

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Solos
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

Manual de Métodos de Análise de Solo

3ª edição revista e ampliada

*Paulo César Teixeira
Guilherme Kangussu Donagemma
Ademir Fontana
Wenceslau Geraldes Teixeira*
Editores Técnicos

Embrapa
Brasília, DF
2017

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Solos

Endereço: Rua Jardim Botânico, 1024. Jardim Botânico

CEP: 22460-000 - Rio de Janeiro, RJ

Fone: + 55 (21) 2179-4500

Fax: + 55 (21) 2179-5291

<https://www.embrapa.br>

<https://www.embrapa.br/fale-conosco/sac/>

Unidade responsável pelo conteúdo e edição

Embrapa Solos

Comitê de Publicações da Embrapa Solos

Presidente: *José Carlos Polidoro*

Secretária-Executiva: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

Membros: *Ademar Barros da Silva, Adriana Vieira de C. de Moraes, Alba Leonor da Silva Martins, Enyomara Lourenço Silva, Evaldo de Paiva Lima, Joyce Maria Guimarães Monteiro, Luciana Sampaio de Araujo, Maria Regina Laforet, Maurício Rizzato Coelho, Moema de Almeida Batista, Wenceslau Geraldes Teixeira*

Supervisão editorial: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

Normalização bibliográfica: *Luciana Sampaio de Araujo*

Editoração eletrônica: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

Capa: *Eduardo Guedes de Godoy*

Revisão de texto: *André Luiz da Silva Lopes e
Marcos Antônio Nakayama*

3ª edição

Publicação digitalizada (2017)

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Solos

Manual de métodos de análise de solo / Paulo César Teixeira ... [et al.], editores técnicos. – 3. ed. rev. e ampl. – Brasília, DF : Embrapa, 2017.

574 p. : il. color.

ISBN 978-85-7035-771-7

1. Análise do solo. 2. Física do solo. 3. Química do solo. 4. Matéria orgânica. 5. Mineralogia. I. Teixeira, Paulo César. II. Donagemma, Guilherme Kangussu. III. Fontana, Ademir. IV. Teixeira, Wenceslau Geraldes. V. Embrapa Solos.

CDD 631.40202

— Capítulo 5 —

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL (ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO MÉDIO) APLICADA À MINERALOGIA DE SOLOS

Etelvino Henrique Novotny

5.1 Introdução

A espectroscopia na região do infravermelho médio é um método rápido e econômico aplicável universalmente na análise estrutural tanto de compostos orgânicos como inorgânicos. Seus espectros apresentam uma riqueza de detalhes relacionáveis à composição e estrutura química da substância em análise. Ela é tão versátil que pode ser usada tanto como fonte de parâmetros físicos na determinação da rede cristalina como um meio empírico para elucidação qualitativa de minerais em uma amostra (Russel; Fraser, 1994). Até recentemente, nos estudos mineralógicos, ela era utilizada essencialmente para fins qualitativos, mas com a popularização de métodos quimiométricos, especialmente a análise por componentes principais (PCA) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), seu emprego em análises quantitativas tem se disseminado.

A espectroscopia vibracional pode também complementar a análise por difração de raios-X, especialmente por não haver qualquer limitação quanto a estruturas amorfas e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio (Novotny, 2002; Redon; Serna, 1981).

5.2 Princípio

A espectroscopia é o estudo da interação da matéria com a energia na forma de radiação eletromagnética (fótons) e essa interação pode fornecer informações sobre a estrutura da matéria em nível atômico e molecular. Quando a matéria interage com a radiação eletromagnética, sua energia muda e essa mudança pode ser observada por meio da detecção dos fótons absorvidos ou emitidos pela matéria. De acordo com a energia da radiação eletromagnética utilizada, diferentes fenômenos ocorrem.

A energia necessária para provocar alterações nas distâncias e ângulos das ligações químicas está na região do infravermelho (algumas unidades até dezenas de kJ mol^{-1}) e essa energia provoca a vibração das ligações químicas das moléculas, sendo as principais o estiramento e a deformação angular das ligações químicas. Devido a isso, é também chamada de espectroscopia vibracional, sendo seu modo mais usual na região do infravermelho médio, com comprimento de onda na ordem de 2.500 nm a 25.000 nm. Por simplicidade, normalmente se utiliza o recíproco do comprimento de onda (λ^{-1}) em cm^{-1} de tal sorte que os espectros são adquiridos na região de 400 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1} . Porém, para estudos dos minerais de argila, é conveniente adquirir-se os espectros na região de 250 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1} .

Em uma aproximação muito útil, o modo de vibração das ligações químicas pode ser convenientemente modelado como um sistema massas-mola, onde a ligação química é a mola e os átomos ligados são as massas; dessa forma, quanto maior a energia da ligação química, maior será seu número de onda num espectro de infravermelho, enquanto que quanto maior a massa dos átomos ligados, menor será seu número de onda. Porém, a energia (número de onda) em que ocorrerá a vibração também depende da simetria da célula unitária, da simetria local de cada átomo na célula unitária e do grau de cristalinidade do mineral. Dessa forma, fica evidente o potencial dessa técnica em fornecer

informações relevantes sobre os minerais de argilas, não somente quanto à sua identificação (Van Der Marel; Beutelspacher, 1976), mas também em relação às substituições isomórficas, grau de cristalinidade, assim como propriedades superficiais e reações dos minerais com outras substâncias no ambiente (Russel; Fraser, 1994).

5.3 Material e Equipamentos

- Almofariz e pistilo de ágata.
- Dessecador com pentóxido de fósforo ou sílica gel.
- Espátulas.
- Espectrômetro na região do Infravermelho.
- Estufa.
- Pastilhador.
- Prensa hidráulica com capacidade para, no mínimo, 10 Mg cm⁻².
- Suportes transparentes na região do infravermelho, tais como AgCl, CaF₂, Ge, Si, Irtran 2, Irtran 4) ou cartões de polietileno, por exemplo, que absorvam no infravermelho e possuem bandas fora da região de interesse para argilominerais e outros minerais da fração argila.

5.4 Reagentes

- Brometo de potássio (KBr) grau espectroscópico.

5.5 Procedimento

5.5.1 Preparo das amostras

- A fração argila ($< 0,002$ mm) apresenta o tamanho de partículas ideal para a análise por espectroscopia vibracional, assim sendo, essa fração, obtida para os estudos de difratometria, é adequada para a análise espectroscópica. Da mesma forma, a remoção da matéria orgânica por oxidação com H_2O_2 ou $NaBrO$ é recomendável quando essa se encontra em quantidades apreciáveis.
- Alternativamente, em algumas situações é interessante a aquisição dos espectros em amostras orientadas, o que pode ser efetuado de forma similar às amostras orientadas para a análise por difração de raios-X, ou por sedimentação lenta a partir de suspensões aquosas a 0,5% a 1% p/v (Rouxhet et al., 1977), porém utilizando-se os suportes adequados para infravermelho (AgCl, CaF_2 , Ge, Si, Irtran 2, Irtran 4, cartões de polietileno).

5.5.2 Modo de reflectância difusa

- Ajustar os parâmetros de aquisição, por exemplo: número de *scans* igual a 64; resolução igual a 4 cm^{-1} ; faixa espectral de 250 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1} .
- Obter o espectro de fundo (background) de acordo com as especificações do equipamento em uso.
- Acondicionar a amostra a ser analisada no porta-amostra sem compactá-la, sendo que a amostra deverá estar na forma de pó fino e homogêneo.
- Adquirir o espectro.
- Diluir a amostra em KBr (aproximadamente 1 mg de amostra para 100 mg de KBr) misturando ambos no almofariz de ágata durante um a cinco minutos.
- Acondicionar a mistura a ser analisada ao porta-amostra sem compactá-la.
- Adquirir o espectro.

5.5.3 Modo de transmitância

- Ajustar os parâmetros de aquisição, por exemplo: número de *scans* igual a 16; resolução igual a 4 cm^{-1} ; faixa espectral de 250 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1} .
- Diluir a amostra em KBr (aproximadamente 1 mg de amostra para 100 mg de KBr) misturando ambos no almofariz de ágata durante 1 a 5 minutos.
- Preparar a pastilha de KBr com amostra, assim como um "branco" (somente KBr) no pastilhador, pressionando a mistura a 10 Mg cm^{-2} e mantendo essa pressão por, no mínimo, 5 minutos.
- Obter o espectro de fundo (background) da pastilha "branco" de acordo com as especificações do equipamento em uso.
- Adquirir o espectro da mistura KBr por amostra.

5.6 Observações

Tanto as amostras como o KBr empregado devem estar bem secos, e, assim, devem ir à estufa a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ até peso constante e, a seguir, serem mantidos em dessecadores. Uma boa prática é levar as pastilhas de KBr já preparadas para estufa a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ overnight antes da aquisição dos espectros, deixando-as esfriar em dessecadores com sílica gel ou pentóxido de fósforo.

No caso de amostras com tamanho de partícula maior do que $2\text{ }\mu\text{m}$ ($0,002\text{ mm}$), é necessário que elas sejam moídas antes da análise. Isso deve ser efetuado com cautela para evitar danos à estrutura do mineral, o que é conseguido moendo-se a amostra úmida com um líquido orgânico, inerte e volátil, tal como álcool isopropílico. Após moer a amostra, secar em estufa a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que garante também a eliminação de qualquer resíduo do álcool isopropílico.

5.7 Referências

NOVOTNY, E. H. **Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo**. 2002. 215 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

RENDON, J. L.; SERNA, C. J. IR spectra of powder hematite: effects of particle size and shape. **Clay Minerals**, v. 16, n. 4, p. 375-382, 1981.

ROUXHET, P. G.; SAMUDACHEATA, N.; JACOBS, H.; ANTON, O. Attribution of the OH stretching bands of kaolinite. **Clay Minerals**, v. 12, n. 2, p. 171-179, 1977.

RUSSELL, J. D.; FRASER, A. R. Infrared methods. In: WILSON, M. J. (Ed.). **Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods**. London: Chapman e Hall, 1994. p. 11-67.

VAN DER MAREL, H. W.; BEUTELSPACHER, H. **Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures**. Amsterdam: Elsevier, 1976. 396 p.