



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS APLICADAS

**MARCELI TERRA DE OLIVEIRA**

**COMPORTAMENTO ESPECTRAL DE ANTROPOSSOLOS DECAPÍTICOS  
REVEGETADOS COM ADIÇÃO DE LODO DE ESGOTO**

Dissertação de Mestrado nº 119

*Área de Concentração: Geoprocessamento e Análise Ambiental*

Brasília – DF

2017

**MARCELI TERRA DE OLIVEIRA**

**COMPORTAMENTO ESPECTRAL DE ANTROPOSSOLOS DECAPÍTICOS  
REVEGETADOS COM ADIÇÃO DE LODO DE ESGOTO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências Aplicadas do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Geociências Aplicadas, cuja área de concentração é Geoprocessamento e Análise Ambiental.

**Prof. Dr. Gustavo Macedo de Mello Baptista**

Orientador

Brasília – DF

2017

## FICHA CATALOGRÁFICA

TERRA-OLIVEIRA, Marcell

Comportamento Espectral de Antropossolos Decapíticos  
Revegetados com Adição de Lodo de Esgoto.

146p.

Dissertação de Mestrado nº XX - Universidade de Brasília /  
Instituto de Geociências, 2017.

1. Recuperação de Áreas Degradadas; 2. Espectroscopia de  
Reflectância; 3. Difractometria de Raio X 4. Mineralogia; 5.  
Antropossolos Decapíticos.

### REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

TERRA-OLIVEIRA, M. Comportamento Espectral de Antropossolos Decapíticos  
Revegetados com Adição de Lodo de Esgoto. 2017. 146p. Dissertação de Mestrado  
– Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília – Distrito Federal.

### CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Marcell Terra de Oliveira

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Comportamento Espectral de Antropossolos  
Decapíticos Vegetados com Adição de Lodo de Esgoto

GRAU: Mestre

ANO: 2017

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta  
dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para  
propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva-se a outros direitos de  
publicação e nenhuma parte desta dissertação pode ser reproduzida sem  
autorização por escrito do autor.

---

Marcell Terra de Oliveira

marcellterra@gmail.com

**MARCELI TERRA DE OLIVEIRA**

**COMPORTAMENTO ESPECTRAL DE ANTROPOSSOLOS DECAPÍTICOS  
REVEGETADOS COM ADIÇÃO DE LODO DE ESGOTO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências Aplicadas do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Geociências Aplicadas, cuja área de concentração é Geoprocessamento e Análise Ambiental.

8 de agosto de 2017

---

Prof. Dr. Gustavo Macedo de Mello Baptista (Presidente – UnB)

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Tati de Almeida (UnB)

---

Dr. Rodrigo Studart Corrêa (Universidade Católica de Brasília/UCB)

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Nilza e Marcelo, pois cada conquista da minha vida só foi possível por conta de toda a base, amor, confiança e apoio dos dois. Sem vocês de nada eu seria.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por todo apoio emocional, psicológico, financeiro, sem vocês este trabalho não seria possível.

Ao Jack, meu companheiro de vida e de alma, por toda a tranquilidade, todo o equilíbrio que me faltava, todo o amor e pela aliança de casamento de Bul-Kathos.

Ao mestre Khalil, o irmão que a vida me presenteou, por cada momento que passamos juntos, principalmente os difíceis, os quais nos permitiram amadurecer e evoluir juntos tendo a certeza da incondicionalidade do nosso amor e amizade um pelo outro.

À família IG-UnB e ao Laboratório de Sensoriamento Remoto e Análise Espacial: Sofia, Ryan, Cíntia, Ilanna, Henrique, Carol, Diogo, Emmanuel, Débora, Kássia, Derlayne, Deorgia, Mayara por cada ajuda, seja no trabalho ou no dia-a-dia.

Aos meus queridos amigos Helo (amiga irmã), Felipe (*Master Science Bro*), Anand, Lilian, Ray e Chineis, Laeticia, Thaís, Lucas, Léo Victor, Sandra, Lúcio e Gleici por cada momento, cada história. Também a todas as amigas dançantes da Companhia Diva's Dincer, que fazem toda a diferença na minha vida.

Ao meu pai acadêmico Gustavo por esses seis anos de convivência, de muito aprendizado na ciência e na vida, por todas as oportunidades, conte comigo sempre.

Ao Rodrigo Studart pela oportunidade no projeto, pelas orientações e histórias sempre muito bem-vindas.

A todos os professores do IG sempre dispostos a ajudar, principalmente às professoras Edi, Tati e Rejane que fizeram toda a diferença para meu trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelo suporte à pesquisa desenvolvida.

“Algumas batalhas são vencidas com espadas e lanças, outras com papel e caneta”.

*Twyn Lannister – George R. R. Martin*

## RESUMO

Devido à constante mudança e alteração dos solos por meio de interferência humana, uma nova classificação foi empregada para melhor discriminação: os Antropossolos. Esses são classificados como decapíticos quando há remoção dos horizontes superficiais. Substratos minerados apresentam atributos muito diversos daqueles presentes em solos e são materiais que limitam severamente o desenvolvimento vegetal devido a fatores físicos, químicos e biológicos desfavoráveis, baixa capacidade de retenção de água, baixa concentração de matéria orgânica e de nutrientes disponíveis, cuja consequência é o prejuízo da sucessão ecológica local. Uma forma de recuperar esses solos é por meio do tratamento com lodo de esgoto, o qual repõe a matéria orgânica e proporciona crescimento vegetal espontâneo. Estudos ainda são necessários para avaliar a eficácia do tratamento, bem como o impacto que esse tratamento pode causar e também o mapeamento desses solos reconstruídos com lodo de esgoto. O propósito deste trabalho foi analisar o comportamento espectral de duas áreas de antropossolos decapíticos revegetados há duas décadas com lodo de esgoto no Distrito Federal, por meio de espectroscopia de reflectância. As amostras também foram submetidas à difratometria de raio X (DRX), como forma de validação da identificação de minerais dos espectros. Foi observada diferenças na dinâmica mineralógicas ao se comparar as amostras de solo pós tratamento e o substrato. Após a aplicação dos métodos, cálculo de profundidade de feição e intensidade integrada dos picos, foi verificado o grau de correlação entre os métodos para as razões de caulinita e gibbsita para o Latossolo e Cambissolo de, respectivamente, 0,92 e 0,98, e para hematita e goethita de, respectivamente, 0,70 e -0,81. Foi observada ainda a presença de todos os minerais citados em ambos os tipos de solo, sendo que o Cambissolo se diferencia pela presença do mineral illita. As parcelas de substrato apresentaram teor mais caulínico, enquanto as parcelas que foram submetidas à incorporação do lodo de esgoto apresentaram teor mais gibbsítico. Já na análise discriminante, duas hipóteses foram testadas: a separação do tipo de solo e solos tratados e não tratados. A espectroscopia de reflectância apresentou maiores valores de probabilidade de acerto com todos os minerais e razões em comparação com o método de DRX. Em relação às diferentes profundidades analisadas, as duas primeiras profundidades (0-5 e 5-15 cm) do solo tratado com lodo de esgoto apresentaram maiores registros do mineral gibbsita, o que reforça a ideia de o manejo exercer algum tipo de influência na dinâmica mineralógica do solo, uma vez que a profundidade de 15-30 cm apresentou maior similaridade com a parcela de substrato. Isso pode indicar que o lodo de esgoto é um elemento catalisador do processo de intemperismo biológico, o qual contribuiu de maneira indireta para a alteração química observada nas parcelas do solo.

**Palavras-chave:** Recuperação de Áreas Degradadas, Espectroscopia de Reflectância, Difratometria de Raio X, Mineralogia, Antropossolos Decapíticos.

## ABSTRACT

*Due to the constant change and alteration on the soils through human interference, a new classification is applied for better discrimination: the Anthroposols. These are classified as decapitated when the superficial horizons are removed. These mineralized substrates present very different attributes from those present in soils and are materials that severely limit plant growth and development due to unfavorable physical, chemical and biological factors, such as: soil structure, low water retention capacity, low organic matter concentration and available nutrients, the consequence of which is the damage to the local ecological succession. One way to recover these soils is through treatment with sewage sludge, which replenishes the organic matter and provides spontaneous plant growth. Studies are necessary to evaluate the effectiveness of the treatment as well as the impact that this type of treatment can cause, along with a better mapping of these revegetated soils. The purpose of this work was to analyze the spectral behavior of two areas of decapitated Anthroposols recovered with sewage sludge in the Federal District, by means of reflectance spectroscopy, in a way that it was possible to create a spectral library for this new subclass of the Anthroposols. The samples were also exposed to X-ray diffraction (XRD), to validate the identification of minerals of the spectrum. Differences in the mineralogical dynamics were observed when comparing the soil samples after treatment and the substrate. After the implementation of the methods, calculation of feature's depth and integrated intensity of the peaks, it was verified a degree of correlation between the methods for the kaolinite and gibbsite ratios and the Oxisols and Inceptisols, respectively, of 0.92 and 0.98, and for hematite and goethite of, respectively, 0.70 and -0.81. It was also observed the presence of all the minerals mentioned in both types of soil, and the Inceptisols is distinguished by the presence of the illite mineral. The substrate portions had more kaolinite content, while the portions that were submitted to the incorporation of the sewage sludge presented more gibbsite content. Furthermore, in the discriminant analysis, two hypotheses were tested: the separation of soil type and treated or untreated soils. Reflectance spectroscopy presented higher values of probability of success with all minerals and ratios compared to the XRD method. In relation to the different depths analyzed, the first two depths (0-5 and 5-15 cm) of the soil treated with sewage sludge presented greater records of the gibbsite mineral, which reinforces the idea that the management exerts some type of influence in the mineralogical dynamics of the soil, since the depth of 15-30 cm presented greater similarity with the substrate portion. This may indicate that sewage sludge is a catalyzer element of the biological weathering process, which, in turn, contributed indirectly to the chemical alteration observed in the soil portions.*

**Keywords:** Recovery of Degraded Areas, Reflectance Spectroscopy, X Ray Diffraction, Mineralogy, Anthroposols.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASCII – *American Standard Code for Information Interchange.*

ASD – *Analytical Spectral Devices.*

CAESB – Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal.

CE – Condutividade Elétrica.

CODEPLAN – Companhia de Planejamento do Distrito Federal.

CR – Cambissolo Revegetado.

CS – Cambissolo Substrato.

CTC – Capacidade de Troca Catiônica.

Cd – Cambissolo.

DF – Distrito Federal.

DRX – Difractometria de Raio X.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto.

FAO – *Food and Agriculture Organization.*

FWHM – *Full Width at Half Maximum.*

Gb – Gibbsita.

Gt – Goethita.

Hm – Hematita.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.

ICDD – *International Centre for Diffraction Data.*

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia.

Kt – Caulinita.

LR – Latossolo Revegetado.

LS – Latossolo Substrato.

Lv – Latossolo.

MDI – *Minerals Data Incorporated.*

NIR – *Near-Infrared.*

QI – Quadra Interna.

REV – Revegetado.

RS<sup>3</sup> – Rocscience.

SiBCS – Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.

SUBS – Substrato.

SWIR – *Short-wave Infrared.*

TSG – *The Spectral Geologist.*

USGS – *United States Geological Survey.*

UV – Ultravioleta.

Vis – Visível.

VNF – *Vibração Não-Fundamental.*

VNIR – *Visible and Near-Infrared.*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - a) geometria da equação de Bragg e b) número de ordem (n) de raios difratados a diferentes ângulos de incidência. ....	38
Figura 2 - Curvas espectrais de minerais puros de goethita e hematita ao longo do espectro eletromagnético com a função Stack Plots.....	43
Figura 3 – Difratoograma da amostra revegetada do Cambissolo (0-5 cm) para representação do pico principal do mineral goethita. ....	44
Figura 4 – Difratoograma da amostra de substrato do Latossolo (0-5 cm) para representação do pico principal do mineral hematita. ....	45
Figura 5 - Curva espectral do mineral puro caulinita ao longo do espectro eletromagnético.....	47
Figura 6 - Difratoograma da amostra de substrato do Latossolo (15-30 cm) para representação dos picos das reflexões 001 e 002, respectivamente, do mineral caulinita. ....	49
Figura 7 - Curva espectral do mineral puro gibbsita ao longo do espectro eletromagnético.....	52
Figura 8 - Difratoograma da amostra revegetada do Cambissolo (0-5 cm) para representação do pico principal do mineral gibbsita. ....	53
Figura 9 - Curva espectral do mineral puro ilita ao longo do espectro eletromagnético.....	55
Figura 10 - Difratoograma da amostra de substrato do Cambissolo (15-30 cm) para representação dos picos das reflexões 001, 002 e 003 respectivamente, do mineral ilita. ....	56
Figura 11 - Áreas de estudo da coleta das amostras de solo. A área da QI 29 1997 de Latossolo e a da BR 060 2002 de Cambissolo, as quais receberam tratamento com o lodo de esgoto nos anos 1997 e 2002, respectivamente. ....	60
Figura 12 - Imagem de satélite da área da QI 29, a qual recebeu tratamento com lodo de esgoto em 1997.....	61
Figura 13 - Imagem de satélite da área da BR 060, a qual recebeu tratamento com lodo de esgoto em 2002.....	61
Figura 14 - Ambiente de trabalho para a coleta dos espectros de solo por meio do espectrorradiômetro FieldSpec® 3. A) notebook com software RS3; B) FieldSpec® 3; C) sonda de contato, acessório do espectrorradiômetro, com a fibra óptica conectada; D) amostra de solo. ....	65

Figura 15 - Conceito de profundidade de absorção ou <i>band depth</i> a partir de espectro com remoção do contínuo. ....	66
Figura 16 - Fluxograma da rotina de laboratório para separação e preparação de lâminas da fração argila, na difratometria de raios X. ....	67
Figura 17 - Lâminas para análise da fração argila preparadas. ....	68
Figura 18 - Biblioteca espectral de todas as amostras de solo tratado com o lodo de esgoto da área de Latossolo (QI 29 1997). São apresentados três perfis (A, B e C) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm).....	70
Figura 19 - Biblioteca espectral de todas as amostras de solo substrato, ou seja, que não foram tratadas com o lodo de esgoto, da área de Latossolo (QI 29 1997). São apresentados três perfis (A, B e C) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm). ....	72
Figura 20 - Biblioteca espectral do primeiro ponto de coleta (A) das amostras de solo da área de Latossolo (QI 29 1997). São apresentados dois perfis (S – substrato e R – tratado com lodo) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm). 73	
Figura 21 - Biblioteca espectral do segundo ponto de coleta (B) das amostras de solo da área de Latossolo (QI 29 1997). São apresentados dois perfis (S – substrato e R – tratado com lodo) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm). ....	74
Figura 22 - Biblioteca espectral do terceiro ponto de coleta (C) das amostras de solo da área de Latossolo (QI 29 1997). São apresentados dois perfis (S – substrato e R – tratado com lodo) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm). 75	
Figura 23 - Biblioteca espectral de todas as amostras de solo substrato, ou seja, que não foram tratadas com o lodo de esgoto, da área de Latossolo (QI 29 1997). São apresentados três perfis (A, B e C) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm). Nessa figura o espectro eletromagnético foi restrito à região do infravermelho para melhor visualização das feições dos minerais (1300-2500 nm).....	76
Figura 24 - Biblioteca espectral de todas as amostras de solo tratado com o lodo de esgoto, da área de Latossolo (QI 29 1997). São apresentados três perfis (A, B e C) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm). Nessa figura o espectro eletromagnético foi restrito à região do infravermelho para melhor visualização das feições dos minerais (1300-2500 nm). ....	77

Figura 25 - Biblioteca espectral de todas as amostras de solo tratado com o lodo de esgoto da área de Cambissolo (BR 060 2002). São apresentados três perfis (A, B e C) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm). .....	78
Figura 26 - Biblioteca espectral de todas as amostras de solo substrato, ou seja, que não foram tratadas com o lodo de esgoto, da área de Cambissolo (BR 060 2002). São apresentados três perfis (A, B e C) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm). .....	79
Figura 27 - Biblioteca espectral do primeiro ponto de coleta (A) das amostras de solo da área de Cambissolo (BR 060 2002). São apresentados dois perfis (S – substrato e R – tratado com lodo) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm). .....	80
Figura 28 - Biblioteca espectral do segundo ponto de coleta (B) das amostras de solo da área de Cambissolo (BR 060 2002). São apresentados dois perfis (S – substrato e R – tratado com lodo) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm). .....	81
Figura 29 - Biblioteca espectral do terceiro ponto de coleta (C) das amostras de solo da área de Cambissolo (BR 060 2002). São apresentados dois perfis (S – substrato e R – tratado com lodo) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm). .....	82
Figura 30 - Curva espectral da amostra de substrato da área de cambissolo (em preto) e mistura processada dos espectros puros dos minerais caulinita e illita, por meio do <i>software SIMIS Feature Search</i> . .....	83
Figura 31 - Biblioteca espectral de todas as amostras de solo substrato, ou seja, que não foram tratadas com o lodo de esgoto, da área de Cambissolo (BR 060 2002). São apresentados três perfis (A, B e C) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm). Nessa figura o espectro eletromagnético foi restrito à região do infravermelho para melhor visualização das feições dos minerais (1300-2500 nm), principalmente a influência da illita na feição da caulinita.....	84
Figura 32 - Biblioteca espectral de todas as amostras de solo tratado com o lodo de esgoto, da área de Cambissolo (BR 060 2002). São apresentados três perfis (A, B e C) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm). Nessa figura o espectro eletromagnético foi restrito à região do infravermelho para melhor visualização das feições dos minerais (1300-2500 nm), principalmente a influência da illita na feição da caulinita. ....	85

Figura 33 - Gráfico representativo dos valores de profundidade de feição do mineral goethita (Gt) nas amostras revegetadas e de substrato.....	87
Figura 34 - Gráfico representativo dos valores de profundidade de feição do mineral hematita (Hm) nas amostras revegetadas e de substrato.....	88
Figura 35 - Gráfico representativo dos valores de profundidade de feição do mineral caulinita (Kt) nas amostras revegetadas e de substrato.....	89
Figura 36 - Gráfico representativo dos valores de profundidade de feição do mineral gibbsita (Gb) nas amostras revegetadas e de substrato.....	90
Figura 37 - Gráfico representativo dos valores de profundidade de feição do mineral goethita (Gt) nas amostras revegetadas e de substrato.....	91
Figura 38 - Gráfico representativo dos valores de profundidade de feição da hematita (Hm) nas amostras revegetadas e de substrato. ....	92
Figura 39 - Gráfico representativo dos valores de profundidade de feição do mineral caulinita (Kt) nas amostras revegetadas e de substrato.....	93
Figura 40 - Gráfico representativo dos valores de profundidade de feição do mineral gibbsita (Gb) nas amostras revegetadas e de substrato.....	94
Figura 41 - Correlação da razão entre caulinita e gibbsita (a) e hematita e goethita (b) do Latossolo (área QI 29 1997) comparando os métodos de Difractometria de Raio X e Espectroscopia de Reflectância. ....	98
Figura 42 - Correlação da razão entre caulinita e gibbsita (a) e hematita e goethita (b) do Cambissolo (área BR 060 2002) comparando os métodos de Difractometria de Raio X e Espectroscopia de Reflectância. ....	99
Figura 43 - Análise discriminante destacando o grupo 1 representando os Cambissolos e o grupo 2, os Latossolos, por meio da profundidade de feição espectral (Espectroscopia de Reflectância). ....	101
Figura 44 - Análise discriminante destacando o grupo 1 representando os Cambissolos, com o destaque pela elipse preta para as 4 amostras classificadas como Latossolos, e o grupo 2, os Latossolos, com destaque para as 6 amostras classificadas como Cambissolo (elipse vermelha), por meio da área do pico principal (Difractometria de Raio X).....	103
Figura 45 - Análise discriminante destacando o grupo 1 representando os substratos que receberam lodo e o grupo 2, os que não receberam, por meio da profundidade de feição espectral (Espectroscopia de Reflectância).....	105

Figura 46 - Análise discriminante destacando o grupo 1 (em preto) representando os substratos que receberam lodo e o grupo 2 (em vermelho), os que não receberam, por meio da área do pico principal (Difratometria de Raio X).....107

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades Mineralógicas da Goethita. ....	41
Tabela 2 - Propriedades Mineralógicas da Hematita.....	42
Tabela 3 - Propriedades Mineralógicas da Caulinita.....	46
Tabela 4 - Propriedades Mineralógicas da Gibbsita.....	51
Tabela 5 - Propriedades Mineralógicas da Ilita. ....	54
Tabela 6 - Profundidades de feição das amostras revegetadas e de substrato em três profundidades (A: 0-5 cm; B: 5-15 cm e C: 15-30 cm), para o mineral goethita em 481 nm. ....	86
Tabela 7 - Profundidades de feição das amostras revegetadas e de substrato em três profundidades (A: 0-5 cm; B: 5-15 cm e C: 15-30 cm), para o mineral hematita em 531 nm.....	87
Tabela 8 - Profundidades de feição das amostras revegetadas e de substrato em três profundidades (A: 0-5 cm; B: 5-15 cm e C: 15-30 cm), para o mineral caulinita em 2205 nm. ....	88
Tabela 9 - Profundidades de feição das amostras revegetadas e de substrato em três profundidades (A: 0-5 cm; B: 5-15 cm e C: 15-30 cm), para o mineral gibbsita em 2265 nm. ....	89
Tabela 10 - Profundidades de feição das amostras revegetadas e de substrato em três profundidades (A: 0-5 cm; B: 5-15 cm e C: 15-30 cm), para o mineral goethita em 481 nm. ....	91
Tabela 11 - Profundidades de feição das amostras revegetadas e de substrato em três profundidades (A: 0-5 cm; B: 5-15 cm e C: 15-30 cm), para a hematita em 531 nm. ....	92
Tabela 12 - Profundidades de feição das amostras revegetadas e de substrato em três profundidades (A: 0-5 cm; B: 5-15 cm e C: 15-30 cm), para o mineral caulinita em 2205 nm. ....	93
Tabela 13 - Profundidades de feição das amostras revegetadas e de substrato em três profundidades (A: 0-5 cm; B: 5-15 cm e C: 15-30 cm), para o mineral gibbsita em 2265 nm. ....	94
Tabela 14 - Valores de área dos picos principais (reflexão 001) dos minerais goethita, hematita, caulinita, gibbsita e ilita das amostras de cambissolo, área BR 060 2002. CR = Cambissolo Revegetado; CS = Cambissolo Substrato. ....	95

Tabela 15 - Valores de área dos picos principais (reflexão 001) dos minerais goethita, hematita, caulinita e gibbsita das amostras de latossolo, área QI 29 1997. LR = Latossolo Revegetado; LS = Latossolo Substrato. ....	96
Tabela 16 - Valores das razões calculadas de profundidade de feição e área do pico de todas as amostras. ....	97
Tabela 17 - Resumo da análise discriminante para separação de tipo de solo com os dados de profundidade de feição padronizados. ....	100
Tabela 18 - Resumo da análise discriminante para separação de tipo de solo com os dados de área do pico padronizados. ....	102
Tabela 19 - Resumo da análise discriminante para separação pelo tratamento com os dados de profundidade de feição padronizados. ....	104
Tabela 20 - Resumo da análise discriminante para separação pelo tratamento com os dados de área do pico padronizados. ....	106

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>21</b>
1.1	Objetivos	23
1.1.1	Objetivo Geral	23
1.1.2	Objetivos Específicos	23
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>24</b>
2.1	Solos	24
2.1.1	Latossolo	25
2.1.2	Cambissolo	27
2.2	Antropossolos Decapíticos	28
2.3	Mineração e Recuperação de Áreas Degradadas	30
2.4	Intemperismo, Processos Pedogenéticos e Formação de Minerais	32
2.5	Espectroscopia de Reflectância de Solos	35
2.6	Difratometria de Raio X – DRX	37
2.7	Mineralogia	39
2.7.1	Goethita e Hematita	40
2.7.2	Caulinita	46
2.7.3	Gibbsita	50
2.7.4	Ilita	54
2.8	Análise Estatística	57
2.8.1	Razão Mineralógica	57
2.8.2	Análise Discriminante	57
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>59</b>
3.1	Área de Estudo	59
3.2	Coleta das amostras	63
3.3	Espectroscopia de Reflectância	64
3.4	Difratometria de Raio X	66
3.5	Análise Estatística	68
3.5.1	Razões	68
3.5.2	Análise Discriminante	69
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>70</b>
4.1	Espectroscopia de reflectância: Análise visual e identificação de minerais.	70
4.2	Espectroscopia de reflectância: Profundidade de feição.	86
4.2.1	Latossolo	86
4.2.2	Cambissolo	91

4.3	Difratometria de Raio X.....	95
4.4	Estatística: Razões.....	97
4.5	Estatística: Análise Discriminante .....	99
5	CONCLUSÃO .....	113

## 1 INTRODUÇÃO

As constantes transformações sofridas pelas coberturas pedológicas dos diversos solos existentes no globo terrestre estão associadas a uma série de fatores químicos, físicos e biológicos, além de serem frequentemente estudadas por uma grande variedade de autores. No entanto, nas últimas décadas, essas transformações foram se intensificando em função do aumento dos impactos antrópicos oriundos do crescimento populacional e, conseqüentemente, das demandas pelos recursos da terra. A junção desses fatores contribuiu para o surgimento de uma designação específica para solos caracterizados por uma interferência humana significativa: os Antropossolos, ou “solos produzidos pelo homem” (CURCIO et al., 2004).

Essa classe de solo é fortemente marcada por uma expansão muito rápida e desenfreada, abrangendo tanto centros urbanos como ambientes rurais, o que acaba implicando numa maior dificuldade de classificação desses solos, dada a sua ampla variedade espacial e pela especificidade de sua composição, que varia de situação em situação. Isso levou à definição de subordens para melhor categorizar esse tipo de solo, sendo que neste trabalho serão abordados os Antropossolos Decapíticos, que são volumes de solos decapitados por intervenção humana direta, a qual leva a qualquer tipo de horizonte genético ou diagnóstico de subsuperfície a ter sua superfície exposta, assim como saprolitos em estágios iniciais de pigmentação por matéria orgânica (CURCIO et al., 2004). Os horizontes expostos pela mineração são os principais representantes dessa subordem da classe dos Antropossolos.

Se forem contabilizadas todas as atividades humanas, a mineração é considerada como uma das que mais afetam o meio natural. De acordo com Corrêa et al. (2004), a exploração mineral para extração de areia, argila, cascalho, saibro, aterro e calcário é responsável pelas áreas degradadas pela mineração no Distrito Federal, pois provoca a exposição à superfície do substrato parcialmente intemperizado, impedindo assim o estabelecimento e desenvolvimento de seres vivos. Esses substratos minerados apresentam características que se diferenciam muito dos demais tipos de solo, uma vez que possuem horizontes diferenciados, estrutura própria e características apropriadas ao desenvolvimento vegetal e de

outras formas de vida (GOEDERT e CORRÊA, 2004). Além disso, as características químicas, físicas e biológicas dos substratos de áreas mineradas são consideradas limitantes aos processos de regeneração da vegetação (FARIA e CHADA, 2003).

Sucessões ecológicas que ocorrem sobre substratos expostos à superfície, como ocorre em áreas mineradas, são conhecidas como sucessões primárias, as quais podem demorar séculos e ainda assim nunca atingirem uma condição similar àquela existente antes do distúrbio (BEGON et al., 1990). A solução encontrada para reduzir o tempo de sucessão em áreas mineradas caracteriza-se pelo estabelecimento de uma cobertura vegetal sobre os substratos expostos, o que pode se dar por meio da incorporação de grande quantidade de matéria orgânica, de modo que os microrganismos e a fauna do solo possam se estabelecer e criar condições de ciclagem para garantir a vida da flora e da fauna terrestres (CORRÊA, 2009). Por razões econômicas, estercos, produtos humificados e outros de grande valor comercial não são utilizados na revegetação de substratos minerados. Diante disso, composto de lixo e lodo de esgoto são permitidos em áreas mineradas (CONAM/DF, 2006; CONAMA, 2006) e têm sido utilizados para esse fim no Distrito Federal desde 1994 (CORRÊA et al., 2004; CORRÊA, 2009).

De acordo com dados da Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal – CAESB (2016), o Distrito Federal gera cerca de 400 toneladas por dia de lodo de esgoto. Tendo em vista as restrições para o uso agrícola de lodo de esgoto, que vigoram na região desde 2003, resultarem na destinação da produção desse resíduo para as áreas mineradas, cerca de 50 a 100 hectares por ano de jazidas exploradas têm recebido a produção de lodo de esgoto do Distrito Federal. Estudos recentes mensuraram a quantidade do carbono orgânico nos solos reconstruídos com lodo de esgoto (SILVA et al., 2013), mostrando benefícios inesperados, como a acumulação de carbono em níveis muito superiores àqueles encontrados em áreas de vegetação nativa, após a revegetação espontânea das cavas tratadas com lodo de esgoto. Porém, ainda são inexistentes estudos sobre a transformação e impacto dos solos das jazidas revegetadas com lodo de esgoto no Brasil.

Nos dias de hoje, as práticas laboratoriais, que incluem análises químicas/geoquímicas de amostras caracterizam-se por demandarem um tempo maior para geração de resultados, além de serem altamente onerosas. O uso da espectroscopia de reflectância com a finalidade de determinar remotamente as propriedades químicas, físicas, assim como a composição mineralógica dos solos

teve início na década de 1970 (CHABRILLAT et al., 2013). Seu uso tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, dado o seu baixo custo, maior rapidez na obtenção dos resultados, além de ser um método não destrutivo.

A falta de conhecimento do comportamento espectral dos antropossolos decapíticos justifica-se, essencialmente, devido ao fato de não haver estudos desses solos sob uma perspectiva espectral. O conhecimento detalhado do comportamento espectral dos solos por meio da espectroscopia, tanto de campo como de laboratório, de acordo com Epiphany et al. (1992), pode fornecer elementos interessantes e ainda praticamente inexplorados no sentido de vir a tornar-se um elemento informativo a mais nos levantamentos de solos. Baseado nisso, a principal hipótese a ser avaliada neste trabalho é não somente a reflectância como parâmetro chave na caracterização descritiva dos antropossolos decapíticos como também nos principais fatores associados às mudanças observadas nos padrões mineralógicos desses solos, com e sem incorporação de matéria orgânica, de modo que seja possível dizer se a predominância de um mineral em detrimento do outro está ou não associado à ocorrência dos fenômenos de intemperismo ou pedogênese nesses solos.

## **1.1 Objetivos**

### *1.1.1 Objetivo Geral*

Compreender o comportamento espectral dos Antropossolos Decapíticos que foram revegetados por meio da adição de lodo de esgoto, avaliando sua mineralogia.

### *1.1.2 Objetivos Específicos*

- a) Realizar identificação mineralógica das bibliotecas espectrais e verificar com os dados de Difractometria de Raio X;
- b) Avaliar e comparar a dinâmica mineralógica dos solos tratados em relação a substratos não tratados nas áreas de estudo.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Solos

De acordo com a Embrapa (2006), o solo é uma coleção de corpos naturais, constituídos por partes sólidas, líquidas e gasosas, os quais possuem três dimensões e são formados por materiais minerais e orgânicos que ocupam a maior parte do manto superficial das mais diversas porções continentais do globo terrestre. Além disso, esses corpos naturais são caracterizados por conterem matéria viva e poderem ser vegetados onde ocorrem. Isso permite sua modificação por interferências antrópicas.

Sob a perspectiva da superfície terrestre, o solo é composto por seções aproximadamente paralelas, organizadas em camadas e/ou horizontes que se distinguem do material de origem inicial, como resultado de adições, perdas, translocações e transformações de energia e matéria, que ocorrem ao longo do tempo e sob a influência dos fatores clima, organismos e relevo.

A Embrapa (2006) desenvolveu um sistema de classificação de solos baseado em diferentes níveis categóricos definidos como um conjunto de classes determinadas com base em atributos diagnósticos em um mesmo nível de generalização ou abstração, incluindo todos os solos que satisfizerem a essa definição. De acordo com o sistema de classificação, as propriedades utilizadas para definir um nível categórico precisam ser inferidas a partir de outras propriedades que são reconhecidas no campo ou a partir de conhecimentos da ciência do solo e de outras disciplinas correlatas. As características diferenciais para os níveis categóricos mais elevados da classificação de solos devem ser propriedades dos solos que resultam diretamente dos processos de gênese do solo ou que afetam de maneira direta, até mesmo pelo fato dessas propriedades apresentarem um maior número de características acessórias. Com isso, os níveis categóricos aplicados para o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) são: ordens – 1º nível categórico; subordens – 2º nível categórico; grandes grupos – 3º nível categórico; subgrupos – 4º nível categórico; famílias – 5º nível categórico e; séries – 6º nível categórico.

No caso deste trabalho, serão abordadas apenas as classes dos Latossolos e Cambissolos, as quais estão enquadradas no primeiro nível categórico – ordens –

a qual é separada pela presença ou ausência de determinados atributos, horizontes diagnósticos ou propriedades passíveis de serem identificadas no campo mostrando diferenças no tipo e grau de desenvolvimento dos processos que atuaram na formação do solo. Com isso, as classes são separadas nesse nível categórico baseadas nos sinais deixados no solo, além da atuação de uma série de processos que podem ter sido considerados dominantes no desenvolvimento do mesmo. O nome de cada uma das 13 classes possui a terminação “*ssolos*”: Argissolo, Cambissolo, Chernossolo, Espodossolo, Gleissolo, Latossolo, Luvisso, Neossolo, Nitossolo, Organossolo, Planossolo, Plintossolo e Vertissolo. A caracterização desses solos é baseada em função de dois aspectos: bases e critérios. A primeira se refere à ordem de considerações que governam a formação das classes (CLINE, 1963). Os critérios, por sua vez, se tratam de elementos cujas classes se diferenciam na aplicação do sistema aos solos (CLINE, 1963), ou seja, são os atributos que distinguem as classes das demais de mesmo nível categórico, constituindo as características diferenciais da respectiva classe.

### 2.1.1 *Latossolo*

De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, trata-se de um grupamento de solos com horizonte B latossólico, cuja base caracteriza-se pela evolução muito avançada com atuação expressiva de processo de latolização (ferratilização ou laterização), resultando em intemperização intensa dos constituintes minerais primários, e mesmo secundários menos resistentes, e concentração relativa de argilominerais resistentes e/ou óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, com inexpressiva mobilização ou migração de argila, ferrólise, gleização ou plintização. O critério é marcado pelo desenvolvimento (expressão) de horizonte diagnóstico B latossólico, em sequência a qualquer tipo de A e quase nulo, ou pouco acentuado, aumento de teor de argila de A para B.

O termo “Latosol” deriva de “laterite” e “solum”, ambos de origem latina, significando, respectivamente, tijolo ou conotando material altamente intemperizado, e solo, foi proposto pelo pedólogo americano Charles E. Kellog, em uma conferência americana sobre classificação de solos realizada em Washington em 1949 (LEMOS, 1966; CLINE, 1975; SÉGALEN, 1994). Os Latossolos, como utilizado no Brasil,

guardam certa correspondência com os Oxisols, Sols Ferralitiques e Ferrasols dos sistemas americano, francês e FAO, respectivamente (KER, 1997).

A introdução desse termo como classe de solo objetivou agrupar solos mais intemperizados das regiões tropicais, até então denominados “laterite” e “lateritic soils”, de definição pouco precisa, genérica e confusa, onde solos distintos eram agrupados em uma mesma classe (KELLOGG e DAVOL, 1949; LEMOS, 1966; CLINE, 1975).

O conceito inicial de Latossolo (KELLOGG e DAVOL, 1949) englobava solos cujas características encontravam-se fortemente relacionadas à intemperização e lixiviação intensas e responsáveis pelas baixas atividades das argilas, capacidade de troca de cátions, relações moleculares sílica/alumínio ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Ki}$ ) e sílica/óxidos de ferro e alumínio ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Kr}$ ). Os Latossolos são profundos, de coloração relativamente homogênea com matizes avermelhadas e/ou amarelas e ocupam 54,5% da área do Distrito Federal (REATTO et al., 2004).

Ainda de acordo com Reatto et al. (2004) os Latossolos predominam em chapadas, sendo que na primeira superfície geomorfológica dominam solos mais intemperizados com maior percentual de óxidos de ferro e principalmente óxidos de alumínio na forma de gibbsita. Já na segunda superfície geomorfológica, ocorrem Latossolos oriundos de depósitos de sedimentos, menos intemperizados e mais caulíníticos. Além disso, os autores enfatizam que esses solos concentram minerais secundários do grupo da caulinita, óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio, como hematita, goethita, gibbsita e outros.

De acordo com esses autores, os Latossolos são altamente permeáveis e com até 2 metros de capacidade de água disponível, podendo variar entre excessivamente, fortemente e acentuadamente drenados, de acordo com a natureza da textura e estrutura da situação topográfica. No Distrito Federal, esses solos representam 54,47% da área total (MARTINS et al., 2004), sendo mais de 95% desses solos distróficos e ácidos, apresentando baixa capacidade de troca catiônica (CTC) e níveis de pH em torno de 4,0 e 5,5 (REATTO et al., 2004).

Ferreira et al. (1999) concluiu que os minerais caulinita e gibbsita são responsáveis pelo desenvolvimento e estrutura dos Latossolos estudados por eles. De acordo com Vitorino et al. (2003), para Latossolos e Argissolos da região sudeste brasileira, a estabilidade dos agregados e o tamanho do silte são influenciados positivamente pela gibbsita, enquanto a caulinita interfere no sentido inverso. Isso

pode ser explicado pela participação do  $Al(OH)_3$  como agente de ligação entre as partículas, justificando a interferência positiva da gibbsita na estabilidade do agregado (PEDROTTI, 2000).

### 2.1.2 Cambissolo

De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, os Cambissolos são grupo de solos pouco desenvolvidos, com horizonte B incipiente. A base dessa classe se caracteriza por uma pedogênese pouco avançada, destacada pelo desenvolvimento da estrutura, alteração do material de origem demonstrada pela quase ausência da estrutura da rocha ou da estratificação dos sedimentos, cor mais alta ou conteúdo de argila mais elevado que os horizontes subjacentes (CLINE, 1963). O critério por sua vez, caracteriza-se pelo desenvolvimento de horizonte B incipiente em sequência a horizonte superficial de qualquer natureza, inclusive o horizonte A chernozêmico, quando o B incipiente apresentar argila de atividade baixa e/ou saturação por bases baixas.

O termo Cambissolo deriva da palavra “*cambiare*”, que significa trocar ou mudar e é marcado essencialmente pela presença de um horizonte B incipiente, ou seja, ainda não totalmente transformado. Isso pode ser explicado pela presença de materiais primários intemperizáveis ou por atividade da argila alta (JACOMINE, 2013).

A ordem dos Cambissolos engloba solos minerais com elevada variabilidade, mas que em geral apresentam textura média ou mais fina e ausência de grande desenvolvimento pedogenético. Apresentam horizonte subsuperficial submetido a pouca alteração física e química, mas suficiente para desenvolvimento de cor e estrutura (REATTO et al., 2004). De modo geral, apresentam também elevado teor de minerais primários, presença considerável de fragmentos de rocha na massa do solo e outros indícios do intemperismo incipiente do solo (REATTO et al., 2004).

No Distrito Federal os Cambissolos correspondem a 30,98% da área e são solos com cor viva e que apresentam grande variação de profundidade, ocorrendo desde rasos a profundos (entre 0,2 e 1 metro). De acordo com Reatto et al. (2004)

esses solos apresentam textura variada e são distróficos em função do material de origem e clima local.

## 2.2 Antropossolos Decapílicos

No sistema da *Food and Agriculture Organization* – FAO (1988) das Nações Unidas foi criada a ordem dos *Anthrosols* com a finalidade de contemplar os solos, os quais passaram por atividades humanas resultando em profunda modificação ou soterramento dos horizontes originais, por meio da remoção ou alteração dos horizontes superficiais, adição secular de materiais orgânicos, irrigação contínua, entre outros. Entretanto, essa classificação não contempla os solos antropogênicos, o que acaba sendo destacado por inúmeros pedólogos que estudaram áreas afetadas por mineração, os quais convergem quanto à inadequação das classes existentes na classificação da FAO para o enquadramento de solos dessa natureza (SENCINDIVER e AMMONS, 2000).

No Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2006), somente as ordens dos Latossolos e dos Gleissolos engloba a influência da atividade humana. Porém, cabe ressaltar que a classificação dos Latossolos envolve apenas solos que possuem horizonte A antrópico, enquanto os Gleissolos envolvem solos antropogênicos resultantes da mineração da superfície, construção de estradas, dragagens ou outras operações de movimento de terra (EMBRAPA, 2006).

De acordo com o que foi proposto pelo Sistema Brasileiro de Solos (EMBRAPA, 2006) para o 1º nível categórico, o nome da ordem formado pela associação do elemento formativo *Antropo*, do grego *anthropos*, com a terminação *solos*, gerando o termo Antropossolos, retrata o solo modificado pelo homem. Conforme destacado por Curcio et al. (2004), o conceito de antropossolo está relacionado ao volume formado por várias ou apenas uma camada antrópica, desde que possua 40 cm ou mais de espessura, constituído por material orgânico e/ou inorgânico, em diferentes proporções, formado exclusivamente por intervenção humana, sobrejacente a qualquer horizonte pedogenético, ou saprolitos de rocha, ou rocha não intemperizada.

De acordo com os autores, esses solos constituem volumes com morfologia muito variável em razão da natureza de seus materiais constitutivos, técnicas de

composição e tempo de formação. Em geral, apresentam pequeno grau de evolução, caracterizado pela pequena relação pedogenética entre as camadas. A saturação iônica do complexo sortivo é bastante variável e depende, principalmente, do tipo de material utilizado em sua formação, além das características do material de solo remanescente (CURCIO et al., 2004). É muito comum ser identificada a presença de materiais tóxicos e sépticos em sua composição. A drenagem é bastante diversa e está diretamente relacionada à natureza e a quantidade dos materiais constitutivos, técnica de estruturação para formação do volume, bem como do ambiente de deposição (CURCIO et al., 2004).

Os Antropossolos, portanto, são os solos naturais que tiveram intervenção humana pelos processos de adição, decapitação e mobilização. A decapitação é a retirada parcial ou total de solos e/ou, saprolitos, regolitos e rochas, ou seja, quantidades de solo decapitado por ação humana direta, com exposição superficial de qualquer tipo de horizonte genético ou diagnóstico de subsuperfície, assim como saprolitos em estágios iniciais de pigmentação por matéria orgânica (CURCIO et al., 2004).

Horizontes expostos pela mineração são atualmente conhecidos como Antropossolos Decapíticos, foco de estudo deste trabalho. Esses solos podem ser subdivididos da seguinte forma (CURCIO et al., 2004): (1) totálicos áquicos, que envolvem volumes com exposição de saprolitos de rocha em estágios iniciais de pigmentação por matéria orgânica, sujeitos a presença de lençol freático, pelo menos uma vez por ano; (2) parciálicos áquicos, abrangendo volumes com exposição de horizontes subsuperficiais (E, B e/ou C), sujeitos a presença de lençol freático, pelo menos uma vez por ano; (3) totálicos, envolvendo volumes com exposição de saprolitos de rocha em estágios iniciais de pigmentação por matéria orgânica; e (4) parciálicos, que se referem a volumes com exposição de horizontes subsuperficiais (E, B e/ou C).

A reconstrução de um ambiente edáfico que suporte a vegetação nesses horizontes expostos requer a incorporação de matéria orgânica e de nutrientes. Lodos de esgoto domésticos têm sido utilizados com sucesso na revegetação de substratos minerados no DF desde 1994 (CORRÊA; 2000; 2005, 2006, 2010, 2012).

### 2.3 Mineração e Recuperação de Áreas Degradadas

No Distrito Federal (DF) grande parte da mineração é destinada à exploração de “areais, cascalhos e saibros para utilização imediata na construção civil”, conforme Artigo 1º, inciso I do Código de Mineração de 1967 (BRASIL, 2011).

Os solos do Cerrado são muito intemperizados e, portanto, a disponibilidade de nutrientes (nitrogênio [N], fósforo [P], potássio [K], cálcio [Ca], magnésio [Mg], zinco [Zn], boro [B] e cobre [Cu]) é reduzida. Esses solos possuem ainda alta saturação por alumínio [Al], o qual limita o desenvolvimento do sistema radicular da maioria das culturas devido a toxicidade do alumínio e/ou deficiência de cálcio nas camadas subsuperficiais do solo (LOPES, 1994).

A matéria orgânica é condicionadora química do solo e interfere positivamente na Capacidade de Troca de Cátions (CTC), pH, Condutividade Elétrica (CE), ciclagem de nutrientes e complexação de elementos tóxicos do solo (COSTA et al., 2013). A matéria orgânica, portanto, tem grande influência no abastecimento de nutrientes para os solos do Cerrado, principalmente nos solos que sofrem influência antropogênica. Também reduz efeitos erosivos devido a sua decomposição, a qual aumenta o conteúdo de húmus, melhorando a capacidade de armazenamento e infiltração da água no solo e, portanto, aumentando a resistência dos agregados do solo (TSUTYA, 2000).

O lodo de esgoto é um resíduo gerado no tratamento das águas residuárias nas Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs), uma forma de bioenergia útil rica em matéria orgânica, nitrogênio e micronutrientes (GONG et al., 2016). Sua composição é influenciada diretamente pela origem do esgoto, além de aspectos como processo de tratamento do esgoto e seu caráter sazonal (BETTIOL e CAMARGO, 2006). Um lodo de esgoto típico apresenta em torno de 40% de matéria orgânica, 4% de nitrogênio, 2 % de fósforo, os demais macro e micronutrientes, além de elementos potencialmente tóxicos (BETTIOL e CAMARGO, 2006). Em relação à matéria inorgânica presente nos esgotos, esta é atribuída à areia e substâncias minerais dissolvidas (PINHEIRO, 2007). Cada etapa de tratamento de esgoto resulta na geração de lodo. Seu tratamento é feito por digestores que tem a função de estabilizar a matéria orgânica e conseqüentemente favorecer a etapa posterior de desidratação ou desaguamento. O lodo de esgoto gerado pode então ser encaminhado para uma destinação final. O fato de o Distrito Federal não possuir

uma quantidade expressiva de fontes industriais faz com que os lodos de esgoto possuam concentrações de substâncias químicas dentro dos limites estabelecidos pela legislação correlata. Diante disso, a Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal - CAESB passou a incentivar a destinação ambientalmente equilibrada desses lodos por meio da reciclagem dos seus nutrientes e matéria orgânica em atividades agrícolas, de silvicultura ou de recuperação de áreas mineradas (CAESB, 2017). O lodo de esgoto tem a grande vantagem de ser obtido gratuitamente nas estações de tratamento, sendo o único custo aplicado ao transporte e aplicação (CORRÊA, 2007). É uma forma de bioenergia útil rica em matéria orgânica, nitrogênio e micronutrientes (GONG et al., 2016). Corrêa (2009) demonstra como a técnica permite o estabelecimento rápido e espontâneo da cobertura vegetal ao se incorporar entre 100 e 200 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto aos substratos minerados no DF. Essa técnica já é utilizada e em outros países há mais de 35 anos, Seaker e Sopper (1983) monitorou uma área minerada que recebeu tratamento do lodo de esgoto em Lackawanna (USA) no fim dos anos 1970 e mostrou a eficácia do tratamento com lodo em relação à fertilizantes químicos quanto a qualidade e crescimento da vegetação, propriedades químicas do solo e qualidade bacteriológica da água subterrânea.

Em 1989 houve uma conferência na Universidade de York (UK), a qual produziu uma compilação com diversos trabalhos com incorporação do lodo de esgoto intitulado “*Alternative Uses for Sewage Sludge*” (1991). Nesse livro encontram-se trabalhos como o de Byrom e Sopper que realizaram análises em áreas mineradas com a incorporação do lodo de esgoto e atestaram a eficiência do resíduo quanto à substituição de fertilizantes, devido ao lodo liberar nitrogênio em longo prazo para as plantas e reter nutrientes em situações de lixiviação (BYROM e BRADSHAW, 1991) e da segurança em utilizar essa técnica sem risco à vegetação, solo ou saúde animal e humana (SOPPER, 1991). Taylor (1991), Arnot et al. (1991) e Nichols (1991), de forma similar, atestaram a eficiência do uso do lodo para revitalização de áreas de floresta por meio da melhoria da fertilidade do solo.

Atualmente o lodo de esgoto recebe diversos tipos de tratamento para resultar em biossólidos propícios para uso, com redução dos riscos de contaminação. Peña et al. (2015) compara uma área minerada tratada com duas técnicas: o lodo de esgoto comum e uma compostagem do lodo de esgoto com resíduos de poda de oliveiras. Como resultado atesta que as propriedades do lodo

comum foram superiores ao lodo compostado em termos de nutrição do solo e sustentabilidade. Sevilla-Perea e Mingorance (2015) verificou a diferença de diversas espécies de plantas tratadas em um co-composto de lodo de esgoto e biomassa, e com um biofertilizante que utiliza um fungo em sua composição, sendo este melhor apropriado para proteger a planta da toxicidade de elementos como ferro e manganês. Outra técnica que tem sido muito utilizada é a mistura do lodo com o biochar (biomassa carbonizada), a qual auxilia não somente na nutrição do solo, como também na melhoria da capacidade de retenção de umidade. Essa mistura promove a fitorremediação de solos contaminados por mineração e mostrou-se um agente de estabilização de espécies minerais (ANAWAR et al., 2015; FORJÁN et al., 2016; FANG et al., 2016).

## **2.4 Intemperismo, Processos Pedogenéticos e Formação de Minerais**

O solo se forma em função do intemperismo de diferentes materiais. Isso pode se dar por meio de processos químicos, físicos e biológicos, que faz a rocha matriz se decompor em estratos diferenciados. Dentre os mecanismos mais comuns de intemperismo físico destaca-se a variação diuturna e sazonal da temperatura, que provoca a contração e expansão diferencial dos grãos, a cristalização de gelo e de sais em fissuras, a presença de raízes e a ocorrência das fraturas de alívio nos corpos de rocha que tem sua cobertura perdida após sofrerem intemperismo por erosão (TOLEDO et al., 2009).

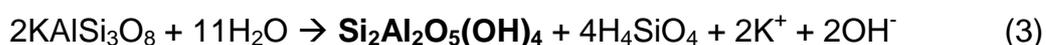
A fragmentação de qualquer sólido aumenta a sua superfície específica. Com isso, ao passarem pelo processo de intemperismo físico e se fragmentarem, as rochas aumentam a superfície exposta à ação da água, promovendo reações químicas que caracterizam a ocorrência do intemperismo químico (NASCIMENTO, 2007). No contexto mineralógico, ao entrarem em contato com a água da chuva, os minerais primários, presentes na rocha dura, sofrem reações químicas diversas, que dependem dos reagentes e das condições em que as reações se processam (tempo, relevo, clima e presença de organismos). Como resultado, tem-se a formação de minerais secundários, que constituem as formações superficiais. As principais reações que ocorrem neste tipo de intemperismo são: dissolução (solubilização), hidratação, oxidação (formação de óxidos e hidróxidos), carbonatação, complexação e hidrólise (quebra de ligação e reação com  $H^+$  e  $OH^-$ ),

sendo a última reação a mais comum em Latossolos, devido à remoção de sílica e enriquecimento de oxihidróxidos de ferro e hidróxidos de alumínio (PORTO, 1996).

A hidrólise é uma reação que destrói a estrutura do mineral por meio da quebra das ligações químicas dos elementos constituintes do mineral atingido, liberando-os nas águas, em forma de cátions e ânions. Esses serão removidos pela drenagem ou recombinações em novos minerais. De acordo com Toledo et al. (2009), se houver uma drenagem eficiente, isto é, bastante água e a topografia for tal que permita o livre movimento das águas em direção às partes mais baixas, todos os elementos solúveis serão eliminados, restando apenas os elementos menos solúveis naquelas condições de ambiente. Com isso, os autores destacam que os minerais secundários serão formados apenas pelos elementos químicos menos móveis (Fe, Al), formando oxi-hidróxido de Fe (goethita) e hidróxido de Al (gibbsita), conforme ilustrado pelas Equações 1 e 2, abordadas por Toledo et al. (2009). Os produtos indicados em negrito são as formas insolúveis, ou seja, precipitados naturais que formam os novos minerais (minerais neoformados) e os demais são os reagentes e produtos solúveis, que podem ser eliminados do ambiente por lixiviação (eliminação por drenagem, ou seja, lavagem promovida pelo movimento das águas no interior dos perfis).



A Equação 1 apresenta a hidrólise total de um feldspato potássico enquanto a Equação 2 ilustra o mesmo caso para um silicato ferromagnésico (piroxênio). Ambas as reações exemplificam a ocorrência de intemperismo químico em ambiente quente, úmido e com boa drenagem. Uma pequena perda de eficiência de drenagem, que por sua vez acaba dificultando a lixiviação dos produtos solúveis, pode causar retenção também de parte do silício, que se combina com o alumínio, formando o argilomineral caulinita. A Equação 3, ilustra esse processo, que é a hidrólise parcial de um feldspato potássico, formando caulinita (TOLEDO et al., 2009).



Estas reações possuem um papel determinante em várias das propriedades dos solos que serão formados pela reorganização dos minerais secundários. No caso das zonas de clima tropical, como no caso do Brasil, onde as soluções de lixiviação têm facilidade em drenar os produtos solúveis, os minerais secundários são predominantemente constituídos por Fe, por Al, e também por parte do Si, constituinte maior das rochas da litosfera (TOLEDO et al., 2009). Esses minerais são, respectivamente, goethita, gibbsita e caulinita.

Portanto, o intemperismo consiste no rearranjo termodinâmico das rochas para as condições ambientais do presente, as quais prevalecem a água meteórica e gases atmosféricos (NAHON, 1991). O desenvolvimento do substrato minerado, ao ser tratado com o lodo de esgoto, se dá principalmente por interferência química, cuja matéria orgânica desenvolve funções essenciais para a ocorrência do intemperismo ao se oxidar no consumo de O<sub>2</sub> e ao se mineralizar produzindo CO<sub>2</sub> (NAHON, 1991).

A pedogênese é a formação do *solum* e ocorre quando as modificações são estruturais, com importante reorganização e transferência dos minerais formadores do solo, principalmente argilominerais e oxi-hidróxidos de ferro e de alumínio entre os níveis superiores do manto de alteração que compõem os horizontes do *solum* (TOLEDO et al., 2009). Juntamente com o intemperismo, esse processo altera as rochas em sua estrutura, abrindo espaço para uma importância reorganização e transferência dos minerais formadores do solo (SILVA et al., 2011).

Os processos pedogenéticos ocorrem inicialmente por dois passos (SIMONSON, 1959): acúmulo do material parental, ou seja, quando a rocha matriz começa a sofrer os primeiros processos de intemperismo, e diferenciação dos horizontes no perfil do solo, cuja formação acontece por meio de processos de adição, remoção, transporte e transformação no solo.

O processo de adição resulta na entrada de um material novo, que pode ser matéria orgânica, sais minerais, produtos de erosão, materiais aluviais e eólicos depositados por processos glaciais ou atividades vulcânicas, fertilizantes, poeiras e precipitações radioativas (SIMONSON, 1959). Já o processo de remoção implica na perda de material do solo e pode ocorrer por lixiviação de sais solúveis e sílica, lessivagem, por meio de processos de desargilização ou argiluviação, e erosão, que promove a perda de maior quantidade de material devido ao escoamento da água. O transporte é a adição e perda de material dentro dos horizontes do solo, podendo

ser iluvial (acúmulo de minerais de argila, óxido de ferro e alumínio e material orgânico em profundidade, do horizonte A para o horizonte B) ou eluvial (perda de material ao longo do perfil do solo). A transformação, por sua vez, tem como consequência a modificação dos elementos, como minerais primários em secundários e a humificação da matéria orgânica a partir de sua decomposição (SIMONSON, 1959).

## 2.5 Espectroscopia de Reflectância de Solos

Espectroscopia é um híbrido de grego e latim que quer dizer estudo dos espectros, e seu estudo se iniciou após Isaac Newton (1642-1726) descrever, em 1672, como usou um prisma para dispersar a luz e separá-la em suas cores, explicando o arco-íris. A espectroscopia é o estudo da luz (radiação eletromagnética) em função do comprimento de onda que é emitida, refletida ou espalhada por um sólido, líquido ou gás (CLARK, 1999). Cada alvo da superfície terrestre interage com a radiação emitida e é captada por um sensor com uma assinatura espectral específica. Um exemplo de sensor é o próprio olho humano, que capta fótons da luz visível refletidos pelos diversos alvos e, em resposta, temos as cores. Os espectrômetros e espectrorradiômetros modernos já são capazes de medir mais detalhes com maior precisão e num intervalo de comprimento de onda mais amplo (CLARK, 1999) de 350 – 2500 nm. Por meio das curvas espectrais é possível realizar análises mineralógicas e químicas de solos, em que cada absorção pode representar um composto químico, um mineral primário ou secundário e água.

O estudo da espectroscopia pode se dar em diferentes tipos básicos. No caso da espectroscopia de reflectância, essa é comumente associada às técnicas de análise que se baseiam nas propriedades da radiação refletida por amostras opacas por meio das quais são medidas as intensidades da radiação eletromagnética que é refletida pela superfície de uma dada amostra (SPRINGSTEEN, 1998).

As feições espectrais dos minerais ocorrem por processos eletrônicos ou vibracionais das moléculas (MADEIRA NETTO e BAPTISTA, 2000; HUNT, 1980). No processo eletrônico, ou seja, mais energético, a mudança de um estado de energia do átomo ou íon para um nível mais alto ocorre pela absorção de fótons com comprimento de onda específico e, com a absorção desse fóton, sua emissão não irá ocorrer no mesmo comprimento de onda (CLARK, 1999). O efeito de campo

cristalino é um dos processos eletrônicos que mais ocorrem devido à quantidade de orbitais livres dos elementos de transição e o ferro é um dos mais comuns. As ligações da estrutura de um cristal são como molas presas a pesos, portanto numa situação menos energética, ao invés de saltos quânticos, os átomos e ligações das moléculas podem apenas vibrar (CLARK, 1999), assim ocorrem os processos vibracionais normalmente na faixa do espectro do infravermelho entre 1200 – 3000 nm (HUNT, 1980).

Áreas agrícolas são um dos principais alvos de pesquisa em relação a atributos físicos e químicos por meio dessa técnica devido a importância econômica dessas áreas. Cezar et al. (2013) obtiveram resultados eficientes na estimativa de areia, argila, soma de bases e ferro total por meio do espectrorradiômetro FieldSpec 3 numa área agrícola no estado do Paraná. Wang et al. (2014) monitoraram a acumulação de metais, no intuito de evitar maiores danos à saúde do solo em áreas de agricultura na China, ao aplicar três tipos de algoritmos às curvas espectrais. Técnicas distintas podem ser aplicadas às curvas espectrais para melhor obtenção das feições de absorção. Vašát et al. (2014) utilizaram a técnica de remoção de contínuo e uma simples aplicação de regressão linear para conseguir a distinção entre elementos químicos e conteúdo de argila, matéria orgânica e coloração das amostras. Araújo (2015) utilizou a espectroscopia de reflectância para criar um mapa com o padrão de espacialização da Terra Preta de Índio, um tipo de antropossolo encontrado na Amazônia.

Terra et al. (2015) apontam a necessidade de maiores estudos em solos brasileiros devido a diferença mineralógica, nível de matéria orgânica e a dinâmica de solos tropicais serem diferenciados de grande parte dos estudos realizados em solos temperados. Para a área de mineração são poucos os estudos de espectroscopia de reflectância para análise de áreas recuperadas. Pietrzykowski e Chodak (2014) analisaram áreas recuperadas com *Pinus sp.* para propriedades químicas e microbianas, utilizando espectroscopia do infravermelho próximo. Albrecht et al. (2011) estudaram a humificação da matéria orgânica do lodo de esgoto durante a compostagem e quantificaram a evolução de substâncias húmicas utilizando espectroscopia do infravermelho próximo. Srivastava et al. (2015) observaram a possibilidade de análise da gênese e transformação de diversos óxidos de ferro em amostras de material rico em argila de áreas vulcânicas de Deccan Traps, na Índia

Visto a aplicabilidade da espectroscopia de reflectância para detecção e quantificação de minerais, ainda são escassos estudos para análise de pedogênese. Portanto, as características espectrais, mineralógicas e de transformação de áreas de mineração recuperadas com o lodo de esgoto são um estudo necessário, principalmente no Brasil.

## **2.6 Difractometria de Raio X – DRX**

Após ser descoberta em 1895 por Röntgen, a forma de energia capaz de atravessar um corpo sólido (denominada de raios X pelo autor) tornou-se mais tarde a principal ferramenta para determinar a estrutura interna tanto de minerais com formas externas já definidas como também dos constituintes da fração argila dos solos, sendo assim uma forma mais precisa para determinação da estrutura cristalina e caracterização mineralógica de argilominerais e constituintes de granulação fina do solo (GUIMARÃES, 1999).

Os raios X são produzidos pela desaceleração rápida de partículas em alta velocidade. No difratômetro, os elétrons são emitidos por um cátodo e acelerados, pela diferença de potencial do tubo de vácuo, em direção ao ânodo, onde são desacelerados, produzindo dois tipos de radiação: a contínua, que abrange vários comprimentos de onda, e a característica, que apresenta comprimento de onda limitado, definido em função do tipo de átomo atingido. Esta última que é de interesse da difratometria de raios X (KLUG e ALEXANDER, 1974).

A radiação característica é produzida quando os elétrons acelerados atingem o ânodo e, após penetrarem os orbitais mais internos do átomo, atiram elétrons para fora da influência do núcleo. Com isso, os elétrons expulsos são rapidamente substituídos por elétrons das camadas externas (GUIMARÃES, 1999). Ainda de acordo com a autora, a queda desses elétrons em direção à camada mais próxima do núcleo constitui perda de energia, cuja intensidade é função da posição do nível orbital e do número de prótons do núcleo, ou seja, é característica para cada elemento. A perda de energia aparece como calor e raios X, sendo que estes últimos se propagam com frequência característica para os átomos de cada elemento.

A lei que rege a caracterização cristalográfica dos minerais, equação de Bragg, foi primeiramente usada pelo físico W. H. Bragg e relaciona a distância

interplanar ( $d$ ) de um dado plano do cristal, com comprimento de onda ( $\lambda$ ) e os ângulos de incidência ( $\theta$ ) e reflexão ( $\theta'$ ) da onda com o plano (GUIMARÃES, 1999).

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

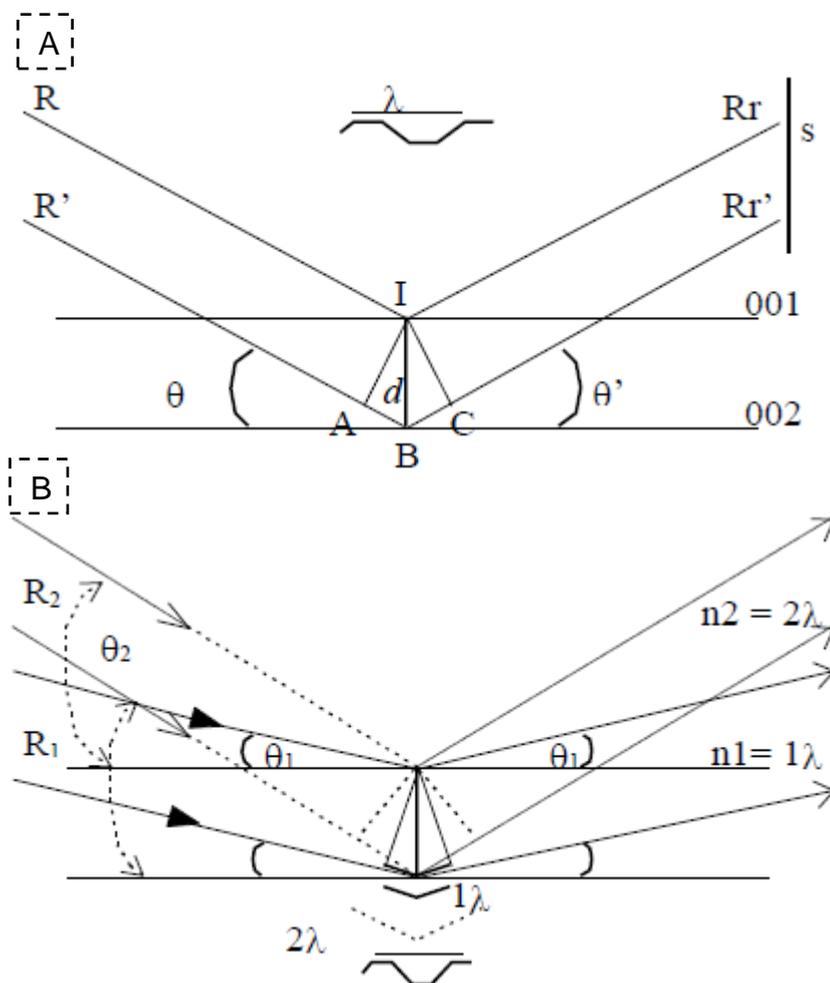


Figura 1 - a) geometria da equação de Bragg e b) número de ordem ( $n$ ) de raios difratados a diferentes ângulos de incidência. Fonte: GUIMARÃES, 1999

O estudo da dinâmica mineralógica de solos torna-se essencial para conhecer o conteúdo desses minerais para diversos objetivos. Para Muggler et al. (2001), óxidos de ferro são considerados indicadores paleo-ambientais, cujas características podem informar sobre circunstâncias passadas e presentes de intemperismo e formação do solo. Nesse trabalho o autor identificou a origem e diferença da hematita e goethita em Latossolos no estado de Minas Gerais e concluiu que a hematita teve origem na formação de saprolitos de rochas metamórficas, enquanto a goethita tem formação principalmente na formação do solo. Em 2007, Muggler et al. publicaram outro trabalho analisando a mineralogia

desses Latossolos, porém dessa vez estudando os minerais caulinita, o qual tem formação em duas fases e o mineral gibbsita, que é formado a partir da caulinita por processo de dessilicação. Anda et al. (2008) também utilizaram a técnica de DRX para determinar a composição mineralógica de Latossolos com origem em três diferentes materiais parentais na Malásia. No Distrito Federal, Campos (2008) realizou análises mineralógicas por DRX nos Latossolos com foco na identificação de caulinita e gibbsita, demonstrando a capacidade da técnica em avaliar diferenças paramétricas do solo.

## **2.7 Mineralogia**

A definição de mineral possui algumas controvérsias: para alguns, como no caso de Peroni (2003), é toda a substância homogênea, sólida, de origem inorgânica e que surge naturalmente na crosta terrestre, normalmente com composição química definida e, que se formado em condições favoráveis, terá estrutura atômica ordenada, condicionando sua forma cristalina e suas propriedades físicas. Para outros, como no caso de Klein (2012), trata-se de substância com estrutura interna ordenada (cristais), de composição química definida, origem inorgânica e que ocorre naturalmente na crosta terrestre ou em outros corpos celestes. As substâncias originadas por atividades ou processos biológicos (animal ou vegetal) que não se incluem em nenhuma das definições devem ser denominadas mineralóides (KLEIN, 2012).

Um mineral primário é aquele que não sofreu nenhuma alteração química desde a sua deposição e cristalização. São formados em temperaturas elevadas e derivados de rochas ígneas ou metamórficas (KLEIN, 2012). Ocorrem com maior frequência nas frações areia e silte, podendo ser também encontrados em frações de argila levemente intemperizada. Um mineral secundário, por sua vez, é resultante da intemperização de um mineral primário e são formados por reações em baixas temperaturas, podendo originar-se de rochas sedimentares ou de processos de intemperização dos solos (KLEIN, 2012).

Assim como animais e vegetais, os minerais também precisam ser classificados de acordo com princípios científicos de modo a criar um padrão mais ordenado para seu estudo e compreensão. O princípio básico de classificação elaborado por Linné em 1758 embasou outras classificações. No entanto, a

classificação atualmente mais utilizada na mineralogia é a elaborada por Strunz (1935), uma vez que melhor atende às necessidades científicas por considerar a estrutura e composição química dos minerais. Essa classificação divide os minerais em 12 grupos: elementos nativos, sulfetos, sulfossais, óxidos e hidróxidos, halogenetos, carbonatos, nitratos, boratos, sulfatos e cromatos, fosfatos, arsenietos e vanadatos, tungstatos e molibdatos, e silicatos (MACHADO et al., 2006).

### 2.7.1 *Goethita e Hematita*

A Goethita ( $\text{FeOOH}$ ) e a Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) são respectivamente um hidróxido e óxido de ferro de cor amarelada e avermelhada. Esses minerais podem se apresentar com estrutura cristalina definida ou como materiais amorfs e tem influência marcante nas características químicas e físicas do solo (TREMOCOLDI, 2003). A coloração desses minerais ocorre devido às absorções na região do visível, as quais resultam da consequência do intenso campo ligante de  $\text{Fe}^{3+}$  e do par de transição  $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$  (SHERMAN e WAITE, 1985). Com a ocorrência da intemperização nos solos, há liberação do ferro para a solução que se oxida e se precipita como Ferrihidrita ou Goethita, dependendo da taxa de liberação ultrapassar ou não o produto de solubilidade desse óxido (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1977; KÄMPF, 1988). Para a formação da Hematita deve haver menor complexação do ferro, ou seja, baixa atividade de sílica em solução e baixos teores de matéria orgânica. A Ferrihidrita, por sua vez, irá sofrer rearranjo interno e desidratação para a formação da Hematita (KER, 1997).

A estrutura básica da Goethita é constituída por cadeias duplas de octaedros de Fe-O-OH e se trata da forma mais estável do grupo dos óxidos de ferro, estando presente em praticamente todas as regiões e climas. O mineral é formado pela ocorrência de um baixo fluxo de íons de ferro divalente em regiões de baixas temperaturas no processo de intemperização (KLEIN, 2012). A hematita, por sua vez, é formada por octaedros de Fe, envolto por seis átomos de O e/ou OH. Já sua formação se dá em condições opostas da goethita (KLEIN, 2012). Seu elevado poder de pigmentação é o que confere a cor avermelhada aos solos.

A formação dos óxidos de Fe é influenciada pela dinâmica da água no solo. Além da dessilicação, a percolação da água promove a concentração de ácidos húmicos, o que favorece a formação de goethita. Nas partes superiores do relevo,

caracterizadas por ser mais quente e menos úmido, a hematita é o principal mineral formado (ALMEIDA, 2012). A variação desses minerais se dá em grande fato em relação às suas propriedades cristalográficas, como, por exemplo, cristalinidade, diâmetro médio do cristal, substituição isomórfica de elementos na estrutura e superfície específica (GHIDIN et al., 2006). Os óxidos de Fe têm elevada superfície específica, o que resulta em alto poder de adsorção de ânions. São também ricos em micronutrientes e tem ação cimentante, o que confere a esse grupo de minerais grande importância agrícola (MOTA et al., 2007).

Os óxidos e hidróxidos de ferro aparecem principalmente sob a forma de Goethita, presente em quase todos os tipos de solos e regiões climáticas, a qual implica na coloração amarelada e marrom nos solos. Esse mineral possui alta superfície específica e também altos graus de substituição isomórfica em sua estrutura, principalmente por Al. A Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), apesar de estar presente em menores quantidades que a Goethita, apresenta alto poder pigmentante. Uma amostra de solo com teor superior a 1,7% já faz com que o solo seja considerado vermelho. Concentrações de 1% da hematita bem dispersas tornam solos amarelados em solos vermelhos (TREMOCOLDI, 2003; DAS e HENDRY, 2011).

Tabela 1 - Propriedades Mineralógicas da Goethita. Fonte: Machado et al., 2006

<b>PROPRIEDADES</b>	<b>DESCRIÇÃO</b>
<b>Fórmula Química</b>	FeO(OH)
<b>Cristalografia</b>	Ortorrômbico
<b>Classe</b>	Bipiramidal rômica
<b>Hábito</b>	Prismático, fibroso, maciço, radial, estalactítico
<b>Clivagem</b>	Perfeita (010)
<b>Dureza</b>	5 – 5,5
<b>Brilho</b>	Adamantino a submetálico
<b>Fatura</b>	Ausente
<b>Cor</b>	Vermelho, preto, amarelo, marrom

Tabela 2 - Propriedades Mineralógicas da Hematita. Fonte: Machado et al., 2006.

<b>PROPRIEDADES</b>	<b>DESCRIÇÃO</b>
<b>Fórmula Química</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Cristalografia</b>	Trigonal
<b>Classe</b>	Trigonal romboédrica
<b>Hábito</b>	Romboédrico, tabular, granular, laminar, botroidal, compacto, terroso
<b>Clivagem</b>	Perfeita (010)
<b>Dureza</b>	5,5 – 6,5
<b>Brilho</b>	Metálico a esplêndido
<b>Fratura</b>	Subconchooidal a ausente
<b>Cor</b>	Vermelho-sangue, cinza metálico a preto

A goethita e hematita são os minerais de maior ocorrência em solos intemperizados das regiões tropicais e subtropicais, geralmente ocorrendo associados um ao outro (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989).

#### 2.7.1.1. Identificação da Goethita e Hematita

A identificação espectral da goethita e hematita ocorrem na porção inicial do espectro eletromagnético em 480 nm e 530 nm respectivamente. Suas feições de absorção ocorrem devido a transições eletrônicas de campo cristalino (SHERMAN e WAITE, 1985).

Ao longo dos espectros, as feições desses minerais se diferenciam em forma nas ombreiras causadas pelo ferro e em diferenças nas feições de absorção na porção inicial do espectro eletromagnético referente à região do visível e infravermelho próximo (VNIR).

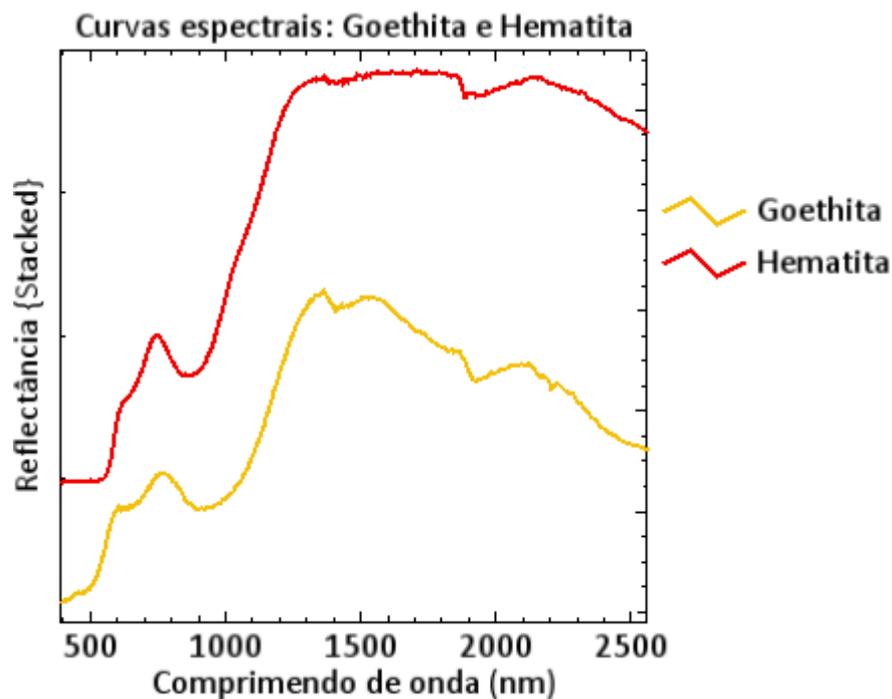


Figura 2 - Curvas espectrais de minerais puros de goethita e hematita ao longo do espectro eletromagnético com a função Stack Plots. Fonte: Biblioteca espectral USGS

Já na difratometria de raio X, a identificação dos picos desses minerais ocorre separadamente. Nas amostras deste trabalho, o *software* JADE® identificou a goethita em sua reflexão 001 no pico 4.15 Å (Figura 3) e a hematita no pico 2.70 Å (Figura 4).

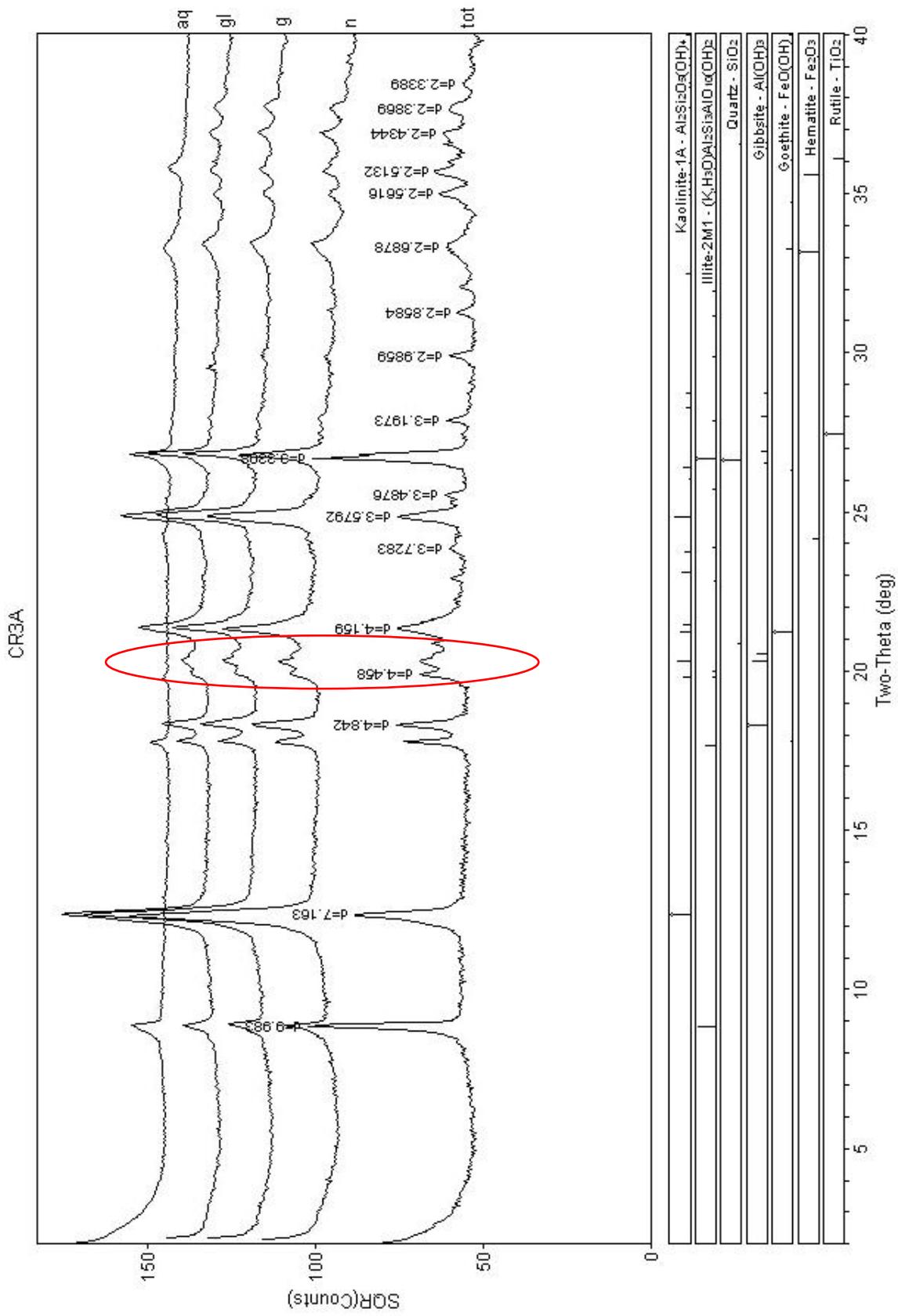


Figura 3 – Difratoograma da amostra revegetada do Cambissolo (0-5 cm) para representação do pico principal do mineral goethita.

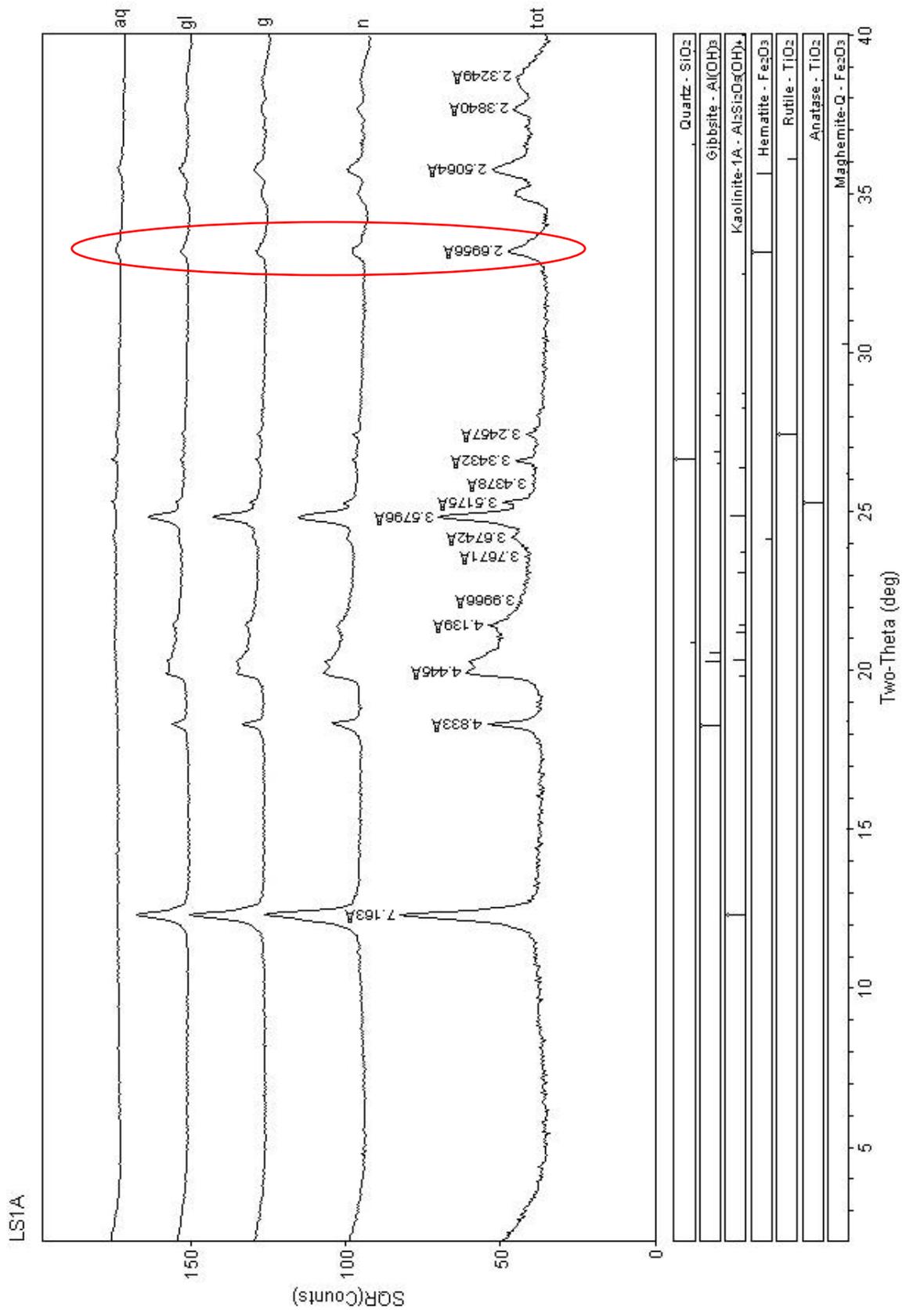


Figura 4 – Difratoograma da amostra de substrato do Latossolo (0-5 cm) para representação do pico principal do mineral hematita.

Alguns minerais têm seus picos reduzidos ou ausentes quando submetidos a aquecimento (aq). Esse é o caso da goethita (FeOOH), que perde sua hidroxila na fase aquecida (GUIMARÃES, 2013).

### 2.7.2 *Caulinita*

A Caulinita ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ ) é um argilomineral composto por alumínio, silício, oxigênio e hidroxila. Trata-se de um dos minerais mais abundantes na crosta terrestre (KER, 1997), sendo pertencente ao grupo dos silicatos. Possui estrutura simples de camadas do tipo 1:1 em que não ocorrem substituição isomórfica, uma vez que não há deficiência de carga em sua estrutura (CASTRO et al., 2014). O mineral é constituído por lâminas tetraédricas de  $\text{Si}^{4+}$  ligadas a lâminas octaédricas de  $\text{Al}^{3+}$ , por meio do compartilhamento dos oxigênios apicais dos tetraedros. Trata-se de um mineral secundário do solo e sua formação ocorre no solo pelo intemperismo e por alteração hidrotermal de aluminossilicatos nas rochas (KLEIN, 2012).

A caulinita é originada a partir da alteração de uma quantidade considerável de minerais primários, com destaque para os feldspatos e as micas, ou secundários (degradação de argilas 2:1), em condições ambientais diversas. Sua gênese é influenciada, predominantemente, porém não exclusivamente, pela ocorrência de climas quentes e úmidos, drenagem livre e meio ácido (DIXON, 1989). Todas essas condições são comuns nos trópicos e justificam a grande abundância desse mineral na fração argila dos solos tropicais, especialmente no caso dos Latossolos (KER, 1997).

Tabela 3 - Propriedades Mineralógicas da Caulinita. Fonte: Machado et al., 2006.

PROPRIEDADES	DESCRIÇÃO
<b>Fórmula Química</b>	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
<b>Cristalografia</b>	Pseudo Hexagonal
<b>Classe</b>	Prismática
<b>Hábito</b>	Micáceo
<b>Clivagem</b>	Perfeita em {001}

<b>Dureza</b>	2 – 2,5
<b>Brilho</b>	Terroso
<b>Fratura</b>	Irregular
<b>Cor</b>	Geralmente branco, variando conforme grau de impureza

A caulinita, assim como a gibbsita, não é importante apenas na agregação do solo, sendo a densidade do solo (DS) também afetada, pois apresenta correlação positiva com a caulinita e negativa com a gibbsita (FERREIRA et al., 1999; PEDROTTI et al., 2003).

#### 2.7.2.1. Identificação da Caulinita

A caulinita tem feição característica em *doublet* na região de 2205 nm e feição secundária na posição 1400 nm do espectro eletromagnético. Juntamente com a hidroxila, suas feições principais são associadas a vibrações moleculares da hidroxila (MADEIRA NETTO e BAPTISTA, 2000).

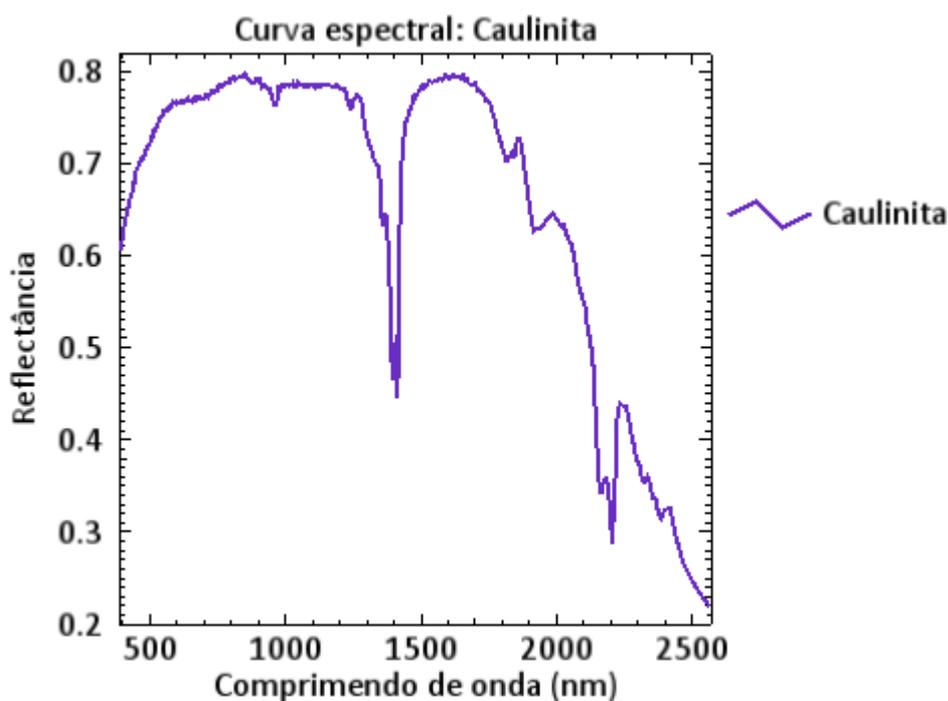


Figura 5 - Curva espectral do mineral puro caulinita ao longo do espectro eletromagnético. Fonte: Biblioteca espectral USGS.

A caulinita é um mineral cujo espaço entre camadas é fixo e a distância basal de uma camada para outra é de 0,72 nm (DIXON, 1989). A reflexão 001 da caulinita ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ ) aparece em torno de 7 Å, e assim como a goethita, os picos desaparecem na fase aquecida (aq.) devido à perda da hidroxila.

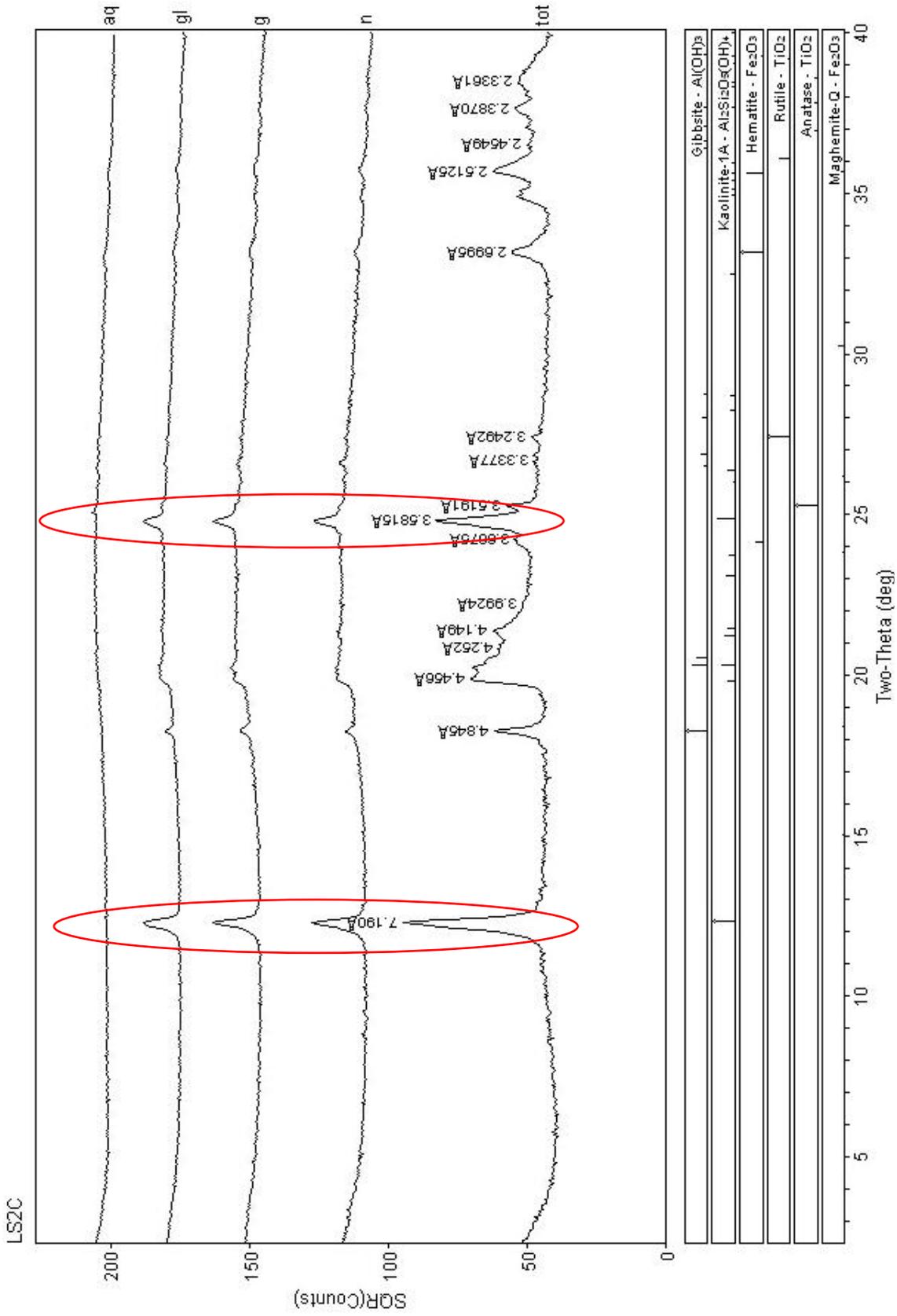


Figura 6 - Difratoograma da amostra de substrato do Latossolo (15-30 cm) para representação dos picos das reflexões 001 e 002, respectivamente, do mineral caulinita.

### 2.7.3 *Gibbsita*

A Gibbsita ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) é um óxido de alumínio trihidratado. Ker (1997) afirma que dois mecanismos básicos têm sido propostos para explicar a origem de Gibbsita nos solos: o primeiro é o rápido processo de intemperismo nos estágios iniciais da alteração de aluminossilicatos, sobretudo feldspatos, no qual a Gibbsita pode ser um dos primeiros produtos de neoformação. O segundo é o intemperismo intenso e de longa duração, envolvendo, inclusive a decomposição (dessilicificação) da Caulinita (KER, 1997). A gibbsita representa, em vários casos, o mineral mais importante da fração argila em Latossolos situados em antigas superfícies de erosão (BAPTISTA, 1998).

De modo geral, a gibbsita tende a se originar a partir de uma gama considerável de materiais de origem, muito embora maiores quantidades deste mineral sejam constatadas em rochas mais ricas em ferro (RESENDE, 1976). De acordo com o autor, há maior probabilidade de essa tendência relacionar-se com o fato de rochas ricas em ferro serem originalmente deficientes em sílica, o que favorece a formação da gibbsita em detrimento da caulinita. Além disso, o fato de os óxidos de ferro livres absorverem a sílica também deve ser levado em consideração, por isso impede a sua capacidade de se combinar com o alumínio para formar a caulinita.

A presença da caulinita e da gibbsita nos solos é condicionada, principalmente, pelo conteúdo de sílica, oriunda da evolução pedogenética. Assim, quando a dessilicificação é moderada, há formação de caulinita, e quando é total, forma-se a gibbsita (CAMPOS et al., 2008). Os solos caracterizados pela predominância dos minerais de argila do grupo das caulinitas possuem pouca capacidade de reter elementos nutrientes. Como há pouca substituição de átomo central tanto nos tetraedros de caulinita quanto nos octaedros de gibbsita, há pouco desequilíbrio de cargas, gerando poucas cargas negativas, ou seja, pequena capacidade de troca catiônica (CTC).

Embora apresentem baixa CTC, tanto a caulinita como a gibbsita, de acordo com Ferreira et al. (1999), exercem influência sobre as propriedades físicas do solo, sendo responsáveis pelo desenvolvimento da estrutura granular e importantes para manter as partículas do solo floculadas, além de dar maior estabilidade aos

agregados. Altos teores de gibbsita, por exemplo, favorecem a agregação do solo na forma de estrutura granular fina e muito estável (CAMPOS, et al., 2008).

Mesmo sendo a caulinita o mineral predominante em solos tropicais, os óxidos de ferro também desempenham um papel importante, determinando a cor, estrutura, reações de troca iônica dos solos, além de servir como indicadores de ambientes pedogenéticos. Do ponto de vista da gênese de solos, a composição e as transformações mineralógicas dos seus materiais possibilitam um melhor entendimento da evolução dos sistemas de intemperismo e pedogênese, uma vez que os minerais são indicadores da dimensão com que os diferentes processos têm atuado nas paisagens atuais (COELHO e VIDAL-TORRADO, 2003).

Tabela 4 - Propriedades Mineralógicas da Gibbsita. Fonte: Machado et al., 2006.

<b>PROPRIEDADES</b>	<b>DESCRIÇÃO</b>
<b>Fórmula Química</b>	Al(OH) <sub>3</sub>
<b>Cristalografia</b>	Monoclínico
<b>Classe</b>	Prismática
<b>Hábito</b>	Cristais laminares a tabulares de contornos pseudo-hexagonais, podendo ocorrer ainda como agregados fibro-radiados, botrioidal (mamelonar, oolítico, psolítico), ou em crostas.
<b>Clivagem</b>	Perfeita em {001}
<b>Dureza</b>	2,5 – 3
<b>Brilho</b>	Vítreo a nacarado
<b>Fatura</b>	Irregular
<b>Cor</b>	Branco-acinzentado ou esverdeado

#### 2.7.3.1. Identificação da Gibbsita

No espectro eletromagnético a gibbsita é identificada pela feição de absorção em 2265 nm e uma feição próxima de 1500 nm, adjacente à da água em 1400 nm. Assim como a caulinita, suas feições espectrais são relacionadas às vibrações moleculares da hidroxila (MADEIRA NETTO e BAPTISTA, 2000).

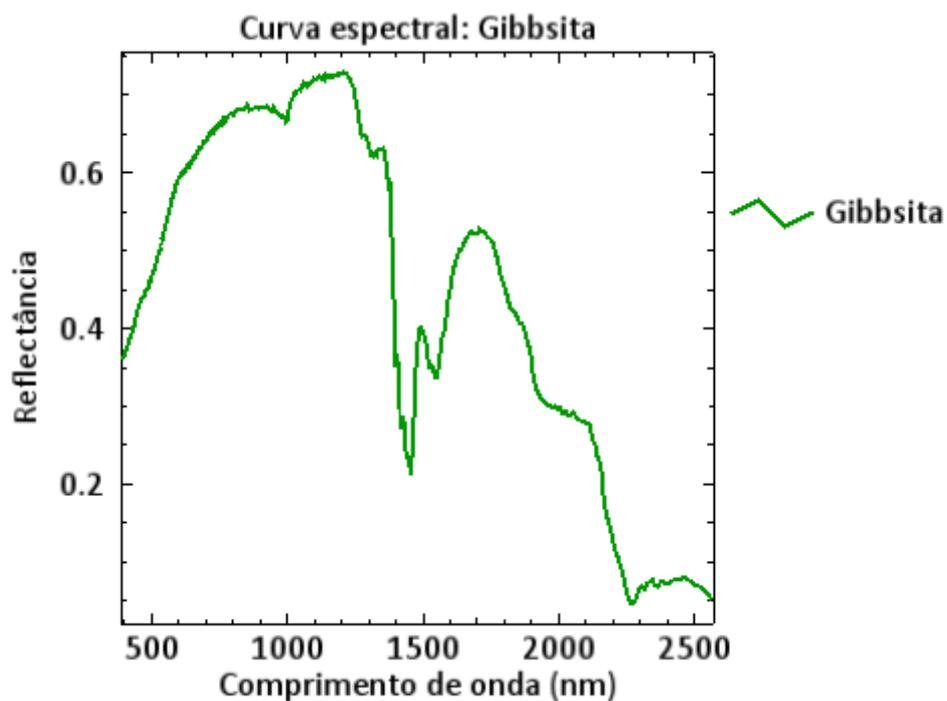


Figura 7 - Curva espectral do mineral puro gibbsita ao longo do espectro eletromagnético. Fonte: Biblioteca espectral USGS

A gibbsita é expressa no difratograma pelo pico 4.83 Å na amostra representativa da Figura 8, assim como os minerais goethita e caulinita, sua estrutura cristalina é perdida na fase aquecida (aq.), o que acarreta na perda do pico nessa fase.

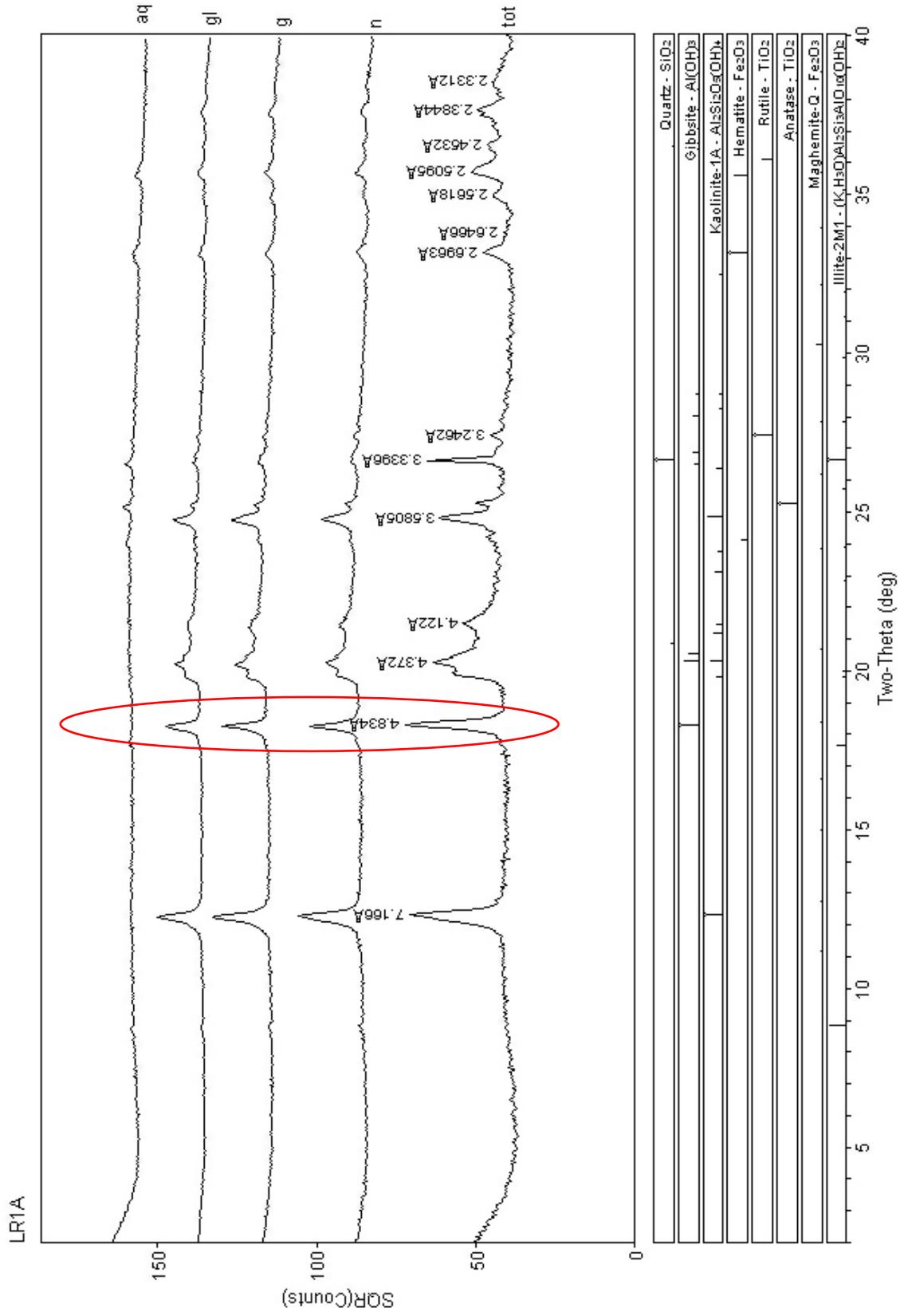


Figura 8 - Difratograma da amostra revegetada do Cambissolo (0-5 cm) para representação do pico principal do mineral gibbsita.

#### 2.7.4 Illita

A Illita  $((K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,H_2O])$  é um mineral pertencente ao grupo dos silicatos e caracteriza-se primeiramente pela estrutura que compreende duas folhas tetraédricas de sílica que encaixam numa folha octaédrica em relação a qual o íon pode ser coordenado  $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$  ou  $Mg^{+2}$  (SOUBIÉS et al., 1991). A fórmula química da Illita difere da mica por apresentar menor teor de potássio e maior concentração de água (KLEIN, 2012), e o mineral é menos cristalino que a mica, não apresentando expansão entre as camadas e com espaçamento fixo entre elas.

Esse mineral é formado em ambientes onde a água apresenta alta razão  $K^+/H^+$  (GARRELS e CHRIST, 1965) e sua baixa CTC se deve, principalmente, pela presença de uma quantidade considerável de íons potássio entre os estratos, o que dificulta a entrada na sua estrutura, não apenas de água, mas também de outros líquidos. Além disso, o mineral caracteriza-se por apresentar uma ligação forte do potássio nas camadas, o que favorece a formação de cristais onde o espaço interfoliar torna-se inacessível à água.

Esses minerais encontram-se frequentemente presentes nas argilas e as suas estruturas assemelham-se às das micas microscópicas das quais derivam em regra, por divisão física e alteração química e a respectiva morfologia ao microscópico eletrônico, evidencia lamelas de forma alongadas e bordas geralmente irregulares diâmetros que normalmente se situam entre 0,1 – 2  $\mu m$ .

Tabela 5 - Propriedades Mineralógicas da Illita. Fonte: Machado et al., 2006.

PROPRIEDADES	DESCRIÇÃO
<b>Fórmula Química</b>	$(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2, H_2O]$
<b>Cristalografia</b>	Monoclínico
<b>Classe</b>	Prismático
<b>Hábito</b>	Agregados micáceos
<b>Clivagem</b>	Perfeita em $\{001\}$
<b>Dureza</b>	1-2
<b>Brilho</b>	Perolado
<b>Fratura</b>	Irregular
<b>Cor</b>	Cinzento-branco para branco-prateado, cinza esverdeado

#### 2.7.4.1. Identificação da Ilita:

A feição de absorção diagnóstica da ilita identifica-se em aproximadamente 2205 nm, a qual se encontra em mesma posição da caulinita devido à vibração não-fundamental (VNF) no grupo aluminol Al-OH dos argilominerais 2:1 e 1:1 nessa região do espectro (TERRA et al., 2013). Para melhor análise desse mineral e distinção da caulinita, as feições da água estrutural em 1400 nm e 1900 nm são diferenciadas, a ilita apresenta feições mais profundas e agudas (PONTUAL et al., 1997).

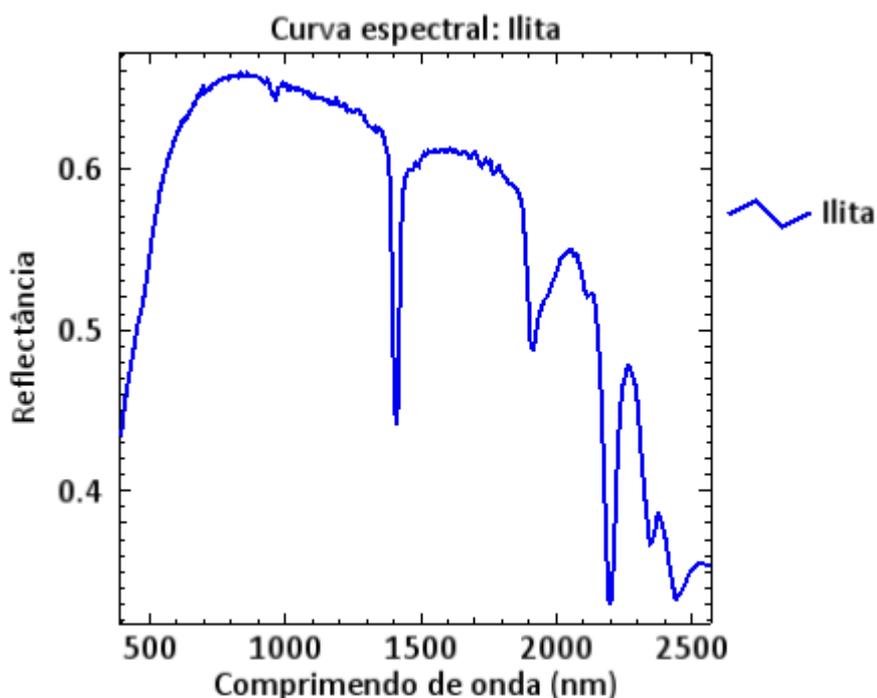


Figura 9 - Curva espectral do mineral puro ilita ao longo do espectro eletromagnético. Fonte: Biblioteca espectral USGS.

Observa-se o mineral ilita na reflexão 001 em aproximadamente 10 Å e as camadas estão ligadas umas as outras, em regra, por íons  $K^+$ . Na amostra de exemplo, apresenta-se nos picos bem definidos em 10.03 Å, 4.99 Å e 3.32 Å, os quais representam as distâncias interplanares correspondentes às diversas reflexões (001, 002 e 003) desse mineral. Essas feições têm picos bem definidos e não sofrem alteração aos tratamentos de etilenoglicol (g), glicerol (gl) e ao aquecimento (aq).

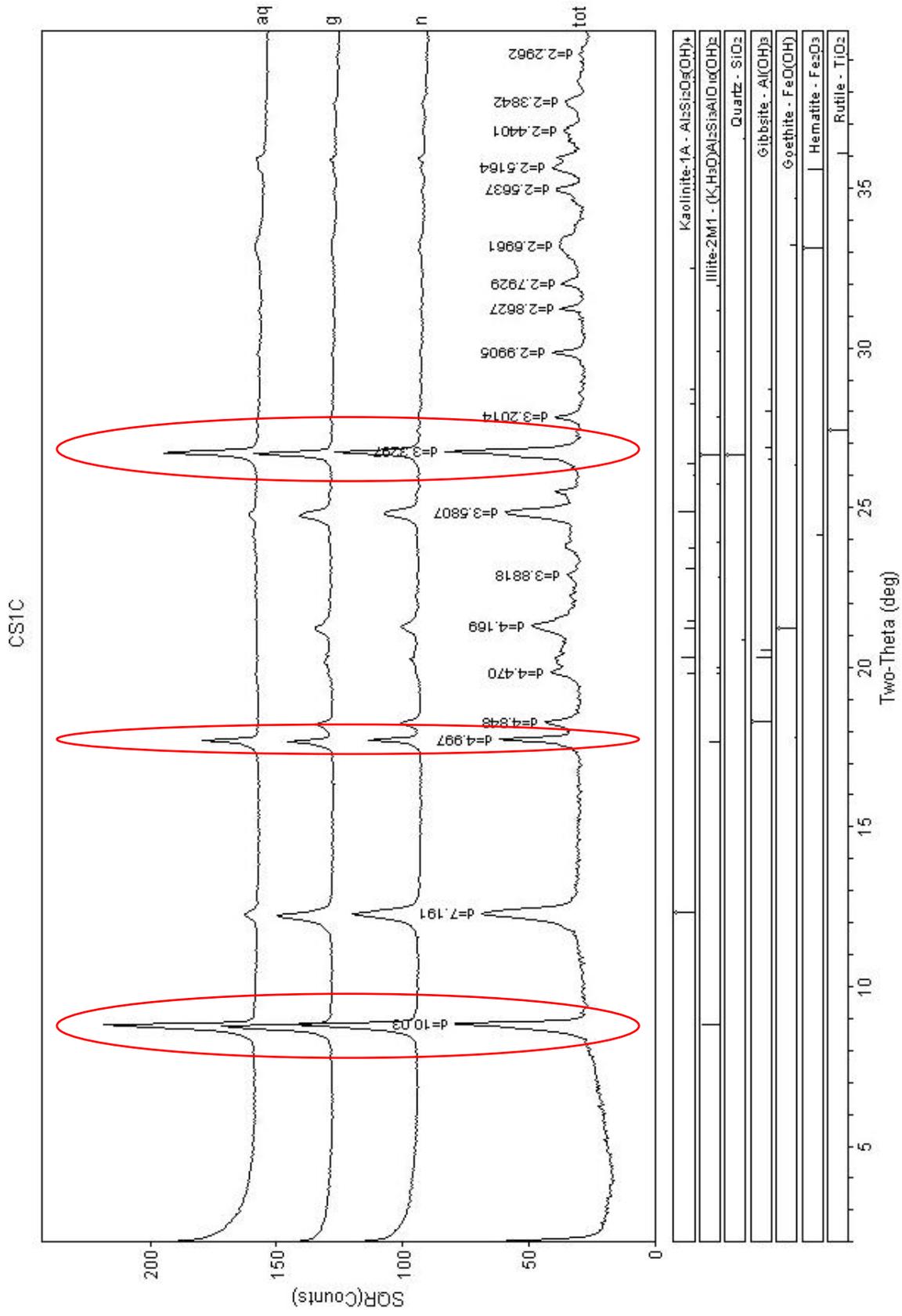


Figura 10 - Difratoograma da amostra de substrato do Cambissolo (15-30 cm) para representação dos picos das reflexões 001, 002 e 003 respectivamente, do mineral illita.

## 2.8 Análise Estatística

### 2.8.1 Razão Mineralógica

O conceito de razão surge pela primeira vez na mais famosa obra de geometria denominada “Os Elementos”, de Euclides (330 – 260 a.C). Dentre uma série de definições matemáticas, o autor elenca uma série de denominações para a razão, no Livro V da referida obra (EUCLIDES in COMMANDINO, 1944, p. 75). Destacam-se no item III o fato de a razão entre duas grandezas do mesmo gênero manterem um respeito recíproco de uma para a outra, em que uma é maior, menor que a outra, ou igual a ela.

A partir da definição citada é possível concluir que a ideia grega de razão remonta, basicamente, a uma comparação entre duas grandezas, geométricas ou não. No campo da mineralogia, a razão é utilizada seguindo o mesmo raciocínio já descrito nas obras matemáticas de séculos passados, uma vez que tendem a apontar a predominância de um mineral em detrimento de outro em uma dada amostra (MADEIRA NETTO e BAPTISTA, 2000; EMBRAPA, 2015). A abundância de um mineral em comparação a outro pode levar a diferentes conclusões quanto ao que impulsionou o comportamento observado.

### 2.8.2 Análise Discriminante

Fisher (1936) propôs inicialmente para a função discriminante linear o estabelecimento de um critério para separar três populações de plantas a partir de medidas de suas folhas, tudo isso para transformar as observações multivariadas, por meio de combinações lineares dessas variáveis em observações univariadas de modo que as variáveis transformadas se apresentassem as mais separadas possíveis.

Assim, a análise discriminante é uma técnica da estatística multivariada cujo uso se dá com a finalidade de diferenciar ou discriminar populações e classificar ou alocar indivíduos em populações pré-definidas. De acordo com Khattree e Naik (2000), essa técnica estuda a separação de objetos de uma população em duas ou mais classes. A discriminação é caracterizada por ser a parte exploratória da análise que se concentra na busca por características capazes de serem usadas para alocar

objetos em diferentes grupos previamente definidos. A classificação exige que sejam determinadas as funções que, além de separar as populações, sejam capazes de alocar ou classificar novos indivíduos em uma das populações (FERREIRA, 2011; MANLY, 2008).

Muitas técnicas multivariadas são extensões da análise univariada e bivariada. Além disso, muitas vezes há confusões em relação à análise multivariada, porque o termo não é empregado consistentemente na literatura. Enquanto alguns pesquisadores utilizam o termo em referência às relações entre mais de duas variáveis, outros empregam o termo para problemas cujas múltiplas variáveis são assumidas como tendo uma distribuição normal multivariada. No entanto, de acordo com Hair et al. (2009), para ser considerada verdadeiramente multivariada, todas as variáveis devem ser aleatórias e inter-relacionadas de tal maneira que seus diferentes efeitos não podem ser significativamente interpretados em separado. Desse modo, de acordo com os autores, o caráter multivariado consiste nas múltiplas variáveis estatísticas e não apenas no número de variáveis ou observações.

Kane et al. (1983) enfatizaram que a especificação da forma da função discriminante pode se caracterizar como uma das partes mais importantes de uma análise discriminante. Simeão e Padovani (2008) enfatizaram que mesmo não havendo homogeneidade entre as matrizes de covariâncias a função discriminante linear é aplicada para se efetuar a discriminação.

Dunn e Marks (1974) chegaram à conclusão de que para grandes amostras e autovalores grandes, a função quadrática é muito melhor que a linear, já para autovalores pequenos, é fracamente melhor. Em pequenas amostras a função quadrática tem desempenho muito pior que a forma linear para pequenos autovalores e a tendência é incrementada com o número de parâmetros. Entretanto, Kronmal e Wahl (1977) afirmaram que mesmo quando há restrição entre as matrizes de covariâncias, a função linear é a mais comum devido à sua simplicidade e agregam menos erro por serem mais robustas.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Área de Estudo**

A escolha das áreas corresponde aos experimentos que vem sendo realizados ao longo dos 20 anos de pesquisa do grupo que aprovou o projeto "Antropossolos decapíticos - Avaliação do desenvolvimento edáfico e ecológico dos solos reconstruídos com lodo de esgoto em áreas mineradas no Distrito Federal", coordenado pelo Prof. Rodrigo Studart Corrêa. Foram selecionadas duas áreas mineradas e que receberam o tratamento com o lodo de esgoto no Distrito Federal (DF): QI 29, que teve incorporação do lodo em 1997, e BR 060 com o tratamento em 2002. A escolha se deu em função da diferença do tipo de solo para observar os resultados comparativos (Latossolo e Cambissolo) e por serem as áreas mais antigas no DF que receberam tratamento com lodo. Dessa forma foi possível a análise dos solos da área da QI 29 e BR 060 com 19 e 14 anos de tratamento, respectivamente, em relação à data de coleta das amostras, a qual se deu no ano de 2016.

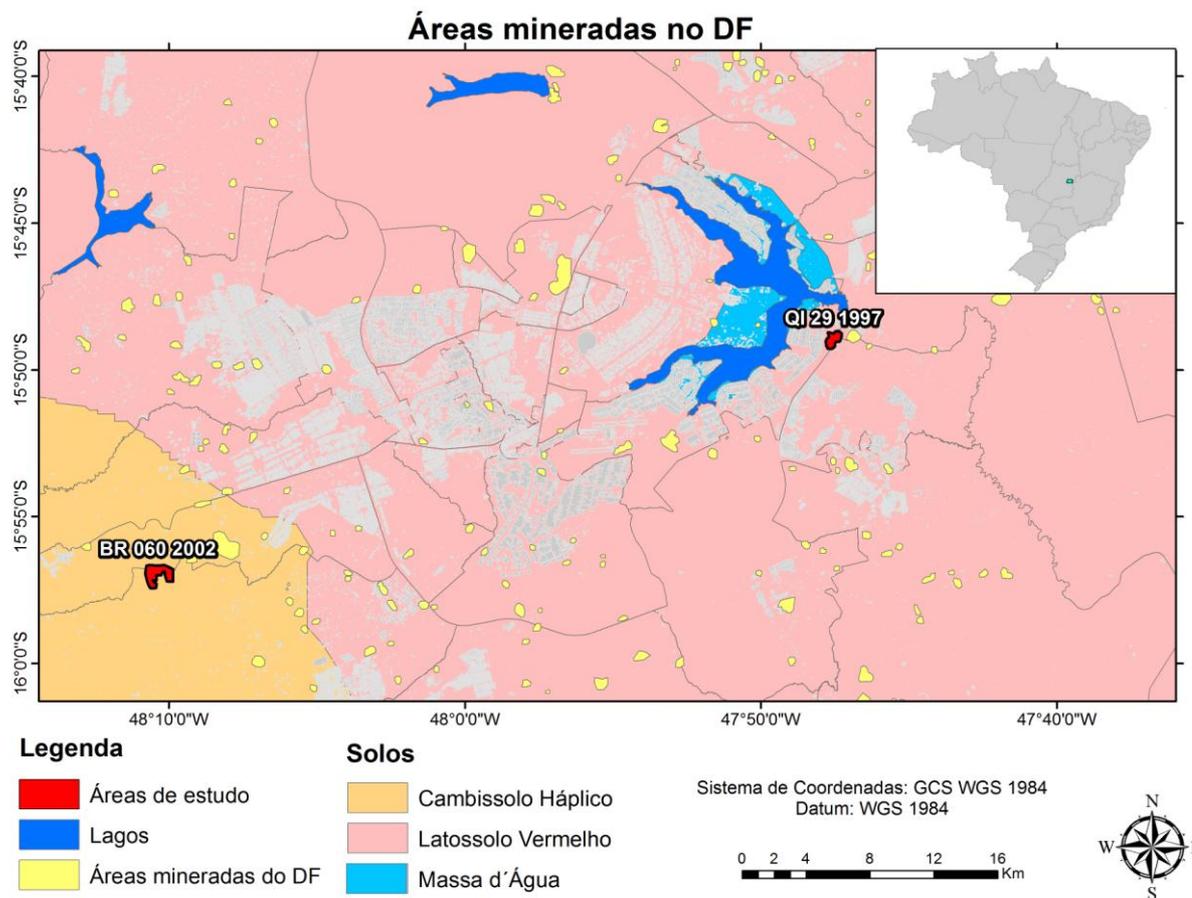


Figura 11 - Áreas de estudo da coleta das amostras de solo. A área da QI 29 1997 de latossolo e a da BR 060 2002 de cambissolo, as quais receberam tratamento com o lodo de esgoto nos anos 1997 e 2002, respectivamente.

As áreas de estudo definidas e avaliadas neste estudo (Figura 11) estão situadas no Distrito Federal, que se encontra na latitude  $15^{\circ}46'48''$  latitude sul e  $47^{\circ}55'48''$  longitude oeste e possui uma população estimada em 2.977.000 habitantes, área aproximada de  $5.814 \text{ km}^2$  e densidade demográfica de  $444,66 \text{ hab/km}^2$  (IBGE, 2017). A altitude da região varia entre 1.000 e 1.200 metros acima do nível do mar e o clima, de acordo com a classificação de Köppen, pode ser classificados como tropical (Aw), tropical de altitude Cwa e tropical de altitude Cwb (CODEPLAN, 1984). Em termos geológicos, a região está inserida na porção central da Faixa de Dobramentos e Cavalgamentos Brasília (MARINI, 1981), na sua transição das porções internas e externas, de maior e menor grau metamórfico, respectivamente, apresentando uma estruturação geral bastante complexa, com superimposição de dobramentos com eixos ortogonais (CAMPOS, 2004).



Figura 12 - Imagem de satélite da área da QI 29, a qual recebeu tratamento com lodo de esgoto em 1997. Fonte: Google Earth.



Figura 13 - Imagem de satélite da área da BR 060, a qual recebeu tratamento com lodo de esgoto em 2002. Fonte: Google Earth.

A geologia da área de Latossolo da QI 29 do Lago Sul (Figura 12), de acordo com Freitas-Silva e Campos (1998), pertence ao Grupo Paranoá estando situada na zona de transição entre as Unidades Quartzito Médio e Metarritmito Arenoso. Já a área de estudo de Cambissolo da BR 060 (Figura 13), localiza-se na divisa das cidades satélites Recanto das Emas e Gama, e pertence ao Grupo Canastra, cuja unidade é o Meso-neoproterozóico, (FREITAS-SILVA e CAMPOS, 1998). Ambas se encontram no Pediplano Brasília, o qual está embutido no Pediplano Contagem-Rodeador, por meio de ruptura nítida e ocupa área extensa com cotas variando de 950 a 1200 m (MARTINS e BAPTISTA, 1998). A área da QI 29 está incluída na macrounidade de Área de Dissecação Intermediária, a qual ocupa cerca de 30% do DF. Essa área pertence especificadamente à Depressão do Paranoá. Já a área da BR 060 pertence à macrounidade de Região de Chapada, que ocupa em torno de 35% da área de todo o DF, caracteriza-se por topografia plana a plano-ondulada, acima da cota 1000 m. Essa área de estudo está incluída na Chapada Divisora Descoberto – Alagado (MARTINS e BAPTISTA, 1998). Para uma melhor caracterização pedológica da região, o trabalho realizado pelo Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (EMBRAPA, 1978) revela-se como a melhor fonte para demonstrar os tipos de solo que predominam em cada área. A área da QI 29 é uma área de Latossolo Vermelho, enquanto a área da BR 060 é uma área de Cambissolo Háplico (Figura 11).

Em termos climáticos é possível afirmar, de acordo com Conde et al. (2010), que o clima da região é marcado pela forte sazonalidade, apresentando dois períodos distintos bem caracterizados. O período entre maio e setembro é marcado pela baixa taxa de precipitação, baixa nebulosidade, alta taxa de evaporação, com baixas umidades relativas diárias, enquanto que o período que compreende os meses de outubro e abril apresenta comportamento inverso. Segundo as normais climatológicas medidas pelo INMET, a temperatura média anual na capital federal varia em torno de 20,5°C, com cerca de 13°C nos meses mais frios e 28°C nos meses mais quentes. A precipitação média anual varia em torno de 1600 mm, sendo que em um único mês pode chegar a chover até 250 mm, especialmente nos meses de dezembro e janeiro. Ambas as áreas de estudo estão inclusas no clima tropical de altitude Cwa, o qual caracteriza-se por temperaturas inferiores a 18°C no mês mais frio com média superior a 22°C no mês mais quente (BAPTISTA, 1998).

O bioma predominante na região é o Cerrado, responsável por encobrir cerca de 90% da área total do Distrito Federal. Dessa forma, em áreas de Latossolo há vegetação associada a Cerrado sentido restrito (MARTINS et al., 2004), ao passo que áreas de Cambissolo geralmente apresentam campo limpo como vegetação associada. No caso das áreas de estudo avaliadas, prevalecem formações savânicas com fitofisionomia de Cerrado sentido restrito tanto para a QI 29 como BR 060.

### **3.2 Coleta das amostras**

A coleta das amostras de solos foi realizada no ano de 2016, de forma aleatória 30 pontos de coleta foram selecionados por área. Ambas as áreas de estudo apresentam parcelas de área minerada exposta que não tiveram a incorporação do lodo, as quais foram utilizadas como o solo referência, chamado neste trabalho de solo substrato ou solo sem tratamento. Foram coletadas três profundidades em cada ponto de coleta para melhor visualização do perfil de solo, bem como identificar a influência temporal do lodo de esgoto, nas amostras tratadas, na porção mais superficial (0 – 5 cm), mediana (5 – 15 cm) e mais profunda (15 – 30 cm). Como o lodo de esgoto é aplicado na camada mais superficial do substrato, com incorporação em aproximadamente até 15 cm, a hipótese inicial para a escolha dessas profundidades foi analisar se a influência da matéria orgânica advinda do lodo de esgoto aplicado teria atingido profundidade maior (30 cm). As amostras coletadas a cada dez pontos foram misturadas para formar uma amostra composta, assim foi possível analisar a área de forma mais homogênea.

Por fim, totalizaram-se nove amostras, representando três pontos de coleta (A, B, C) com três profundidades, que foram tratadas com o lodo e mais nove amostras de substrato para cada área (total de amostras por área = 18; total de amostras = 36). Essas amostras foram secas ao ar livre por duas semanas, para que não houvesse perda da água estrutural. Após a secagem, as amostras foram passadas em peneira de 2 mm e em peneira de 270 *Mesh* para que ficassem mais homogêneas e para análise da concentração de argila.

### 3.3 Espectroscopia de Reflectância

A obtenção dos espectros das amostras foi realizada por meio do espectrorradiômetro FieldSpec® 3 da empresa *Analytical Spectral Devices* (ASD). De acordo com o manual do equipamento, um espectrômetro é um instrumento óptico que usa detectores diferentes do filme fotográfico para medir a distribuição de radiação em uma determinada região do comprimento de onda. Já um espectrorradiômetro é um tipo específico de espectrômetro, que mede a energia radiante (radiância e irradiância) e, diferente de outros espectrômetros, o FieldSpec® pode realizar medições de luminosidade por padrão, provenientes da fábrica, devido ao seu cabo de fibra óptica ser fixo (ASD, 2010). O FieldSpec® 3 é um instrumento ultra-espectral compacto, portátil e de precisão com uma faixa espectral de 350-2500 nm, ou seja, cobrindo todo o espectro refletido solar (UV/Vis/NIR/SWIR). É um espectrorradiômetro principalmente designado para aquisição de espectros na região do visível-infravermelho próximo (VNIR) e infravermelho de ondas curtas (SWIR), e conta com um tempo de coleta rápida de dados de 0,1 segundo por espectro (ASD, 2010). O equipamento também conta com o *software* RS<sup>3</sup>, no qual é possível a calibração, visualização e aquisição dos espectros no formato “.asd”.

Para a coleta dos espectros, as amostras foram posicionadas em placas de petri com tampa, após calibra-se o sensor, o qual adquire uma referência escura (*black*) automaticamente e para a referência do branco (*white reference*) utiliza-se um *spectralon* (padrão de reflectância difusa). Foi utilizada uma sonda de contato, um acessório do aparelho, para a captação dos espectros.

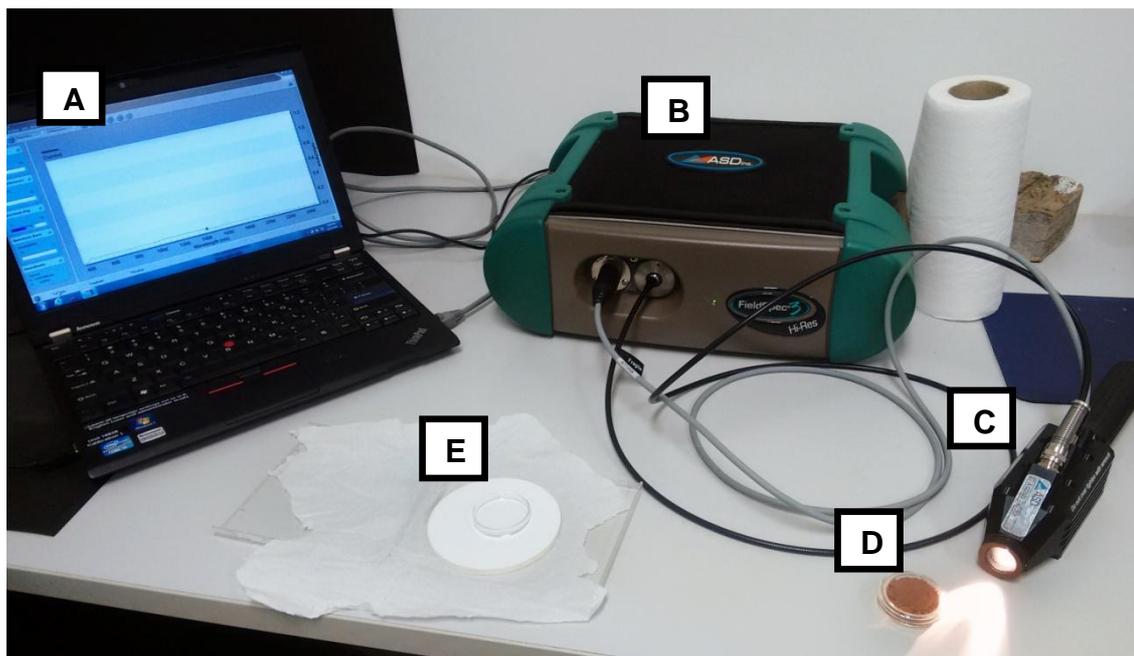


Figura 14 - Ambiente de trabalho para a coleta dos espectros de solo por meio do espectrorradiômetro FieldSpec® 3. A) notebook com software RS3; B) FieldSpec® 3; C) sonda de contato, acessório do espectrorradiômetro, com a fibra óptica conectada; D) amostra de solo.

No total foram obtidos 36 espectros relativos às amostras, os quais foram agrupados numa biblioteca espectral por meio do *software* ENVI® 5.1, que também foi utilizado para o tratamento desses espectros que incluem as funções *Continuum Removal* e *Stack Plots*. A primeira função cria uma curva em torno do espectro desconsiderando as absorções e normaliza os dados do eixo Y para valores de zero a um, ou seja, o contínuo tem valor 1 e as absorções variam de zero a um. Dessa forma é contornado o efeito de espalhamento da luz na superfície de partículas, a qual dificulta a determinação da abundância dos minerais (CLARK e ROUSH, 1984). A segunda ferramenta é utilizada para que não haja a sobreposição dos dados no gráfico, assim há a melhora da visualização das curvas espectrais.

A análise dos dados por meio da espectroscopia de reflectância se deu por duas etapas: a primeira de forma visual para identificação das feições de absorção dos minerais, formatos dos espectros e comparações entre substrato e solo tratado e em profundidade. A segunda etapa se deu por meio do cálculo de profundidade de feição para melhor comparação da dinâmica mineralógica das amostras. Os espectros foram exportados em formato ASCII com extensão “.txt” para o Excel®, dessa forma foi possível manipular os dados e realizar o cálculo de profundidade de feição dos minerais em estudo disposto na Equação (5).

$$D = 1 - R' \quad (5)$$

Em que:

D = profundidade da banda de absorção;

R' = valor de reflectância correspondente ao ponto de absorção no espectro com o contínuo removido.

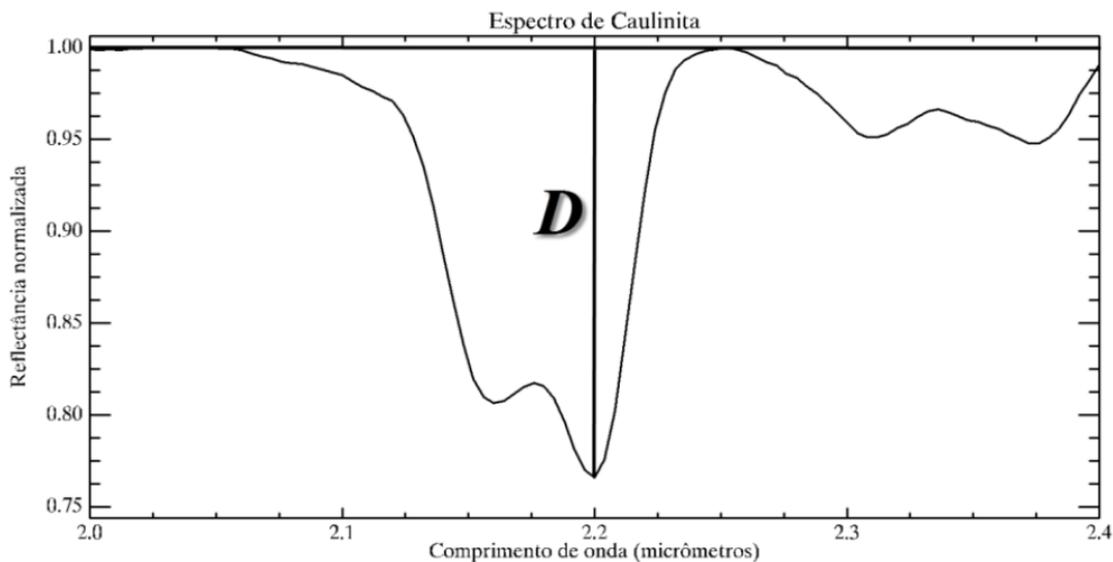


Figura 15 - Conceito de profundidade de absorção ou *band depth* a partir de espectro com remoção do contínuo. Fonte: BAPTISTA, 2012.

### 3.4 Difractometria de Raio X

O procedimento realizado para a obtenção dos difratogramas se deu por meio de preparação de lâminas de solo. Primeiramente preparam-se as lâminas para análise da fração total (tot) da amostra pela técnica *back loading*, a qual consiste no pressionamento do pó para o preenchimento da abertura da lâmina, que deve estar apoiada sobre superfície lisa e firme (GUIMARÃES, 1999). Já a fração argila (n) é separada por dispersão em água, seguida de decantação, o que ocorre na rotina do Laboratório de Raios-X do IG-UnB por meio de centrífuga, para, então, serem preparadas as lâminas da fração argila (Figura 17). Após esse procedimento, as amostras são submetidas, em ordem, ao tratamento com etilenoglicol (g) por cerca de 12 h, favorecendo a entrada do composto nos espaços intercamada dos minerais expansivos, glicerol (gl) para minerais expansivos como vermiculitas e ao aquecimento a 490° em mufla. Dessa forma é possível verificar as mudanças da posição dos picos, pela perda do material do sítio intercamada, ou o colapso da estrutura de alguns minerais, como por exemplo, a caulinita, da mesma forma que

os hidróxidos goethita e gibbsita, perdem sua estrutura, não restando nenhum pico correspondente nessa fase (GUIMARÃES, 2013).

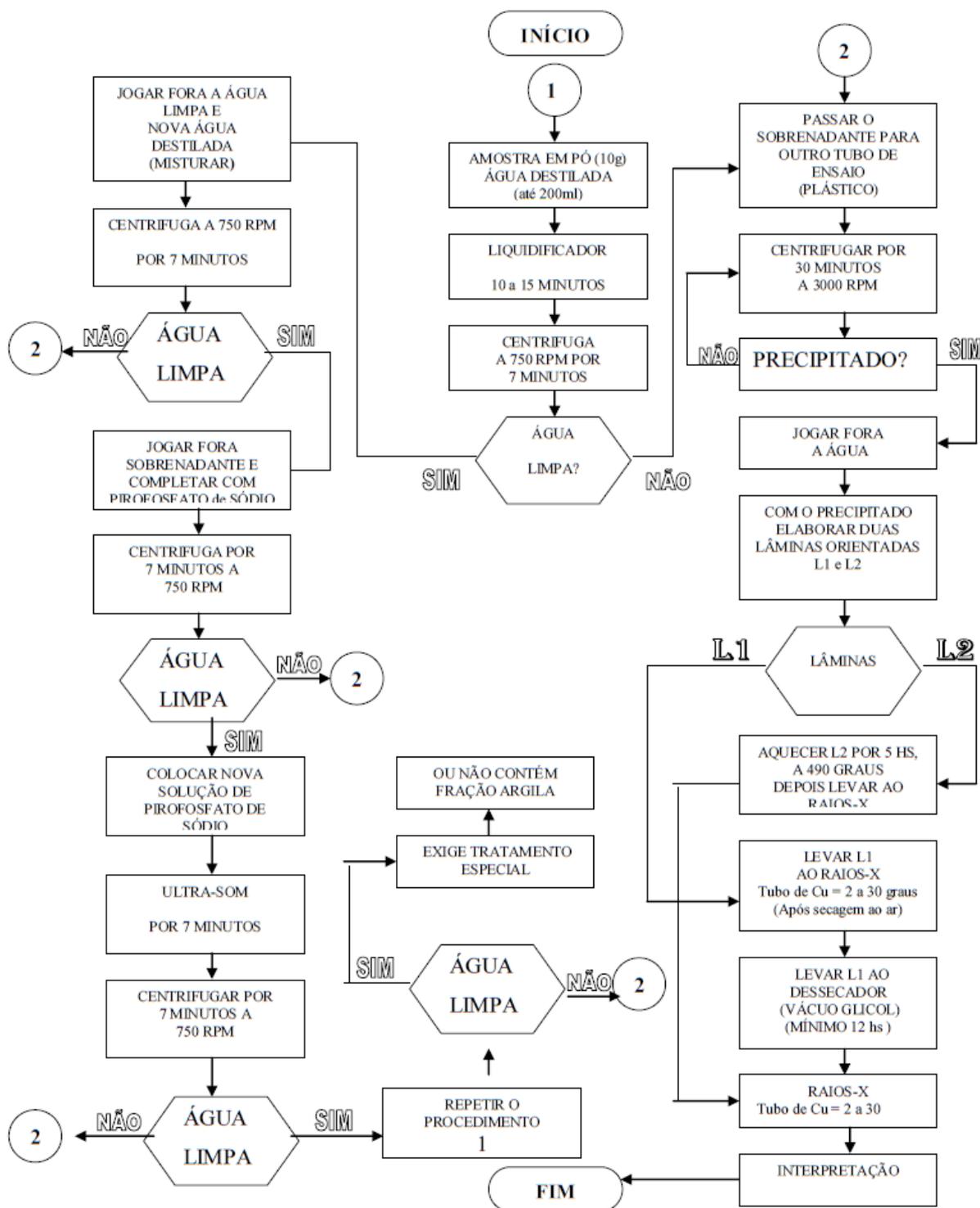


Figura 16 - Fluxograma da rotina de laboratório para separação e preparação de lâminas da fração argila, na difratometria de raios X. Fonte: GUIMARÃES, 1999.



Figura 17 - Lâminas para análise da fração argila preparadas. Fonte: Acervo Pessoal da Autora.

A obtenção dos difratogramas das amostras foi realizada pelo difratômetro RIGAKU – ULTIMA IV, operando com tubo de cobre e filtro de níquel, sob voltagem de 35 kV e 15 mA. Com auxílio do *software* JADE® 9.0 da MDI, os difratogramas foram avaliados e os minerais identificados, com rotinas de busca automática de picos e pesquisa de possíveis minerais no banco de dados mineralógicos do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). Também foram gerados arquivos com dados referentes a cada pico encontrado nos difratogramas, como intensidade do pico, largura à meia altura (FWHM) e área do pico (intensidade integrada).

### 3.5 Análise Estatística

#### 3.5.1 Razões

As razões foram utilizadas, neste trabalho, para avaliar a relação de um mineral com outro, bem como para a normalização dos dados. Foram realizadas razões envolvendo dois conjuntos de minerais: Hematita e Goethita, e Caulinita e Gibbsita. Essas razões foram calculadas a partir dos dados de profundidade de feição, obtidos por espectroscopia de reflectância, e da intensidade integrada (área dos picos) dos minerais advindos do método de difratometria de raio X.

$$R^1 = Hm / (Hm+Gt) \quad (6)$$

$$R^2 = Kt / (Kt+Gb) \quad (7)$$

Em que:

Hm = Hematita; Gt = Goethita; Kt = Caulinita e Gb = Gibbsita.

### 3.5.2 *Análise Discriminante*

Devido à quantidade de dados obtidos, a análise discriminante foi definida para a classificação e discriminação dos diversos parâmetros adquiridos ao longo do trabalho. Duas hipóteses foram testadas nesse método: a primeira hipótese testada foi quanto à separação dos dados em relação ao tipo do solo Cambissolo/Latossolo, ou seja uma análise da diferenciação desses substratos minerados. A segunda, quanto à separação do tipo de amostra com tratamento do lodo de esgoto e substrato, mesmo com as áreas misturadas. De início, os dados foram exportados para o BioEstat e organizados para teste de cada hipótese, sendo que as duas variáveis (Cambissolo/Latossolo e com lodo/sem lodo) de ambas as hipóteses foram definidas como o grupo a se testar a discriminação. Outro procedimento adotado foi da padronização dos parâmetros para uma mesma escala. A padronização foi calculada pelo próprio *software* por meio da diferença do valor do parâmetro obtido pela média e a divisão pelo desvio padrão, dessa forma a dimensão dos coeficientes se estabelece numa escala comparável.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Espectroscopia de reflectância: Análise visual e identificação de minerais.

Foram geradas bibliotecas espectrais com os solos das duas áreas de estudo, sendo elas de Latossolo (QI 29 1997) e Cambissolo (BR 060 2002). Essas bibliotecas foram separadas de diversas formas para melhor análise visual das feições de absorção.

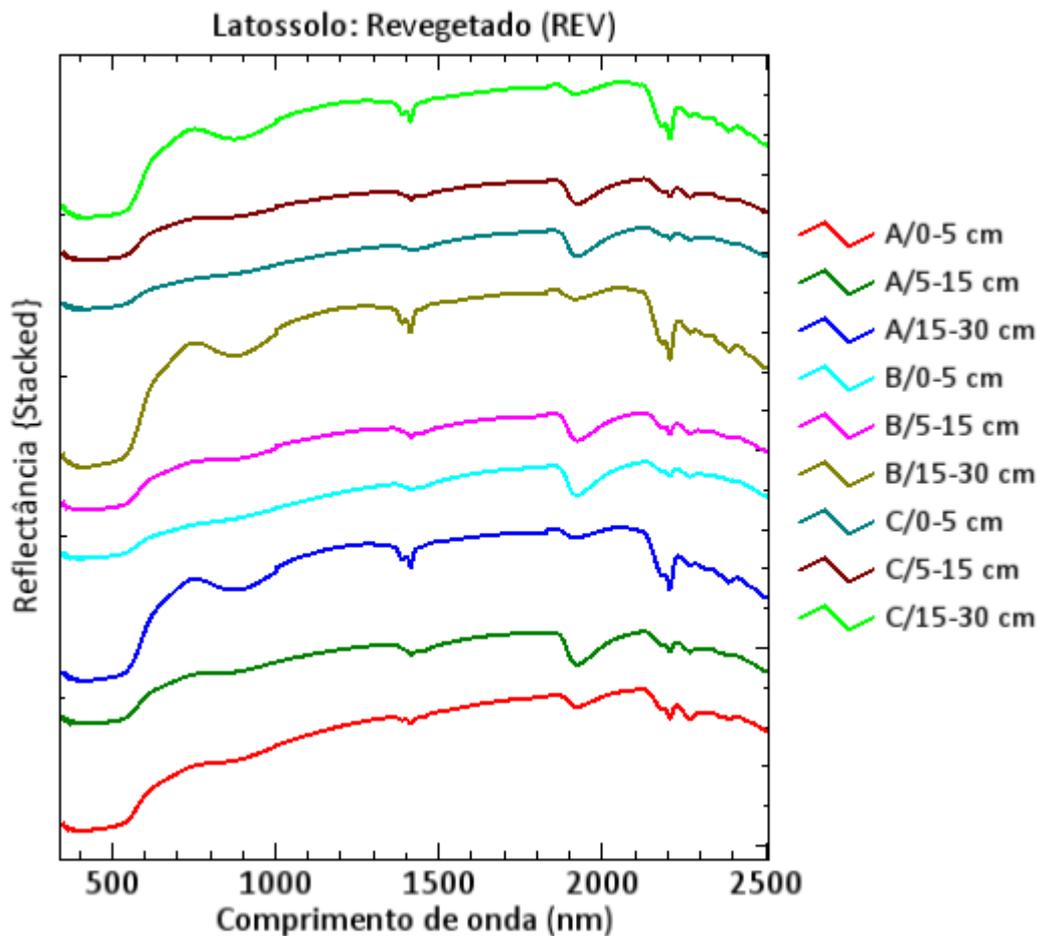


Figura 18 - Biblioteca espectral de todas as amostras de solo tratado com o lodo de esgoto da área de Latossolo (QI 29 1997). São apresentados três perfis (A, B e C) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm).

Em primeira análise, visualizou-se o espectro como um todo, apenas com a utilização da ferramenta *Stack Plots*, a qual evita a sobreposição das curvas espectrais, tornando possível a visualização de cada espectro em separado. Na parte inicial do espectro, no intervalo de comprimento de onda, que equivale à região do visível e início do infravermelho próximo (~ 400-1000 nm), ombreiras relativas aos

minerais férricos são identificadas. Outro ponto relevante desse intervalo do espectro é a diferença apresentada de intensidade dessas ombreiras, as quais são maiores e mais bem destacadas principalmente nas amostras mais profundas (15-30 cm). A suavização dos espectros é observada principalmente nas amostras de superfície devido à influência da matéria orgânica advinda do lodo de esgoto, a qual aplaina o espectro como um todo, sobretudo nas ombreiras referentes aos minerais férricos.

Em 1400 nm e 1900 nm há absorção da água identificada, a primeira referente à água estrutural presente na amostra e a outra em relação à umidade natural da amostra. Juntamente com a feição de 1400 nm, identifica-se feição secundária do mineral caulinita.

Já no intervalo de comprimento de onda do infravermelho de ondas curtas (SWIR), identificaram-se minerais como a caulinita, que é caracterizada pela absorção em *doublet* na região de 2205 nm, e a gibbsita, a qual apresenta feição de absorção em aproximadamente 2265 nm. Assim como as feições de ferro, há diferença nas absorções da caulinita e gibbsita, sendo que a gibbsita apresenta-se com feição mais profunda em relação à caulinita na amostra superficial. Ao se aprofundar, essa dinâmica é invertida, apresentando feições mais definidas da caulinita e mais profundas em relação à gibbsita. Isso sugere a transformação da caulinita em gibbsita nas amostras mais superficiais.

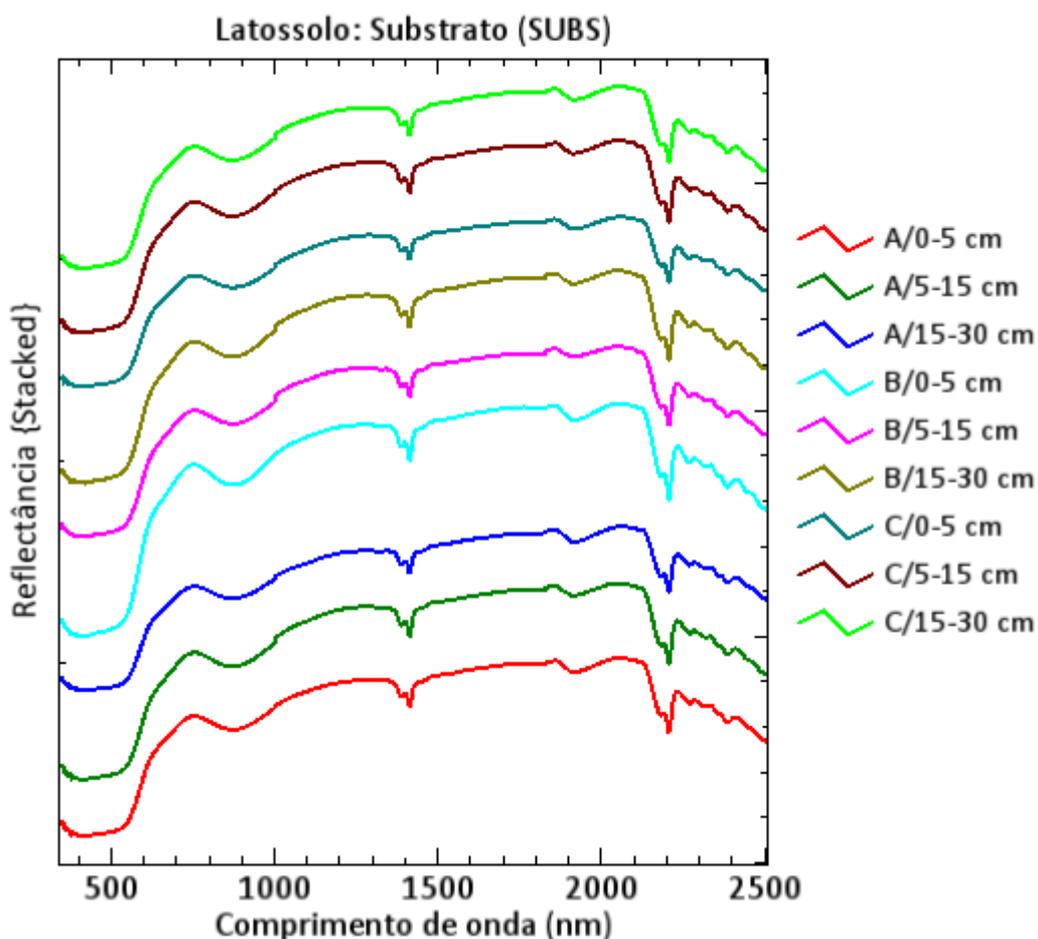


Figura 19 - Biblioteca espectral de todas as amostras de solo substrato, ou seja, que não foram tratadas com o lodo de esgoto, da área de Latossolo (QI 29 1997). São apresentados três perfis (A, B e C) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm).

Assim como na Figura 18, os espectros encontrados no substrato (Figura 19), material de referência, apresentam feições dos minerais férricos no início do espectro eletromagnético, sem a interferência da matéria orgânica presente nos espectros revegetados de 0 a 5 e de 5 a 15cm, água estrutural e feição secundária da caulinita na região de 1400 nm, água relativa à umidade da amostra em 1900 nm e feições da caulinita e gibbsita no infravermelho de ondas curtas. Essas amostras não apresentam muita diferença visual conforme se altera a profundidade, as ombreiras do ferro são bem demarcadas, assim como a feição em *doublet* da caulinita e suas feições secundárias, a qual indica nessas amostras um solo mais caulínítico.

Outra forma de avaliar os espectros é quanto aos pontos de coleta (A, B e C) para analisar as diferenças entre substrato e solo tratado e se as repetições da coleta (B e C) correspondem ao mesmo padrão.

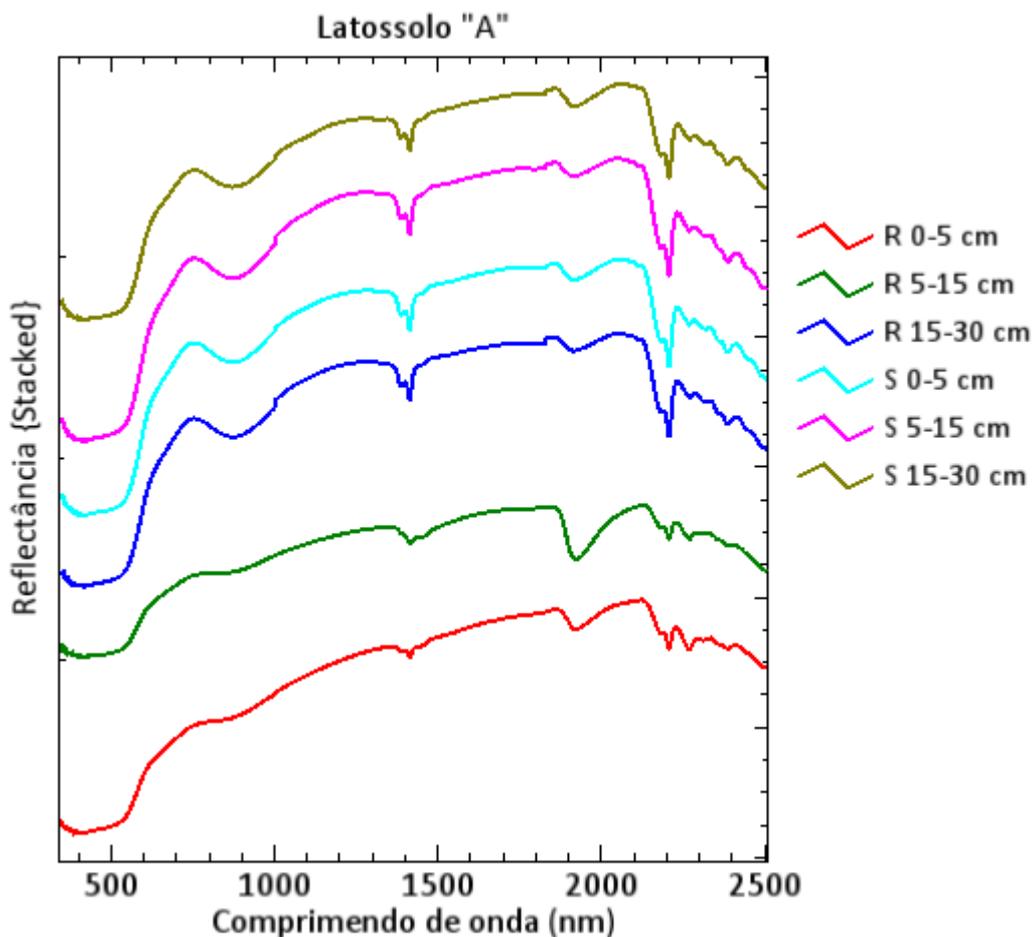


Figura 20 - Biblioteca espectral do primeiro ponto de coleta (A) das amostras de solo da área de Latossolo (QI 29 1997). São apresentados dois perfis (S – substrato e R – tratado com lodo) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm).

Assim como mostrado na Figura 19, os espectros representativos do substrato (Figura 20) seguem um mesmo padrão mesmo em profundidades diferentes, apresentando feição mais intensa da caulinita. No solo tratado com lodo há diferença na profundidade, enquanto as camadas mais superficiais (R 0-5 cm e R 5-15 cm) apresentam suavização do espectro, ombreiras do ferro menos definidas e feição da gibbsita mais intensa. O solo mais profundo (R 15-30 cm) se assemelha aos espectros do substrato. Essa diferença mostra a capacidade de detecção da espectroscopia de reflectância da dinâmica mineralógica e a interferência da matéria orgânica nesses solos ao longo do tempo.

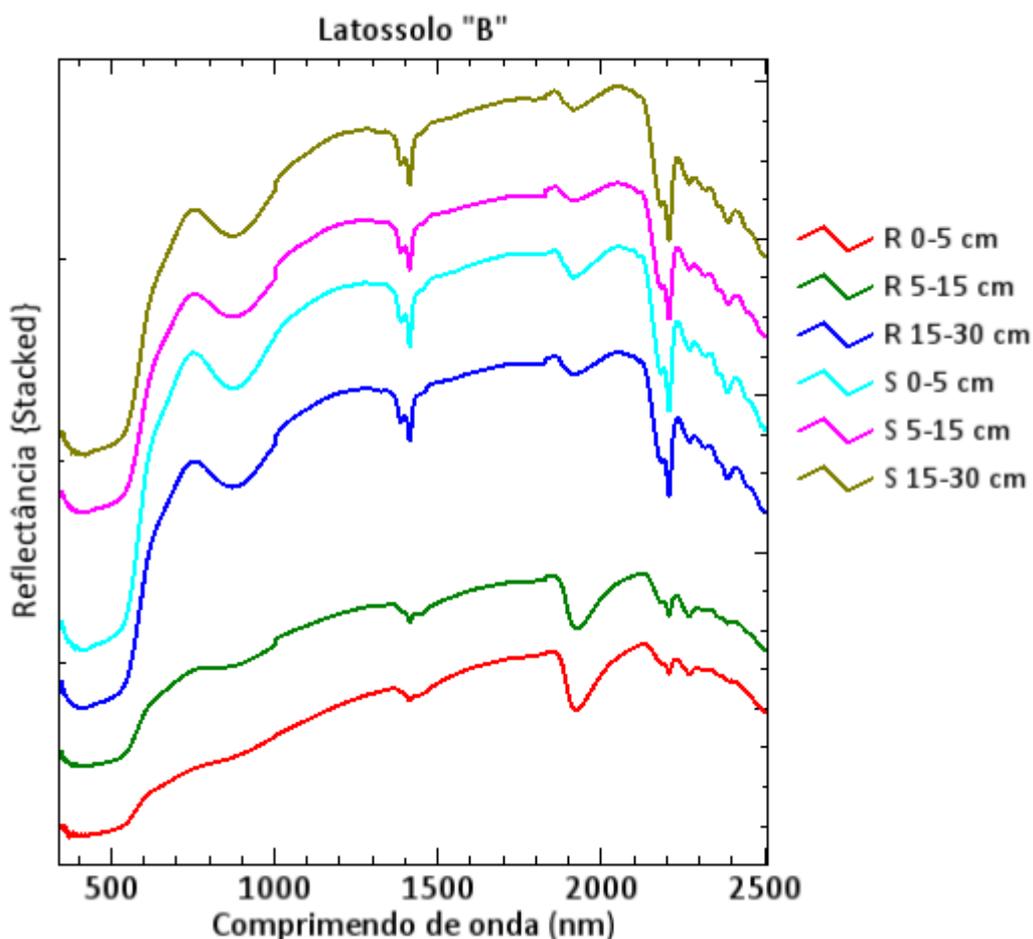


Figura 21 - Biblioteca espectral do segundo ponto de coleta (B) das amostras de solo da área de Latossolo (QI 29 1997). São apresentados dois perfis (S – substrato e R – tratado com lodo) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm).

A repetição da coleta auxilia a confiabilidade dos dados e a demonstração de diferenças, mesmo que sutis, de um ponto de coleta em relação ao outro. No ponto B (Figura 21) foi encontrado um padrão de semelhança entre os solos coletados do substrato, mostrando que mesmo em profundidade o solo permanece com as mesmas características mineralógicas, nesse caso, mais caulinitico. A camada de solo tratada se diferencia por apresentar maior carga de matéria orgânica e gibbsita nas amostras de solo mais superficiais, enquanto que em maior profundidade, assemelha-se ao substrato. Isso pode ser uma evidência da interferência do lodo não alcançar maiores profundidades.

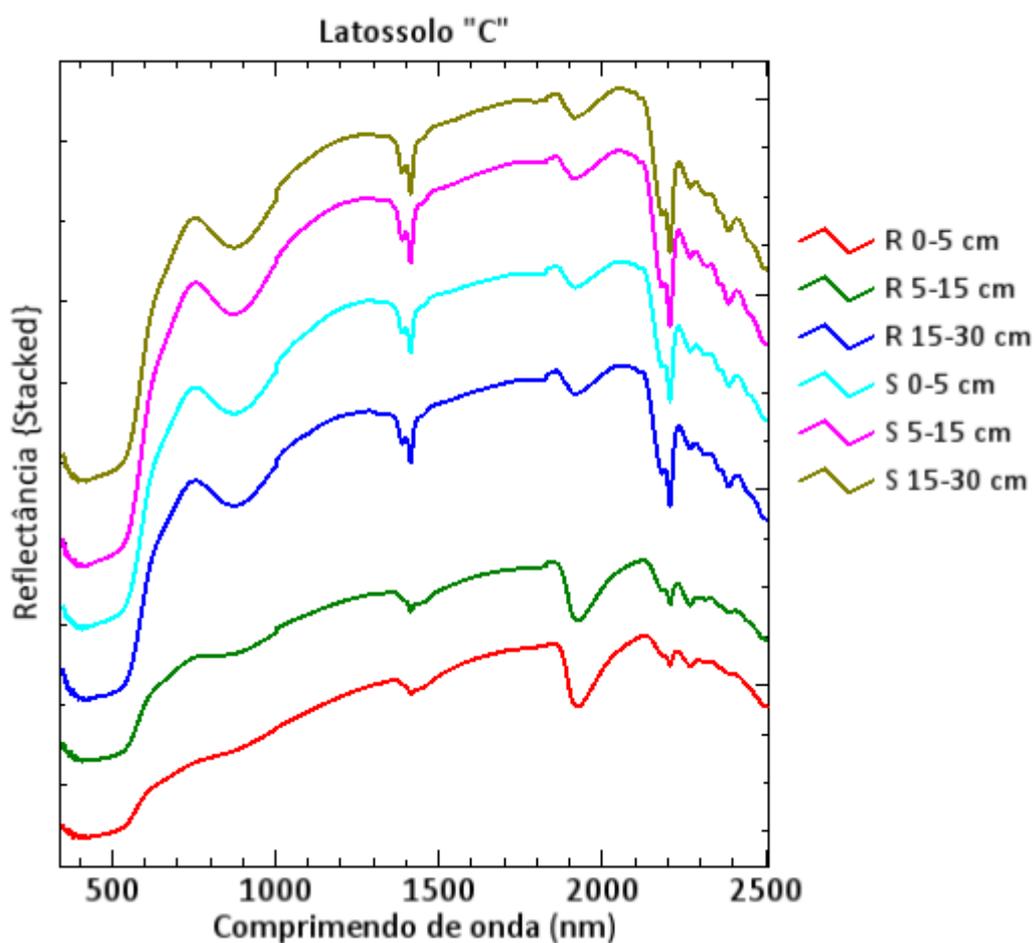


Figura 22 - Biblioteca espectral do terceiro ponto de coleta (C) das amostras de solo da área de Latossolo (QI 29 1997). São apresentados dois perfis (S – substrato e R – tratado com lodo) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm).

A Figura 22 apresenta o mesmo padrão das últimas análises, constatando a confiabilidade dos dados e a homogeneidade do solo na área estudada.

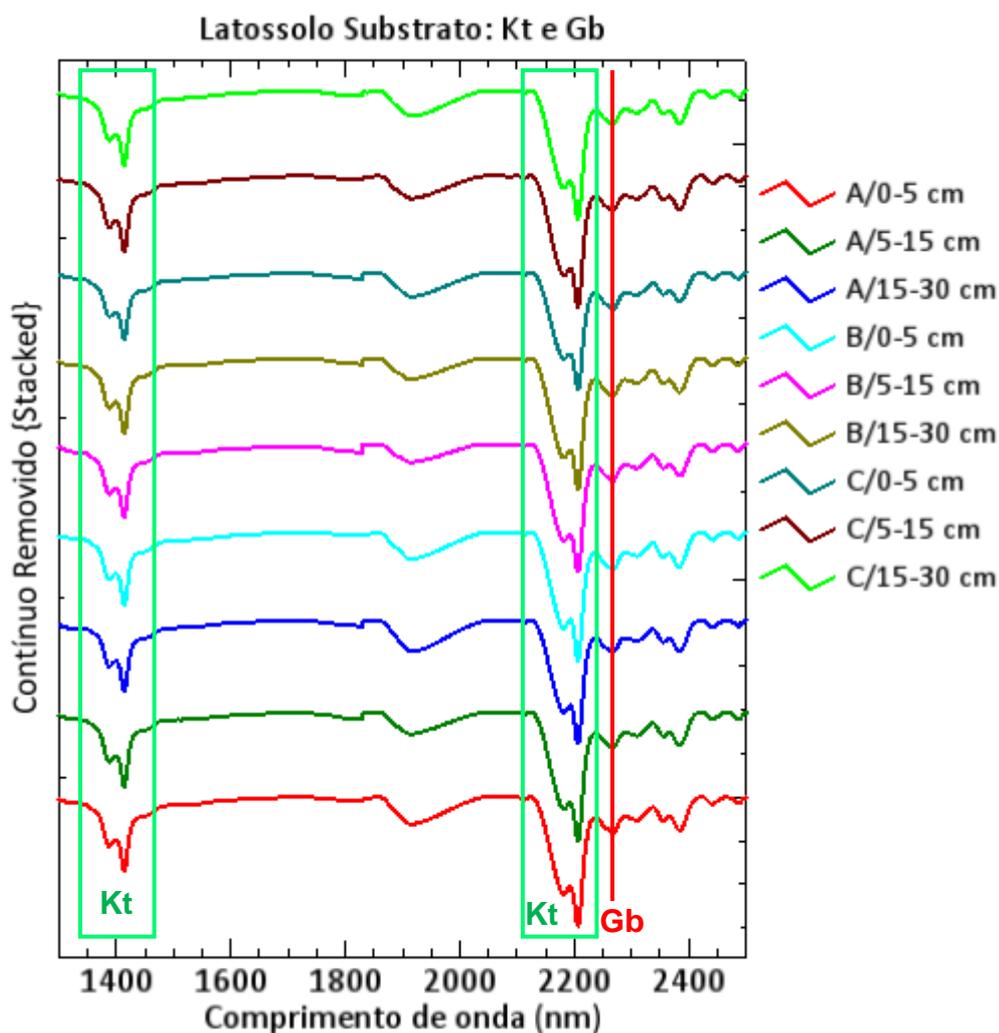


Figura 23 - Biblioteca espectral de todas as amostras de solo substrato, ou seja, que não foram tratadas com o lodo de esgoto, da área de Latossolo (QI 29 1997). São apresentados três perfis (A, B e C) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm). Nessa figura o espectro eletromagnético foi restrito à região do infravermelho para melhor visualização das feições dos minerais (1300-2500 nm).

Na Figura 23 é possível melhor visualizar as feições de absorção dos minerais caulinita (em verde) e gibbsita (em vermelho). O espectro foi restrito ao intervalo de comprimento de onda do infravermelho (1300-2500 nm) e trabalhado não somente com a ferramenta *Stack Plots*, mas também com remoção do contínuo. Mesmo em profundidade, as curvas espectrais do substrato se mantêm num mesmo padrão, o qual apresenta maiores feições de caulinita.

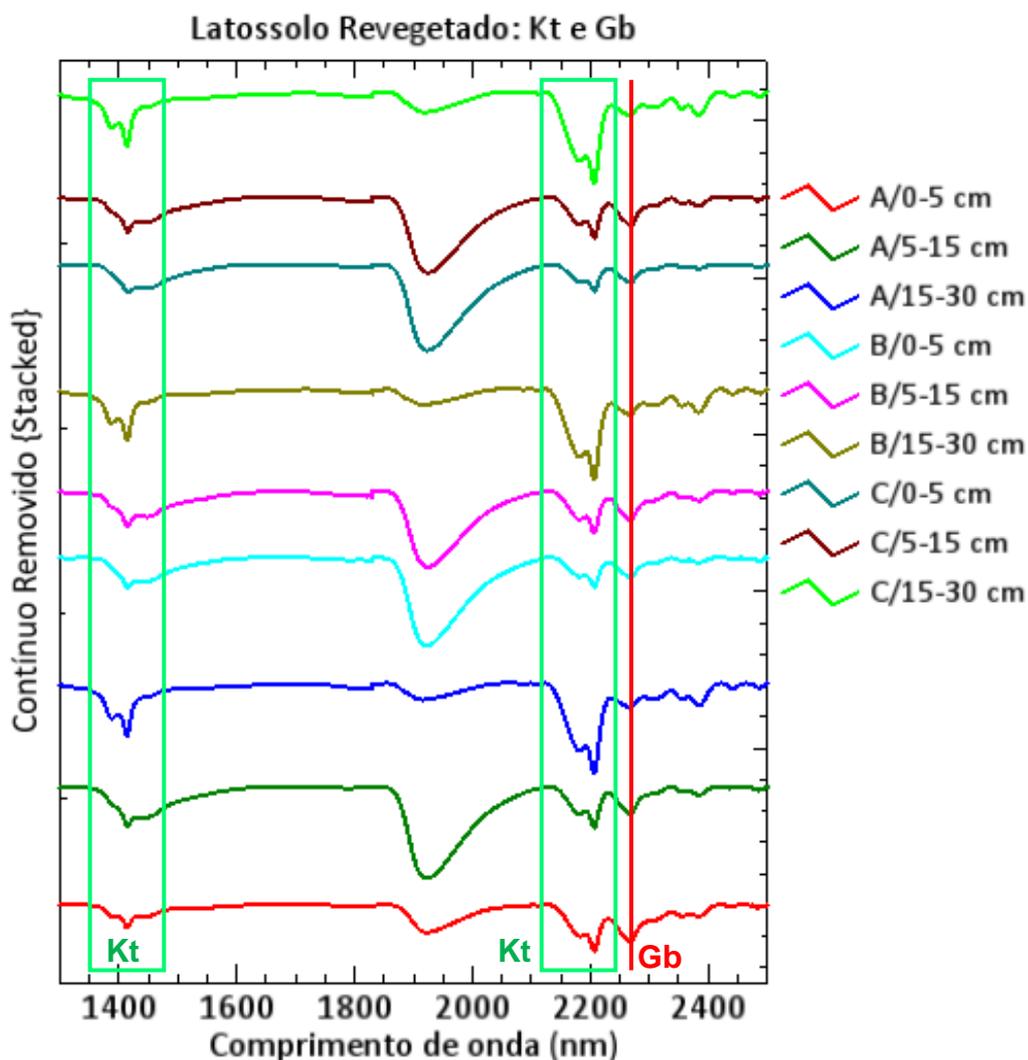


Figura 24 - Biblioteca espectral de todas as amostras de solo tratado com o lodo de esgoto, da área de Latossolo (QI 29 1997). São apresentados três perfis (A, B e C) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm). Nessa figura o espectro eletromagnético foi restrito à região do infravermelho para melhor visualização das feições dos minerais (1300-2500 nm).

No solo tratado percebe-se a diferença de conteúdo mais gibbsítico das amostras, principalmente em superfície, e o padrão da amostra mais profunda (15-30 cm) mais caulinítico, sugerindo transformação desses minerais. As feições secundárias da caulinita são suavizadas nos solos mais superficiais e também há maiores absorções da água em 1900 nm, o que apresenta maior nível de umidade dessas amostras advinda da influência da matéria orgânica.

A área de Cambissolo (BR 060 2002) apresenta diferenças espectrais em relação à área do Latossolo (QI 29 1997).

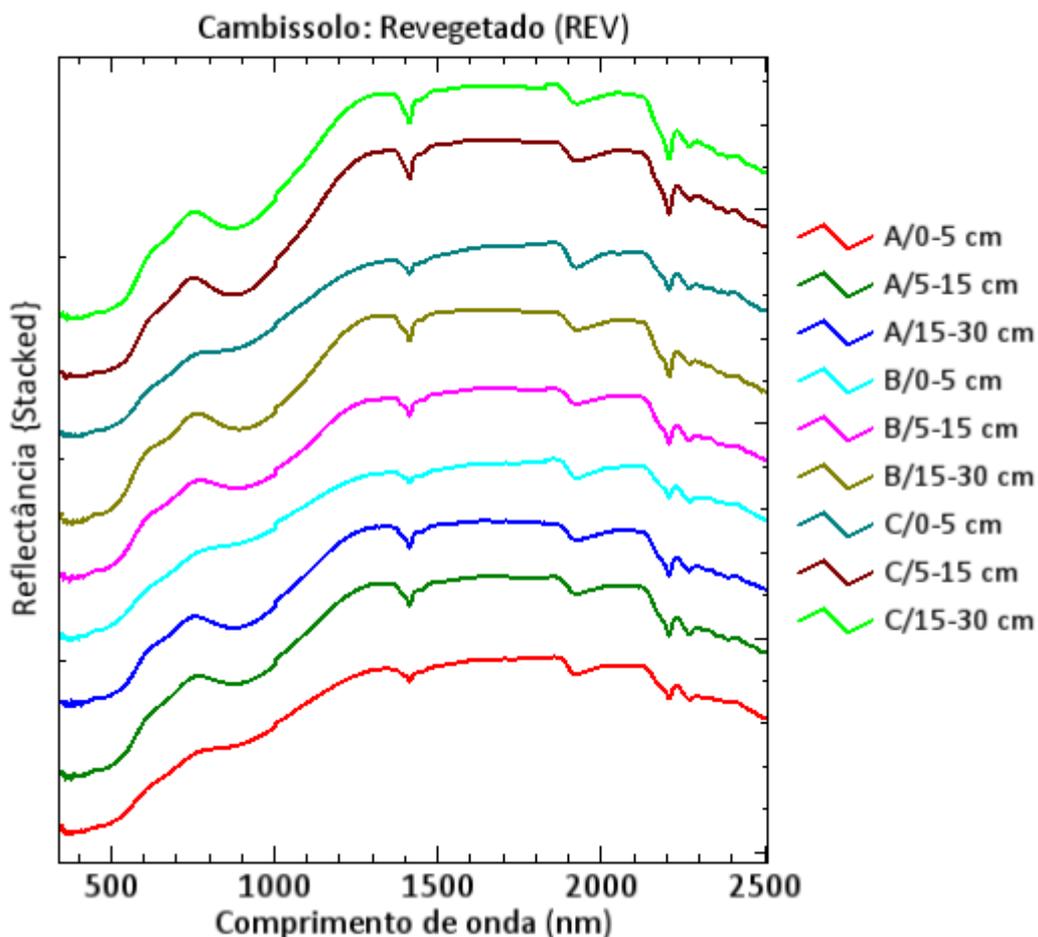


Figura 25 - Biblioteca espectral de todas as amostras de solo tratado com o lodo de esgoto da área de Cambissolo (BR 060 2002). São apresentados três perfis (A, B e C) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm).

As ombreiras relativas aos minerais férricos são bem evidenciadas no intervalo de comprimento de onda referente à região do visível. Diferentemente da área de Latossolo, a feição de absorção da água em 1400 nm do Cambissolo apresenta-se com diferenças quanto ao formato, intensidade e interferência da feição secundária da caulinita. Essa mesma diferença é observada na feição de absorção em aproximadamente 2205 nm, a qual determina o mineral caulinita, porém a feição em *doublet* característica desse mineral não aparece, provavelmente por interferência de outros minerais. Nesse intervalo de comprimento de onda também são encontradas feições diagnósticas de outros minerais, como a ilita. A gibbsita aparece em torno de 2265 nm e a feição de água relativa à umidade da amostra em 1900 nm.

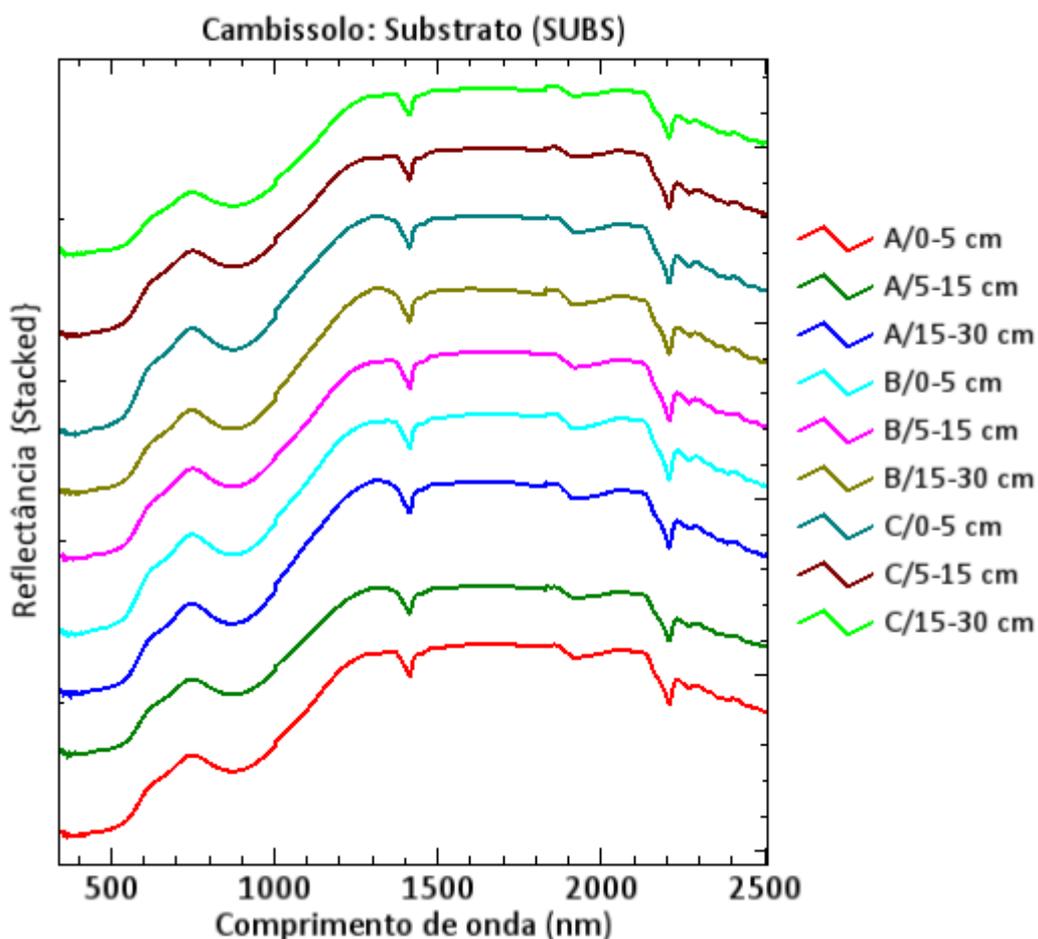


Figura 26 - Biblioteca espectral de todas as amostras de solo substrato, ou seja, que não foram tratadas com o lodo de esgoto, da área de Cambissolo (BR 060 2002). São apresentados três perfis (A, B e C) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm).

Os espectros adquiridos das amostras de substrato apresentam as ombreiras relativas aos minerais férricos mais bem definidas do que encontrado nas amostras do solo tratado. As feições da água e secundária da caulinita em 1400 nm, bem como a feição diagnóstica da caulinita em torno de 2205 nm apresentam similaridades aos espectros do solo tratado com o lodo de esgoto, as quais não apresentam a feição em *doublet* característica da caulinita, e os formatos da absorção são diferenciados em relação à área de Latossolo. A gibbsita aparece em aproximadamente 2265 nm numa feição mais sutil ao se comparar com o solo tratado. Outra característica que diferencia os espectros do substrato e do solo tratado é o fato do último apresentar espectros mais suavizados, principalmente na porção inicial (visível e infravermelho próximo), advindos da interferência da matéria orgânica.

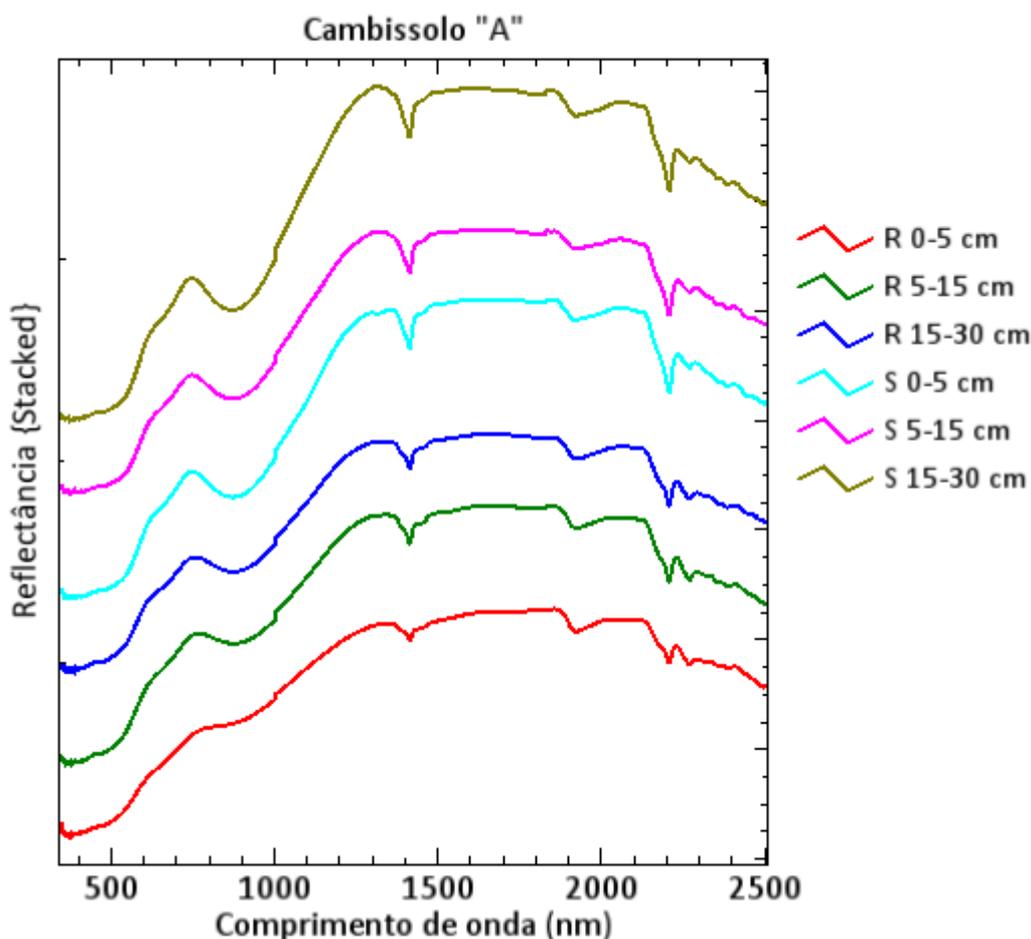


Figura 27 - Biblioteca espectral do primeiro ponto de coleta (A) das amostras de solo da área de Cambissolo (BR 060 2002). São apresentados dois perfis (S – substrato e R – tratado com lodo) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm).

As diferenças entre os espectros do solo tratado e substrato (Figura 27) são inicialmente visualizadas no início da curva, no intervalo de comprimento de onda do visível e infravermelho próximo, principalmente nas amostras mais superficiais. Nessa região observa-se a interferência da matéria orgânica, em que há suavização das ombreiras características dos minerais férricos, além do fato de todo o espectro apresentar albedo reduzido em relação às amostras de substrato. A feição da água em 1400 nm aparece proporcionalmente mais intensa nas amostras de substrato, juntamente com a feição característica da caulinita em 2205 nm. A feição da gibbsita, logo após em 2265 nm, se aprofunda no solo tratado e intensifica-se proporcionalmente à mistura de minerais em 2205 nm, principalmente no solo mais superficial, indicando maior presença da gibbsita nesse solo. O aumento do teor de gibbsita e redução da mistura de minerais sugere uma transformação.

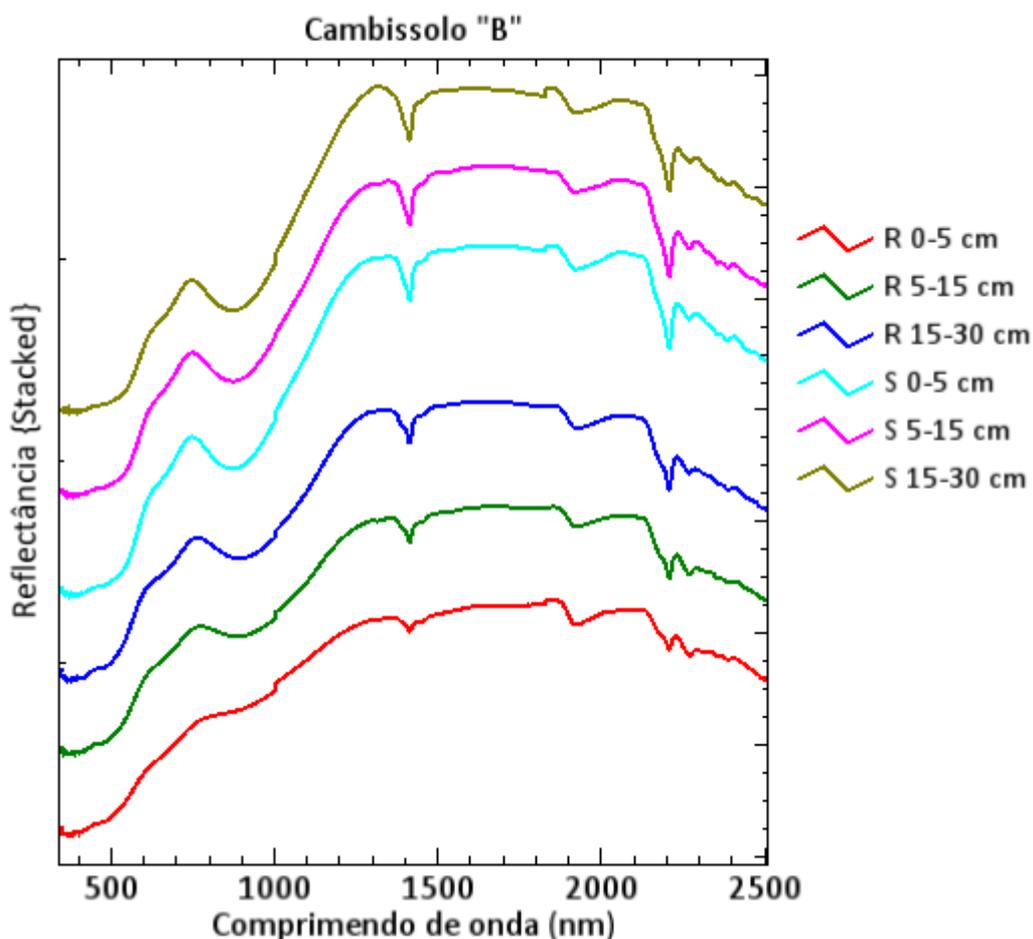


Figura 28 - Biblioteca espectral do segundo ponto de coleta (B) das amostras de solo da área de Cambissolo (BR 060 2002). São apresentados dois perfis (S – substrato e R – tratado com lodo) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm).

O ponto de coleta B (Figura 28) demonstra o mesmo padrão observado em A, exibindo um agrupamento das curvas espectrais entre os solos tratados e de substrato, principalmente devido à suavização dos espectros do solo tratados devido a interferência da matéria orgânica do lodo de esgoto. Há diferenças nas feições de absorção da água em 1400 nm e da feição característica em 2205 nm, a qual indica mistura espectral de minerais. A gibbsita é identificada em 2265 nm, aproximadamente, e sua feição é intensificada nas amostras de solo tratado, principalmente na porção mais superficial (R 0-5 cm).

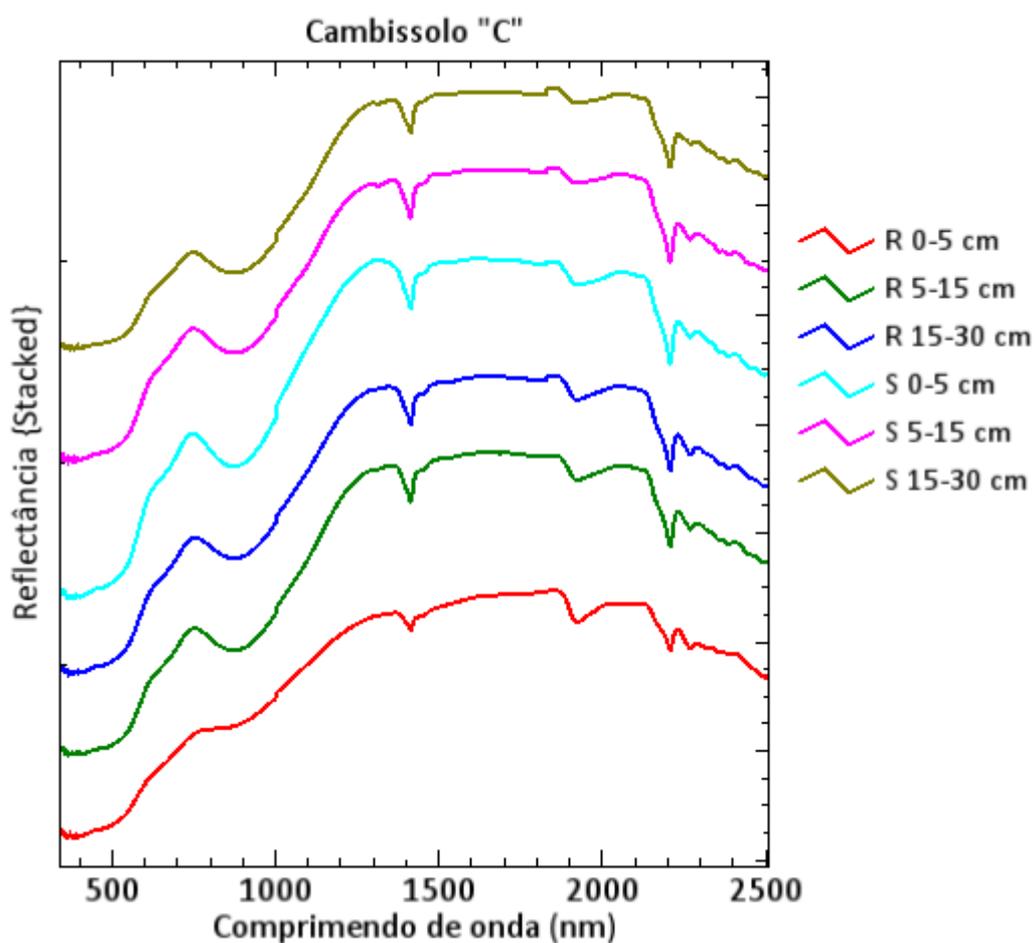


Figura 29 - Biblioteca espectral do terceiro ponto de coleta (C) das amostras de solo da área de Cambissolo (BR 060 2002). São apresentados dois perfis (S – substrato e R – tratado com lodo) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm).

O último ponto de coleta (Figura 29) apresenta os mesmos padrões observados em A e B, mostrando coerência dos dados. As amostras de Cambissolo apresentaram maior mistura espectral devido à presença de mais um mineral juntamente com a caulinita, fato não observado nas amostras de Latossolo.

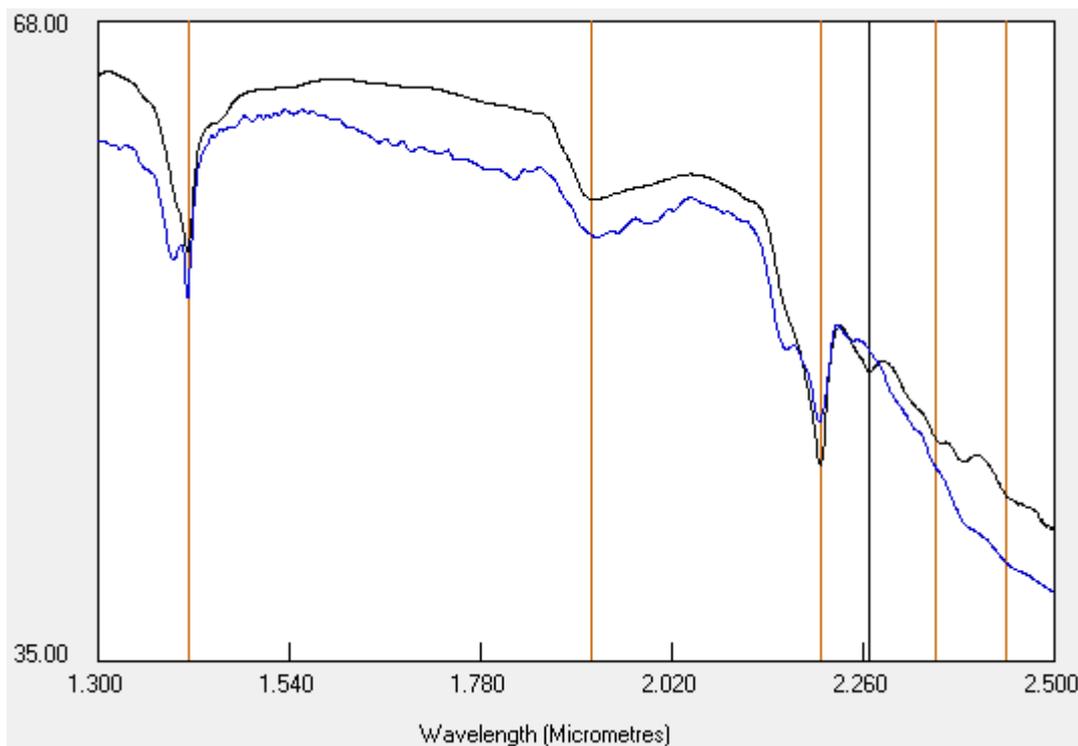


Figura 30 - Curva espectral da amostra de substrato da área de cambissolo (em preto) e mistura processada dos espectros puros dos minerais caulinita e ilita, por meio do *software SIMIS Feature Search*.

A utilização do *software SIMIS Feature Search* auxilia na tomada de decisão do intérprete, principalmente em análises envolvendo misturas espectrais, próprias de espectros de solo. No SIMIS é possível visualizar os espectros adquiridos e compará-los com espectros de minerais puros de bibliotecas espectrais como a do USGS. Outra função interessante do *software* é a possibilidade de pesquisa na biblioteca espectral de minerais tendo como referência cada feição de absorção, por exemplo, selecionando-se (linhas vermelhas) as feições em que se deseja pesquisar. Numa situação em que haja mistura espectral, principalmente de minerais que tenham mesma feição de absorção diagnóstica como é o caso da caulinita e ilita (~2205 nm), pode-se realizar um processamento espectral chamado “*Attach*”, o qual simula uma curva espectral com a mistura dos minerais selecionados. Desse modo foi realizada a comparação do espectro adquirido do solo com outras respostas espectrais de diversos minerais com feição diagnóstica semelhante para avaliar qual poderia se encaixar melhor ao solo estudado. Ao identificar os minerais possíveis de combinação, utilizou-se a ferramenta *Attach* para processamento de junção dos espectros dos minerais ilita e caulinita demonstrados na curva azul na Figura 30. Ainda que a nova curva espectral de mistura processada apresente mais influência

da caulinita do que da ilita, a qual é demonstrada pela feição em *doublet* em aproximadamente 1400 nm e 2205 nm, a curva é compatível com o espectro do solo (curva preta) e demonstra que o conteúdo desse espectro pode apresentar, inclusive, maior conteúdo de ilita. A feição da gibbsita não foi analisada devido à falta do espectro de referência desse mineral na biblioteca espectral consultada. Dessa forma o espectro processado da mistura (curva azul) não apresenta a feição de absorção da gibbsita em torno dos 2265 nm.

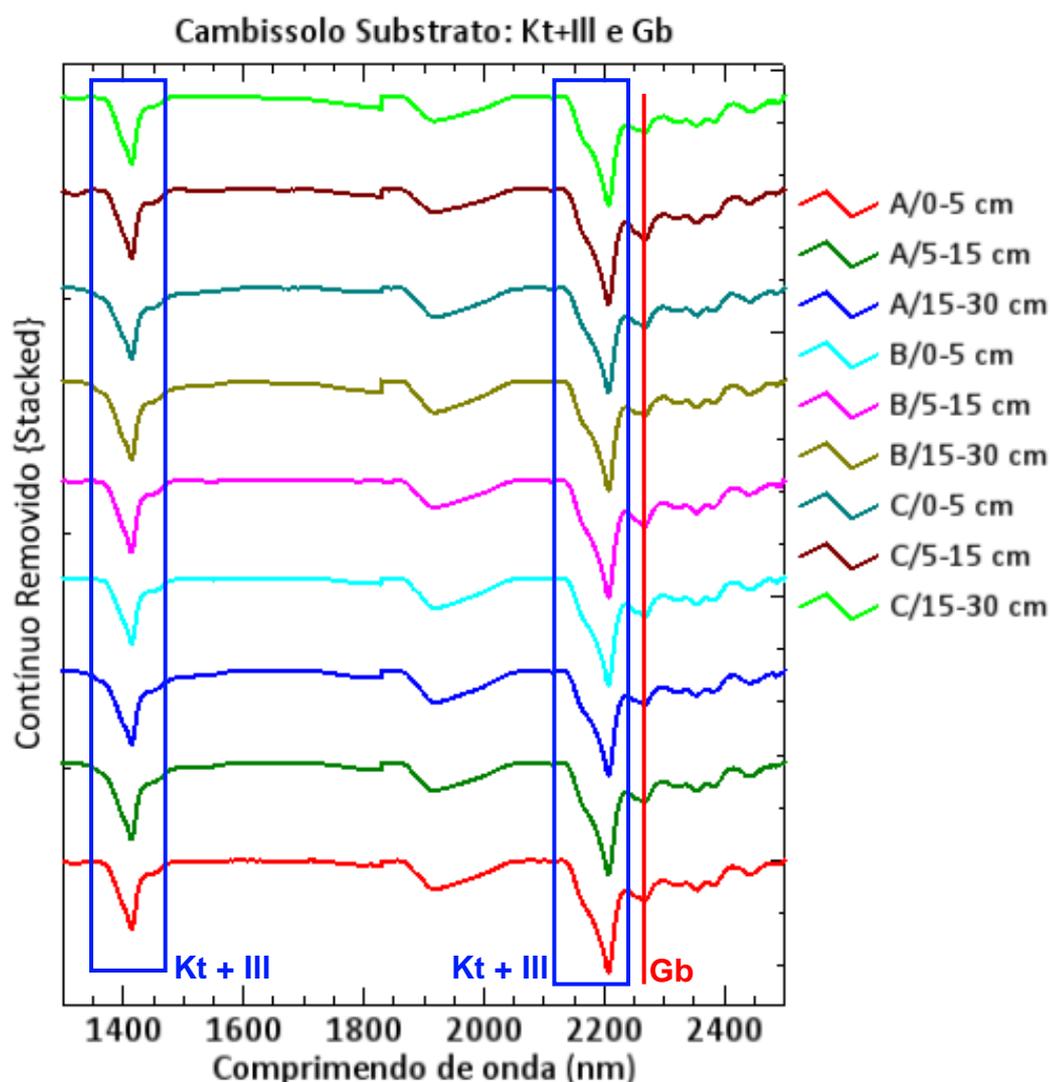


Figura 31 - Biblioteca espectral de todas as amostras de solo substrato, ou seja, que não foram tratadas com o lodo de esgoto, da área de Cambissolo (BR 060 2002). São apresentados três perfis (A, B e C) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm). Nessa figura o espectro eletromagnético foi restrito à região do infravermelho para melhor visualização das feições dos minerais (1300-2500 nm), principalmente a influência da ilita na feição da caulinita.

A Figura 31 apresenta o espectro restringido ao intervalo de comprimento de onda do infravermelho (1300-2500 nm) para melhor visualização das feições de absorção dos minerais. Em azul observam-se as feições características da mistura dos minerais caulinita e ilita em vermelho da gibbsita. O espectro também foi trabalhado não somente com a ferramenta *Stack Plots*, mas também com remoção do contínuo. As amostras do substrato possuem um mesmo padrão em termos de profundidade, o qual apresenta maiores feições dos minerais caulinita e ilita.

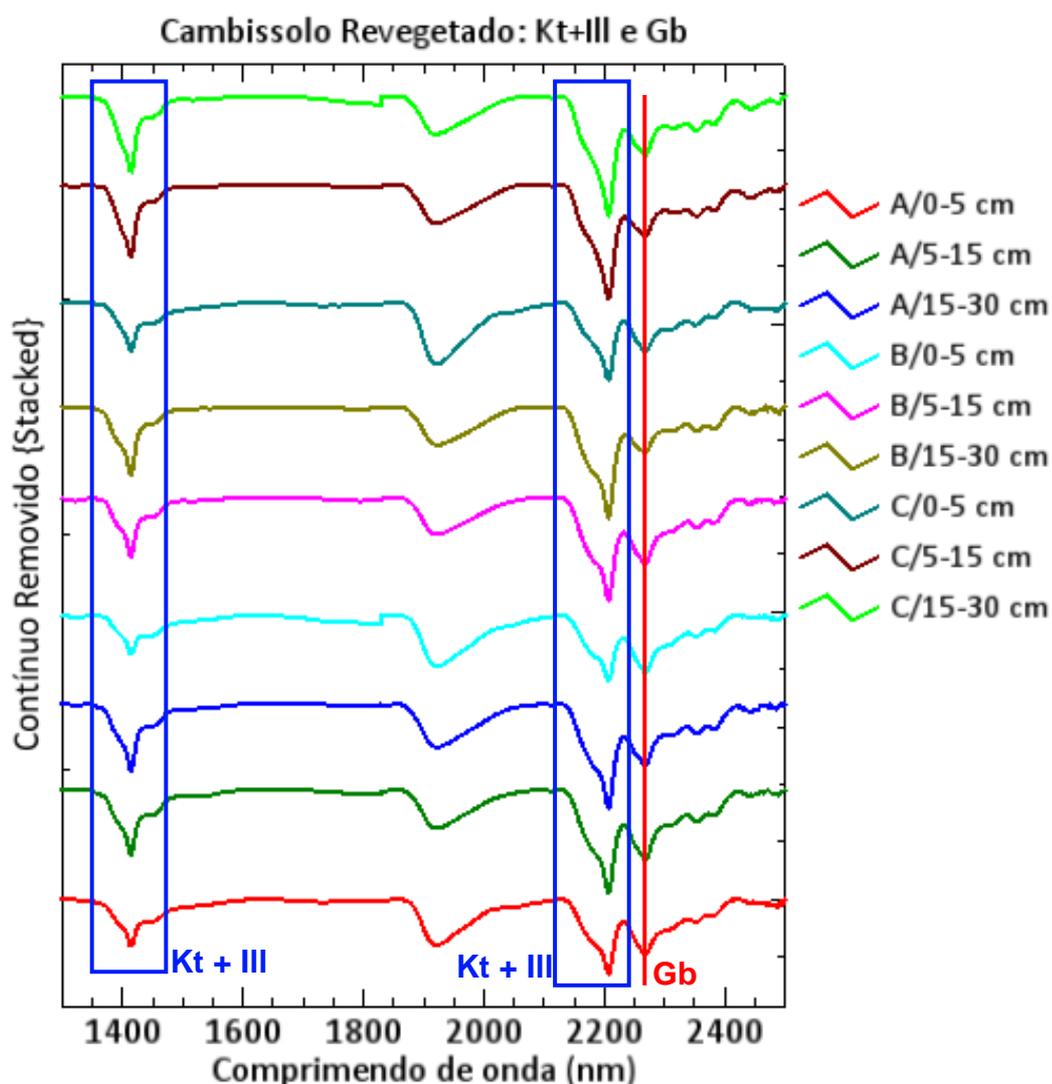


Figura 32 - Biblioteca espectral de todas as amostras de solo tratado com o lodo de esgoto, da área de Cambissolo (BR 060 2002). São apresentados três perfis (A, B e C) em três profundidades (0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm). Nessa figura o espectro eletromagnético foi restrito à região do infravermelho para melhor visualização das feições dos minerais (1300-2500 nm), principalmente a influência da ilita na feição da caulinita.

Nas amostras de solo tratado os espectros diferenciam-se no aumento de conteúdo da gibbsita, principalmente nas amostras mais superficiais (0-5 e 5-15 cm), ao se comparar com o substrato. As feições secundárias da caulinita e illita são suavizadas nos solos mais superficiais e também há maiores absorções da água em 1900 nm, o que apresenta maior nível de umidade dessas amostras, proveniente pela influência da matéria orgânica do lodo de esgoto. Essa mudança no teor dos minerais sugere transformação da caulinita/illita em gibbsita nas amostras que tiveram mais influência do lodo de esgoto (0-5 cm e 5-15 cm).

Os espectros apresentados até aqui expressam análise visual e de compatibilidades com as feições de absorção dos minerais encontradas na literatura. Para maiores análises foi necessário um aprofundamento da interpretação por meio de cálculo de profundidade da feição e métodos estatísticos.

#### 4.2 Espectroscopia de reflectância: Profundidade de feição.

Após a construção da biblioteca espectral das amostras, exportou-se os valores de absorção com contínuo removido do espectro eletromagnético contínuo, e tabelas foram criadas com todos os dados. Desses dados selecionaram-se os valores encontrados para os minerais de estudo e realizou-se o cálculo para profundidade de feição explicitado na Equação 5, na parte metodológica deste trabalho.

##### 4.2.1 Latossolo

Os minerais goethita, hematita, caulinita e gibbsita foram tabelados e plotados em gráficos para melhor visualização das diferenças de profundidade de feição de cada mineral, seja no solo tratado ou em substrato.

Tabela 6 - Profundidades de feição das amostras revegetadas e de substrato em três profundidades (A: 0-5 cm; B: 5-15 cm e C: 15-30 cm), para o mineral goethita em 481 nm.

		Goethita	A	B	C
Com Lodo	1REV	0.571	0.489	0.628	
	2REV	0.444	0.523	0.648	
	3REV	0.391	0.466	0.590	

Sem Lodo	1SUBS	0.615	0.640	0.604
	2SUBS	0.651	0.643	0.655
	3SUBS	0.606	0.635	0.618

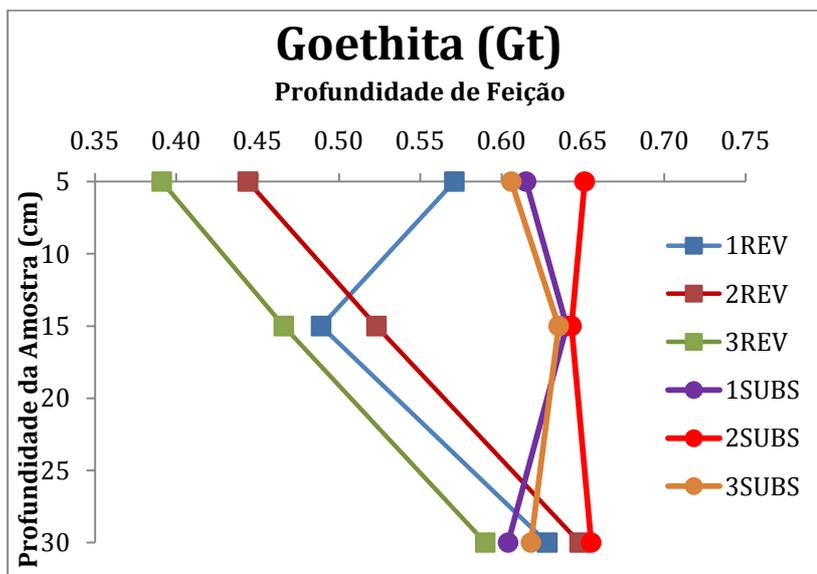


Figura 33 - Gráfico representativo dos valores de profundidade de feição do mineral goethita (Gt) nas amostras revegetadas e de substrato.

As amostras de solo revegetado apresentam menores teores da goethita em relação às amostras de substrato, o que pode ocorrer devido à matéria orgânica, principalmente nas porções superficiais e intermediárias do solo (0-15 cm). Porém em porções mais profundas, os valores se misturam mostrando teores semelhantes tanto no solo tratado como de substrato.

Tabela 7 - Profundidades de feição das amostras revegetadas e de substrato em três profundidades (A: 0-5 cm; B: 5-15 cm e C: 15-30 cm), para o mineral hematita em 531 nm.

		Hematita	A	B	C
Com Lodo	1REV	0.550	0.487	0.635	
	2REV	0.424	0.514	0.647	
	3REV	0.374	0.466	0.603	
Sem Lodo	1SUBS	0.624	0.644	0.613	
	2SUBS	0.649	0.646	0.657	
	3SUBS	0.612	0.640	0.625	

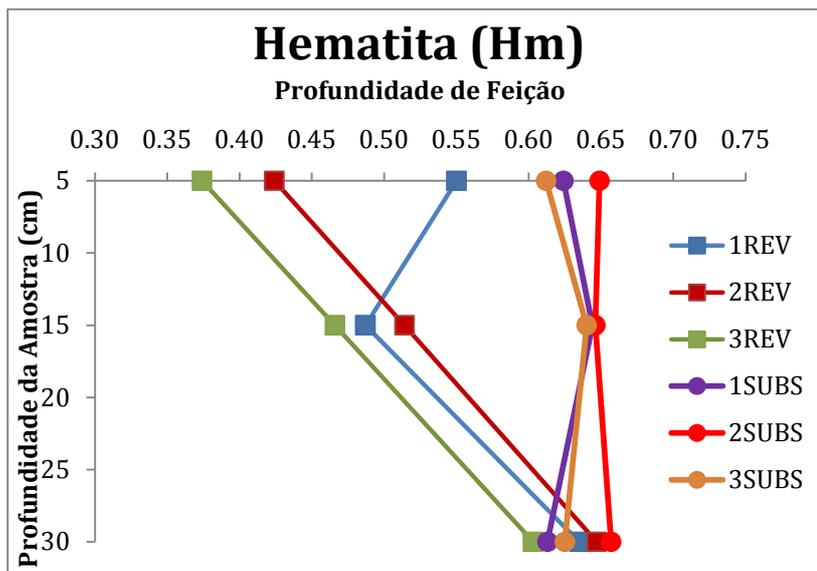


Figura 34 - Gráfico representativo dos valores de profundidade de feição do mineral hematita (Hm) nas amostras revegetadas e de substrato.

Assim como a goethita, para a hematita houve o mesmo padrão de menor teor de hematita nos solos revegetados ao se comparar com os teores presentes no substrato. A diferença de conteúdo do mineral não ocorre em profundidade (30 cm).

Tabela 8 - Profundidades de feição das amostras revegetadas e de substrato em três profundidades (A: 0-5 cm; B: 5-15 cm e C: 15-30 cm), para o mineral caulinita em 2205 nm.

		Caulinita	A	B	C
Com Lodo	1REV	0.143	0.127	0.284	
	2REV	0.090	0.130	0.282	
	3REV	0.084	0.126	0.287	
Sem Lodo	1SUBS	0.291	0.292	0.278	
	2SUBS	0.289	0.289	0.297	
	3SUBS	0.264	0.297	0.291	

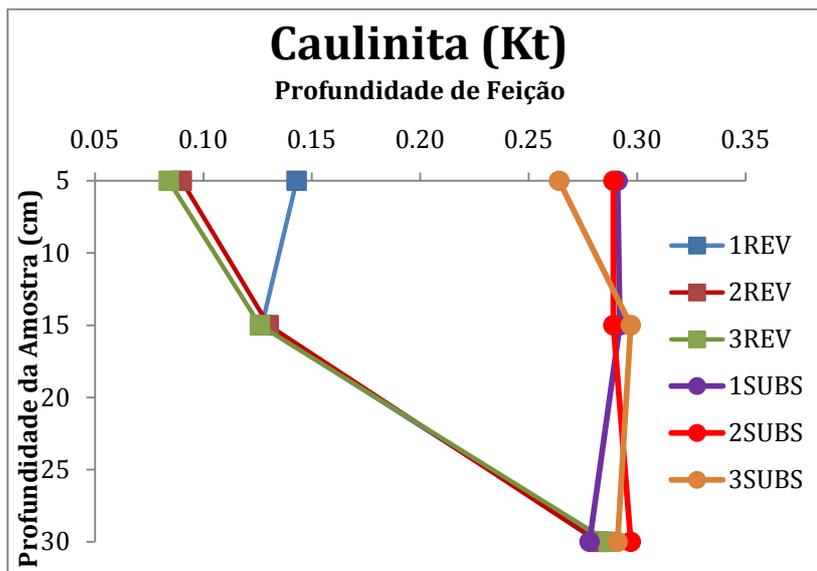


Figura 35 - Gráfico representativo dos valores de profundidade de feição do mineral caulinita (Kt) nas amostras revegetadas e de substrato.

O gráfico da Figura 35 mostra uma maior diferença do teor mineralógico de caulinita nas amostras de substrato e revegetadas. Solos que receberam o tratamento apresentam menores valores, ou seja, feições não tão profundas desse mineral como nas amostras de substrato, as quais são aparentemente mais cauliniticas. O padrão em maior profundidade (30 cm) se repete para esse mineral, os valores se assemelham sugerindo profundidades similares para os solos tratados e sem tratamento.

Tabela 9 - Profundidades de feição das amostras revegetadas e de substrato em três profundidades (A: 0-5 cm; B: 5-15 cm e C: 15-30 cm), para o mineral gibbsita em 2265 nm.

		Gibbsita	A	B	C
Com Lodo	1REV	0.113	0.086	0.078	
	2REV	0.062	0.093	0.080	
	3REV	0.057	0.089	0.074	
Sem Lodo	1SUBS	0.080	0.080	0.072	
	2SUBS	0.085	0.083	0.086	
	3SUBS	0.082	0.079	0.075	

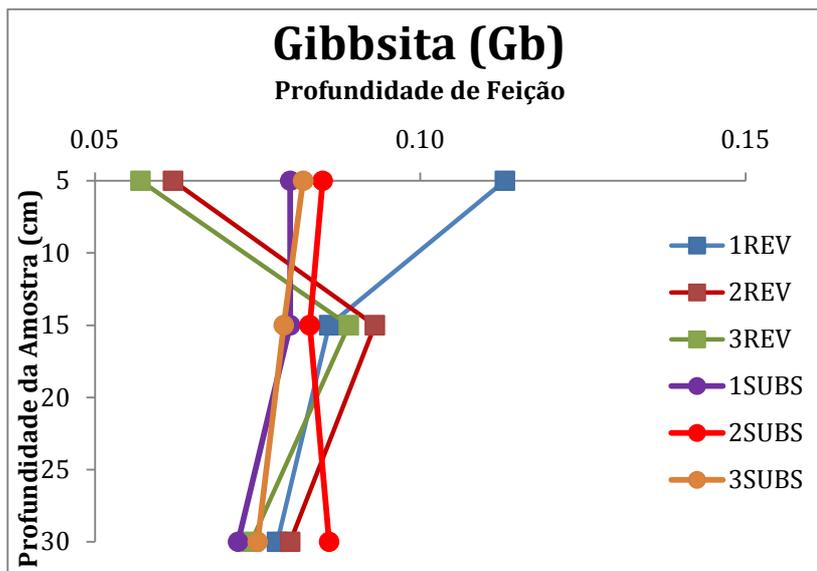


Figura 36 - Gráfico representativo dos valores de profundidade de feição do mineral gibbsita (Gb) nas amostras revegetadas e de substrato.

A gibbsita apresentou padrão diferente dos outros minerais. Uma das amostras (1REV) do solo revegetado apresentou maior concentração em superfície (0-5 cm) em relação às outras amostras tratadas e de substrato. Para a profundidade intermediária (5-15 cm), encontraram-se feições mais profundas do mineral nos solos revegetados, sugerindo maior teor gibbsítico nessas amostras, porém em porções mais profundas, o padrão se mantém com os valores semelhantes, ou seja, profundidades semelhantes do mineral tanto em solos revegetados, quanto em substrato.

As amostras de Latossolo, portanto, apresentam mudanças de profundidade de feição de todos os minerais estudados nos solos tratados com lodo de esgoto. Profundidades de feições maiores indicam maior teor do material estudado. Sendo assim as amostras tratadas apresentaram menores teores de goethita, hematita e caulinita, e maiores teores de gibbsita, análise correspondente às profundidades superficiais e intermediárias. A camada de solo mais profunda (30 cm) apresentou o mesmo padrão em todos os minerais, sendo que os valores se assemelham, indicando profundidades de feição similares e sugerindo que as transformações de minerais ocorridas nesses solos não aconteceram entre 15-30 cm de profundidade no período de 19 anos.

#### 4.2.2 Cambissolo

Assim como as amostras de Latossolo, as de Cambissolo também foram dispostas em tabelas e gráficos de profundidade de feição para cada mineral. Apesar da presença da ilita constatada nesse solo, para o cálculo e análise de profundidade de feição, esse mineral não foi considerado devido ao fato de suas feições de absorções características estarem nas mesmas feições do mineral caulinita. Dessa forma, toda análise relativa à caulinita nesse item refere-se à mistura caulinita/ilita.

Tabela 10 - Profundidades de feição das amostras revegetadas e de substrato em três profundidades (A: 0-5 cm; B: 5-15 cm e C: 15-30 cm), para o mineral goethita em 481 nm.

		Goethita	A	B	C
Com Lodo	1REV	0.467	0.523	0.527	
	2REV	0.432	0.497	0.525	
	3REV	0.470	0.568	0.562	
Sem Lodo	1SUBS	0.551	0.548	0.521	
	2SUBS	0.548	0.560	0.543	
	3SUBS	0.534	0.555	0.566	

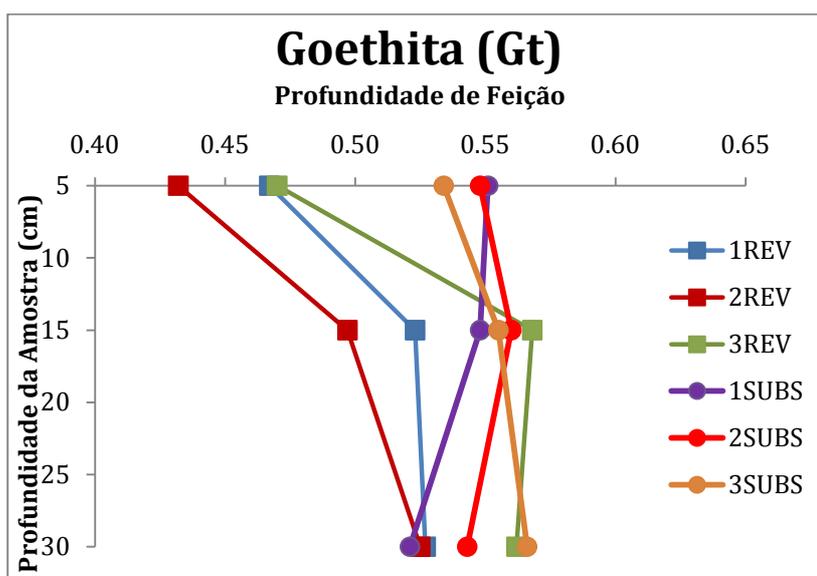


Figura 37 - Gráfico representativo dos valores de profundidade de feição do mineral goethita (Gt) nas amostras revegetadas e de substrato.

As amostras de substrato apresentam maior profundidade de feição da goethita, indicando maior teor desse mineral no solo não tratado em relação ao solo reconstruído com lodo de esgoto. O solo tratado tem menores teores da goethita principalmente em superfície (0-5 cm) e um padrão em profundidade semelhante ao substrato sem tratamento.

Tabela 11 - Profundidades de feição das amostras revegetadas e de substrato em três profundidades (A: 0-5 cm; B: 5-15 cm e C: 15-30 cm), para a hematita em 531 nm.

		Hematita	A	B	C
Com Lodo	1REV	0.401	0.445	0.463	
	2REV	0.343	0.396	0.408	
	3REV	0.421	0.533	0.519	
Sem Lodo	1SUBS	0.522	0.527	0.509	
	2SUBS	0.516	0.537	0.533	
	3SUBS	0.502	0.526	0.556	

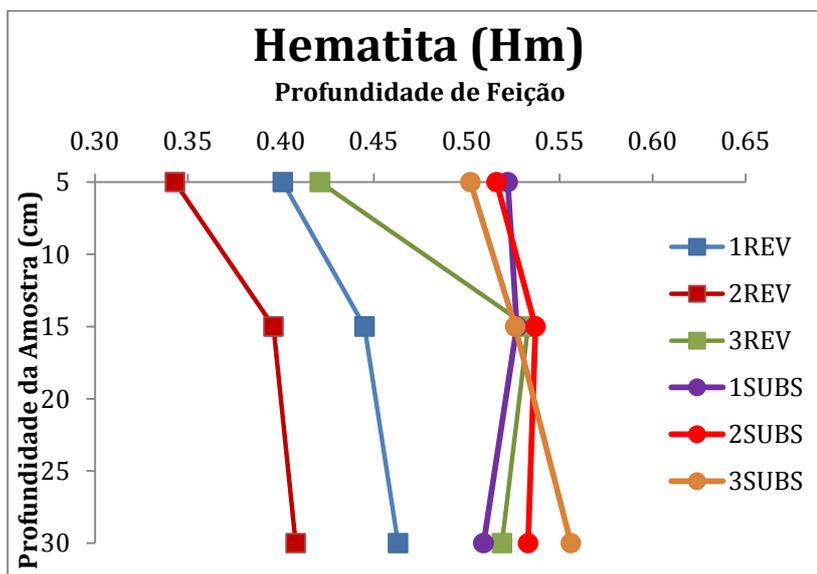


Figura 38 - Gráfico representativo dos valores de profundidade de feição da hematita (Hm) nas amostras revegetadas e de substrato.

A hematita apresenta resposta semelhante à goethita no sentido em que os maiores teores do mineral foram perceptíveis nos solos não tratados, enquanto os solos tratados superficiais (0-5 cm) têm ainda menores valores de profundidade de feição em relação às outras profundidades. Em porções mais profundas (30 cm) os

solos revegetados continuam apresentando menores teores de hematita, diferenciando-se dos padrões vistos até então.

Tabela 12 - Profundidades de feição das amostras revegetadas e de substrato em três profundidades (A: 0-5 cm; B: 5-15 cm e C: 15-30 cm), para o mineral caulinita em 2205 nm.

		Caulinita	A	B	C
Com Lodo	1REV		0.125	0.175	0.176
	2REV		0.112	0.174	0.189
	3REV		0.131	0.194	0.201
Sem Lodo	1SUBS		0.206	0.207	0.192
	2SUBS		0.198	0.216	0.203
	3SUBS		0.193	0.214	0.202

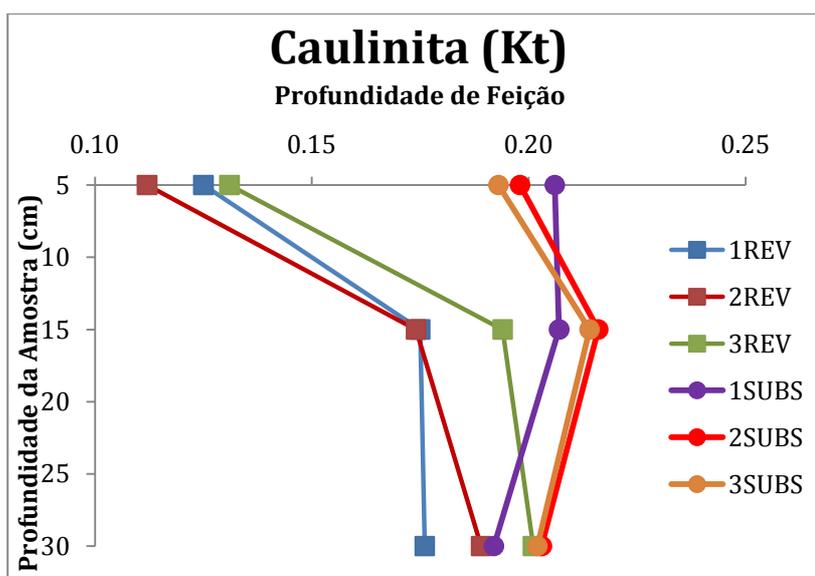


Figura 39 - Gráfico representativo dos valores de profundidade de feição do mineral caulinita (Kt) nas amostras revegetadas e de substrato.

A profundidade de feição da caulinita é maior no substrato em comparação ao solo revegetado, indicando o substrato não tratado como mais caulinitico. Os teores mais inferiores do mineral se apresentam em superfície (0-5 cm) do solo revegetados, sendo que, conforme a profundidade, esses valores são maiores.

Tabela 13 - Profundidades de feição das amostras revegetadas e de substrato em três profundidades (A: 0-5 cm; B: 5-15 cm e C: 15-30 cm), para o mineral gibbsita em 2265 nm.

		Gibbsita	A	B	C
Com Lodo	1REV	0.093	0.119	0.104	
	2REV	0.096	0.112	0.080	
	3REV	0.083	0.088	0.100	
Sem Lodo	1SUBS	0.075	0.074	0.062	
	2SUBS	0.072	0.086	0.065	
	3SUBS	0.074	0.094	0.068	

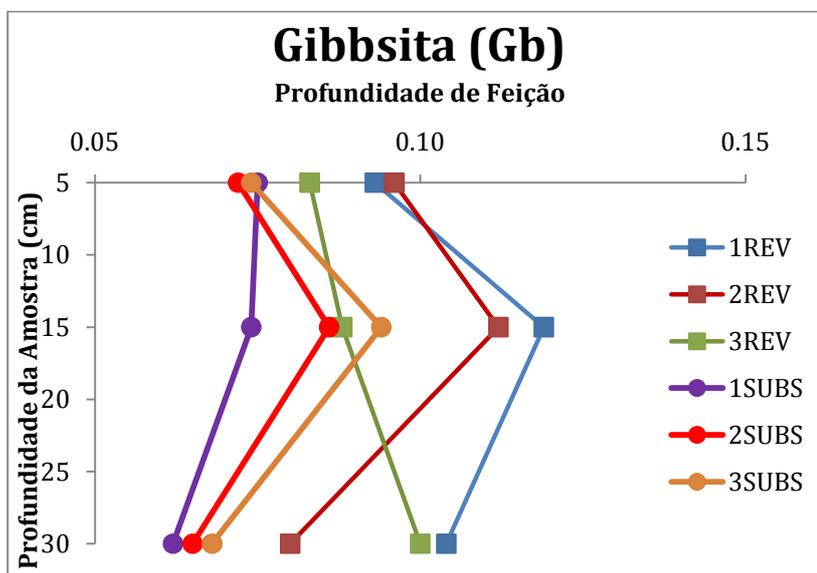


Figura 40 - Gráfico representativo dos valores de profundidade de feição do mineral gibbsita (Gb) nas amostras revegetadas e de substrato.

De todos os minerais, a gibbsita apresenta comportamento inverso aos demais, sendo que sua presença é maior nos solos revegetados em relação ao substrato. Para o Cambissolo, mesmo em porções mais profundas, esse comportamento se mantém observável, indicando que há maiores teores desse mineral tanto em superfície, quanto em profundidade.

Conforme foi possível observar nas amostras de Latossolo e Cambissolo tratadas com lodo de esgoto, constatou-se um maior teor do mineral gibbsita nas amostras superficiais e intermediárias (0-15 cm). Essa transformação de minerais pode ter ocorrido por diversos fatores que precisam ser mais bem investigados, tais como reações dos compostos da matéria orgânica com o substrato, melhoria da drenagem nesses solos e maiores taxas de hidrólise, ação de microorganismos

oriundos do próprio lodo de esgoto e aspectos biológicos, resultando em intemperismo biológico por meio das gramíneas desenvolvidas espontaneamente após o tratamento dos solos nas duas áreas aqui estudadas.

### 4.3 Difractometria de Raio X.

Uma forma de validação dos resultados dos espectros é a verificação por meio da Difractometria de Raio X. Dessa forma, todas as 36 amostras de solo representativas das duas áreas de estudo foram submetidas ao método tanto para melhor avaliação dos componentes minerais presentes, como da dinâmica mineralógica presente em solos sem e com o tratamento do lodo de esgoto. Assim, foram gerados 36 difratogramas, 18 da área de Cambissolo e 18 da área de Latossolo, sendo que desse conjunto de 18 difratogramas, metade representa áreas de substrato e a outra de solo tratado (em suas repetições A, B e C). Os difratogramas completos podem ser verificados no Apêndice A.

Em todos os difratogramas foram identificados os minerais goethita, hematita, caulinita e gibbsita, sendo que para o Cambissolo também pôde ser observado o mineral ilita. Outros minerais também foram identificados pelo *software*, porém neste trabalho apenas os minerais em estudo citados acima serão verificados. A reflexão 001 dos minerais, ou seja, os picos principais de diagnóstico foram selecionados para análise de conteúdo do mineral e o parâmetro utilizado foi de “área” dos picos.

Tabela 14 - Valores de área dos picos principais (reflexão 001) dos minerais goethita, hematita, caulinita, gibbsita e ilita das amostras de cambissolo, área BR 060 2002. CR = Cambissolo Revegetado; CS = Cambissolo Substrato.

<b>Área dos Picos Principais</b>					
<b>Amostra</b>	<b>Gt</b>	<b>Hm</b>	<b>Kt</b>	<b>Gb</b>	<b>Ill</b>
<b>CRA 0-5</b>	364.6	358.1	1079.7	902.6	425.0
<b>CRA 5-15</b>	593.5	406.5	1185.0	907.5	578.7
<b>CRA 15-30</b>	628.5	569.2	1587.2	775.6	1445.7
<b>CRB 0-5</b>	1206.7	230.9	778.5	809.8	255.6
<b>CRB 5-15</b>	1208.4	285.5	703.9	593.9	165.7
<b>CRB 15-30</b>	1376.6	365.2	1139.9	355.9	969.1
<b>CRC 0-5</b>	244.9	169.4	532.2	374.9	346.1
<b>CRC 5-15</b>	325.6	285.8	960.8	313.4	810.4

<b>CRC 15-30</b>	285.6	252.5	544.9	193.6	346.5
<b>CSA 0-5</b>	557.7	561.8	1368.0	403.3	1314.5
<b>CSA 5-15</b>	557.9	514.3	1859.4	426.5	2131.5
<b>CSA 15-30</b>	586.7	655.3	2064.6	356.5	2300.4
<b>CSB 0-5</b>	1125.0	522.9	923.5	404.4	454.8
<b>CSB 5-15</b>	1279.7	512.5	2310.8	512.9	2193.2
<b>CSB 15-30</b>	915.9	645.6	5502.6	442.7	8905.5
<b>CSC 0-5</b>	533.2	367.0	1323.5	319.0	1189.0
<b>CSC 5-15</b>	347.1	335.0	2111.8	402.5	2658.6
<b>CSC 15-30</b>	314.5	347.9	2481.1	153.7	3603.1

Tabela 15 - Valores de área dos picos principais (reflexão 001) dos minerais goethita, hematita, caulinita e gibbsita das amostras de latossolo, área QI 29 1997. LR = Latossolo Revegetado; LS = Latossolo Substrato.

<b>Área dos Picos Principais</b>				
<b>Amostra</b>	<b>Gt</b>	<b>Hm</b>	<b>Kt</b>	<b>Gb</b>
<b>LRA 0-5</b>	268.0	287.0	1226.2	915.2
<b>LRA 5-15</b>	1018.2	471.2	1393.9	1108.0
<b>LRA 15-30</b>	1318.0	634.7	2241.5	477.9
<b>LRB 0-5</b>	593.8	466.2	1080.2	1084.2
<b>LRB 5-15</b>	346.8	492.4	1445.9	1112.5
<b>LRB 15-30</b>	1545.9	640.6	2337.8	603.3
<b>LRC 0-5</b>	359.3	446.8	1169.6	1030.1
<b>LRC 5-15</b>	1295.3	531.9	1537.1	1282.1
<b>LRC 15-30</b>	1595.3	713.6	2436.2	521.2
<b>LSA 0-5</b>	1246.7	478.7	1872.2	407.4
<b>LSA 5-15</b>	1287.6	501.9	1938.0	389.7
<b>LSA 15-30</b>	1309.3	538.7	1947.1	433.7
<b>LSB 0-5</b>	1311.9	613.5	2337.4	517.3
<b>LSB 5-15</b>	1387.4	635.7	2277.4	501.3
<b>LSB 15-30</b>	1322.6	631.1	2218.9	494.2
<b>LSC 0-5</b>	1178.7	636.9	2211.4	533.4
<b>LSC 5-15</b>	1579.9	636.8	2433.6	517.0
<b>LSC 15-30</b>	1522.7	664.4	2432.4	507.5

#### 4.4 Estatística: Razões

As razões foram calculadas para verificação da relação entre os minerais. Foram feitas as razões da caulinita e gibbsita ( $Kt/Kt+Gb$ ) e hematita e goethita ( $Hm/Hm+Gt$ ), tanto com os dados de profundidade de feição do método de espectroscopia de reflectância, quanto com os dados de área dos picos advindo da metodologia de difratometria de raio X.

Tabela 16 - Valores das razões calculadas de profundidade de feição e área do pico de todas as amostras.

Amostra	DRX	PF	DRX	PF	
	$Kt/Kt+Gb$	$Kt/Kt+Gb$	$Hm/(Hm+Gt)$	$Hm/(Hm+Gt)$	
Com Iodo	<b>CRA 0-5</b>	0.54467	0.573394	0.495503	0.461982
	<b>CRA 5-15</b>	0.566308	0.595238	0.4065	0.459711
	<b>CRA 15-30</b>	0.671745	0.628571	0.475244	0.467677
	<b>CRB 0-5</b>	0.490147	0.538462	0.160615	0.442581
	<b>CRB 5-15</b>	0.542379	0.608392	0.191111	0.443449
	<b>CRB 15-30</b>	0.762067	0.702602	0.209668	0.437299
	<b>CRC 0-5</b>	0.586705	0.61215	0.408882	0.472503
	<b>CRC 5-15</b>	0.754042	0.687943	0.467452	0.484105
	<b>CRC 15-30</b>	0.737847	0.667774	0.469244	0.480111
	<b>LRA 0-5</b>	0.572616	0.558594	0.517117	0.490633
	<b>LRA 5-15</b>	0.557137	0.596244	0.316369	0.498975
	<b>LRA 15-30</b>	0.824263	0.78453	0.325037	0.502771
	<b>LRB 0-5</b>	0.499076	0.592105	0.439811	0.488479
	<b>LRB 5-15</b>	0.565158	0.58296	0.586749	0.495661
	<b>LRB 15-30</b>	0.794873	0.779006	0.29298	0.499614
	<b>LRC 0-5</b>	0.531709	0.595745	0.554274	0.488889
	<b>LRC 5-15</b>	0.545226	0.586047	0.291101	0.5
	<b>LRC 15-30</b>	0.823764	0.795014	0.309065	0.505448
Sem Iodo	<b>LSA 0-5</b>	0.821284	0.784367	0.277443	0.503632
	<b>LSA 5-15</b>	0.832582	0.784946	0.280469	0.501558
	<b>LSA 15-30</b>	0.817834	0.794286	0.291504	0.503698
	<b>LSB 0-5</b>	0.81879	0.772727	0.318635	0.499231
	<b>LSB 5-15</b>	0.819592	0.776882	0.314221	0.501164
	<b>LSB 15-30</b>	0.817847	0.775457	0.323028	0.500762

<b>LSC 0-5</b>	0.805669	0.763006	0.350793	0.502463
<b>LSC 5-15</b>	0.824781	0.789894	0.287274	0.501961
<b>LSC 15-30</b>	0.827375	0.795082	0.303781	0.502816
<b>CSA 0-5</b>	0.772314	0.733096	0.501831	0.486486
<b>CSA 5-15</b>	0.813421	0.736655	0.479668	0.490233
<b>CSA 15-30</b>	0.852753	0.755906	0.527617	0.494175
<b>CSB 0-5</b>	0.695459	0.733333	0.317313	0.484962
<b>CSB 5-15</b>	0.818359	0.715232	0.285961	0.489517
<b>CSB 15-30</b>	0.925538	0.757463	0.413449	0.495353
<b>CSC 0-5</b>	0.805784	0.722846	0.407687	0.484556
<b>CSC 5-15</b>	0.839916	0.694805	0.49113	0.486586
<b>CSC 15-30</b>	0.941665	0.748148	0.525211	0.495544

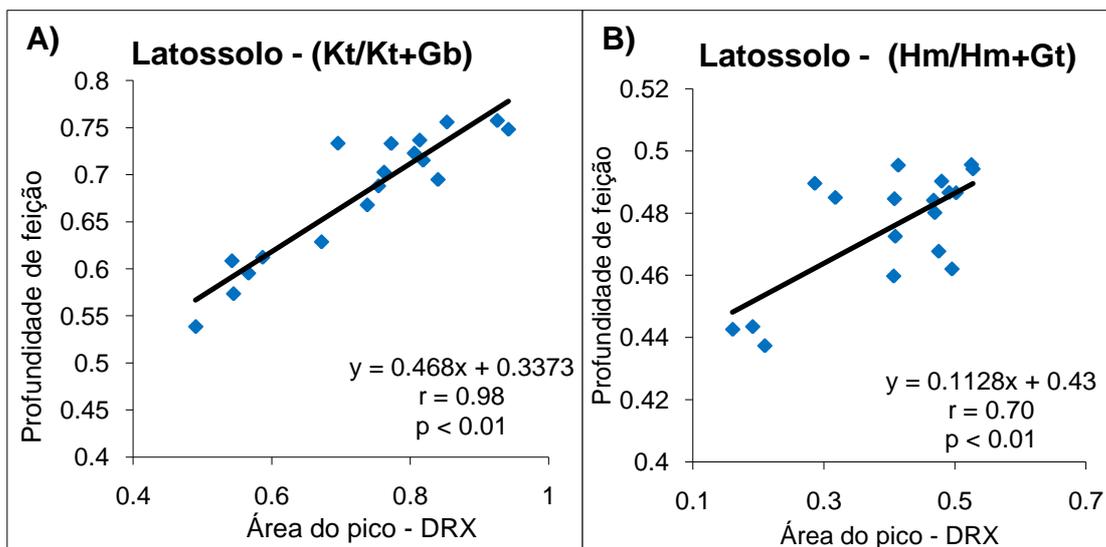


Figura 41 - Correlação da razão entre caulinita e gibbsita (a) e hematita e goethita (b) do Latossolo (área QI 29 1997) comparando os métodos de Difractometria de Raio X e Espectroscopia de Reflectância.

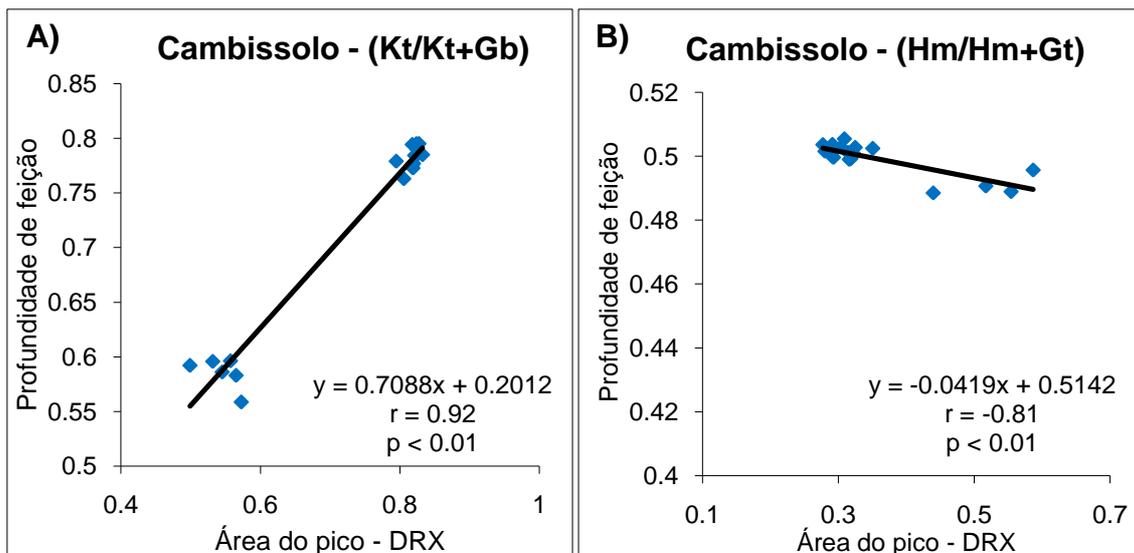


Figura 42 - Correlação da razão entre caulinita e gibbsita (a) e hematita e goethita (b) do Cambissolo (área BR 060 2002) comparando os métodos de Difratomia de Raio X e Espectroscopia de Reflectância.

As razões de caulinita e gibbsita tanto para o Latossolo quanto para o Cambissolo apresentam correlação linear e positiva com coeficiente de 0.92 e 0.98, respectivamente (Figuras 41a e 42a). A relação hematita e goethita do Latossolo também é positiva, porém com coeficiente de correlação de 0.70, enquanto a relação do Cambissolo apresenta-se negativa com coeficiente 0.81 (Figuras 41b e 42b). Desse modo, a análise por razões de ambos os solos para caulinita e gibbsita apresentaram-se mais consistentes, ou seja, os dados de profundidade de feição e área do pico têm alta correlação entre eles, sugerindo que os métodos descrevem o mesmo comportamento dos dados. O mesmo não ocorre para a relação da hematita e goethita indicando que os dois métodos para essa análise não são equivalentes.

#### 4.5 Estatística: Análise Discriminante

Duas hipóteses foram levantadas na análise discriminante. A primeira é em relação à distinção dos solos conforme seu tipo de substrato (Latosolo, Cambissolo) e a segunda quanto ao tratamento (com e sem lodo de esgoto). As duas hipóteses foram testadas para os resultados dos dois métodos, ou seja, foram utilizados os dados de profundidade de feição (espectroscopia) e área do pico (DRX) e esses dados foram tratados para serem padronizados por meio da subtração dos valores pela média e a divisão pelo desvio padrão.

- 1) 1ª hipótese – Separar os substratos de Latossolos dos Cambissolos.  
 a) Análise discriminante para separar o tipo dos solos por meio de espectrorradiometria:

Para testar a primeira hipótese, de discriminação dos solos conforme seu tipo (Latosolo, Cambissolo), foi levado em conta como variáveis as profundidades de feição espectral medidas para a goethita (Gt), hematita (Hm), caulinita (Kt) e gibbsita (Gb), bem como a razão das profundidades  $Kt/(Kt+Gb)$  e  $Hm/(Hm+Gt)$ . Salientando que os dados foram padronizados pela subtração da média e divisão pelo desvio-padrão.

As funções discriminantes de Fisher encontradas foram (Equação 8 e 9):

$$Y1 = -0.4028 X1 + 0.5761 X2 - 0.5286 X3 + 0.1359 X4 + 0.4467 X5 - 0.0917 X6 \quad (8); e$$

$$Y2 = -0.0812 X1 + 0.6262 X2 - 0.4710 X3 + 0.2073 X4 + 0.5800 X5 + 0.0047 X6 \quad (9)$$

Onde X1 a X6 correspondem às seis variáveis de profundidade de feição.

Tabela 17 - Resumo da análise discriminante para separação de tipo de solo com os dados de profundidade de feição padronizados.

<b>Resumo da classificação</b>		
Colocado no grupo	Grupo real	
	Cambissolo	Latosolo
<b>Cambissolo</b>	15	4
<b>Latosolo</b>	3	14
<b>N – Total</b>	18	18
<b>N – Correto</b>	15	14
<b>Proporção</b>	0.833	0.778

Erradas: CRC0-5, CRC5-15, CSC0-5, LRA15-30, LRB15-30, LRC15-30 e LSC5-15.

Foram avaliadas 18 amostras de cada tipo de solo, sendo que três amostras de Cambissolo foram classificadas como de Latossolo, o que representa 83,3% de acerto. Quatro amostras de Latossolo foram classificadas como Cambissolo, o que representa 77,8% de acerto. A Figura 43, apresenta as três amostras de cambissolo (grupo 1 em preto) classificadas como Latossolo, bem como as quatro amostras de Latossolo (grupo 2 em vermelho) que foram classificadas como Cambissolo. As amostras classificadas erroneamente podem ser explicadas pela similaridade mineralógica entre os dois tipos de solo (Latossolo e Cambissolo), principalmente das amostras revegetadas (CR e LR), sobretudo as amostras de Cambissolo, que apresentam menores teores de ilita em relação ao Cambissolo substrato, mineral este que não aparece no Latossolo.

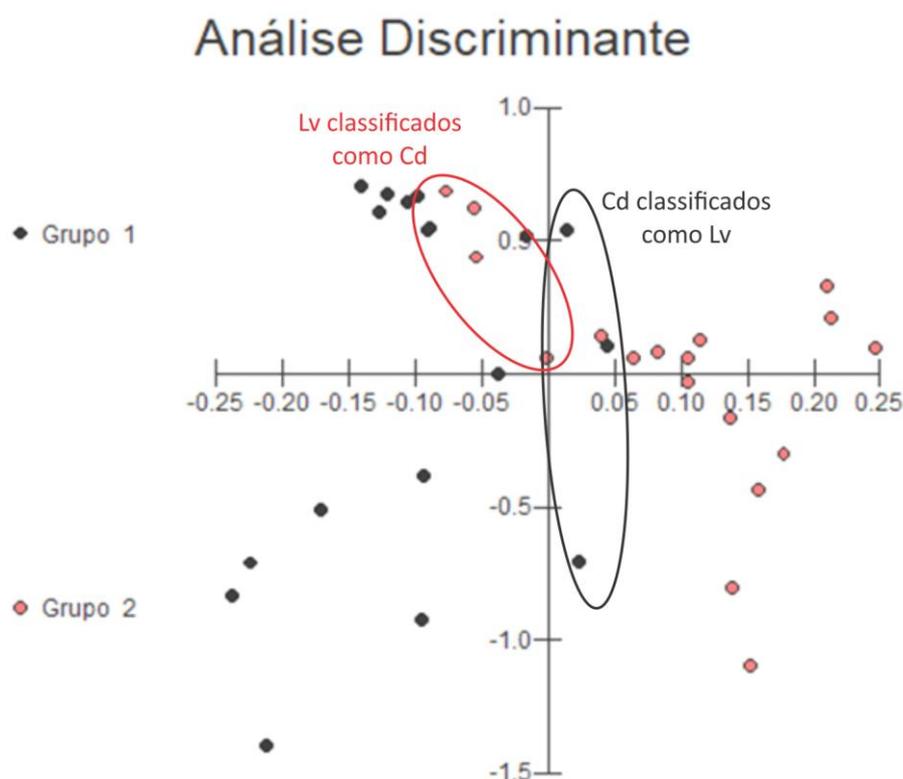


Figura 43 - Análise discriminante destacando o grupo 1 representando os Cambissolos e o grupo 2, os Latossolos, por meio da profundidade de feição espectral (Espectroscopia de Reflectância).

b) Análise discriminante para separar o tipo dos solos por meio de difratometria de raio X:

Depois, foram levadas em conta como variáveis, as áreas dos picos principais dos difratômetros padronizados pela subtração da média e divisão pelo desvio-padrão, medidas para a goethita (Gt), hematita (Hm), caulinita (Kt) e gibbsita (Gb),

bem como a razão das profundidades  $Kt/(Kt+Gb)$  e  $Hm/(Hm+Gt)$ . As funções discriminantes de Fisher encontradas foram (Equação 10 e 11):

$$Y1 = -0.4548 X1 + 0.1495 X2 + 0.0485 X3 + 0.6555 X4 + 0.5806 X5 + 0.0416 X6 \quad (10); e$$

$$Y2 = 0.1990 X1 + 0.7125 X2 + 0.2342 X3 - 0.1718 X4 + 0.2586 X5 - 0.2478 X6 \quad (11)$$

Onde X1 a X6 correspondem às seis variáveis de área dos picos principais.

Tabela 18 - Resumo da análise discriminante para separação de tipo de solo com os dados de área do pico padronizados.

<b>Resumo da classificação</b>		
Colocado no grupo	Grupo real	
	Cambissolo	Latossolo
<b>Cambissolo</b>	14	6
<b>Latossolo</b>	4	12
<b>N – Total</b>	18	18
<b>N – Correto</b>	14	12
<b>Proporção</b>	0.778	0.667
Erradas: CRA0-5, CRA5-15, CRA15-30, CSC0-5, LRA15-30, LRB15-30, LRC15-30, LSB0-5, LSB5-15 e LSC0-5.		

Nessa análise 10 amostras foram classificadas incorretamente, quatro amostras de Cambissolo foram agrupadas como Latossolo, o que representa 77,8% de discriminação correta, e seis de Latossolo como Cambissolo, representando 66,7% de acerto na discriminação. Todas as amostras totalizam proporção de acerto de 72,2%, inferior ao teste com os dados de espectroscopia de reflectância, que atingiu um acerto de 80,6% na discriminação dos grupos. Como visto no teste anterior, a maioria das amostras classificadas erradas são de solos tratados (CR e LR) e o mesmo acontece no teste com os dados de DRX, porém amostras de substrato também são equivocadas nesse teste, todas de superfície.

## Análise Discriminante

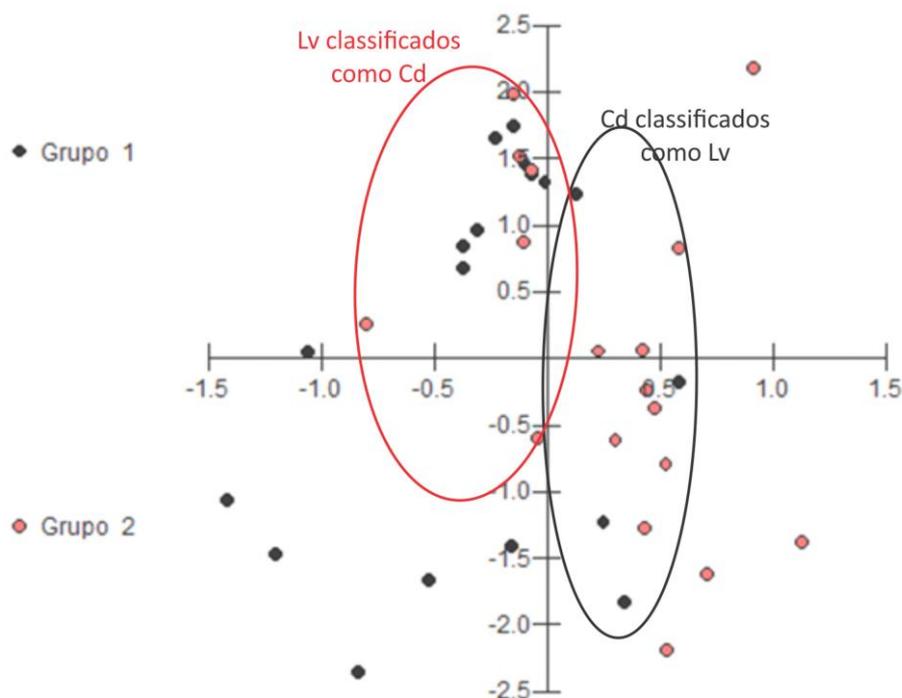


Figura 44 - Análise discriminante destacando o grupo 1 representando os Cambissolos, com o destaque pela elipse preta para as 4 amostras classificadas como Latossolos, e o grupo 2, os Latossolos, com destaque para as 6 amostras classificadas como Cambissolo (elipse vermelha), por meio da área do pico principal (Difratometria de Raio X).

A avaliação da análise discriminante realizada por meio das variáveis obtidas pela difratometria de raio X apresentaram maior confusão comparando com a Figura 47, a qual mostra a mesma análise, porém por meio da espectroscopia de reflectância. Nessa análise, mais amostras dos dois grupos foram discretizadas de forma errada, além de ocorrer uma maior dispersão dos dados.

- 2) 2ª hipótese – Separar as camadas de substratos que receberam dos que não receberam lodo.
  - a) Análise discriminante para separar os solos por aplicação de lodo por meio de espectrorradiometria:

Para testar a segunda hipótese, de discriminação dos substratos conforme a aplicação ou não do lodo, foram levadas em conta também como variáveis, primeiro as profundidades padronizadas de feição espectral medidas para a goethita (Gt),

hematita (Hm), caulinita (Kt) e gibbsita (Gb), bem como a razão das profundidades Kt/(Kt+Gb) e Hm/(Hm+Gt).

As funções discriminantes de Fisher encontradas foram (Equação 12 e 13):

$$Y1 = -0.5214 X1 + 0.7055 X2 - 0.2426 X3 + 0.0995 X4 + 0.3298 X5 - 0.2300 X6 \quad (12); e$$

$$Y2 = -0.5692 X1 + 0.6175 X2 - 0.2934 X3 + 0.1159 X4 + 0.3855 X5 - 0.2157 X6 \quad (13)$$

Onde X1 a X6 correspondem às seis variáveis de profundidade de feição.

Tabela 19 - Resumo da análise discriminante para separação pelo tratamento com os dados de profundidade de feição padronizados.

<b>Resumo da classificação</b>		
Colocado no grupo	Grupo real	
	Com lodo	Sem lodo
<b>Com lodo</b>	15	0
<b>Sem lodo</b>	3	18
<b>N – Total</b>	18	18
<b>N – Correto</b>	15	18
<b>Proporção</b>	0.833	1.000

Erradas: LRA15-30, LRB15-30 e LRC15-30.

Todas as amostras sem lodo de esgoto foram classificadas corretamente e três amostras com lodo foram classificadas como sendo sem lodo, totalizando uma proporção de acerto de 83,3%. As amostras equivocadas são amostras de Latossolo revegetadas, ou seja, que receberam o tratamento com o lodo de esgoto e interessantemente são de maior profundidade (15-30 cm), as quais na análise visual tendem a ter comportamento espectral semelhante às amostras de substrato para esse tipo de solo. As três amostras classificadas erroneamente, as quais são de um latossolo, também foram classificadas erroneamente nos últimos testes (como cambissolo). A discriminação total desse método para aplicação de lodo foi de 91,7%.

## Análise Discriminante

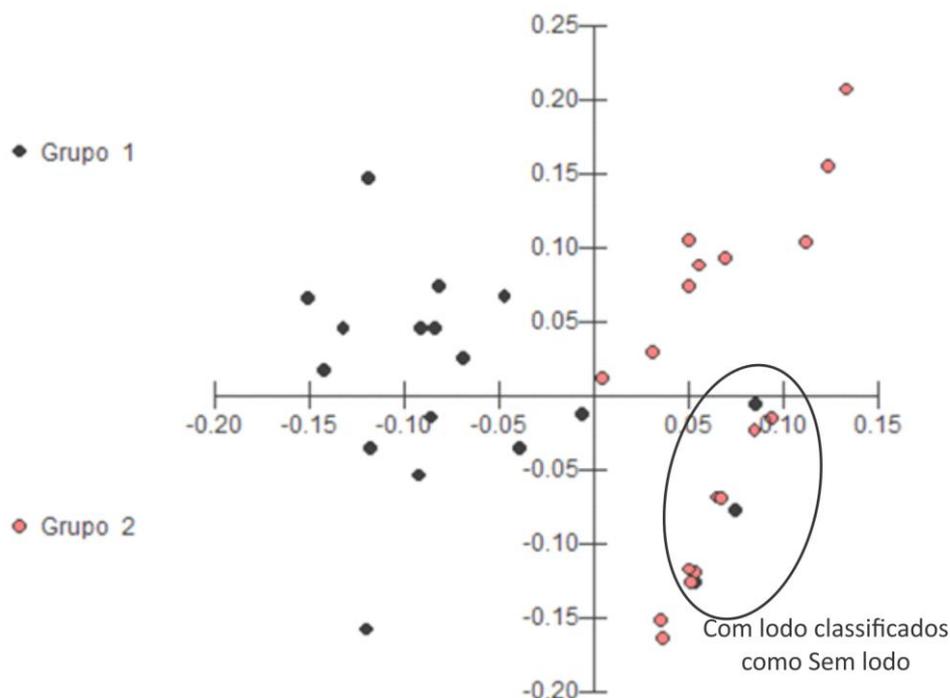


Figura 45 - Análise discriminante destacando o grupo 1 representando os substratos que receberam lodo e o grupo 2, os que não receberam, por meio da profundidade de feição espectral (Espectroscopia de Reflectância).

Avaliando o gráfico apresentado na Figura 45 notam-se as três amostras do grupo 1 (em preto) que receberam lodo, mas foram discriminadas como sem lodo por serem as três amostras mais profundas, nos quais o lodo não chegou. Não houve nenhum ponto do grupo não recebeu lodo discriminado de outra maneira.

b) Análise discriminante para separar os solos por aplicação de lodo por meio de difratometria de raio X:

Ainda avaliando a segunda hipótese, foram levadas em conta como variáveis as áreas dos picos principais dos difratômetros padronizados pela subtração da média e divisão pelo desvio-padrão, medidas para a goethita (Gt), hematita (Hm), caulinita (Kt) e gibbsita (Gb), bem como a razão das profundidades  $Kt/(Kt+Gb)$  e  $Hm/(Hm+Gt)$ . As funções discriminantes de Fisher encontradas foram (Equação 14 e 15):

$$Y1 = 0.6397 X1 - 0.3085 X2 + 0.0610 X3 - 0.1048 X4 - 0.4629 X5 + 0.5164 X6 \quad (14); e$$

$$Y2 = 0.6579 X1 + 0.4683 X2 - 0.0284 X3 + 0.3575 X4 - 0.2131 X5 - 0.4169 X6$$

(15)

Onde X1 a X6 correspondem às seis variáveis de área dos picos principais.

Tabela 20 - Resumo da análise discriminante para separação pelo tratamento com os dados de área do pico padronizados.

<b>Resumo da classificação</b>		
Colocado no grupo	Grupo real	
	Com lodo	Sem lodo
<b>Com lodo</b>	13	1
<b>Sem lodo</b>	5	17
<b>N – Total</b>	18	18
<b>N – Correto</b>	13	17
<b>Proporção</b>	0.722	0.944

Erradas: CRA15-30, CRC5-15, LRA15-30, LRB15-30, LRC15-30 e CSB0-5.

No último teste seis amostras foram classificadas erroneamente, cinco com lodo foram classificadas como se não tivessem tratamento e uma sem lodo foi classificada como com lodo. Dessas amostras, três delas são as mesmas classificadas erroneamente pela profundidade de feição (LRA15-30, LRB15-30, LRC15-30), que são amostras mais profundas (15-30 cm) com resposta espectral semelhante aos solos sem tratamento. As três amostras restantes são todas de Cambissolo, duas revegetadas sendo uma mais profunda (15-30 cm) e outra em profundidade intermediária (5-15 cm) e a última de substrato superficial (0-5 cm). O grupo com lodo teve proporção de acerto de 72,2% e a sem lodo de 94,4%, totalizando uma proporção de 83,3% de acerto para a análise desse método.

## Análise Discriminante

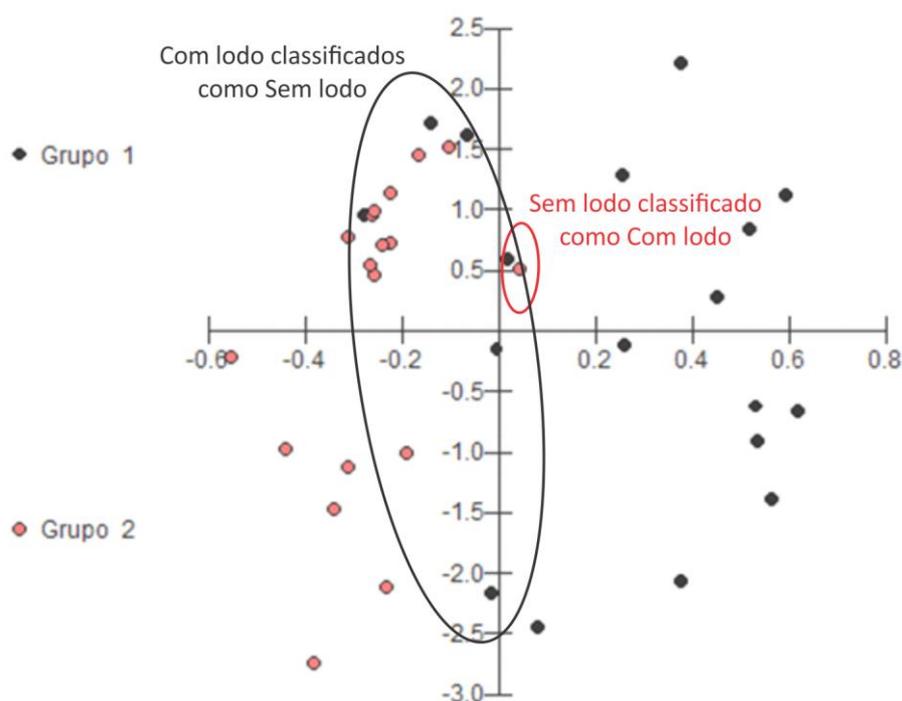


Figura 46 - Análise discriminante destacando o grupo 1 (em preto) representando os substratos que receberam lodo e o grupo 2 (em vermelho), os que não receberam, por meio da área do pico principal (Difratometria de Raio X).

A avaliação da análise discriminante dos substratos que receberam lodo dos que não receberam, realizadas por meio das variáveis obtidas pela difratometria de raio X apresentaram maior confusão que na Figura 45 que mostrou a mesma análise, mas por meio da espectroscopia de reflectância. Cinco amostras do grupo 1 (que receberam lodo) foram classificados como que não receberam e uma amostra que recebeu foi classificada como sem lodo (Figura 46).

A primeira hipótese (a e b) visando à separação do tipo do solo de substrato (Latossolo e Cambissolo) teve melhores resultados com os dados de profundidade de feição do que com área do pico, dessa forma a análise discriminante sugere que esses dados são mais consistentes para esse tipo de estudo. A segunda hipótese (c e d) que tratam da separação pelo tratamento também sugere os dados de espectroscopia de reflectância com maior nível de discriminação, tornando-os altamente recomendáveis para estudos dessa natureza.

Não é à toa, que a espectroscopia de reflectância vem ganhando espaço nos estudos de solo também devido à praticidade da metodologia, baixo custo em

comparação a métodos laboratoriais e a vantagem de ser uma técnica não destrutiva (NANNI e DEMATTÊ, 2006). Em contrapartida é um recurso que exige maior capacitação do interpretador por ser um método de sensoriamento remoto. Apesar de a espectroscopia ser uma técnica antiga, métodos laboratoriais normalmente tiveram maior desenvolvimento, portanto há maior quantidade de *softwares* no mercado que auxiliam na identificação, dinâmica e até em relações prontas para esses métodos. Hoje o *software* mais completo e conhecido para análise espectral é o TSG (*The Spectral Geologist*<sup>®</sup>), porém são poucos laboratórios que dispõem desse sistema e, portanto, a tarefa do interpretador para o método de espectroscopia ainda depende muito de experiência e conhecimento prévio mesmo utilizando *softwares* mais difundidos como o SIMIS *Feature Search* e SPECMIN<sup>™</sup>. Com a evolução da espectroscopia, algoritmos e técnicas estatísticas também foram desenvolvidos para o complemento da análise e hoje as possibilidades são infinitas para o melhor entendimento da resposta dos alvos com a radiação eletromagnética. Atualmente, além da identificação de elementos e minerais, já é possível a semi quantificação dos mesmos, estudar a dinâmica e avaliação de temas mais complexos como contaminação do solo (WANG et al., 2014; SHI et al., 2014; MOHAMED et al., 2017; SUN e ZHANG, 2017; CHAKRABORTY et al., 2017), intemperismo (LARA et al., 2011; GIBSON et al., 2016; MOHANTY et al., 2016), situação nutritiva dos solos para melhor manejo (MCDOWELL et al., 2012; TERRA et al., 2015; MOHAMED et al., 2017) e mapeamento das propriedades físico-química dos solos (ARAÚJO et al., 2015; BABAEIAN et al., 2016; MOHAMED et al., 2017; LUCE et al., 2017). Porém estudos mais precisos ainda são necessários para a quantificação de minerais que tenham comportamento espectral semelhante. Neste trabalho foi possível a diferenciação e identificação de diferentes minerais com mesmas feições diagnósticas (ilita e caulinita), porém a separação dos produtos para quantificação ainda não é de todo possível.

A difratometria de raio X é uma técnica de análise cristalográfica dos minerais, não sendo indicada para qualquer tipo de quantificação mineralógica, porém alguns estudos utilizam diversas ferramentas matemáticas na tentativa de semi quantificar, ao menos em termos comparativos, os minerais de um material conhecido (NORRISH e TAYLOR, 1962; BISH e CHIPERA, 1988; CHIPERA e BISH, 2013). Hoje os difratômetros normalmente já são associados a um *software* para identificação automática de minerais, bem como o cálculo instantâneo de diversos

parâmetros como intensidade, área e modelos de cálculo dos picos. Um dos parâmetros mais utilizados é o FWHM (*full width at half maximum*), o qual calcula a largura à meia altura do pico para análise da espessura e diferenças de “alargamento” em diferentes condições de determinado mineral (DRITS et al., 1997). Dessa forma analisa-se a cristalinidade do mesmo. Estudos apontam o parâmetro de área do pico, também encontrada em alguns cálculos como intensidade integrada, para melhor análise de conteúdo mineral (NORRISH e TAYLOR, 1962; DRITS et al., 1997; CHIPERA e BISH, 2013), porém mais pesquisa deve ser realizada para uma semi quantificação mineral por meio dos difratogramas sem maiores análises geoquímicas e a determinação de métodos próprios, os quais separem melhor reflexões e interferências de determinados minerais, bem como a melhor análise de minerais menos cristalinos. Os valores de correlação mais baixos obtidos na metodologia de DRX para os minerais goethita e hematita são um exemplo disso devido ao fato desses dois minerais apresentarem picos diferenciados, menos intensos e com interferência de outros minerais, os tornando mais disformes em comparação com os picos de minerais como ilita, caulinita e gibbsita, o que justifica a melhor correlação entre as metodologias para esses últimos minerais.

Corrêa e Bento (2010) enfatizam que a revegetação de áreas mineradas não é possível sem que haja a reabilitação das funções edáficas no substrato exposto. Nesse sentido, o aumento da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) é fundamental para esse processo (GOEDERT e CORRÊA, 2004). Ainda de acordo com os autores, a quantidade de dados acerca da qualidade de substratos tratados com resíduos orgânicos é escassa. Baseado nisso, os autores avaliaram a qualidade edáfica de uma área degradada por mineração no Distrito Federal após receber  $100 \text{ mg/ha}^{-1}$  de lodo de esgoto e uma cobertura herbácea estabelecida a partir de sementes, onde se basearam em uma série de atributos (CTC, saturação de bases, porosidade, etc.) para realizarem essa avaliação. Ao final, constataram melhorias em termos químicos e biológicos da área, apesar de não haver nenhuma alteração na qualidade física. Os autores observaram ainda um aumento dos valores dos atributos químicos para além dos medidos em solos sob Cerrado nativo após a injeção de doses de lodo de esgoto.

A implementação do lodo de esgoto no Brasil para a recuperação de áreas degradadas e até na agricultura é uma forma de reciclagem desse material, afinal

até a década de 1960 a disposição final do lodo era realizada em aterros sanitários (GEYER, 2001). O Brasil tem produção anual de 150 a 220 mil toneladas de matéria seca advinda do lodo, considerando que todo o lodo coletado e tratado representa apenas 30% da população urbana (PEDROZA, 2010). A aplicação do lodo de esgoto apresenta uma gama de benefícios na recuperação de áreas degradadas, uma vez que é rico em matéria orgânica, contribuindo também para o aumento dos teores de fósforo, correção da acidez do solo, aumento da CTC e da fração humina na matéria orgânica, elevada capacidade de retenção de água e estabilidade de agregados, sem falar no fato de atuar como elemento estimulante da atividade microbiana no solo (SILVA et al., 2002; MELO et al.; 2004). Ainda assim, é importante que fique claro que uma série de estudos necessita ser desenvolvida com o objetivo de verificar o grau de influência desse material no solo, especialmente de uma forma holística.

O maior desafio, portanto, é o entendimento do vínculo entre as áreas, uma análise do meio ambiente completa envolvendo estudos mineralógicos, pedológicos, biológicos, edáficos, agrônômicos e ambientais para, assim, chegar a um consenso do motivo dessa transformação de minerais ocorrer e se isso pode ser um indicativo de processo intempérico e pedogenético. Landeweert et al. (2001) são autores que procuram relações mais abrangentes das áreas, com seu trabalho "*Linking plants to rocks: ectomycorrhizal fungi mobilize nutrients from minerals*", os autores mostram de fato um estudo vinculando plantas à rochas e explicam que os nutrientes das plantas, com exceção do nitrogênio, são derivados diretamente do intemperismo dos minerais primários. Os ácidos orgânicos aumentam a dissolução de minerais primários silicatados, disponibilizando nutrientes essenciais para os microorganismos da planta, principalmente ácidos orgânicos de baixo peso molecular, os quais são produzidos pelas raízes da planta e microorganismos do solo (LANDEWEERT et al., 2001). Estudos biogeomórficos e pedológicos nas últimas décadas destacaram a problemática do desarraigo das plantas, ou seja, da remoção da planta e suas raízes do solo, cujas raízes desempenham um papel primordial no desenvolvimento do solo (PAWLIK et al., 2016). Pawlik et al. (2016) também ressalta como função das raízes efeitos diretos e indiretos que ocorrem na rizosfera e micorrizosfera, principalmente intemperismo químico de minerais, apoio de comunidades microbianas e fungos simbióticos.

Temperatura, pressão, composição química de fluidos, e tempo são, tradicionalmente, considerados como as variáveis geológicas mais importantes para a transformação de minerais de argila, porém há quase dez anos, o papel dos micróbios foi reconhecido pela primeira vez, onde a redução microbiana do Fe (III) estrutural na esmectita resultou na formação de illita em condições ambiente em apenas duas semanas (KIM et al., 2004; ZHAO et al., 2017). Num estudo recente, Zhao et al. (2017) testa a possibilidade da inversão dessa reação, no intuito de transformar illita em esmectita utilizando a bactéria *Pseudogulbenkiania* sp. Como resultado, a bactéria foi capaz de acoplar a oxidação do Fe (II) estrutural da illita com a redução de nitrato para N<sub>2</sub>, com o nitrito como intermediário transitório. Essa reação de oxidação resultou na transformação de illita em esmectita e, finalmente, em caulinita.

Uzarowicz e Skiba (2011) apresentaram um estudo desenvolvido em depósitos tecnogênicos formados a partir da exploração de minas contendo sulfetos de ferro onde constataram que as transformações minerais são indicadores de pedogênese. A metodologia utilizada pelos autores foi a difratometria de raio X (DRX) juntamente com outras técnicas. No estudo identificaram que o desenvolvimento de óxidos de ferro e minerais de sulfato no processo de intemperismo, bem como as transformações de filossilicatos são os principais aspectos mineralógicos que levaram à ocorrência da pedogênese na área estudada. Zigová e Stastny (2014) também observaram que os processos de intemperismo e pedogênese promoveram a transformação dos minerais feldspato e piroxênio. Ibrahim (2011) também observou a interferência do processo de pedogênese na transformação de minerais na formação do horizonte argiloso em diferentes solos.

Visto a transformação da caulinita e illita em gibbsita, necessita-se compreender a contribuição que esse mineral causa nesses solos. A gibbsita geralmente é considerada como produto final de intemperismo em ambientes tropicais, com taxas de lixiviação potencialmente elevadas, porém há também indícios da formação da gibbsita em estágios iniciais de intemperismo em diversos climas (HERMANN et al., 2007). Watanabe et al. (2010) mostram a importância da gibbsita, assim como hidróxidos de alumínio em geral, em solos japoneses, ao afetar suas propriedades tais como a contribuição para a neutralização ácida (WATANABE et al. 2008), o cancelamento de carga negativa em camadas 2:1 (FUNAKAWA et al. 2008), a adsorção de fósforo (HUANG et al. 2002) e a acumulação de matéria orgânica do

solo (IMAYA et al. 2007). Sendo assim, a contribuição do tratamento com o lodo para a transformação de minerais do solo em áreas mineradas tem grande importância, uma vez que pode estar associado ao processo de transformação de minerais.

## 5 CONCLUSÃO

A partir do desenvolvimento deste trabalho foi possível mapear o comportamento espectral dos antropossolos decapíticos, bem como analisar transformações mineralógicas entre parcelas de solo que foram tratadas com lodo de esgoto e as parcelas de substrato, possibilitando a criação de uma biblioteca espectral para essa nova subordem da classe dos Antropossolos, a qual foi viabilizada a partir da espectroscopia de reflectância. Com isso, pode-se afirmar que os objetivos propostos foram alcançados com sucesso.

Dessa maneira, o grau de correlação do método de espectroscopia de reflectância foi identificado por meio do cálculo de intensidade de feição e de difratometria de raio X, a partir da intensidade integrada, para as razões de caulinita e gibbsita, sendo 0,92 para o Latossolo e 0,98 para o Cambissolo, respectivamente. Isso demonstra um padrão bastante conciso entre dos dados. No caso da razão dos minerais hematita e goethita, foi observado um comportamento diferente sob a óptica das duas metodologias comparadas, sendo que a melhor relação foi observada a partir da espectroscopia de reflectância, com correlação de 0,70 para o Latossolo e -0,81 para o Cambissolo, que pode ser explicado pelo grau de cristalinidade dos óxidos de ferro, que acaba afetando nos pico característicos da difratometria de raio X, porém para análise espectral esses minerais são identificados no intervalo do visível no espectro eletromagnético e são diferenciados, portanto, pela sua cor mais amarelada (goethita) e vermelha (hematita).

Ainda tomando por base a metodologia utilizada, verificou-se a possibilidade de identificar alguns comportamentos nas amostras analisadas de cada tipo de solo nas diferentes profundidades. Primeiramente, em se tratando da distribuição mineralógica em ambos os tipos de solo, tanto no substrato quanto no solo submetido à incorporação do lodo de esgoto, os minerais caulinita, gibbsita, hematita e goethita, mesmo que em concentrações diferentes, foram identificados. No entanto, o fator diferencial em termos mineralógicos foi a presença da ilita no Cambissolo. Além disso, para o substrato, tanto as amostras de Latossolo quanto de Cambissolo apresentaram teor mais caulínico, ao passo que as amostras de solo

tratadas com lodo de esgoto para ambos os tipos de solo apresentaram teor mais gibbsítico.

Com relação às três diferentes profundidades amostradas e avaliadas para os dois tipos de solo, no caso das amostras que receberam o lodo de esgoto, as duas primeiras profundidades do solo (0-5 e 5-15 cm) apresentaram maiores registros do mineral gibbsita, o que corrobora com o fato de a incorporação do lodo de esgoto de fato influenciar na dinâmica mineralógica do solo nas profundidades mais superficiais, uma vez que nas amostras com maior profundidade (15-30 cm), constatou-se maior semelhança com o solo do substrato, ou seja, pouca ou nenhuma transformação mineralógica.

Nesse contexto, o lodo de esgoto agiu indiretamente ao processo de intemperismo biológico, o qual contribuiu para o acréscimo da matéria orgânica no substrato minerado que levou ao estabelecimento de cobertura vegetal nessas áreas. Com isso, promoveu a alteração química identificada e apresentada pelos resultados deste trabalho por meio de intemperismo biológico. Vale ressaltar que a transformação de minerais é um dos fatores para que ocorra a formação de solo, sendo assim, o tratamento desses substratos minerados com o lodo de esgoto contribui para a pedogênese.

Por fim, como sugestão para trabalhos futuros, destaca-se a necessidade de se utilizar outros métodos como forma de validar os dados obtidos pela biblioteca espectral criada neste trabalho, como por exemplo a análise termogravimétrica (ATG). Além disso, é altamente recomendável que seja feita uma análise desses solos estudados sob uma perspectiva mais biológica, de modo que seja possível averiguar o real impacto da raiz da vegetação na transformação mineralógica, bem como dos microorganismos presentes no lodo.

## REFERÊNCIAS

- ALBRECHT, R.; PETIT, J.; TERROM, G.; PÉRISSOL, C. Comparison between UV spectroscopy and nirs to assess humification process during sewage sludge and green wastes co-composting. **Bioresource Technology** 102, 4495–4500, 2011.
- ALMEIDA, C. **Espacialização e Quantificação de Sesquióxidos de Ferro (Goethita e Hematita) em Solos Tropicais por meio de Sensoriamento Remoto Hiperespectral**. Dissertação (Mestrado em Geociências Aplicadas) – Universidade de Brasília, 2012.
- ANAWAR, H.; AKTER, F.; SOLAIMAN, Z.; STREZOV, V. Biochar: An emerging panacea for remediation of soil contaminants from mining, industry and sewage wastes. **Pedosphere** 25(5): 654–665, 2015.
- ANDA, M.; SHAMSHUDDIN, J.; FAUZIAH, C.; OMAR, D. Mineralogy and factors controlling charge development of three Oxisols developed from different parent materials. **Geoderma** 143, 153–167, 2008.
- ARAÚJO, S.; SÖDERSTRÖM, M.; ERIKSSON, J.; ISENDAHL, C.; STENBORG, P.; DEMATTÊ, J. Determining soil properties in Amazonian Dark Earths by reflectance spectroscopy. **Geoderma** 237–238, 308–317, 2015.
- ARNOT, J.; McNEILL, J.; WALLIS, B. **Operational experiences of sludge application to forest sites in Southern Scotland**. In: HALL, J. Alternative uses for sewage sludge, pg 109-153, 1991.
- ASD. **FieldSpec® 3 User Manual**, ASD Document 600540 Rev. J, 2010.
- BABAEIAN, E. et al. Soil moisture prediction of bare soil profiles using diffuse spectral reflectance information and vadose zone flow modeling. **Remote Sensing of Environment**, v. 187, p. 218-229, 2016.
- BAPTISTA, G.M.M.; MARTINS, E.S.; NETTO, J.SM.; CARVALHO JUNIOR, O.A.; MENESES, P.R. **Use of AVIRIS data for mineralogical mapping in tropical soils, in the district of Sao Joao D'Alianca, Goias**. In: JPL AIRBORNE EARTH SCIENCE WORKSHOP, 7., 1998, Pasadena. Summaries. Pasadena: NASA, p.33-42, 1998.
- BAPTISTA, G.M.M. **Caracterização Climatológica do Distrito Federal**. In: Sematec. (Org.). Inventário Hidrogeológico e dos Recursos Hídricos Superficiais do Distrito Federal. 1ed.Brasília: Sematec, v. 3, p. 1-25, 1998.
- BAPTISTA, G. M. M. Processamento de Dados Hiperespectrais. In: MENESES, P.; ALMEIDA, T. **Introdução ao processamento de imagens de sensoriamento remoto**. Brasília: CNPQ, 2012.
- BEGON, M; HARPER, J.L.; TOWNSEND, C.R. **Ecology: individuals, populations and communities**. 2ed. Boston: Blackwell Scientific Publications, 945p., 1990.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. **Lodo de esgoto: impactos ambientais na agricultura**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 349 p., 2006;

BRASIL, Código de Mineração. **Código de Mineração: e legislação correlata**. 2ª ed. Brasília: Senado Federal, Subsecretaria de Edições Técnicas, 2011. Disponível: <https://www2.senado.leg.br/bdsf/bitstream/handle/id/496300/000961769.pdf?sequence=1>.

BISH, David L.; CHIPERA, Steve J. Problems and solutions in quantitative analysis of complex mixtures by X-ray powder diffraction. In: **Advances in X-ray Analysis**. Springer US, p. 295-308, 1988.

BYROM, K.; BRADSHAW, A. **The potential value of sewage sludge in land reclamation**. In: HALL, J. Alternative uses for sewage sludge, pg 1-19, 1991.

CAESB – Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal. **Sistemas de esgotamento**, 2016. Disponível em: <https://www.caesb.df.gov.br/esgoto/sistemas-de-esgotamento.html>. Acesso em: 17 de julho de 2017.

CAESB – Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal. **Sistemas de Esgotamento**, 2017. Disponível em: <https://www.caesb.df.gov.br/esgoto/sistemas-de-esgotamento.htm>. Acesso em: 11 de maio de 2017;

CAMPOS, P.; LACERDA, M.; PAPA, R.; GUIMARÃES, E.; COSTA NETO, S. **Difratometria de raios-X aplicada na identificação de gibbsita e caulinita em latossolos do Distrito Federal**. Anais do IX Simpósio Nacional do Cerrado e II Simpósio Internacional de Savanas Tropicais, Brasília – 2008.

CASTRO, P. H. M.; VENDRAME, P. R. S.; PINESE, J. P. P. **Mineralogia da fração argila de solos localizados em ilhas no alto do Rio Paraná, PR/MS**. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 35, n. 2, p. 181-188, jul. /dez. 2014.

CEZAR, E.; NANNI, M.; DEMATTÊ, J.; CHICATI, M.; OLIVEIRA, R. Estimativa de atributos d solo por meio de espectrorradiometria difusa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 37:858-868, 2013.

CHABRILLAT, S.; BEM-DOR, E; ROSSEL, R. A. V.; DEMATTÊ, J. A. M. Quantitative Soil Spectroscopy (Editorial). **Applied and Environmental Soil Science**, v. 2013, p. 1-3, 2013.

CHAKRABORTY, S.; SHOVIK DEB, B. L.; PAUL, S.; WEINDORF, D. C.; DAS B. S. Predicting soil arsenic pools by visible near infrared diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, v. 296, p. 30-37, 2017.

CHIPERA, Steve J.; BISH, David L. Fitting full X-ray diffraction patterns for quantitative analysis: a method for readily quantifying crystalline and disordered phases. **Advances in Materials Physics and Chemistry**, v. 3, n. 01, p. 47, 2013.

CLARK, R. N., **Chapter 1: Spectroscopy of Rocks and Minerals, and Principles of Spectroscopy**. In: Manual of Remote Sensing, Volume 3, Remote Sensing for the Earth Sciences, (A.N. Rencz, ed.) John Wiley and Sons, New York, p 3- 58, 1999.

CLARK, R.N.; ROUSH, T.L. Reflectance Spectroscopy: Quantitative Analysis Techniques for Remote Sensing Applications. **Journal of Geophysical Research**, Vol. 89, B7, p. 6329-6340, Jul., 1984.

CLINE, Marlin G. Logic of the new system of soil classification. **Soil Science**, v. 96, n. 1, p. 17-22, 1963.

CLINE, Marlin G. Origin of the term Latosol. **Soil Science Society of America Journal**, v. 39, n. 1, p. 162-162, 1975.

CODEPLAN. **Atlas do Distrito Federal**. Brasília. Secretaria de Educação e Cultura/CODEPLAN. V.1., 78 p., 1984.

CONDE, F. C., RAMOS, A. M., SANTOS, L. A. R., FERREIRA, D. B. **Reconstrução de Séries de Precipitação Acumulada Mensal do Distrito Federal via PMM**. XVI Congresso Brasileiro de Meteorologia, Belém – PA. Anais do XVI CBMET, 2010.

CONSELHO DO MEIO AMBIENTE DO DISTRITO FEDERAL – CONAM/DF. Lodo de Esgoto. **Resolução nº 03/2006** de 18 de julho de 2006.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 375 de 29 de agosto de 2006**. Ministério do Meio Ambiente, 2006.

COELHO, M. R.; VIDAL-TORRADO, P. Caracterização e gênese de perfis plínticos desenvolvidos de arenito do Grupo Bauru: II - mineralogia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** [online] Vol.27, n.3, pp.495-507, 2003.

CORRÊA, R.S.; MELO FILHO, B.; BERNARDES, R.S. Deposição de esgoto doméstico para controle de poluição e revegetação induzida em área degradada. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** (Impresso), Campina Grande/PB, v. 4, n.2, p. 252-256, 2000.

CORRÊA, R.S.; BIAS, E.S.; BAPTISTA, G.M.M. Áreas degradadas pela mineração no Distrito Federal. In: CORRÊA, R.S.; BAPTISTA, G.M.M (Orgs.). **Mineração e áreas degradadas no cerrado**. Brasília: Ed. Universa, p.9-21, 2004.

CORRÊA, R.S.; PINHEIRO, C.; SILVA, L. C. R. **Survival and growth of baru (Dipterix alata Vog.) treated with sewage sludge, composted garbage or cattle manure on mined spoils in the Brazilian Cerrado**. Sociedade & Natureza (UFU. Impresso), Uberlândia, v. Único, n.S Issue, p. 789-795, 2005.

CORRÊA, R.S.; WHITE, R.E.; WEATHERLEY, A.J. **Effect of compost treatment of sewage sludge on nitrogen behavior in two soils**. Waste Management (Elmsford), Elmsford, v. 26, n.6, p. 614-619, 2006.

CORRÊA, R. S. **Recuperação de áreas degradadas pela mineração no Cerrado**, 2007. Disponível em: <http://files.pereiraim.webnode.com.br/200000040-d2964d3903/LIVRO%20%20PRADCurso2007.pdf>. Acesso em: 30 de maio de 2017;

CORRÊA, R.S. **Recuperação de áreas degradadas pela mineração no Cerrado – Manual para revegetação**. Brasília: 2ed. Ed. Universa, 174p., 2009.

CORRÊA, R. S.; BENTO, M. A. B. Qualidade do substrato minerado de uma área de empréstimo revegetada no Distrito Federal. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v. 34, n. 4, 2010.

CORRÊA, R.S.; SILVA, L. C. R.; BAPTISTA, G.M.M.; SANTOS, P.F. Fertilidade química de um substrato tratado com lodo de esgoto e composto de resíduos domésticos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** (Impresso), v. 14, p. 538-544, 2010.

CORRÊA, R.S.; WHITE, R.E.; WEATHERLEY, A.J. **Effects of sewage sludge stabilization on organic-N mineralization in two soils**. *Soil Use and Management*, v. 28, p. 12-18, 2012.

COSTA, E.M.; SILVA, H.F.; RIBEIRO, P.R.A. **Matéria orgânica do solo e o seu papel na manutenção e produtividade dos sistemas agrícolas**. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.9, n.17; p. 2013.

CURCIO, G.R.; LIMA, V.C.; GIAROLA, N.F.B. **Antropossolos: proposta de ordem (1ª aproximação)**. EMBRAPA FLORESTAS, 49p. (Documentos / EMBRAPA Florestas, ISSN 1517-526X; ISSN 1679-2599, 2004.

DAS, S., HENDRY, M.J. Changes of crystal morphology of aged goethite over a range of pH (2–13) at 100°C. **Applied Clay Science** 51, 192–197, 2011.

DIXON, J. B. **Minerals in soil environments**. Madison: Soil science society of America, 1989.

DRITS, Victor A. et al. Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite: I. Results from X-ray diffraction and selected-area electron diffraction. **American Mineralogist**, v. 82, n. 9-10, p. 946-961, 1997.

DUNN, O. J.; MARKS, S. Discriminant functions when covariance matrices are unequal. **Journal of the American Statistical Association**, Alexandria, v. 69, n. 346, p. 555-559, 1974.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2ª ed., Rio de Janeiro: 306 p., 2006.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Predição da Granulometria e Mineralogia de Latossolos do Cerrado Utilizando Espectroscopia de Infravermelho Próximo. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento** 326, ISSN 1676-918X, novembro, 2015.

EPIPHANIO, J. C. N.; FORMAGGIO, A. R.; VALERIANO, M.M.; OLIVEIRA, J. B. **Comportamento espectral de solos do Estado de São Paulo**. São José dos Campos: INPE, p. 131, 1992.

EUCLIDES; COMMANDINO, F. **Elementos de Geometria**. São Paulo: Edições Cultura, 1944.

FANG, S.; TSANG, D.; ZHOU F.; ZHANG, W.; QIU, R. Stabilization of cationic and anionic metal species in contaminated soils using sludge-derived biochar. **Chemosphere** 149, 263-271, 2016.

FAO, *Food and Agriculture Organization*. UNESCO Soil map of the world, revised legend. **World Resources Report**, v. 60, p. 138, 1988.

FARIA, S.M.; CHADA, S.S. **Interação microorganismos e plantas na recuperação de áreas degradadas**. Disponível em: <[www.rc.unesp.br/xivsb/bsp/Mesa03MSMF.pdf](http://www.rc.unesp.br/xivsb/bsp/Mesa03MSMF.pdf)>. Acesso em 17 de junho de 2017.

FERREIRA, M. M.; FERNANDES, B.; CURI, N. Mineralogia da fração argila e estrutura de Latossolos na região sudeste do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 23, p. 507-514, 1999.

FERREIRA, D. F. **Estatística multivariada**. 2ª ed. Lavras: UFLA, 675 p., 2011.

FISHER, R. A. **The use of multiple measurements in taxonomic problems**. *Annals of Eugenics*, London, v. 7, n. 2, p. 179-188, 1936.

FORJÁN, R.; ASENSIO, V. RODRÍGUEZ-VILA, A.; COVELO, E. Contribution of waste and biochar amendment to the sorption of metals in a copper mine tailing. **Catena** 137, 120–125, 2016.

FREITAS-SILVA, F. H.; CAMPOS, J. E. G. **Geologia do Distrito Federal**. In: INVENTÁRIO hidrogeológico e dos recursos hídricos superficiais do Distrito Federal. Brasília: SEMATEC: IEMA: MMA-SRH, 1999. 1 CD-ROM.

FUNAKAWA, S; HIROOKA, K; YONEBAYASHI, K. Temporary storage of soil organic matter and acid neutralizing capacity during the process of pedogenetic acidification of forest soils in Kinki District, Japan. **Soil science and plant nutrition**, v. 54, n. 3, p. 434-448, 2008.

GARRELS, R.M. e CHRIST, C.L. **Solutions, minerals, and equilibria**. New York: Harper & Row, 450 p., 1965.

GARRELS, R. M.; MACKENSIE, F. T. **Evolution of sedimentary rocks**. New York: Norton Company Inc., 397 p., 1971.

GEYER, A.L.B., **Contribuição ao estudo da disposição final e aproveitamento da cinza de lodo de estações de tratamento de esgotos sanitários como adição ao concreto**. Tese de D.Sc., UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2001.

GHIDIN, A.A., MELO, V.F., LIMA, V.C., LIMA, J.M.J.C. Toposseqüências de latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. I – Mineralogia da fração argila. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 30:293-306, 2006.

GIBSON, C.; BERRY, T. D.; WANG, R.; SPENCER, J. A.; JOHNSTON, C. T.; JIANG, Y.; BIRD, J. A.; FILLEY, T. R. Weathering of pyrogenic organic matter induces fungal oxidative enzyme response in single culture inoculation experiments. **Organic Geochemistry**, v. 92, p. 32-41, 2016.

GOEDERT, W. J.; CORRÊA, R. S. Usos, degradação e qualidade do solo. In: CORRÊA, R.S.; BAPTISTA, G.M.M (Orgs.). **Mineração e áreas degradadas no cerrado**. Brasília, Ed. Universa, p.159-172., 2004.

GONG, M.; ZHU, W.; ZHANG, H.; SU, Y.; FAN, Y. Polycyclic aromatic hydrocarbon formation from gasification of sewage sludge in supercritical water: The concentration distribution and effect of sludge properties. **Journal of Supercritical Fluids** 113 112–118, 2016.

GUIMARÃES, E. **Difratometria de raios-X**. Minicurso ministrado no XXVII Congresso Brasileiro de Ciências do Solo. Brasília, julho/1999.

GUIMARÃES, E. **Mineralogia de Rochas e Sedimentos por Difração de Raios-X**. Curso de mineralogia de argilas ministrado no Instituto de Geociências (IG) da Universidade de Brasília. Dezembro, 2013.

HAIR, J. F.; BLACK, W. C.; BABIN, B. J.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L. **Análise multivariada de dados**. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HERRMANN, L. et al. Factors and processes of gibbsite formation in Northern Thailand. **Catena**, v. 71, n. 2, p. 279-291, 2007.

HUANG, P. M.; WANG, M.K.; KÄMPF, N.; SCHULZE, D.G. Aluminum hydroxides. In: DIXON, J.B.; SCHULZE, D.G. **Soil Mineralogy with Environmental Applications**. Madison: Soil Science Society of America, p.261-289., 2002.

HUNT, G.R. Electromagnetic radiation: The communication link in remote sensing. In: SIEGAL BS & GILLESPIE AR (Ed.). **Remote sensing in geology**. New York: John Wiley. p. 5-45, 1980.

IBRAHIM, M. A. A. **Argillic horizons and clay-sized particles—An alternative interpretation of their dynamics in sola development and across catenas**. Iowa State University, 2011;

IMAYA A.; INAGAKI Y.; TANAKA N.; OHATA S. Free oxides and short-range ordered mineral properties of brown forest soils developed from different parent

materials in the submontane zone of the Kanto and Chubu districts, Japan. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 53, n. 5, p. 621-633, 2007.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Panorama de Brasília – DF**, 2017. Disponível em: <<http://cidades.ibge.gov.br/v4/brasil/df/brasilia/panorama>>. Acesso em 25 de maio de 2017.

JACOMINE, P.K.T. **A nova classificação brasileira de solos**. Anais da Academia Pernambucana de Ciência Agronômica, v. 5, p. 161-179, 2013.

KÄMPF, N. **O ferro no solo**. In: Reunião Sobre Ferro Em Solos Inundados, 1, Goiânia, 1988. Goiânia, EMBRAPA - CNPAF, p.35-71, 1988.

KÄMPF, N. e CURI, N. Óxidos de ferro: Indicadores de atributos e ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H. & SCHAEFER, C.E.G.R., eds. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p.107-138, 2000.

KHATTREE, R.; NAIK, D. N. **Multivariate data reduction and discrimination with SAS software**. SAS Institute, 2000.

KER, J.C. Latossolos do Brasil: uma revisão. **Revista Geonomos**, v. 5 n.1, p. 17-40., 1997.

KANE, V. E; BAYNE, C. K; BEAUCHAMP, J. J. Assessment of Fisher and logistic linear and quadratic discrimination models. **Computational Statistics & Data Analysis**, Voorburg, v. 1, p. 257-273, 1983.

KELLOGG, C. E.; DAVOL, F. D. **An exploratory study of soil groups in the Belgian Congo**. Institut National pour L'Etude Agronomique du Congo Belge, 1949.

KER, J. C. Latossolos do Brasil: uma revisão. **Revista Geonomos**, v. 5, n. 1, 1997.

KIM J., DONG H., SEABAUGH J., NEWELL S. W. & EBERL D. D. Role of Microbes in the Smectite-to-Illite Reaction. **Science**, 303, 830-832, 2004.

KLEIN, C. **Manual de Ciência dos Minerais**. Porto Alegre: Bookman, 716 p., 2012.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray Diffraction**. Addison-Wilson Publishing Company Inc., USA, v. 132, 1974.

KRONMAL, R. A.; WAHL, P. W. The performance of Fisher's linear discriminant function under nonoptimal conditions. **Technometrics**, Washington, v. 19, n. 2, p. 191-200, 1977.

LANDEWEERT, R.; HOFFLAND, E.; FINLAY, R.D.; KUYPER, T.W.; VAN BREEMEN, N. Linking plants to rocks: ectomycorrhizal fungi mobilize nutrients from minerals. **Trends in Ecology & Evolution**, v. 16, n. 5, p. 248-254, 2001.

LARA, R. H.; BRIONES, R.; MONROY, M.G.; MULLET, M.; HUMBERT, B.; DOSSOT, M.; NAJA, G.M.; CRUZ, R. Galena weathering under simulated calcareous soil conditions. **Science of the total Environment**, v. 409, n. 19, p. 3971-3979, 2011.

LEMOS, R.C. Latolização. In: **Processos de formação dos grandes grupos de solos**. ETA. Projeto Purdue 55. URMG - Universidade de Purdue. Escola Superior de Agricultura. Viçosa - MG, 21p. (mimeogr.), 1966.

LOPES, A.S. **Solos sob cerrado: manejo da fertilidade para a produção agropecuária**. São Paulo, ANDA, (2a edição). 62p. (boletim técnico, 5), 1994.

LUCE, M.S.; ZIADI, N.; GAGNON, B.; KARAN, A. Visible near infrared reflectance spectroscopy prediction of soil heavy metal concentrations in paper mill biosolid-and liming by-product-amended agricultural soils. **Geoderma**, v. 288, p. 23-36, 2017.

MACHADO, F.B.; MOREIRA, C.A.; ZANARDO, A; ANDRE, A.C.; GODOY, A.M.; FERREIRA, J. A.; GALEMBECK, T.; NARDY, A.J.R.; ARTUR, A.C.; OLIVEIRA, M.A.F.de. **Enciclopédia Multimídia de Minerais**. [on-line]. ISBN: 85-89082-11-3. 2006. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/grm.html>>. Acesso em 25 de maio de 2017.

MANLY, B. J. F. **Métodos estatísticos multivariados**: uma introdução. 3ª ed. Porto Alegre: Bookman, 229 p., 2008.

MADEIRA NETTO, J.S.; BAPTISTA, G.M.M. **Reflectância espectral de solos**. Planaltina – EMBRAPA Cerrados, 55p, 2000.

MARINI, O. J.; FUCK, R. A.; DANNI, J. C. **A evolução geotectônica da Faixa Brasília e do seu embasamento**. In: SBG, Simp. Sobre o Cráton do São Francisco e Suas Faixas Marginais, 1. Salvador. Salvador, SBG/BA. P. 100-113, 1981.

MARTINS, E.D.; BAPTISTA, G.M.M. **Compartimentação Geomorfológica e Sistemas Morfodinâmicos do Distrito Federal**. In: SEMATEC. (Org.). Inventário Hidrogeológico e dos Recursos Hídricos Superficiais do Distrito Federal. 1ed.Brasília: Sematec, v. 3, p. 1-53, 1998.

MARTINS, E. D. S., REATTO, A., CARVALHO JÚNIOR, O. A. D., & GUIMARÃES, R. F. **Evolução geomorfológica do Distrito Federal**. Planaltina-DF: Embrapa Cerrados, 2004.

MCDOWELL, M.L.; BRULAND, G.L.; DEENIK, J.L.; GRUNWALD, S.; KNOX, N.M. Soil total carbon analysis in Hawaiian soils with visible, near-infrared and mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, v. 189, p. 312-320, 2012.

MELO, V.F.; COSTA, L.M.; BARROS, N.F.; FONTES, M.P.F.; NOVAIS, R.F. Reserva mineral e caracterização mineralógica de alguns solos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.19, n.1, p.159-164, 1995.

MELO, V. P.; BEUTLER, A. N.; SOUZA, Z. M.; CENTURION, J. F.; MELO, W. J. **Atributos físicos de Latossolos adubados durante cinco anos com biossólido**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, DF, v. 39, p. 67-72, 2004.

MENESES, P.; ALMEIDA, T. **Introdução ao processamento de imagens de sensoriamento remoto**. Brasília: CNPQ, 2012.

MOHAMED, E. S.; SALEH, A. M.; BELAL, A. B.; ALLAH GAD, A. Application of near-infrared reflectance for quantitative assessment of soil properties. **The Egyptian Journal of Remote Sensing and Space Science**, 2017.

MOHANTY, B; GUPTA, A.; DAS, B. S. Estimation of weathering indices using spectral reflectance over visible to mid-infrared region. **Geoderma**, v. 266, p. 111-119, 2016.

MOTA, J.C.A., ASSIS JÚNIOR, R.N., AMARO FILHO, J., ROMERO, R.E., MOTA, F.O.B., LIBARDI, P.L. Atributos mineralógicos de três solos explorados com a cultura do melão na Chapada do Apodi – RN. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 31:445-454, 2007.

MUGGLER, C.; VAN LOEF, J.; BUURMAN, P.; VAN DOESBURG, J. Mineralogical and (sub) microscopic aspects of iron oxides in polygenetic Oxisols from Minas Gerais, Brazil. **Geoderma** 100, 147–171, 2001.

MUGGLER, C. BUURMAN, P.; VAN DOESBURG, J. Weathering trends and parent material characteristics of polygenetic oxisols from Minas Gerais, Brazil: I. Mineralogy. **Geoderma** 138, 39–48, 2007.

NAHON, D. **Introduction to the petrology of soils and chemical weathering**. Ed. Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc. França, 1991.

NANNI, M.R.; DEMATTÊ, J.A.M. Spectral reflectance methodology in comparison to traditional soil analysis. **Soil Science Society of America Journal**, v. 70, n. 2, p. 393-407, 2006.

NASCIMENTO, E.J. **Alterações mineralógicas e distribuição de metais traços em perfis de argissolos desenvolvidos de argilitos e folhelhos na região de Piracicaba – SP**. 2007. 107f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

NICHOLS. C. **US forestry uses of municipal sewage sludge**. In: HALL, J. Alternative uses for sewage sludge, p. 155-165, 1991.

NORRISH, K.; TAYLOR, R\_M. Quantitative analysis by X-ray diffraction. **Clay Miner. Bull**, v. 5, n. 28, p. 98-109, 1962.

PAWLIK, K.; PHILLIPS, J. D.; ŠAMONIL, P. Roots, rock, and regolith: Biomechanical and biochemical weathering by trees and its impact on hillslopes—A critical literature review. **Earth-Science Reviews**, v. 159, p. 142-159, 2016.

PEDROTTI, A. **Relação entre atributos físicos e alumínio no solo**. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2000.

PEDROTTI, A., PAULETTO, E. A., CRESTANA, S., CRUVINEL, P. E., VAZ, C. M. P. MENDONÇA N. J.; SILVA, A. M. Tomografia computadorizada aplicada a estudos de um Planossolo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, n. 7, p. 819-826, 2003.

PEDROZA, M. M.; SOUZA, G. E. G.; PICKLER, J. F. C.; LEAL, E. R. M.; MILHOMEN, C. C. Produção e tratamento de lodo de esgoto—uma revisão. **Revista Liberato**, v. 11, n. 16, 2010.

PEÑA, A.; MINGORANCE, M.; ROSSINI-OLIVA, S. Soil quality improvement by the establishment of a vegetative cover in a mine soil added with composted municipal sewage sludge. **Journal of Geochemical Exploration** 157, 178–183, 2015.

PERONI, Rodrigo. **Mineralogia – Estudos dos Minerais**. Apostila Geologia de Engenharia I. Departamento de Engenharia de Minas. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 8, 2003.

PIETRZYKOWSKI, M.; CHODAK, M. Near infrared spectroscopy—A tool for chemical properties and organic matter assessment of afforested mine soils. **Ecological Engineering** 62 115–122, 2014.

PINHEIRO, C. H. R. **Zn, Ni, Cr, Cu, Fe e S em lodo de esgoto: comportamento químico, adsorção e proposta de tratamento**. Tese (Doutorado) - IGc/USP: São Paulo, 2007;

PONTUAL, S., MERRY, N., GAMSON, P., **G-Mex Volume 1: Special Interpretation Field Manual**. AusSpec International, Kew, Victoria 3101, 55 p, 1997.

PORTO, C. G. **Intemperismo em regiões tropicais**. In: Geomorfologia e Meio Ambiente. (Organizadores GUERRA, A.J.T; CUNHA, S. B.), capítulo 1, 1996.

REATTO, A.; MARTINS, E.S.; FARIAS, M.F.R.; SILVA, A.V.; CARVALHO, O.A. **Mapa pedológico digital-SIG atualizado do Distrito Federal escala 1: 100.000 e uma síntese do texto explicativo**. Planaltina: Embrapa Cerrados, Documento 120, ISSN 1517-5111, 2004.

RESENDE, M. **Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of the Central Plateau of Brazil**. (Tese Ph.D.) West Lafayette, Purdue University, p. 237, 1976.

RESENDE, M.; CURTI, N.; KER, J.C.; REZENDE, S.B. **Mineralogia de solos brasileiros: interpretação e aplicação**. Lavras: Ed. UFLA, 192p., 2005.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M. **Iron Oxides**. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. Madison, Soil Science Society of America, p. 145-180, 1977.

SEAKER, E.; SOPPER, W. Reclamation of deep mine refuse banks with municipal sewage sludge. **Waste Management & Research**, 1, 309-322, 1983.

SÉGALEN, M. The Salon des Arts Ménagers, 1923-1983: A French Effort to Instil the Virtues of Home and the Norms of Good Taste. **Journal of design history**, p. 267-275, 1994.

SENCINDIVER, J.C.; AMMONS, J.T. **Minesoil genesis and classification**. In: Barnhisel RI, Daniels WL, Darmondy RG, editors. Reclamation of Drastically Disturbed Lands. Madison, WI: American Society of Agronomy. p. 595–613, 2000.

SEVILLA-PEREA, A.; MINGORANCE, M. Field approach to mining-dump revegetation by application of sewage sludge co-compost and a commercial biofertilizer. **Journal of Environmental Management**, 1-8, 2015.

SHERMAN, D.M.; WAITE, D.T. Electronic spectra of Fe<sup>3+</sup> oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. **American Mineralogist**, Volume 70, p. 1262-1269, 1985.

SHI, T.; CHEN, Y.; LIU, Y.; WU, G. Visible and near-infrared reflectance spectroscopy—An alternative for monitoring soil contamination by heavy metals. **Journal of hazardous materials**, v. 265, p. 166-176, 2014.

SILVA, A. P.; TORMENA, C. A.; IMHOFF, M. H. Intervalo hídrico ótimo. In: MORAES, M. H.; MÜLLER, M. M. L.; FOLONI, J. S. S. (Coords.). **Qualidade física do solo: métodos de estudo: sistemas de preparo e manejo do solo**. Jaboticabal: FUNEP, p. 1-20, 2002.

SILVA, F. M.; CHAVES, M.S.; LIMA, Z.M.C. **Geografia Física II**. Natal, RN: EDUFRN, ISBN: 978-85-7273-875-0, 2ª edição, 294 p., 2011.

SILVA, L.C.R.; CORRÊA, R.S.; DOANE, T.A.; PEREIRA, E.I.P; HORWATH, W.R. Unprecedented carbon accumulation in mined soils: the synergistic effect of resource input and plant species invasion. **Ecological Applications**, v. 23, n. 5, 2013.

SIMEÃO, S. F. A. P.; PADOVANI, C. R. Utilização da função discriminante quadrática em ciências experimentais. **Revista Energia na Agricultura**, Botucatu, v. 23, n. 1, p. 116-134, 2008.

SIMONSON, R. W. Outline of a generalized theory of soil genesis. **Soil Science Society of America, Proceedings**, 23: 152–156, 1959.

SOPPER, W. **Utilization of sewage sludge in the United States for mine land reclamation**. In: HALL, J. Alternative uses for sewage sludge, pg. 21-40, 1991.

SOUBIÈS, F.; SUGUIO, K.; MARTIN, L.; LEPRUN, J.C.; SERVANT, M.; TURCQ, B.; FOUMIER, M.; DELAUNE, M.; SIFEDDINE, A. The Quaternary lacustrine deposits of the Serra dos Carajás (State of Pará, Brazil): ages and other preliminary results. **Boletim IG-USP. Publicação Especial**, n. 8, p. 223-243, 1991.

SPRINGSTEEN, A. **Reflectance spectroscopy: An overview of classification and techniques**. In: Jerry Workman Jr & Art. W. Springsteen ed. Applied Spectroscopy: A compact reference for practitioners. San Diego, Academic Press, p.194-223, 1998.

SRIVASTAVA, P.; SANGODE, S.; TORRENT, J. Mineral magnetic and diffuse reflectance spectroscopy characteristics of the Deccan volcanic bole beds: Implications to genesis and transformations of iron oxides. **Geoderma** 239–240, 317–330, 2015.

STRUNZ, H. Strukturelle und morphologische Beziehungen zwischen Epidot und Zoisit und zwischen Epidot und Ardennit. **Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials**, v. 92, n. 1-6, p. 402-407, 1935.

SUN, W.; ZHANG, X. Estimating soil zinc concentrations using reflectance spectroscopy. **International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation**, v. 58, p. 126-133, 2017.

TAYLOR, C. **The potential for utilizing sewage sludge in forestry in Great Britain**. In: HALL, J. Alternative uses for sewage sludge, p. 103-113, 1991.

TERRA, F.; DEMATTÊ, J.; ROSSEL, R. **Discriminação de solos baseada em espectroscopia de reflectância VisNIR**. Anais XVI Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto - SBSR, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 13 a 18 de abril de 2013, INPE.

TERRA, F.; DEMATTÊ, J.; ROSSEL, R. Spectral libraries for quantitative analyses of tropical Brazilian soils: Comparing vis–NIR and mid-IR reflectance data. **Geoderma** 255–256, 81–93, 2015.

TREMOCOLDI, W.A. Mineralogia dos silicatos e dos óxidos de ferro da fração argila de solos desenvolvidos de rochas básicas no estado de São Paulo. **Revista Biociências Taubaté**, v.9, n.1, p.15-22, 2003.

TOLEDO, M.C.M. de; OLIVEIRA, S.M.B. de; MELFI, A.J. **Da rocha ao Solo – Intemperismo e pedogênese**. In: TEIXEIRA, W.; FAIRCHILD, T. R.; TOLEDO, M. C. M. de; TAIOLI, F. Decifrando a Terra. 2. ed. São Paulo: IBEP Editora Nacional-Conrad, p. 210-239, 2009.

TSUTYA, M. **Alternativas de disposição final de bio-sólidos gerados em estações de tratamento de esgotos**. In: Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto – Capítulo 4. Editores Wagner Bettioli e Otávio A. Camargo, SP: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000.

UNICAMP. **Biblioteca Espectral de Minerais e de Depósitos Bauxíticos Brasileiros**. Disponível em: < <http://www.ige.unicamp.br/espectrobauxita/minerais>>. Acesso em 25 de maio de 2017.

UZAROWICZ, L.; SKIBA, S. Technogenic soils developed on mine spoils containing iron sulphides: Mineral transformations as an indicator of pedogenesis. **Geoderma**, v. 163, n. 1, p. 95-108, 2011;

VAŠÁT, R.; KODEŠOVÁ, R.; BORŮVKA, L.; KLEMENT, A.; JAKŠÍK, O.; GHOLIZADEH, A. Consideration of peak parameters derived from continuum-removed spectra to predict extractable nutrients in soils with visible and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy (VNIR-DRS). **Geoderma** 232–234, 208–218, 2014.

VITORINO, Antonio Carlos Tadeu et al. Mineralogia, química e estabilidade de agregados do tamanho de silte de solos da Região Sudeste do Brasil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, n. 1, p. 133-141, 2003.

WANG, J.; CUI, L.; GAO, W.; SHI, T.; CHEN, Y.; GAO, Y. Prediction of low heavy metal concentrations in agricultural soils using visible and near-infrared reflectance spectroscopy. **Geoderma** 216, 1–9, 2014.

WATANABE, K.; FUJIMOTO, J.; SASAMOTO, M.; DUGERSUREN, J.; TUMURSUH, T.; DEMBEREL, S. Diversity of lactic acid bacteria and yeasts in Airag and Tarag, traditional fermented milk products of Mongolia. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 24, n. 8, p. 1313-1325, 2008.

WATANABE, T.; FUNAKAWA, S.; KOSAKI, T. **Distribution and formation conditions of gibbsite in the upland soils of humid Asia: Japan, Thailand and Indonesia**. In: Proceeding of the 19th World Congress of Soil Science. Soil Solutions for a Changing World. Brisbane, 2010.

ZHAO, L.; DAI, S.; GRAHAM, I. T.; LI, X.; LIU H.; SONG, X.; HOWER, J. C.; ZHOU, Y. **Cryptic sediment-hosted critical element mineralization from eastern Yunnan Province, southwestern China: mineralogy, geochemistry, relationship to Emeishan alkaline magmatism and possible origin**. *Ore Geology Reviews*, v. 80, p. 116-140, 2017;

ŽIGOVÁ, A.; ŠŤASTNÝ, M. Pedogenesis on volcanic rocks in protected landscape areas in Central and North Bohemia. **Soil & Water Res**, v. 9, p. 153-160, 2014.

## Apêndice A – Difratoformas

Este anexo apresenta os 36 difratogramas das amostras produzidos nesse trabalho sendo 18 difratogramas da área da BR 060 2002 de cambissolo e 18 da área QI 29 1997 de latossolo. Entre as 18 amostras, 9 são referentes à parcela de solo tratado, ou seja, com lodo de esgoto e 9 são da parcela de referência, sem lodo. São três repetições de furo de amostra (A, B e C), cada furo com coleta de três profundidades (1: 0-5; 2: 5-15; e 3: 15-30 cm). Todas as amostras apresentam os minerais caulinita, gibbsita, hematita e goethita e no cambissolo é possível ver a illita.

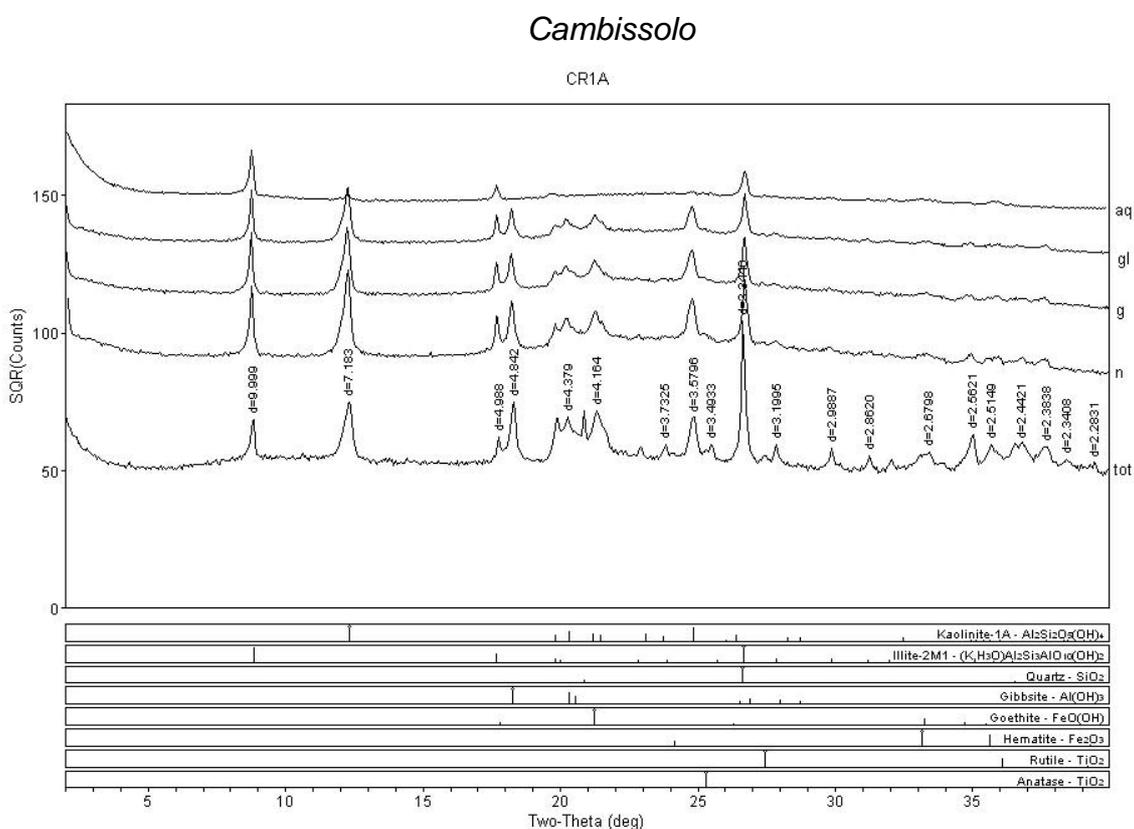


Figura 47. Difratoforma da amostra CR1A representativa da área BR 060 2002 de Cambissolo, revegetada e de superfície (0-5 cm).

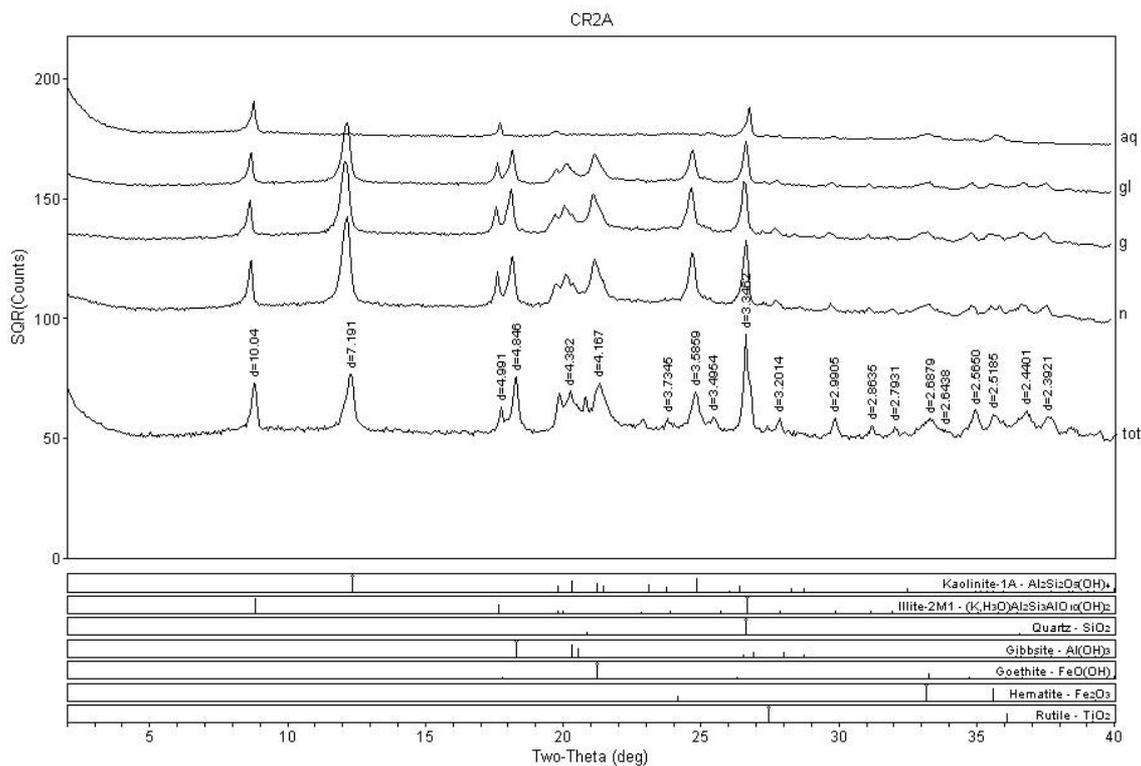


Figura 48. Difratoograma da amostra CR2A representativa da área BR 060 2002 de Cambissolo, revegetada e intermediária (5-15 cm).

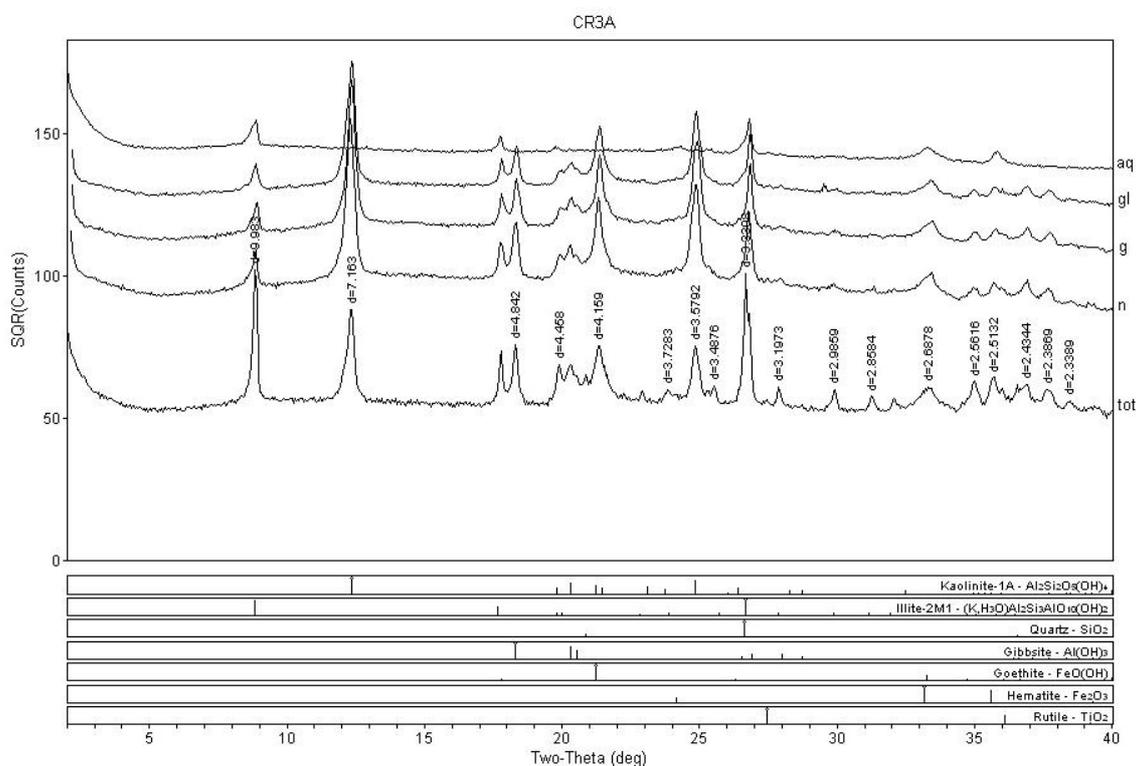


Figura 49. Difratoograma da amostra CR3A representativa da área BR 060 2002 de Cambissolo, revegetada e profunda (15-30 cm).

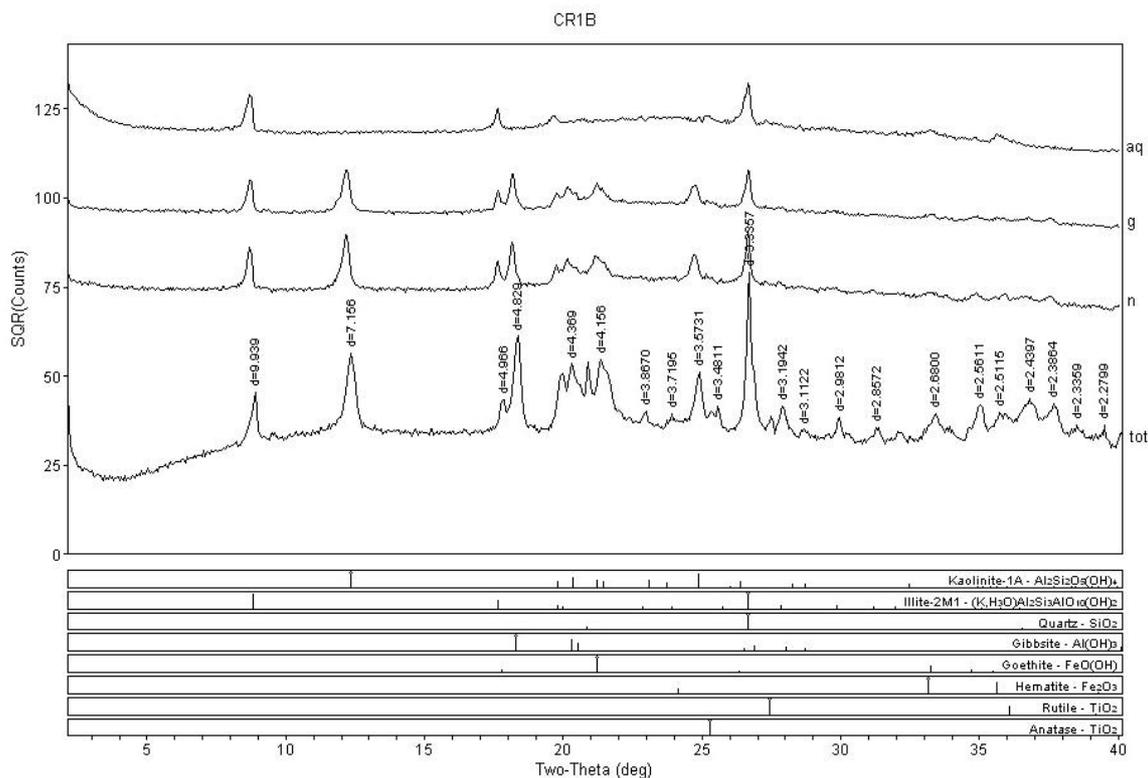


Figura 50. Difratoograma da amostra CR1B representativa da área BR 060 2002 de Cambissolo, revegetada e de superfície (0-5 cm).

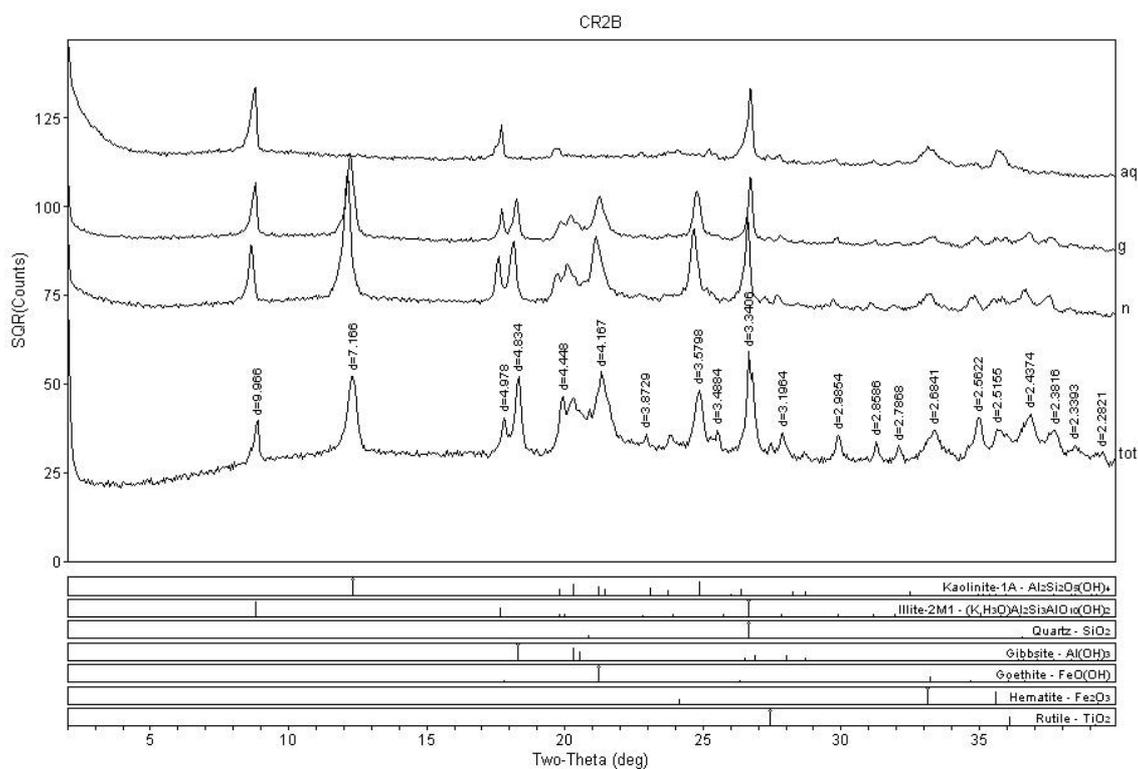


Figura 51. Difratoograma da amostra CR2B representativa da área BR 060 2002 de Cambissolo, revegetada e intermediária (5-15 cm).

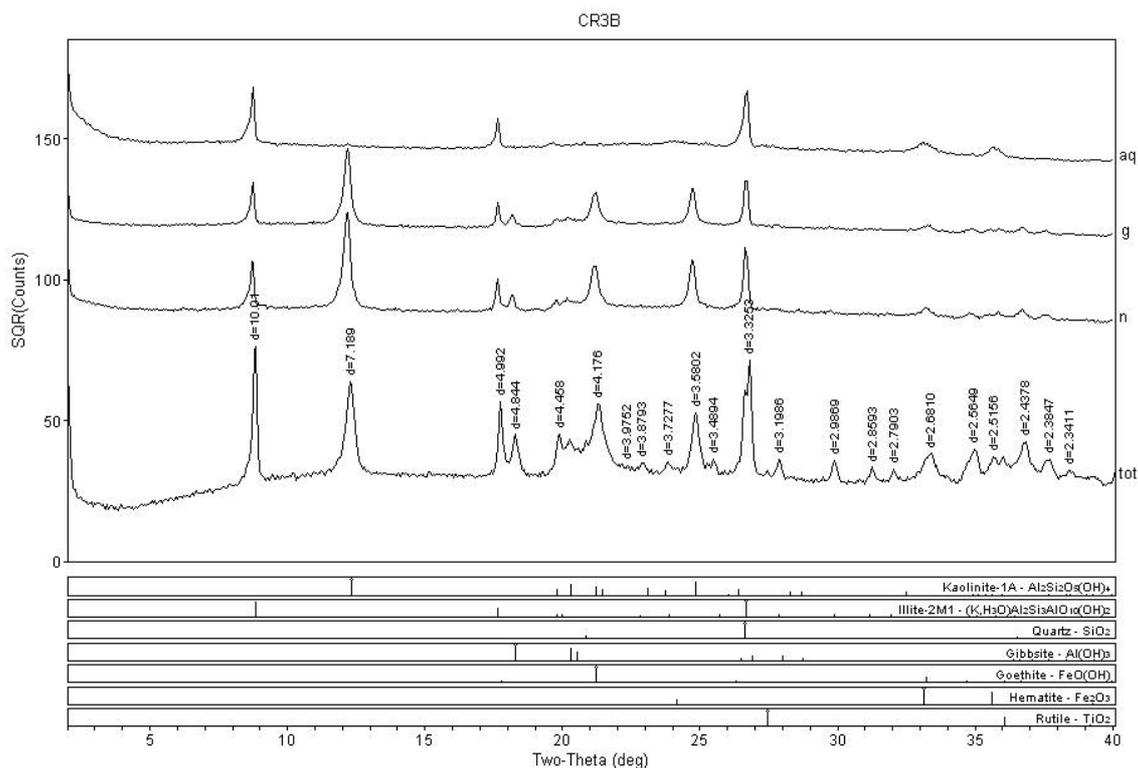


Figura 52. Difratoograma da amostra CR3B representativa da área BR 060 2002 de Cambissolo, revegetada e profunda (15-30 cm).

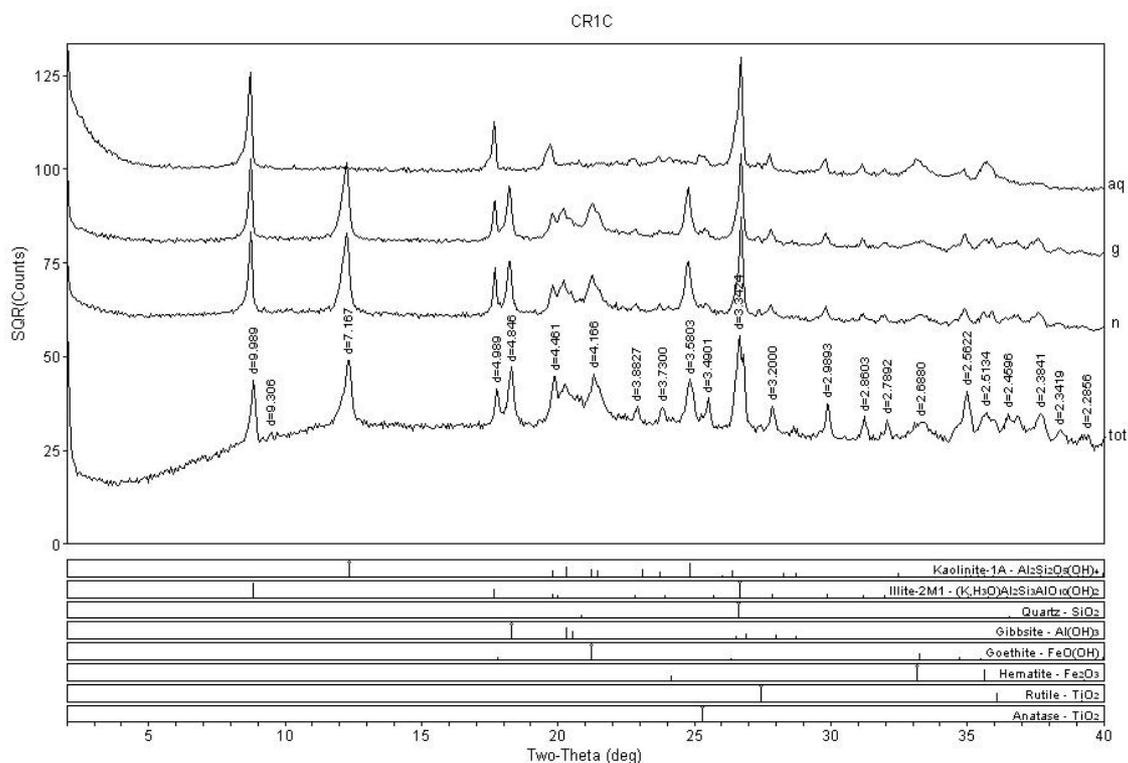


Figura 53. Difratoograma da amostra CR1C representativa da área BR 060 2002 de Cambissolo, revegetada e de superfície (0-5 cm).

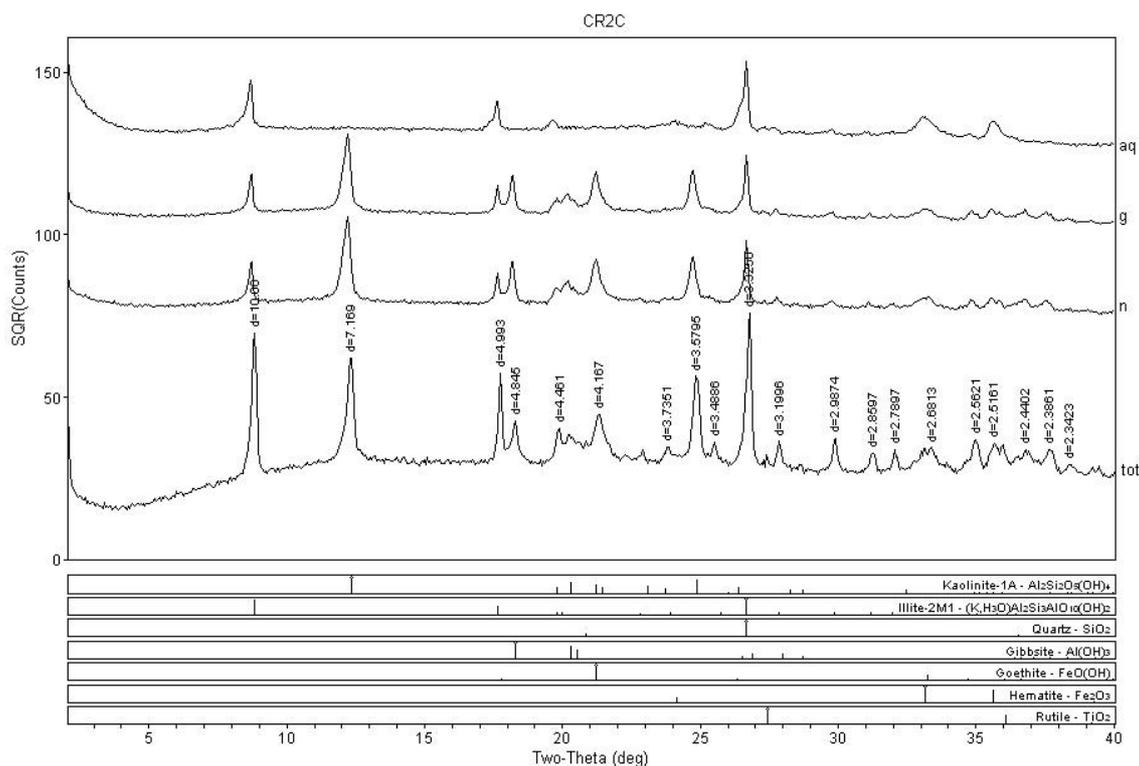


Figura 54. Difractograma da amostra CR2C representativa da área BR 060 2002 de Cambissolo, revegetada e intermediária (5-15 cm).

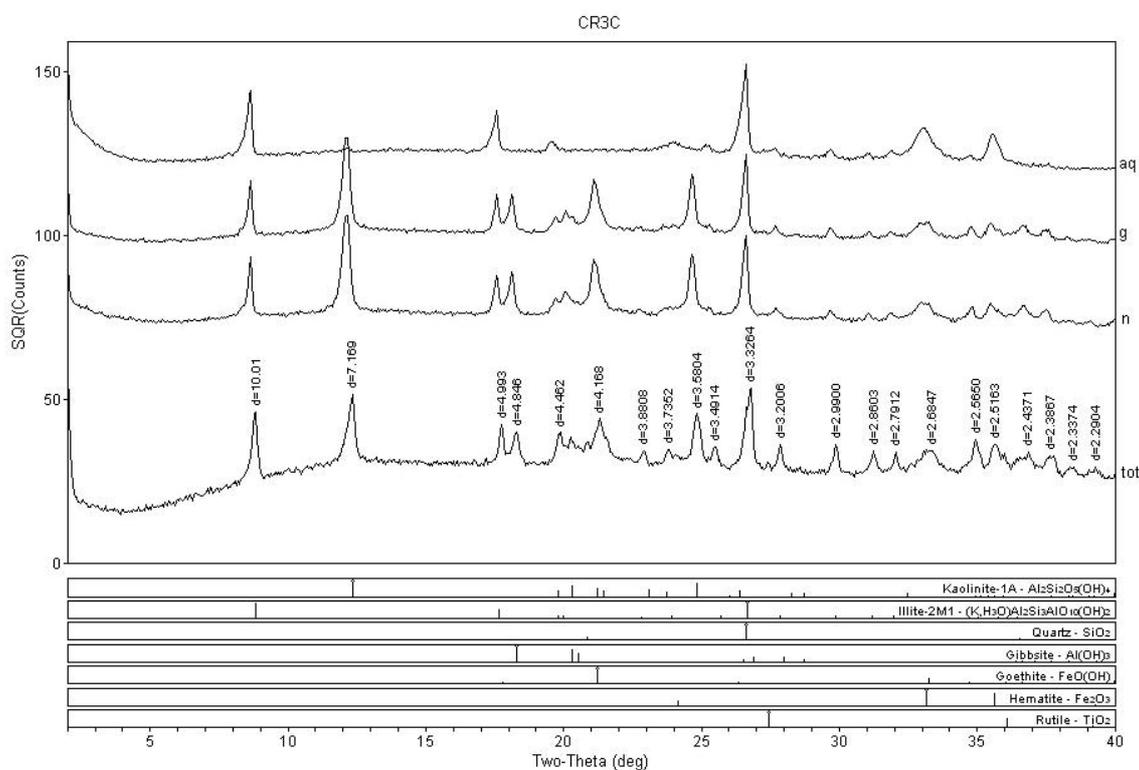


Figura 55. Difractograma da amostra CR3C representativa da área BR 060 2002 de Cambissolo, revegetada e profunda (15-30 cm).

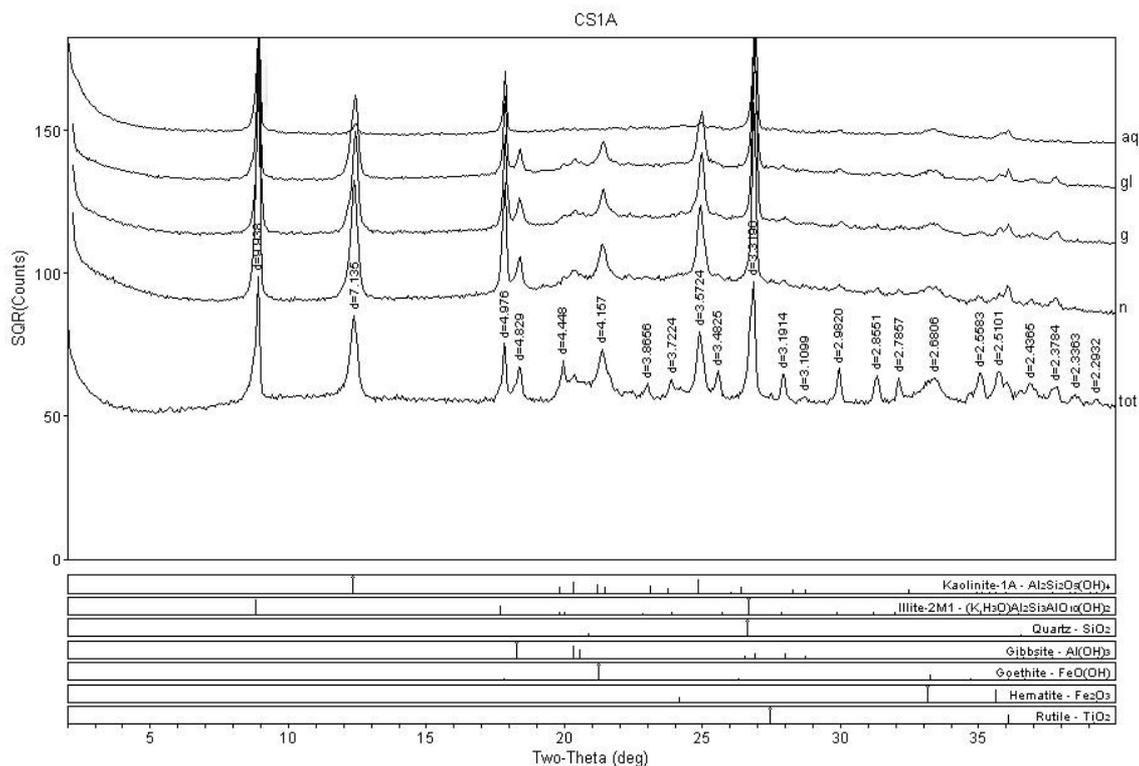


Figura 56. Difratoograma da amostra CS1A representativa da área BR 060 2002 de Cambissolo, substrato e de superfície (0-5 cm).

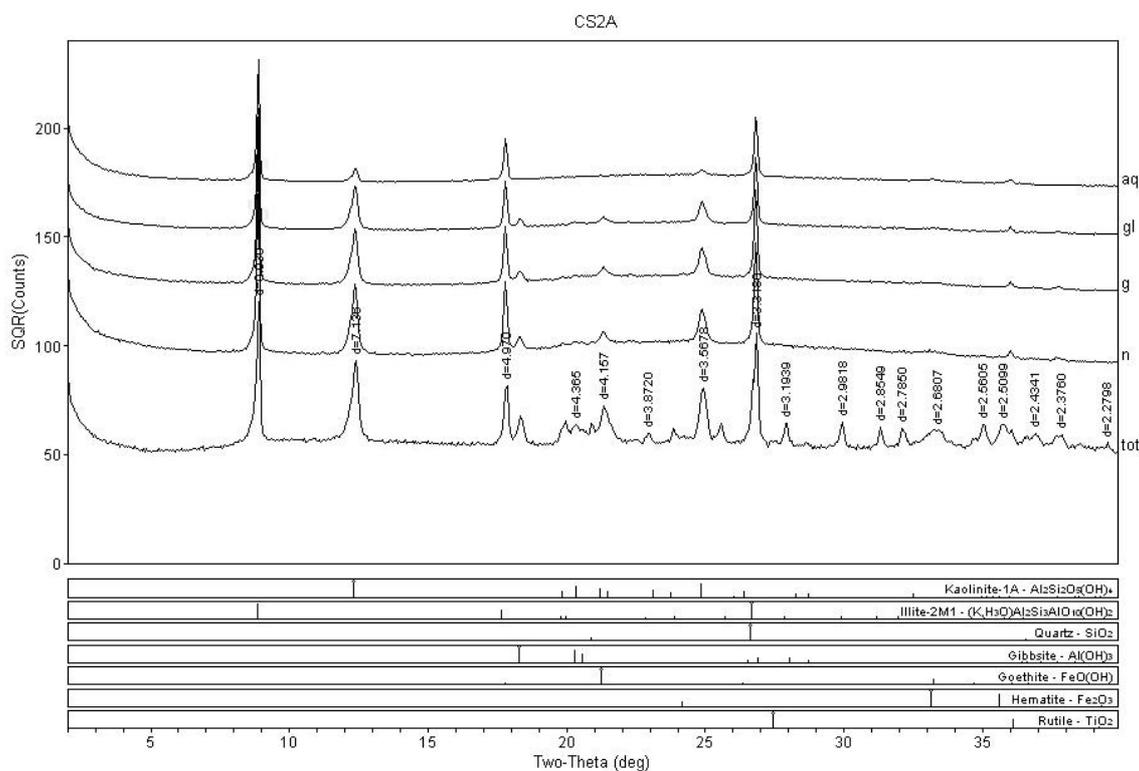


Figura 57. Difratoograma da amostra CS2A representativa da área BR 060 2002 de Cambissolo, substrato e intermediária (5-15 cm).

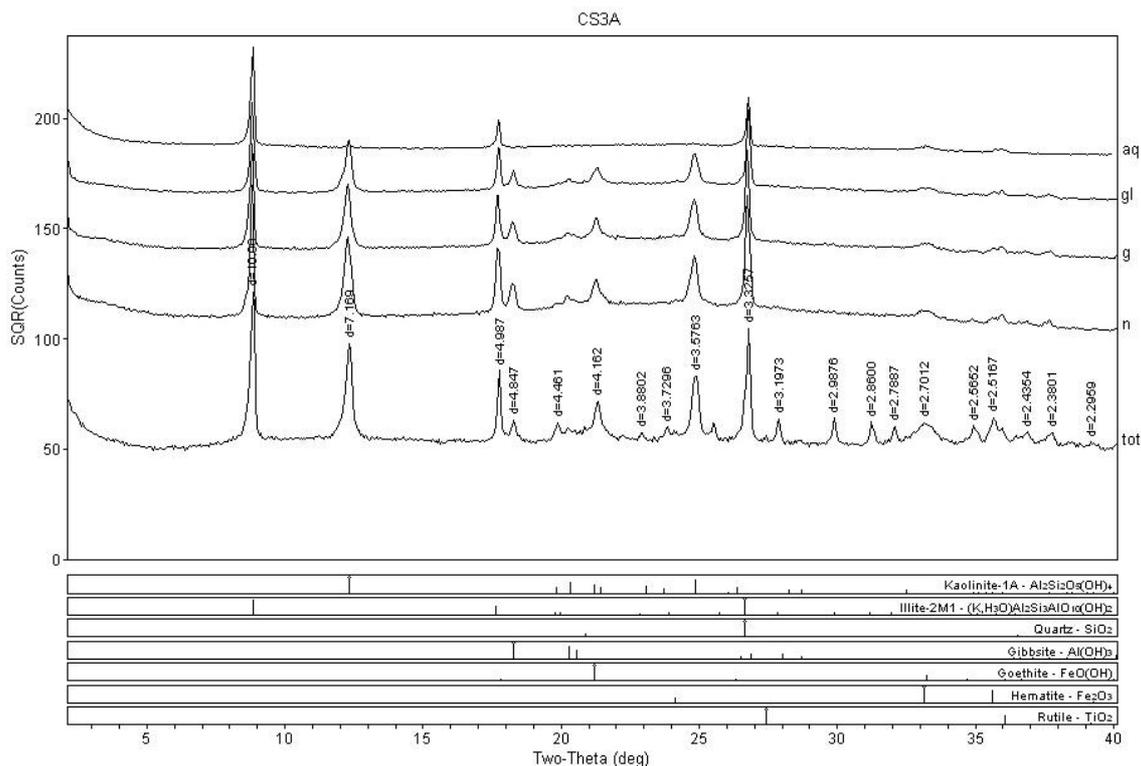


Figura 58. Difratoograma da amostra CS3A representativa da área BR 060 2002 de Cambissolo, substrato e profunda (15-30 cm).

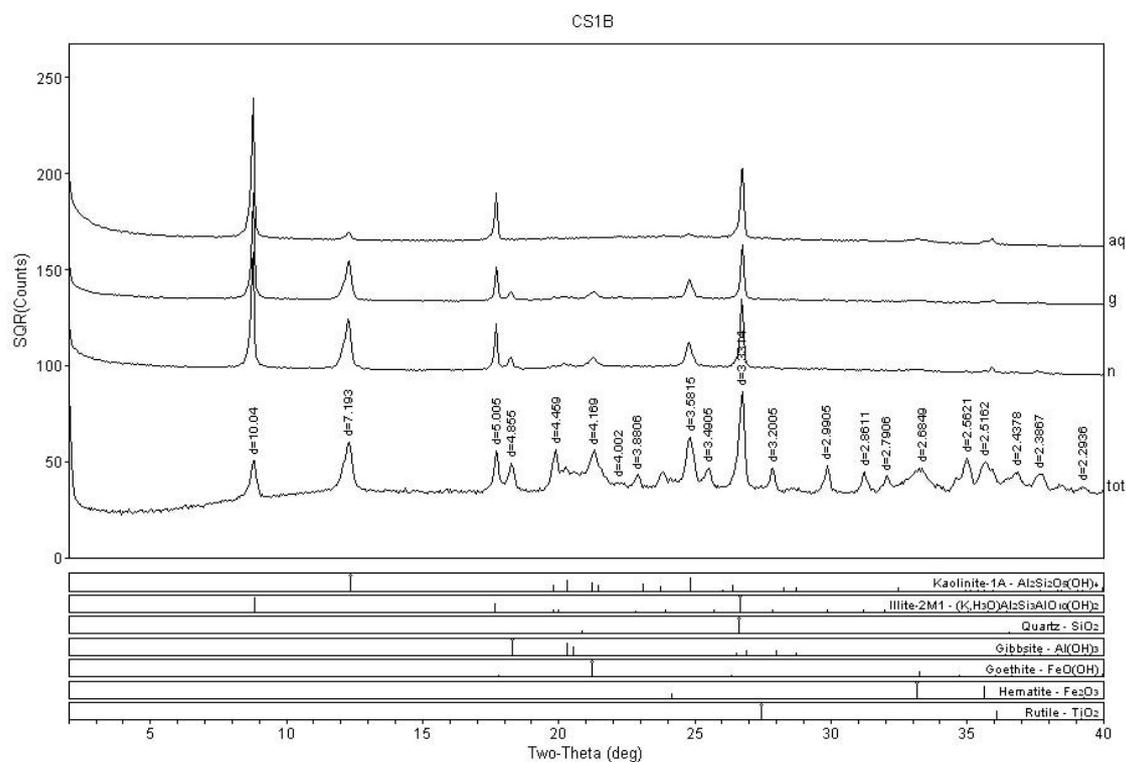


Figura 59. Difratoograma da amostra CS1B representativa da área BR 060 2002 de Cambissolo, substrato e de superfície (0-5 cm).

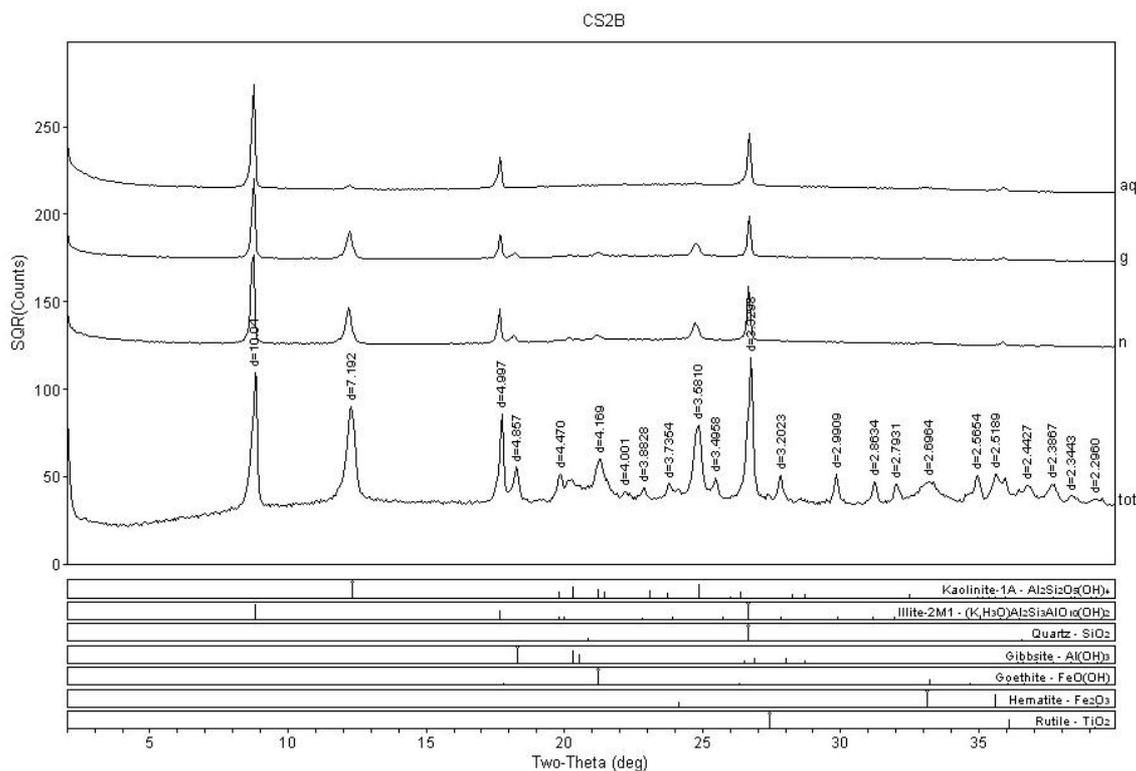


Figura 60. Difratoograma da amostra CS2B representativa da área BR 060 2002 de Cambissolo, substrato e intermediária (5-15 cm).

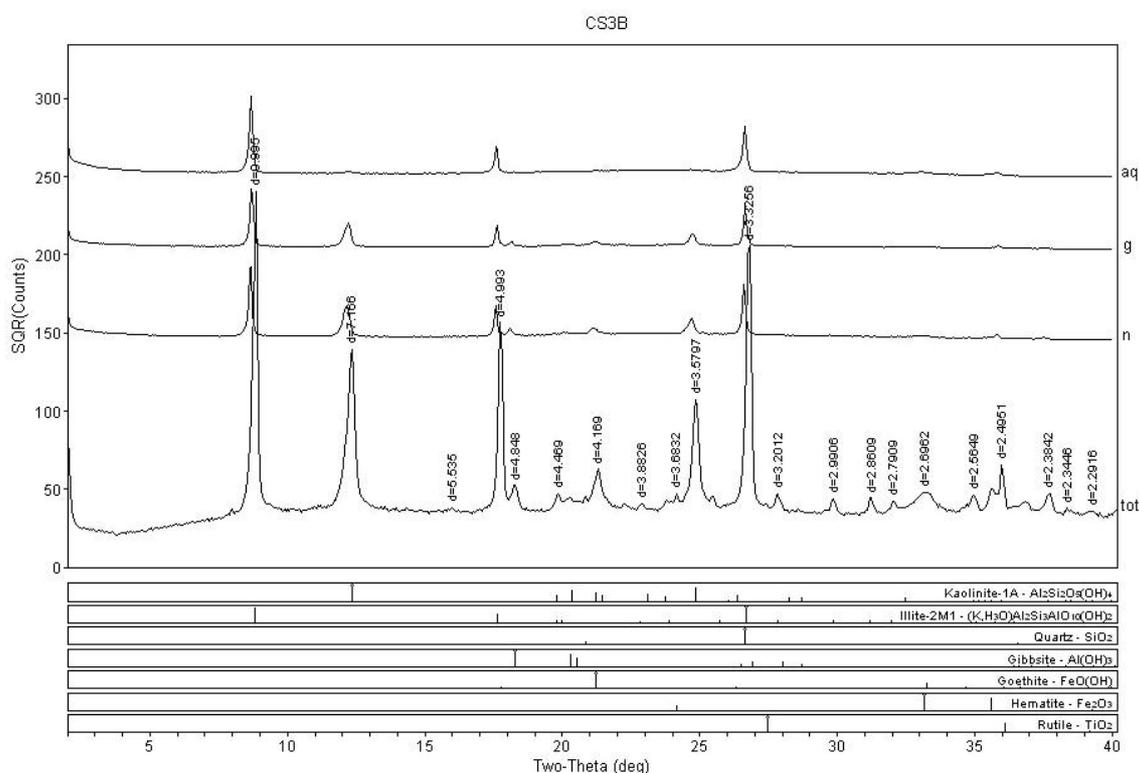


Figura 61. Difratoograma da amostra CS3B representativa da área BR 060 2002 de Cambissolo, substrato e profunda (15-30 cm).

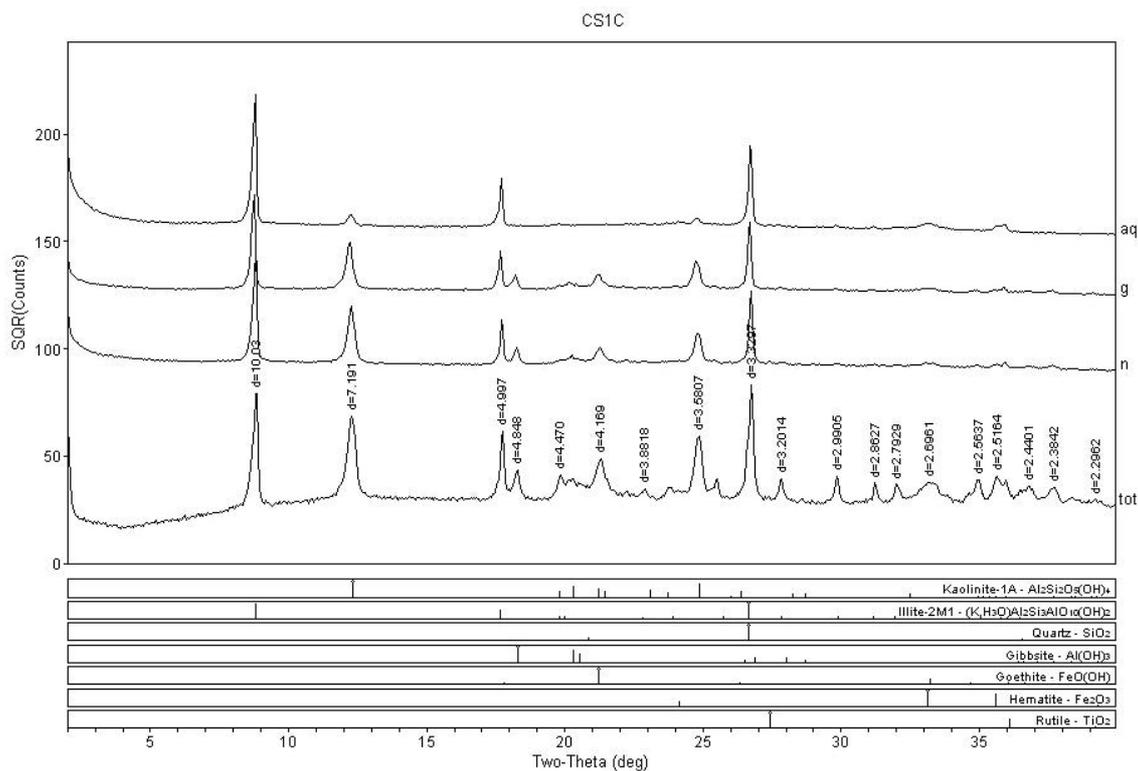


Figura 62. Difratoograma da amostra CS1C representativa da área BR 060 2002 de Cambissolo, substrato e de superfície (0-5 cm).

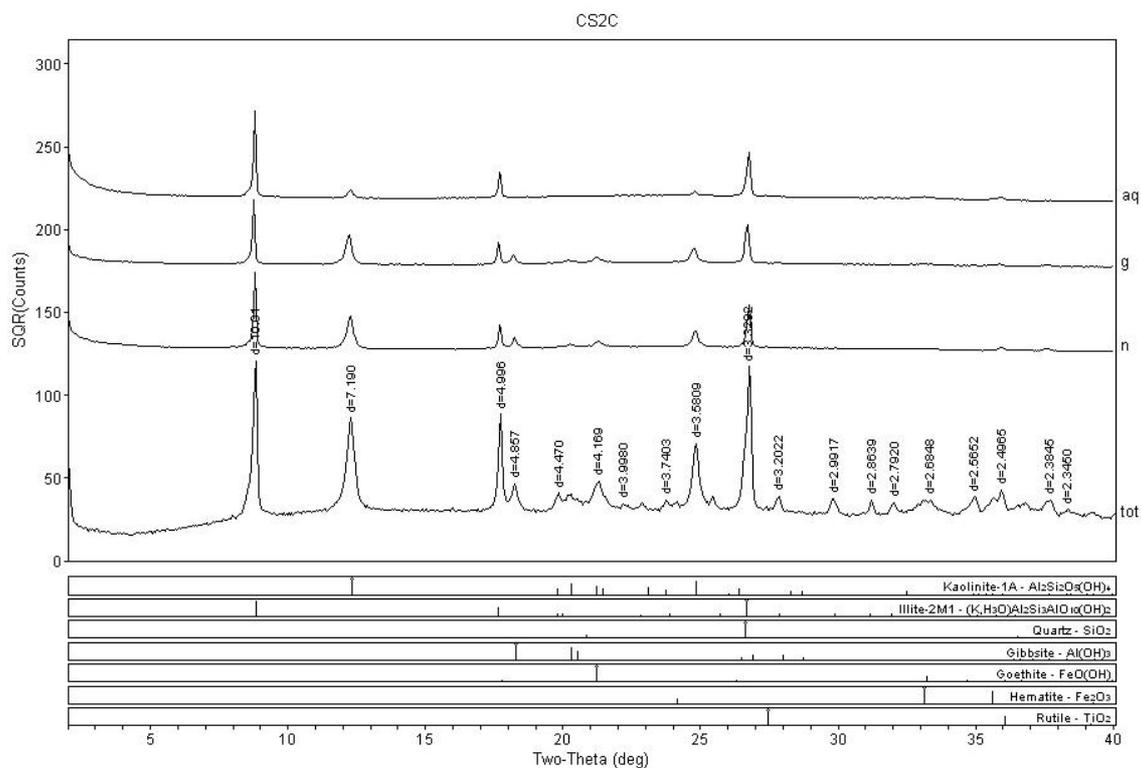


Figura 63. Difratoograma da amostra CS2C representativa da área BR 060 2002 de Cambissolo, substrato e intermediária (5-15 cm).

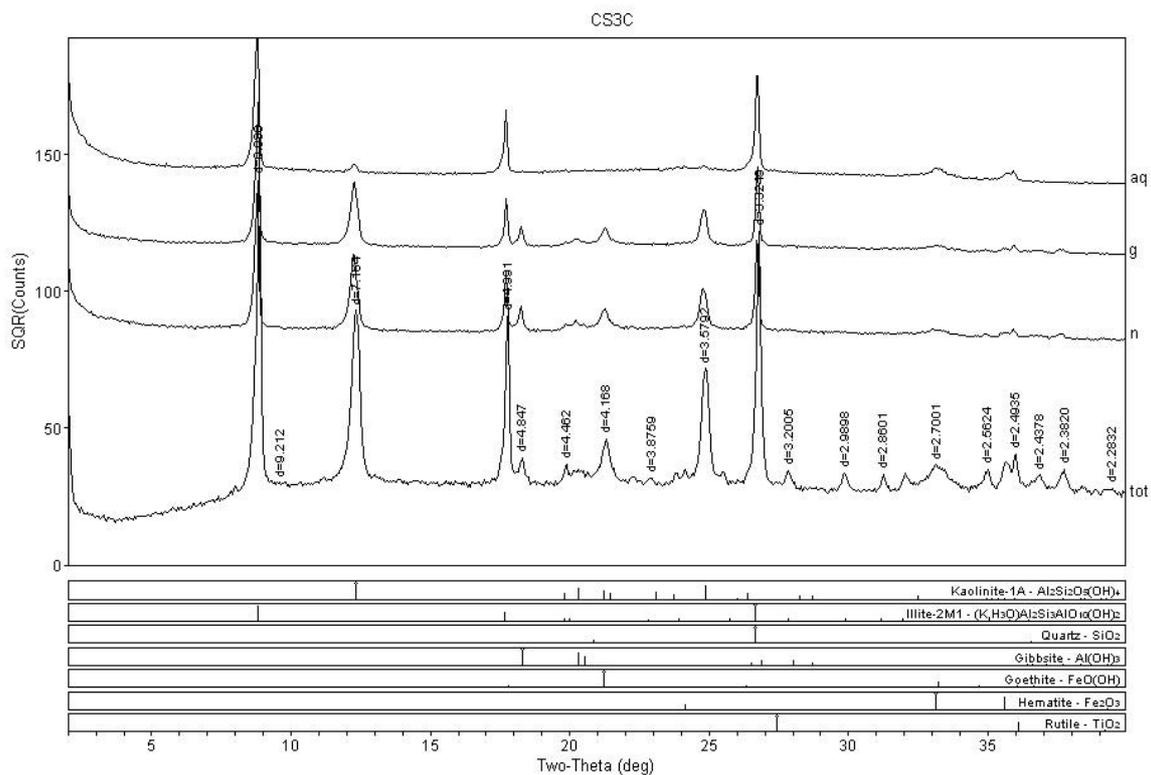


Figura 64. Difratoograma da amostra CS3C representativa da área BR 060 2002 de Cambissolo, substrato e profunda (15-30 cm).

## Latossolo

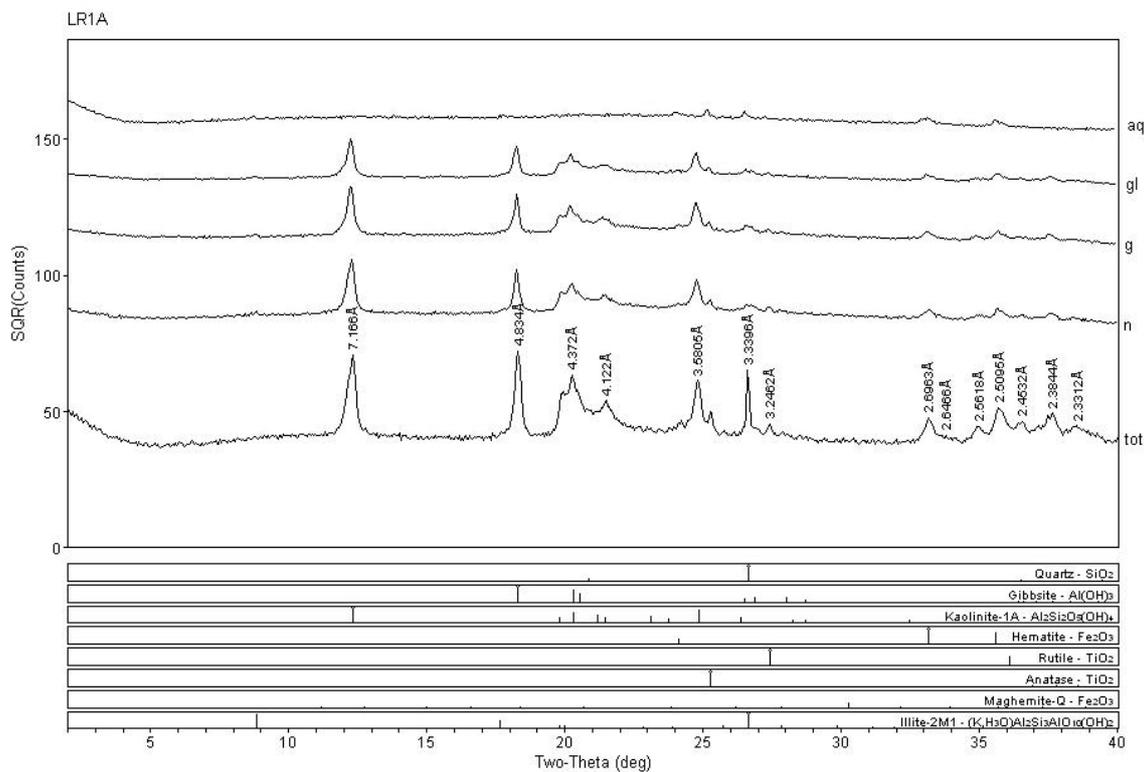


Figura 65. Difratograma da amostra LR1A representativa da área QI 29 1997 de Latossolo, revegetada e de superfície (0-5 cm).

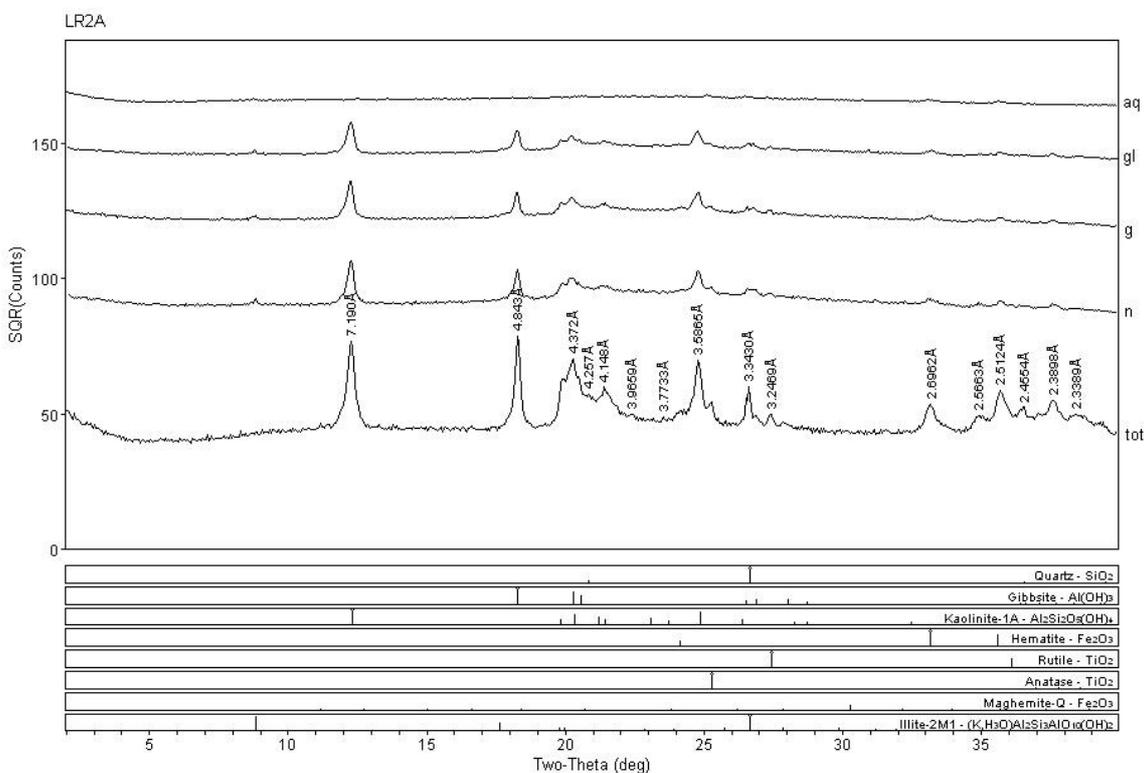


Figura 66. Difratograma da amostra LR2A representativa da área QI 29 1997 de Latossolo, revegetada e intermediária (5-15 cm).

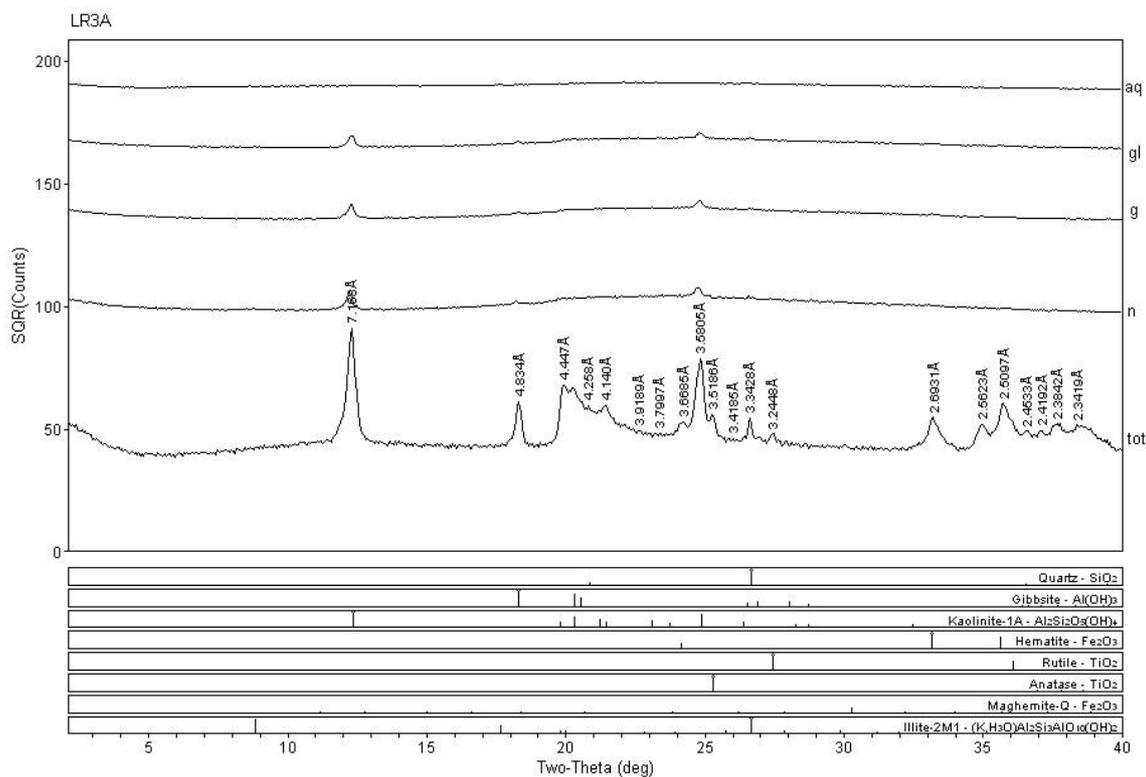


Figura 67. Difratoograma da amostra LR3A representativa da área QI 29 1997 de Latossolo, revegetada e profunda (15-30 cm).

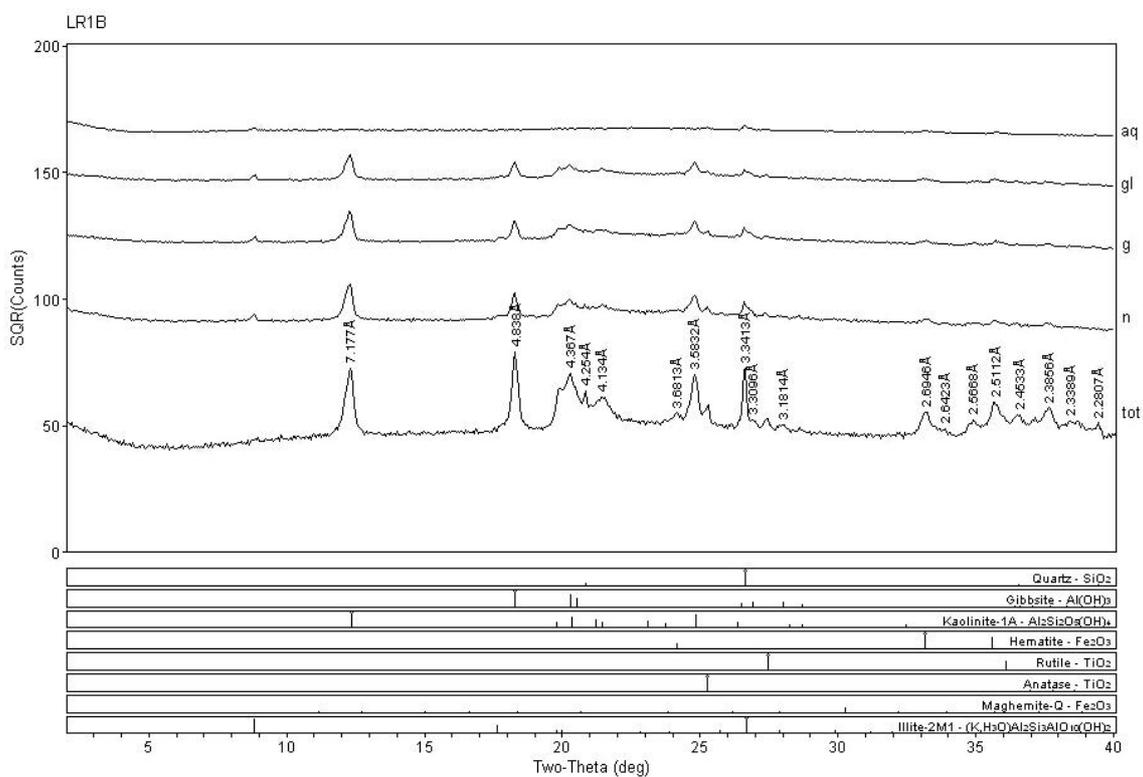


Figura 68. Difratoograma da amostra LR1B representativa da área QI 29 1997 de Latossolo, revegetada e de superfície (0-5 cm).

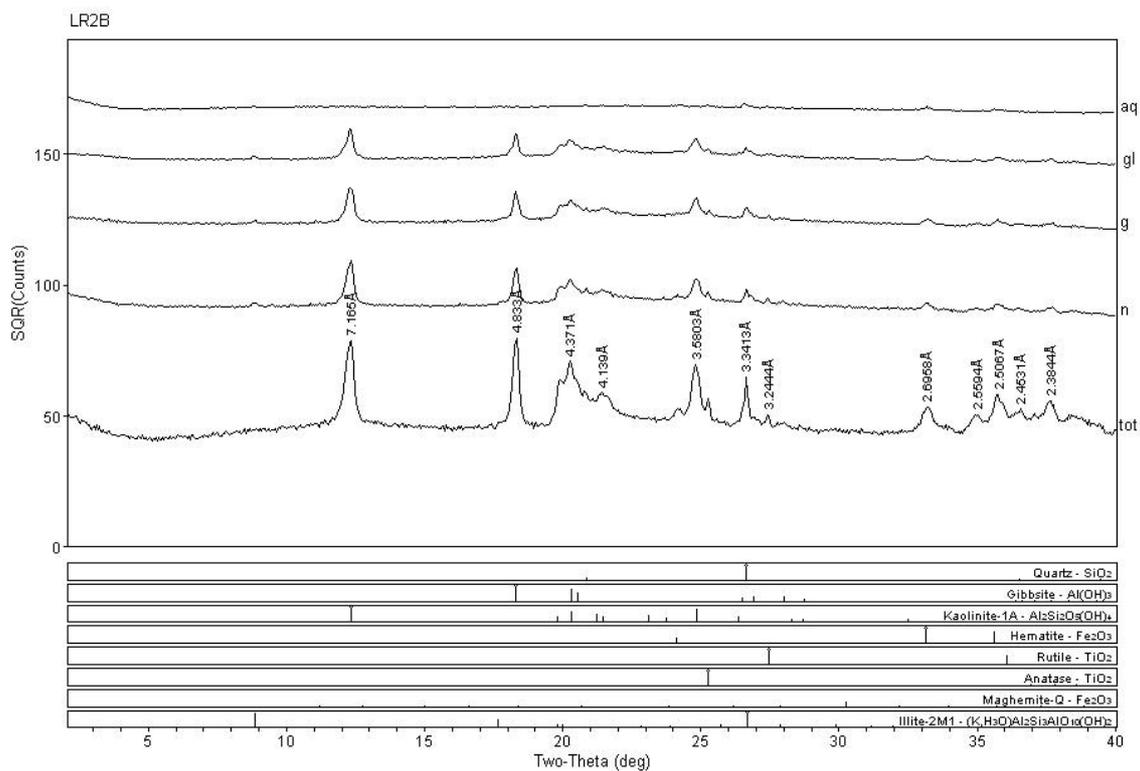


Figura 69. Difratoograma da amostra LR2B representativa da área QI 29 1997 de Latossolo, revegetada e intermediária (5-15 cm).

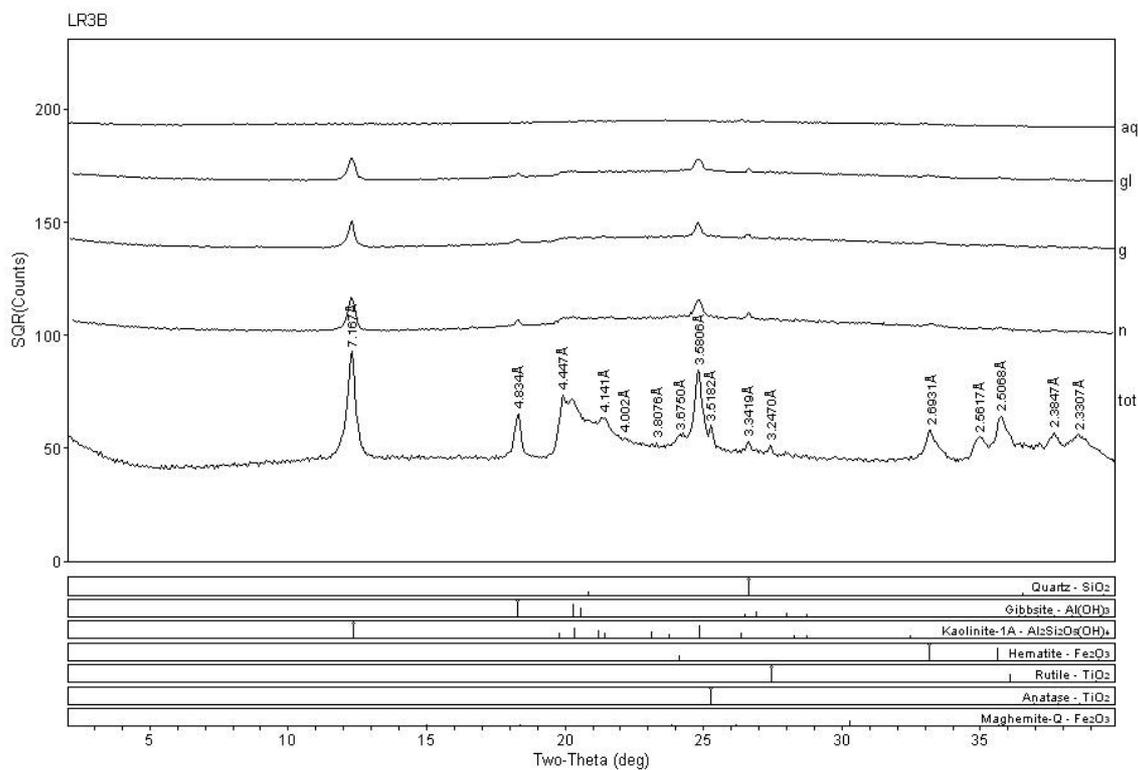


Figura 70. Difratoograma da amostra LR3B representativa da área QI 29 1997 de Latossolo, revegetada e profunda (15-30 cm).

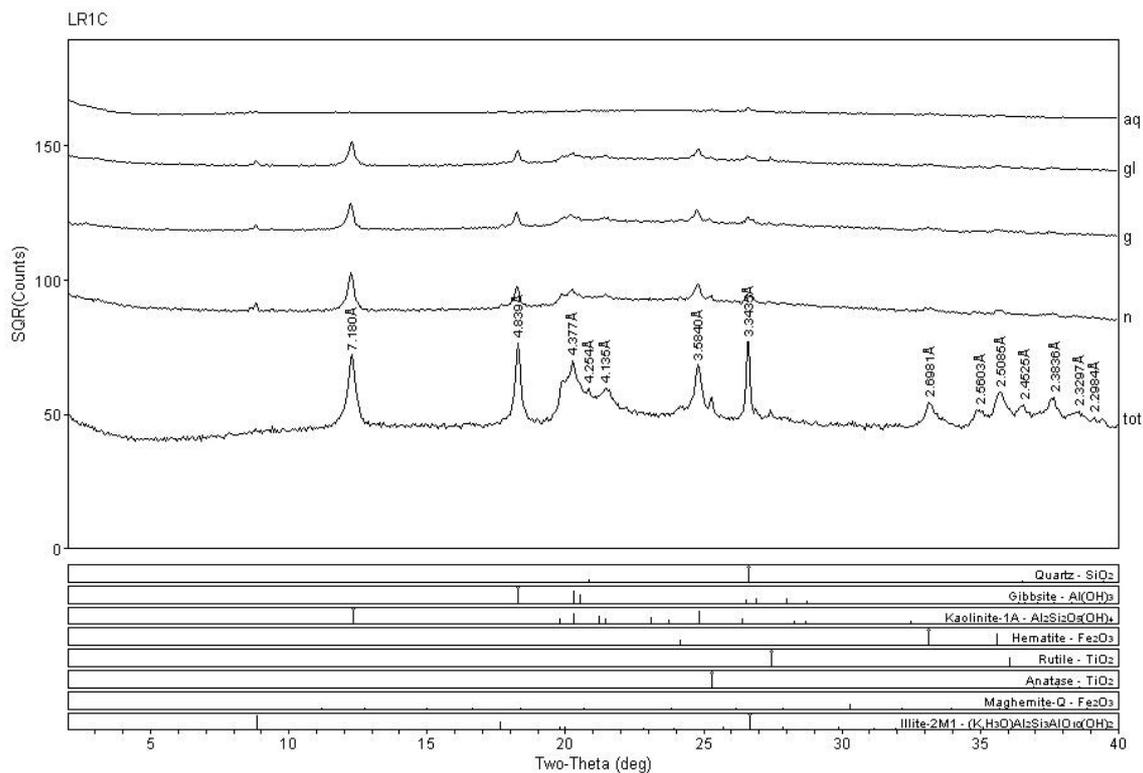


Figura 71. Difratoograma da amostra LR1C representativa da área QI 29 1997 de Latossolo, revegetada e de superfície (0-5 cm).

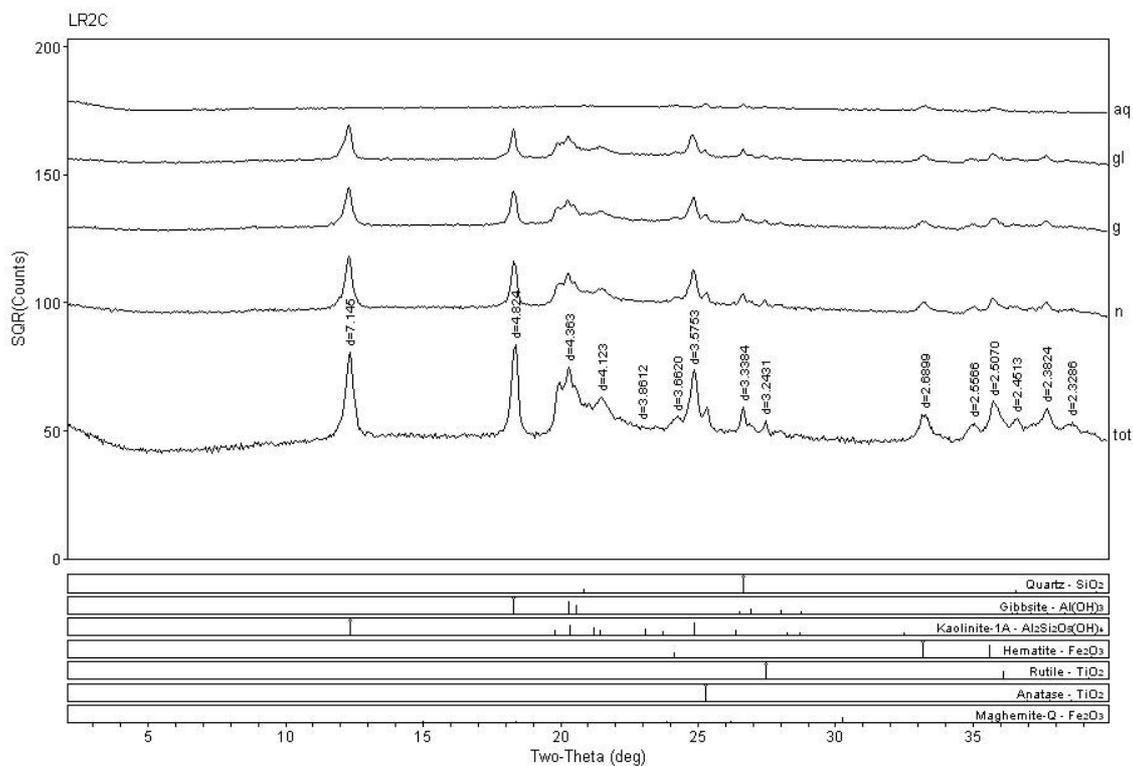


Figura 72. Difratoograma da amostra LR2C representativa da área QI 29 1997 de Latossolo, revegetada e intermediária (5-15 cm).

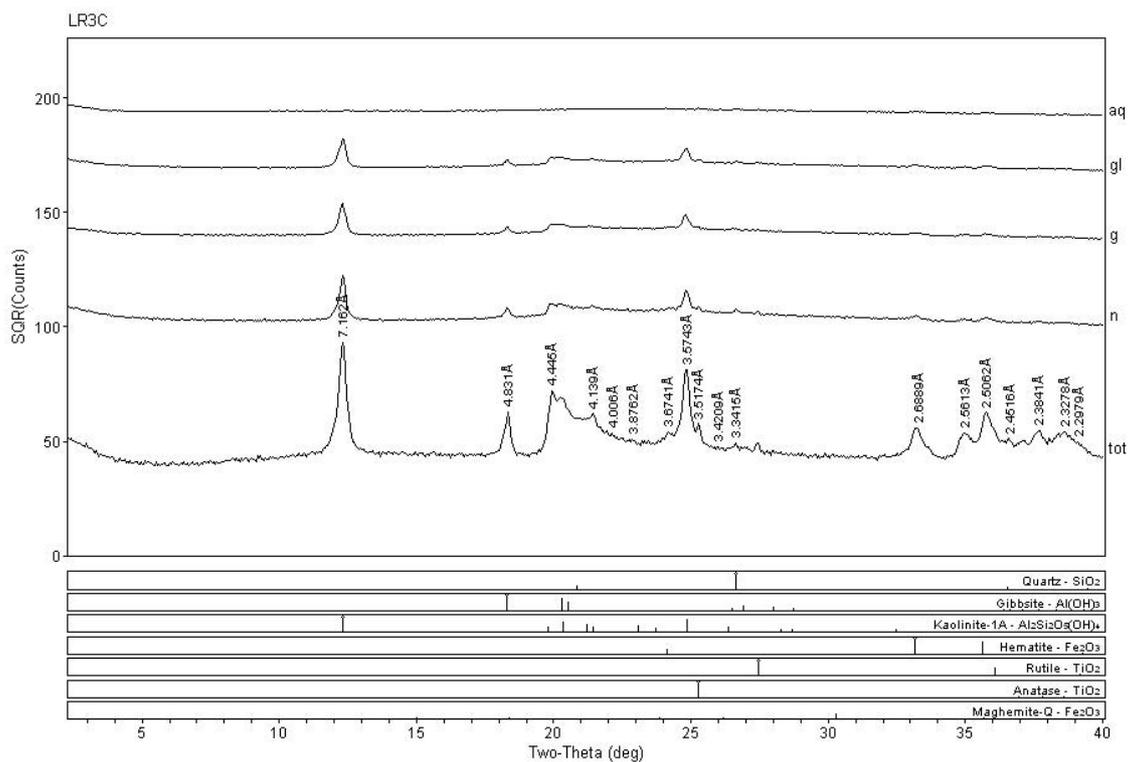


Figura 73. Difratoograma da amostra LR3C representativa da área QI 29 1997 de Latossolo, revegetada e profunda (15-30 cm).

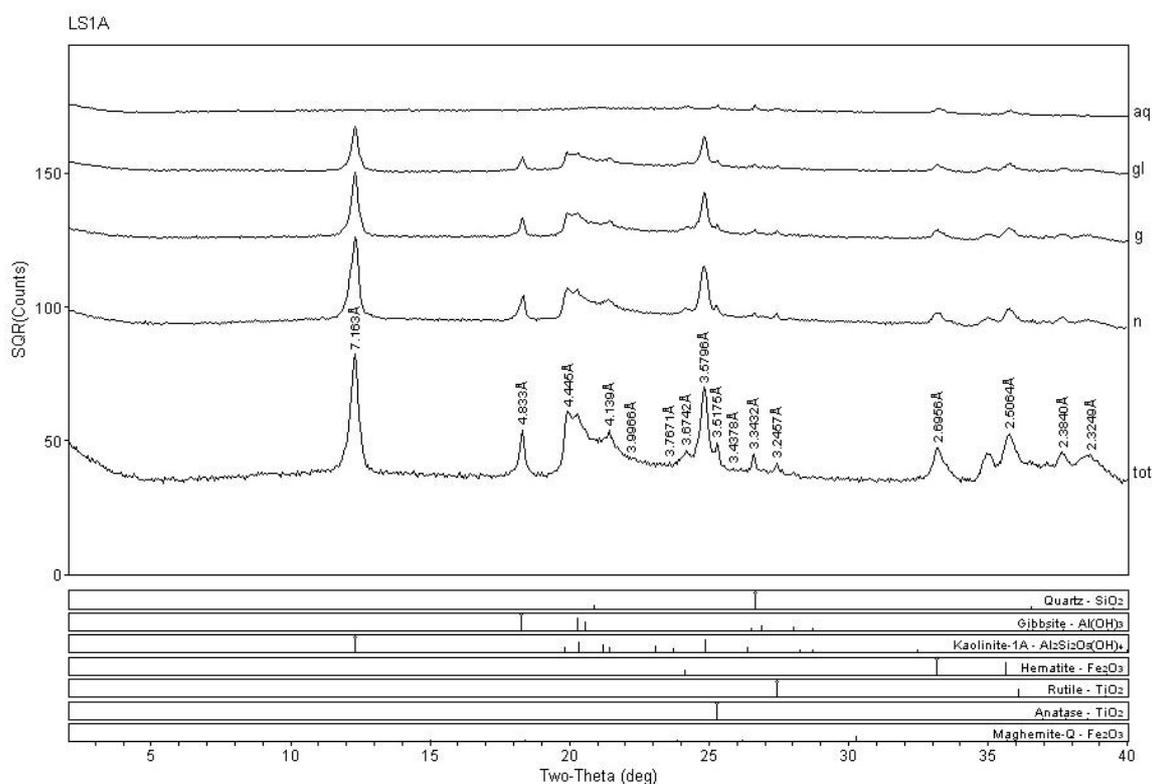


Figura 74. Difratoograma da amostra LS1A representativa da área QI 29 1997 de Latossolo, substrato e de superfície (0-5 cm).

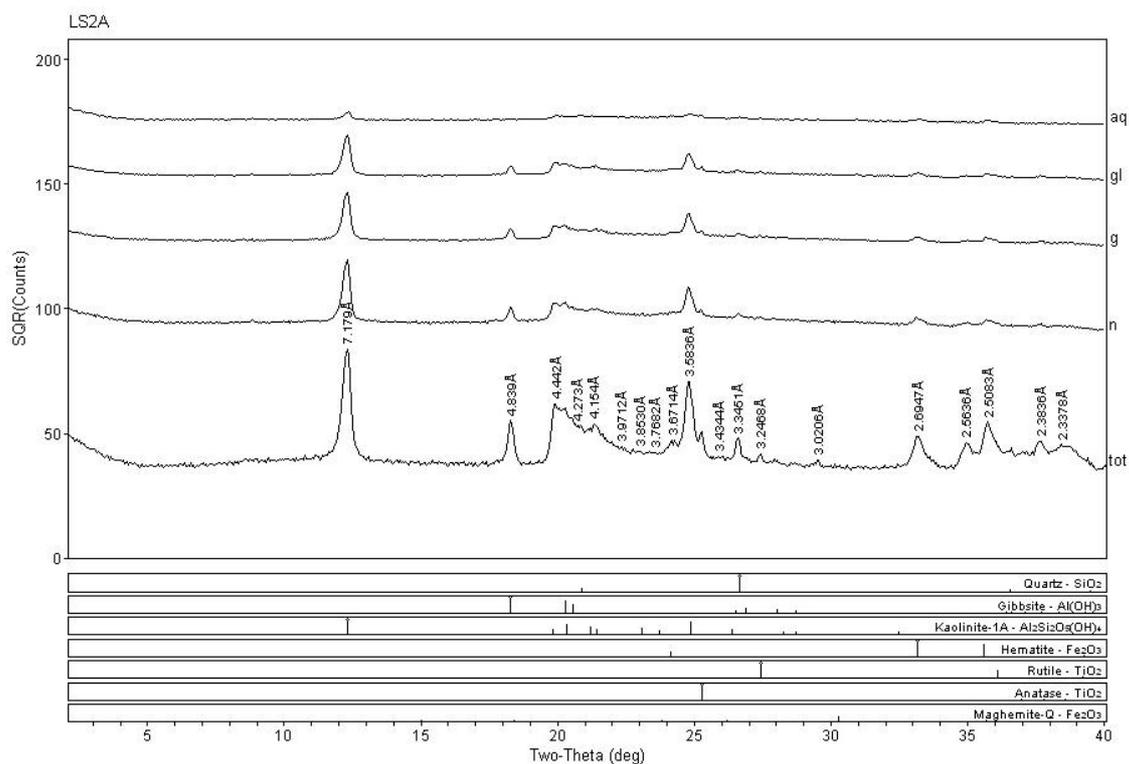


Figura 75. Difratoograma da amostra LS2A representativa da área QI 29 1997 de Latossolo, substrato e intermediária (5-15 cm).

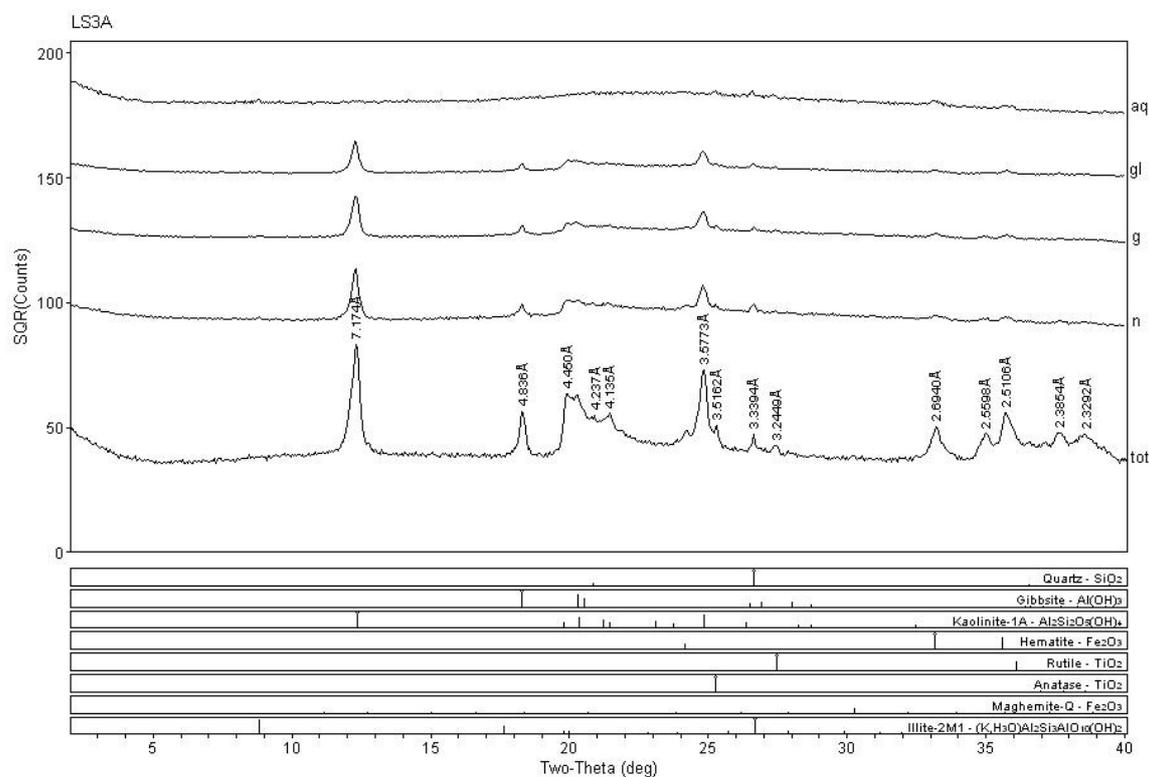


Figura 76. Difratoograma da amostra LS3A representativa da área QI 29 1997 de Latossolo, substrato e profunda (15-30 cm).

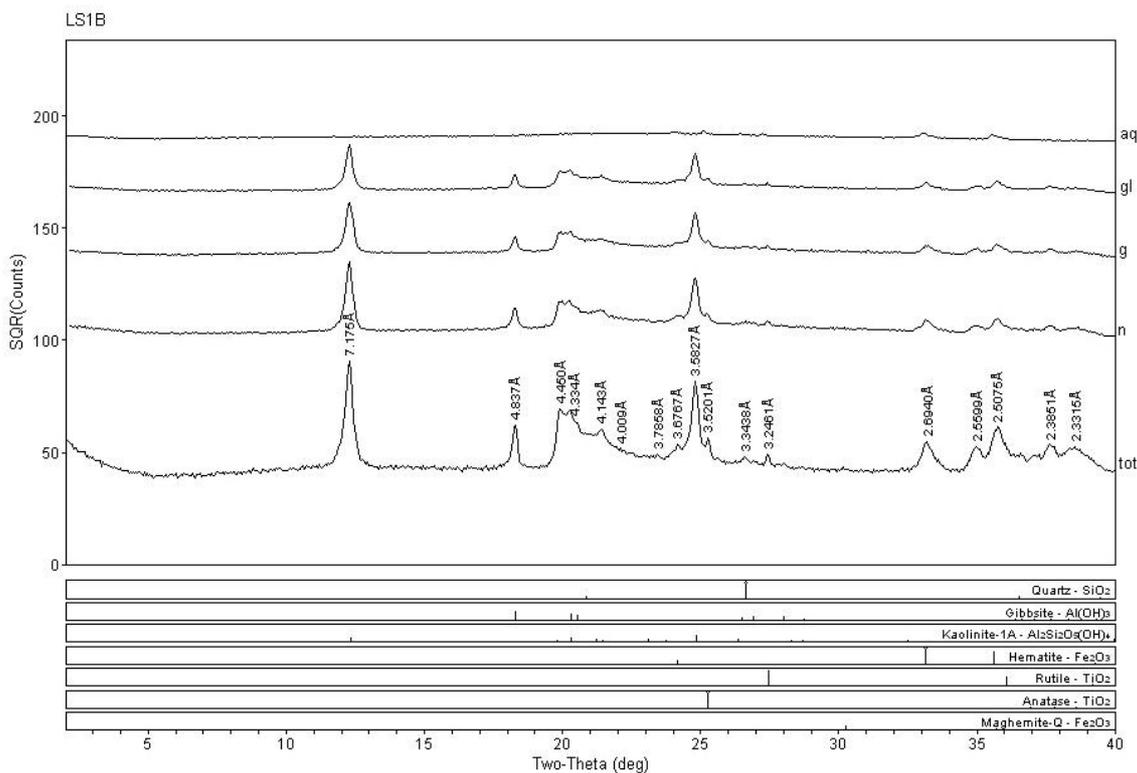


Figura 77. Difratoograma da amostra LS1B representativa da área QI 29 1997 de Latossolo, substrato e de superfície (0-5 cm).

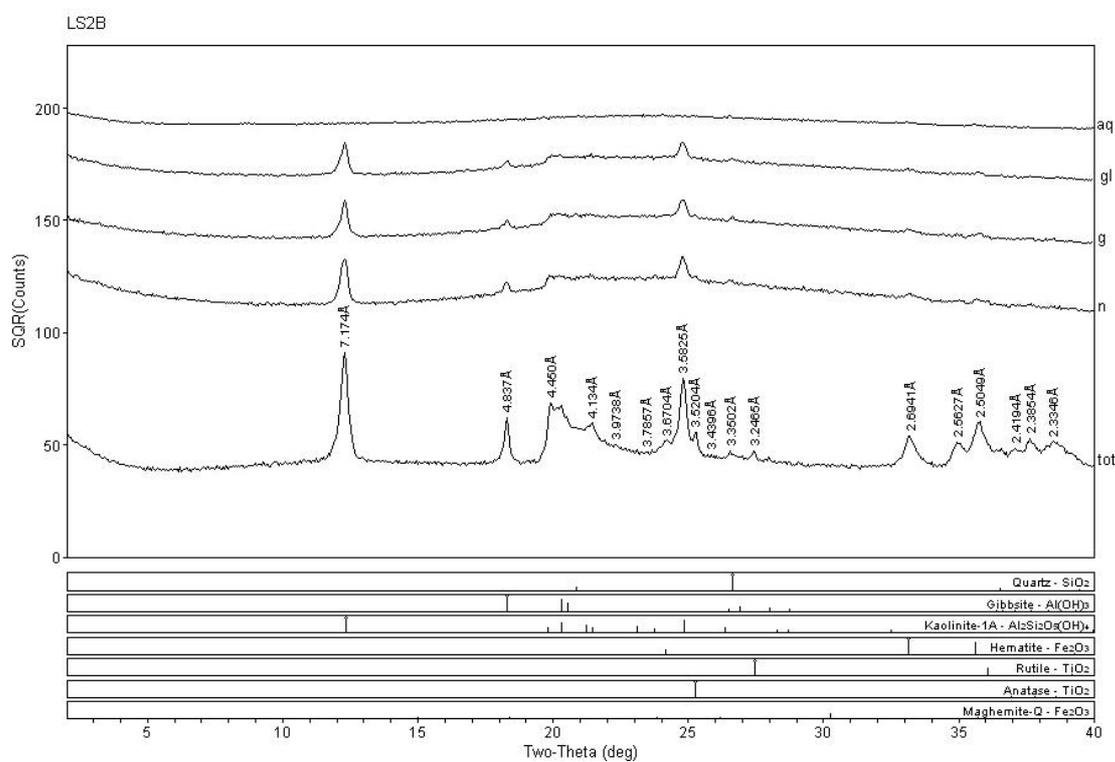


Figura 78. Difratoograma da amostra LS2B representativa da área QI 29 1997 de Latossolo, substrato e intermediária (5-15 cm).

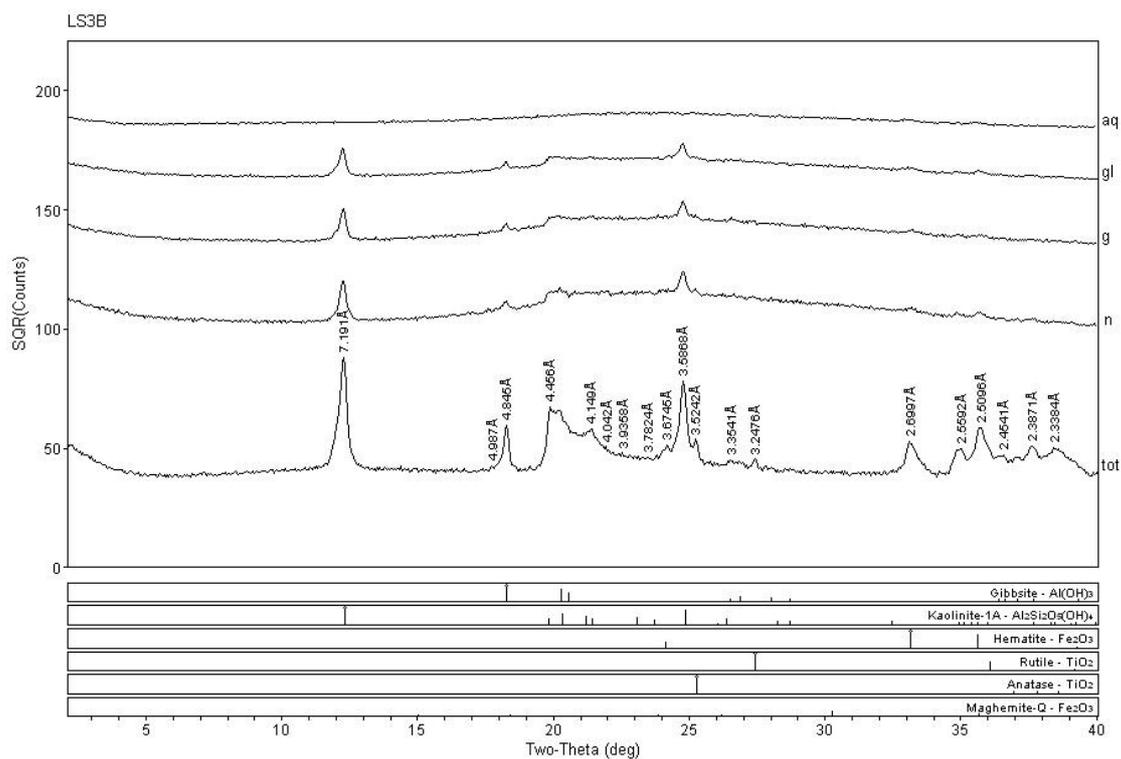


Figura 79. Difratoograma da amostra LS3B representativa da área QI 29 1997 de Latossolo, substrato e profunda (15-30 cm).

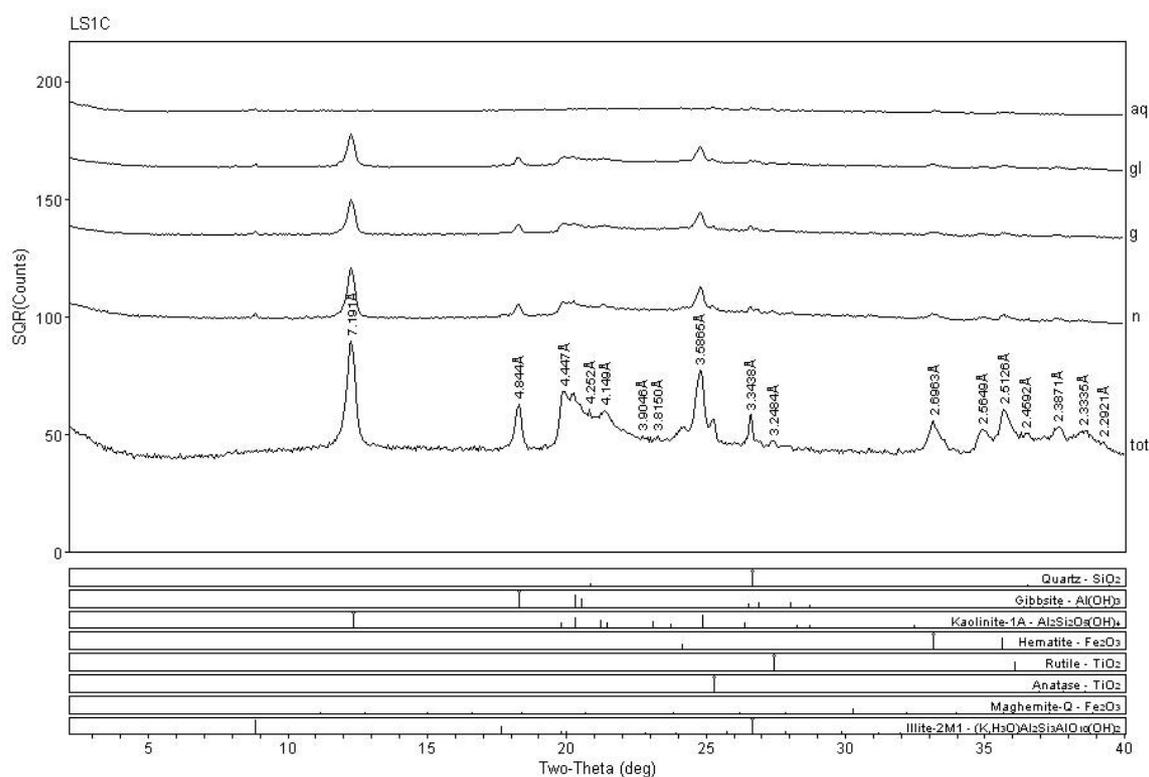


Figura 80. Difratoograma da amostra LS1C representativa da área QI 29 1997 de Latossolo, substrato e de superfície (0-5 cm).

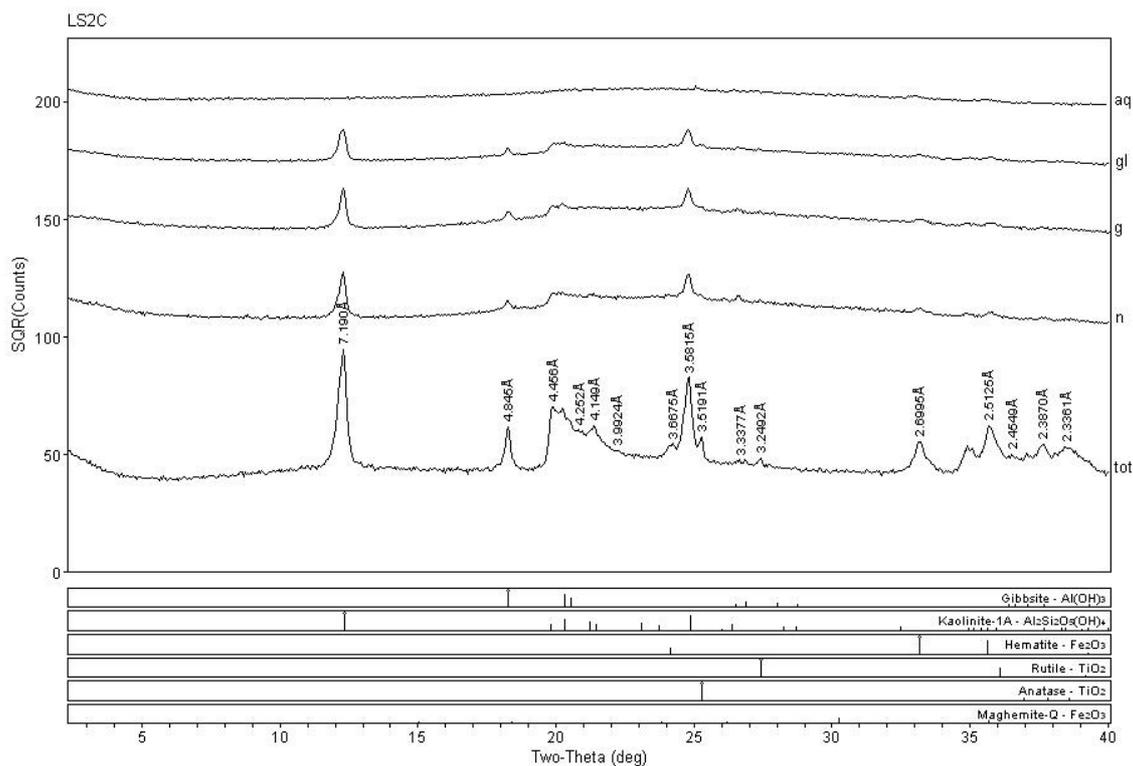


Figura 81. Difratoograma da amostra LS2C representativa da área QI 29 1997 de Latossolo, substrato e intermediária (5-15 cm).

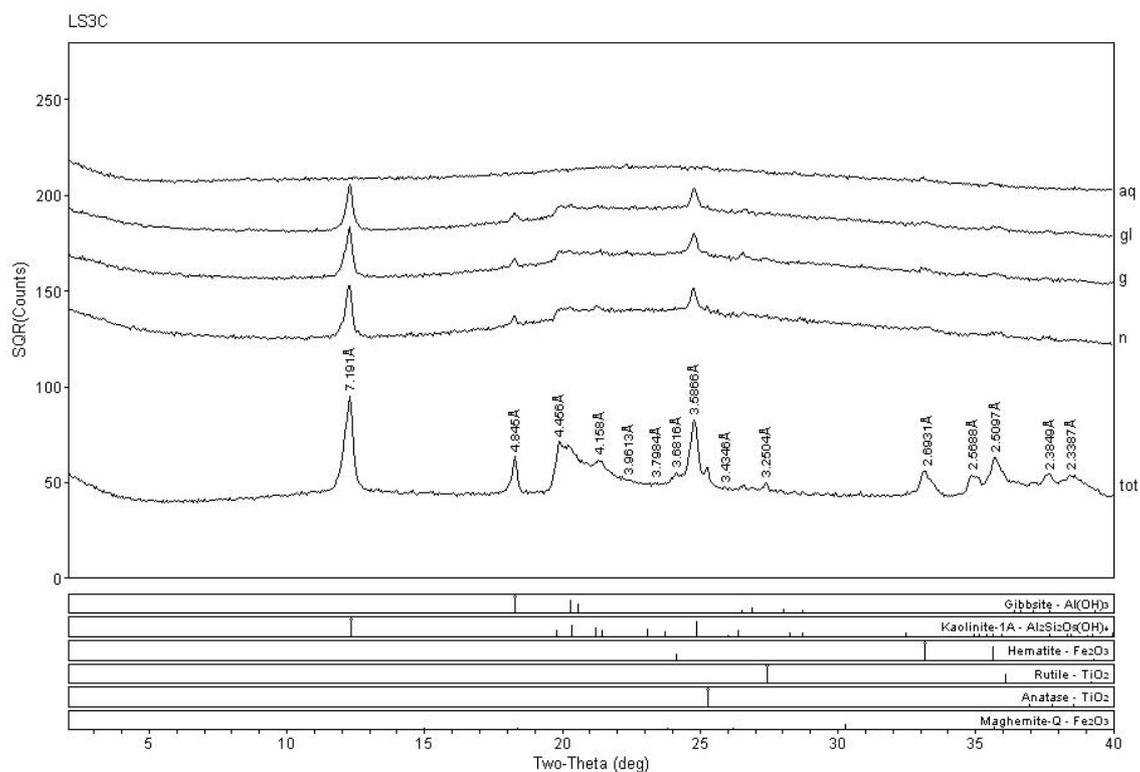


Figura 82. Difratoograma da amostra LS3C representativa da área QI 29 1997 de Latossolo, substrato e profunda (15-30 cm).