possibilitaram o andamento das atividades curriculares de forma mais confortável, principalmente minha turma de mestrado Jarlane Viana, Ruan Veras e Sarah Azevedo, como também aos doutorandos Angélica da Silva Lopes e Ícaro Vasconcelos do Nascimento.

Aos meus incríveis amigos Laura Rebouças, Lucas Chaves e Lucimara Venial, assim como todos aqueles que se fizeram presentes mesmo à distância, por tornarem a vida mais leve e possível de ser vivida.

Ao meu companheiro Guilherme Henrique Aguilhar pela incessante força de vontade em me compreender, apoiar e fazer sentir-me plenamente amada.

“Apesar de você  
Amanhã há de ser outro dia  
'Inda pago pra ver (lá-lá-iá, lá-lá-iá)  
O jardim florescer (lá-lá-iá, lá-lá-iá)  
Qual você não queria (lá-lá-iá, lá-lá-iá)  
Você vai se amargar (lá-lá-iá, lá-lá-iá)  
Vendo o dia raiar (lá-lá-iá, lá-lá-iá)  
Sem lhe pedir licença (lá-lá-iá-lá)  
E eu vou morrer de rir (lá-lá-iá, lá-lá-iá)  
Que esse dia há de vir (lá-lá-iá, lá-lá-iá)  
Antes do que você pensa (lá-lá-iá-lá).”

(F.CO BUARQUE DE HOLANDA, 1970).

## RESUMO

A técnica de espectroscopia no sentido de expor os processos pedogenéticos envolvidos no comportamento dos solos com caráter coesivo possui incipiente verificação. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento espectral de um solo proveniente de horizonte com caráter coeso mediante extração de material amorfo e aplicação de ciclos de umedecimento e secagem. Para tanto, o solo passou por procedimento de extração de compostos amorfos (CE), sendo comparado à testemunha (SE) por caracterização mineralógica (DRX), química (pH,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e C-org), física (granulometria e separação de areias) e espectral na faixa MIR (FTIR). Foram confeccionados cilindros de solo destorroado acomodados em anéis de aço na mesma densidade encontrada nos torrões do solo original e protegidos na base por tecido e elástico, os quais foram submetidos a ciclos de umedecimento e secagem (0, 6 e 12 ciclos). Após essa etapa, foi medida a resistência à penetração (RP) do cilindro, resistência tênsil (RT) de torrões da parcela superior e inferior. Do solo das duas parcelas foram realizadas: análise granulométrica pelo método da micropipeta e aferição espectral na faixa Vis-NIR-SWIR. O material após extração apresentou aumento de pH, teores de  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  - devido ao poder ácido do extrator oxalato e a extração sucessiva com  $\text{KCl}^{-1}$  - e  $\text{Mg}^{2+}$  pela provável destruição de outros minerais, indicando deficiência na especificidade do extrator. A granulometria foi bastante prejudicada em CE, principalmente pela aglomeração e endurecimento do material na secagem em estufa após extração, o que implicou aumento da reflectância devido a menor expressão das características espectrais da fração argila. Em média a parcela inferior, os 12 ciclos e o material SE foram as fontes de variação que apresentaram os maiores valores de RP. Enquanto para RT os maiores valores médios foram observados no material CE e na parcela inferior dos cilindros para os tratamentos de 0 e 6 ciclos. Para o tratamento de 12 ciclos a RT foi maior no material CE, mas não variou entre as parcelas dos cilindros. A diferença de reflectância entre os dois materiais reduziu com o passar dos ciclos de umedecimento e secagem e as feições espectrais foram muito semelhantes entre os dois materiais em ambas as faixas espectrais, diferindo em poucas bandas como 2050 nm em comprimento de onda (VisNirSwir) e na faixa de 2000 a 1250  $\text{cm}^{-1}$  em número de onda (Mir).

**Palavras-chave:** espectroscopia; extração de amorfos; oxalato de amônio.

## ABSTRACT

The spectroscopy technique in order to expose the pedogenetic processes involved in the behavior of soils with a cohesive character has incipient verification. Therefore, the objective of this work was to evaluate the spectral behavior of a soil from a horizon with a cohesive character through the extraction of amorphous material and the application of wetting and drying cycles. To this end, the soil underwent an extraction procedure for amorphous compounds (CE), being compared to the control (SE) by mineralogical characterization (DRX), chemistry (pH,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  and C-org), physical (granulometry and sand separation) and spectral in the MIR (FTIR) range. Cylinders of loosened soil were made, housed in steel rings with the same density found in the original soil clods and protected at the base by fabric and elastic, which were subjected to moistening and drying cycles (0, 6 and 12 cycles). After this step, the penetration resistance (RP) of the cylinder and tensile strength (RT) of clods in the upper and lower portions were measured. The following were carried out on the soil of the two plots: granulometric analysis using the micropipette method and spectral measurement in the Vis-NIR-SWIR range. The material after extraction showed an increase in pH,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  (due to the acidic power of the oxalate extractant and successive extraction with  $\text{KCl}^{-1}$ ) and  $\text{Mg}^{2+}$  (due to the probable destruction of other minerals, indicating a deficiency in the specificity of the extractor). The particle size was significantly affected in CE, mainly due to the agglomeration and hardening of the material during oven drying after extraction, which resulted in an increase in reflectance due to the lower expression of the spectral characteristics of the clay fraction. On average, the lower portion, the 12 cycles and the SE material were the sources of variation that presented the highest RP values. While for RT the highest average values were observed in the CE material and in the lower portion of the cylinders for the 0 and 6 cycle treatments. For the 12 cycle treatment, RT was higher in the CE material, but did not vary between cylinder plots. The difference in reflectance between the two materials reduced as the wetting and drying cycles went by and the spectral features were very similar between the two materials in both spectral bands, differing in a few bands such as 2050 nm in wavelength (VisNirSwir) and in the range of 2000 to 1250  $\text{cm}^{-1}$  in wavenumber (Mir).

**Keywords:** spectroscopy; amorphous extraction; ammonium oxalate.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	1
2	REFERENCIAL TEÓRICO .....	3
2.1	Caráter coeso .....	3
2.2	Sensoriamento próximo .....	6
2.2.1	<i>Espectroscopia e biblioteca espectral</i> .....	8
2.2.2	<i>Comportamento espectral do solo</i> .....	10
3	METODOLOGIA .....	13
3.1	Área de estudo e preparo de tratamentos .....	13
3.2	Caracterização química .....	15
3.3	Caracterização física .....	16
3.3.1	<i>Densidade de partículas</i> .....	16
3.3.2	<i>Análise granulométrica</i> .....	17
3.3.3	<i>Separação de areias</i> .....	18
3.4	Cilindros .....	19
3.4.1	<i>Densidade</i> .....	19
3.4.2	<i>Fator f</i> .....	20
3.4.3	<i>Montagem</i> .....	20
3.4.4	<i>Ciclos de umedecimento e secagem</i> .....	21
3.4.5	<i>Equilíbrio hídrico e Resistência à penetração</i> .....	21
3.4.6	<i>Resistência tênsil</i> .....	21
3.4.7	<i>Micropipeta</i> .....	22
3.5	Caracterização mineralógica .....	24
3.5.1	<i>Difratometria de raios-X (DRX)</i> .....	24
3.6	Caracterização espectral .....	24
3.6.1	<i>Reflectância no Visível, Infravermelhos próximo (NIR) e de ondas curtas (SWIR)</i> .....	24
3.6.2	<i>Absorbância no Infravermelho Médio FT-IR (Fourier Transform Infrared)</i> .....	25
3.7	Análise estatística .....	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	28
4.1	Características químicas .....	28

<b>4.2</b>	<b>Características físicas .....</b>	<b>29</b>
<b>4.3</b>	<b>Características mineralógicas .....</b>	<b>44</b>
<b>4.4</b>	<b>Características espectrais .....</b>	<b>45</b>
<b>4.5</b>	<b>Análises de componentes principais (ACP) .....</b>	<b>49</b>
<b>4.6</b>	<b>Agrupamentos .....</b>	<b>53</b>
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>56</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>57</b>
	<b>ANEXO A - DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA .....</b>	<b>68</b>
	<b>ANEXO B - DADOS ANALÍTICOS .....</b>	<b>69</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os Tabuleiros Costeiros (TC) são uma unidade geoambiental que se estende pela costa brasileira, abrangendo o país do litoral do Rio de Janeiro ao Amapá (Souza *et al.*, 2008). Os solos dessa formação terciária têm origem sedimentar, em sua maior parte proveniente do material do Grupo Barreiras, com características gerais de baixa fertilidade e elevado desenvolvimento, devido ser derivado de substrato pré-intemperizado (Brandão; Freitas, 2014).

No Nordeste apresentam grande importância econômica e histórica, pela proximidade dos centros de comercialização, pela maior e mais regular pluviometria ao longo do ano - em comparação com o interior do continente - e pelo relevo predominantemente plano, que propicia sua utilização para empreendimentos agrícolas convencionais, especialmente de culturas como mandioca e cana-de-açúcar, além da implantação de fruticultura tropical, pecuária (Jacomine, 1996) e silvicultura (Nunes *et al.*, 2019).

Um importante aspecto que aparece com frequência associado aos horizontes dos solos dessas regiões e que se manifesta como limitação na aptidão para uso e ocupação deles, é a presença de caráter coeso, que pode ser verificado pela resistência dos horizontes pedogenéticos subsuperficiais à penetração de instrumento pedológico, com agregados ou torrões secos possuindo consistência muito dura a extremamente dura e friável a firme quando úmidos (Santos *et al.*, 2018).

Várias explicações para a gênese desse caráter foram avaliadas, tais como eluviação de partículas minerais e orgânicas (Oliveira *et al.*, 1968), grau de seleção da fração areia (Duarte; Romero; Ferreira, 2013), presença de materiais amorfos atuando como agentes cimentantes, reorganização da estrutura promovida por ciclos de umedecimento e secagem (Vieira *et al.*, 2012) entre outras hipóteses, que acabaram reforçando o atual entendimento de que o caráter coesivo destes horizontes é uma peculiaridade derivada da ação conjunta de vários processos pedogenéticos, como produto da interação de diversos constituintes do solo.

Uma série de análises laboratoriais, químicas e físicas, é utilizada para estabelecer parâmetros de definição das propriedades do solo afetadas pelo caráter coeso, dentre as mais recentes e que apresentam grande potencial de aplicação, têm-se a técnica de espectroscopia, que já é empregada na estimativa de carbono orgânico (Nawar; Mouazen, 2018), pH, capacidade de troca de cátions (CTC) (Martins *et al.*, 2014), dentre outros atributos.

A espectroscopia na faixa do infravermelho é uma poderosa ferramenta analítica, capaz de identificar e estimar diversas características, em campo e em laboratório, rápida e economicamente, simplificando o diagnóstico do solo em relação as abordagens químicas

tradicionais, caracterizando-se como uma metodologia mais ecologicamente amigável (Barra *et al.*, 2021).

Contudo, a análise espectral no sentido de expor os agentes dos processos pedogenéticos envolvidos no comportamento e na formação dos solos com caráter coesivo ainda possui incipiente verificação. Neste sentido é oportuno investigar o quanto a espectroscopia pode influenciar no avanço do estudo do caráter coeso e de que formas ela pode ser adotada com maior eficiência, se valendo dos benefícios metodológicos e ambientais da técnica na tomada de conhecimento nas ciências do solo.

Assim, com a hipótese de que a técnica de espectroscopia pode ser útil na identificação do caráter coeso, o objetivo geral deste trabalho é de avaliar o comportamento espectral de um solo mediante extração de compostos amorfos e aplicação de ciclos de umedecimento e secagem. Já os objetivos específicos são caracterizar, por meio de análises químicas, físicas, granulométricas, mineralógicas e espectrais o horizonte com caráter coeso antes e após o procedimento de extração de substâncias amorfas e comparar a atuação de várias séries de umedecimento e secagem em cilindros montados com e sem material amorfo (que não possui forma cristalina) na coesão e reorganização de partículas do solo em duas porções da amostra (parte superior e inferior do cilindro).

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Caráter coeso

Se trata de um atributo diagnóstico constante no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos utilizado na identificação de horizontes pedogenéticos subsuperficiais adensados, comumente maciços ou com propensão à formação de blocos, cuja resistência à penetração pode ser definida como um adensamento natural do solo, que se expressa no horizonte através da consistência do material conforme varia o seu conteúdo de água, sendo a consistência verificada, nos torrões ou agregados, muito dura a extremamente dura quando seca, passando para friável ou firme quando úmida (Santos *et al.*, 2018).

A quantidade de massa contida em um determinado volume de solo pode ser incrementada por processos de compactação, que causam uma elevação da densidade pela compressão do material mediante execução de atividades antrópicas, como agropecuária ou construção civil, levando ao rearranjo dos sólidos e a redução do espaço entre eles. Mas no caso do caráter coeso também, e essencialmente, pelo adensamento natural, devido a atração entre componentes minerais, cujas moléculas são de mesma natureza, causando a diminuição do espaço poroso e por conseguinte o aumento do peso por volume (Ribeiro, 2001).

No geral, qualquer processo físico e/ou químico que contribua para a diminuição da porosidade em subsuperfície, elevação da densidade e aumento da resistência à penetração pode vir a favorecer a gênese do caráter coeso, com destaque para iluviação de argila, cuja dispersão pode aos poucos promover a ocupação dos poros e o seu empacotamento neles, o que dificulta a formação de agregados e propicia o adensamento do solo; granulometria da fração areia, que quando predominantemente fina também pode se acomodar e acumular no espaço poroso (Souza, 1996); presença de material amorfo como sílica e aluminossilicatos agindo como agentes cimentantes temporários (Araújo Filho; Carvalho; Silva, 2001); desestabilização da estrutura causada pela ação de ácidos orgânicos, teores baixos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e reorganização estrutural do solo promovida pela alternância de ciclos de umedecimento e secagem (Lima Neto *et al.*, 2009).

A repetição destes ciclos aliada à movimentação de frações que a dinâmica da água no solo e o deslocamento da fauna promovem, causam uma reorganização dos constituintes na estrutura (Somavilla *et al.*, 2021), podendo atuar na aproximação dos colóides (Mao; Wei; Shao, 2022; Zhou *et al.*, 2022) e na formação da porosidade do solo (Liang *et al.*, 2022).

A arquitetura porosa pode ser modificada em aspectos como a conectividade e tortuosidade, que influenciam as propriedades hidráulicas e a dinâmica da água na movimentação de argila ao longo da coluna de solo (Pires *et al.*, 2020). A nova conformação pode provocar efeitos tanto positivos quanto negativos, a depender do grau de estabilidade da estrutura regido pelas propriedades físico-químicas do material (Ma *et al.*, 2015).

Devido a microestrutura do solo ser significativamente afetada pelos ciclos de umedecimento e secagem, eles adquirem ação indireta sobre a movimentação de substâncias solúveis, acomodação de grânulos, agregação, desagregação e mobilidade de insumos adicionados. Assim, compreender como a intensidade e frequência destes ciclos transformam os atributos, pode indicar de quais formas a maior exposição da Terra a mudanças climáticas, por meio de condições ambientais extremas, influenciarão os solos no futuro (Hochman; Dor; Mishael, 2021).

O baixo grau de seleção de areia também pode contribuir no aumento da coesão, pois aos poucos as partículas maiores se acomodam pontualmente no horizonte subsuperficial (não sofrendo translocação) e os espaços entre esses grãos maiores vão sendo ocupados pelas partículas menores, como a argila iluviada. Isso acarreta a elevação da densidade do solo e o aumento da coesão, pelo entupimento dos poros e pela maior predisposição das partículas a sofrerem cimentação química, causada por compostos de elementos como silício e alumínio (materiais amorfos). Adicionalmente, os ciclos de umedecimento e secagem influenciam no rearranjo desses constituintes e na redistribuição dos agentes cimentantes temporários repetidas vezes, agravando os efeitos do processo de adensamento (Vieira, 2019).

Possivelmente, o surgimento de pontes de argila ao redor do esqueleto do solo e o recobrimento deste por essa porção, ambos causados pelo aumento do número de ciclos de umedecimento e secagem, explicam a elevação significativa da resistência à penetração em solos de horizontes com caráter coeso. Evidência de que a formação do caráter se relaciona tanto com processos físicos de molhagem e secagem, na reorganização, movimentação e oclusão de grãos e substâncias, como na cimentação temporária causada pela presença de substâncias amorfas, que podem se acumular nas regiões mais baixas do perfil de solo provocando a coesão (Vieira, 2013).

Oliveira, Costa e Schaefer (2005) analisando a dispersão de argila provocada por ciclos de umedecimento e secagem em Latossolos, observaram que solos cauliniticos são mais suscetíveis devido a reduzida estabilidade de agregados, que por sua vez ao serem fragmentados, por pressões internas e mudanças nas propriedades eletroquímicas promovidas por baterias de

secagem e umedecimento sucessivas, podem liberar partículas que são então transportadas e depositadas nas partes inferiores das colunas de solo.

Outros solos foram descritos com comportamentos similares aos encontrados nos horizontes com caráter coeso, como os *hardsettings*, que estão presentes em locais que possuem alternância entre climas seco e úmido (Chartres; Kirby; Raupach, 1990). Foram relatados na África do Sul, Austrália e Canadá (Giarola *et al.*, 2001) e sua formação também está relacionada a presença de sílica amorfa, aluminossilicatos e complexos de sílica e ferro, que atuam como agentes químicos cimentantes de baixa cristalinidade (Chartres; Kirby; Raupach, 1990).

A organização das frações nos horizontes com caráter coeso é deficitária e geralmente exprime pouco desenvolvimento estrutural (Lima *et al.*, 2014), sendo do tipo maciça ou com inclinação à formação de blocos (Santos *et al.*, 2018). Essa característica pode ocasionar problemas relativos à percolação de água no solo e a exploração dele pelas raízes das plantas, afetando o armazenamento hídrico e o crescimento vegetal, principalmente naqueles com maior conteúdo de argila (Ribeiro, 2001).

Outro percalço destes solos do ponto de vista edáfico é a baixa reserva mineral de fácil intemperização, uma vez que o material de origem é principalmente do tipo sedimentar, a constituição química é marcada pela elevada acidez, alta saturação por alumínio, baixa disponibilidade de nutrientes e diminuto conteúdo de matéria orgânica, parâmetros que refletem em uma ínfima fertilidade natural (Ribeiro, 1996).

Esses fatores físicos e químicos, aliados à amplitude climática, tornam estes solos menos propensos ao crescimento vegetal regular ao longo do ano, evidenciando a presença de uma estação seca bem definida no semiárido nordestino, onde a expressão da coesão é máxima no solo seco, o aprofundamento do sistema radicular pode parar por completo e só voltar a prosseguir quando o solo se recarrega de água com a chegada do período chuvoso. Conforme verificado por Lima Neto *et al.* (2009) em solos dos tabuleiros de Alagoas, o diâmetro e a quantidade de raízes diminuíram significativamente nos horizontes coesos, variando de poucas a raras, devido a resistência à penetração radicular que esses horizontes secos apresentam, fazendo com que elas se acumulem nas zonas mais superficiais.

Apesar de o umedecimento do solo diminuir sua resistência à penetração das raízes, o preenchimento do espaço poroso com água também pode levar a uma restrição da quantidade de oxigênio disponível e a uma condição de redução durante a época de maior precipitação, limitando ainda mais o potencial de exploração radicular e como consequência o acesso das plantas a solução do solo e nutrientes (Ribeiro, 1996).

A restrição da promoção de trocas gasosas e térmicas de horizontes coesos se deve

principalmente à baixa eficiência de sua porosidade vertical em relação à sua porosidade horizontal, refletindo em menor permeabilidade ao ar, maior proporção de poros de menor comprimento e espaço poroso menos conectado quando comparados a horizontes sem o referido caráter (Menezes *et al.*, 2018).

Neste sentido a utilização agrícola de solos com caráter coeso fica condicionada a preservação da reserva hídrica, não apenas como fator de produção no agrossistema, mas como pré-requisito para a diminuição da resistência desses horizontes a penetração de raízes. Contudo, ele é bastante utilizado devido a topografia privilegiada e a proximidade dos centros urbanos (Santana *et al.*, 2020), o que facilita a agricultura tecnificada e garante o rápido escoamento dos produtos cultivados (Jacomine, 1996).

Assim, nos ambientes em que o clima é tipicamente úmido predomina historicamente o cultivo de cana-de-açúcar (Vasconcelos *et al.*, 2010), já nas zonas mais secas é a pecuária a principal atividade agrícola exercida, principalmente do tipo extensiva e semi-intensiva pois é realizada majoritariamente em propriedades de médio e pequeno porte. Outras culturas também utilizadas nos tabuleiros costeiros associadas a solos coesos são a fruticultura tropical, mandioca, batata-doce, inhame e feijão-de-corda (Jacomine, 2001).

Técnicas de manejo que atuam na conservação da água no solo podem retardar a manifestação da coesão e, portanto, reduzir a resistência deles ao aprofundamento radicular, facilitando a implantação de uma gama de cultivares, principalmente em sistemas de manejo rotativos, agroflorestais ou consorciados que privilegiem a utilização de espécies vegetais com raízes mais resistentes capazes de se aprofundar e facilitar a percolação de água e o umedecimento em profundidade (Paes *et al.*, 2021). Além disso, o desbravamento do solo mais adensado pelo sistema radicular pivotante de plantas mais adaptadas pode dar passagem para as raízes de outras espécies no horizonte coeso (Lima Neto *et al.*, 2009).

## **2.2 Sensoriamento próximo**

Os avanços da tecnologia da informática e os investimentos nas ferramentas de suporte ao Sensoriamento Remoto (SR) nas últimas décadas, permitiram uma expansão exponencial dos procedimentos de mapeamento digital dos solos, contribuindo na espacialização de atributos importantes para a classificação das terras em termos da utilização agrônômica (Flores; Alba, 2014). No entanto, como suporte a pesquisa agrícola de precisão, o SR dá margem a críticas em alguns pontos, como o custo das imagens, desafios tecnológicos na aquisição e processamento, condições climáticas ou falta de frequência de captura.

Atualmente existem outras abordagens de SR que buscam ultrapassar essas dificuldades e prosseguir com a evolução das técnicas de levantamento de solos. Uma delas é a utilização de geoestatística como forma de mapear e extrapolar informações pontuais georreferenciadas de dados laboratoriais provenientes de análises de solos (Buss *et al.*, 2019; Schossler *et al.*, 2019). Todavia, mesmo essa estratégia sendo eficiente e inclusive já amplamente aplicada acadêmica e comercialmente, sua precisão depende da correta caracterização da variabilidade dos atributos do solo, o que por sua vez decorre da densidade de amostragem.

Elevar o número de amostras resulta em uma melhora na observação das variações presentes no campo, o que apura a posterior indicação de manejo, adequando a alocação de recursos na propriedade rural e o uso mais sustentável do solo de acordo com suas características (Corrêa, 2018). Porém, isto onera as atividades de classificação, desde as horas de serviço da equipe pedológica até o número de análises químicas e físicas as quais as amostras precisam ser submetidas.

Neste sentido, outros métodos de aquisição de dados surgiram como soluções alternativas, na forma de sensores acoplados a equipamentos portáteis, que visam acelerar a coleta de informações pela eliminação de processos intermediários. A esta forma de adquirir elementos a curtas distâncias por meio de aparatos sensíveis a diferentes aspectos se deu o nome de Sensoriamento Próximo (SP) (Coblinski, 2021).

O nível de detalhamento e a abundância de dados que são alcançados com o auxílio de plataformas terrestres de coleta de dados são tamanhos, pois evitam o efeito da atenuação atmosférica, na absorção seletiva, reflexão e espalhamento espectral da radiação eletromagnética (REM), que acontece na atmosfera devido a interação da REM com seus gases e demais constituintes (Moraes e Fiorio, 2011).

Das técnicas aplicadas ao estudo do solo por intermédio do SP, pode-se destacar as que fazem uso de reflectância espectral (princípio óptico), condutividade elétrica (princípio elétrico) e de eletrodos íon-seletivos (princípio eletroquímico) (Gebbers e Adamchuk, 2010), nas quais já é possível visualizar um elevado potencial de crescimento da aplicação de sensores proximais em diversas abordagens em ciências do solo, devido os promissores resultados encontrados até o momento e a possibilidade de associação dessas técnicas com inúmeras etapas de levantamento e classificação de solos (Rizzo; Demattê; Lacerda, 2015; Silva, 2018).

Salientam-se as tecnologias inseridas nos procedimentos de espectroscopia, que são empregadas com o intuito de extrair informações do solo a partir da interação do mesmo com a energia eletromagnética. Dentre as formas de relação da radiação e os objetos pode-se citar a

transmitância, parte da radiação incidente que atravessa o alvo sem ser absorvida; a reflectância, que é um fator dado pela divisão entre o fluxo radiante refletido e o fluxo radiante incidente (radiância de uma superfície Lambertiana) em um alvo; e a absorvância, que se refere a parte da energia luminosa que é absorvida pelo alvo, resultado numérico da divisão do fluxo radiante absorvido pelo fluxo radiante incidente em uma superfície (Alcântara, 2014).

Dentro do SR a análise espectral através de diferentes bandas é utilizada na elaboração de índices espectrais para avaliar parâmetros ambientais, como por exemplo prever e monitorar os estoques de carbono orgânico do solo (Liu, J. *et al.*, 2018), o que pode ser útil no acompanhamento de áreas de difícil acesso, mas fica condicionado a resolução espectral disponível (Ribeiro *et al.*, 2022).

A análise espectral de amostras de solo é apenas uma das ferramentas do sensoriamento próximo e visa auxiliar na caracterização deles juntamente com os métodos convencionais, não os substituindo, mas reduzindo a quantidade de material amostrado, tempo de investigação, custo operacional e geração de resíduos (Ben-Dor; Heller; Chudnovsky, 2008; Benedet *et al.*, 2022; Demattê *et al.*, 2019).

### **2.2.1 Espectroscopia e biblioteca espectral**

A espectroscopia está englobada nas técnicas de sensoriamento proximal que partem de princípio óptico e podem ser realizadas tanto em laboratório, como no campo, sendo capaz de neste variar conforme a distância da amostra em proximal, aérea ou orbital. Os sensores usados neste método são sensíveis a variação do espectro eletromagnético e com isso conseguem capturar a interação dos alvos com a radiação. As feições de absorção obtidas nas leituras permitem identificar padrões que podem ser correlacionados a presença e quantidade de determinadas substâncias presentes nos solos (Lamine *et al.*, 2019).

É importante ressaltar que cada condição de experimento pode resultar em um nível de detalhamento diferente, isso quer dizer que leituras realizadas na parte interna do solo podem ter um controle de ruído melhor do que as realizadas na superfície, enquanto que as observações feitas em laboratório são capazes de praticamente barrar quaisquer influências de energia externa no fluxo radiante incidente, até mesmo a forma de preparação das amostras de solo para exame em ambiente controlado, como as condições de umidade por exemplo (Chabrillat *et al.*, 2019; Ji *et al.*, 2016; Nocita *et al.*, 2013), afeta a análise de reflectância superficial, pois pode influenciar a oclusão de partículas finas, a estrutura e a rugosidade do material (Souza *et al.*, 2022).

Como benefícios do emprego da espectroscopia de reflectância no contexto das ciências do solo pode-se citar a possibilidade de auferir informações referentes a uma série de atributos, como textura (Coblinski *et al.*, 2020; Franceschini *et al.*, 2013), composição química, cor, mineralogia (Fang *et al.*, 2018), estrutura, conteúdo de água etc., mediante análise direta de amostras sólidas, não fazendo uso de técnicas analíticas úmidas ou utilizando pequenas quantidades de reagentes. Isto reduz os custos de compra de produtos químicos, diminui a produção de resíduos (Machado *et al.*, 2019), exige um menor aparato de infraestrutura, facilita a amostragem e acelera o processo de coleta de dados.

Apesar da coleta de dados espectrais do solo ser relativamente fácil, as etapas de gerenciamento e análise deste grande volume de dados gerados pelos instrumentos são as partes do processo que provavelmente mais demandam dos cientistas dos solos, sendo necessárias substanciais habilidades para interpretar e analisar eficientemente as informações (Viscarra Rossel e McBratney, 2008).

Dependendo da finalidade do estudo, diferentes intervalos de frequência podem ser utilizados para melhor caracterizar o comportamento espectral do alvo e do atributo de interesse. As mais comumente utilizadas para análises de solo são as faixas Vis-NIR-SWIR-MIR, que contempla a parcela do espectro na faixa do visível (Vis 350-700 nm), do infravermelho próximo (*near infrared* – NIR 700-1000 nm), do infravermelho de ondas curtas (*short wave infrared* – SWIR 1000-2500 nm) e do infravermelho médio (*mid-infrared* – MIR 2500-25000 nm) (Demattê *et al.*, 2015b).

A interação do solo com essa parte do espectro sofre grande influência da textura, da umidade e do conteúdo de matéria orgânica da amostra, mostrando elevada correlação com esses atributos. Além destes, a presença de óxidos de ferro com um comportamento característico de espectro Vis-NIR, faz dela uma faixa particularmente importante na caracterização de solos tropicais intensamente intemperizados (Terra; Demattê; Viscarra Rossel, 2018), assim como a caulinita e gibbsita que apresentam picos de absorção típicos na espectroscopia NIR (Ramaroson *et al.*, 2018).

A predição de tipos de solos mediante espectroscopia na faixa vis-NIR-SWIR pode apresentar precisão confiável, principalmente quando ligada a utilização de bibliotecas espectrais de solos em condições edafoclimáticas semelhantes na definição de modelagens preditivas, inclusive a associação de dados obtidos mediante análises espectrais e em campo pode ser especialmente útil na definição de modelos estimadores de atributos dos solos, como carbono orgânico, textura do solo, pH, umidade etc. (Liu, Y. *et al.*, 2018).

Uma biblioteca espectral é formada por um “conjunto de curvas que caracterizam o comportamento espectral dos alvos” (Santos; Franca-Rocha, 2015). Funções de transferência desenvolvidas para prever medidas de campo a partir de mensurações espectrais de laboratório, permitem explorar essas bibliotecas espectrais no processamento de agrupamento de dados, melhorando as estimativas e auxiliando na avaliação das propriedades do solo relacionadas a superfície por meio do SR (Francos; Ben-Dor, 2022).

A construção e alimentação desses acervos acelera e aperfeiçoa a aquisição de informações acerca do recurso solo, que podem ser aplicadas nos estudos de preservação, prestação de serviços ecossistêmicos e garantia de segurança alimentar, principalmente em regiões onde são escassas as averiguações sobre o mapeamento espacial do solo e de sua capacidade de sustentação destes serviços (Summerauer *et al.*, 2021).

Em 1995 iniciaram os trabalhos colaborativos que deram início a Biblioteca Espectral de Solos do Brasil (BESB), que criou protocolos de coleta e análise de solos com aplicações em diversos locais no Brasil. Dentre as informações obtidas perceberam-se padrões de assinaturas espectrais representante dos tipos de solos encontrados no país, tais diferenças de espectro variavam devido a diversidade de condições ambientais e o agrupamento desses dados tornou possível a estimativa de propriedades e características em escala nacional, regional e estadual (Demattê *et al.*, 2019).

Há necessidade de abranger e dinamizar a obtenção de dados espectrais dos solos, uma vez que o agrupamento dessas informações se mostra cada vez mais eficiente na estimativa de seus atributos, o conhecimento acerca da distribuição espacial dessas propriedades e características pode ser associado com a capacidade de uso da terra e assim orientar um manejo mais conservacionista e sustentável, que ajude na manutenção dos serviços ecossistêmicos do solo e na mitigação das desordens climáticas globais (Viscarra Rossel *et al.*, 2016).

Muitos autores como Viscarra Rossel *et al.* (2016), encorajam maiores contribuições no desenvolvimento de bibliotecas espectrais, sobretudo nas localidades que possuem menor ou nenhuma cobertura espectral, com o intuito de melhorar o mapeamento global do solo em maiores e mais coordenadas colaborações, aprofundando a compreensão deste recurso (Nocita *et al.*, 2015; Shi *et al.*, 2014; Stevens *et al.*, 2013).

### ***2.2.2 Comportamento espectral do solo***

A interação entre o material amostrado e a energia eletromagnética é o que revela o comportamento espectral do alvo. Esta manifestação é bastante influenciada pelas

características e propriedades do solo, como por exemplo o conteúdo de água (Ge; Morgan; Ackerson, 2014); a proporção das frações granulométricas e seu arranjo; a presença de matéria orgânica; a constituição mineralógica (Genú; Demattê; Fiorio, 2010); além das quantidades e tipos de óxidos de ferro (Fiorio *et al.*, 2014).

O comportamento espectral do solo é caracterizado por meio de curvas gráficas, que relacionam o comprimento de onda e o fator de reflectância, elas podem ser avaliadas através de diagnósticos visuais focados em suas variações quanto a intensidade mediante albedo; forma, que pode ser plana, convexa ou côncava; inclinação geral, se ascendente, descendente ou plana; modificações de inclinação e traços específicos de absorções nos diversos intervalos do espectro eletromagnético (Santos; Franca-Rocha, 2015).

Alguns elementos podem provocar alterações na resposta espectral de um solo de forma bastante singular, permitindo que certas relações entre reflectância e partes específicas do espectro eletromagnético sejam associadas com a presença e preponderância de uma substância em particular na matriz. Essas marcas na identidade espectral do solo amparam inferências qualitativas e quantitativas acerca de seu desenvolvimento pedogenético. De acordo com Coblinski *et al.* (2021), a técnica de espectroscopia de reflectância na faixa VIS-NIR-SWIR pode ser útil na identificação de minerais como goethita (430-460 nm), hematita (535-585 nm), caulinita (2204-2226 nm), ilita (2344-2372 nm) e clorita (2372-2270 nm), tendo adicionalmente suas proporções relativas determinadas a partir da segunda derivada da função Kubelka-Munk (KM) com auxílio da separação granulométrica de rotina.

Mais especificamente a caulinita, pode ser identificada por exame visual de feições de absorção em forma de “degrau” nas bandas de 1400 e 2200 nm, variando a magnitude do traço de comportamento espectral em função de sua quantidade, o que por sua vez depende do material de origem e dos processos pedogenéticos presentes no solo avaliado (Santos; Franca-Rocha, 2015), enquanto que feições de absorção centradas em 1900 nm são relacionadas as hidroxilas da água adsorvida por argilominerais 2:1 (Demattê *et al.*, 2004).

Os óxidos de ferro participam da cor do solo (Genú; Demattê; Fiorio, 2010), sendo o ferro ferroso associado ao ferro mais hidratado e ligado a cores mais amareladas, ao passo que o ferro férrico ocorre em condições de maior oxidação e é correlato a cores mais avermelhadas, pois respondem com picos de reflectância no vermelho do visível, assim feições relacionadas aos óxidos estão em torno de 430 e 830 nm (Demattê *et al.*, 2012), justamente a faixa do visível correspondente as cores em torno do laranja.

De forma geral, avaliando o índice de intemperismo  $k_i$  utilizando a técnica de espectroscopia vis-NIR-SWIR em solos de uma topossequência, os perfis com maior grau de

evolução pedogenética apresentam reflectâncias mais baixas e feições de absorção menos evidentes. Algumas faixas (400 a 600 nm) e bandas (1.900 e 2.200 nm) são atribuídas aos efeitos da mineralogia do solo, podendo indicar a presença de minerais de argila específicos (montmorilonita) relacionados ao grau de desenvolvimento (Demattê *et al.*, 2015a).

Com a sucessão das reações de intemperismo, especialmente a alitização proporcionada nos ambientes tropicais de intensa atuação do fator clima, os teores de óxidos de ferro se elevam no perfil, estes por sua vez são responsáveis pela diminuição da reflectância. O contrário também foi observado por Bellinaso, Demattê e Romeiro (2010), cujo trabalho demonstrou o aumento da intensidade de reflectância nas curvas de horizontes menos evoluídos como o B incipiente e C, provavelmente devido a predominância de argilas do tipo 2:1.

Ao comparar a reflectância de solos com texturas distintas, são obtidos valores superiores para solos arenosos (Bellinaso *et al.*, 2021), pois possuem menor capacidade de retenção de água, portanto, menor influência dela na absorção da radiação. Além disto, são predominantemente constituídos de quartzo, um mineral mais claro e que reflete grande parte da radiação que é incidida sobre ele (Santos; Franca-Rocha, 2015).

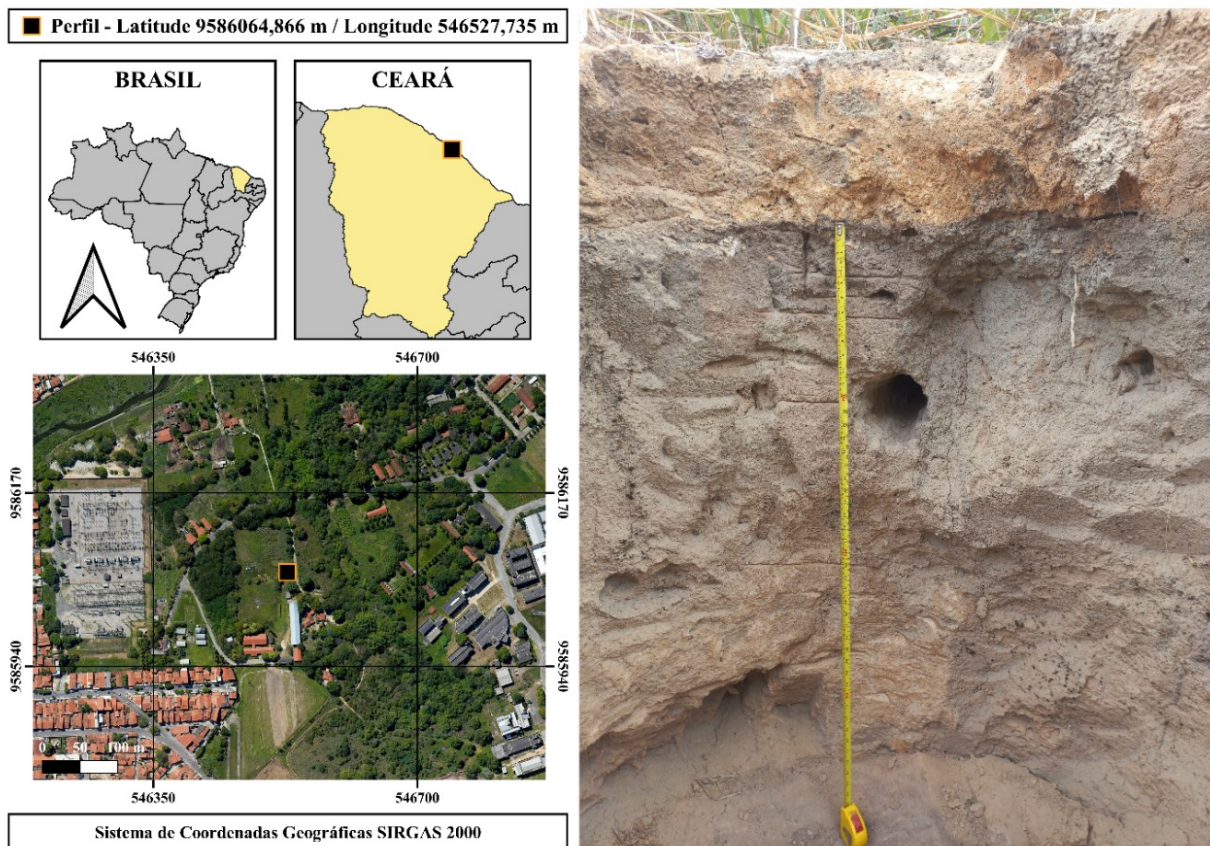
Cada uma dessas variáveis pode servir como base para a visualização da diferenciação entre horizontes na análise de perfis completos. O desenvolvimento pedogenético dos solos pode ser aferido com a técnica de espectroscopia de reflectância, por meio da avaliação do nível de intemperização de amostras através de seu comportamento espectral, podendo ampliar este entendimento acerca da ocorrência dos processos pedogenéticos quando a profundidade se torna parte da averiguação (Terra, 2011).

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Área de estudo e preparo de tratamentos

O local de gênese do solo objeto desta pesquisa fica na cidade de Fortaleza/CE, mais precisamente na área experimental do Departamento de Engenharia Agrícola no Campus do Pici da Universidade Federal do Ceará (Figura 1).

**Figura 1:** Localização georreferenciada do ponto de coleta do solo com imagem ampliada do perfil do “ARGISSOLO AMARELO Eutrocoeso típico” objeto deste trabalho.



Fonte: Própria autora.

A vegetação natural do Campus do Pici se caracteriza como floresta de tabuleiros, com espécies de porte arbóreo-arbustivo adensadas (Souza *et al.*, 2007), mas pontualmente o avanço da urbanização sobre esse padrão vegetacional com a expansão das instalações de estudo para atividades acadêmicas levou ao desmate da área que circunda a trincheira, havendo atualmente apenas o crescimento de espécies espontâneas em cobertura com poucos resquícios das que antes ocupavam o espaço.

O clima do município de Fortaleza é classificado como tropical quente subúmido, com precipitação anual de 1338 mm, concentrada em um período chuvoso que vai de janeiro a maio e temperatura média de 27 °C. Estas características climáticas agindo sobre o material de origem principalmente do tipo sedimentar, depositado em um relevo de planícies litorâneas e de tabuleiros pré-litorâneos ao longo do tempo, levaram à formação de solos com elevado desenvolvimento pedogenético na região, como Argissolos e Planossolos (Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará, 2018).

De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Santos *et al.*, 2018) e tendo como base as descrições realizadas no trabalho de Vieira (2013) para uma atualização da verificação das características em campo, o perfil anteriormente denominado ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Eutrófico típico foi reclassificado como ARGISSOLO AMARELO Eutrocoeso típico, evidenciando a presença do caráter coeso também na determinação do terceiro nível categórico. Os anexos A e B apresentam detalhes da descrição do perfil.

O horizonte diagnóstico Bt de interesse está a uma profundidade de 96 cm a 145 cm, tendo, portanto, 49 cm de espessura. Possui argila de atividade baixa e uma saturação por bases de 74% (eutrófico), com ocorrência de caráter coeso e de mosqueados médios, comuns e proeminentes. De forma geral analisando as informações compiladas nos anexos A e B, é possível inferir que este horizonte possui mais problemas de ordem física devido adensamento, que de aspecto químico normalmente esperados para solos tropicais muito desenvolvidos.

O solo foi coletado com auxílio de pá e picareta durante a quadra chuvosa de 2022 e armazenado em sacos plásticos para transporte. A amostra foi posteriormente exposta sobre bancada na Casa de Secagem de Solos do Departamento de Ciência do Solo para secagem ao ar. Do material seco foram selecionados e reservados os torrões com diâmetro entre 19 e 25 mm para aferição da densidade do solo e o restante foi destorroado e peneirado em tamis de malha de 2 mm de abertura para obtenção de Terra Fina Seca ao Ar (TFSA).

A partir do solo amostrado surgiram dois tratamentos iniciais, o primeiro controle constituído pelo próprio solo sem intervenções químicas, apenas preparado à TFSA. O segundo por sua vez, se trata do mesmo solo, mas após ser submetido a extração dos compostos de baixa cristalinidade. Essa distinção surgiu pela aplicação da técnica abordada no *Manual de Métodos e Análise de Solo* (Teixeira *et al.*, 2017) com uso da solução de oxalato ácido de amônio como extrator de compostos de ferro, alumínio e sílica amorfos.

Segundo Teixeira *et al.*, 2017, o oxalato em meio ácido possui a capacidade de formar complexos coloidais com esses elementos após o rompimento dos óxidos e oxi-hidróxidos amorfos do solo sem atingir os minerais de argila cristalinos. Assim, o extrato obtido

pode ser utilizado para quantificar o Fe, Al e Si por espectroscopia de absorção atômica ou ICP-OES.

Para tanto, 40 mL da solução de oxalato ácido de amônio  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  pH 3,0 foram misturados com 1 g de TFSA em tubo falcon de 50 mL recoberto com papel alumínio para agitação em mesa agitadora horizontal no escuro por 4 horas. Transcorrido o tempo de agitação foi realizada a centrifugação a 2000 rpm por 10 minutos.

O sobrenadante foi recolhido em garrafa plástica envolta também em papel alumínio, enquanto o solo foi transferido para lata de alumínio com auxílio de pisseta com água destilada para lavagem completa do tubo. A lata então era deixada em estufa para secagem a uma temperatura de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  até que fosse possível a retirada do solo seco para armazenamento em recipiente plástico.

Este processo foi repetido até que toda a quantidade de solo necessária para caracterização do material e para a confecção dos cilindros de solo desse tratamento fosse atingida, sendo que o parâmetro de quantidade foi baseado no volume dos cilindros, na densidade encontrada nos torrões do solo, no fator f e no solo necessário para as análises de caracterização.

Foram realizadas aproximadamente 3.000 repetições dessa extração e o percentual de perda de solo durante o processo, avaliado sobre a massa obtida após a secagem em estufa do material, varia de 7% a 10%. Em pequena quantidade de solo o efeito residual da solução de oxalato é reduzido, mas para quantidades elevadas é indicada uma segunda lavagem do material com água destilada no momento da centrifugação com uma rotação maior que 2000 rpm para evitar perda de argila no sobrenadante.

O processo de preparação da amostra deste tratamento foi continuado com o destorroamento do solo seco em pistilo e almofariz de plástico visando a obtenção de um material visualmente o mais semelhante ao material inicial à TFSA incluindo o peneiramento com tamis de malha com 2 mm de abertura. Os dois tratamentos foram caracterizados química, física e mineralogicamente a fim de comparação e embasamento dos resultados de análise espectral e ciclos de umedecimento e secagem.

### **3.2 Caracterização química**

Foi realizada a análise de pH em água com potenciômetro previamente calibrado no qual o potencial hidrogeniônico foi medido pela imersão de eletrodo em uma mistura de solo

e água na proporção de 10 g de solo preparado a TFSA para 25 mL de água destilada (Teixeira *et al.*, 2017).

Seguindo o *Manual de Métodos de Análise de Solo* (Teixeira *et al.*, 2017) o alumínio trocável foi extraído com solução de KCl mol L<sup>-1</sup> e a acidez potencial, que se trata da soma da acidez trocável (H<sup>+</sup> e Al<sup>3+</sup> adsorvidos na superfície dos coloides) e acidez não trocável (hidrogênio ligado covalentemente a compostos de alumínio e coloides de carga variável com pH), extraída com solução de acetato de cálcio 0,5 mol L<sup>-1</sup> pH 7,0. A diferença entre o alumínio trocável e a acidez potencial correspondeu ao hidrogênio extraível.

A extração de Na, K, Ca e Mg trocáveis foi realizada com solução de acetato de amônio pH 7,0 (Embrapa, 1997; Teixeira *et al.*, 2017), sendo Ca e Mg determinados por titulação com EDTA 0,0125 mol L<sup>-1</sup> e a diferença entre os valores encontrados da titulação de Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup> correspondeu a concentração de Mg<sup>2+</sup>. Já as concentrações de Na e K do mesmo extrato foram determinadas pela utilização de fotômetro de chama de leitura direta.

A determinação do carbono orgânico total (C-org) ocorreu pelo método de Yeomans e Bremner (1988) adaptado por Mendonça e Matos (2005), com a oxidação do C por via úmida e auxílio de calor, utilizando como extrator uma mistura de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,167 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, com aquecimento em bloco digestor por 30 minutos a 170 °C. A determinação ocorreu por titulação com sulfato ferroso amoniacal 0,2 mol L<sup>-1</sup>.

### 3.3 Caracterização física

#### 3.3.1 Densidade de partículas

Em um balão volumétrico de 50 mL são adicionados 20 g de TFSA, o volume restante do balão é preenchido com álcool etílico com o auxílio de uma bureta de 50 mL. A densidade de partículas é calculada pela equação (1) abaixo (Embrapa, 1997):

$$Dp \text{ (g.cm}^{-3}\text{)} = \left[ \frac{M_{ss}}{(50 - vag)} \right] \times f \quad (1)$$

em que  $Dp$  é a densidade de partículas em kg.dm<sup>-3</sup> (equivalente a g.cm<sup>-3</sup>);  $M_{ss}$  corresponde a massa de solo utilizada; o valor 50 é o volume de álcool etílico da bureta;  $vag$  é o volume de álcool etílico gasto e  $f$  é o fator de correção de TFSA para TFSE.

### 3.3.2 Análise granulométrica

O método da pipeta (Gee e Or, 2002) foi realizado em duas abordagens, com a utilização tradicional de hidróxido de sódio  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e de hexametáfosfato de sódio  $0,038 \text{ mol L}^{-1}$  + hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo a segunda substância dispersante indicada para solos com dificuldade de dispersão de argilas (Teixeira *et al.*, 2017).

Nos dois casos, a dispersão química foi realizada inicialmente em um bécker com 20,0 g de solo (TFSA), no qual foi adicionado também 100 mL de água destilada e 10 mL de dispersante, após serem misturados com bastão de vidro, a mistura fica em repouso por 12 a 16 horas. Depois o material é passado para copo metálico com auxílio de pisseta com água destilada para lavagem completa do bécker. O copo é levado para agitação elétrica em agitador vertical por 10 minutos a 12000 rpm.

Após agitação o conteúdo é passado por peneira com malha de 0,053 mm de abertura sobre funil acoplado a proveta de um litro e lavado com água destilada para promoção da passagem das frações silte e argila e retenção da fração areia no tamis. A areia retida na peneira é transferida para lata de alumínio para secagem em estufa a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  até peso constante correspondente a massa total da areia.

Já a proveta é completada com água destilada, tampada e agitada manualmente por 20 segundos, ficando em repouso pelo tempo suficiente para ocorrer sedimentação das partículas de silte segundo a Lei de Stokes a depender da temperatura da solução. Após esse período uma alíquota de 25,0 mL é pipetada dos primeiros 5 cm a partir do menisco da proveta e transferida para um béquer que recebe também o produto da lavagem com água destilada da pipeta. O béquer é também levado a estufa para secagem por  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  até peso constante correspondendo a massa das argilas + a massa do dispersante, por esse motivo é simultaneamente realizado o teste em branco com o dispersante químico para que com a determinação de sua massa ela possa ser descontada da massa das argilas. As frações são determinadas pelas equações (2), (3) e (4):

$$\text{Areia (\%)} = \text{areia} \times 5 \times \text{fator } f \quad (2)$$

$$\text{Argila (\%)} = [(\text{argila} + \text{dispersante}) - \text{dispersante}] \times 200 \times \text{fator } f \quad (3)$$

$$\text{Silte (\%)} = 100 - (\% \text{areia} + \% \text{argila}) \quad (4)$$

em que: *Areia (%)* é a participação da fração areia na amostra descrita em porcentagem; *areia* corresponde massa das areias após secagem em estufa em g; o valor 5 é um fator de correção referente da transformação das 20 g de solo utilizadas para 100 g de solo ou 100% da amostra; *fator f* é o fator de correção de umidade para utilização de 20 g em TFSA; *Argila (%)* é a participação da fração argila na amostra em porcentagem; *dispersante* é a massa do teste em branco após secagem em estufa em g; 200 é um fator de correção da alíquota de 25 ml para 1000 ml e para 100 g de solo e *Silte (%)* é a participação da fração silte na amostra em porcentagem.

### 3.3.3 Separação de areias

Após a separação da fração areia realizada na análise granulométrica, as amostras são secas e pesadas, a fim de se obter o peso total da areia. Esse material passou por um conjunto de peneiras que promoveram a separação dos grãos mediante as malhas dos tamis em: areia muito grossa ( $\emptyset > 1,00$  mm a  $\leq 2$ ), areia grossa ( $\emptyset > 0,50$  mm a  $\leq 1$ ), areia média ( $\emptyset > 0,25$  mm a  $\leq 0,5$ ), areia fina ( $\emptyset > 0,105$  mm a  $\leq 0,25$ ) e areia muito fina ( $\emptyset > 0,05$  mm a  $\leq 0,105$  mm), conforme a classificação de tamanhos de partículas do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA).

De posse dos resultados do fracionamento, os diferentes diâmetros foram convertidos para a escala phi ( $\phi$ ), mediante aplicação matemática através do programa de Microcomputador para Análise Estatística Granulométrica (PHI) criado por Jong Van Lier e Vidal-Torrado (1992), cuja unidade final corresponde a equação  $\phi = [-\log_2 D \text{ (mm)}]$  em que D é o diâmetro da partícula (mm).

As porcentagens absolutas de cada separação tamisada da amostra de areia são os valores de entrada no programa obedecendo seus correspondentes em diâmetro na escala  $\phi$ , assim os novos diâmetros serão:  $\phi -1$  a  $0 = \emptyset 2$  a  $1$  mm (areia muito grossa),  $\phi 0$  a  $1 = \emptyset 1$  a  $0,5$  mm (areia grossa),  $\phi 1$  a  $2 = \emptyset 0,5$  a  $0,25$  mm (areia média),  $\phi 2$  a  $3,32 = \emptyset 0,25$  a  $0,105$  mm (areia fina),  $\phi 3,32$  a  $4,32 = \emptyset 0,1$  a  $0,053$  (areia muito fina).

O grau de seleção é estabelecido por uma escala (Folk e Ward, 1957) e foi obtido através do desvio padrão ( $\sigma$ ) dos valores de  $\phi$  com base nos seguintes intervalos:  $< 0,35$  muito bem selecionado;  $0,35 - 0,5$  bem selecionado;  $0,5 - 0,71$  moderadamente bem selecionado;  $0,71 - 1,00$  moderadamente selecionado;  $1,0 - 2,0$  pobremente selecionado e  $> 2,0$  muito pobremente selecionado.

### 3.4 Cilindros

#### 3.4.1 Densidade

A densidade do solo foi aferida pelo método do torrão parafinado (Almeida *et al.*, 2009; Al-Shammary *et al.*, 2018) com o objetivo de orientar a quantidade de solo que iria ser utilizada na constituição dos cilindros para os ciclos de umedecimento e secagem, de maneira que fosse mais semelhante ao peso por volume dos torrões coletados no campo.

Para isso, os torrões de 19 a 25 mm selecionados durante o preparo das amostras foram pesados e amarrados com cerca de meio metro de linha com peso conhecido. Cuidadosamente os torrões são suspensos pela linha e imersos em parafina a uma temperatura de 60 a 65 °C, o torrão com revestimento resfriado, consolidado e devidamente impermeabilizado é pesado novamente. Sobre uma balança é colocado um béquer com água que tem seu peso zerado, nela é imergido o torrão parafinado cujo volume corresponde a massa de água deslocada. O torrão após ter sua parafina retirada é transferido para uma lata de alumínio para aferição da umidade. As seguintes equações (5), (6), (7) e (8) são então desenvolvidas:

$$\text{Massa do torrão a } 105\text{ }^{\circ}\text{C} = \frac{\text{Massa do torrão seco ao ar}}{(1 + \text{umidade})} \quad (5)$$

$$\text{Volume da parafina} = \frac{\text{massa da parafina}}{0,9} \quad (6)$$

$$\text{Volume do torrão} = \text{volume deslocado} - \text{volume da parafina} \quad (7)$$

$$d = \frac{\text{massa do torrão a } 105\text{ }^{\circ}\text{C}}{\text{volumedo torrão}} \quad (8)$$

em que *Massa do torrão a 105 °C* é a correção da umidade do torrão em g; *Massa do torrão seco ao ar* corresponde a massa do torrão em g;  $(1 + \text{umidade})$  é a correção de umidade conhecida pela pesagem do torrão após raspagem da parafina, antes e após ser seco em estufa; *Volume da parafina* é dado em cm<sup>3</sup>; *massa da parafina* é a diferença da massa do torrão antes e após passar pela impermeabilização; 0,9 é a densidade da

parafina em  $\text{g.cm}^{-3}$ ; *Volume do torrão* dado em  $\text{cm}^3$ ; *volume deslocado* é o deslocamento do volume de água no bécker indicado pelo aumento de massa da balança com o posicionamento do torrão parafinado e  $d$  é a densidade do torrão em  $\text{g.cm}^{-3}$ .

### 3.4.2 Fator $f$

É um fator de correção de umidade conseguido pela pesagem de 10 g de TFSA antes e após passar pela estufa a  $105\text{ }^\circ\text{C}$  até peso constante e resfriamento em dessecador, com a aplicação desses valores nas seguintes equações (9) e (10) (Teixeira *et al.*, 2017):

$$Ur = (a - b)/b \quad (9)$$

$$f = \frac{a}{b} \quad (10)$$

onde  $Ur$  é a umidade residual em  $\text{kg.kg}^{-1}$ ;  $f$  é o fator usado para correção da massa de solo utilizada para a massa de solo seca nas determinações em laboratório com a utilização de TFSA (Fator “F”);  $a$  é a massa da amostra seca ao ar em g; e  $b$  é a massa da amostra seca a  $105\text{ }^\circ\text{C}$  até atingir peso constante em g.

### 3.4.3 Montagem

Os cilindros de aço inox tiveram suas medidas de altura e diâmetro aferidas com paquímetro. Cada recipiente cilíndrico era constituído de duas peças de proporções semelhantes (em média 2,6 cm de altura por 5 cm de diâmetro) sobrepostas e ligadas por *silvertape* de maneira que se formasse um cilindro único de aproximadamente 5 cm de diâmetro e 5,2 cm de altura. A extremidade basal foi protegida por tecido e elástico. E a massa de cada um dos componentes medida em balança semi-analítica.

Tendo como base o volume dos cilindros, o valor de densidade obtido pelo método do torrão parafinado e o fator  $f$  para correção da umidade dos dois tratamentos foi calculada a quantidade de solo para cada um dos 24 cilindros, montados pelo acondicionamento do mesmo a TFSA até atingir a densidade anteriormente constatada. A compressão do material foi uniformizada com o uso de prensa mecânica.

### 3.4.4 Ciclos de umedecimento e secagem

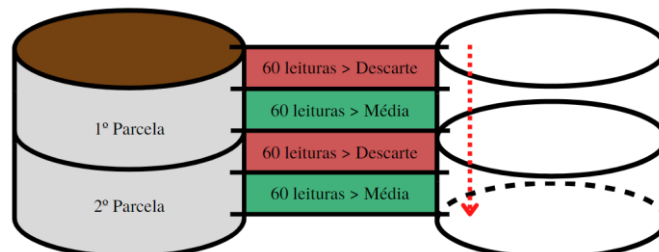
A hidratação dos cilindros de solo foi feita em laboratório por ascensão capilar sobre esponja em recipiente com água destilada durante cerca de 3 dias até atingirem saturação, posteriormente o material foi transferido para outra bandeja para ser seco ao ar por 4 dias, podendo ser submetido a um novo processo de umedecimento. Foram aplicados tratamentos de 6 e 12 ciclos de umedecimento e secagem, além da testemunha de 0 ciclos.

### 3.4.5 Equilíbrio hídrico e Resistência à penetração

Ao final dos ciclos as amostras ainda indeformadas nos cilindros passaram por uniformização da condição de umidade, sendo os cilindros submetidos ao equilíbrio hídrico mediante tensão de 33 kPa em câmara de Richards. A determinação de resistência à penetração ocorreu em penetrômetro eletrônico estático de laboratório com velocidade constante de  $0,01 \text{ m.min}^{-1}$  e equipado com atuador linear de célula com carga de 20 kgf (Tormena; Silva; Libardi, 1998), foram obtidos por microcomputador acoplado os parâmetros de resistência para as partes centrais de cada uma das duas porções do cilindro, excluindo-se as extremidades por volta de 0,5 a 1 cm de espessura.

Assim, as 60 primeiras leituras foram descartadas e a média das 60 seguintes corresponderam a resistência à penetração da primeira parcela do cilindro, enquanto as 60 últimas leituras constituíram a média da segunda parcela do cilindro (Figura 2). O mesmo procedimento foi executado para os cilindros não submetidos a ciclos de umedecimento e secagem, a fim de obter a resistência à penetração referencial do tratamento testemunha.

**Figura 2:** Faixas de dados selecionados para análise estatística do ensaio de resistência à penetração.



Fonte: Própria autora.

### 3.4.6 Resistência tênsil

Após análise de resistência à penetração, cautelosamente as duas porções cilíndricas

anteriormente unidas por fita adesiva foram separadas, sendo para tanto o cilindro de solo cortado ao meio. De cada uma das metades foram extraídos os torrões de solo formados secos ao ar de diâmetro entre 19 e 25 mm e suas massas foram medidas com balança analítica.

Cada torrão foi colocado em posição estável sobre a base fixa do equipamento enquanto a placa superior móvel acoplada a extremidade da célula de carga do atuador eletrônico linear com capacidade de 200 N desceu a uma velocidade constante de  $0,03 \text{ mm s}^{-1}$  (Tormena *et al.*, 2008) até ruptura tênsil cujo valor da carga foi conhecido por um programa de aquisição dos dados ligado ao aparelho. Depois do ensaio de ruptura a amostra de solo foi pesada antes e após ser submetida a secagem em estufa a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  até peso constante. A Resistência Tênsil (RT) pode ser calculada segundo a equação (11) abaixo (Dexter e Kroesbergen, 1985):

$$RT = \frac{(0,576 \times P)}{D^2 \times 10^3} \quad (11)$$

onde:  $RT$  é igual a resistência tênsil do torrão em kPa; 0,576 é a constante de proporcionalidade da relação entre o estresse compressivo aplicado e o estresse tênsil gerado no interior do torrão;

$P$  é a força aplicada em N;  $10^3$  é o fator de conversão de Pa para kPa e  $D$  é o diâmetro efetivo do torrão em m. Esse último parâmetro pode ser calculado pela equação (12) (Watts; Dexter, 1998):

$$D = D_m \left( \frac{M}{M_0} \right)^{0,333} \quad (12)$$

em que  $D_m$  é o diâmetro médio dos torrões  $[(25 + 19)/2]$  em mm;  $M$  é a massa do torrão individual seco a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  em g e  $M_0$  é a massa média dos torrões secos a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  em g.

### 3.4.7 Micropipeta

Método proposto por Miller e Miller (1987) que depois foi adaptado por Queiroz *et al.* (2022) consegue analisar com precisão as frações granulométricas utilizando menor quantidade de solo, utensílios e mão de obra. A dispersão química das partículas ocorreu pela mistura de 6 g de TFSA, 37 mL de água destilada e 3 mL de hexametáfosfato de sódio 0,038

mol L<sup>-1</sup> + hidróxido de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup> em tubo do tipo falcon, que posteriormente foi agitado durante 14 horas em mesa de agitação horizontal à 120 rpm.

Decorrido o período de dispersão mecânica, para contribuir no equilíbrio térmico entre a mistura e o ambiente, o tubo é colocado em estante de plástico e repousado sobre uma bandeja com água em temperatura estabilizada em torno de 23 °C, certificando-se de efetuar a operação em ambiente controlado para manter a temperatura constante durante todo o descanso da amostra. Nas duas horas seguintes, as tampas dos tubos são lavadas utilizando uma seringa como pisseta, de forma a retornar todo o conteúdo de solo para dentro dos tubos, o volume dos tubos é então completado com água destilada até os 50 mL e a suspensão é homogeneizada com auxílio de bastão de vidro.

Depois desta última agitação a amostra é deixada em repouso para sedimentação conforme a lei de Stokes (cujo tempo exato irá depender da temperatura aferida no início do repouso), aproximadamente duas horas após é possível determinar a fração argila pela pipetagem de uma alíquota de 2,5 mL da suspensão em uma profundidade de 2,5 cm do menisco que é passada para um béquer para secagem em estufa à 105 °C, cuja massa ao atingir peso constante corresponde a proporção de argila mais a massa de dispersante na amostragem. Com isso é necessário realizar os mesmos procedimentos com uma mistura de água destilada e dispersante para desconto da massa na amostragem de argila.

Assegurando a análise da argila o restante do conteúdo do tubo pode passar por peneira de malha de 0,053 mm e ser lavado para obtenção da areia, que também é transferida para outro recipiente onde passará por secagem em estufa à 105 °C. A diferença entre a massa total e as massas obtidas para a fração argila e areia corresponde a fração silte da amostra e os cálculos podem ser efetuados de acordo com as equações para o método tradicional da pipeta substituindo os fatores de conversão conforme equações (13), (14) e (15) abaixo:

$$Areia (\%) = areia \times \left(\frac{100}{6}\right) \times fator f \quad (13)$$

$$Argila (\%) = [(argila + dis.) - dis.] \times \left(\left(\frac{50}{2,5}\right) \times \left(\frac{100}{6}\right)\right) \times fator f \quad (14)$$

$$Silte (\%) = 100 - (\%areia + \%argila) \quad (15)$$

em que: *Areia* (%) é a participação da fração areia na amostra em porcentagem; *areia* é igual a massa das areias após secagem em estufa em g;  $(100/6)$  é o fator de correção referente da transformação de 6 g para 100 g de solo ou 100% da amostra; *fator f* é o fator de correção de umidade para utilização de 6 g em TFSA; *Argila* (%) é a participação da fração argila na amostra em porcentagem; *(argila + dis.)* é igual a massa das argilas somadas a massa do dispersante após secagem em estufa em g; *dis.* equivale a massa do teste em branco após secagem em estufa em g;  $((50/2,5) \cdot (100/6))$  é o fator de correção da alíquota de 2,5 ml para 50 ml e para 100 g de solo e *Silte* (%) corresponde a participação da fração silte na amostra em porcentagem.

### 3.5 Caracterização mineralógica

#### 3.5.1 Difractometria de raios-X (DRX)

A caracterização mineralógica para o tratamento sem extração e com extração de amorfos foi realizada com a fração argila isolada, moída em almofariz e pistilo de ágata e passada em peneira de malha de 0,053 mm (Teixeira *et al.*, 2017). As amostras foram mandadas ao Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC para análise de DRX no equipamento PANalytical X'Pert PRO em um intervalo de ângulo de incidência de 3° a 70°. Os picos dos difratogramas foram identificados com auxílio do software X PowderX e plotados no OriginPro 2023b 10.0.5.157.

### 3.6 Caracterização espectral

#### 3.6.1 Reflectância no Visível, Infravermelhos próximo (NIR) e de ondas curtas (SWIR)

As amostras analisadas na faixa de 350 a 2500 nm foram aquelas provenientes dos ciclos, como também os dois materiais iniciais de solo utilizados nos tratamentos, padronizadas a TFSA e secas em estufa por 48 h a 45 °C. Para leitura da refletância das amostras foi utilizado o espectrorradiômetro ASD FieldSpec 4 com uma faixa de espectro de 350 a 2500 nanômetros, uma amplitude do espectro eletromagnético que vai do visível ao infravermelho de ondas curtas, resolução espectral de 1 nanômetro na faixa de 350 a 700 nm, 3 nm na de 700 a 1400 nm e de 10 nm no comprimento de 1400 a 2500 nm. A captação com sonda de contato foi realizada no laboratório de espectroscopia da Embrapa Meio Ambiente – SP.

### 3.6.2 Absorbância no Infravermelho Médio FT-IR (*Fourier Transform Infrared*)

A análise no infravermelho médio foi realizada para os tratamentos com e sem extração de amorfos, tanto no solo com um todo, como nas frações areia e argila individualizadas. Para investigar se as amostras possuíam alguma semelhança espectral nessa faixa com os produtos da extração de amorfos e com o extrator, o material líquido da primeira extração realizada, da última extração realizada e do último extrator oxalato de amônio ácido, reservados em galões na etapa de preparo das amostras, foi submetido a evaporação lenta até que o material residual se solidificasse, de forma que permitisse a maceração e obtenção de pó para a análise.

As curvas espectrais foram obtidas em absorbância no espectrofotômetro Cary 660 FTIR da Agilent Cary Technologies com Transformada de Fourier na faixa *mid-IR* de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (em número de onda equivalente a 2500 a 25000 nm em comprimento de onda) das amostras em pó misturadas com KBr na forma de pastilhas no Laboratório de Termoanálise do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC.

### 3.7 Análise estatística

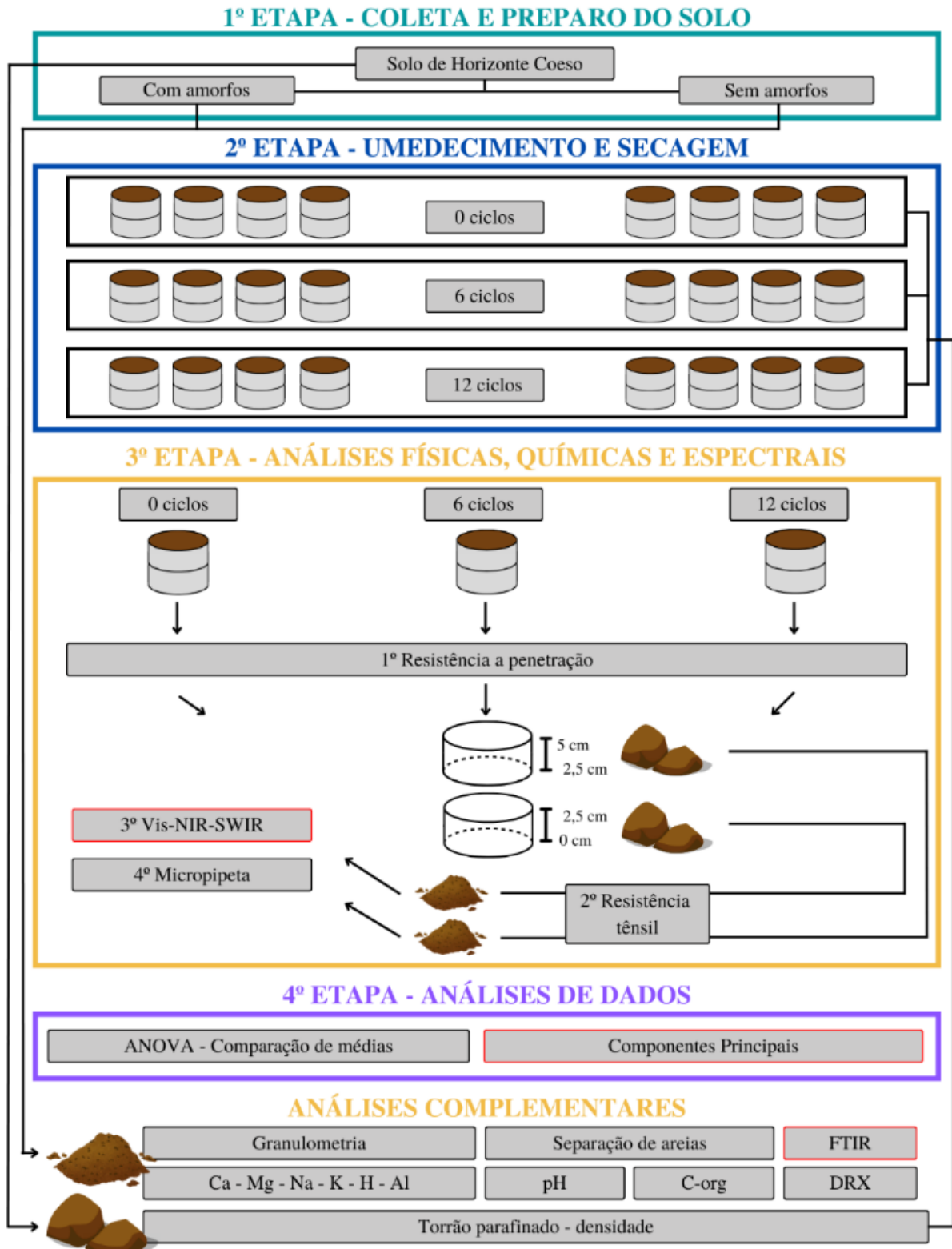
Os aspectos físicos e químicos de caracterização entre os dois materiais de solo utilizados (com extração de amorfos - CE e sem extração de amorfos - SE) foram avaliados por análise de variância (ANOVA) e teste de comparação de médias no programa SISVAR. A ANOVA também foi utilizada nos resultados dos materiais provenientes dos ciclos de umedecimento e secagem nos ensaios físicos de micropipeta, resistência à penetração (RP) e resistência tênsil (RT), porém no programa *jamovi* 2.3, desenhados em esquema fatorial dividido em três fatores: i) solo, dividido em dois níveis (com extração e sem extração); ii) parcela, também com dois níveis (superior e inferior) e iii) ciclos, com três níveis (zero, seis e doze).

A correlação de Pearson foi aplicada no estudo das relações entre as características granulométricas (conteúdo de areia, silte e argila obtidos na micropipeta) e físicas (RP e RT), com o posterior emprego em regressão linear simples, para entender como essas variáveis quantitativas se relacionam com as variáveis qualitativas nominais (SE, CE, superior e inferior) e ordinais (zero, seis e doze ciclos). Neste ponto não é a intenção utilizar tais atributos como preditores das variáveis dependentes, mas discutir sobre suas influências no caráter pedológico estudado.

Os dados espectrais nas faixas VisNirSwir e Mir foram plotados e normalizados através do OriginPro 2023b 10.0.5.157 para confecção e análise visual dos gráficos. O mesmo software foi utilizado para análise da caracterização mineralógica na suavização de ruídos e plote dos gráficos de DRX, cujos picos foram comparados e identificados com o uso dos cartões JCPDS.

Foi realizada Análise de Componentes Principais para sintetizar as variações espectrais entre amostras, tendo em vista a extensa quantidade de comprimentos e números de onda analisados. As componentes principais foram definidas pela utilização do software R e do pacote *hyperspec* (Beleites e Sergo, 2022). Assim foi possível separar as 5 componentes mais significativas na explicação da variância dos dados e observar feições e comportamentos espectrais proeminentes em cada uma a partir de seus autovetores. As amostras foram relacionadas positiva e negativamente com as componentes pelos seus escores e agrupadas por hierarquização pelo método ward-D, para formação de grupos com alta homogeneidade interna baseados na distância euclidiana entre os escores resultantes das amostras. Um esquema do fluxo de trabalho pode ser visualizado na figura 3.

Figura 3: Fluxo de trabalho geral.



Fonte: Própria autora.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Características químicas

Houve diferença estatística significativa para quase todas as características químicas verificadas comparando os materiais com (CE) e sem (SE) extração (Tabela 1), a começar pelo pH que foi menor no material que passou por extração, devido influência da solução extratora padronizada a pH 3 sobre as concentrações de  $H^+$  e  $Al^{3+}$ , tanto pela adição de hidrogênios com a solução de oxalato de amônio ácido, como na hidrólise de compostos de Al no processo de remoção dos minerais amorfos.

**Tabela 1:** Características químicas dos tratamentos sem extração (SE) e com extração (CE) de material amorfo.

Solo	pH	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup>	SB <sup>(1)</sup>	T <sup>(2)</sup>	V <sup>(3)</sup>	CO <sup>(4)</sup>
	H <sub>2</sub> O	----- cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> -----						----- % -----			
SE	5,98 a	1,23 a	0,85 b	0,16 a	0,02 a	0,05 b	1,55 b	2,26	3,86	58,55	0,21 a
CE	5,35 b	0,00 b	8,33 a	0,02 b	0,02 a	4,65 a	20,43 a	8,37	33,45	25,02	0,44 a

(1) - SB: Soma de bases; (2) - T: Capacidade de Troca de Cátions; (3) - V: Saturação por bases; (4) - CO: Carbono orgânico. Nas colunas, as médias seguidas da mesma letra minúscula, não diferem estatisticamente, pelo teste de tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Fonte: Própria autora.

Os poderes tampão ácido e complexante do íon oxalato podem implicar dissolução de formas extraíveis e não extraíveis de Al, o que inclui aquele contido em formas amorfas, em minerais de baixa cristalinidade e o complexado com a matéria orgânica. A extração com a solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> pode provocar o mesmo efeito de dissolução de amplas formas de alumínio em alta concentração salina, o que foi agravado considerando que se trata de uma segunda operação de extração sobre o mesmo material (Cunha; Almeida; Barboza, 2014; Cunha *et al.*, 2015).

Com relação aos cátions básicos, a mudança da quantidade de cálcio vista como uma redução de seu teor no material após extração, pode ser explicada pela sua afinidade ao oxalato em formar complexos (Pinheiro *et al.*, 2021), o que pode ser estendido também ao potássio e ao magnésio. Este último, no entanto, teve substancial aumento de concentração no solo com remoção de amorfos, o que revela indícios de falha na seletividade da solução de oxalato de amônio ácido em atacar somente amorfos de Fe, Al e Si. Como nenhuma etapa envolveu a adição do elemento Mg, sua presença advém do próprio material de solo.

Com isso é provável que outros minerais que possuem magnésio em sua estrutura foram destruídos total ou parcialmente durante o processo. A análise de DRX, cujos resultados

serão abordados posteriormente no tópico 4.3, não revelou picos que pudessem ser relacionados a presença de minerais com magnésio em sua estrutura, mas feições de absorção associadas com argilominerais do tipo 2:1 (que podem possuir Mg interlamelar) e silicatos de magnésio (atapulgita) foram observadas em ambas as faixas espectrais avaliadas (VisNirSwir e Mir). Alguns autores levantam a hipótese de que a solução de oxalato de amônio ácido possa agir no ataque a outros minerais além dos amorfos, como minerais primários, secundários e de baixa cristalinidade, principalmente em análises de solos tropicais (Johas; Claessen; Duriez, 1997; McKeague e Day, 1966; Rennert, 2019).

## 4.2 Características físicas

Com o descarte do sobrenadante e a lavagem do material, era esperado que o resíduo da solução ácida de oxalato de amônio, caso estivesse presente, não apresentaria quantidade suficiente para interferir nas análises subsequentes no material CE. No entanto, as informações abordadas neste tópico expressam que é possível que o extrator exerça influência sobre as características granulométricas. Por conta da limitante quantidade de material disponível, para evitar perdas de solo, outros métodos de lavagem não foram realizados. Com isso foi avaliada a utilização do hidróxido de sódio e do hexametáfosfato conjugado com hidróxido de sódio na dispersão das partículas.

Em relação às características físicas (Tabela 2) dos dois materiais antes de serem submetidos aos ciclos de umedecimento e secagem, a densidade de partículas foi menor no material com extração, indicando que os constituintes unitários são de menor peso por volume que no material inicial.

**Tabela 2:** Características granulométricas dos tratamentos sem extração (SE) e com extração (CE) de material amorfo.

Solo	Dp	Areia	Silte	Argila	Areia	Silte	Argila
		----- NaOH 1 mol L <sup>-1</sup> -----			---- (NaPO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> 0,038 mol L <sup>-1</sup> + NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> ----		
	g.cm <sup>-3</sup>	----- g.kg <sup>-1</sup> -----					
SE	2,57 a	584 aA	99 bA	317 aB	576 aA	83 bA	341 aA
CE	2,49 b	617 aA	309 aA	74 bB	533 bB	165 aB	302 bA

Nas colunas, as médias seguidas da mesma letra minúscula, não diferem estatisticamente, pelo teste de tukey ao nível de 5% de probabilidade. Nas linhas, as médias das variáveis respostas correspondentes seguidas da mesma letra maiúscula, não diferem estatisticamente, pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. Dp: Densidade de partículas.

Fonte: Própria autora.

Isso pode ser resultado da consolidação de partículas de diferentes frações em pequenos agregados de alta estabilidade durante a secagem do material em estufa após extração (Balbinot *et al.*, 2010), tendo em vista que mesmo após destorroamento e novo peneiramento em tamis de abertura de 2 mm, o material final guarda característica morfológicas visualmente diferentes do inicial (Figura 4).

**Figura 4:** Em a) o material antes da extração de amorfos, b) solo após extração e secagem em estufa e c) solo após extração, secagem em estufa, destorroamento e peneiramento em tamis de malha de 2 mm de abertura.



Fonte: Própria autora.

Outro resultado que reforça a formação desses aglomerados no material com extração é a deficitária dispersão granulométrica, principalmente nas frações silte e argila (que foi visualmente verificada desde o processo de dispersão química, em que o material CE precipitou no fundo e não se misturou eficientemente ao dispersante como era esperado, até a etapa de peneiramento do material, em que material colorido, atribuído a presença da fração argila, ainda se encontrava junto com a fração areia), independente do dispersante utilizado, indicando que essas partículas mais densas podem estar em parte envolvidas nessas aglomerações mais coesas, em tamanhos maiores que argila e menos densas, pois também possuiriam espaços vazios internamente.

Comparando a utilização de dois agentes dispersantes diferentes para a análise granulométrica, foi possível observar o melhor emprego do hexametáfosfato de sódio conjugado com o hidróxido de sódio em relação ao método apenas com hidróxido de sódio, tanto para o solo inicial (SE) como para o mesmo após extração de amorfos (CE), sobretudo neste último em que todas as frações granulométricas diferiram significativamente a depender do método usado, sendo os resultados com  $(\text{NaPO}_4)_6$   $0,038 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  bem mais próximos dos valores encontrados para o tratamento testemunha sem extração.

A maior resistência do segundo material à dispersão pode estar relacionada à consolidação/aglomeração de partículas durante a secagem em estufa após extração de amorfos

(Viana; Donagemma, 2011) mencionada anteriormente e também a presença de resíduo da solução extratora salina e ácida atrapalhando tanto a separação das partículas pela redução da dupla camada difusa, quanto reduzindo o pH e contribuindo na floculação das partículas com cargas dependentes do potencial hidrogeniônico (Mauri *et al.*, 2011); e em menor proporção devido à perda de material fino pelo descarte do sobrenadante após centrifugação.

Apesar das diferenças em relação ao dispersante sobre a granulometria das frações areia, silte e argila dos solos com e sem extração, não houve diferença significativa entre os dois materiais de solo quanto à análise do fracionamento da areia, ou seja, isolando a fração areia e realizando o seu peneiramento para dividi-la nas porções AMG - Areia Muito Grande, AG - Areia Grande, AM - Areia Média, AF - Areia Fina e AMF - Areia Muito Fina, a quantificação dessas porções não foi significativamente divergente para os dois materiais de solo utilizados (SE e CE), foi significativa apenas para os fatores isolados Dispersante e Fração, e para os fatores conjuntos Solo x Dispersante e Dispersante x Fração (Tabela 3).

**Tabela 3:** ANOVA dos dados relativos as porções da areia do procedimento de separação de classes de areias.

	Soma de quadrados	gl	Quadrado médio	F	p
Solo	0,00451	1	0,00451	0,160	0,691
Dispersante	0,53393	1	0,53393	19,014	< 0,001
Fração	107,98931	4	26,99733	961,443	< 0,001
Solo * Dispersante	0,31974	1	0,31974	11,387	0,002
Solo * Fração	0,11524	4	0,02881	1,026	0,406
Dispersante * Fração	0,84262	4	0,21066	7,502	< 0,001
Solo * Dispersante * fração	0,24694	4	0,06174	2,199	0,087
Resíduos	1,12320	40	0,02808		

Fonte: Própria autora.

O fato de não haver diferença entre os materiais com relação ao porcionamento da fração areia é mais um indício de que aqueles efeitos negativos verificados na dispersão granulométrica ocorreram predominantemente sobre a fração silte e argila, que só causou diferença na fração areia entre os dois materiais ao se utilizar hexametáfosfato de sódio + hidróxido de sódio como dispersante, afetando a fração areia total e não uma porção específica dela, o que no geral acarretou a redução da porcentagem de argila e aumento da porcentagem de silte no material secundário CE.

Caso aqueles aglomerados menos densos formados pela secagem em estufa tivessem maior participação da fração areia em um tamanho de porção específico, seja pela presença de grânulos de tamanho areia ou formação de aglomerados de silte e argila de tamanho areia, isso resultaria em algum grau de diferenciação também no fracionamento da areia, o que

não foi observado entre os dois materiais.

Assim, esses “aglomerados” de silte e/ou argila formados pela secagem em estufa do material com extração não alterou porções específicas do fracionamento da areia, o que por conseguinte não resultou em diferenças no grau de seleção da areia e na sua influência sobre a eluviação e reorganização de partículas à medida que evoluíram os ciclos de umedecimento e secagem em comparando com o material sem extração SE nesse aspecto.

Comparando as porções da fração areia para um mesmo dispersante (Tabela 4), os dois materiais realmente não refletem grande divergência de valores. Mas ao analisar as porções, AMG e AG possuem maiores variações a depender do dispersante utilizado quando comparadas a AM, AF e AMF. Ou seja, entre os solos não houve diferença nas porcentagens médias das porções da fração areia, mas em ambos os casos a mudança do agente dispersante melhorou a dispersão das frações maiores de areia.

**Tabela 4:** Porcentagem relativa média das frações de areia dos dois materiais de solo utilizando dois dispersantes diferentes.

Solo	Dispersante	Fracionamento da Areia					GS
		AMG	AG	AM	AF	AMF	
		----- % relativa média -----					
SE	NaOH 1 mol L <sup>-1</sup>	8	9	27	40	16	PS
CE		7	10	29	39	16	PS
SE	(NaPO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> 0,038 mol L <sup>-1</sup> +	4	13	26	41	16	PS
CE	NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup>	4	12	27	40	17	PS

\*SE - Sem Extração; CE - Com Extração; AMG - Areia Muito Grande; AG - Areia Grande; AM - Areia Média; AF - Areia Fina; AMF - Areia Muito Fina; GS - Grau de Seleção; PS - Pobrememente Selecionado.

Fonte: Própria autora.

Isso indica que o hexametáfosfato conjugado com o hidróxido de sódio aumentou a dispersão das frações Areia Muito Grossa, Areia Grossa e em menor proporção de Areia Média. Os materiais tiveram o fracionamento de areia classificado como pobrememente selecionado, o que condiz com outros solos que possuem o caráter coeso e a contribuição da má seleção de areia no agravamento da coesão (Bezerra *et al.*, 2015).

Para o ensaio de resistência à penetração aplicado nos cilindros submetidos aos ciclos de umedecimento e secagem foram obtidos dados das parcelas superior e inferior dos cilindros assim como ilustrado na figura 2, cujos resultados médios apresentaram distribuição normal pelo teste de Shapiro-Wilk.

Era esperado que o menor valor de RP fosse encontrado na parte superior (que sofre eluviação) dos cilindros com material com extração (que não possui influência do material amorfo como agente cimentante temporário) de 0 ciclos (que ainda não teve organização

estrutural influenciada por ciclos) e o maior valor de RP fosse verificado na parte inferior dos cilindros com material sem extração submetidos à 12 ciclos. No entanto, o menor valor médio foi encontrado na parte superior dos seis ciclos do material com extração 0,250 MPa e o maior valor médio na parte inferior dos doze ciclos do material com extração 1,517 MPa (Tabela 5).

**Tabela 5:** Estatística descritiva dos dados de resistência à penetração.

Parcela	Ciclos	Solo	Média	Desvio padrão	Shapiro-Wilk	
			MPa		W	p
Superior	Zero	Sem extração	0,779	0,1164	0,880	0,341
		Com extração	0,663	0,0578	0,914	0,505
	Seis	Sem extração	0,994	0,1247	0,926	0,572
		Com extração	0,250	0,0503	0,902	0,439
	Doze	Sem extração	0,680	0,1452	0,810	0,122
		Com extração	1,288	0,1182	0,852	0,234
Inferior	Zero	Sem extração	1,257	0,1745	0,821	0,146
		Com extração	0,545	0,0205	0,943	0,675
	Seis	Sem extração	1,413	0,0883	0,932	0,605
		Com extração	0,522	0,1633	0,957	0,763
	Doze	Sem extração	0,871	0,0705	0,954	0,744
		Com extração	1,517	0,2480	0,809	0,119

Fonte: Própria autora.

O material que passou por extração apresenta pouca coesão inicial, que reduz ainda mais em 6 ciclos e aumenta consideravelmente em doze, principalmente na parte inferior. Com a ANOVA todas as fontes de variação isoladas e em conjunto se mostraram significativas, exceto a interação entre Parcelas e Ciclos (Tabela 6).

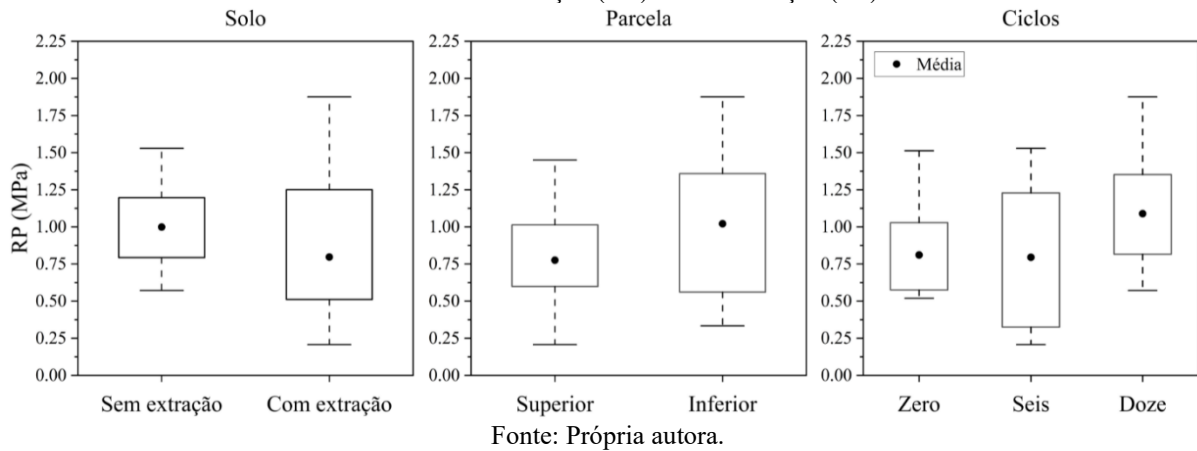
**Tabela 6:** Análise de variância dos dados de Resistência à penetração.

	Soma de quadrados	gl	Quadrado médio	F	p
Parcela	0,7218	1	0,7218	42,92	< 0,001
Ciclos	0,8731	2	0,4365	25,96	< 0,001
Solo	0,4882	1	0,4882	29,03	< 0,001
Parcela * Ciclos	0,0622	2	0,0311	1,85	0,172
Parcela * Solo	0,1664	1	0,1664	9,90	0,003
Ciclos * Solo	4,4410	2	2,2205	132,03	< 0,001
Parcela * Ciclos * Solo	0,2133	2	0,1066	6,34	0,004
Resíduos	0,6055	36	0,0168		

Fonte: Própria autora.

Analisando as variáveis isoladas, os gráficos das médias marginais (Figura 5) ilustram que a maior resistência à penetração média no geral foi expressa no solo sem extração, na parcela inferior dos cilindros e nas amostras submetidas a doze ciclos de umedecimento e secagem, o que corrobora com os resultados esperados para o ensaio.

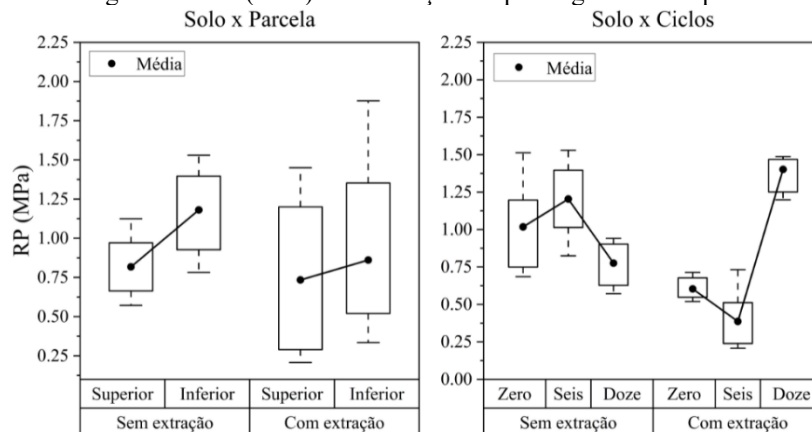
**Figura 5:** Médias marginais de RP (MPa) para cada uma das fontes de variação significativas provenientes da ANOVA. Com Extração (CE) e Sem Extração (SE).



O material que não passou pela extração de amorfos pode expressar o efeito desses constituintes no retorno da coesão entre partículas de forma mais evidente do que o material em que esses compostos foram extraídos (Vieira *et al.*, 2012). Com o passar dos ciclos de umedecimento e secagem a estrutura tende a se compatibilizar e com esse processo as frações se acomodam preferencialmente na parte inferior da coluna de solo, sobretudo o material mais fino (Oliveira; Costa; Schaefer, 2005), o que pode explicar a elevação da resistência à penetração nesta região do cilindro.

Já observando os gráficos das médias marginais das interações duplas significativas entre as fontes de variação (Figura 6), quanto a Parcela x Solo, o material sem extração apresentou maior diferença na resistência à penetração medida na parcela superior e inferior, enquanto o material com extração se mostrou mais uniforme ao longo do cilindro. Em Ciclos x Solo, enquanto o material inicial aumentou a resistência em 6 ciclos e reduziu a mesma em 12 ciclos, o material com extração teve comportamento contrário.

**Figura 6:** Médias marginais de RP (MPa) das interações duplas significativas provenientes da ANOVA.



Fonte: Própria autora.

O material SE possui elevação de RP em 6 ciclos que decresce em 12, efeito provavelmente derivado do desarranjo inicial entre partículas que vão se acomodando à medida que passam os ciclos de umedecimento e secagem, refletindo em aumento de microporos e elevação da capacidade de retenção de água (que inclusive resultou em aumento da umidade com base em volume como pode ser visto na figura 8).

Cabe destacar que morfológicamente o material SE possui uma variação de tamanho de grânulos visualmente mais evidente (Figura 4), que propiciou aos cilindros feitos com esse material mais rápida saturação e drenagem nos ensaios de ciclos de umedecimento e secagem, indicando a predominância de uma porosidade de aeração. Como o material SE não teve a capacidade de interação das partículas afetada por procedimentos químicos prévios, suas partículas poderiam voltar a se envolverem em processos físico-químicos de coesão mais rapidamente e os pequenos agregados/torrões ainda presentes estariam mais estáveis em comparação ao material do tratamento CE, o que explicaria a elevação da resistência à penetração em 6 ciclos.

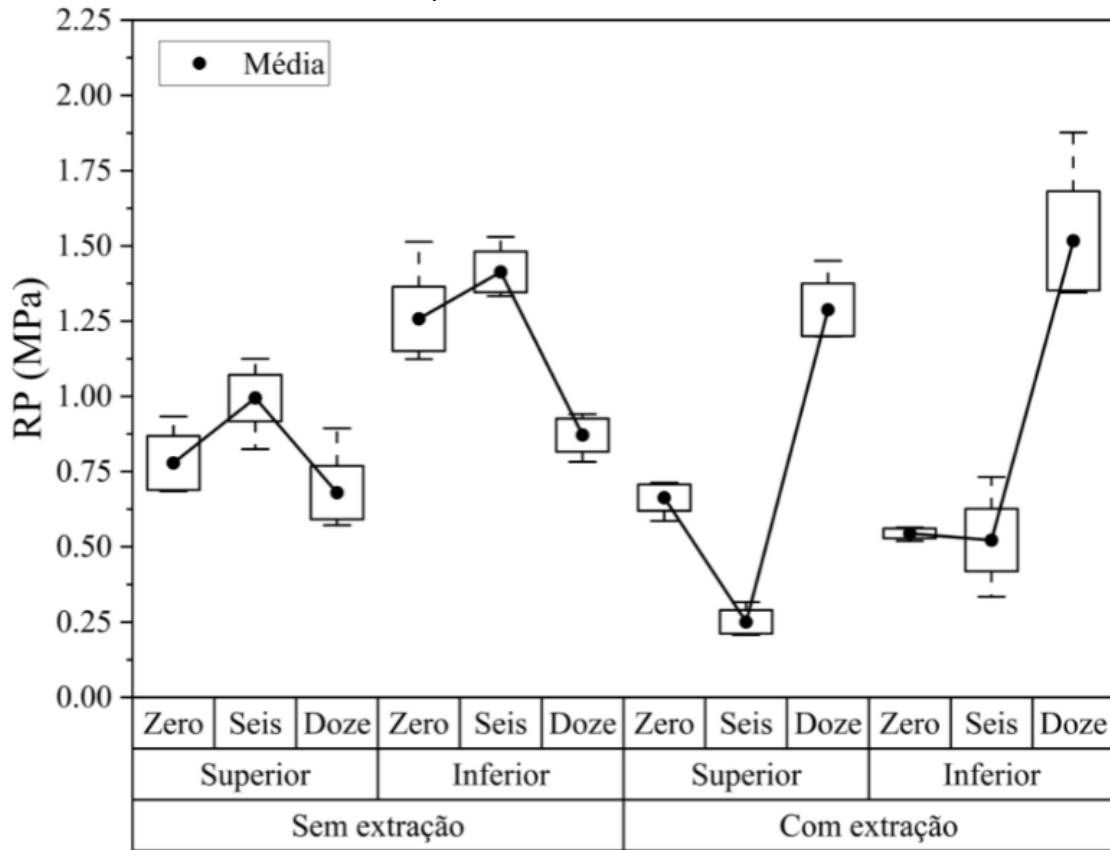
Para o solo de horizonte com caráter coeso em um primeiro momento, e no caso do experimento após os 6 primeiros ciclos, o aumento de microporos, pela iluviação de argila dispersa e acomodação de partículas finas entre grânulos maiores, aumenta a capacidade de armazenamento de água e conseqüentemente reduz a resistência à penetração. Mas com a evolução dos ciclos, além dos 12 ciclos analisados, a tendência é de que esses mesmos processos vão aos poucos entupindo os microporos e a maior proximidade entre essas partículas cria o ambiente favorável para o retorno da coesão química promovida pela presença do material amorfo.

Em contrapartida o material CE, que teve a coesão afetada pela extração de amorfos, inicia o ensaio com a capacidade de interação físico-química entre suas partículas fortemente alterada, assim, partículas unitárias estariam muito mais susceptíveis a dispersão e eluviação. Dessa forma no tratamento de 0 ciclos, a configuração estrutural do material CE nos cilindros já é mais propícia ao armazenamento de água desde o início, pois possui tamanho de partículas morfológicamente mais uniforme (Figura 4), apresentando baixa resistência a penetração até o tratamento de 6 ciclos, porque a coesão entre partículas também é baixa e o material amorfo não está presente para atuar como agente cimentante como ocorre em SE.

Na interação tripla (Figura 7) os cilindros do material CE que passaram por 0 e 12 ciclos de umedecimento e secagem foram os que mais se aproximaram da RP encontrada no outro solo que no geral foi superior em todos os ciclos. No geral a parcela inferior foi mais

resistente que a superior, exceto para zero ciclo do material com extração.

**Figura 7:** Gráficos de médias marginais de RP (MPa) da interação das três fontes de variação significativa provenientes da ANOVA.

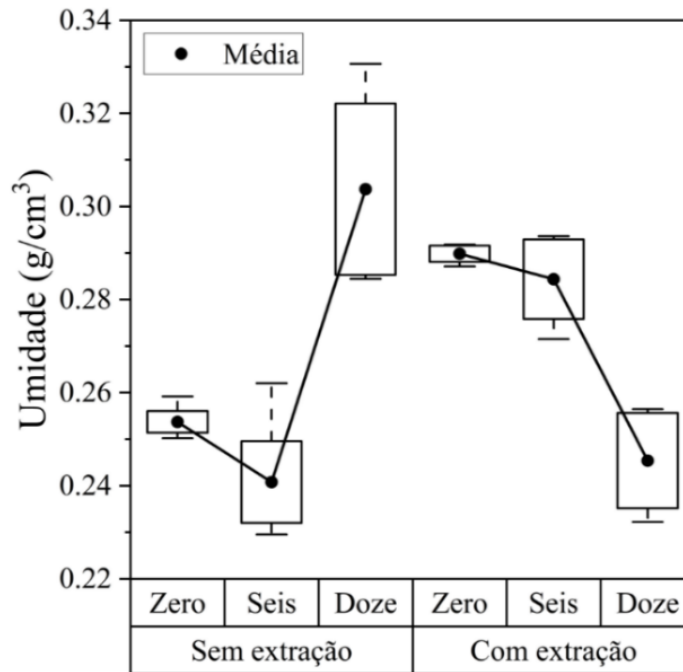


Fonte: Própria autora.

Além disso, o material mais fino e fracamente consolidado vai pouco a pouco eluviando e ocupando os poros, levando a redução da capacidade de armazenamento de água e a expressão de uma alta resistência a penetração em 12 ciclos, pois as partículas de argila acomodadas no espaço poroso ficam mais suscetível a formarem pontes entre areias e a promoverem o empacotamento com o passar dos ciclos para o material com extração (Vieira *et al.*, 2012).

O comportamento das médias marginais da umidade das amostras em  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (Figura 8) teve relação oposta ao ocorrido para resistência à penetração para os dois solos, evidenciando a relação antagônica entre a quantidade de água na amostra e a resistência à penetração apresentada pelo material. Assim, para os dois casos quando a quantidade de água na amostra diminui a resistência à penetração se eleva. Essa comparação é possível pois os cilindros foram montados com a mesma densidade de  $1,62 \text{ g}/\text{cm}^3$  e a umidade das amostras foi uniformizada sob a mesma tensão de 33 kPa.

**Figura 8:** Gráficos de médias marginais da umidade das amostras ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) na interação significativa entre ciclos e solo provenientes da ANOVA.



Fonte: Própria autora.

É importante ressaltar que a passagem dos ciclos de umedecimento e secagem contribuem na reorganização estrutural das amostras e, portanto, na formação da porosidade. A suscetibilidade a essas mudanças vai depender das características físicas e químicas do material, podendo resultar em efeitos positivos (como a formação da microporosidade e aumento da capacidade de armazenamento de água com o início dos ciclos) e/ou negativos (como o entupimento de poros por partículas susceptíveis a dispersão) do ponto de vista edáfico (Liang *et al.*, 2022; Ma *et al.*, 2015; Pires *et al.*, 2020; Somavilla *et al.*, 2021).

Das características químicas e físicas apresentadas acerca dos materiais é possível identificar fatores que poderiam acarretar maior instabilidade de estrutura em CE como consequência da extração de amorfos. A diminuição da umidade com base em volume para amostras que passaram por 12 ciclos é um indício de que o espaço que antes era possível de ser ocupado por água foi reduzido, considerando que a formação dos cilindros foi similar e a estabilização de umidade submetida a uma mesma tensão, provavelmente esse espaço foi ocupado em processos de iluviação de argila e/ou acomodação local de partículas mais finas de areia e silte, além da própria argila, entre grãos maiores de areia.

A resistência tênsil foi medida nos torrões provenientes das duas parcelas dos cilindros após o ensaio de resistência à penetração. Para os dados de resistência tênsil também foi constatada a normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk (Tabela 7).

**Tabela 7:** Estatística descritiva dos dados de Resistência tênsil.

Parcela	Ciclos	Solo	Média	Desvio padrão	Shapiro-Wilk	
			kPa		W	p
Superior	Zero	Sem extração	36,3	12,8	0,910	0,481
		Com extração	95,7	21,7	0,946	0,694
	Seis	Sem extração	37,2	16,7	0,928	0,582
		Com extração	105,5	12,8	0,970	0,844
	Doze	Sem extração	51,8	38,8	0,975	0,872
		Com extração	84,1	18,4	0,862	0,267
Inferior	Zero	Sem extração	78,5	23,7	0,964	0,803
		Com extração	100,6	22,7	0,786	0,079
	Seis	Sem extração	58,6	16,9	0,777	0,068
		Com extração	120,7	10,2	0,945	0,688
	Doze	Sem extração	55,1	20,6	0,922	0,548
		Com extração	83,2	13,8	0,924	0,558

Fonte: Própria autora.

Assim como para a RP, para RT também era esperado que o menor valor fosse encontrado na parte superior (que sofre eluviação) dos cilindros com material com extração (que não possui influência do material amorfo como agente cimentante temporário) de 0 ciclos (que ainda não teve organização estrutural influenciada por ciclos) e o maior valor de RP fosse verificado na parte inferior dos cilindros com material sem extração submetidos à 12 ciclos. Entretanto, o menor valor de resistência tênsil em kPa foi encontrado na parte superior de zero ciclos com material sem extração 36,3 kPa e o maior valor médio na parte inferior de seis ciclos com extração 120,7 kPa. A ANOVA foi significativa apenas para as fontes de variação isoladas Parcela e Solo (Tabela 8).

**Tabela 8:** Análise de variância dos dados de Resistência tênsil.

	Soma de quadrados	gl	Quadrado médio	F	p
Parcela	2472	1	2472	5,931	0,020
Ciclos	1258	2	629	1,509	0,235
Solo	24750	1	24750	59,375	< 0,001
Parcela * Ciclos	1099	2	549	1,318	0,280
Parcela * Solo	754	1	754	1,810	0,187
Ciclos * Solo	2582	2	1291	3,097	0,057
Parcela * Ciclos * Solo	690	2	345	0,828	0,445
Resíduos	15006	36	417		

Fonte: Própria autora.

Para o ensaio de resistência tênsil os agregados são submetidos a secagem ao ar, dessa forma o controle acerca da umidade dessas amostras não pode ser totalmente controlado como para o ensaio de resistência a penetração usando uma mesma tensão por exemplo. Assim, apesar de os ciclos não terem sido uma fonte de variação significativa para a RT das amostras,

eles foram relevantes quanto ANOVA para os dados de umidade em g/g dos torrões utilizados no ensaio (Tabela 9).

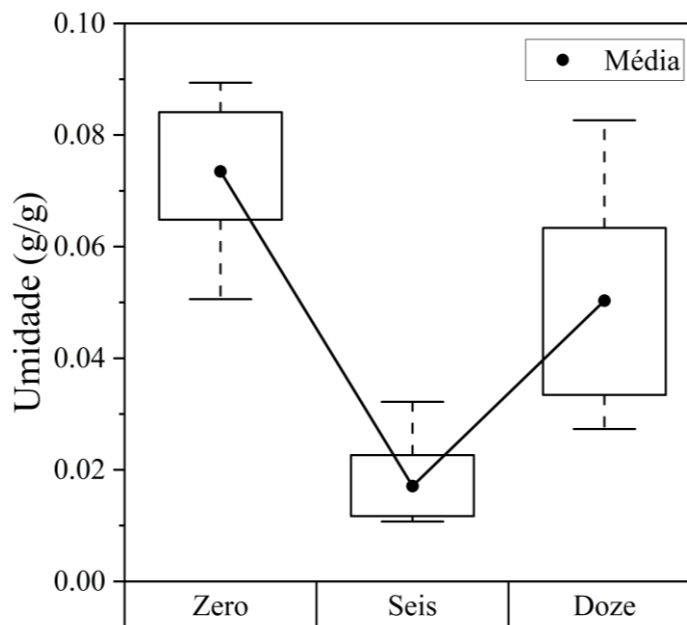
**Tabela 9:** Análise de variância dos dados de umidade das amostras do ensaio de Resistência tênil.

	Soma de quadrados	gl	Quadrado médio	F	p
Parcela	1,30e-4	1	1,30e-4	1,4398	0,238
Ciclos	0,02569	2	0,01284	142,1721	< 0,001
Solo	3,52e-6	1	3,52e-6	0,0389	0,845
Parcela * Ciclos	3,45e-4	2	1,72e-4	1,9071	0,163
Parcela * Solo	3,73e-4	1	3,73e-4	4,1245	0,050
Ciclos * Solo	0,00336	2	0,00168	18,5994	< 0,001
Parcela * Ciclos * Solo	3,86e-4	2	1,93e-4	2,1362	0,133
Resíduos	0,00325	36	9,03e-5		

Fonte: Própria autora.

Então houve diferença na quantidade de água dos torrões a depender do número de ciclos aplicado (Figura 9), contudo isso não resultou em uma manifestação de RT suficiente para gerar diferença estatística em torrões advindos de cilindros submetidos a ciclos de umedecimento e secagem diferentes (Tabela 8). Porém, isso pode ter acontecido justamente por esses torrões não terem sido submetidos a um padrão de secagem controlado, portanto, não possuem uma umidade que possibilitaria a comparação da RT dos torrões de forma generalizada entre os ciclos.

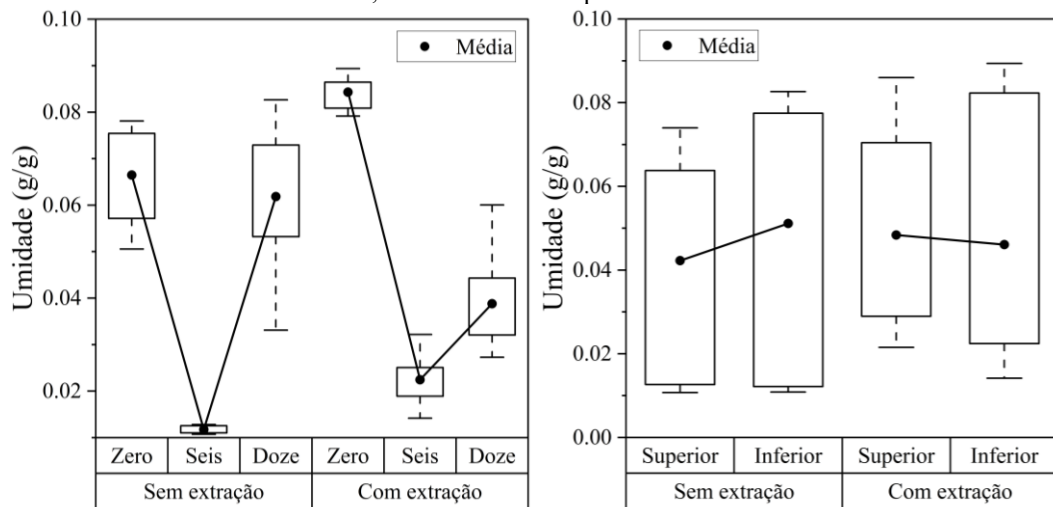
**Figura 9:** Gráficos de médias marginais da umidade das amostras (g/g) na fonte de variação significativa proveniente da ANOVA.



Fonte: Própria autora.

Da mesma forma, mesmo os torrões de 6 ciclos possuindo menor quantidade de água em ambos os materiais de solo, isso não resultou em uma maior resistência tênsil como ocorreu com a resistência   penetra o, pois não houve diferença entre a RT dos diferentes ciclos. Entre as parcelas a quantidade de água teve maior amplitude no material sem extra o, enquanto para o material com extra o as duas parcelas foram bastante semelhantes quanto a umidade (Figura 10).

**Figura 10:** Gráficos de médias marginais da umidade das amostras (g/g) nas intera es significativas entre Ciclos e Solos, e Parcelas e Solos provenientes da ANOVA.



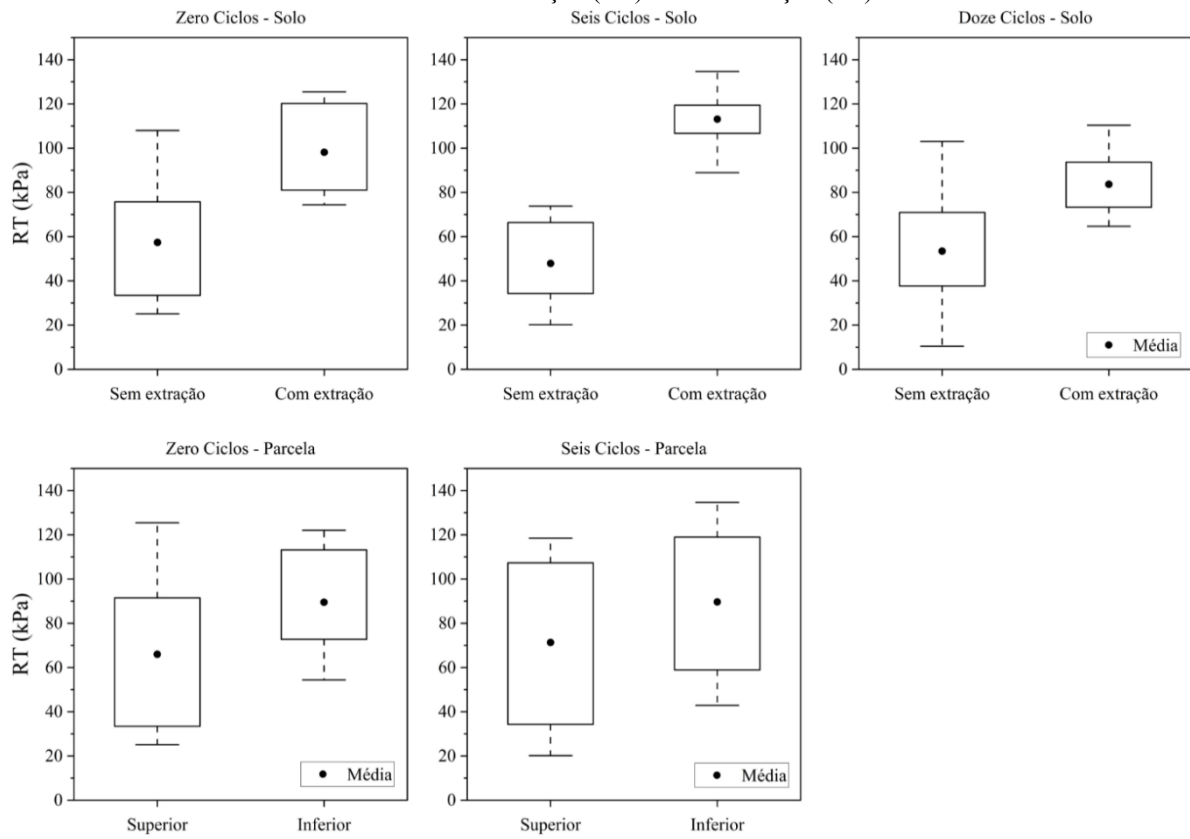
Fonte: Própria autora.

Tal como acontece com a RP, a umidade da amostra também influencia a expressão da resistência tênsil e por conta dessa variável não ter sido controlada a compara o desse parâmetro físico foi realizada para cada ciclo independentemente, tendo em vista as fontes de varia o significativas.

A maior consolida o dos torrões da parte inferior também se relaciona ao acúmulo de argila na parte basal dos cilindros e o aumento da RT no material com extra o indica que há outras variáveis além dos compostos amorfos na promo o da coesão do material quando a umidade   reduzida. Assim, o material com extra o responde de forma geral com maior resistência tênsil a perda de umidade quando comparado ao material sem extra o.

Diante dos gráficos das médias marginais de resistência tênsil em kPa (Figura 11)   possível inferir que os maiores valores foram verificados nos torrões retirados dos cilindros com material submetido a extra o de amorfos e nos torrões da parte inferior das colunas de solo, pois o fator de varia o Solo foi significativo para os 3 tratamentos de ciclo, enquanto o fator Parcela foi significativo apenas para os tratamentos de 0 e 6 ciclos.

**Figura 11:** Médias marginais de RT (kPa) para cada uma das fontes de variação significativas provenientes da ANOVA. Com Extração (CE) e Sem Extração (SE).



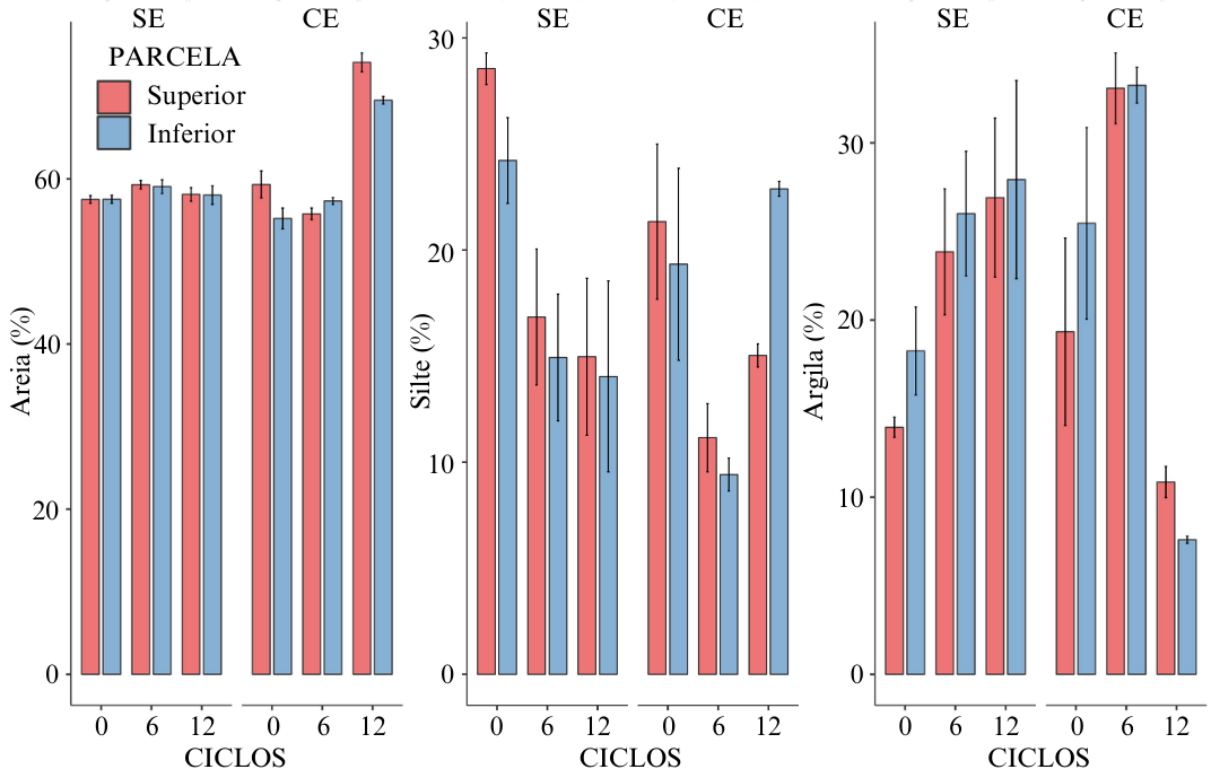
Fonte: Própria autora.

De forma geral, a quantidade de argila foi maior na parcela inferior dos cilindros, corroborando para os maiores valores de RP e RT na região mais basal das colunas com acúmulo de material de tamanho reduzido e maior poder coesivo. Para o material sem extração de amorfos a tendência foi de uniformização das proporções das frações entre as parcelas com o passar dos ciclos.

Já para o material com extração é possível inferir que com o aumento dos ciclos de umedecimento e secagem, entre os tratamentos de 6 e 12, ocorreu uma maior consolidação do material de argila em fragmentos de tamanho silte e areia, reduzindo drasticamente a porcentagem de argila em 12 ciclos, seguido pelo aumento das porcentagens de silte e de areia principalmente na parcela inferior dos cilindros. Ou seja, o aumento dos ciclos de umedecimento e secagem no material com extração de amorfos causou prejuízo na dispersão das frações granulométricas.

A análise granulométrica pelo método da micropipeta foi executada nas amostras de solo contidas nos cilindros submetidos aos ciclos de umedecimento e secagem, com amplitudes de variação nas porcentagens maiores para as frações silte e argila (Figura 12), repetindo o comportamento observado na granulometria pelo método da pipeta.

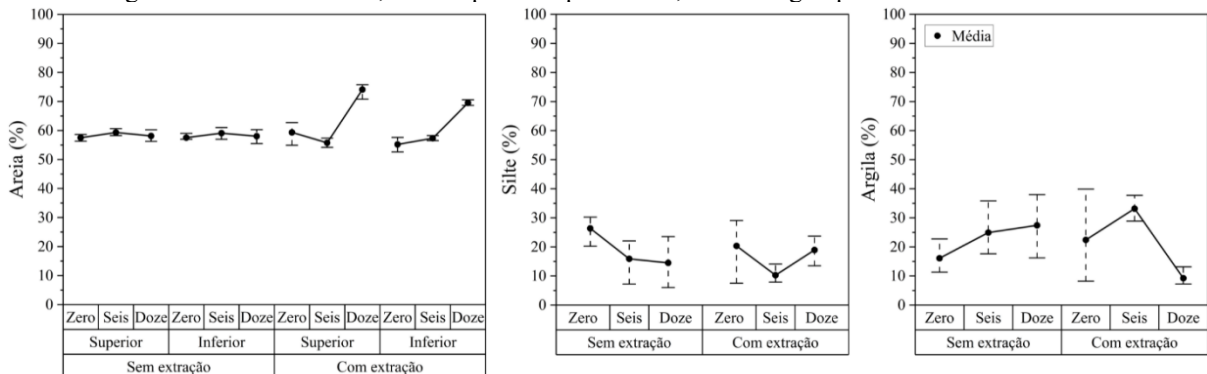
**Figura 12:** Gráficos de médias de porcentagens das frações granulométricas referentes à análise descritiva do ensaio de micropipeta comparando PARCELAS, CICLOS E SOLO.



Fonte: Própria autora.

Para a fração areia todas as fontes de variação foram significativas, sendo a diferença entre a parcela superior e inferior marcante principalmente no material com extração de amorfos (Figura 13), com evidente aumento desta fração nas amostras que passaram por doze ciclos de umedecimento e secagem. Isso indica que o aumento dos ciclos de umedecimento e secagem para o material com extração de amorfos levou a formação de uma maior quantidade de fragmentos de tamanho areia constituídos de silte e/ou argila.

**Figura 13:** Gráficos de médias marginais de porcentagens das frações granulométricas nas interações significativas entre ciclos, solos e parcelas para Areia, Silte e Argila provenientes da ANOVA.



Fonte: Própria autora.

Na granulometria pelo método da pipeta essa consolidação de parte da fração silte e argila em fragmentos de tamanho areia foi atribuído principalmente a secagem em estufa do material após o processo de remoção dos amorfos, mas também a possível presença de resíduo do extrator salino oxalato de amônio ácido.

No caso da micropipeta, com a troca da água destilada a cada ciclo o resíduo do extrator, caso estivesse presente, provavelmente teria sua concentração diluída, ficando como fator principal para a “consolidação” do silte e argila os próprios ciclos de umedecimento e secagem contribuindo no empacotamento das partículas.

A fração silte foi maior para amostras controle de 0 ciclos, reduzindo em seis ciclos e estabilizando em doze no material sem extração, mas para o solo com extração houve aumento da proporção de silte nas amostras do tratamento de doze ciclos.

O comportamento das proporções de argila foi similar nos primeiros dois tratamentos de ciclos de umedecimento e secagem para os dois materiais de solo, divergindo principalmente em doze ciclos, havendo uma grande queda na porcentagem de argila para o material com extração.

Para verificar a existência de interação entre as variáveis quantitativas conteúdo de areia, argila, silte e umidade com as variáveis dependentes resistência à penetração e resistência tênsil, foi realizada análise de coeficiente de correlação de Pearson (Tabela 10), em que os valores que indicam a correlação variam em uma escala de 1 até -1 e quanto mais próximo das extremidades mais forte é a relação entre as variáveis, ao passo que quanto mais próxima de 0 menor é a influência de uma variável sobre a outra, cuja correlação pode ser positiva e direta se mais próxima de 1 e negativa ou inversa quando mais próxima de -1.

**Tabela 10:** Coeficiente de correlação de Pearson entre as variáveis quantitativas e dependentes.

	RP		RT	
	R de Pearson	p-value	R de Pearson	p-value
Areia (g/kg)	0,608	< 0,001	-0,012	0,937
Silte (g/kg)	0,221	0,131	-0,264	0,070
Argila (g/kg)	-0,508	< 0,001	0,199	0,175
Umidade (g/cm <sup>3</sup> ) e (g/g)	-0,697	< 0,001	0,044	0,764

Fonte: Própria autora.

O conteúdo de silte não teve correlação significativa com a resistência à penetração diferentemente das outras variáveis analisadas. A quantidade de areia tem correlação significativa e positiva, ou seja, quanto maior a quantidade de areia, maior a RP. Também foram

significativos o teor de argila e a umidade, mas em relação inversa, assim quanto mais argilosa e úmida foi a amostra, menor foi a RP verificada.

É preciso ressaltar que apesar desse resultado não refletir o comportamento do solo com extração obtido por Vieira *et al.* (2012), no caso deste estudo é um reflexo ocorrido levando-se em consideração a comparação entre os dois materiais de solo, o que fica mais evidente espelhando as médias de RP (Figura 7) e conteúdo de argila dos tratamentos (Figura 12) vistas anteriormente.

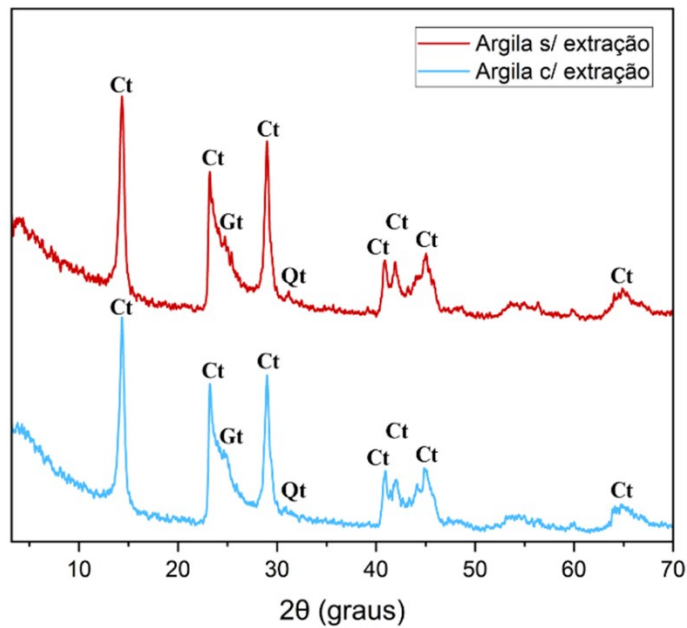
É conhecido que a RP possui relação inversa com a umidade da amostra e diretamente proporcional ao conteúdo de argila (Molina Jr; Piedade; Amaral, 2013), no entanto esse segundo parâmetro foi afetado pelas intervenções químicas e físicas derivadas da extração de amorfos executadas em CE, o que levou a expressão de respostas divergentes da literatura. Foi atribuída essa divergência de RP a diferença de material que constituiu os cilindros, pois todos esses foram montados com a mesma densidade ( $1,62 \text{ g/cm}^3$ ) e tiveram suas umidades uniformizadas a uma mesma tensão (33 kPa) para o ensaio de resistência a penetração.

Amostras com menores porcentagens de argila em CE tiveram maiores resistência à penetração, não por terem menos argila, mas porque essa argila se consolidou em fragmentos de tamanho silte e areia principalmente do 6º ao 12º ciclo e na parcela superior dos cilindros, como demonstram os resultados da granulometria pelo método da micropipeta e pela análise visual do material. Para os valores de resistência tênsil nenhuma das variáveis quantitativas teve correlação significativa.

### 4.3 Características mineralógicas

As curvas com os sinais de DRX do material de argila sem extração de amorfos e com extração de amorfos foram semelhantes no geral, alguns picos foram amenizados no segundo material (Figura 14). Os principais minerais encontrados pela comparação com os cartões JCPDS na fração argila foram Caulinita (Ct –  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  – JCPDS 14-164 – picos em 7.17, 4.47, 3.57, 2.56, 2.49, 2.33, 1.66 Å), Goethita (Gt –  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – JCPDS 17-536 – pico em 4.18 Å) e Quartzito (Qt –  $\text{SiO}_2$  – JCPDS 5-0490 – pico em 3.34 Å). A mineralogia corresponde a encontrada em outros solos coesos (Corrêa *et al.*, 2008b) e a caulinita é comumente apontada como o argilomineral predominante em solos de horizontes com esse caráter (Cintra; Resende; Leal, 2008; Corrêa *et al.*, 2008a; Dantas *et al.*, 2014; Moreau *et al.*, 2006).

**Figura 14:** Difratograma dos dois materiais.

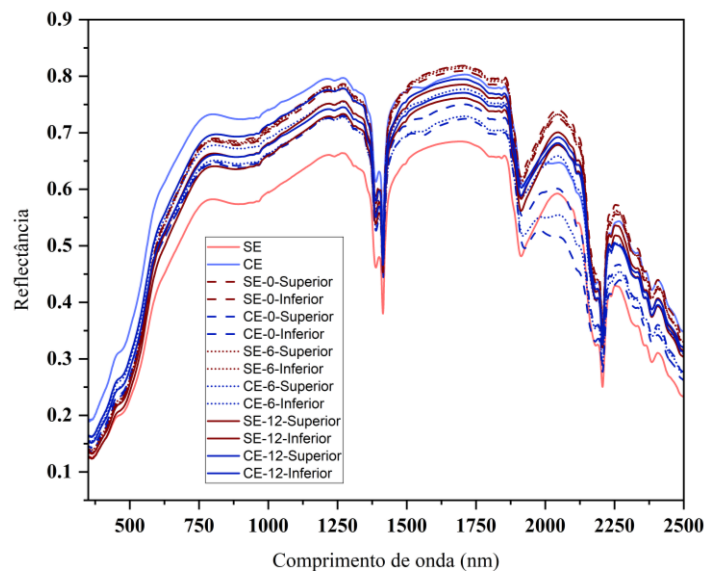


Fonte: Própria autora.

#### 4.4 Características espectrais

Analisando qualitativamente a reflectância de 350 a 2500 nm, o comportamento geral foi bastante semelhante com relação às feições apresentadas pelos diferentes tratamentos (Figura 15), seja tipos de material (SE – Sem Extração e CE – Com Extração), posição no cilindro de solo (Superior e Inferior) ou ciclos de umedecimento e secagem (0, 6 e 12).

**Figura 15:** Gráfico da resposta espectral na faixa do visível, infravermelho próximo e de ondas curtas.

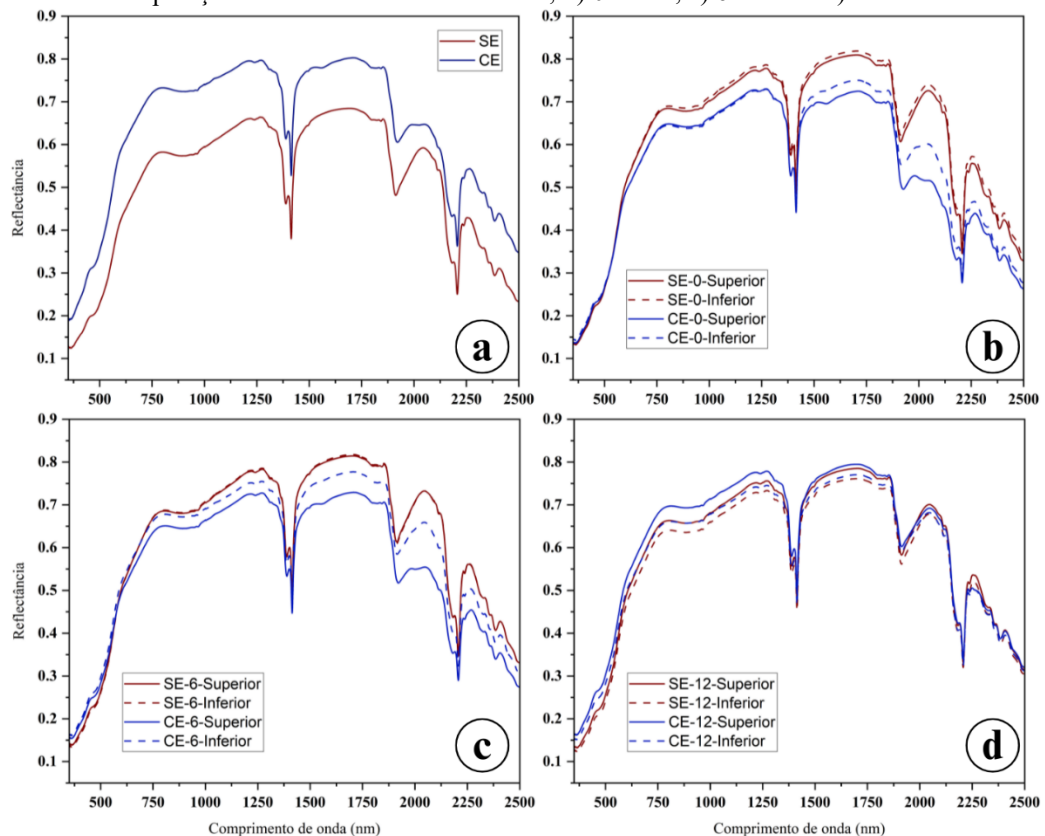


Fonte: Própria autora.

Em todas as curvas houve aumento ascendente de 350 a 750 nm com formação de pequenos picos de reflectância em torno de 450 e 780 nm associados a presença de óxidos de ferro - como a goethita -, a presença de caulinita é confirmada pela feição em “degrau” em torno de 1400 e 2200 nm (Viscarra Rossel; McGlynn; McBratney, 2006), já o pico de absorção em torno de 1900 pode ser relacionada a hidroxilas presentes na estrutura de minerais (Hunt, 1977).

O material com extração teve maior intensidade de reflectância por toda a curva (Figura 16 – a) e apesar de ser uma consequência relacionada ao menor conteúdo de argila (Dalmolin *et al.*, 2005), neste caso é devido a menor influência de suas propriedades na reflectância, tendo em vista que o material com extração ficou mais consolidado, prejudicando a dispersão das frações e a exposição das propriedades das partículas de tamanho argila na resposta espectral. Resultado similar para material com extração de ferro amorfo foi encontrado por Demattê *et al.* (2015a). Dentro do tratamento controle de 0 ciclos (Figura 16 – b) a reflectância do material sem extração foi maior após 600 nm (que apresentou menor quantidade média de argila na análise granulométrica comparado ao material com extração), as porções superior e inferior não diferiram em intensidade nesse tratamento, diferente do material com extração, em que a parcela inferior teve maior reflectância após 1400 nm.

**Figura 16:** Gráfico da resposta espectral na faixa do visível, infravermelho próximo e de ondas curtas. a) Comparação entre os dois solos utilizados; b) 0 ciclos; c) 6 ciclos e d) 12 ciclos.

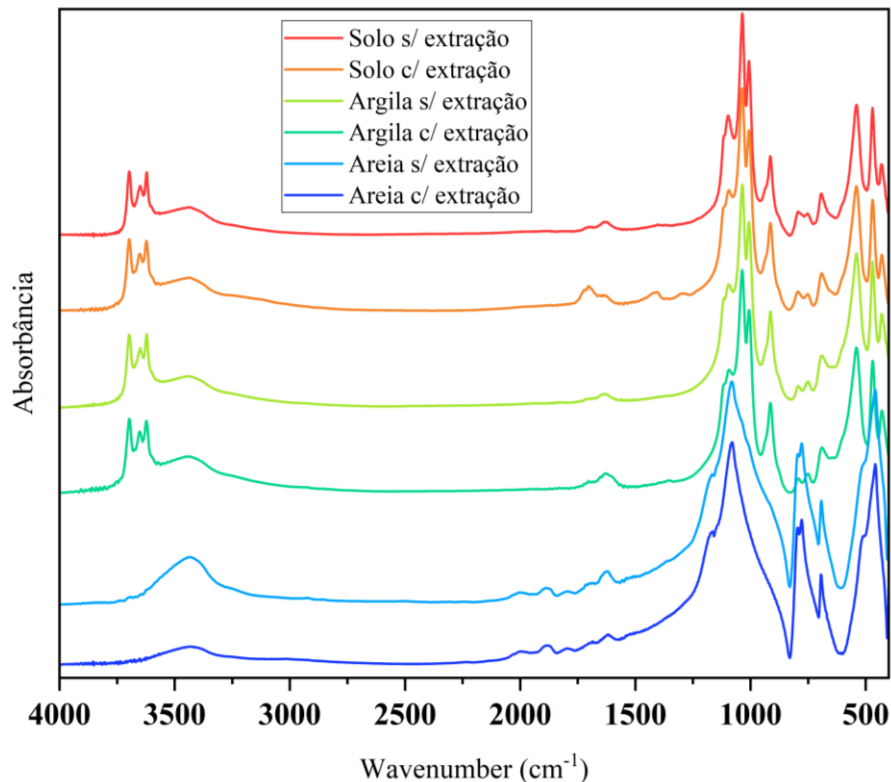


Fonte: Própria autora.

Além disso o material com extração apresentou uma feição de absorção em torno de 2050 nm, principalmente na porção superior, que também se repetiu no tratamento de 6 ciclos (Figura 16 - c). Na curva de 12 ciclos as feições visualmente não diferiram (Figura 16 - d), na maior parte do espectro o material com extração teve intensidade um pouco maior, diferenciando-se dos outros dois ciclos, com relação a resposta espectral, esta foi cada vez mais semelhante com o passar dos ciclos, tanto entre os dois materiais de solo como entre as porções superior e inferior dos cilindros.

Na espectroscopia FTIR (2500 a 25000 nm ou 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ) apesar das curvas feitas do material de solo proveniente da pulverização das frações refletir a resposta espectral dos constituintes como um todo, em primeira análise visual ela é bastante semelhante às curvas das frações argila em comparação com as da fração areia isoladas. Considerando os dois tipos de materiais parece haver diferença na faixa de 2000 a 1250  $\text{cm}^{-1}$  na intensidade de absorção de alguns picos, sendo maior o pico para o material com extração nas curvas de solo completo e argila isolada e uma atenuação dos picos para a curva de areia, que no caso desta última também ocorre em 3435  $\text{cm}^{-1}$ . As regiões que mais tiveram picos de absorção foram de 3750 a 3250 e de 2000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 17).

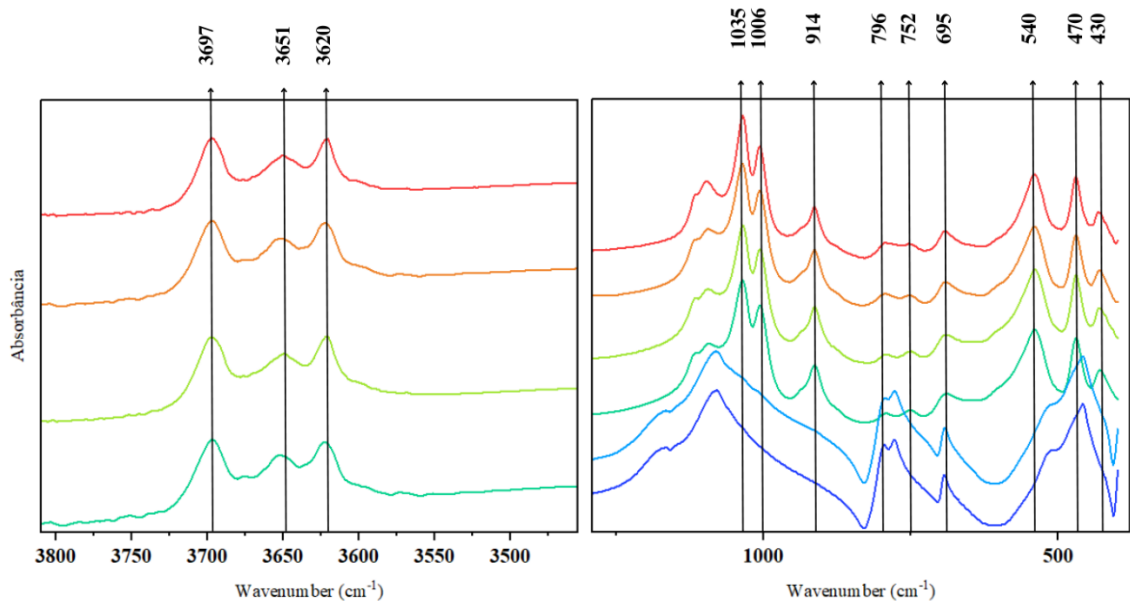
**Figura 17:** Gráfico da resposta espectral na faixa do infravermelho médio da análise de FTIR.



Fonte: Própria autora.

Na área de diagnóstico destacam-se principalmente os picos de absorção em torno de 3697, 3651 e 3620  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 18), cuja vibração é devido estiramento de grupos Al-OH e OH que podem ser associados a presença de minerais como Caulinita (Carmona *et al.*, 2015; Lira *et al.*, 2015), Ilita (Terra, 2011), Montmorilonita (Viscarra Rossel *et al.*, 2008), Esmeclita e Halosita (Martins, 2009). Já na região de impressão digital a quantidade de bandas é bem maior, com ênfase nos picos em torno de 1035, 1006, 914, 796, 752, 695, 540, 470 e 430  $\text{cm}^{-1}$ , cujas combinações aproximadas podem ser correlacionadas aos minerais: i) 695, 539 e 471 para goethita e hematita; ii) 1033, 796, 471 e 431 para quartzo; e iii) 1010, 914, 752, 695 e 539 para caulinita (Beutelspacher e Van Der Marel, 1976).

**Figura 18:** Gráfico da resposta espectral na faixa do infravermelho médio da análise de FTIR com ampliação da zona de impressão digital do gráfico da figura 17.

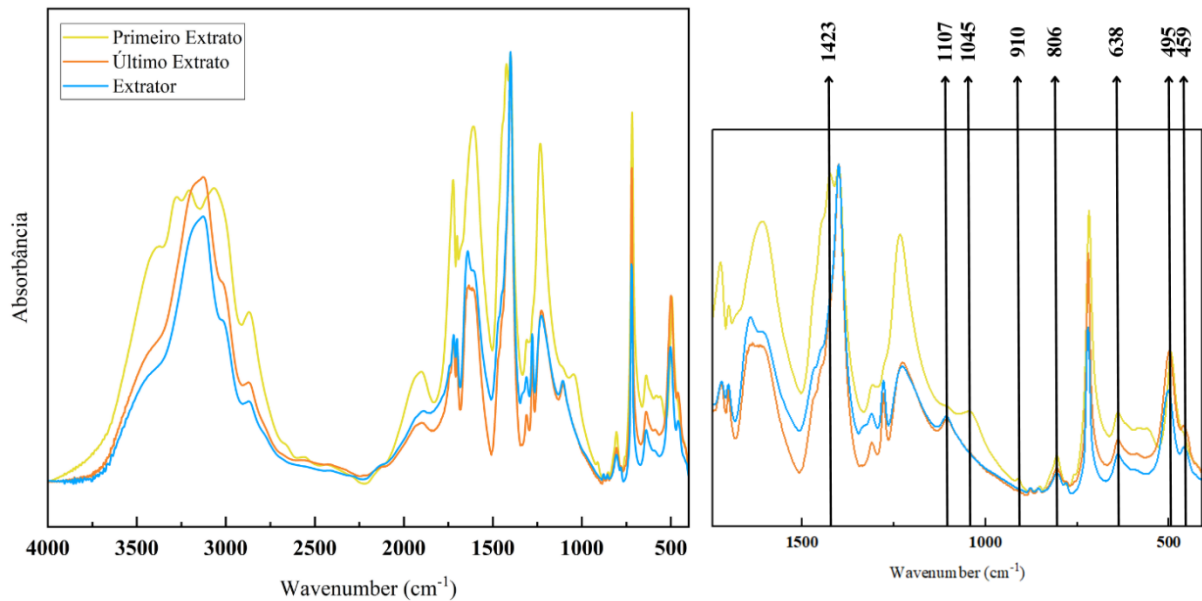


Fonte: Própria autora.

O primeiro extrato realizado foi coletado no dia 13 de julho e o último em 13 de dezembro, existindo, portanto, uma diferença de 5 meses entre eles. Desde a coleta foram armazenados em temperatura ambiente e em recipientes que não permitiam a incidência de luz sobre o líquido. Na precipitação lenta formaram estruturas cristalinas vítreas semelhante ao precipitado coamorfo de ácido oxálico (Bezerra; Santos; Ribeiro, 2021) que foram então maceradas para análise. Pouca diferença há entre as curvas do extrator e do último material extraído, a curva tem semelhanças com a resposta espectral esperada para oxalato de amônio (NIST, 1970).

Mas analisando bandas onde o primeiro extrato se distingue algumas feições podem ser destacadas (Figura 19), como:  $1423\text{ cm}^{-1}$  que indica presença de carbonatos (Boudriche *et al.*, 2011),  $1107\text{ cm}^{-1}$  de ligações Si-O e Al-O (Fitos *et al.*, 2015; Zheng *et al.*, 2022),  $1045\text{ cm}^{-1}$  de ligações Si-O-Si (Dubroeuq *et al.*, 2002; Parfitt; Furkert; Henmi, 1980),  $910\text{ cm}^{-1}$  para ligações  $\text{Al}_2\text{OH}$  (Iriarte *et al.*, 2005),  $806\text{ cm}^{-1}$  de ligações Si-O (Srinivasan *et al.*, 2015),  $638\text{ cm}^{-1}$  que indica ligações Fe-O e Fe-OH (Yuan *et al.*, 2011),  $495\text{ cm}^{-1}$  ligação Si-O-Al (Bishop *et al.*, 2013) e  $459\text{ cm}^{-1}$  de Si-O-Si (Liew *et al.*, 2012). Assim, existem feições relacionadas ao Fe, Al e Si extraídos na quebra dos minerais amorfos do solo, mesmo no último extrato realizado, levando a acreditar que técnicas quimiométricas empregadas em um delineamento temporal de vários extratos poderiam encontrar relações quantitativas e qualitativas em relação aos minerais amorfos presentes e quanto à seletividade do extrator.

**Figura 19:** Gráfico da resposta espectral na faixa do infravermelho médio da análise de FTIR das amostras provenientes da extração de compostos amorfos.



Fonte: Própria autora.

#### 4.5 Análises de componentes principais (ACP)

Os escores ou pesos podem ser vistos na Tabela 11, em que números negativos significam que a amostra possui uma relação negativa com a componente, enquanto números positivos indicam relação positiva com a componente. Para a faixa Vis-NIR-SWIR a primeira componente explica 83,46% da variância dos dados, a segunda componente 1,45%, a terceira 1,40%, a quarta 0,35% e a quinta 0,17%, totalizando 99,92%. Para a faixa MIR a primeira

componente explicou 77,79% da variância dos dados, a segunda 16,99%, a terceira 3,77%, a quarta 0,94% e a quinta 0,22%, somando 99,71%.

**Tabela 11:** Escores derivados da análise de componentes principais de cada amostra nas primeiras 5 componentes (SE – Sem Extração e CE – Com Extração).

VisNirSwir					
Id Descrição	Componentes				
	1	2	3	4	5
1 SE	-3,66001	0,97310	0,29572	-0,02725	0,03264
2 CE	1,66197	-1,58279	0,25954	-0,18827	-0,01402
3 SE-0-Superior	1,39411	0,39834	-0,10887	0,00920	0,00466
4 SE-0-Inferior	1,86846	0,45056	-0,15109	-0,06585	0,00704
5 CE-0-Superior	-2,38490	-0,94660	-0,46912	0,02717	0,05390
6 CE-0-Inferior	-1,38959	-0,20688	-0,09183	0,11161	-0,20706
7 SE-6-Superior	1,57179	0,41081	-0,12798	0,03664	-0,03167
8 SE-6-Inferior	1,62302	0,42572	-0,20558	0,05266	0,01254
9 CE-6-Superior	-1,89251	-0,74984	-0,05760	-0,04647	0,06260
10 CE-6-Inferior	0,15996	-0,34193	0,19878	0,03768	-0,06711
11 SE-12-Superior	0,46319	0,53752	-0,04154	-0,06674	0,01235
12 SE-12-Inferior	-0,44248	0,77905	-0,02532	-0,17022	0,04194
13 CE-12-Superior	1,00190	-0,36006	0,23293	0,26061	0,13624
14 CE-12-Inferior	0,02508	0,21302	0,29197	0,02922	-0,04405

Mid					
Id Descrição	Componentes				
	1	2	3	4	5
1 Primeiro Extrato	-10,37991	1,55853	2,50505	-0,20061	0,01827
2 Último Extrato	-6,83273	-0,95829	-1,68479	1,10571	0,16229
3 Extrator	-6,37235	-0,91961	-1,72972	-0,83419	-0,22107
4 Sem Extração TFSA	3,81641	-2,35380	-0,05089	-0,30669	0,21626
5 Com Extração TFSA	3,54938	-2,36120	0,37280	-0,52640	0,52930
6 Sem Extração ARGILA	4,14134	-1,81032	0,68504	0,48959	-0,51417
7 Com Extração ARGILA	3,87011	-2,08094	0,74899	0,31355	-0,22431
8 Sem Extração AREIA	4,19986	4,74541	-0,02064	0,61980	0,25684
9 Com Extração AREIA	4,00789	4,18022	-0,82585	-0,66077	-0,22340

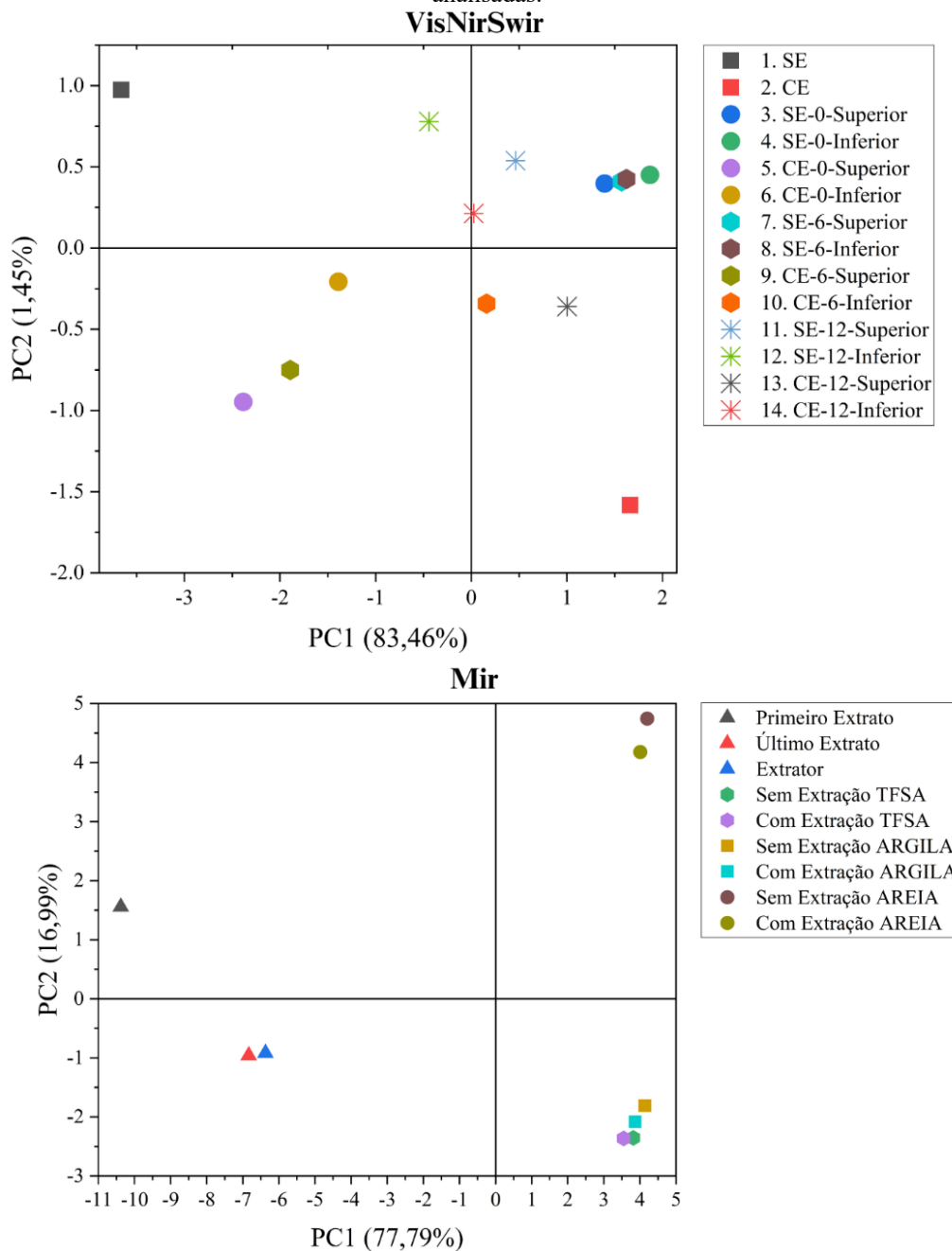
Fonte: Própria autora.

Nos resumos gráficos (Figura 20) os escores são posicionados em relação as duas primeiras componentes. Para o conjunto analisado em VisNirSwir é possível observar que os dois materiais iniciais com e sem extração de amorfos (CE e SE) estão em lados opostos divergindo quanto a resposta espectral nesta faixa, o que se relaciona as diferenças mostradas nas demais características.

O mesmo acontece para os dois materiais com relação ao tratamento testemunha dos ciclos de umedecimento e secagem (SE-0-Superior, SE-0-Inferior, CE-0-Superior e CE-0-

Inferior), sendo importante destacar que a diferença entre as partes Superior e Inferior dos cilindros é maior no material Com Extração que no material Sem Extração e do mesmo modo ocorre para as amostras dos 6 ciclos, fazendo com que inclusive as duas parcelas do material Com Extração estejam em lados opostos quanto a componente 1. Quanto as amostras dos 12 ciclos elas confluem para o centro e a distância entre as parcelas do material Com Extração reduz, sendo possível deduzir que considerando as características espectrais dos dois materiais, eles tendem a se assemelhar à medida que os ciclos de umedecimento e secagem aumentam.

**Figura 20:** Relação entre as amostras e as duas primeiras componentes principais nas duas faixas espectrais analisadas.



Fonte: Própria autora.

Para as amostras analisadas na faixa Mir a diferença é marcada mais por como cada material inicial se apresenta do que pela extração ou não de amorfos, sendo a resposta espectral da fração argila e do material não individualizado (TFSA – com as frações silte, areia e argila) mais próxima, e positivamente relacionadas à primeira componente assim como os materiais da fração areia. No entanto os materiais da fração argila + TFSA e areia possuem relações opostas com a segunda componente, sendo negativa para argila e TFSA, e positiva para areia.

Assim, a resposta espectral na faixa Mir é dominada pela fração argila do solo e de forma geral, são as características dessa fração que mais irão influenciar as feições de absorção, sendo a separação granulométrica indicada quando o componente a ser estudado se relacionar com uma fração específica do solo, permitindo a captação mais minuciosa de variações espectrais.

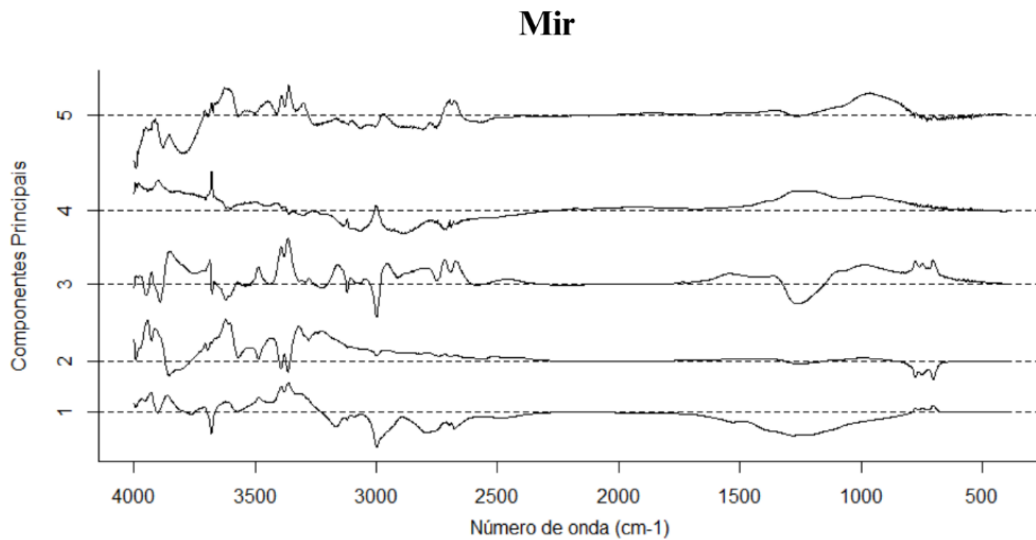
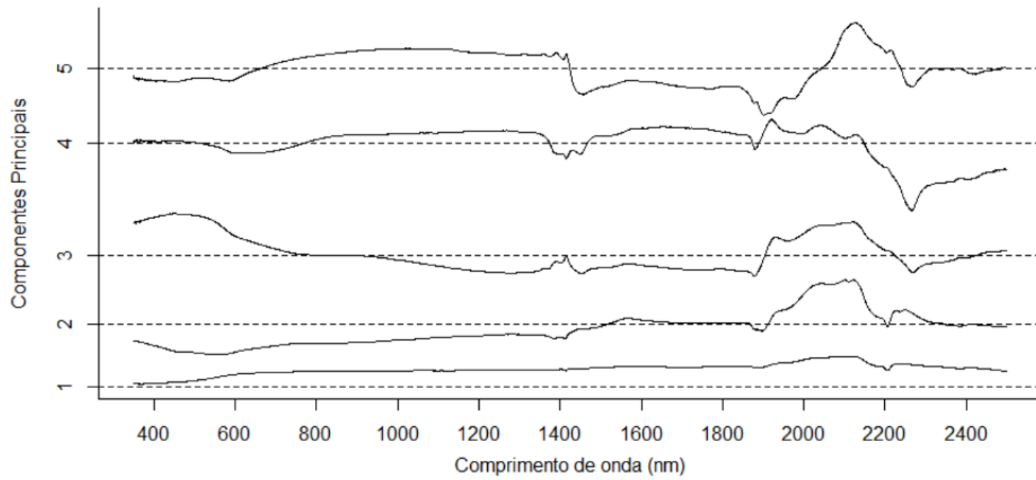
Os produtos da análise de extração de amorfos foram adicionados a análise espectral no sentido de verificar alguma semelhança entre os amorfos extraídos do solo e os materiais iniciais, todavia eles se distanciaram das amostras de solo quanto aos valores dos pesos em cada componente. Apesar disso cabe ressaltar que o primeiro extrato foi realizado 5 meses antes do último, possibilitando diferenciação do mesmo em relação ao extrator e ao extrato mais recente, o que provavelmente ocorre pela perda de estabilidade entre os complexos gerados pelo oxalato de amônio ácido e os elementos Fe, Al e Si provenientes dos minerais amorfos do solo, uma vez que o último extrato espectralmente está mais próximo das características do extrator.

Um estudo mais aprofundado acerca da especificidade desse extrator é indicado tendo em vista o aumento da concentração de magnésio no material de solo após extração, indicando que algum mineral com esse elemento na sua constituição tenha sido destruído no processo de rompimento dos compostos amorfos do solo.

A partir da ACP foi possível desenvolver a curva característica de cada componente com os valores de seus autovetores e identificar picos de reflectância (VisNirSwir) e absorção (Mir) mais significativos (Figura 21).

Para a faixa VisNirSwir pode-se destacar as seguintes bandas: 450 nm referente a óxidos de ferro; 1400 nm caulinita, muscovita e atapulgita, e em 1900 nm montmorilonita (Viscarra Rossel; McGlynn; McBratney, 2006), ambas por sobreposição de hidroxilas na estrutura desses minerais (Hunt, 1977); 2200 nm indicando presença de muscovita, ilita e atapulgita; e em 2250 nm para gibbsita (Viscarra Rossel; McGlynn; McBratney, 2006).

**Figura 21:** Espectros provenientes dos autovetores de cada componente principal  
**VisNirSwir**



Fonte: Própria autora.

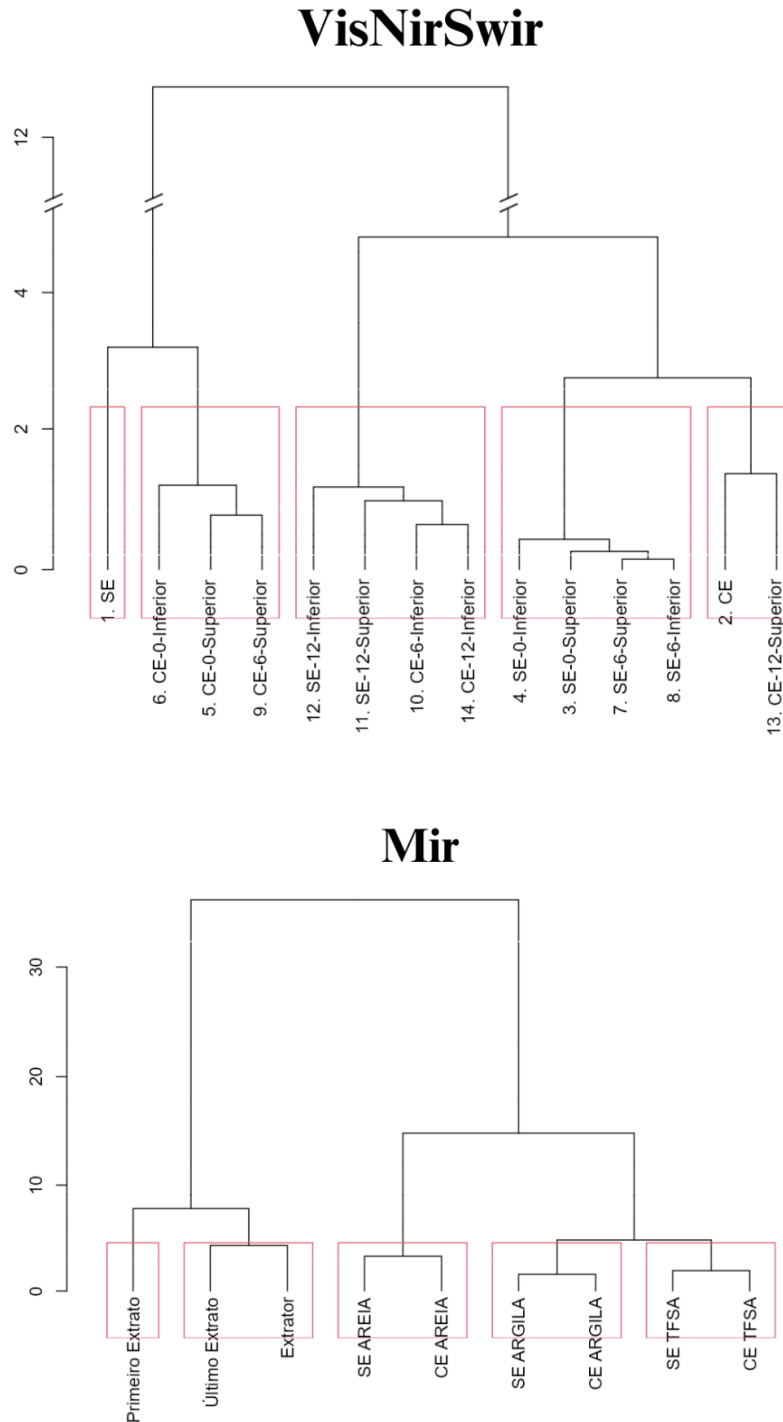
Para a faixa Mir destaca-se as bandas: 3800 cm<sup>-1</sup> indica presença de caulinita, montmorilonita e ilita (Viscarra Rossel *et al.*, 2008); 3716 cm<sup>-1</sup> caulinita e ilita; em torno de 3620 cm<sup>-1</sup> montmorilonita (Tiwari; Satyam; Singh, 2020), ilita (Sucha *et al.*, 1998) e esmectita (Koçak; Wyatt; Comanescu, 2021); 3400 cm<sup>-1</sup> água estrutural (Viscarra Rossel *et al.*, 2008); em torno de 780 cm<sup>-1</sup> quartzo (Tiwari; Satyam; Singh, 2020) e minerais de argila (Volkov; Rogova; Proskurnin, 2021) e 750 cm<sup>-1</sup> caulinita (Bishop *et al.*, 2008).

#### 4.6 Agrupamentos

A clusterização hierárquica utilizando os valores de escores pelo método ward-D para a formação de grupos com alta homogeneidade interna baseados na distância euclidiana

entre as amostras pode ser visualizada na Figura 22. O número de grupos foi escolhido levando em consideração o comportamento amostral nos gráficos da ACP (Figura 20).

**Figura 22:** Gráficos de agrupamento das amostras por hierarquização.



Fonte: Própria autora.

Para as amostras analisadas em VisNirSwir o agrupamento resultou junções semelhantes ao gráfico ACP, já que utilizam a mesma base com os pesos em cada componente,

caso houvesse 6 grupos a amostra inicial Com Extração também ficaria individualizada como a Sem Extração, de todo modo continuaram em lados distintos reforçando a heterogeneidade de suas características espectrais.

Ainda é possível visualizar que a distância das amostras da parte Superior e Inferior dos cilindros é maior no material Com Extração que Sem Extração e que essa distância aumenta nas amostras de 6 ciclos (diferenciando-as não só entre grupos, mas nos dois lados de maior distância no dendrograma) e depois reduz aos 12 ciclos (mas ainda assim em grupos distintos), enquanto amostras de material Sem Extração aparecem em grupos diferentes apenas quando o número de ciclos aumenta para 12 e a parte Superior e Inferior sempre aparece junta de seu ciclo correspondente. Para amostras analisadas em Mir o agrupamento segue a descrição do gráfico ACP.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os materiais de solo sem a extração de amorfos e com extração de amorfos diferiram quanto a resposta espectral em intensidade e em feições, sendo que o material com extração apresentou feição de absorção em 2050 nm e uma intensidade de reflectância maior por todo espectro VisNirSwir e feições de absorção na faixa de 2000 a 1250  $\text{cm}^{-1}$  no infravermelho médio. As curvas espectrais foram mais semelhantes entre os dois materiais com o passar dos ciclos de umedecimento e secagem, evidenciando uma homogeneização das características químicas e/ou físicas sob influência dos ciclos.

A análise de componentes principais e a hierarquização dos scores conseguiu demonstrar as divergências e agrupamentos entre amostras levando-se em consideração suas respostas espectrais médias. Para análises em infravermelho médio a maior influência recai sobre os constituintes da fração argila do solo em relação as demais frações, portanto a mineralogia da fração argila foi a principal fonte de variação na constituição das curvas de autovetores característica de cada componente principal.

Materiais comparados pela extração de minerais amorfos do solo usando como extrator a solução ácida de oxalato de amônio possuem diferenças físicas, morfológicas, químicas, granulométricas, espectrais e provavelmente mineralógicas, sendo indicado o estudo aprofundado acerca da resposta espectral da faixa MIR e de DRX com aplicação de técnicas quimiométricas na investigação de quais materiais estão sendo solubilizados pela análise química e até que ponto essa solução pode ser utilizada sem prejudicar o delineamento experimental.

## REFERÊNCIAS

- ALCÂNTARA, Enner. **Sensoriamento Remoto Hiperespectral**. Presidente Prudente/SP: Unesp, 2014. 43 slides. Disponível em: [http://docs.fct.unesp.br/docentes/cartoenner/PPGCC/Hiperespectral/Aula\\_0-2/SRH\\_Aula\\_1-GrandezasRadiom%E9tricas.pdf](http://docs.fct.unesp.br/docentes/cartoenner/PPGCC/Hiperespectral/Aula_0-2/SRH_Aula_1-GrandezasRadiom%E9tricas.pdf). Acesso em: 16 abr. 2022.
- ALMEIDA, B. G. *et al.* Evaluation of Automotive Varnish as a Coating for Density Measurements of Soil Clods. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 73, n. 2, p. 449–452, 2009.
- AL-SHAMMARY, A. A. G. *et al.* Soil Bulk Density Estimation Methods: A Review. **Pedosphere**, [S.I.], v. 28, n. 4, p. 581–596, 2018.
- ARAÚJO FILHO, José Coelho de; CARVALHO, Adilson; SILVA, Fernando Barreto Rodrigues e. Investigações preliminares sobre a pedogênese de horizontes coesos em solos dos tabuleiros costeiros do Nordeste do Brasil. *In*: WORKSHOP COESÃO EM SOLOS DOS TABULEIROS COSTEIROS, 2001, Aracaju. **Anais [...]** Aracaju: Embrapa, 2001. p. 123-142.
- BALBINOT, A. *et al.* Combustão seca como método alternativo de remoção da matéria orgânica do solo. *In*: VIII Reunião Sul-Brasileira de Ciência do Solo, 2010, Santa Maria. **Anais [...]** Santa Maria: UFSM, nov., 2010.
- BARRA, Issam *et al.* Soil spectroscopy with the use of chemometrics, machine learning and pre-processing techniques in soil diagnosis: Recent advances – A review. **Trends in Analytical Chemistry**, 135, 2021.
- BELEITES, Claudia; SERGO, Valter. **'hyperSpec: a package to handle hyperspectral data sets in R'**, R package version 0.100.0. <https://github.com/r-hyperspec/hyperSpec>. 2022.
- BELLINASSO, Henrique; DEMATTÊ, José Alexandre Melo; ROMEIRO, Suzana Araújo. Soil spectral library and its use soil classification. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 34, p. 861-870, 2010.
- BELLINASSO, Henrique *et al.* Clay content prediction using spectra data collected from the ground to space platforms in a smallholder tropical area. **Geoderma**, v. 399, mar., 2021.
- BEN-DOR, Eyal; HELLER, Daniela; CHUDNOVSKY, Alexandra. A novel method of classifying soil profiles in the field using optical means. **SSSAJ**, v. 72, n. 4, jul./ago., 2008.
- BENEDET, Lucas *et al.* Variation of properties of two contrasting Oxisols enhanced by pXRF and Vis-NIR. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 115, feb., 2022.
- BEUTELSPACHER, H. E VAN DER MAREL. H. W. **Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures**. 1.ed. Amsterdam: Elsevier, 1976. 379p.
- BEZERRA, C. E. E. *et al.* Genesis of cohesive soil horizons from north-east Brazil: role of argilluviation and sorting of sand. **Soil Research**, Austrália, v. 53, 2015.

BEZERRA, Raychimam D. S.; SANTOS, Clenilton C.; RIBEIRO, Paulo R. S. Preparação e caracterização espectroscópica de um novo co-amorfo de 4,4'-diamino-difenil-sulfona. *In: International Meeting in Materials Science and Engineering of Maranhão, 2º, 2021, Maranhão. Anais [...]* Maranhão: São Luís, 2021.

BISHOP, Janice. L. *et al.* Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: smectites, kaolinite-serpentines, chlorites and micas. **Clay Minerals**, v. 43, p. 35-54, 2008.

BISHOP, Janice L. *et al.* Spectral and hydration properties of allophane and imogolite. **Clays and Clay Minerals**, v. 61, n. 1, p. 57-74, 2013.

BOUDRICHE, Lilya *et al.* Effect of acid treatment on surface properties evolution of attapulgite clay: An application of inverse gas chromatography. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 392, n. 1, p. 45-54, dez., 2011.

BRANDÃO, Ricardo de Lima; FREITAS, Luís Carlos Bastos. **Geodiversidade do estado do Ceará**. Fortaleza: CPRM, 2014, 214 p.

BUSS, Ricardo N. *et al.* Spatial and multivariate analysis of soybean productivity and soil physical-chemical attributes. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, PB, UAEEA/UFPA, v. 23, n. 6, p. 446-453, 2019.

CARMONA, Iara Nobre *et al.* Caracterização Química e Mineral de Feições de Solos tipo TPA da Região do Salobo (Província Mineral de Carajás, Pará). *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 35º.*, 2015, Natal/RN. **Anais [...]** Natal: 2015. p. 1 - 4.

CHABRILLAT, Sabine *et al.* Preparing a soil spectral library using the Internal Soil Standard (ISS) method: Influence of extreme different humidity laboratory conditions. **Geoderma**, 355, 2019.

CHARTRES, C. J.; KIRBY, J. M.; RAUPACH, M. Poorly ordered silica and aluminosilicates as temporary cementing agents in hard-setting soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 54, jul./ago., p. 1060-1067, 1990.

CINTRA, Fernando L. D.; RESENDE, Ronaldo S.; LEAL, Maria de L. da S. Distribuição de raízes de coqueiro anão sob volumes de água em solo coeso dos tabuleiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12, n. 6, p. 614-619, 2008.

COBLINSKI, João Augusto *et al.* Identification of minerals in subtropical soils with different textural classes by VIS-NIR-SWIR reflectance spectroscopy. **Catena**, 203, abr., 2021.

COBLINSKI, João Augusto. **O uso do sensoriamento próximo para estimativa de propriedades do solo de importância agrícola e ambiental**. 2021. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021.

COBLINSKI, João Augusto *et al.* Prediction of soil texture classes through different wavelength regions of reflectance spectroscopy at various soil depths. **Catena**, 189, jan., 2020.

- CORRÊA, Adriany Rodrigues. **Densidade de amostragem de dados para análise da correlação espacial da produtividade do eucalipto em função de atributos do solo**. 2018. Tese (Doutorado em Sistemas de Produção) - Universidade estadual Paulista, Ilha Solteira, 2018.
- CORRÊA, Marcelo Metri *et al.* Caracterização física, química, mineralógica e micromorfológica de horizontes coesos e fragipãs de solos vermelhos e amarelos do ambiente tabuleiros costeiros. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 32, p. 297-313, 2008a.
- CORRÊA, Marcelo Metri *et al.* Propriedades cristalográficas de caulinitas de solos do ambiente Tabuleiros Costeiros, Amazônia e Recôncavo Baiano. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 32, p. 1857-1872, 2008b.
- CUNHA, Gabriel Octávio de Mello *et al.* Formas de alumínio em solos ácidos brasileiros com teores excepcionalmente altos de  $Al^{3+}$  extraível com KCl. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 39, p. 1362-1377, 2015.
- CUNHA, Gabriel Octávio de Mello; ALMEIDA, Jaime Antonio de; BARBOZA, Bethina Bastos. Relação entre o alumínio extraível com KCl e oxalato de amônio e a mineralogia da fração argila, em solos ácidos brasileiros. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 38, p. 1387-1401, 2014.
- DALMOLIN, Ricardo Simão Diniz *et al.* Relação entre os constituintes do solo e seu comportamento espectral. **Ciência Rural**, Santa maria, v. 35, n. 2, p. 481-489, 2005.
- DANTAS, Jussara Silva *et al.* Gênese de solos coesos do leste maranhense relação solo-paisagem. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 38, p. 1039-1050, 2014.
- DEMATTE, José A. M. *et al.* Espectroscopia vis-NIR-SWIR na avaliação de solos ao longo de uma topossequência em Piracicaba (SP). **Revista Ciência Agronômica**, v. 46, n. 4, p. 679-688, out./dez., 2015a.
- DEMATTE, José A. M. *et al.* Fotopedologia, espectroscopia e sistema de informação geográfica na caracterização de solos desenvolvidos do Grupo Barreiras no Amapá. **Bragantia**, Campinas, v. 71, n. 3, p. 438-446, 2012.
- DEMATTE, José A. M. *et al.* The Brazilian Soil Spectral Library (BSSL): A general view, application and challenges. **Geoderma**, 354, ago., 2019.
- DEMATTE, José A. M. *et al.* Spectral Sensing from Ground to Space in Soil Science: State of the Art, Applications, Potential, and Perspectives. *In*: THENKABAIL, P. S. **Land resources monitoring, modeling, and mapping with remote sensing**. London: CRC Press Inc., 2015b, p. 647-710.
- DEMATTE, José A. M. *et al.* Visible-NIR reflectance: a new approach on soil evaluation. **Geoderma**, 121, p. 95-112, 2004.
- DEXTER, A. R.; KROESBERGEN, B. Methodology for determination of tensile strength of soil aggregates. **Journal of Agriculture Engineering Research**, [S.I.], v. 31, p. 139-147, 1985.

DUARTE, Lilian Rafaelly de Sousa; ROMERO, Ricardo Espíndola; FERREIRA, Tiago Osório. Determinação de atributos físicos de solos com caráter coeso em uma topossequência nos Tabuleiros Costeiros de Trairi-CE. *In: XXXIV CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO*, 34º., 2013, Florianópolis. **Anais eletrônicos** [...] Florianópolis: 2013. p. 1 - 4. Disponível em: <https://www.eventossilos.org.br/cbcs2013/anais/arquivos/2310.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2023.

DUBROEUCQ, Didier *et al.* Biological and mineralogical features of Andisols in the Mexican volcanic highlands. **Catena**, v. 49, n. 3, p. 183-202, out., 2002.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de Métodos de Análise de Solo** / Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2. ed. rev. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

FANG, Qian *et al.* Visible and near-infrared reflectance spectroscopy for investigating soil mineralogy: A Review. **Hindawi Journal of Spectroscopy**, v. 2018, mai., 2018, 14 p.

FIORIO, Peterson Ricardo *et al.* In situ separation of soil types along transects employing Vis-NIR sensor: a new view of soil evaluation. **Revista Ciência Agronômica**, v. 45, n. 3, p. 433-442, jul./set., 2014.

FITOS, Michalis *et al.* Pozzolanic activity of thermally and mechanically treated kaolins of hydrothermal origin. **Applied Clay Science**, v. 116-117, p. 182-192, nov., 2015.

FLORES, Carlos Alberto; ALBA, José Maria Filippini. A pedologia e a agricultura de precisão. *In: BERNARDI, Alberto Carlos de Campos. et al. (eds.). Agricultura de precisão: resultados de um novo olhar.* Brasília, DF: Embrapa, 2014. p. 36-47.

FOLK, R.L. e WARD, W.C. Brazos river bar: A study on the significance of grain-size parameters. **Journal of Sedimentary Petrology**, 27:3-26, 1957.

FRANCESCHINI, Marston Héracles Domingues *et al.* Abordagens semiquantitativa e quantitativa na avaliação da textura do solo por espectroscopia de reflectância bidirecional no VIS-NIR-SWIR. **Pesq. Agropec. Bras.**, Brasília, v. 48, n. 12, p. 1569-1582, dez. 2013.

FRANCOS, Nicolas; BEN-DOR, Eyal. A transfer function to predict soil surface reflectance from laboratory soil spectral libraries. **Geoderma**, 405, 2022.

GEBBERS, Robin; ADAMCHUK, Viacheslav I. Precision agriculture and food security. **Science**, v. 327, ed. 5967, p. 828-831, 12 fev., 2010.

GEE, G. W.; OR, D. Particle-size Analysis. *In: DANE, J.; TOPP, G. (Eds.). Methods of Soil Analysis*, part 4, physical methods. Madison: Soil Science Society of America, Book Series Nº 5, 2002. p. 255–293.

GENÚ, Aline Marques; DEMATTÊ, José Alexandre Melo; FIORIO, Peterson Ricardo. Análise espectral de solos da Região de Mogi-Guaçu (SP). **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, suplemento 1, p. 1235-1244, 2010.

- GE, Yufeng; MORGAN, Cristine L. S.; ACKERSON, Jason P. VisNIR spectra of dried ground soils predict properties of soils scanned moist and intact. **Geoderma**, 221-222, p. 61-69, 2014.
- GIAROLA, Neyde Fabíola Balarezo *et al.* Similaridades entre o caráter coeso dos solos e o comportamento hardsetting: Estudo de caso. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 25, p. 239-247, 2001.
- HOCHMAN, Dvir; DOR, Maoz; MISHAEL, Yael. Diverse effects of wetting and drying cycles on soil aggregation: Implications on pesticide leaching. **Chemosphere**, v. 263, 2021.
- HUNT, G. R. Spectral signatures of particulate minerals in the visible and near infrared. **Geophysics**, v. 42, p. 501–513, 1977.
- INSTITUTO DE PESQUISA E ESTRATÉGIA ECONÔMICA DO CEARÁ – IPECE. **Perfil Municipal 2017 – Fortaleza**. Fortaleza-CE, Ano I, jan., 2018. 18p.
- IRIARTE, Iñaki *et al.* Synthesis of kaolinite with a high level of Fe<sup>3+</sup> for Al substitution. **Clays and Clay Minerals**, v. 53, n. 1, p. 1-10, 2005.
- JACOMINE, Paulo Klinger Tito. Distribuição geográfica, características e classificação dos solos coesos dos tabuleiros costeiros. In: REUNIÃO TÉCNICA SOBRE SOLOS COESOS DOS TABULEIROS COSTEIROS, 1996, Cruz das Almas. **Anais**. Aracaju: Embrapa-CPATC, 1996. p.13-26.
- JACOMINE, Paulo Klinger Tito. Evolução do conhecimento sobre solos coesos no Brasil. In: WORKSHOP COESÃO EM SOLOS DOS TABULEIROS COSTEIROS, 2001, Aracajú. **Anais**. Aracajú: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2001. p.19-46.
- JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards)**. International Centre for Diffraction Data. Pennsylvania, USA., 1981.
- Ji, Wenjun *et al.* Prediction of soil attributes using Chinese soil spectral library and standardized spectra recorded at field conditions. **Soil & Tillage Research**, v. 155, p. 492-500, 2016.
- JONG VAN LIER, Q.; VIDAL-TORRADO, P. PHI: Programa de microcomputador para análise estatística da granulometria de sedimentos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 16, p. 277-281, 1992.
- JOHAS, Ruth Andrade Leal; CLAESSEN, Marie Elisabeth Christine; DURIEZ, Maria Amélia de Moraes. Amorfos: identificação por diferentes metodologias em alguns solos doo Acre. **Boletim de Pesquisa**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 17p., 1997.
- KOÇAK, Ali; WYATT, Waliah; COMANESCU, Mircea Alex. Comparative study of ATR and DRIFT infrared spectroscopy techniques in the analysis of soil samples. **Forensic Science International**, v. 328, 2021.
- LAMINE, Salim *et al.* Heavy metal soil contamination detection using combined geochemistry and field spectroradiometry in the United Kingdom. **Sensors**, v. 19, n. 762, feb., 2019.

- LIANG, Kaiqi *et al.* Radon attenuation characteristics of compacted soil layer for uranium mill tailings pond subjected to drying-wetting cycles. **Science of The Total Environment**, v. 851, part. 2, dez., 2022.
- LIEW, Y. M. *et al.* Processing and characterization of calcined kaolin cement powder. **Construction and Building Materials**, v. 30, p. 794-802, 2012.
- LIMA, Herdjanía Veras de *et al.* Index of soils physical quality of hardsetting soils on the brazilian coast. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 38, p. 1722-1730, 2014.
- LIMA NETO, José de Almeida *et al.* Caracterização e gênese do caráter coeso em latossolos amarelos e argissolos dos tabuleiros costeiros do estado de Alagoas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 1001-1011, 2009.
- LIRA, Elder Cunha de *et al.* Caracterização Mineralógica e estrutural de Solos Sob Diferentes Sistemas de Uso. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 35º., 2015, Natal/RN. **Anais [...]** Natal: 2015. p. 1 - 4.
- LIU, Jinbao *et al.* Prediction of soil organic carbon with different parent materials development using visible-near infrared spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 204, p. 33-39, jun., 2018.
- LIU, Yi *et al.* Application of Spectrally Derived Soil Type as Ancillary Data to Improve the Estimation of Soil Organic Carbon by Using the Chinese Soil Vis-NIR Spectral library. **Remote Sensing**, v. 10, 6 nov., 2018. DOI: 10.3390/rs10111747.
- MACHADO, G. S. *et al.* Sistema de gerenciamento de dados para análise de solos por espectroscopia molecular. **Revista Jovens Pesquisadores**, Santa Cruz do Sul, v. 9, n. 1, p. 35-46, jan./jun., 2019.
- MAO, Na; WEI, Xiaorong; SHAO, Mingan. Soil type dependent effects of drying-wetting sequences on aggregates and their associated OC and N. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 10, abr., 2022.
- MA, Renming *et al.* Evaluation of soil aggregate microstructure and stability under wetting and drying cycles in two Ultisols using synchrotron-based X-ray micro-computed tomography. **Soil and Tillage Research**, v. 149, jun., 2015.
- MARTINS, Juliano Araújo *et al.* Sensoriamento remoto na determinação de atributos de um nitossolo sob aplicação de vinhaça. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 38, p. 959-971, 2014.
- MARTINS, Talita. **Caracterização mineralógica e da matéria orgânica do solo por técnicas Espectroscópicas e DRX**. Orientador: Sérgio da Costa Saab. Dissertação, Mestrado em Química Aplicada, Ponta Grossa, UEPG, 2009, 177p.
- MAURI, Jocimar *et al.* Dispersante químicos na análise granulométrica de latossolos. **R. Brasi. Ci. Solo**, v. 35, p. 1277-1284, 2011.

McKEAGUE, J. A.; DAY, J. H. Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Can. J. Soil Sci.**, v. 46, 1966.

MENDONÇA, E. S.; MATOS, E. S. **Matéria Orgânica do Solo: Métodos de Análise**. Viçosa, MG. 2005. 81 p.

MENEZES, Ademir Silva *et al.* Functionality of the porous network of Br horizons of soils with and without cohesive character. **Geoderma**, v. 313, p. 290-297, 2018.

MILLER, W. P. E MILLER, D. M. A micro-pipette method for soil mechanical analysis. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 18:1, 1-15 p., 1987.

MOLINA JR, Walter Francisco; PIEDADE, Sônia Maria Stefano; AMARAL, Juarez Rennó. Penetration resistance in a latosol under different moisture and penetration speeds. **Revista Ceres: Viçosa**, v. 60, n. 5, p. 715-721, set./out., 2013.

MORAES, Elisabete Caria; FIORIO, Peterson Ricardo. **Fundamentos de Sensoriamento Remoto**. Piracicaba: Esalq – USP, 2011. 57 slides. Disponível em: [http://www.leb.esalq.usp.br/disciplinas/Topo/LEB5838/Peterson/Fundamentos\\_energia\\_pos.pdf](http://www.leb.esalq.usp.br/disciplinas/Topo/LEB5838/Peterson/Fundamentos_energia_pos.pdf). Acesso em: 16 abr. 2022.

MOREAU, Ana Maria Souza dos Santos *et al.* Caracterização de solos de duas topossequências em tabuleiros costeiros do sul da Bahia. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 30, p. 1007-1019, 2006.

NAWAR, Said; MOUAZEN, Abdul M. Optimal sample selection for measurement of soil organic carbon using on-line vis-NIR spectroscopy. **Computers and Electronics in Agriculture**, 151, jun., 2018.

NIST - NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Espectro IR oxalato de amônio, 1970. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=B6000086&Mask=80#Refs>. Acesso em: 1 ago., 2023.

NOCITA, Marco *et al.* Prediction of soil organic carbon for different levels of soils moisture using Vis-NIR spectroscopy. **Geoderma**, v. 199, p. 37-42, 2013.

NOCITA, Marco *et al.* Soil spectroscopy: an opportunity to be seized. **Global Change Biology**, v. 21, p. 10-11, 2015.

NUNES, Fábio Carvalho *et al.* Solos vermelhos e amarelos coesos de tabuleiros costeiros: gênese, evolução e influência da neotectônica. **Caminhos de Geografia**, Uberlândia, v. 20, n. 72, p. 294-314, dez., 2019.

OLIVEIRA, Luiz Bezerra de *et al.* Caracterização de adensamento no subsolo de uma área de “tabuleiro” da estação experimental do Curado, Recife. **Pesq. Agropec. Bras.**, v. 3, p. 207-214, 1968.

- OLIVEIRA, Teógenes Senna de; COSTA, Liovando Marciano de; SCHAEFER, Carlos Ernesto. Water-dispersible clay after wetting and drying cycles in four Brazilian oxisols. **Soil & Tillage Research**, v. 83, p. 260-269, 2005.
- OriginPro**, 2023b 10.0.5.157 (*Learning Edition*). OriginLabCorporation, Northampton, MA, EUA.
- PAES, Ésio de Castro *et al.* Land use, management and physical attributes of dense Ferralsols in tropical northeastern Brazil. **Catena**, v. 203, 31 mar., 2021.
- PARFITT, R. L.; FURKERT, R. J.; HENMI, T. Identification and structure of two types of allophane from volcanic ash soils and tephra. **Clays and Clay Minerals**, v. 28, n. 5, p. 328–334, 1980.
- PINHEIRO, Leandro da Silva *et al.* Determinação do teor de oxalato em alimentos e a sua influência desse íon no organismo humano. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 15, 2021.
- PIRES, Luiz F. *et al.* X-ray microtomography analysis of soil pore structure dynamics under wetting and drying cycles. **Geoderma**, v. 362, 2020.
- QUEIROZ, A. S. *et al.* Elementary mass for the particle-size analysis. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 53:6, 752-758 p., 2022. DOI: 10.1080/00JOH103624.2022.2028813.
- RAMAROSON, Volaniaina H. *et al.* Mineralogical analysis of ferralitic soils in Madagascar using NIR spectroscopy. **Catena**, 168, ago., 2018.
- RENNERT, Thilo. Wer-chemical extractions to characterise pedogenic Al and Fe species – a critical review. **Soil Research**, v. 57, p. 1-16, 2019.
- RIBEIRO, Lucedino Paixão. Gênese, evolução e degradação dos solos amarelos coesos dos tabuleiros costeiros. In: REUNIÃO TÉCNICA SOBRE SOLOS COESOS DOS TABULEIROS COSTEIROS, 1996, Cruz das Almas. **Anais**. Aracaju: Embrapa-CPATC, 1996. p.27-35.
- RIBEIRO, Mateus Rosas. Características morfológicas dos horizontes coesos dos solos dos Tabuleiros Costeiros. **Anais Workshop Coesão em Solos dos Tabuleiros Costeiros**, Aracajú, p. 161-168, 2001.
- RIBEIRO, Paula Godinho *et al.* Spectral and Soil Quality Index for Monitoring Environmental Rehabilitation and Soil Carbon Stock in an Amazonian Sandstone Mine. **Sustainability**, v. 14, n. 597, 2022.
- RIZZO, Rodnei; DEMATTÊ, José A. M.; LACERDA, Marilusa Pinto Coelho. Espectros vis-NIR do solo e *fuzzy* k-médias aplicados na delimitação de unidades de mapeamento de solos em topossequências. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 39, p. 1533-1543, 2015.
- R Core Team (2023). **R**: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.

SANTANA, D. S. *et al.* Modelagem da transferência das pressões aplicadas na superfície de um argissolo do tabuleiros costeiros. **Scientific Electronic Archives**, v. 13, n. 7, jul., 2020.

SANTOS, Humberto Gonçalves dos *et al.* **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília, DF: Embrapa, 2018. 5. ed., rev. e ampl. 356 p. Disponível em: <https://www.embrapa.br/solos/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1094003/sistema-brasileiro-de-classificacao-de-solos>. Acesso em: 14 mar. 2022.

SANTOS, Sarah Moura Batista dos; FRANCA-ROCHA, Washington de Jesus Sant'anna da. Biblioteca espectral de solos em uma área no município de Mucugê - BA. **Anais XVII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto – SBSR**, João Pessoa-PB, Brasil, 25 a 29 de abril de 2015, INPE.

SISVAR. Versão 5.7. [s.n.]: FERREIRA, Daniel Furtado; 2018. Disponível em: <http://www.dex.ufla.br/~danielff/programas/sisvar.html>. Acesso em: 24 mar. 2020.

SCHOSSLER, Thiago Rodrigo *et al.* Geospatial variation of physical attributes and sugarcane productivity in cohesive soils. **Precision Agriculture**, v. 20, p. 1274-1291, 2019.

SHI, Zhou *et al.* Development of a national VNIR soil-spectral library for soil classification and prediction of organic matter concentrations. **Science China Earth Sciences**, v. 57, n. 7, p. 1671-1680, jul., 2014.

SILVA, Ryshardson Geovane Pereira de Oliveira e. **Espectroscopia de reflectância no mapeamento e modelagem de solos no Semiárido**. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

SOMAVILLA, André *et al.* Role of compaction and drying-wetting cycles on the capability of precompression stress to indicate load history of heavily disturbed soils. **Geoderma**, v. 401, nov., 2021.

SOUZA, Arnaldo Barros e *et al.*, Surface reflectance and pXRF for assessing soil weathering indexes. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 115, feb., 2022.

SOUZA, Luciano da Silva *et al.* Distribuição do sistema radicular de citros em uma topossequência de solos de tabuleiro costeiros do Estado da Bahia. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 32, p. 503-513, 2008.

SOUZA, Luciano da Silva. Uso e manejo dos solos coesos dos tabuleiros costeiros. In: REUNIÃO TÉCNICA SOBRE SOLOS COESOS DOS TABULEIROS COSTEIROS, 1996, Cruz das Almas. **Anais**. Aracaju: Embrapa-CPATC, 1996. p.36-75.

SOUZA, Marcos José Nogueira de Souza *et al.* **Diagnóstico geoambiental do município de Fortaleza: Subsídios ao Macrozoneamento Ambiental e à revisão do Plano Diretor Participativo – PDPFor**. Fortaleza: 23 out., 2007, p. 173.

SRINIVASAN, Vinju Vasudevan. Characterizations and synergistic catalytic activity of bimetallic Al-Fe-TUD-1. **Materials Research Bulletin**, v. 70, p. 914-919, out., 2015.

STEVENS, Antoine *et al.* Prediction of soil organic carbon at the European scale by visible and Near InfraRed reflectance spectroscopy. **PLOS ONE**, v. 8, n. 6, jun., 2013.

SUCHA V. *et al.* Hydrothermal synthesis of ammonium illite. **American Mineralogist**, v. 83, p. 58-67, 1998.

SUMMERAUER, Laura *et al.* The central African soil spectral library: a new soil infrared repository and a geographical prediction analysis. **Soil**, v. 7, p. 693-715, 2021.

TEIXEIRA, Paulo César *et al.* **Manual de métodos de análise de solo**. 3. ed. rev. e ampl. - Brasília, DF: Embrapa, 2017. 574 p.

TERRA, Fabrício da Silva; DEMATTÊ, José A. M.; VISCARRA ROSSEL, Raphael A. Proximal spectral sensing in pedological assessments: vis-NIR spectra for soil classification based on weathering and pedogenesis. **Geoderma**, jan., 318, 2018.

TERRA, Fabrício da Silva. **Espectroscopia de reflectância do visível ao infravermelho médio aplicada aos estudos qualitativos e quantitativos de solos**. 2011. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2011.

The jamovi project (2022). **jamovi**. (Version 2.3) [Computer Software]. Retrieved from <https://www.jamovi.org>.

TIWARI, Nitin; SATYAM, Neelima; SINGH, Kundan. Effect of Curing on Micro-Physical Performance of Polypropylene Fiber Reinforced and Silica Fume stabilized Expansive Soil Under Freezing Thawing Cycles. **Scientific Reports**, 10:7624, 2020.

TORMENA, Cássio Antonio *et al.* Quantificação da resistência tênsil e da friabilidade de um Latossolo Vermelho distroférico sob plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 1, p. 943–952, 2008.

TORMENA, C. A.; SILVA, A. P.; LIBARDI, P. L. Caracterização do intervalo hídrico ótimo de um Latossolo Roxo sob plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 22, p. 573-581, 1998.

VASCONCELOS, Romero Falcão Bezerra de *et al.* Estabilidade de agregados de um latossolo amarelo distrocoeso de Tabuleiro Costeiro sob diferentes aportes de resíduos orgânicos de cana-de-açúcar. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 34, p. 309-316, 2010.

VIANA, João Herbert Moreira; DONAGEMMA, Guilherme Kangussú. Influência da temperatura de secagem da amostra na proporção das frações granulométricas de alguns Latossolos. **Comunicado Técnico**, Embrapa: Sete Lagoas – MG, dez., 2011.

VIEIRA, Juliana Matos. **Contribuição de compostos de baixa cristalinidade e ciclos de umedecimento e secagem na gênese do caráter coeso em solos do Ceará**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

VIEIRA, Juliana Matos *et al.* Contribuição de material amorfo na gênese de horizontes coesos em Argissolos dos Tabuleiros Costeiros do Ceará. **Revista Ciência Agronômica**, v. 43, n. 4, p. 623-632, 2012.

VIEIRA, Juliana Matos. **Fatores físicos e agentes químicos envolvidos na gênese de solos com caráter coeso**. 2019. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

VISCARRA ROSSEL, R. A. *et al.* A global spectral library to characterize the world's soil. **Earth-Science Reviews**, v. 155, p. 198-230, 2016.

VISCARRA ROSSEL, R. A. *et al.* Using a legacy soil sample to develop a mid-IR spectral library. **Australian Journal of Soil Research**, v. 46, p. 1-16, 2008.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; MCBRATNEY, A. B. Chapter 13: Diffuse reflectance spectroscopy as a tool for digital soil mapping. *In*: HARTEMINK, A. E. *et al.* (eds.). **Digital Soil Mapping with Limited Data**. Australia: Springer Science + Business Media B. V., 2008. p. 165-172.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; MGLYNN, R. N.; MCBRATNEY, A. B. Determining the composition of mineral-organic mixes using UV-vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, 137, p. 70-82, 2006.

VOLKOV, Dmitry S.; ROGOVA, Olga B.; PROSKURNIN, Mikhail A. Organic Matter and Mineral Composition of Silicate Soils: FTIR Comparison Study by Photoacoustic, Diffuse Reflectance, and Attenuated Total Reflection Modalities. **Agronomy**, v. 11, 1879, set., 2021.

WATTS, C.W.; DEXTER, A. R. Soil friability: theory, measurement and the effects of management and organic carbon content. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 49, p. 73-84, 1998.

**XPowderX Software Ver. 2023.04.24**. Obs.60.19.6.25. J Daniel Martín. Ronda 101, Atalaya 1 - 2ªA. 18003, Granada (Espanha). ISBN 978-84-16478-87-3. Lgl. Dp. GR 780-2016.

YEOMANS, J.C. & BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 19:13, 1467-1476, 1988. Online. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00103628809368027>. Acesso em: 01 de fevereiro de 2020.

YUAN, Baoling *et al.* Degradation of dimethyl phthalate (DMP) in aqueous solution by UV/Si-FeOOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 379, n. 1-3, p. 157-162, abr., 2011.

ZHENG, Yong *et al.* Nano-SiO<sub>2</sub> modified basalt fiber for enhancing mechanical properties of oil well cement. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 648, set., 2022.

ZHOU, Shengnan *et al.* Tracking in-situ soil aggregate turnover under raindrop impact and wetting-drying cycles using rare earth elements. **Catena**, v. 213, jun., 2022.

## ANEXO A - DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

<b>ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO</b> <b>Eutrófico típico</b>	<b>ARGISSOLO AMARELO</b> <b>Eutrocoeso</b> <b>típico</b>
<b>Ap</b> - 0-8cm; bruno muito escuro (7,5YR 3/2 úmida), bruno (7,5YR 5/2 seca); fraca média a grande granular; macia, solta, não plástica e não pegajosa; transição plana e clara.	<b>Ap</b> – Idem.
<b>AE</b> - 8-15 cm; bruno muito escuro (7,5YR 3/3 úmida), bruno (7,5YR 5/3 seca); fraca, média a grande, granular e fraca, média, blocos subangulares; macia, muito friável, não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.	<b>AE</b> – Idem.
<b>E</b> - 15-32 cm; bruno-escuro (7,5YR 4/3 úmida), bruno-claro (7,5YR 6/3 seca); fraca a moderada, média a grande, blocos subangulares; ligeiramente dura, muito friável, não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.	<b>E</b> – Idem.
<b>EB</b> - 32-62 cm; bruno-avermelhado (5YR 5/4 úmida), bruno-avermelhado-claro (5YR 6/4 seca); moderada, média a grande, blocos subangulares; ligeiramente dura, muito friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e gradual.	<b>EB</b> – Idem.
<b>BE</b> - 62-96 cm; vermelho-amarelado (5YR 5/6 úmida), amarelo-avermelhado (5YR 6/6 seca); moderada a forte, média a grande, blocos subangulares; dura, muito friável, plástica e pegajosa; transição ondulada e clara.	<b>BE</b> - 62-96 cm; bruno-amarelado (10YR 5/6 úmida), bruno-amarelado-claro (10YR 6/4 seca); moderada a forte, média a grande, blocos subangulares; dura, muito friável, plástica e pegajosa; transição ondulada e clara.
<b>Bt1</b> - 96-145cm; vermelho-amarelado (5YR 5/8 úmida), amarelo-avermelhado (5 YR 6/8 seca); maciça com tendência a formação de blocos subangulares; extremamente duro, friável a firme, plástica e pegajosa; transição irregular e gradual.	<b>Bt1</b> - 96-145cm; amarelo-avermelhado (7,5YR 6/8 úmida), amarelo-avermelhado (7,5 YR 7/6 seca); maciça com tendência a formação de blocos subangulares; extremamente duro, friável a firme, plástica e pegajosa; transição irregular e gradual.
<b>Bt2</b> - 145-190 cm+; vermelho- amarelado (5YR 5/8 úmida), amarelo-avermelhado (5YR 6/8 seca); moderada, média, blocos subangulares; muito duro a extremamente duro, friável, plástica e pegajosa.	<b>Bt2</b> – Idem.
<b>RAÍZES</b> - Muitas finas e médias no horizonte Ap; comuns finas em AE; poucas finas em E; raras finas em EB e BE.	<b>RAÍZES</b> – Idem.
<b>OBSERVAÇÕES</b> – Horizonte Bt1 apresenta caráter coeso; Horizontes Bt1 e Bt2 apresentam mosqueados médios comuns difusos.	<b>OBSERVAÇÕES</b> - Horizonte Bt1 apresenta caráter coeso; Horizontes Bt1 e Bt2 apresentam mosqueados médios comuns proeminentes (2,5 YR 5/8).

## ANEXO B - DADOS ANALÍTICOS

### ARGISSOLO AMARELO Eutrocoeso típico

#### Análises Químicas

Hor.	Prof. cm	Cátions trocáveis					H	SB <sup>1</sup>	T <sup>2</sup>	V <sup>3</sup> %
		Ca	Mg	K	Na	Al				
Ap1	0-8	3	4,4	0,36	0,37	0,2	2	8,13	10,33	79
AE	8-15	2	3,8	0,21	0,37	0,2	1,2	6,39	7,79	82
E	15-32	1,4	2,8	0,24	0,36	0,4	1,8	4,79	6,99	69
EB	32-62	1,4	3,2	0,30	0,43	0,4	1,8	5,33	7,53	71
BE	62-96	2,2	2	0,39	0,41	0,6	1,5	5,00	7,10	70
Bt1	96-145	1,6	3,8	0,40	0,43	0,6	1,6	6,23	8,43	74
Bt2	145-190+	1,8	3	0,17	0,46	0,4	1,6	5,43	7,43	73

#### Análises Físicas

	Prof cm	Areia	Silte	Argila
		g.kg <sup>-1</sup>		
Ap1	0-8	826	109	65
AE	8-15	823	91	87
E	15-32	810	66	124
EB	32-62	706	78	216
BE	62-96	614	94	292
Bt1	96-145	459	101	440
Bt2	145-190+	479	108	413

Fonte: Vieira, 2013.

\*1 - S: Soma de Bases; 2 - T: CTC total; 3 - V%: Saturação por Bases.