



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PROGRAMA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**HCA E PCA DE ESPECTROS FT-IR E UV-VIS DE ÁCIDOS HÚMICOS E DRX
DE SOLOS DE TPI**

JOÃO VITOR SILVA DE LOUREIRO

Manaus
2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PROGRAMA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**HCA E PCA DE ESPECTROS FT-IR E UV-VIS DE ÁCIDOS HÚMICOS E DRX
DE SOLOS DE TPI**

JOÃO VITOR SILVA DE LOUREIRO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química na área de Química Analítica.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Ivoneide de Carvalho Lopes Barros

Co-orientador: Prof. Dr. Genilson Pereira Santana

Manaus
2015

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

L892h Loureiro, João Vitor Silva de
HCA E PCA DE ESPECTROS FT-IR E UV-VIS DE ÁCIDOS
HÚMICOS E DRX DE SOLOS DE TPI / João Vitor Silva de
Loureiro. 2015
50 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Ivoneide de Carvalho Lopes Barros
Coorientador: Genilson Pereira Santana
Dissertação (Mestrado em Química - Analítica) - Universidade
Federal do Amazonas.

1. Terra preta de índio. 2. HCA e PCA. 3. software R. 4.
Espectros de FT-IT, UV-Vis e DRX. 5. Ácido húmico. I. Barros,
Ivoneide de Carvalho Lopes II. Universidade Federal do Amazonas
III. Título

**“HCA E PCA DE ESPECTROS FT-IR E UV-VIS DE ÁCIDOS
HÚMICOS E DRX DE SOLOS DE TPI”**

João Vitor Silva de Loureiro

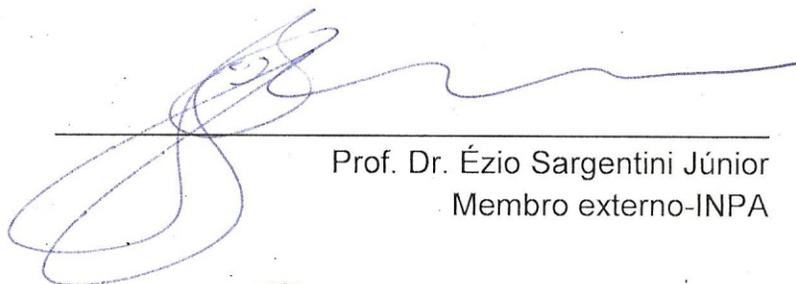
Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovado em 15 de Maio de 2015.

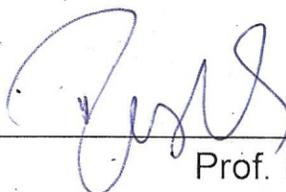
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Genilson Pereira Santana
Universidade Federal do Amazonas
Coorientador



Prof. Dr. Ézio Sargentini Júnior
Membro externo-INPA



Prof. Dr. Ricardo Serudo
Membro externo-UEA

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 15 de Maio de 2015.

A Química pode explicar muitos fenômenos da vida, mas acredito que Deus nos dá vida e a inteligência para entender esses fenômenos.

AGRADECIMENTOS

A DEUS por estar sempre comigo em todos os momentos da minha vida.

A minha tia-mãe Heliana pelo apoio incondicional, a meus pais Leandro Antônio e Miriam, irmãos Danilo Loureiro e Thiago Loureiro pela ajuda e apoio moral, suportando minha ausência.

A minha esposa Bárbara pelo incentivo e companheirismo em todos os momentos desta etapa de minha vida.

A minha orientadora Ivoneide de Carvalho Lopes Barros e co-orientador Genilson Pereira Santana pela amizade, paciência, conselhos, por fazerem parte do meu crescimento intelectual e por acreditarem no meu potencial como futuro pesquisador.

Aos meus amigos de laboratórios Alfredo Gomes, Daniel Farias, Mauro Pio, Erasmo Pessoa, Wamber Souza, Fábio Mota, Anderson Lages, Paulo Renan, Igor Medeiros e o Professor Marlon Souza pelas sugestões e a amizade.

Aos meus amigos Ravalry Jefferson, Fernando Alves, Fatimerison Farias, Rodrigo Cavalcanti e Domingos Barros por Ajudas diretas e indiretas.

Ao LAPEC e o professor Jamal Chaar pela utilização do Espectrômetro de Infravermelho;

Ao programa de pós-graduação em Química pela oportunidade de realizar este trabalho.

À CAPES pela concessão do auxílio financeiro;

A todos que de forma direta ou indireta auxiliaram na produção deste trabalho.

RESUMO

A formação da Terra Preta de Índio (TPI) intriga muitos pesquisadores, por mais que exista muitas hipóteses, a mais plausível envolve atividades antrópicas, cuja origem está relacionada à deposição de restos de materiais de populações pré-colombianas. O que resultou em solos ricos em ácidos húmicos (AH), que são consideradas ligantes naturais mais amplamente distribuídos na natureza, o que contribui bastante para a fertilidade do solo. Neste estudo foi aplicado os métodos estatísticos de análises multivariadas como Análise de Agrupamentos Hierárquicos (HCA) e Análise de Componentes Principais (PCA) de espectros de infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e espectros de ultravioleta-visível (UV-Vis) para AH de oito sítios de TPI da região amazônica, e aplicado para espectros de difração de raios x (DRX) de solos dos mesmos oito sítios de TPI. Os métodos estatísticos foram aplicados com software R, que faz uso de normalização dos dados obtidos de cada espectro para geração dos resultados de HCA e PCA. Com ajuda das ferramentas do software R foi possível observar grupos funcionais ou estiramentos contribuíram positivamente, O-H, C=O e C=C, para gerar os gráficos de HCA e PCA extraídos dos espectros FT-IR. Já para os resultados obtidos dos espectros UV-Vis não foi possível observar que agrupamentos poderiam contribuir para geração do HCA e PCA. Quanto aos espectros dos de DRX foi possível observar que que na PC1 a caulinita e a illita foram as que mais contribuíram positivamente para os gráficos, quanto que na PC2 a maior parte da contribuição foi do quartzo. Dessa forma, a simples aplicação de HCA e PCA nos espectros permitiu comparar os oito sítios e classifica-los segundo similaridades dos espectros.

Palavras-chave: Terra preta de índio, HCA, PCA, software R, FT-IT, UV-Vis, DRX, ácido húmico.

ABSTRACT

The formation of Terra Preta (TPI) intrigued many researchers, besides it has too many hypotheses, the most likely involves human activities, whose origin is related to the deposition of material remained of pre-Columbian populations. It resulted in soils rich in humic acid (HA) that are regarded as natural binders most widely distributed in nature, which greatly contributes to soil fertility. This study applied statistical methods of multivariate analyzes such as hierarchical cluster analysis (HCA), Principal Component Analysis (PCA), infrared spectra Fourier Transform (FT-IR) and ultraviolet-visible spectra (UV-Vis) AH ICC for eight sites in the Amazon region, and applied to spectra of X-ray diffraction (XRD) of soil same eight sites of the ICC. Statistical methods were applied using the R software that makes use of normalization of the data obtained from each spectrum to generate the results of PCA and HCA. Using r software tools, it was possible observe which functional groups and stretches contributed positively OH, C=O and C=C, to generate graphics of PCA and HCA extracted from the FT-IR spectra. As for the results of UV-Vis spectra it was not possible to observe that groups could contribute to generation of HCA and PCA. For the XRD spectra it was observed that the PC1 that kaolinite and illite were the most positive contribution to the graphics, the PC2 that in most of the contribution was quartz. Thus, the simple application of HCA and PCA in the spectra allowed to compare the eight sites and classifies them according to similarity of the spectra.

Keywords: black Indian earth, HCA, PCA, software R, FT-IT, UV-Vis, XRD, humic acid.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| LISTA DE FIGURAS..... | 8 |
| LISTA DE TABELA..... | 9 |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS..... | 10 |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 13 |
| 2. OBJETIVOS..... | 15 |
| 2.1. Objetivo Geral..... | 15 |
| 2.2. Objetivos Específicos..... | 15 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 16 |
| 3.1. Substâncias Húmicas..... | 16 |
| 3.2. Terra Preta de índio..... | 19 |
| 3.3. FT-IR de ácidos Húmicos..... | 20 |
| 3.4. Espectroscopia de UV-VIS de Ácidos Húmicos..... | 23 |
| 3.5. Análise exploratórias de Espectros..... | 24 |
| 4. PARTE EXPERIMENTAL..... | 28 |
| 4.1. Local de coleta..... | 28 |
| 4.2. Amostragem..... | 29 |
| 4.3. Químicas das Amostras..... | 29 |
| 4.4. Extração e Purificação dos AH..... | 29 |
| 4.5. Espectrometria de infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)..... | 30 |
| 4.6. Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-VIS)..... | 30 |
| 4.7. Difração de Raios X..... | 30 |
| 4.8. Análises exploratória dos dados..... | 31 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 32 |
| 5.1. Algumas propriedades Físicas e química das TPI..... | 32 |
| 5.2. Características Estruturais obtidas no UV-VIS dos ácidos húmicos..... | 32 |
| 5.3. Características Estruturais obtidas no FT-IR dos ácidos húmicos..... | 34 |
| 5.4. Caracterização Mineralógica Obtidas por Espectros de DRX..... | 35 |
| 5.5. HCA e PCA dos espectros FT-IR, UV-Vis e DRX..... | 36 |
| 5.5.1. HCA e PCA dos espectros FT-IR..... | 36 |
| 5.5.2. HCA e PCA dos espectros UV-VIS..... | 40 |
| 5.5.3. HCA e PCA dos espectros DRX..... | 42 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 44 |
| 7. REFERÊNCIAS..... | 45 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Proposta de Mecanismo de formação das SH. | 16 |
| Figura 2 – Estrutura proposta para ácidos húmicos. | 17 |
| Figura 3 - Estrutura química parcial de AF proposta por Schnitzer (1978). | 18 |
| Figura 4 - Decomposição da matriz X, em T e P' e E. | 26 |
| Figura 5 - Localização dos pontos de coletas de TPA. | 28 |
| Figura 6 - Espectros de UV-VIS dos ácidos húmicos extraídos dos solos dos oito sítios arqueológicos de terra preta. | 33 |
| Figura 7 - FT-IR dos AH extraídos das TPA. | 35 |
| Figura 8 - Difratoograma de raios X das amostras de TPI (fração < 0,053mm). Caulinita (Kao), Quartzo (Qz), Ilita (Ilt), Anatásio (Ant), Albita (Ab), Feldspato potássico (Kfs), e Gibsita (Gb). | 36 |
| Figura 9 - Para FT-IR, (a) Decomposição individual e efeito acumulativos, (b) efeito dos outliers baseado na ortogonalidade, (c) Percentagem da decomposição das componentes principais, (d) Análise de Bootstrap para o número de componentes. | 37 |
| Figura 10 - Para FT-IR, (a) Loading de PC1 versus PC2, (b) gráfico <i>loading</i> mostrando as contribuições de PC1 e PC2, (c) e (d) identificação das principais frequências. | 38 |
| Figura 11 - Para FT-IR, PC- <i>loading</i> e dendrograma relativo aos dados de TPA. | 39 |
| Figura 12 - Para UV-VIS, (a) Decomposição individual e efeito acumulativos, (b) efeito dos outliers baseado na ortogonalidade, (c) Percentagem da decomposição das componentes principais, (d) Análise de Bootstrap para o número de componentes. | 40 |
| Figura 13 - Para UV-VIS, (a) Loading de PC1 versus PC2, (b) gráfico <i>loading</i> mostrando as contribuições de PC1 e PC2, (c) e (d) identificação das principais frequências. | 41 |
| Figura 14 - Para UV-VIS, PC- <i>loading</i> e dendrograma relativo aos dados de TPA. | 41 |
| Figura 15 - Para DRX, (a) Decomposição individual e efeito acumulativos, (b) efeito dos outliers baseado na ortogonalidade, (c) Percentagem da decomposição das componentes principais, (d) Análise de Bootstrap para o número de componentes. | 42 |
| Figura 16 - Para DRX, (a) Loading de PC1 versus PC2, (b) gráfico <i>loading</i> mostrando as contribuições de PC1 e PC2, (c) e (d) identificação das principais frequências. | 43 |
| Figura 17 – Para DRX, PC- <i>loading</i> e dendrograma relativo aos dados de TPA. | 43 |

LISTA DE TABELA

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Técnicas espectroscópicas e aplicações usadas normalmente para o estudo de SH..... | 19 |
| Tabela 2 - Principais bandas de absorção encontradas nas AH das TPA..... | 22 |
| Tabela 3 - Estudos sobre SH nos últimos cinco anos | 23 |
| Tabela 4 - Localizações e descrições de algumas características dos sítios de TPA. . | 28 |
| Tabela 5 - Atributos químicos de oito sítios de TPI. | 32 |
| Tabela 6 - Relação E_4/E_6 e coeficiente $\Delta \log K$ organizados na ordem de maior grau de humificação para menor grau de humificação envolvendo todos os sítios estudados. | 34 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF – Ácido Fúlvico

AH – Ácido Húmico

UV-VIS – Espectroscopia de Ultravioleta e Visível

FT-IR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

EPR – Espectroscopia De Ressonância Paramagnética Eletrônica

LIF – Espectroscopia de Fluorescência Induzida a Laser (Laser Induced Fluorescence)

HCA – Análise de Agrupamentos Hierárquicos (Hierarchical Cluster Analysis)

PCA – Análise de Componentes Principais (Principal Component Analysis)

SH – Substância Húmica

TPA – Terra Preta Arqueológica

TPI – Terra Preta de Índio

FRX – Fluorescência de Raios X

AAN – Análise por Ativação Neutrônica

MS – Espectrometria de Massas

ICP – Espectrometria de Emissão Atômica em Plasma Acoplado Indutivamente

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

E₄/E₆ – Relação entre a absorção a 465 nm e 665 nm

ΔlogK - Log Abs400nm - Log Abs600nm

CRAN – Comprehensive R Archive Network

DNA – Ácido Desoxirribonucleico (Deoxyribonucleic acid)

THM-PyGC/MS – Cromatografia de pirólise-gasosa / espectrometria de massa utilizando hidróxido de tetrametilamônio para hidrólise termicamente assistida e metilação (Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry using tetramethylammonium hydroxide for thermally-assisted hydrolysis and methylation)

FTICR-MS – Transformada de Fourier em Ressonância de Íons em Ciclotron - Espectrometria de Massas (Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry)

TP – Terra Preta

Tpa – Terra Preta de São José do Amatari

Tpi – Terra Preta de São Pedro de Iracema

Tpp – Terra Preta de Parananema

Tpm – Terra Preta de Marajó

Tpl – Terra Preta do Limão

Tph – Terra Preta do Hospital Jofre Cohem

Tpg – Terra Preta do Gregoste

Tpnc – Terra Preta da Nova Cidade

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

USDA – Departamento de Agricultura dos EUA (United States Department of Agriculture)

IHSS – Internacional Humic Substances Society

PC-loading – Componentes Principal

1. INTRODUÇÃO

As substâncias húmicas (SH) são consideradas ligantes naturais mais amplamente distribuídas na natureza. A sua presença ocorre desde mais simples solos até mesmo no continente Antártico; ou seja, o processo de humificação está presente em toda a superfície do planeta (SCHNITZER, 1978; GAJDOSOVA et al., 2003).

As SH geralmente apresentam três componentes principais: ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) e humina. Os AF e AH, por serem os componentes mais ativos das SH, são considerados os mais importantes. Eles contribuem para melhorar a compactação de solos argilosos e compactados; na transferência de micronutrientes do solo para a planta; aumentam a retenção de água, as taxas de germinação e penetração, e estimulam o desenvolvimento das populações microflora em solos, etc. (SENESI et al., 1991). Essas propriedades atraíram à atenção de muitos pesquisadores ao longo dos anos (e.g. STEVENSON, 1982; ZIECHMANN, 1994; SLOBODA, 2009; GIOVANELA, 2010; XIAOLI, 2012).

As diferenças dos AH e AF de acordo com solo dependem das alterações relacionadas a diferenças no teor de argila dos solos, cobertura vegetal e migração de compostos orgânicos que proporcionam a formação de estruturas que funcionam como ligantes naturais. E é embasado nessas diferenças entre as características das SH que se pode observar melhor a questão da formação dos sítios de terra preta arqueológica (TPA) da região amazônica, já que esses solos são férteis e apresentam bastantes SH (CUNHA, 2007).

Uma forma de observar a diferença entre as características das SH de TPA é fazendo estudo por espectrometria de infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), espectrometria de ultravioleta-visível (UV-VIS) e uma análise complementar da mineralogia dos solos utilizando espectroscopia de raios X (DRX). Uma vez que as SH apresentam características típicas encontradas na literatura para FT-IR, com banda no intervalo de $3000-3400\text{ cm}^{-1}$ é a mais ampla para todas as amostras. Esta banda, nas SH, é atribuída aos estiramentos álcoois e/ou fenólicos e N-H de amins e/ou amidas (GIOVANELA, 2010). Os AH apresentam absorvidade distintas, ao comparar com as amostras de AF, uma vez que tem maior grau de humificação, aromaticidade e massa molecular em relação aos AF (AZEVEDO e NOZAKI, 2008).

Quanto aos minerais comumente encontrados nesses sítios se apresentam caulinita e quartzo e minoritária de ilita e anatásio.

O FT-IR, UV-VIS e o DRX podem ser complementados com estudo de Análise de componentes principais (PCA) e análise hierárquica de agrupamentos (HCA) utilizando os próprios espectros, que proporciona a hipótese de grupamentos de tipos de SH de mais de um sítio. Muitos trabalhos podem ser encontrados com uso de FT-IR, UV-VIS, espectroscopia de fluorescência induzida a laser (LIF), espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Essas técnicas são utilizadas para verificar desde o grau de humificação até determinar a quantificação do número de radicais livres semiquinona em ácidos fúlvicos e húmicos.

E a sugestão do própria trabalho, é correlacionar os dados obtidos dos AH, AF e a mineralogia entre oito sítios arqueológicos (TPA) da região amazônica por análises dos espectros FT-IR, UV-VIS e DRX, processados estatisticamente pelo software R para obtenção HCA e PCA, podendo contribuir para a descoberta da formação desses sítios, bem como a semelhança entre suas formações.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Extrair e purificar AH e fazer estudo da parte mineralógica de oito sítios de TPA da região amazônica, analisar características estruturais e espectrais de modo a avaliar a influência dos sítios de coleta nestas propriedades.

2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar as estruturas por espectroscopia no FT-IR e UV-VIS.
- Determinar a mineralogia por análise de DRX.
- Realizar um tratamento estatístico baseado nas técnicas de HCA e PCA dos espectros FT-IR, UV-Vis e DRX para reconhecimento de padrão entre os AH.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Substâncias Húmicas

O termo "húmus" originado dos romanos foi familiarmente usado para significar o solo inteiro. Mais tarde, o termo foi usado para denominar a matéria orgânica do solo e adubo ou para diferentes partes desta matéria orgânica, bem como para complexos criados por tratamentos com agente químico para um amplo número de substâncias orgânicas (STEVENSON, 1982).

O primeiro estudo relevante da natureza, origem e química das substâncias húmicas (SH) foi realizado por Sprengel em 1839, cujo estudo compreendeu a importância da química de húmus sobre a natureza ácida das SH. No mesmo ano o pesquisador sueco Berzelius isolou duas substâncias coloridas atribuídas a SH da água mineral e uma lama viscosa rica em óxidos de ferro (PEÑA-MENDES et al., 2005).

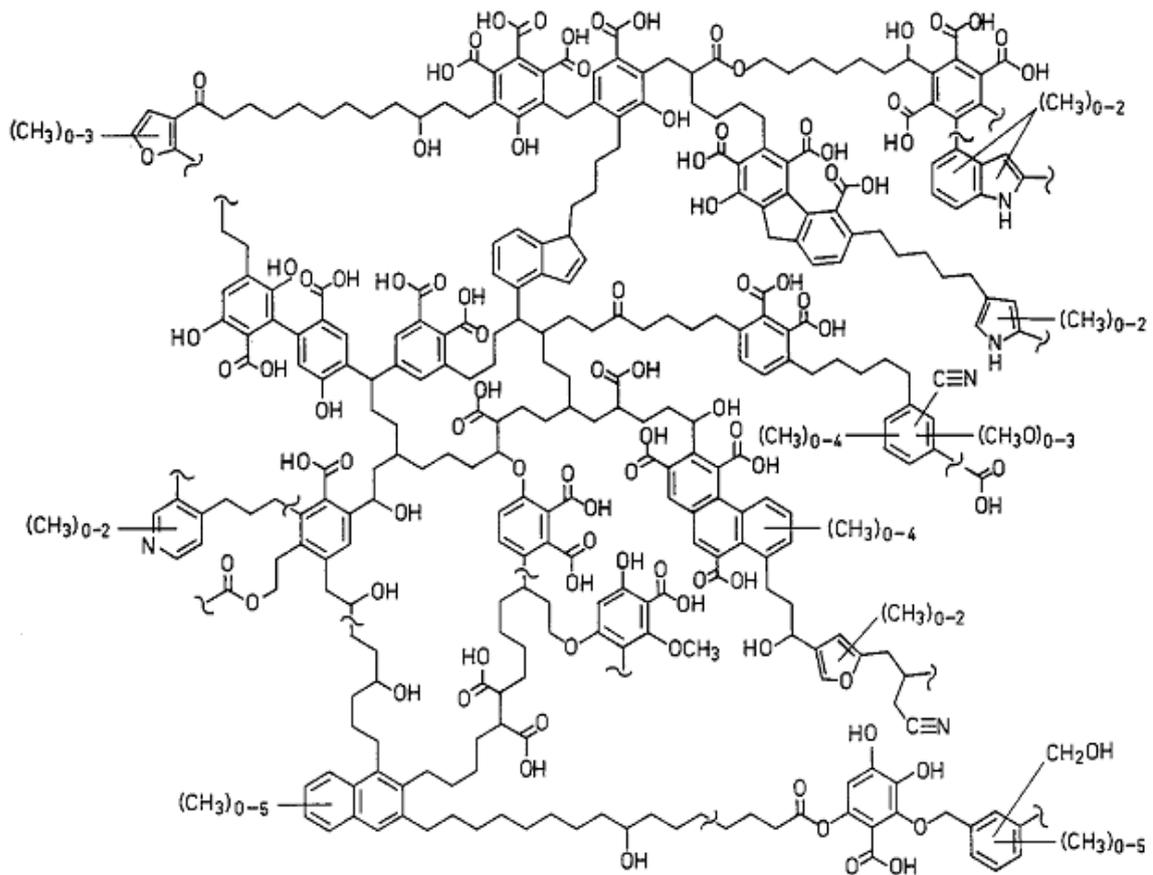
Associação de vários componentes, tais como aminoácidos, ligninas, pectinas ou hidratos de carbono, são responsáveis pelo processo de humificação. Evidentemente que os mecanismos de formação de SH podem ser um pouco diferente, dependendo do local, clima e condições físicas e biológicas. Essas substâncias podem ser oriundas de várias maneiras; tendo as ligninas papel importante na maioria dos processos de formação (DAVIES et al., 2001). A Figura 1 mostra uma proposta para possível mecanismo da formação das SH.



Fonte: Stevenson (1994)

Figura 1 – Proposta de Mecanismo de formação das SH.

A matéria orgânica húmica consiste principalmente de uma mistura de plantas e componentes microbianos em vários estágios de decomposição; ou seja, planta/microbiana misturas de carboidratos, proteínas, lipídios e ligninas parcialmente degradadas, taninos, melaninas, etc. (BURDON, 2001). Ainda não se tem um consenso na literatura de uma fórmula estrutural bem definida da SH, no entanto, Schulten propôs em 1993 uma estrutura para o AH (Figura 2) e Schnitzer (1978) propôs para AF (Figura 3).



Fonte: Shulten e Schnitzer (1993)

Figura 2 – Estrutura proposta para ácidos húmicos.

A natureza química dos solos, lamas e sedimentos pode, posteriormente, de forma contínua e seletivamente variar influenciando a degradação da matéria orgânica (ZIECHMAN, 1994). A vegetação extinta representa a principal fonte de matéria orgânica para transformar as SH no ambiente. Portanto, a humificação é um processo contínuo e histórico, sendo o húmus um componente tanto quimicamente ativo quanto passivo (GONZALEZ et al., 2003).

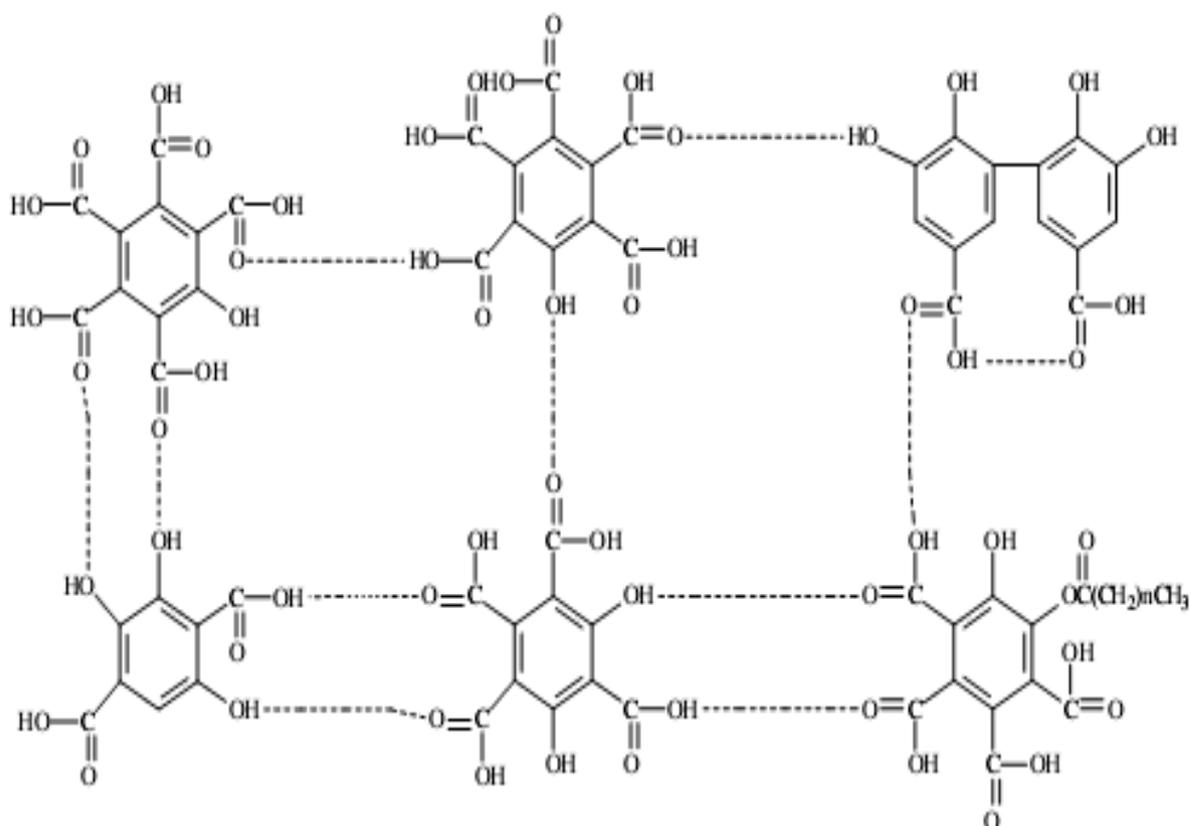


Figura 3 - Estrutura química parcial de AF proposta por Schnitzer (1978).

As diferenças dos AH e AF de acordo com solo dependem das alterações relacionadas a diferenças no teor de argila dos solos, cobertura vegetal e migração de compostos orgânicos que proporcionam a formação de estruturas que funcionam como ligantes naturais. E é embasado nessas diferenças entre as características das SH que se pode observar melhor a questão da formação dos sítios de TPA da região amazônica, já que esses solos são férteis e apresentam bastantes SH (CUNHA, 2007).

O estudo das SH pode ser realizado por várias técnicas de análises, tanto qualitativas quanto quantitativas. A Tabela 1 mostra técnicas e suas aplicações comumente utilizadas para estudar SH. Essas técnicas espectrométricas são utilizadas para verificar desde o grau de humificação até determinar a quantificação do número de radicais livres semiquinona em ácidos fúlvicos e húmicos (GIOVANELA et al. 2010; MAIA et al. 2012; BARJE et al. 2012; AMIR et al. 2010; BAGLIERI et al. 2012; SANTOS et al. 2015; TADINI et al. 2015; JERZYKIEWICZ 2013).

Tabela 1 - Técnicas espectroscópicas e aplicações usadas normalmente para o estudo de SH

| Técnicas Espectroscópicas | Aplicação | Ano |
|---------------------------|--|---|
| UV-VIS | Medir o grau de humificação das SHs | Giovanela et al., 2010 Maia et al., 2012 Barje et al., 2012 |
| FT-IR | Identificar bandas de absorção bem definidas das SH | Amir et al., 2010 Baglieri et al., 2012 |
| LIF | Diferenciar as diversas frações humificadas das SH no solo | Santos et al., 2015 |
| RMN | Identificar e quantificar os diferentes grupos funcionais das SH | Tadini et al., 2015 |
| EPR | Quantificar o número de radicais livres nas SH | Maia et al., 2012 Jerzykiewicz, 2013 |

3.2. Terra Preta de índio

Em termos de literatura a formação das TPI ainda é uma especulação. Até meados do século XX, muitos estudiosos entendiam que a origem das TPI teria sido por eventos geológicos. A primeira teoria dessa linha de pensamento defende que estes solos foram originados por erupções vulcânicas dos Andes (Smith, 1980). Onde cinzas teriam precipitado nas áreas dos planaltos, amontoadas, formando o perfil antrópico de diferentes tamanhos e espessuras do perfil (SMITH, 1980). Porém, surgiram vários questionamentos: o primeiro foi referente aos ventos típicos da Amazônia que sopravam de leste a oeste, tornando improvável o transporte aéreo de cinzas a mil quilômetros do Oeste. Até mesmo se os ventos, no passado, fossem invertidos, esperava-se uma distribuição razoável em grandes áreas, ao invés de pequenas manchas irregulares; o segundo questionamento foi a tentativa de explicar a presença de artefatos arqueológicos indígenas ao longo do perfil das TPI, que se fundamentou na prática de enterros em urnas, mas isso não responde a larga variedade de cerâmicas e utensílios do cotidiano dos índios nos perfis do solo (Smith, 1980).

A segunda teoria descreve a origem das TPI segundo sedimentação em lagos. Segundo esta linha de pensamento, os solos foram formados, a partir de um grande lago terciário que se formou quando os Andes emergiram. Como o lago escoou,

lagoas apareceram nas depressões que lentamente foram se enchendo com restos de plantas e animais. A incorporação de ossos de animais responde a presença de altos conteúdos de P na TPI (FALESI, 1972). Porém, não é certo a formação desse lago quando os Andes emergiram. Um dos problemas desta teoria foi explicar os locais em áreas planas de TPI.

Outra versão dessa teoria defende que o sítio de Belterra – PA foi formado mais recentemente, em que pequenas depressões no solo foram preenchidas com água no período chuvoso. Com isso, a vegetação teria tomado o lugar e restos de folhas, galhos, como também matéria orgânica de plantas aquáticas, preencheriam eventualmente as lagoas. Passado esse processo, os indígenas usariam as lagoas para amolecer tubérculo de mandioca antes de fabricar a farinha, descartando utensílios cerâmicos do seu cotidiano nesses lagos (CUNHA FRANCO, 1962). Com o período de seca, as lagoas secavam e com o tempo os materiais precipitados no fundo dos lagos entravam em decomposição, formando um sedimento rico em nutrientes que com o tempo viria formar uma terra rica, escura. Um dos principais problemas com essa teoria foi explicar locais de TPI em áreas que a água é improvável represar, como em platôs.

Dados de outras pesquisas apontam, na verdade, que a TPI é de origem antrópica; ou seja, seria resultado de antigos assentamentos indígenas. As evidências da passagem do ser humano por essas áreas são os próprios elementos que faziam parte do cotidiano dos povos indígenas da Amazônia. A matéria orgânica que formou a TPI segundo Kern (1996) é composta principalmente por folhas que serviam para a cobertura de casas, além de sementes, cipós e restos de animais (ossos, carapaças, conchas, fezes, urina, etc.). Essa teoria explica a prática cultural do povo que habitou determinada área e colocavam materiais de origem orgânica em locais específicos.

3.3. FT-IR de ácidos Húmicos

A chamada radiação infravermelha corresponde a parte do espectro situada entre as regiões do visível e das micro-ondas, ou seja, é a radiação entre 10.000 e 100 cm^{-1} . O processo de absorção desta radiação é quantizado e o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas, pois a cada mudança de níveis de energia vibracional corresponde uma série de mudanças

de nível de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas, que ocorrem normalmente entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ nos compostos orgânicos e inorgânicos (SILVERSTEIN et al., 1994).

As bandas de infravermelho obtidas de um composto em diferentes aparelhos variam em intensidade, mas não em sua posição no espectro. O número de vibrações pode ser determinado pela teoria de grupo, com o conhecimento da simetria das moléculas juntamente com suas coordenadas, o deslocamento de grupos e número de átomos presentes (FARMER, 1974). As vibrações ativadas são produto da carga e do momento dipolo do sistema.

A absorção de radiação no infravermelho para argilominerais depende criticamente da sua massa atômica, do comprimento do modo de vibração e da força de ligação interatômica das estruturas. Uma característica importante dos argilominerais é a união entre as camadas octaédricas e tetraédricas, fazendo com que as vibrações internas sejam dadas por $3n - 6$, em que n é o número de átomos contidos na célula unitária. Nem todas essas vibrações são ativas, somente aquelas que sofrem mudança no momento dipolar durante o processo de absorção (RUSSEL e FRASER, 1994). Em um espectro de infravermelho, o percentual de radiação absorvida pela frequência da radiação incidente dada em número de ondas (cm^{-1}) e ocasionalmente em comprimento de onda (μm), é colocado em um gráfico.

A espectroscopia no IV-FT é amplamente utilizada na análise de SH, existindo na literatura uma quantidade razoável de informações e dados resultantes desta técnica. Sua importância reside no fato de através dela, ser possível obter informações sobre a natureza, a reatividade, o tipo de grupos funcionais presentes na estrutura, estabelecer a presença ou ausência de impurezas inorgânicas e ainda, analisar as interações entre SH-metal (AMIR et al., 2010, BAGLIERI et al., 2012). As atribuições das bandas encontram-se relacionadas na Tabela 2.

Os espectros no IV-FT das amostras de AF e AH são ligeiramente diferentes uns dos outros. Além das bandas relativas a carbono alifático (aproximadamente 2920 cm^{-1}) que são mais evidentes nos espectros dos AH do que naqueles dos AF, por volta de $1600-1720\text{ cm}^{-1}$ uma outra diferença sistemática entre os espectros dos dois tipos de SH é observada (AMIR et al., 2010, BAGLIERI et al., 2012).

Os resultados podem mostrar que desde que as amostras tenham recebido o mesmo tratamento de extração e purificação, as razões atômicas assim como as

propriedades espectrais no FT-IR podem efetivamente ser usadas para identificar a origem de MO nas SH (GIOVANELA, 2010), contribuindo para o estudo das SH presentes nos sítios TPA.

Trabalhos atuais no estudo das SH continuam utilizando FT-IR por realmente identificar bandas das principais funções correspondentes. O FT-IR auxilia na interpretação de outras técnicas existentes na caracterização de SH. Dentre as variáveis existentes destacam-se aromaticidade, alifaticidade, estruturas ricas em N (AMIR et al. 2010; BAGLIERI et al. 2012; WANG et al. 2013; TADINI et al. 2015).

A Tabela 3 menciona alguns trabalhos com FT-IR, como o do Amir et al. (2010) que utiliza a técnica para buscar bandas características que envolvam estruturas nitrogenadas, Baglieri et al. (2012) faz uso da técnica para contribuir na caracterização de AH de uma região vulcânica, Wang et al. (2013), o FT-IR ajuda na avaliação e caracterização de SHs extraídas da adubagem de biossólido durante 100 dias, Tadini et al. (2015) utiliza o FT-IR e o RMN para auxiliar a técnica principal do trabalho, em busca de uma melhor caracterização estrutural das SH estudadas.

Tabela 2 - Principais bandas de absorção encontradas nas AH das TPA.

| nº de onda (cm ⁻¹) | Atribuição |
|--------------------------------|--|
| 3450 e 3200 | Estiramento OH ligado por ponte de hidrogênio de fenóis, estiramento N-H, contribuição OH alcoólico |
| 2900 e 2800 | Estiramento assimétrico C-H de alifáticos |
| 1720 e 1700 | Estiramento C=O de grupos carboxílicos e derivados |
| 1650 | Estiramento C=O de amidas (amida I) |
| 1630 e 1600 | Estiramento C=C de anel aromático, estiramento C=O de cetonas conjugadas (-CO-CH ₂ -CO) ou (-CO-C=C-OH), estiramento assimétrico de íons COO ⁻ |
| 1400 e 1375 | Deformação angular OH e estiramento C-O de fenóis, deformação angular C-H de grupos CH ₂ , e CH ₃ e estiramento simétrico de íons COO ⁻ |
| 1375 e 1300 | Estiramento C-N de grupamento amida e/ou amina, também pode ser atribuída a estiramento simétrico de COO ⁻ |
| 1250 e 1200 | Estiramento C-O |
| 548 | A grupamentos de C=C de aromáticos e/ou C-H de aminas secundárias |

E com a utilização dos espectros de IV, pode-se fazer também cálculos estatísticos de análise multivariada tais como HCA e PCA, com intuito de classificar amostras ou comparar similaridade entre amostras. No caso dos sítios arqueológicos, pode-se fazer estudos de similaridades com a utilização dos espectros FT-IR das SH extraídas de cada sítio (LEE et al. 2012).

Tabela 3 - Estudos sobre SH nos últimos cinco anos

| Temas estudados das SH | Referência |
|---|-----------------------|
| Ácidos húmicos, aromaticidade, alifaticidade, estruturas ricas em N | Amir et al., 2010 |
| Matéria orgânica, ácidos húmicos, solo, tephra, vulcão Etna | Baglieri et al., 2012 |
| Matéria orgânica do solo, EEM fluorescência, fração C/N, biossólido, lodo, adubo | Wang et al., 2013 |
| Substâncias húmicas aquáticas, NMR, infravermelho, off-line TMAH-GC-MS, cana de açúcar | Tadini et al., 2015 |
| Carvão oxidado, Terra preta Amazônica, Matéria orgânica do solo, Ácidos húmicos, Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, C pirogênico | Araujo, et al., 2014 |

3.4. Espectroscopia de UV-VIS de Ácidos Húmicos

A espectroscopia UV-VIS é uma técnica valiosa na identificação de grupos funcionais cromóforos, pois alguns compostos presentes nas SH absorvem fortemente abaixo de 280 nm. Esse comprimento de onda não representa a absorvância máxima das SH, mas é onde ocorrem as transições eletrônicas do tipo π - π , características de compostos como ácidos benzoicos, derivados de anilina e outros correlatos que são subunidades da estrutura das substâncias húmicas aquáticas. Entretanto, considerando a natureza complexa das substâncias húmicas essa técnica não possibilita medir ou caracterizar um cromóforo em particular, mas a sobreposição de absorvâncias de vários grupos funcionais (STEVENSON, 1982B).

Espectroscopia UV-VIS é uma outra técnica que pode fornecer informações úteis sobre a composição e origem da SH. Dentro deste contexto, alguns índices numéricos obtidos utilizam esta técnica como proposta muito presente na literatura.

Parâmetros clássicos, tais como a relação entre a absorção a 465 nm e 665 nm (referido como E_4/E_6) e o coeficiente $\Delta\log K$ ($\log \text{Abs}_{400\text{nm}} - \log \text{Abs}_{600\text{nm}}$) provaram ser úteis para avaliar o grau de humificação da HS extraídas de materiais orgânicos de diversas origens (GIOVANELA, 2010). Essa razão de E_4/E_6 é independente da concentração de substâncias húmicas em solução, mas varia de acordo com o pH e com a classe do solo de onde foi isolado o material húmico. Kononova (1966) encontrou valores para a relação E_4/E_6 de ácidos húmicos isolados de Podzol, próximos de 5,0 e, entre 3 e 3,5, para Chernossolos. Assim, Kononova postulou que o valor da relação E_4/E_6 estaria relacionado ao grau de condensação dos constituintes aromáticos. Segundo a teoria da lignina para o processo de humificação, quanto maior o grau de evolução da matéria orgânica humificada, maior o número de unidades aromáticas presentes. Valores elevados para a relação E_4/E_6 refletiriam de forma contrária, menor grau de condensação e presença em proporções maiores dos componentes alifáticos.

O uso da razão E_4/E_6 na inferência de propriedades estruturais de substâncias húmicas está baseado no fato de que a queda da absorbância, com o aumento do comprimento de onda, seria proporcional à diminuição de conjugação nos diferentes sistemas orgânicos. A relação E_4/E_6 é uma medida da inclinação da reta, formada entre a absorbância em 465 nm e em 665 nm. Sistemas com conjugação mais estendida apresentam maior absorção no azul (465 nm). A relação E_4/E_6 reflete qualitativamente a inclinação da reta A vs λ , com a vantagem de ser independente do teor de carbono em solução (CANELLAS, 2005).

3.5. Análise exploratórias de Espectros

O tratamento dos dados obtidos de análises químicas e espectrais nos trabalhos de química mudou drasticamente nos últimos 50 anos. Anteriormente, muitas questões químicas eram resolvidas por métodos clássicos, por exemplo, gravimetria, volumetrias, pesagens e reagentes específicos. Ao longo do tempo as amostras em químicas passaram a ser estudadas por uma série de instrumentos analíticos com precisão extraordinárias, destacam-se RMN, IV, UV, FRX, AAN, MS, ICP, XPS espectrômetros e cromatografias de gás e líquido e etc.

A questão principal desses instrumentos é que, ao contrário de uma determinação usando métodos clássicos que fornece um resultado direto, o que se

obtem é uma quantidade enorme de dados. A quantidade de dados representa os sinais, formas de curvas e números. Daí a necessidade de converter esses dados em informação que seja facilmente interpretável. Nesse contexto foi criado um termo inicialmente denominado Quimiometria. Esse termo foi criado para contextualizar um conjunto de métodos estatístico usados para interpretar estatisticamente a grande quantidade de dados obtidos instrumentalmente.

As técnicas usadas na Quimiometria têm por finalidade a classificação e ordenação de um conjunto de dados. As técnicas de classificação são destinadas a produzir grupos ou conglomerados de objetos (amostras) semelhantes, segundo suas características (variáveis) e as de ordenação tem por finalidade o estudo das correlações existente entre as variáveis de um grupo de objetos, não impedindo também de serem utilizadas para classificação (LATINI et al. 2001).

As duas técnicas de análise multivariada mais conhecidas são a *hierarchical cluster analysis* (HCA) e a *principal component analysis* (PCA). A HCA e usada para classificar objetos (amostras) pelos valores de um conjunto de variáveis, dentro de um grupo. Com este método, as amostras ou variáveis são agrupadas de acordo com suas similaridades. Os resultados são apresentados na forma de dendograma, permitindo a visualização das distancias entre os objetos ou variáveis (CORREIA e FERREIRA 2007).

Existem muitas maneiras de procurar agrupamentos no espaço n -dimensional. A maneira matematicamente mais simples consiste em agrupar os pares de pontos que estão mais próximos, usando a distância euclidiana, e substituí-los por um novo ponto localizado na metade da distância entre eles. Este procedimento, quando repetido até que todos os pontos sejam agrupados em um só ponto, leva a construção do dendograma, onde, no eixo horizontal são colocadas as amostras e, no eixo vertical, o índice de similaridade, s_{ij} , entre os pontos i e j , calculado segundo a Equação 1 (BARROS, 2006).

$$S_{ij} = 1 - \frac{D_{ij}}{D_{max}} \quad \text{Equação 1}$$

Os dendogramas, portanto, consistem em diagramas que representam a similaridade entre pares de amostras (ou grupos de amostras) numa escala que vai de um (identidade) a zero (nenhuma similaridade) (MOITA NETO e MOITA 1998).

A PCA é uma técnica de análise multivariada baseada nas combinações lineares das variáveis originais. O novo conjunto de variáveis, denominadas componentes principais, são ortogonais entre si e, portanto, não correlacionadas. As primeiras componentes principais explicam a maior parte da variância total contida no conjunto de dados e podem ser usadas para representá-lo. Do ponto de vista matemático a PCA decompõe uma matriz de dados brutos representada por X , em duas matrizes, uma de escores (*scores*) T e a outra de pesos (*loadings*) P' , ou seja $X=T.P'$, onde os escores são as projeções das amostras na direção das componentes principais (CP), enquanto que os pesos são os cossenos dos ângulos formados entre a componente principal e cada variável original, a matriz E é a matriz de resíduos (MOURA et al. 2006).

$$\begin{array}{c} m \\ \boxed{X} \\ n \end{array} = \begin{array}{c} A \\ \boxed{T} \\ n \end{array} \begin{array}{c} m \\ \boxed{P'} \\ A \end{array} + \begin{array}{c} m \\ \boxed{E} \\ n \end{array}$$

Figura 4 - Decomposição da matriz X , em T e P' e E .

A análise de componentes principais consiste essencialmente em reescrever as coordenadas das amostras em outro sistema de eixo mais conveniente para a análise dos dados. Em outras palavras, as n -variáveis originais geram através de suas combinações lineares, n -componentes principais, cuja principal característica, além da ortogonalidade, é que são obtidos em ordem decrescente de máxima variância, ou seja, a componente principal 1 detém mais informação estatística que a componente principal 2, que por sua vez tem mais informação estatística que a componente principal 3 e assim por diante (BARROS, 2001).

Este método permite a redução da dimensionalidade dos pontos representativos das amostras, pois, embora a informação estatística presente nas n -variáveis originais seja a mesma dos n componentes principais, é comum obter em apenas 2 ou 3 das primeiras componentes principais mais que 90% desta informação (PEREIRA, 2001).

O gráfico da componente principal 1 versus a componente principal 2 fornece uma janela privilegiada (estatisticamente) para observação dos pontos no espaço n -dimensional. A análise de componentes principais também pode ser usada para julgar a importância das próprias variáveis originais escolhidas, ou seja, as variáveis originais com maior peso (*loadings*) na combinação linear dos primeiros componentes

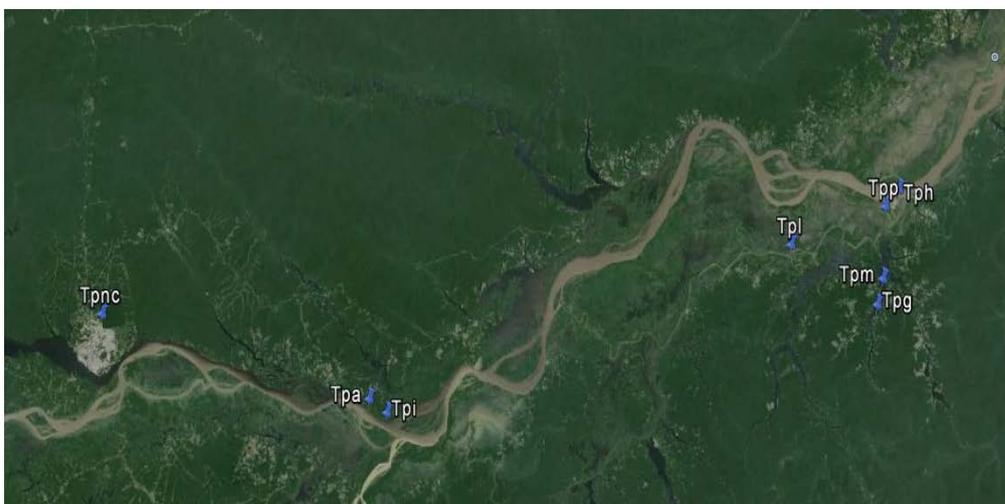
principais são as mais importantes do ponto de vista estatístico (Moita Neto e Moita 1998).

Técnicas estatísticas de análises exploratórias de espectros contribuíram para verificação da similaridade entre amostras distintas, como estudos já encontrados para classificação de solos (Lee et al. 2012; Guo et al. 2013; Chen et al. 2014; Castilhos et al. 2015). Mas não explorado ainda em sítios arqueológicos de terra preta de índio (TPI).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Local de coleta

A amostragem de TPA foi realizada na região do médio e baixo Amazonas - AM (Figura 5). Os sítios selecionados estão localizados nos municípios de Barreirinha, Itacoatiara, Manaus e Parintins. Na Tabela 4 estão listadas a localização e descrição dos sítios de TP amostrados. A grande maioria dos sítios de TP encontram-se em terra firme, sendo usadas na agricultura (Tpa e Tpi), pastagem (Tpp e Tpm), ocupação urbana (Tpl) e preservados (Tph, Tpg e Tpnc).



Fonte: Google Earth

Figura 5 - Localização dos pontos de coletas de TPA.

Tabela 4 - Localizações e descrições de algumas características dos sítios de TPA.

| Município | Sítio | Sigla | Coordenadas Geográficas | | Área (ha) | Perfil (cm) | Localização |
|-------------|----------------------|-------|-------------------------|--------------|-----------|-------------|-------------|
| | | | S | O | | | |
| Manaus | Nova Cidade | Tpnc | 02°59'34.24" | 59°58'48.60" | 1 | 30 | Terra firme |
| Itacoatiara | São José do Amatarí | Tpa | 03°16'15.32" | 58°53'16.79" | 2 | 100 | Terra firme |
| | São Pedro de Iracema | Tpi | 03°18'56.11" | 58°48'57.45" | 1 | 40 | Várzea |
| Barreirinha | Terra Preta do Limão | Tpl | 02°47'40.61" | 57°10'09.80" | 4 | 130 | Terra firme |
| | Hospital Jofre Cohem | Tph | 02°37'14.94" | 56°43'36.57" | 1 | 40 | Terra firme |
| Parintins | Parananema | Tpp | 02°40'29.66" | 56°46'57.73" | 1,5 | 40 | Terra firme |
| | Gregoste | Tpg | 02°59'14.09" | 56°49'01.12" | 1 | 20 | Terra firme |
| | Marajó | Tpm | 02°54'16.73" | 56°47'37.13" | 4 | 80 | Terra firme |

4.2. Amostragem

As amostras de solo foram coletadas entre os meses de julho e setembro do ano de 2010. A coleta foi feita em ziguezague, sendo retiradas 15 amostras simples na profundidade de 0-20 cm, com auxílio de uma pá, em uma área de aproximadamente 1 ha. As amostras de cada ponto de coleta foram retiradas desprezando as bordas da fatia, transferidas para um balde de polietileno limpo e secas ao ar por uma semana no Laboratório a temperatura ambiente. Sendo então, desagregadas manualmente com auxílio de um rolo de madeira e peneiradas em malha 2,0 mm. As frações maiores que 2,0 mm foram descartadas e as menores utilizadas para a extração dos AH.

4.3. Químicas das Amostras

Abaixo estão listadas as análises de caracterização física e química realizadas na EMBRAPA Amazônia Ocidental. Todas as metodologias foram feitas segundo a Embrapa (1999).

- pH (em H₂O, KCl e CaCl₂) pelo método potenciométrico;
- Carbono Orgânico (C) pelo método Walkley – Black e Matéria orgânica C x 1,724;

4.4. Extração e Purificação dos AH

A extração e purificação dos ácidos húmicos foi realizada conforme descrito pela Internacional Humic Substances Society (IHSS), que é um método aceito pela comunidade científica. Inicialmente, as raízes foram removidas das amostras de solo seco antes de serem peneiradas em malha de 2,0 mm.

Cerca de 20 g de solo peneirado foi misturado com 200 mL de HCl (10:1), sendo em seguida agitada por uma hora em mesa agitadora. Após separar a parte sólida por centrifugação a 1000 rpm durante uma hora, ao resíduo foi adicionado NaOH 0,1 mol L⁻¹ até o valor de pH ser ajustado para aproximadamente 7,0, sendo então agitada novamente em mesa agitadora por 4 h, sob atmosfera de N₂. Neste ponto, o AH foi obtido pela precipitação com HCl a 6 mol L⁻¹ em pH de aproximadamente 1,0.

Para a purificação do AH, o resíduo foi separado por centrifugação a 5000 rpm, seguida de lavagem com água deionizada.

Ao resíduo foi tratado adicionado 15 mL da HCl (0,1 mol L⁻¹)/HF (0,3 mol L⁻¹) em um recipiente de plástico, sendo agitada por 12 horas em mesa agitadora. Depois de centrifugado o resíduo foi lavado com água até que não fosse mais observada a formação de AgCl, em teste com solução de AgNO₃

4.5. Espectrometria de infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

As amostras de AH foram caracterizadas por FT-IR. As amostras de AH foram determinadas na forma de discos prensados com KBr. Os discos foram preparados pela mistura pulverizada em gral de ágata, com cerca de 1,0 mg de amostra com 100,0 mg de KBr. Os espectros foram obtidos em um aparelho Perkin Elmer FT-IR Spectrum 2000. Em média foram efetuadas 20 varreduras na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução espectral de 4 cm⁻¹.

4.6. Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-VIS)

Os espectros de UV-Vis foram obtidos num espectrofotômetro Beckman modelo B, acoplado ao computador para gravação dos espectros. A faixa espectral examinada foi de 200 a 380 nm, para o ultravioleta, e de 380 a 800 nm, para a região do visível. Os espectros foram registrados a 25 °C com o caminho ótico constante de 1 cm, em solução que continha 3 mg de AH diluídos em 10 ml de NaHCO₃ 0,05 mol L⁻¹. Para determinar o coeficiente E₄/E₆, foi feito a divisão da densidade ótica (absorbância) em 465 nm pela obtida em 665 nm. O coeficiente Δlogk foi obtido pela diferença entre o log da absorbância em 600 nm pela de 400 nm (log Abs_{400nm} - log Abs_{600nm}).

4.7. Difração de Raios X

As amostras foram reduzidas a frações < 0,053 mm sendo, então, submetidas à difração de raios X (realizada no aparelho Shimadzu XRD-6000), após serem levemente puerizadas com auxílio de um pistilo e gral de ágata até apresentarem textura de pó. Em seguida, as amostras foram colocadas em porta-amostra de alumínio com o auxílio de uma espátula de metal e prensadas com uma lâmina de vidro. As condições instrumentais que foram usadas para as medidas de raios X foi,

com tubo de raios X $K\alpha$ Cu, ângulo de varredura $2\theta^\circ$, modo de varredura contínuo, intervalo de varredura de 5-60, velocidade de varredura de 2°min^{-1} , corrente 30 mA.

4.8. Análises exploratória dos dados

A análise de PCA e HCA foram realizadas no R, um software estatístico de domínio público bastante utilizado. A principal característica desse software é o grande número de pacotes. Praticamente existem pacotes para todas as áreas. Por causa disso, esse software é um muito procurado por acadêmico. No caso específico do PCA e HCA foi utilizado o pacote ChemoSpec. Esse pacote foi elaborado para analisar espectros de UV-Vis, RMN, IR, cromatogramas, etc.). A sua abordagem é inteiramente exploratória e não supervisionada.

Antes das análises de HCA e PCA, os espectros foram normalizados para reduzir as diferenças existentes em os dados de cada espectro. No ChemoSpec a normalização espectral é realizada pela divisão de cada frequência pela soma de todos os pontos contidos no espectro. Outro pré-processamento realizado foi o “binning” ou “bucketing”, em que grupos de frequências foram recolhidos em um valor de frequência, e as intensidades correspondentes somadas. Dessa forma, os dados foram compactados e os picos mais estreitos compensados em cada espectro. Depois do pré-processamento foram obtidos os dendrogramas dos espectros normalizados e os seguintes gráficos: PC-loading, distância ortogonal, possível outliers, autovalor, Scores, variância explicada, loading em termos de espectros, PC1 versus PC2 e covariância versus correlação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Algumas propriedades Físicas e química das TPI

Em termos de fertilidade, os sítios Tpi, Tpa e Tpl se destacam por apresentar as maiores quantidades de matéria orgânica e nutriente (Tabela 5). Para Kern (1996), Costa e Kern (1999) e Benites et al. (2005), esse fato está relacionado com o tipo de atividade antrópica, como a adição de resíduos orgânicos (urina, fezes, tecidos animais e vegetais e ossos) e de carvão, desenvolvida pelos antigos povos da Amazônia. A presença de altos teores de matéria orgânica e nutriente em especial o potássio evidencia a hipótese do uso constante do fogo; ou seja, os povos pré-históricos utilizavam cotidianamente fogueiras em suas atividades diárias e queima da mata periodicamente em plantações de roças para fabricação de farinha (GLASER et al., 2000). Por outro lado, a variabilidade dos atributos químicos em TPA pode estar relacionada à atividade antrópica recente, como a agricultura intensiva (COSTA et al., 2003; KERN, 1996).

Tabela 5 - Atributos químicos de oito sítios de TPI.

| Atributos | Sítio | | | | | | | |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Tpa | Tpl | Tpi | Tph | Tpm | Tpp | Tpg | Tpnc |
| pH _(H₂O) | 6,34 | 6,30 | 6,00 | 5,84 | 5,81 | 5,51 | 5,36 | 5,16 |
| pH _(KCl) | 5,60 | 5,49 | 5,36 | 4,79 | 4,75 | 4,54 | 4,31 | 4,17 |
| pH _(CaCl₂) | 5,72 | 5,56 | 5,46 | 5,02 | 5,50 | 4,67 | 4,49 | 4,20 |
| C _(g kg⁻¹) | 47,48 | 33,44 | 26,59 | 24,97 | 23,68 | 22,52 | 22,66 | 7,02 |
| MO _(g kg⁻¹) | 81,67 | 57,51 | 45,74 | 42,95 | 40,73 | 38,74 | 38,98 | 12,08 |

Fonte: Tese de doutorado Erasmo Sérgio Ferreira Pessoa Junior

5.2. Características Estruturais obtidas no UV-VIS dos ácidos húmicos

O espectro de UV-Vis do AH para todos os sítios são apresentados na Figura 6. Os espectros apresentam intensidades consistentemente no comprimento de onda de 250-800 nm. Um discreto “ombro” pode também ser observada em cerca de 270-280 nm em todos os espectros.

Esta transição electrónica é devido a sobreposição de absorbância de um grande número de cromóforos presentes no núcleo húmico. Em geral, os cromóforos responsáveis pela absorção na região UV são principalmente arenos fenólicos, ácidos

benzóicos, derivados de anilina, polienos, e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos com dois ou mais anéis.

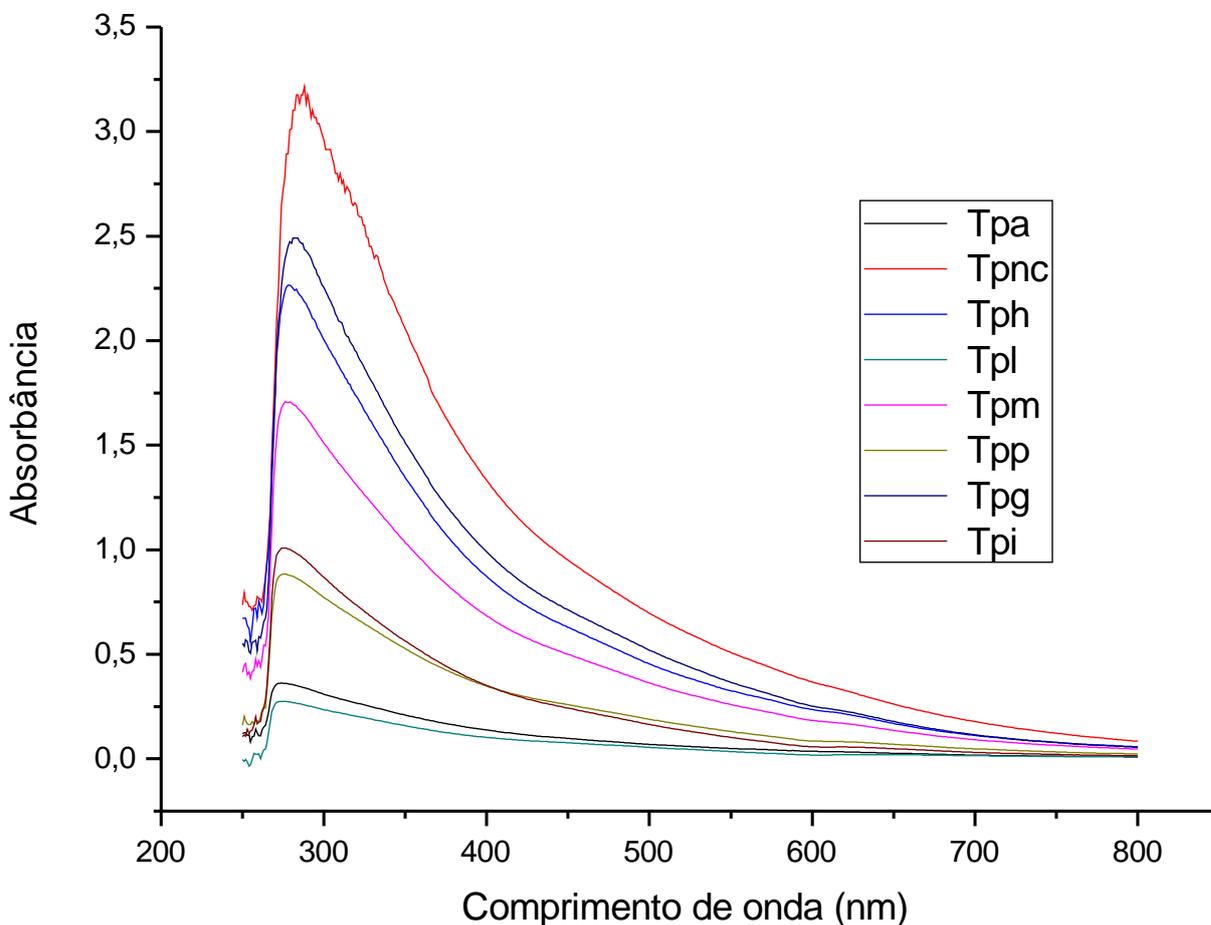


Figura 6 - Espectros de UV-VIS dos ácidos húmicos extraídos dos solos dos oito sítios arqueológicos de terra preta.

A absorvância na região visível, por outro lado, é mais complicada para explicar, embora Azevedo (2008) sugerir que poderia estar relacionado principalmente para conjugação prolongada em estruturas alifáticos ou aromáticos policíclicos, estruturas quinoides e sistemas ceto-enol, bem como para a presença de complexos de metais e/ou inter ou intramoleculares, complexos de doador-recebedor.

A Tabela 6 mostra os dados relacionados com a relação de E_4/E_6 e o coeficiente $\Delta\log K$ para as amostras de AH extraído de cada sítio. Como pode ser observado, a relação E_4/E_6 varia 3,684 - 5,093 para AH. Mostrando que os ácidos húmicos estão com valores próximos dos valores segundo Kononova (1966), 3 - 5, relacionado ao grau de condensação dos constituintes aromáticos muito presente nos ácidos húmicos.

Tabela 6 - Relação E_4/E_6 e coeficiente $\Delta\log K$ organizados na ordem de maior grau de humificação para menor grau de humificação envolvendo todos os sítios estudados.

| | | | | | | | | | |
|----|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | Tpl> | Tpa> | Tpnc> | Tpp> | Tpm> | Tph> | Tpg> | Tpi> |
| | E_4/E_6 | 3,684 | 3,708 | 3,730 | 3,778 | 3,785 | 3,866 | 4,186 | 5,093 |
| AH | | Tpnc> | Tph> | Tpm> | Tpa> | Tpg> | Tpp> | Tpl> | Tpi> |
| | $\Delta\log K$ | 0,559 | 0,568 | 0,570 | 0,584 | 0,594 | 0,607 | 0,753 | 0,789 |

As amostras que se tiveram maior valor das demais na relação E_4/E_6 para AH são apenas os sítios Tpg e Tpi, mostrando menos humificação que as demais, se destacando mais humificado o sítio Tpl. E com relação a aromaticidade ($\Delta\log K$) dos AH, os valores estavam localizados entre 0,559-0,789. De acordo com Kumada (1987), o grau de condensação do AH aumenta com a diminuição valores de $\Delta\log K$. E se for comparado as ordens entre E_4/E_6 e $\Delta\log K$, observa-se que há distinção, mas uma proximidade entre alguns sítios, sugerindo que a maturação dos AHs pode ser de diferentes processos.

5.3. Características Estruturais obtidas no FT-IR dos ácidos húmicos

A Figura 7 mostra os FT-IR do AH cujas principais características são as bandas nas regiões 3700, 3650, 3620, 1098, 1035, 1009, 938, 914, 792, 747, 690, 540, 470 e 432 cm^{-1} . De modo geral os AH das TPA apresentam bandas típicas daquelas encontradas para ácidos húmicos da região Amazônica, conforme mostrado na Tabela 2 (WESTIN et al., 1968; (MAFRA et al., 2007; FREITAS; SANTANA, 2010). Apesar de apresentar basicamente bandas de absorção típicas dos AH nota-se que os espectros de FT-IR são caracterizados por terem intensidades que variam conforme o local amostrado. Outro aspecto interessante nos espectros de FT-IR é a existência de deslocamentos de algumas bandas referentes principalmente aos grupamentos O-H. Essa característica pode indicar que os AH da TPA apresentam graus de humificação diferentes e conseqüentemente quantidade hidrocarbonetos diferenciadas (TIMOFEEVNA SHIRSHOVA; GHABBOUR; DAVIES, 2006; SMIDT; MEISSL, 2007).

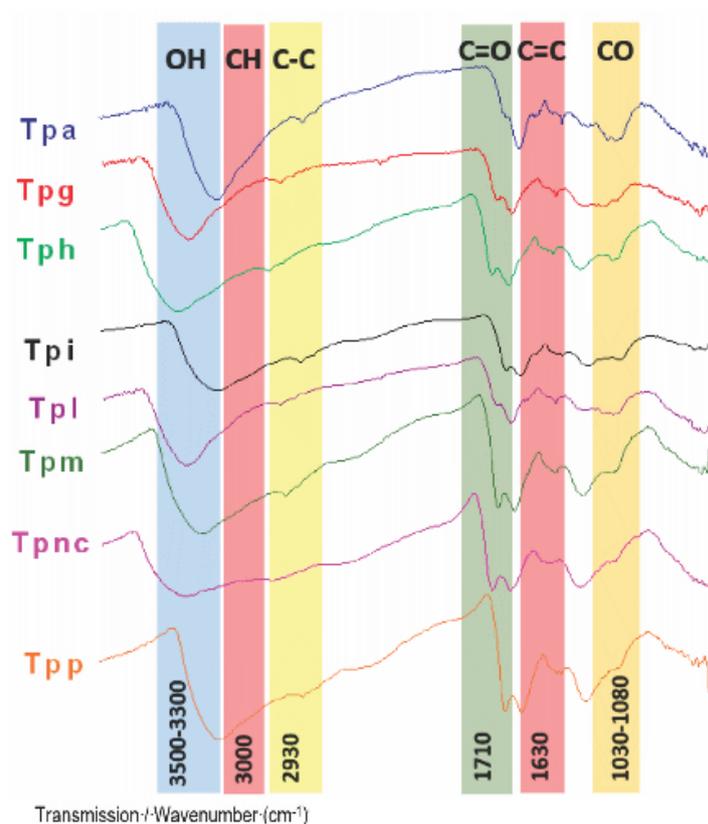


Figura 7 - FT-IR dos AH extraídos das TPA.

Essa afirmação é sustentada pelo trabalho de Júnior et al. (2001) que conseguiu mostrar que AH da região Amazônica podem ser fracionados por tamanhos moleculares diferentes. Logo, as estruturas dos AH, podem até terem as mesmas bandas de adsorção, muito embora, os detalhes observados nos espectros de FT-IR os diferenciam qualitativamente por causa da distribuição de tamanhos moleculares diferentes (SHIN; MONSALLIER; CHOPPIN, 1999).

Outra característica dos espectros de FT-IR que deve ser levada em consideração é que alguns grupos C=O de ácidos carboxílicos ligados por ligações de hidrogênio absorvem em comprimento de onda de 1620 cm^{-1} , indicando que na estrutura dos AH podem ainda está ocorrendo metilações de grupamentos ésteres. As próprias ligações de hidrogênio causam alargamento de bandas dependendo da quantidade existente na estrutura do ácido húmico (SENESI; 2003).

5.4. Caracterização Mineralógica Obtidas por Espectros de DRX

A difração de raios X (Figura 8) mostra basicamente a mesma mineralogia para todos os sítios de TPI estudados, ou seja, presença majoritária de caulinita e quartzo

e minoritária de ilita e anatásio. Adicionalmente, nos sítios Tpa, Tpi e Tpl foram verificados a presença de albita e feldspato potássico. É possível observar também a presença de gibsitita em Tpnk.

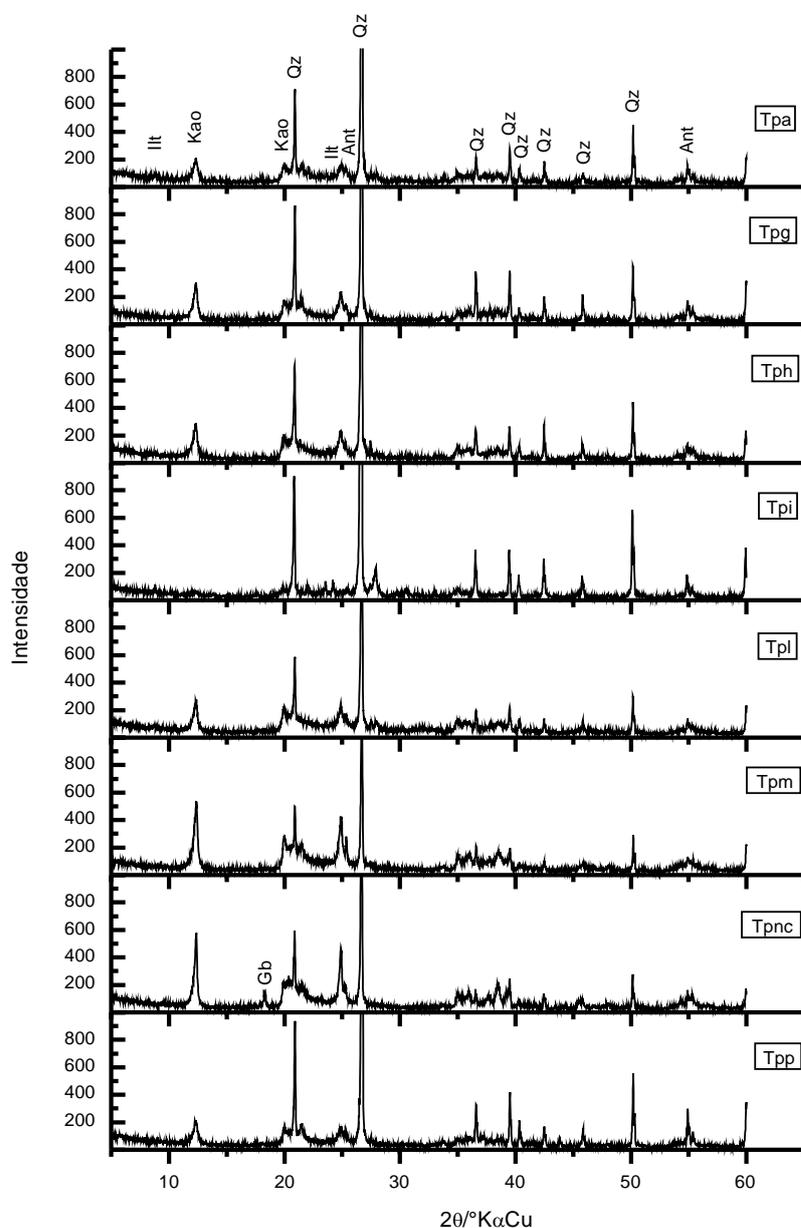


Figura 8 - Difratoograma de raios X das amostras de TPI (fração < 0,053mm). Caulinita (Kao), Quartzo (Qz), Ilita (Ilt), Anatásio (Ant), Albita (Ab), Feldspato potássico (Kfs), e Gibsitita (Gb).

5.5. HCA e PCA dos espectros FT-IR, UV-Vis e DRX.

5.5.1. HCA e PCA dos espectros FT-IR

A Figura 9 mostra os gráficos usados para validar o uso de duas componentes principais para FT-IR. Os gráficos referentes à percentagem e Score mostra que as

componentes principais podem ser reduzidas em PC1 e PC2 com uma percentagem de 81% dos dados. Pode ser observado que as componentes PC1 e PC2 não apresentam outliers, portanto, todos os espectros correspondem à mesma substância. Neste caso, todos os espectros deste trabalho correspondem aos AH presentes nos sítios de TPA. Apesar de apresentarem algumas alterações em algumas regiões. As modificações não foram suficientes para comprometer a análise exploratória dos espectros de FT-IR. O interessante nesse resultado é que o AH formado nas TPA, apesar de passar por processos antrópicos em sua gênese, apresentam grupamentos químicos semelhantes.

Evidentemente, essa semelhança se deve também ao próprio processo de separação e purificação dos AH. Como ele é baseado pura e simplesmente em mudanças de valores de pH. Nesse processo de separação não há possibilidade de se ter uma seletividade capaz de obter apenas uma substância. Em princípio a solubilização e precipitação não ocorrem somente para uma determinada substância e sim para misturas de moléculas com os mesmos produtos de solubilidade.

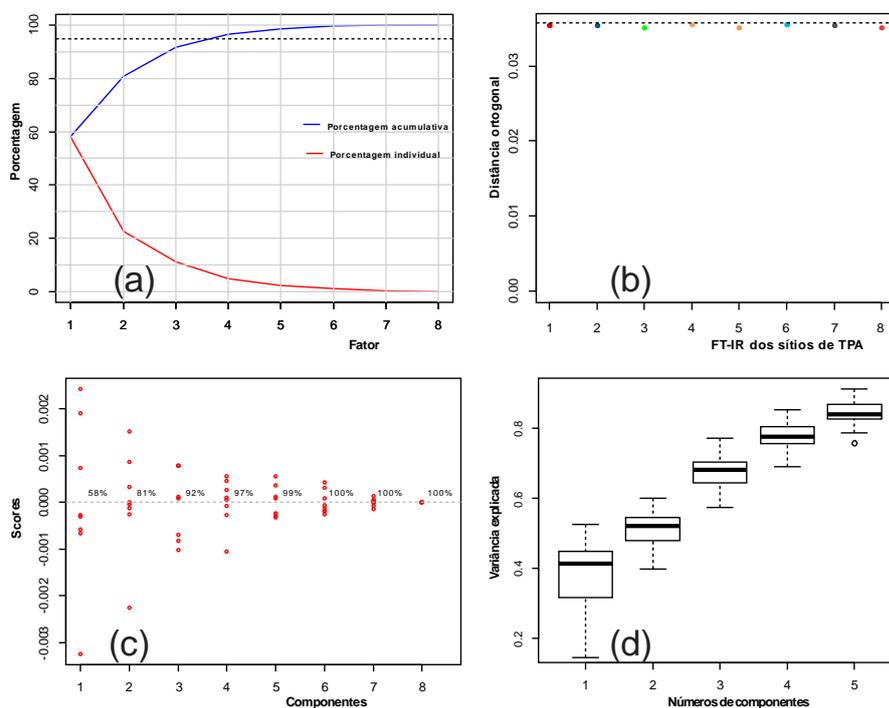


Figura 9 - Para FT-IR, (a) Decomposição individual e efeito acumulativos, (b) efeito dos outliers baseado na ortogonalidade, (c) Percentagem da decomposição das componentes principais, (d) Análise de Bootstrap para o número de componentes.

A Figura 10 corrobora para o fato de que os grupos funcionais O-H, C=O e C=C desempenham papel importante na estrutura dos AH. Os três grupos fazem parte da

PC1, explicando 58% dos espectros de FT-IR dos AH. Nota-se também que em PC2 esses grupamentos apresentam uma percentagem de 23%. A existência desses grupamentos nas duas componentes principais pode ser explicada pelo fato de existir não somente uma estrutura para os AH e sim uma mistura composta por ácidos carboxílicos com diversos tamanhos moleculares.

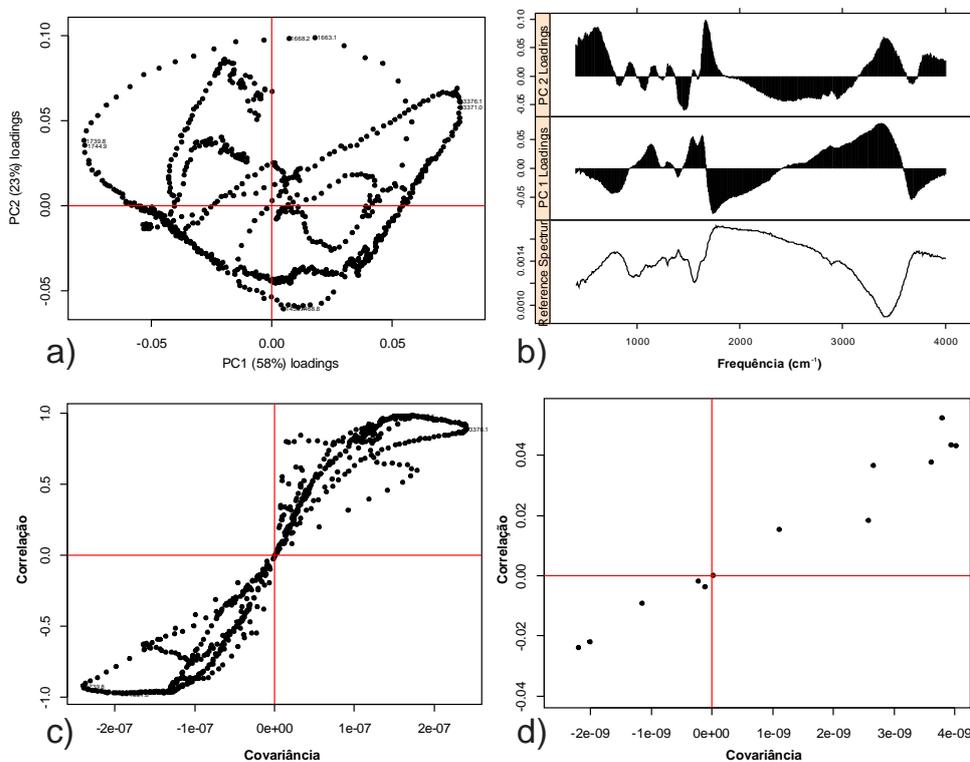


Figura 10 - Para FT-IR, (a) Loading de PC1 versus PC2, (b) gráfico *loading* mostrando as contribuições de PC1 e PC2, (c) e (d) identificação das principais frequências

A literatura também atribui a esses grupamentos a capacidade de complexação e troca catiônica dos AH. A efetividade das propriedades físicas e químicas dos AH está intimamente ligada a esses grupos. Neste contexto, o grau de humificação influencia diretamente a capacidade dos AH em realizar a troca catiônica ou de complexação de íons metálicos. Essa diferenciação de estrutura pode ser usada para explicar o PC-loading, bem como dendrograma dos sítios TPA (Figura 11). Como esperado o processo de humificação é determinante na estrutura dos AH. Quando se pensa em região Amazônica, cujas variações climáticas extremas contribuem intensivamente para a oxidação da matéria orgânica. Nessa linha de pensamento entender a classificação proposta no dendrograma bem como o PC-loading implica necessariamente na ideia de que a classificação apresentada depende do grau de humificação dos AH.

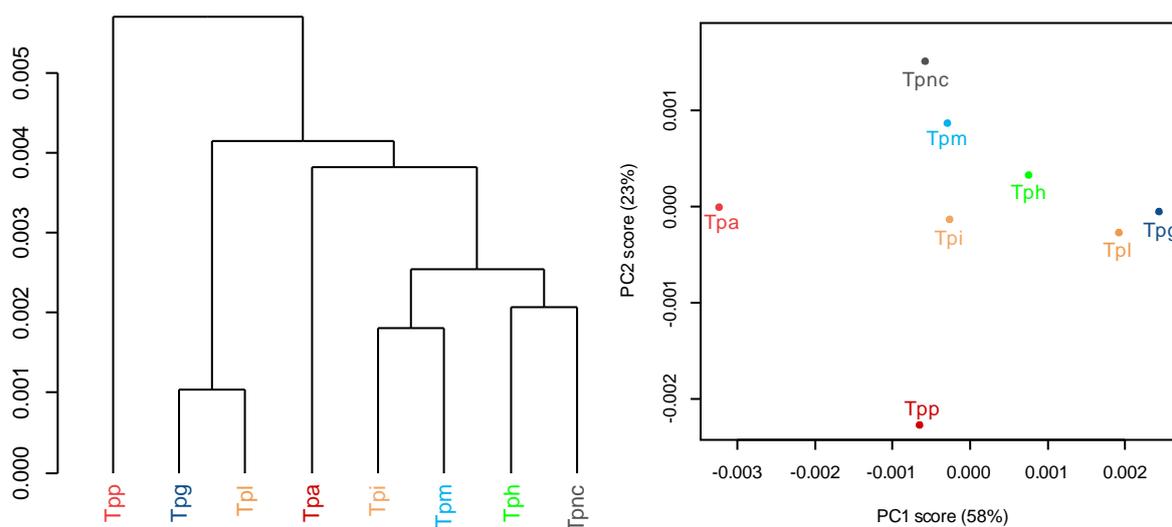


Figura 11 - Para FT-IR, PC-loading e dendrograma relativo aos dados de TPA.

Essa diferenciação pode estar relacionada à exploração atual ou mesmo no processo de gênese dos sítios de TPA estudados. Com certeza a análise exploratória usada neste trabalho mostra que apesar dos AH mostrarem estruturas com os mesmos grupamentos orgânicos é possível diferenciá-los. Dessa forma, a simples aplicação de HCA e PCA nos espectros de FT-IR permitiu comparar os oito sítios e classificá-los segundo similaridades dos espectros.

Outro aspecto importante é o papel de grupamento susceptível à oxidação. Por ter grupos funcionais C=O e O-H a modificação estrutural ocorre por causa das humificações. Apesar dessa afirmação ser consensual na literatura a aplicação do HCA e PCA possibilita uma nova base para o estudo das TPA. A classificação obtida por essa técnica estatística pode consubstanciar e sistematizar estudos sobre os AH. Especificamente para as TPA os resultados obtidos neste trabalho é uma ferramenta que permite a classificação dos diversos sítios.

O dendrograma mostrado na Figura 11 mostra a formação de quatro grupos. O primeiro é formado pelo sítio Tpp (área de pastagem); segundo por Tpg (área preservada) e Tpl (área urbana); o terceiro por Tpa (área de agricultura) e o quarto formado por Tpi (área de agricultura), área de pastagem (tpm), Tph e tpnc (área preservada). Esses mesmos grupos podem ser observados nos PC-loading (Figura 11). Os agrupamentos formados sugerem que as estruturas dos AH não obedecem a maneira como as TPA foram exploradas. Evidentemente, que a formação de AH está relacionada ao tipo de matéria orgânica que foi depositado no solo. No caso das TPA, tem-se adicionalmente, a questão do processo de ocupação dos solos pelos antigos

povos da região amazônica. A diferenciação obtida nos espectros do FT-IR sendo usada para um número maior de amostra permitiria classificar melhor os sítios de TPA.

5.5.2. HCA e PCA dos espectros UV-VIS

E como foi feito para os espectros FT-IR, a Figura 12 mostra os gráficos usados para validar o uso de duas componentes principais do UV-Vis, as componentes principais podem ser reduzidas em PC1 e PC2 com uma percentagem de 83% dos dados. Pode ser observado que as componentes PC1 e PC2 também não apresentam outliers, portanto, todos os espectros correspondem à mesma substância. Quatro grupos fazem parte da PC1, explicando 62% dos espectros de UV-VIS dos AH, e no PC2 esses grupamentos apresentam uma percentagem de 21%, bem próximo dos valores encontrados para FT-IR, o que pode ter a mesma explicação. A Figura 13 deixa claro que com a sobreposição de absorbância de um grande número de cromóforos presentes no núcleo húmico, não se pode notar grupos funcionais, como no FT-IR.

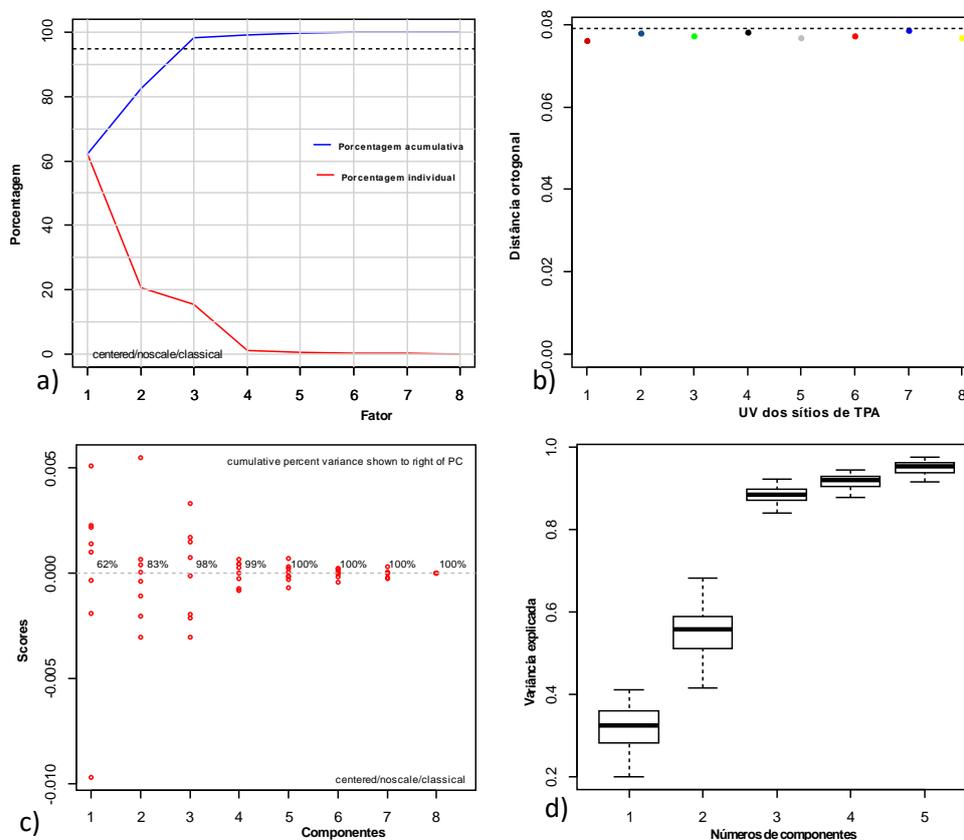


Figura 12 - Para UV-VIS, (a) Decomposição individual e efeito acumulativos, (b) efeito dos outliers baseado na ortogonalidade, (c) Percentagem da decomposição das componentes principais, (d) Análise de Bootstrap para o número de componentes.

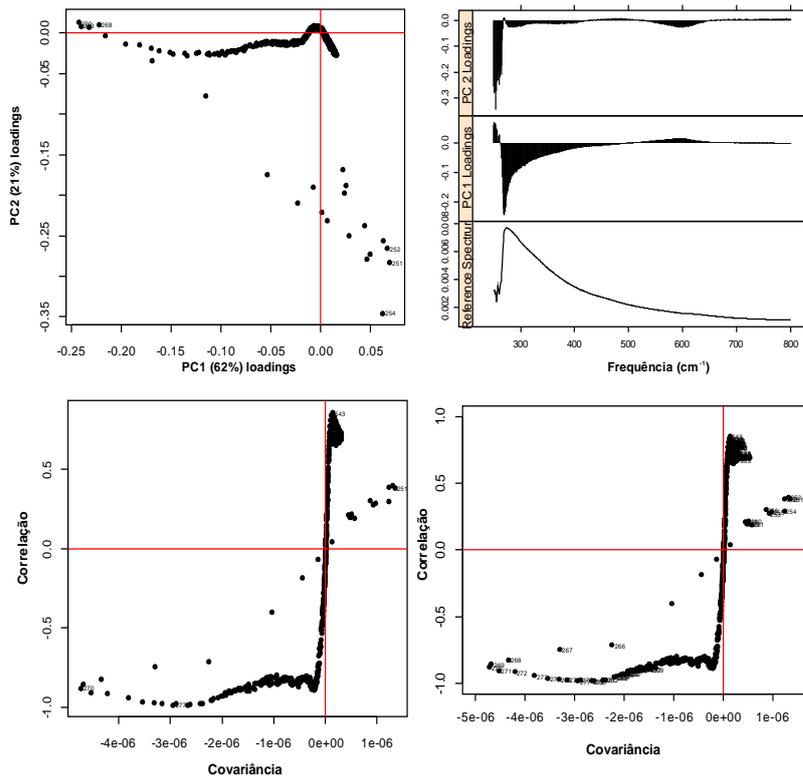


Figura 13 - Para UV-VIS, (a) Loading de PC1 versus PC2, (b) gráfico loading mostrando as contribuições de PC1 e PC2, (c) e (d) identificação das principais frequências.

O dendrograma na Figura 14 mostra a formação de quatro grupos. O primeiro é formado pelo sítio Tpi (área de agricultura), segundo por tpnc (área preservada), terceiro por tpm, Tpp (área de pastagem) e Tpg, Tph (área preservada), e o quarto formado por Tpa (área de agricultura) e Tpl (área urbana). Esses mesmos grupos podem ser observados também nos PC-loading da Figura 14.

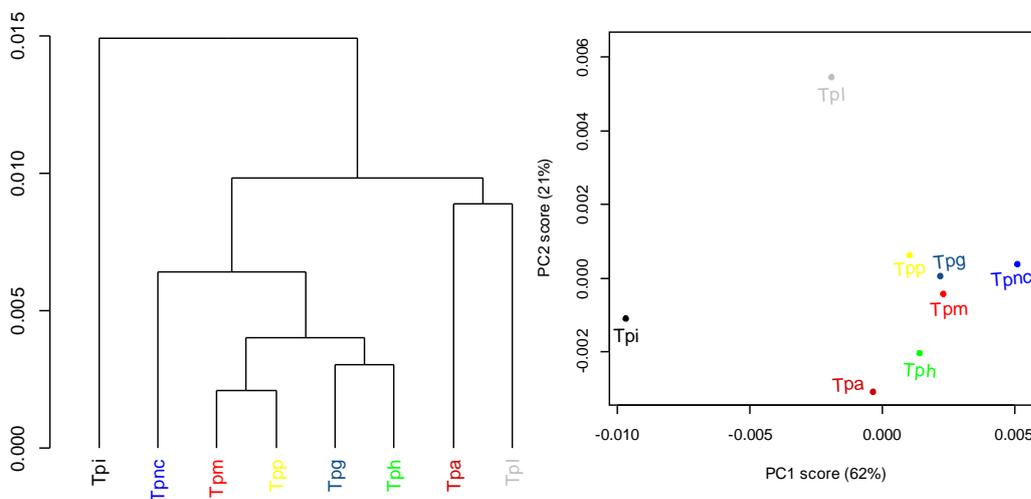


Figura 14 - Para UV-VIS, PC-loading e dendrograma relativo aos dados de TPA.

Os agrupamentos formados obedecem a características similares as encontradas no FT-IR, o que também permiti classificar melhor os sítios de TPA, mas sem o destaque dos grupos funcionais mais ativos para a classificação.

5.5.3. HCA e PCA dos espectros DRX

A análise exploratória dos espectros de DRX, foi feito também como uma forma de tentar classificar cada sítio mineralogicamente. As componentes principais reduzidas em PC1 e PC2 mostradas na Figura 15 somam uma percentagem de 95% dos dados e não apresentam outliers, portanto, todos os espectros mostram mineralogia semelhantes. Quatro grupos fazem parte da PC1, explicando 54% dos espectros DRX dos AH, e no PC2 percentagem de 41%.

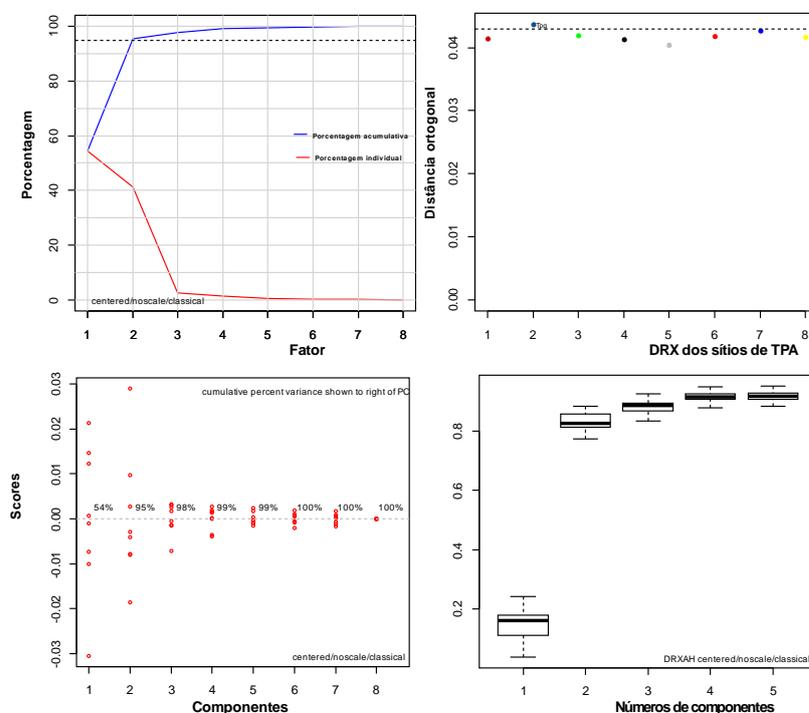


Figura 15 - Para DRX, (a) Decomposição individual e efeito acumulativos, (b) efeito dos outliers baseado na ortogonalidade, (c) Percentagem da decomposição das componentes principais, (d) Análise de Bootstrap para o número de componentes.

Na Figura 16 é possível observar que na PC1 a caulinita e a illita foram as que mais contribuiu positivamente para os gráficos, quanto que na PC2 a maior parte da contribuição foi do quartzo.

O dendrograma na Figura 17 mostra quatro grupamentos. O primeiro é formado pelo sítio Tpi (área de agricultura), segundo por Tpp (área de pastagem), terceiro por tpm (área de pastagem), Tpl (área urbana) e Tpnc (área preservada), e o quarto

formado por Tph (área preservada), Tpa (área de agricultura) e Tpg (área preservada). Esses mesmos grupos podem ser observados também nos PC-loading da mesma Figura 17. Os agrupamentos formados obedecem a características de similaridade, o que também permiti classificar melhor os sítios de TPA, destacando quais minerais contribuíram mais para a Classificação.

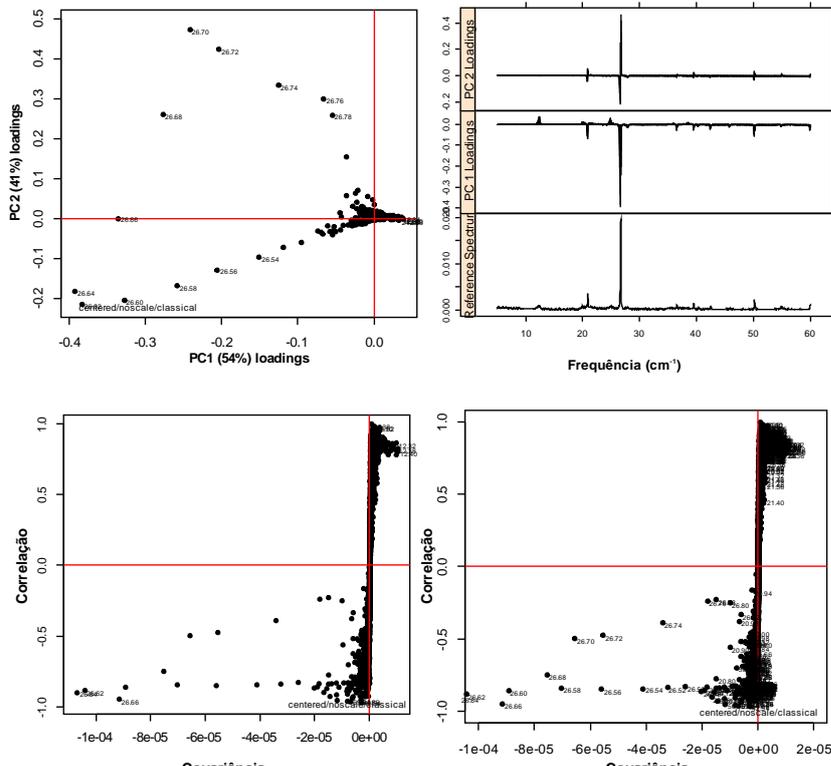


Figura 16 - Para DRX, (a) Loading de PC1 versus PC2, (b) gráfico loading mostrando as contribuições de PC1 e PC2, (c) e (d) identificação das principais frequências

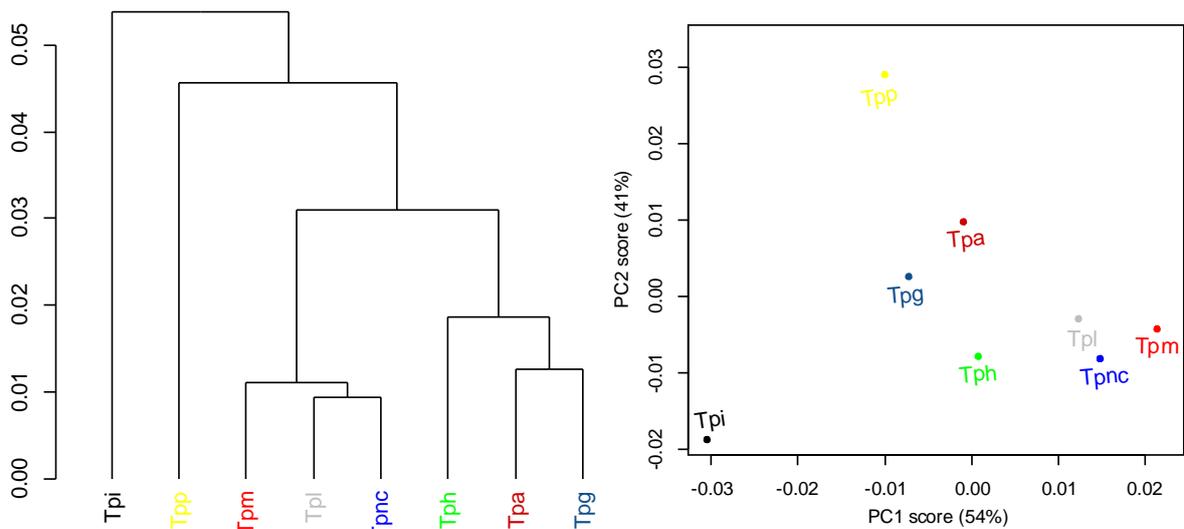


Figura 17 – Para DRX, PC-loading e dendrograma relativo aos dados de TPA.

6. CONCLUSÕES

Com ajuda das ferramentas do software R foi possível observar quais grupos funcionais ou estiramentos contribuíram positivamente, O-H, C=O e C=C, para gerar os gráficos de HCA e PCA extraídos dos espectros FT-IR. Já para os resultados obtidos dos espectros UV-Vis não foi possível observar que grupamentos poderiam contribuir para geração do HCA e PCA. Quanto aos espectros dos de DRX foi possível observar que que na PC1 a caulinita e a illita foram as que mais contribuíram positivamente para os gráficos, quanto que na PC2 a maior parte da contribuição foi do quartzo. Dessa forma, a simples aplicação de HCA e PCA nos espectros permitiu comparar os oitos sítios e classifica-los segundo similaridades dos espectros.

7. REFERÊNCIAS

- AMIR, S.; JOURAIPHY, A.; MEDDICH, A.; GHAROUS, M. E.; WINTERTON, P.; HAFIDI, M. Structural Study of Humic Acids during Composting of Activated Sludge-Green Waste: Elemental Analysis, FT-IR and ¹³C NMR. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p 524-29, 2010.
- Araujo, J.R.; Archanjo, B.S.; Souza, K.R.; Kwapinski, W.; Falcão, N.P.S.; Novotny, E.H.; Achete, C.A. Selective extraction of humic acids from an anthropogenic Amazonian dark earth and from a chemically oxidized charcoal. **Biol Fertil Soils**, v. 50, p. 1223-1232, 2014.
- AZEVEDO, J.C.R. NOZAKI, J. Análise de fluorescência de substâncias húmicas extraídas da água, solo e sedimento da lagoa dos Patos - MS. **Química Nova**, vol. 31, p. 1324-1329, 2008.
- BAGLIERI, A.; GENNARI, M, IOPPOLO, A.; LEINWEBER, P.; NÈGRE, M. Comparison between the Humic Acids Characteristics of Two Andisols of Different Age by: FT-IR and ¹H-NMR Spectroscopy and Py-FIMS. **Geochemistry International**, v. 50, p. 148–58, 2012.
- BARJE, F.; EL FELLS, L.; EL HAJJOUJI, H.; AMIR, S.; WINTERTON, P.; HAFIDI, M. Molecular Behaviour of Humic Acid-like Substances during Co-Composting of Olive Mill Waste and the Organic Part of Municipal Solid Waste. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 74, p 17–23, 2012.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO I. S.; BRUNS R. E., 25 anos de Quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v. 29, p. 1401- 1406, 2006.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS R.E, Como fazer experimentos - Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. p 1-80. **Editora Unicamp**, 2001.
- BENITES, V. M. Matéria orgânica do solo. In: WADT, P. G. S. (Ed.). Manejo do solo e recomendação de adubação para o estado do Acre, Rio Branco. **Embrapa Acre**, Cap.120. p. 93, 2005.
- BURDON, J. Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic. **Soil Science**, 166, 752–769, 2001.
- CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. Humosfera: Tratado Preliminar sobre a Química das Substâncias Húmicas, Campos dos Goytacazes, **Biblioteca do CCTA/UENF**, 2005.
- CANNAVAN, F. Diversidade das comunidades bacterianas em solo de Terra Preta Antropogênica da Amazônia Central e Ocidental. 2007. 115p. **Dissertação (Mestrado em Agricultura)** Escola Superior de Agricultura de Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.
- Chen, H.; Stubbins, A.; Perdue, E. M.; Green, N. W. Helms, J. R.; Mopper, K.; Hatcher, P. G. Ultrahigh Resolution Mass Spectrometric Differentiation of Dissolved Organic

Matter Isolated by Coupled Reverse Osmosis-Electrodialysis from Various Major Oceanic Water Masses. **Marine Chemistry**, v. 164, 48–59, 2014.

CLETO, M.; NADIA, A.; CIARAMELLA, G.; MACHADO, J. Estudo multivariado de solos urbanos da cidade de Teresina. **Química Nova**, v. 29, 429-435, 2006.

CORREIA, P. R. M; FERREIRA, M. M. C. Reconhecimento de Padrões por Métodos não Supervisionados Explorando Procedimentos Quimiométricos para Tratamentos de Dados Analíticos. **Química Nova**, v 30, n 2, 481-487, 2007.

COSTA, J. A. Caracterização dos sítios arqueológicos com terra preta de Caxiuanã. **MCT/MPEG**. Belém, Pará, p.15. 2003.

CUNHA FRANCO, E. As terras pretas do planalto de Santarém. **Revista da Sociedade dos Agrônomo e Veterinários do Pará**, v. 8, p. 17, 1962.

CUNHA, T. J. F.; MADARI, B. E.; BENITES, V. M.; CANELLAS, L. P.; NOVOTNY E. H.; MOUTTA R. O.; TROMPOWSKY, P. M.; SANTOS G. A. Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte a antrópico da amazônia (Terra Preta). **Acta Amazonica**, v. 37, p. 91-98, 2007.

DAVIES G., GHABBOUR E.A., STEELINK C.: Humic acids: Marvelous products of soil chemistry. **Journal of Chemical Education**. V. 78, p 1609–1614, 2001.

DE CASTILHOS, N. D. B., MELQUIADES, F. L.; THOMAZ, E. L.; BASTOS, R. O. X-Ray Fluorescence and Gamma-Ray Spectrometry Combined with Multivariate Analysis for Topographic Studies in Agricultural Soil. **Applied Radiation and Isotopes** 95. 63–71. 2015.

FALCÃO, N. P. S.; BORGES, L. F. Efeito da fertilidade de terra preta de índio da Amazônia Central no estado nutricional e na produtividade do mamão hawaí (Carica papaya L.). **Acta Amazônica**, v. 36, p. 401-406, 2006.

FALESI, I. C. O estado atual dos conhecimentos sobre os solos da Amazônia brasileira. In: **Instituto de Pesquisa Agropecuária do Norte** (Belém, PA). Zoneamento agrícola da Amazônia: 1a aproximação. Belém, PA, 1972, p. 17-67. (IPEAN. Boletim Técnico, 54).

FARMER, V.C., ed. The infrared spectra of minerals. London, **Mineralogical Society**, 1974. 539p

GERMAN, L. Historical contingencies in the coevolution of environment and livelihood: contributions to the debate on Amazonian Black Earth. **Geoderma** [S.l.], n. 111, p. 307-331, 2003.

Giovanela, M.; Crespo, J.S.; Antunes, M.; Adamatti, D.S.; Fernandes, A.N.; Barison, A.; Da Silva, C.W.P.; Guégan, R.; Motelica-Heino, M.; Sierra, M.M.D. Chemical and Spectroscopic Characterization of Humic Acids Extracted from the Bottom Sediments of a Brazilian Subtropical Microbasin. **Journal of Molecular Structure**, v. 981, p. 111-119. 2010.

GIOVANELA, MARCELO ; CRESPO, JANAINA DA SILVA ; ANTUNES, MÁRJORE ; ADAMATTI, DANIELA SANTINI ; FERNANDES, ANDRÉIA NEVES ; BARISON, A. ;

SILVA, C. W. P. ; GUEGAN, R. Chemical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from the bottom sediments of a Brazilian subtropical microbasin. **Journal of Molecular Structure**, v. 981, p. 111-119, 2010.

GLASER, B.; BALASHOV, E.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. **Organic Geochemistry**, v. 31, p. 669-678, 2000.

GONZALEZ M.G., CONTI, M.E.; PALMA, R.M.; Arrigo, N.M. Dynamics of humic component sand microbial activity under no-tillage or reduced tillage, as compared with native pasture (Pampa Argentina). **Biology and Fertility of Soils**. V. 39, 135-138, 2003.

Guo, X.-J.; Yuan, D.-H.; Jiang, J.-Y.; Zhang, H.; Deng, Y.. "Detection of Dissolved Organic Matter in Saline-Alkali Soils Using Synchronous Fluorescence Spectroscopy and Principal Component Analysis." **Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 104, p. 280–86, 2013.

HANSON, B. A.; KEINSLEY, M. J. **ChemoSpec: An R Package for Chemometric Analysis of Spectroscopic Data and Chromatograms** (Package Version 1.61-3), <http://cran.r-project.org/web/packages/ChemoSpec/vignettes/ChemoSpec.pdf>, 2013.

Heckenberger, M. J.; Neves, E. G.; Petersen, J. B. De onde surgem os modelos? As origens e expansões Tupi na Amazônia Central. **Revista de Antropologia**, v. 41, p. 69-96, 1998.

IDESP. Recursos de Solos Estudos Integrados da Ilha de Marajó. Belém: **IDESP**, p. 236-292, 1974.

JERZYKIEWICZ, M. The Effect of Hg(II) Ions on the Free Radicals of Humic Substances and Their Model Compounds. **Chemosphere**, v. 92 (4). P. 445–50. 2013.

KERN, D. C. Caracterização pedológica de solos com terra arqueológica na região de Oriximiná - PA. 1988. 231f. **Msc. Thesis** - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Soils Department, Porto Alegre.

KERN, D. C. Geoquímica e pedogeoquímica de sítios arqueológicos com terra preta na floresta nacional de Caxiuanã (Portel-Pa). 1996. 124p . **Tese de Doutorado**. **Centro de Geociências**, Universidade Federal do Pará Belém.

KERN, D. C.; COSTA, M. L. Composição química de solos antropogênicos desenvolvidos em Latossolo Amarelo derivados de lateritos. **Geociências**, v. 16, n. 1, p. 141-156, 1997.

KERN, D. C.; KÄMPF, N. O efeito de antigos assentamentos indígenas na formação de solos com terra preta arqueológica na Região de Oriximiná-PA. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 13, p. 219-25, 1989.

KONONOVA, M.M. Soil organic matter, its nature, its role in soil formation and in soil fertility. 2nd English ed. **Oxford: Pergamon**, 1966.

LATINI, R. M.; BELLIDO JR, A. V.; VASCONCELLOS, M. B. A.; Dias Junior, O. F. Classificação de Cerâmicas Arqueológicas Da Bacia Amazônica. **Química Nova**, v. 24 p. 724–29, 2001.

LEE, C. S.; SUNG, T M.; KIM, H. S.; JEON, C. H. Classification of Forensic Soil Evidences by Application of THM-PyGC/MS and Multivariate Analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 96; p. 33-42, 2012.

LIMA, H. N. Gênese, química, mineralogia e micromorfologia de solos da Amazônia Ocidental. 2001. 176 f. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais.

Lima, H.P. 2008, História das Caretas: A Tradição Borda Incisa na Amazônia Central. **Tese de Doutorado. Museu de Arqueologia e Etnologia**. Universidade de São Paulo.

LIMA, H.P., NEVES, E.G., PETERSEN, J. A Fase Açutuba: Um novo Complexo Cerâmico na Amazônia Central. **Arqueologia Suramericana**. v. 2, p. 26-52, 2006.

MAIA, C.M.B.F.; FUKAMACHI, C.R.B.; PICCOLO, A.; MANGRICH, A.S. EPR and DRIFT spectroscopic characterization of humic fractions during composting of sawdust and paper mill sludge. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Vol. 32, 2012.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma Introdução a Análise Exploratória de Dados Multivariados. **Química Nova**, v. 21, p. 467-69, 1998.

MOURA, M. C. S.; LOPES, A. N. C.; MOITA, G. C.; MOITA NETO, J. M. Estudo Multivariado de Solos Urbanos da Cidade de Teresina. **Química Nova**, v. 29, p. 429-435.

OLIVEIRA JÚNIOR, R. C; CORREA, J. R. V.; RODRIGUES, T. E. Caracterização dos solos da Folha Itapacurá-Mirim, município de Trairão, Estado do Pará. Belém: **Embrapa Amazônia Oriental**, 2002.

PEÑA-MÉNDEZ, E. M., HAVEL, J., e PATOČKA, J.; Humic substances - compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry , environment , and biomedicine. **Journal Applied Biomedicine**, v. 3, p. 13-24, 2005.

PEREIRA, J. C. R. Análise de dados qualitativos: estratégias metodológicas para as ciências da saúde, humanas e sociais. São Paulo: **Edusp**, 2001.

Pessoa Jr., E. S. F.; De Souza, W. B.; De Souza, K. S.; Pio, M. C. S.; Santana, G. P. Terra Preta de Índio na Região Amazônica. **Scientia Amazonia**, v. 1, n.1, 1-8, 2012.

SANTOS, C. H.; ROMANO, R. A.; NICOLODELLI, GUSTAVO.; CARVALHO, C. M.; VILLAS-BOAS, P. R.; MARTIN-NETO, L.; MONTES, C. R.; MELFIE, A. J.; MILORIA, D. M. B. P. Performance Evaluation of a Portable Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy System for the Assessment of the Humification Degree of the Soil Organic Matter. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**. v. 26 (4), p. 775-83, 2015.

Senesi, N.; D’Orazio, V.; Ricca G. Humic acids in the first generation of EUROSOLS. **Geoderma**, Amsterdam, 116(3/4):325–344, (2003).

SENESI, N.; MIANO, T.M.; PROVENZANO, M. R.; BRUNETTI, G. Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**. v. 152, p. 259-271, 1991.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C. & MORRIL, T.C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. **Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan**, 1994. 387p.

SLOBODA, E.; VIEIRA, E. M.; DANTAS, A. D. B.; BERNARDO, L. D. Influência das Características das Substâncias Húmicas Aquáticas na Eficiência da Coagulação com o Cloreto Férrico. **Química Nova**, v. 32, p. 976-982, 2009.

SMITH N. J. H. Anthrosols and human carrying capacity in Amazonian. **Annals of the Association of American Geographers**. v.70, p. 553-566, 1980.

SOARES, R. Agregação e distribuição da matéria orgânica em solos de Terra Preta de Índio da Amazônia Central. 2007. 111p. **Dissertação (Mestrado em Geociências)**, Centro de Estudos Gerais, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2007.

SOUZA, K. W.; LIMA, H. N.; Schaefer, C. E. G. R.; Teixeira, W. G.; Pulrolnik, K.; Corrêa, G. R. Phosphorous forms in cultivated Indian Black Earth (anthrosols) of varying texture in the Brazilian Amazon. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p.1347-1355, 2009.

STEVENSON F.J.: Humus chemistry genesis, composition, reactions. **Wiley Interscience**, New York, 1982.

TADINI, A. M.; PANTANO, G.; TOFFOLI, A. L.; FONTAINE, B.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A.; MOREIRA, A. B.; BISINOTI, M. C. Off-Line TMAH-GC/MS and NMR Characterization of Humic Substances Extracted from River Sediments of Northwestern São Paulo under Different Soil Uses. **Science of The Total Environment**, v. 506-507, p. 234-40, 2015.

WANG, K.; LI, W.; GONG, X.; LI, Y.; WU, C.; REN, N. Spectral Study of Dissolved Organic Matter in Biosolid during the Composting Process Using Inorganic Bulking Agent: UV-Vis, GPC, FT-IR and EEM. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 85, p. 617-23, 2013.

XIAOLI, C., GUIXIANG, L., XIN, Z., YONGXIA, H., YOUCAI, Z. Complexion between mercury and humic substances from different landfill stabilization processes and its implication for the environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 209-210, p. 59-66, 2012.

ZIECHMANN W. Humic Substances. George **AugustUniversität Göttingen, Bibliographischer Institut**. Wissenschaftsverlag, Mannheim 1994.