



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

JOSÉ FRANCIRLEI DE OLIVEIRA

**RESPOSTA ESPECTRAL Vis-NIR DOS MICROAGREGADOS  
DE LATOSSOLOS DO PLANALTO CENTRAL**

---

Londrina  
2015

JOSÉ FRANCIRLEI DE OLIVEIRA

**RESPOSTA ESPECTRAL vis-NIR DOS MICROAGREGADOS  
DE LATOSSOLOS DO PLANALTO CENTRAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Agronomia, da Universidade Estadual de  
Londrina.

Orientadora: Prof. Dra Maria de Fátima  
Guimarães

Co- Orientador: Prof. Dr. Michel Brossard

Londrina

2015

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da  
Universidade Estadual de Londrina.**

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

O48r Oliveira, José Francirlei de.  
Resposta espectral vis-NIR dos microagregados de latossolos do planalto central  
/ José Francirlei de Oliveira. – Londrina, 2015.  
192 f. : il.

Orientador: Maria de Fátima Guimarães.  
Coorientador: Michel Brossard.  
Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual de Londrina, Centro  
de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, 2015.  
Inclui bibliografia.

1. Mineralogia do solo – Teses. 2. Matéria orgânica – Teses. 3. Solos – Teor de  
fósforo – Teses. 4. Estrutura do solo – Teses. 5. Ciência do solo – Teses. I. Guimarães,  
Maria de Fátima. II. Brossard, Michel. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro  
de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Agronomia. IV. Título.

CDU 631.41

JOSÉ FRANCIRLEI DE OLIVEIRA

**RESPOSTA ESPECTRAL vis-NIR DOS MICROAGREGADOS DE  
LATOSSOLOS DO PLANALTO CENTRAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Agronomia, da Universidade Estadual de Londrina.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dra. Maria de Fátima Guimarães  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa  
Universidade Estadual de Maringá – UEM

---

Prof. Dr. Marcos Rafael Nanni  
Universidade Estadual de Maringá - UEM

---

Prof. Dr. Marco Antonio Galdolfo  
Universidade Estadual do Norte do Paraná - UENP

---

Prof. Dr. Robélio Leandro Marchão  
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária –  
EMBRAPA/CPAC

Londrina, 29 de fevereiro de 2015.

## **DEDICO**

À minha esposa e aos meus pais e irmãos, dedico

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, que constituem a base da minha formação sempre me insentivam a estudar.

À minha esposa pela compreensão e incentivo nos momentos difíceis desta caminhada.

Agradeço à professora e orientadora Maria de Fátima Guimarães, pelos ensinamentos e oportunidades de crescimento profissional e principalmente pessoal. Em diversos momentos durante a realização da tese ela me fez enxergar os limites e me ensinou a superá-los.

Agradeço também ao pesquisador Michel Brossard por aceitar participar não apenas deste trabalho, mas também na minha orientação, por me receber na França em uma curta, mas muito proveitosa, temporada durante a bolsa sanduiche e, principalmente, por me passar uma singela parte do seu conhecimento sobre os Latossolos do Brasil.

À professora Fátima e ao Michel agradeço a amizade e confiança em mim despositada.

Aos amigos e também coorientadores Robélio Leandro Marchão e Edegar Joaquim Corazza, pela dedicação empenhada ao meu desenvolvimento durante o mestrado e também no doutorado.

Ao professor Marco Antonio Gandolfo que me orientou na graduação e, com certeza, tem uma parcela significativa no “norte” que escolhi para meu futuro profissional.

Aos pesquisadores da Embrapa Cerrados, Juaci Vitória Malaquias e Sandro Carmelino Hurtado por dedicar grande parte do seu tempo e paciência para me ensinar alguns fundamentos de estatística e geoestatística, partes fundamentais para realização de um dos capítulos deste trabalho.

À Weda que me ajudou em momentos decisivos, como a ajuda na concessão da bolsa no mestrado e o auxílio na implementação da bolsa do PDSE, além de estar sempre pronta para resolver os problemas burocráticos que atravessamos.

Ao membros da banca por aceitarem participar e contribuir para melhora significativa deste trabalho, em especial ao professor João Tavares Filho que muito me

auxiliou nas dúvidas sobre física do solo.

À Universidade Estadual de Londrina pela oportunidade de participar do programa do curso de pós graduação strictu sensu

Aos proprietários da Fazenda Alto Alegre que me receberam tão amigavelmente, em especial ao Héber que esteve sempre pronto para auxiliar o trabalho de campo e principalmente pelo apoio de infraestrutura e parte do financeiro.

À Capes pela concessão da bolsa durante a realização deste estudo.

Gostaria de agradecer também as pessoas que injustamente não foram citadas aqui, mas que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

Obrigado!

“Sobre os ombros de gigantes é que se pode enxergar longe e bem”

Adaptado de Isaac Newton

OLIVEIRA, José Francirlei. **Resposta espectral vis-NIR dos microagregados de latossolos do planalto central**. 2015. 185 p. Tese de Doutorado em Agronomia – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

## RESUMO

Os espectros Vis-NIR coletados a partir de amostras de solos peneiradas em malha 2,0 mm sofrem efeito dos microagregados presentes nestas amostras. Sendo assim, os microagregados podem auxiliar na discretização de perfis de solo e na análise da variabilidade espacial de seus atributos, contudo, podem dificultar a construção de modelos de predição. O objetivo da tese foi estudar o efeito dos microagregados sobre a constituição do espectro Vis-NIR, além da mineralogia e matéria orgânica. O estudo foi conduzido em duas glebas (A-1 e A-2) em uma fazenda comercial. Dois bancos de dados de amostras de Latossolos foram utilizados, um constituído por 11 perfis pedológicos, quatro na A-1 (L1, L2, L3 e L4) e sete na A-2 (L5, L6, L7, L8, L9, L10 e L11) e, o outro, por 350 amostras das camadas 0,05-0,10 m e 0,80-1,00 m. Os quatro perfis da gleba A-1 e o perfil L10 da A-2 apresentaram estrutura macromorfológica maciça porosa e os perfis L5, L6, L7, L8, L9 e L11 da A-2 apresentaram estrutura maciça coesa. A classe 250-1000  $\mu\text{m}$  foi predominante nos microagregados < 2000  $\mu\text{m}$ . Os comprimentos de onda de 400 a 2400 nm combinados com análise de componentes principais (ACP) foram suficientemente sensíveis para discriminar os diferentes latossolos das glebas. Pois os comprimentos de onda de 700 nm e de 2200 a 2300 nm foram influenciados pela razão entre matéria orgânica e óxidos de ferro (700 nm), e intensidade de absorção da caulinita e gibsitita (2200 e 2300 nm). Ressalta-se que as respostas espectrais não foram influenciadas apenas pelos teores destes constituintes, mas também pela composição destes minerais e pelos microagregados destes solos. No segundo capítulo, observou-se que a deflexão, o espalhamento da luz refletida e o ruído na constituição dos espectros aumenta com o aumento do  $\Phi_{250-1000}$ , do teor de óxidos de ferro e alumínio e de matéria orgânica na constituição dos microagregados. Assim, quanto maior a massa de  $\Phi_{250-1000}$ , maior a variabilidade da resposta espectral desses solos. Da mesma forma, a relação do  $RI_{CIE}$  com a proporção de  $\Phi_{250-1000}$  associada com a desorganização dos minerais proporcionou uma deflexão inerente para cada perfil e favoreceu a distinção destes Latossolos. Nesse sentido, no terceiro capítulo observamos que as diferenças micromorfológicas do solo podem ser analisadas através dos espectros Vis-NIR, pelas diferentes intensidades de reflexão dos comprimentos de onda entre 400-510, 1800-1950, 2000-2218 e, principalmente, 2218-2290 nm. A diferença de inflexão de reflectância dos comprimentos de onda entre 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm permitiu discriminar os Latossolos em função da estrutura macromorfológica maciça porosa e coesa, e, na sequência, dentro de cada grupo macromorfológico, os perfis foram discriminados em função do seu grau de intemperismo. Em função dessa relação, no quarto capítulo observamos que a variabilidade espacial da DIR dos espectros entre 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm está condicionada à variabilidade dos atributos do solo onde, solos mais intemperizados reduzem a DIR destes comprimentos de onda. A correlação espacial da DIR com os componentes principais permitiu relacionar a variabilidade espacial de características espectrais com a de atributos de solo, auxiliando a construção de mapas temáticos destes atributos, sem intermédio de modelos de calibração. Em contrapartida, no quinto capítulo, observamos que o aumento proporcional da classe 250-1000  $\mu\text{m}$  aumentou a variabilidade de absorção da luz nos comprimentos de onda entre 401 e 2430 nm e dificultou observar a relação físico-química dos teores de fósforo Mehlich-1 ( $P_M$ ) e fósforo remanescente ( $P_{rem}$ )

com os espectros uma vez que esta relação é dependente da matéria orgânica e ou da mineralogia, sem uma relação físico-química específica entre eles. E, quanto mais pronunciadas as características morfológicas “latossólicas”, maior o ruído nos espectros Vis-NIR, podendo gerar modelos de predição constituídos com uma “coincidência matemática”, sem ter necessariamente uma relação entre o atributo de interesse e o pico de absorção de luz do espectro do solo.

**Palavras-chave:** Análise de componentes principais. Gibsita. Fosfato mehlich-1. Fosfato remanescente

OLIVEIRA, José Francirlei. **Vis-NIR spectral response of the microaggregates of Latosols of the Central Plateau**. 2015. 185 p. Tese de Doutorado em Agronomia – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

## ABSTRACT

The Vis-NIR spectra collected from soil samples sieved in mesh 2.0 mm suffer effect of the microaggregates present in these samples. Thus, the microaggregates may assist in discretization of soil profiles and analysis of the spatial variability of its attributes, however, may hinder the construction of prediction models. The aim of the thesis was to study the effect of microaggregates of the constitution of Vis-NIR spectrum, as well as mineralogy and organic matter. The study was conducted in two fields (A-1 and A-2) in a commercial farm. Two databases Latosols samples were used, one consisting of 11 pedological profiles, four in A-1 (L1, L2, L3 and L4), and seven in A-2 (L5, L6, L7, L8, L9, L10 and L11) and the other of 350 samples of the layers 0.05-0.10 m and 0.80-1.00 m of two fields. The four profiles of A-1 plot and the L10 profile of A-2 showed macromorphological porous massive structure and profiles L5, L6, L7, L8, L9 and L11da A-2 showed cohesive massive structure. 250-1000  $\mu\text{m}$  class was predominant in microaggregates  $<2000 \mu\text{m}$ . The wavelengths 400-2400 nm combined with principal component analysis (PCA) were sufficiently sensitive to discriminate the different latosols of plots. For the wavelengths of 700 nm and 2200-2300 nm were influenced by the ratio of organic matter and iron oxides (700 nm), and absorption intensity of kaolinite and gibbsite (2200 and 2300 nm). It is noteworthy that the spectral responses were not influenced by levels of these constituents, but also by the composition of these minerals and microaggregates of these soils. In the second chapter, it was observed that the deflection, scattering of reflected light and noise in the constitution of the spectra increases with increasing  $\Phi_{250-1000}$ , iron and aluminum oxides content and organic matter in the formation of microaggregates. Thus, the higher the mass  $\Phi_{250-1000}$  a higher variability of the spectral response of these soils. Likewise, the ratio  $R_{\text{Cie}}$  with  $\Phi_{250-1000}$  associated with the disorganization of mineral gave an inherent deflection for each profile and to distinguish these Latosols. Accordingly, in the third chapter we observed that the micromorphological soil differences may be analyzed using the Vis-NIR spectra for different intensities of reflection wavelengths between 400-510, 1800-1950, 2000-2218, and especially 2218- 2290 nm. The reflectance difference of inflection wavelengths between 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 and 2218-2290 nm allowed the discrimination Latosols depending on macromorphological porous cohesive or massive structure, and as a result, within each macromorfológico group, profiles were discriminated according to their degree of weathering. Due to this relationship, in the fourth chapter we noted that the spatial variability of the DIR of the spectra between 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 and 2218-2290 nm is subject to variability of soil properties where highly weathered soils reduce DIR these wavelengths. The DIR spatial correlation with main components allowed to relate the spatial variability of spectral characteristics with soil attributes, helping to build thematic maps of these attributes without intermediate calibration models. In contrast, in the fifth chapter, we see that the proportional increase of 250-1000  $\mu\text{m}$  class increased the variability of the light absorption at a wavelength between 401 and 2430 nm and difficult to observe the physicochemical list of Mehlich-1 phosphorus ( $P_M$ ) and remaining phosphorus (Prem) with the spectra since this ratio is dependent on the organic matter and mineralogy or without a physical-chemical specific relationship between them. And, the morphological characteristics more pronounced as "latossolic", the higher the noise in the Vis-NIR spectra can generate

prediction models made with a "mathematical coincidence", without necessarily having a relation between the attribute of interest and the peak absorption Soil light spectrum.

**Keyword:** Principal Component Analysis. Gibbsite. Phosphorus Mehlich-1. Remaining phosphorus

## LISTA DE TABELAS

### ARTIGO A

<b>Tabela 2.1</b>	Coefficiente de correlação de Pearson entre os dois primeiros componentes da ACP e os atributos das amostras de solo ( $n = 88$ ). ....	52
<b>Tabela 2.2</b>	Coefficiente de correlação de Pearson entre a intensidade de absorção da caulinita ( $I_{Ct}$ ) e gibsita ( $I_{Gb}$ ) e os atributos das amostras de solo ( $n=88$ ). ....	52
<b>Tabela 2.3</b>	Matriz de significância ( $p$ -valor) obtida pela comparação das absorbâncias a 700 nm dos espectros das amostras da camada 0,80-1,00 m dos 11 perfis de solo, somente diferenças significativas a 1% de probabilidade foram consideradas (**). ....	54
<b>Tabela 2.4</b>	Matriz de significância ( $p$ -valor) obtida pela comparação das absorbâncias nos comprimentos de onda de 2205 e 2265 nm dos espectros das amostras da camada 0,80-1,00 m dos 11 perfis de solo, somente diferenças significativas a 1% de probabilidade foram consideradas (**). ....	55

### ARTIGO B

<b>Tabela 3.1</b>	Características microestruturais e dos espectros da camada superficial (0,05-0,10 m) e subsuperficial (0,80-1,00 m) dos perfis, separados em função da estrutura morfológica. ....	69
-------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<b>Tabela 3.2</b>	Coefficientes de correlação de Pearson significativos dos atributos do solo com a proporção de microagregados predominantes na amostra ( $\Phi_{250-1000}$ ), com os atributos dos espectros ( $RI_{CIE}$ , $I_{Ct}$ e $I_{Gb}$ ) e com os comprimentos de onda de sete perfis de solos ( $n=63$ , $p \leq 0,05$ ).....	72
-------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

### ARTIGO C

<b>Tabela 4.1</b>	Classe de microagregados das camadas 0,05 – 0,10 e 0,80 – 1,00 m dos sete perfis [média, $g\ cm^{-3}$ ( $\pm$ desvio padrão)].....	88
<b>Tabela 4.2</b>	Análise de componentes principais e a comunalidade dos atributos do solo e do espectro da amostra total das camadas 0,05-0,10 e 0,80-1,00 m. ....	92

### ARTIGO D

<b>Tabela 5.1</b>	Estatística descritiva dos atributos químicos, físico-hídricos e mineralógicos da camada 0,80-1,00 m dos Latossolos estudados.....	110
<b>Tabela 5.2</b>	Componentes principais e comunalidade da camada 0,80-1,00 m dos Latossolos estudados. ....	112
<b>Tabela 5.3</b>	Variabilidade espacial das variáveis latentes dos componentes principais e das diferenças de inflexão de reflectância de seis regiões do espectro Vis-NIR da camada 0,80-1,00 m dos Latossolos estudados. ....	113

<b>Tabela 5.4</b>	Atributos físicos e mineralógicos do resultado da análise de agrupamento realizada com os seis primeiros componentes principais da ACP que apresentaram grau de dependência espacial forte a moderada. ....	115
<b>Tabela 5.5</b>	Atributos topográficos dos três grupos presentes na área estudada (Figura 1b). ....	115
<b>Tabela 5.6</b>	Parâmetros dos semivariogramas cruzados entre os sete componentes principais e as seis DIR dos espectros da camada 0,80-1,00 m dos Latossolos estudados. ....	117

## ARTIGO E

<b>Tabela 6.1</b>	Estatística descritiva do teor de argila, atributos químicos e mineralógicos das amostras de Latossolos (n= 265) dos conjuntos de calibração (perfis, n=88) e validação (superfície n=177). ....	133
<b>Tabela 6.2</b>	Coefficiente de correlação entre os espectros da solução de referência, $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , e os espectros das soluções resultantes das extrações de $P_M$ e $P_{rem}$ dos Latossolos com mineralogia variando de caulinitica (Ct) a Oxídica, das camadas 0,05-0,10 e 0,80-1,00 m (n=3). ....	134
<b>Tabela 6.3</b>	Correlação dos teores de $P_M$ e $P_{rem}$ com a argila, mineralogia e carbono orgânico do solo (n=265). ....	138
<b>Tabela 6.4</b>	Resultados da calibração e validação para os teores de fósforo Melhich-1 ( $P_M$ ) e remanescente ( $P_{rem}$ ) conforme o método de pré - tratamento dos espectros (primeira e segunda derivada, 144 e 244, com e sem retirada de tendência, SVN e SNVD). ....	140

## LISTA DE FIGURAS

### INTRODUÇÃO

<b>Figura 1.1</b>	Distribuição geográfica dos Latossolos no Brasil (a), no bioma Cerrado (b) e no Planalto Central Fonte: Reatto (2009).....	28
<b>Figura 1.2</b>	Imagens de agregados da camada superficial de um Latossolo com 75% de argila. Em mata nativa, agregados de formato granular, distintos e envoltos por espaço poroso (a). Na camada superficial, cultivado com feijão, agregados distintos e de formato granular (b). Fonte: Vrdoljak e Sposito, 2002).....	29
<b>Figura 1.3</b>	Exemplo do arranjo de microestrutura de microagregados de um Latossolo gibsitico (na figura superior direita, A, gibsitita e B, óxido de ferro) (a) e microestrutura de Latossolo caulinitico (na figura inferior direita, A, caulinita, B, óxidos de ferro e C, material orgânico) (b). Fonte: Ferreira <i>et al.</i> (1999).....	30
<b>Figura 1.4</b>	Espectro eletromagnético. Fonte: Oliveira (2011). ....	32
<b>Figura 1.5</b>	Reflexão especular e difusa produzida pela incidência de luz no solo. Fonte: Barrón <i>et al.</i> (2000). ....	37
<b>Figura 1.6</b>	Ilustração da distorção não simétrica da banda, causada pelo efeito do tamanho e forma das partículas no espectro. ....	38

### ARTIGO A

<b>Figura 2.1</b>	Média e desvio padrão dos espectros entre 400 e 2400 nm das amostras dos perfis (camadas 0,00-0,05, 0,05-0,10, 0,125-0,175, 0,225-0,275, 0,325-0,375, 0,725-0,775, 0,875-0,925, 1,075-1,125 m, n= 88).....	49
<b>Figura 2.2</b>	Autovalores da ACP para o primeiro (A1) e segundo componente (A2) derivados de 88 amostras dos 11 perfis. ....	50
<b>Figura 2.3</b>	Projeção das coordenadas do primeiro (CP1) e segundo (CP2) componentes principais dos perfis das glebas A-1 (a) e A-2 (b).....	51

<b>Figura 2.4</b>	Coefficiente de correlação dos teores totais dos elementos ( $\text{g kg}^{-1}$ ) e da razão $\text{MO/Fe}_2\text{O}_3$ com os comprimentos de onda entre 400 a 2400 nm ( $n=88$ ). .....	53
<b>Figura 2.5</b>	Correlação entre os valores de absorvância a 700 nm e a razão $\text{MO/Fe}_2\text{O}_3$ para as amostras dos perfis L1 (muito argilosa), L6 (média) e L8 (argilosa). .....	53

## ARTIGO B

<b>Figura 3.1</b>	Correlação entre o inverso da densidade do solo e a proporção de massa dos microagregados com diâmetros $<1000$ ( $\Phi_{<1000}$ ), $<500$ ( $\Phi_{<500}$ ) e entre 250-1000 $\mu\text{m}$ ( $\Phi_{250-1000}$ ). ns, correlação não significativa ( $p<0,05$ ). .....	66
<b>Figura 3.2</b>	Distribuição de frequência das classes de microagregados com diâmetros entre 1000– 2000, 500 – 1000, 250 – 500, 105 – 250 e $<105$ $\mu\text{m}$ da camada 0,80 – 1,00 m dos sete perfis ( $n=21$ ). ** $p\leq 0,01$ . .....	68
<b>Figura 3.3</b>	Características espectrais das camadas 0,05-0,10 e 0,80-1,00 m do conjunto de 63 espectros (a) e dos perfis L1 (b), L2 (c), L3 (d), L4 (e), L5 (f), L6 (g) e L7 (h). ▼ d.e., distância euclidiana dos comprimentos de onda entre 400-730 e 2100-2350 nm das camadas 0,05-0,10 e 0,80-1,00 m. ....	70
<b>Figure 3.4</b>	Intensidade de absorção do $\text{RI}_{\text{CIE}}$ (a) e da razão de intensidade de absorção da caulinita ( $I_{\text{Ct}}$ ) e gibsitita ( $I_{\text{Gb}}$ ) (b) dos espectros em função da proporção de $\Phi_{250-1000}$ ( $n=63$ ) .....	71
<b>Figura 3.5</b>	Correlação da proporção de $\Phi_{250-1000}$ da camada 0,80-1,00 m determinado nos sete perfis com os valores preditos a partir da equação desenvolvida nesse estudo e proposta por Volland-Tuduri et al. (2005) (a). Correlação do Índice de Vermelho ( $\text{RI}_{\text{CIE}}$ ) (b) e da intensidade de absorção da razão caulinita gibsitita (c) com os valores de $\Phi_{<0,84}$ preditos a partir da equação de Volland-Tuduri et al. (2005). .....	78

## ARTIGO C

- Figura 4.1** Distribuição granulometria dos microagregados (Frequência acumulada) presentes nos perfis de Latossolos com estrutura maciça porosa (♦, L1 e L2) e maciça coesa (■, L3, L4, L5, L6 e L7) das camadas 0,80-1,00 m (a) e 0,05-0,10 m (b)..... 87
- Figura 4.2** Espectros da amostra total e das classes de microagregados das camadas 0,05-0,10 e 0,80-1,00 m dos perfis L1 (a,b), L2 (c,d), L3 (e,f), L4 (g, h), L5 (i,j), L6 (k,l) e L7 (m,n). As setas indicam uma das regiões do espectro onde o aumento da intensidade de absorção com a redução do diâmetro do microagregado não é monotônica..... 90
- Figura 4.3** Espectros dos minerais puros, da amostra total e das cinco classes de agregados da camada 0,80-1,00 m do perfil L1 (a), a primeira derivada dos espectros da amostra total e das classes de microagregados deste perfil (b) e a ampliação dos comprimentos de onda próximos de 2200 nm (c), apresentando a quase perfeita coalescência dos espectros da amostra total e das classes de microagregados em relação ao espectro médio dos minerais puros..... 91
- Figura 4.4** Dendrograma para discretização dos Latossolos..... 94
- Figura 4.5** Ampliação dos comprimentos de onda entre 2218-2290 nm dos espectros de reflectância da camada 0,80-1,00 m dos sete Latossolos..... 95

## ARTIGO D

- Figura 5.1** Dendrograma resultante da análise de agrupamentos dos cinco primeiros componentes principais da ACP (a) e o mapa temático da análise de agrupamentos, baseada nos seis primeiros componentes principais dos atributos do solo da tabela 2 (b). ..... 114

<b>Figura 5.2</b>	Mapa temático da diferença da inflexão de reflectância dos comprimentos de onda entre 400-510 (a), 730-930 (b), 1290-1450 (c), 1800-1950 (d), 2000-2218 (e) e 2218-2290 nm (f) dos espectros da camada 0,80-1,00 m dos Latossolos estudados. ....	117
-------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

## ARTIGO E

<b>Figura 6.1</b>	Espectros de reflectância difusa Vis-NIR da solução de referência ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) (a), das soluções resultantes da extração do $\text{P}_M$ (b) e Prem (c) das camadas 0,05 – 0,10 e 0,80 – 1,00 m, (d) espectros das soluções de referência, $\text{P}_M$ e Prem na região entre 800 e 1100 nm. Os espectros foram apresentados em função da mineralogia das amostras, classificados como caulinítico (Ct), caulinítico – oxidico (Ct-Oxidico) e Oxidico. ....	135
<b>Figura 6.2</b>	Coefficiente de correlação entre os teores de $\text{P}_M$ e Prem e os espectros das suas respectivas soluções (a) e os espectros do solo (b). ....	136
<b>Figura 6.3</b>	Modelo de regressão entre os teores de $\text{P}_M$ e a razão entre fósforo e carbono orgânico presentes na solução extratora do $\text{P}_M$ das camadas 0,05 – 0,10 m e 0,80 – 1,00 m dos 11 perfis.....	137
<b>Figura 6.4</b>	Primeira derivada dos espectros de reflectância difusa Vis-NIR das amostras dos 11 perfis (n=88) utilizados para calibração dos modelos. ....	139
<b>Figura 6.5</b>	Loading dos componentes principais desmembrados da RMQPm do modelo SNV 144 do $\text{P}_M$ (a) e do modelo SNVD 144 do Prem (b). ....	141
<b>Figure 6.6</b>	Valores obtidos versus preditos na validação cruzada (RMQPm) da calibração dos modelos com pré tratamento SNV 144 para o $\text{P}_M$ (a, $R^2_c=0,76$ , n=77) e SNVD 144 para o Prem (b, $R^2_c=0,93$ , n=87) e os valores obtidos versus preditos da validação do modelo SNVD 144 do Prem (c, $R^2_v=0,48$ ).....	142
<b>Figura 6.7</b>	Coefficientes de correlação entre os espectros e a razão matéria orgânica ferro, matéria orgânica, caulinita (Kt), gibsitita (Gb), goetitita (Gt) e hematita (Hm) dos perfis.....	143

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	24
<b>1 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	26
1.1 PLANALTO CENTRAL BRASILEIRO .....	26
1.2 OS LATOSSOLOS .....	27
1.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA .....	32
1.4 BREVE HISTÓRICO DA ESPECTROSCOPIA NA CIÊNCIA DO SOLO.....	34
1.5 CONSEQUÊNCIAS DA TRANSFORMAÇÃO DO MÉTODO DE COLETA DOS ESPECTROS .....	36
1.6 EQUILÍBRIO ENTRE ANÁLISE ESPECTRAL E QUIMIOMETRIA .....	39
1.7 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA E MAPEAMENTO DIGITAL DO SOLO .....	39
<b>CAPÍTULO I</b> .....	43
<b>2 ARTIGO A: DISCRIMINAÇÃO DE SOLOS USANDO A ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA VIS-NIR EM TOPOSSEQUENCIA LOCAL</b> .....	44
2.1 RESUMO .....	44
2.2 INTRODUÇÃO .....	45
2.3 MATERIAL E MÉTODOS .....	47
2.3.1 Áreas de Estudo, Amostragem e Análise de Solos.....	47
2.3.2 Coleção de Espectros.....	48
2.3.3 Análise Estatística .....	48
2.4 RESULTADOS .....	49
2.4.1 Caracterização do Espectro .....	49
2.4.2 Análise de Componentes Principais .....	50
2.4.3 ACP Versus Propriedades do Solo .....	51
2.4.4 Discriminação entre Solos .....	54
2.5 DISCUSSÃO .....	55

2.5.1	Ambiente Pedológico .....	55
2.5.2	Caracterização do Espectro .....	55
2.5.3	Análise de Componentes Principais (ACP).....	56
2.5.4	ACP e as Propriedades do Solo .....	57
2.5.5	Discriminação entre os Solos .....	58
2.6	CONCLUSÕES .....	60

## CAPÍTULO II .....

61

### **3. ARTIGO B: ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA VIS-NIR E SUA RELAÇÃO COM OS MICROAGREGADOS: UMA ILUSTRAÇÃO COM LATOSSOLOS .....**

62

3.1	RESUMO .....	62
3.2	INTRODUÇÃO .....	63
3.3	MATERIAL E MÉTODOS .....	64
3.3.1	Coleta de Amostras e Caracterização dos Solos.....	64
3.3.2	Fracionamento dos Microagregados.....	65
3.3.3	Análises vis-NIR .....	66
3.3.4	Análises Estatísticas .....	67
3.4	RESULTADOS .....	68
3.4.1	Os Latossolos Estudados .....	68
3.4.2	Distribuição Granulométrica de Microagregados ( $\Phi$ ).....	68
3.4.3	Os espectros e os microagregados das amostras .....	69
3.4.4	Relação dos Comprimentos de Onda, RICIE, ICt e IGb com os Atributos do Solo.....	70
3.5	DISCUSSÃO .....	73
3.5.1	Atributos dos Espectros (RICIE, ICt e IGb) Versus Atributos do Solo .....	73
3.5.2	Os espectros dos Perfis de Estrutura Maciça Coesa .....	75
3.5.3	Os espectros dos Perfis de Estrutura Maciça Porosa.....	76
3.5.4	Predição do $\Phi$ pela Equação Proposta por Volland-Tuduri et al. (2005).....	77
3.6	Conclusões.....	79

## CAPÍTULO III .....

80

<b>4</b>	<b>ARTIGO C: CARACTERIZAÇÃO VIS-NIR DE FRAÇÕES DE MICROAGREGADOS DE LATOSSOLOS E SUA RELAÇÃO COM A RESPOSTA ESPECTRAL DO SOLO NÃO FRACIONADO</b> .....	<b>81</b>
4.1	RESUMO .....	81
4.2	INTRODUÇÃO .....	82
4.3	MATERIAL E MÉTODOS .....	84
4.3.1	Solos, Coleta e Metodologias de Análises.....	84
4.3.2	Análises Vis-NIR.....	84
4.3.3	Análise Estatística .....	85
4.4	RESULTADOS .....	86
4.4.1	Classes de Microagregados (Tabela 4.1 e Figura 4.1a,b).....	86
4.4.2	Caracterização do Espectro da Amostra Total (< 2000 µm) e das Classes de Microagregados .....	87
4.4.3	Influência das Classes de Microagregados na DIR do Espectro da Amostra Total do Solo.....	91
4.4.4	Agrupando os solos pela DIR.....	94
4.5	DISCUSSÃO .....	95
4.5.1	Caracterização dos Espectros da Amostra Total (< 2000µm) e das Classes de Microagregados .....	95
4.5.2	O Efeito das Massas de Microagregados Sobre os Espectros da Amostra Total.....	96
4.5.3	Relação dos Espectros da Amostra Total com os Atributos do Solo .....	97
4.5.4	Distinção de Solos Através da DIR dos Comprimentos de Onda entre 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm. ....	99
4.6	CONCLUSÕES .....	101
	<b>CAPÍTULO IV</b> .....	<b>102</b>
<b>5</b>	<b>ARTIGO D: MAPAS TEMÁTICOS DE LATOSSOLOS CONSTRUÍDOS COM AUXÍLIO DA ESPECTROSCOPIA VIS-NIR</b> .....	<b>103</b>

5.1	RESUMO .....	103
5.2	INTRODUÇÃO .....	104
5.3	MATERIAL E MÉTODOS .....	107
5.3.1	Caracterização da Área.....	107
5.3.2	Procedimento de Amostragem e Análises.....	107
5.3.3	Determinação da Variabilidade Espacial de Atributos do Solo e da Diferença de Inflexão de Reflectância.....	108
5.3.4	Correlação Espacial entre as Componentes da ACP e os Atributos dos Espectros.....	109
5.4	RESULTADOS .....	110
5.4.1	Local de Estudo .....	110
5.4.2	Análise de Componentes Principais dos Atributos do Solo .....	111
5.4.3	Variabilidade Espacial dos Atributos do Solo.....	111
5.4.4	Variabilidade Espacial da Diferença de Inflexão de Reflectância dos Espectros do Solo .....	116
5.4.5	Correlação Espacial entre os Componentes da ACP e a DIR dos Espectros do Solo .....	117
5.5	DISCUSSÃO .....	119
5.5.1	Variabilidade Espacial dos Componentes Principais .....	119
5.5.2	Variabilidade Espacial da Diferença de Inflexão de Reflectância e a Correlação Espacial com os Componentes Principais.....	121
5.6	CONCLUSÕES .....	123
<b>CAPÍTULO VI.....</b>		<b>125</b>
<b>6</b>	<b>ARTIGO E: ESPECTROSCOPIA VIS-NIR, MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE FOSFATO E INTERAÇÕES COM OS ATRIBUTOS DO SOLO .....</b>	<b>126</b>
6.1	RESUMO .....	126
6.2	INTRODUÇÃO .....	127
6.3	MATERIAL E MÉTODOS .....	129
6.3.1	Procedimento de Amostragem .....	129

6.3.2	Procedimento Analítico .....	129
6.3.3	Coleção de Espectros Vis-NIR.....	129
6.3.3.1	Espectro do solo .....	129
6.3.3.2	Espectro das soluções .....	129
6.4	PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE $P_M$ E $P_{REM}$ PARA COLETA DOS ESPECTROS.....	130
6.5	ESPECTROS DE REFERÊNCIA DO FOSFATO .....	130
6.6	PRÉ-PROCESSAMENTO DOS ESPECTROS DO SOLO.....	130
6.6.1	Criação e Calibração dos Modelos .....	131
6.6.2	Correlação entre os Espectros e as Concentrações de P das Soluções e Amostras de Solo.....	132
6.7	RESULTADOS .....	133
6.7.1	Os Solos.....	133
6.7.2	Análise qualitativa dos espectros das amostras dos perfis de solo .....	134
6.7.2.1	Espectro da solução .....	134
6.7.2.2	Espectro do solo .....	139
6.7.3	Modelagem e Predição .....	139
6.8	DISCUSSÃO .....	143
6.8.1	Amostras dos Perfis de Solos .....	143
6.8.2	Espectros e a Concentração de $P_M$ e $P_{REM}$ nos Solos .....	144
6.8.2.1	Espectros das soluções de extração de fosfato $P_M$ e $P_{rem}$ .....	144
6.8.2.2	Espectros das amostras de solo.....	145
6.8.3	Construção dos Modelos .....	147
6.8.4	Considerações Finais .....	148
6.9	CONCLUSÕES.....	149
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES GERAIS .....</b>	<b>151</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>152</b>
	<b>APÊNDICES.....</b>	<b>173</b>

## INTRODUÇÃO

A espectroscopia Vis-NIR corresponde ao intervalo de comprimentos de onda entre 400 e 2400 nm, sendo a energia do espectro eletromagnético o suficiente para promover os menores estados vibracionais de excitação nas moléculas (transição vibracional fundamental), sem haver excitação de elétrons (Pasquini, 2003).

A espectroscopia Vis-NIR está entre as metodologias que permite elucidar os mecanismos de reação em pequena escala (molecular), e, no século XX, permitiu avanços significativos em estudos nas áreas ambientais (Sparks, 2003).

Apesar do seu potencial, é possível mencionar que a espectroscopia de reflectância difusa apresentou dois momentos distintos: o primeiro, quando foi desenvolvido no século XIX, para caracterização mineralógica de solos sendo um método complementar ao raio-X, e onde, diversos pré tratamentos das amostras eram pré requisitos para a coleta de um bom espectro; e, o segundo momento, a partir da década de 1930, quando a maior parte dos trabalhos utilizam amostras de solo secas ao ar e peneiradas em malha 2 mm acondicionadas em cubetas, sendo os espectros coletados diretamente, sem nenhum pré tratamento.

Os espectros de solo em amostras peneiradas em malha 2 mm mostram-se fortemente dependentes da rugosidade dos agregados presentes na amostra. No entanto, as relações físico-químicas entre as características do espectro e as propriedades do solo têm sido pouco salientadas.

Pode-se considerar que os espectros eletromagnéticos não ocupam, até o momento, um nível de interesse importante dentre os métodos definidos para distinguir classes de solo. Mas, devido ao potencial do sensoriamento remoto aplicado a solos, essa situação se reverterá no futuro (Ver, por exemplo, as expectativas do Digital Soil Mapping).

O estudo do efeito dos agregados presentes na amostra peneirada a 2 mm sobre a constituição dos espectros pode melhorar o entendimento das relações físico-químicas entre o espectro e o solo. Uma vez que a radiação eletromagnética da luz em um comprimento de onda específico corresponde a uma determinada escala de detecção de uma partícula (O'Day, 1999), Entende-se que, no caso de amostras de solo, dependendo dos seus constituintes e características físicas (tamanho, forma, rugosidade e natureza), a radiação da luz causa vibrações individuais de alongamento ou estiramento nas ligações das moléculas que absorvem a luz em diferentes intensidades (Miller, 2001), onde, a heterogeneidade da amostra aumenta a heterogeneidade da resposta espectral.

Uma proporção importante das coberturas pedológicas tropicais é formada por solos altamente intemperizados, amarelos a vermelhos, profundos, com fase mineral argilosa 1:1, com organizações estruturais e microestruturais peculiares. Os Latossolos em sua concepção atual apresentam um horizonte diagnóstico Bw (B latossólico) que se caracteriza por uma estrutura microagregada fina a muito fina, fortemente desenvolvida e granular, organizada em *units* ou *peds* (em inglês). A organização destas microestruturas em uma estrutura subangular maciça porosa ou coesa também é observada. Essa estrutura granular é composta de agregados esféricos arredondados, de tamanho inferior a 2 mm, cujo diâmetro médio comumente observado está entre 50 e 300  $\mu\text{m}$ . Dado as especificidades destes agregados pode-se considerar que os Latossolos são um bom modelo para análise dos efeitos das amostras de 2 mm sobre a constituição dos espectros.

Desta forma, a tese foi desenvolvida visando avaliar o efeito dos microagregados nas respostas espectrais de Latossolos.

## 1 REVISÃO DE LITERATURA

### 1.1 PLANALTO CENTRAL BRASILEIRO

Os Latossolos contemplados na tese estão localizados no Planalto Central Brasileiro. A mais antiga datação da presença do homem no planalto central é de 12 mil anos, cujo clima seria mais frio do que atualmente e entre 9000 e 7500 anos AP (até o presente) houve uma elevação da temperatura, umidade do ar e do período seco (Beltran, 1944).

Somente no século XX, principalmente a partir da crise de 1930, com a economia nacional determinada pelo mercado interno e menos dependente do externo e a chegada da estrada de ferro em Goiânia, que permitiu maior vínculo econômico com a região sudoeste, a ocupação do cerrado foi efetiva e estimulada pelo governo através do programa “marcha para o oeste”. Esse processo de colonização marcou a integração do centro oeste com a economia nacional, e foi fortemente estimulado a partir de 1960 quando o centro oeste passa a ser uma fronteira agrícola (Beltran, 1944; Montagnhani e Lima, 2011).

Após a construção de Brasília em 1960, notadamente nos anos de 1970, a região centro oeste passou a ser, além de fronteira agrícola, região de recepção de indústrias. Nessa época, a pecuária extensiva de corte e a produção de alimentos básicos (feijão, café, cana de açúcar, etc) foram substituídas pelas culturas que geravam divisas para exportação, a soja (Montagnhani e Lima, 2011). Assim, enquanto outras regiões do Brasil sofriam com a crise do petróleo e da dívida externa do país o centro oeste passava por uma fase de intensa modernização agroindustrial, com adoção de sistemas de produção mais intensivos, aumento da mecanização, utilização de insumos químicos nas lavouras e fertilização do solo.

Atualmente, no século XXI, o centro oeste apresenta uma economia mais independente das regiões sul e sudeste e, especificamente em 2009, os serviços ecossistêmicos proporcionados pelo bioma Cerrado passaram a ser considerados no cenário internacional, durante a conferência de Copenhague sobre Mudanças Climáticas (Turetta *et al.*, 2010).

Portanto, o desafio é manter e/ou melhorar os sistemas produtivos, vislumbrando a manutenção dos serviços ambientais dos solos dessa região (Brossard e Barcellos, 2005), resultado muito aquém do que deveria, pois a transformação da mata nativa em áreas agrícolas tem apresentado um alto custo ambiental, perda de biodiversidade, erosão e degradação do solo, poluição da água e desbalanços no ciclo do carbono, com provável modificação no regime climático da região (Klink e Machado, 2005).

## 1.2 OS LATOSSOLOS

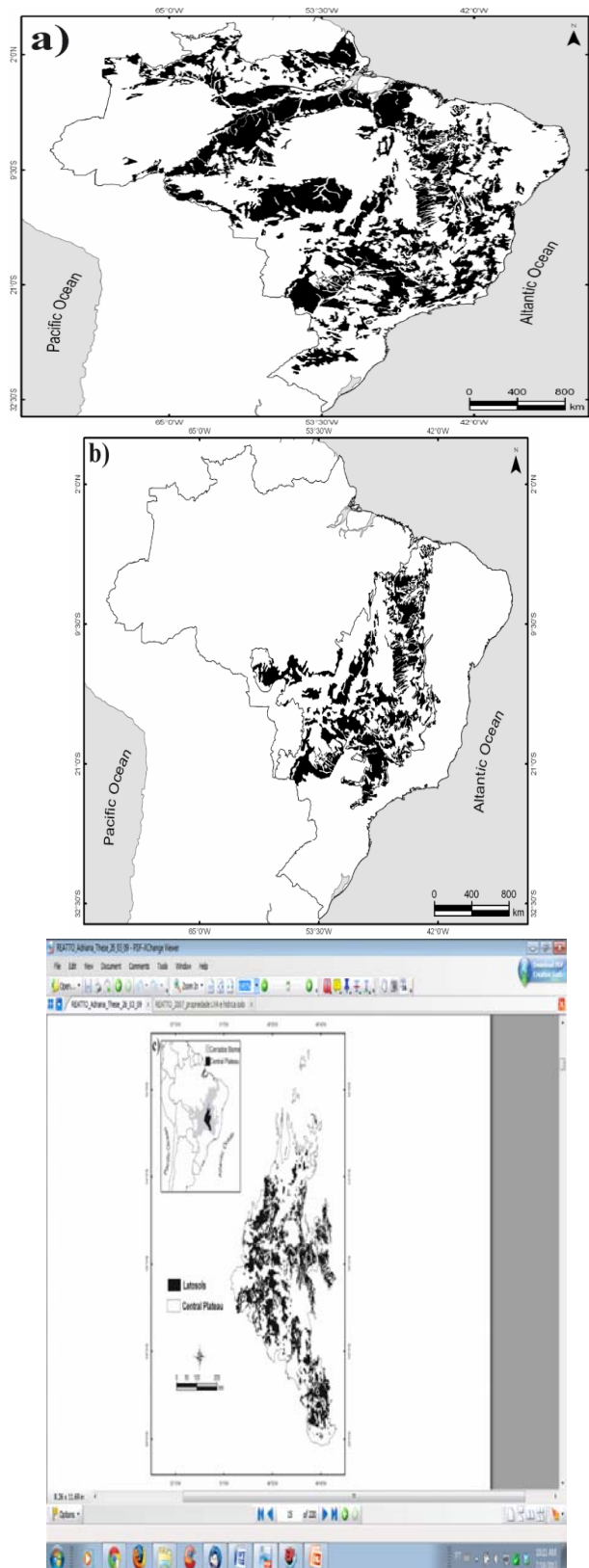
Os Latossolos podem ser um modelo interessante para estudos dos efeitos da morfologia do solo e dos agregados sobre os espectros. Os Latossolos, conforme o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Santos *et al.*, 2006) correspondem aos Ferralsols da (IUSS Working Group Wrb, 2006). Ocupam uma área de mais de 2.600.000,00 km<sup>2</sup> (31,4 %) do território brasileiro, conforme mapa de solos do Brasil na escala de 1:5000.000 (Figura 1.1a), e correspondem a 46% dos solos da região do Cerrado (Figura 1.1b) (Adámoli *et al.*, 1986) e 40% dos solos do Planalto Central, que está inserido dentro do bioma Cerrado (Figura 1.1c).

As características dos Latossolos evidenciam avançado grau de intemperismo, com alteração quase completa dos minerais primários e argilas 2:1, seguida de intensa dessilicatização e, conseqüente acúmulo de minerais do tipo 1:1, óxidos de ferro e alumínio e minerais primários resistentes ao intemperismo (Ker, 1997; Gomes *et al.*, 2004; Santos *et al.*, 2006), resultando em uma fração argila dominada por minerais de baixa atividade e presença de óxi-hidróxidos de ferro, alumínio, manganês e titânio nas frações silte e areia, principalmente nos Latossolos argilosos e muito argilosos (Gomes *et al.*, 2004; IUSS Working Group Wrb, 2006; Reatto *et al.*, 2008).

Quimicamente, os Latossolos do Planalto Central apresentam baixos teores de carbono, baixa capacidade de troca de cátions (<16 cmol<sub>c</sub> Kg<sup>-1</sup> de argila), alta capacidade de adsorção de fósforo e níveis de acidez, em muitos casos, prejudicial às plantas (Ker, 1997; Gomes *et al.*, 2004; Vendrame *et al.*, 2010).

Dos Latossolos do Planalto Central, aproximadamente 28% corresponde ao Latossolo Vermelho, tendo a hematita como principal oxi-hidróxido de ferro, em torno de 10% correspondem ao Latossolo Vermelho Amarelo, com proporções variáveis de hematita e goetita, e por volta de 2% são classificados como Latossolo Amarelo, sendo a goetita a principal forma de oxi-hidróxido de ferro.

**Figura 1.1** – Distribuição geográfica dos Latossolos no Brasil (a), no bioma Cerrado (b) e no Planalto Central

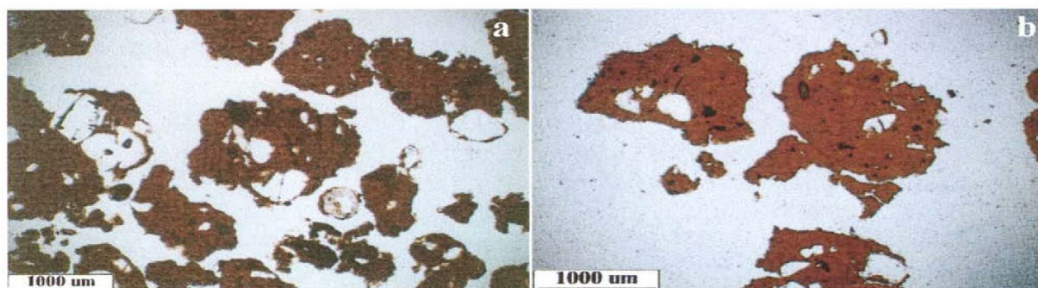


Fonte: Reatto (2009)

Morfologicamente, os Latossolos argilosos e muito argilosos são caracterizados por apresentar fraca diferenciação vertical dos horizontes, estrutura microagregada de forma granular fortemente desenvolvida ou estrutura em blocos subangulares moderado ou fracamente desenvolvida (Ker, 1997; Balbino, Brossard, *et al.*, 2002; Santos *et al.*, 2006). A micromorfologia dos Latossolos apresentam tendência de um fundo matricial organizado em microagregados, forte porosidade e intensa atividade biológica (Beaudou, 1972).

Resende (1976) observou que o plasma de Latossolo Roxo (atual Latossolo Vermelho, Santos *et al.* (2006) é organizado em grânulos predominantemente simples, com cavidades interconectadas, sem irregularidades e na forma de mamilos, e Vrdoljak e Sposito (2002) observaram, em Latossolo de textura muito argilosa, que os agregados apresentaram – se bem separados um do outro, completamente rodeados por espaço poroso (Figura 1.2a, b).

**Figura 1.2** – Imagens de agregados da camada superficial de um Latossolo com 75% de argila. Em mata nativa, agregados de formato granular, distintos e envoltos por espaço poroso (a), Na camada superficial, cultivado com feijão, agregados distintos e de formato granular (b)

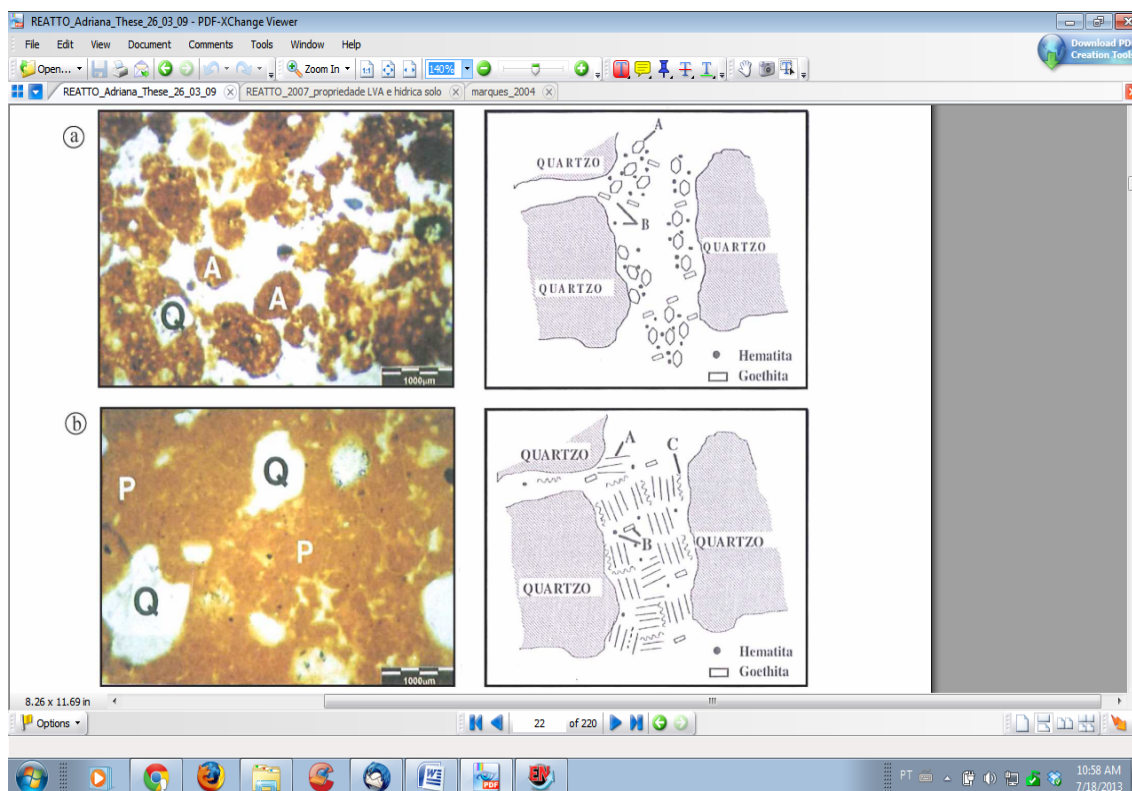


Fonte: Vrdoljak e Sposito (2002)

Volland-Tuduri (2005) observaram, em topossequência no Planalto Central, que os Latossolos podem apresentar microagregado de forma subarredondada ou subangular com tamanho variável de 50 a 600  $\mu\text{m}$ , ou microagregado de morfologia mais homogênea, arredondados de tamanho bastante uniforme e diâmetro próximo de 500  $\mu\text{m}$ . A predominância de um tipo sobre o outro está ligado ao mineral predominante, uma vez que, a presença dos óxidos de ferro e alumínio mais a matéria orgânica tendem a desorganizar as partículas do solo (Resende, 1997) em escala microscópica (Ferreira *et al.*, 1999). Assim, solos com predominância de óxidos, principalmente a gibsita e a goetita associada à matéria orgânica, tendem a apresentar macroestrutura do tipo granular, subarredondada ou subangular fortemente desenvolvida, com presença de cavidades interconectadas (Figura 1.3a) e predominância de poros de empacotamento composto (Ferreira *et al.*, 1999). Já, solos com predominância da caulinita apresentam pouca tendência de desenvolvimento das

microestruturas, com predomínio de estrutura em blocos subangulares, devido ao ajuste organizado face a face das placas de caulinita (Figura 1.3b) (Ferreira *et al.*, 1999, Vrdoljak e Sposito, 2002).

**Figura 1.3** – Exemplo do arranjo de microestrutura de microagregados de um Latossolo gibsítico (na figura superior direita, A, gibsitita e B, óxido de ferro) (a) e microestrutura de Latossolo caulínítico (na figura inferior direita, A, caulinita, B, óxidos de ferro e C, material orgânico (b)



Fonte: Ferreira *et al.* (1999)

Os Latossolos mais oxidicos apresentam maior porosidade intra-agregados, principalmente os mais goetíticos e gibsíticos (Balbino, Bruand, *et al.*, 2002). Essa maior porosidade em relação aos Latossolos mais caulíníticos é resultado da desorganização promovida pelos óxidos de ferro e alumínio. A desorganização das partículas pela presença dos óxidos de ferro e alumínio pode ocorrer, principalmente, por três mecanismos: i) se ligam à superfície de outros minerais pelas suas arestas, promovendo um empilhamento desorganizado da argila (Camacho *et al.*, 1987; Vrdoljak e Sposito, 2002; Rozenbaum *et al.*, 2012); ii) em meio ácido, ambiente natural desses solos, as moléculas OH-Fe encontram-se ligadas a caulinita, e dependendo das características dessa caulinita, essas moléculas apresentam-se como ligante policatiônico para outras moléculas na constituição e organização interna dos microagregados, sendo este mesmo conceito valido para a gibsitita (Camacho *et al.*,

1987); e, iii) os microagregados  $<50\mu\text{m}$  podem ser caracterizados pela presença de óxidos de ferro e alumínio distribuídos aleatoriamente ao redor da matéria orgânica (Vrdoljak e Sposito, 2002).

Globalmente a porosidade intra-agregados dos Latossolos é constituída por espaços vazios morfologicamente lacunares, com ausência de disparidade do volume de poros em uma das direções x, y e z (Volland-Tuduri, 2005; Rozenbaum, *et al.*, 2012; Gargiulo *et al.* 2013). Essa porosidade apresenta uma matriz porosa fortemente isotrópica, devido à presença de partículas granulares separadas e completamente envoltas por espaço poroso, ligadas apenas em alguns pontos da superfície (Ferreira *et al.*, 1999, Vrdoljak e Sposito, 2002). Contudo, os microagregados destes Latossolos, contêm zonas reticulares anisotrópicas de aproximadamente  $800\ \mu\text{m}$  (Vrdoljak e Sposito, 2002). Embora os autores não tenham discutido a origem dessa anisotropia, ela pode ocorrer devido à formação de espaços vazios de formato ovóide causados pelos óxidos (Rozenbaum *et al.*, 2012), uma vez que se ligam à superfície de outros minerais pelas suas arestas, e devido à característica de ligante policatiônico dos óxidos, conforme discutido anteriormente. Deve-se considerar também a heterogeneidade da composição biogeoquímica dos óxidos de ferro e alumínio em escala micrométrica (Pallud *et al.*, 2010). Gargiulo *et al.* (2013) observaram que a presença de óxidos de ferro no microagregado aumenta o  $V_{\text{intra}}$  e que na presença de óxidos de ferro  $<5\mu\text{m}$  a formação de poros planares é quase ausente. Volland-Tuduri (2005) observaram que os microagregados de formato subangular ou subarredondados de tamanho entre  $60$  e  $500\ \mu\text{m}$  formados pelos óxidos, apresentam contornos poligonais com contornos retos seguidos de contornos curvilíneos, sendo este último responsável pela ausência de poros planares. Nesse sentido, os diferentes mecanismos de formação da porosidade e as diferentes formas cristalinas do ferro (goetita) e alumínio (gibbsite) presentes nos microagregados podem aumentar sobremaneira as chances de formação de espaços vazios dispareos ao longo dos eixos x,y e z dentro dos microagregados, o que caracteriza as fendas anisotrópicas desse material.

Para os Latossolos de textura média, o efeito da mineralogia na estrutura fica diluído, apresentando microestrutura do tipo de grãos de quartzo interligados ou microagregados entre grãos, caracterizando um plasma formado preferencialmente por massas aderidas aos grãos que dominam a matriz (Balbino, Bruand, *et al.*, 2002; Gomes *et al.*, 2004). Dessa forma, as diferenças mineralógicas não influenciam a microestrutura desses solos, cuja estrutura é caracterizada principalmente pelo efeito da granulometria (Hillel, 1998; Gomes *et al.*, 2004). Balbino, Bruand, et al. (2002) observaram que os Latossolos de textura média apresentam superfície específica entre  $15$  e  $18\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$  de solo, enquanto os Latossolos

argilosos apresentam superfície específica quatro vezes maior ( $44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , em área de Cerrado nativo). Os autores consideraram a superfície específica das frações de areia reativamente desprezível em relação à fração argila.

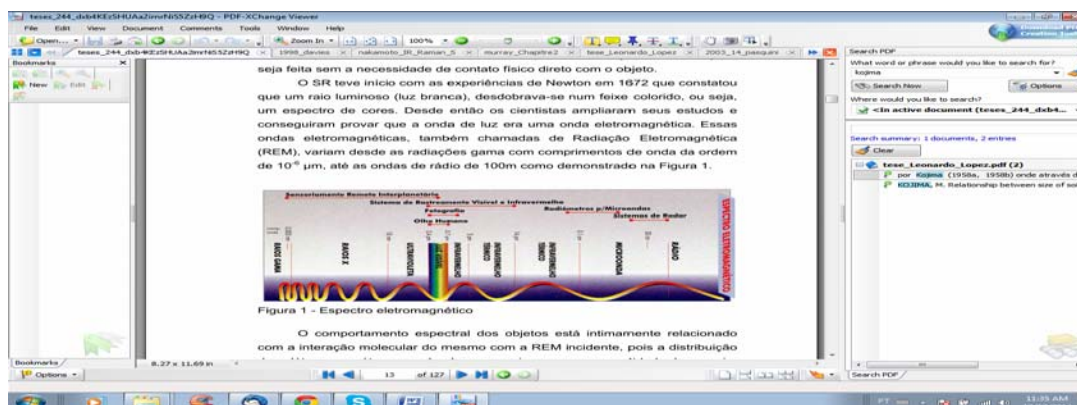
Assim, as características dos microagregados influenciadas pela textura, mineralogia e matéria orgânica, associadas às fendas anisotrópicas da porosidade intra-agregados podem aumentar sobremaneira as chances de formação de espaços vazios dispareos ao longo dos eixos x, y e z dentro dos microagregados, promovendo um ambiente heterogêneo que aumenta o ruído dos espectros e, conseqüentemente, a interferência negativa na análise das propriedades espectrais relacionadas aos atributos do solo, em contrapartida, pode atuar como a “impressão digital” (fingerprint) do solo na relação com sua resposta espectral em estudos de micromorfologia e classificação de solos.

### 1.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA

Espectroscopia é um termo utilizado para se referir a avaliação da intensidade de radiação como uma função dos comprimentos de onda envolvidos em análises de materiais. Os dados da espectroscopia são frequentemente representados por um espectro, que constitui - se em um gráfico de resposta da relação entre a molécula de interesse em função do comprimento de onda ou frequência.

O espectro eletromagnético é o intervalo completo de todas as frequências da radiação eletromagnética e pode ser classificado de acordo com a frequência da onda, desde as ondas de rádio até a radiação gama (Figura 1.4).

**Figura 1.4** – Espectro eletromagnético



Fonte: Oliveira (2011)

A espectroscopia consiste no estudo da interação entre matéria e energia de radiação, incluindo qualquer interação dessa energia em função do seu comprimento de onda

ou frequência (Murray e Williams, 1987; Crouch e Skoog, 2007; Xiaobo *et al.*, 2010). Para Murray e Williams, (1987), essa transferência de energia da luz para uma molécula pode ser separada em três tipos de efeito na molécula: i) rotação da molécula como um todo; ii) vibração dos átomos constituintes dessa molécula; e iii) movimentos dos elétrons na molécula. As transições dos níveis de rotação ocorrem em baixas frequências, em comprimentos de onda longos, entre  $10^2$  e  $10^4$   $\mu\text{m}$ ; já os níveis de separação da energia vibracional ocorrem em altas frequências, maiores que aquelas energias para os níveis de rotação, entre 1 e  $10^2$   $\mu\text{m}$ ; e, os níveis de energia de transição eletrônica ocorrem em frequências entre 1 e  $10^{-2}$   $\mu\text{m}$  (Nakamoto, 1986).

Para este estudo foram utilizadas as faixas espectrais nas regiões do visível (Vis) e do infravermelho próximo (NIR). Na região do Vis, nos comprimentos de onda entre 400 e 780 nm, as transições eletrônicas são os principais processos de energia vibracional das moléculas (Nakamoto, 1986, Stenberg *et al.*, 2010). O NIR é um tipo de espectroscopia vibracional que corresponde ao intervalo de comprimentos de onda entre 780 e 2400 nm (Pasquini, 2003, Xiaobo *et al.*, 2010). A energia do espectro eletromagnético nessa região é suficiente para promover os menores estados vibracionais de excitação nas moléculas, sem promover a excitação de elétrons (Miller, 2001, Stenberg *et al.*, 2010; Pasquini, 2003). O tipo de vibração nas moléculas envolvido no NIR não é a vibração fundamental, mas sim sobretons ou combinações fundamentais, sobretudo das ligações C-H, O-H e N-H (Faithfull, 2002). Basicamente, o espectro Vis-NIR pode ser subdividido em cinco partes: a primeira entre 400 e 700 nm, que corresponde a região do Vis; as regiões entre 700 e 1000, 1000 e 1400, 1400 e 1900, que correspondem ao terceiro, segundo e primeiro sobreton da região do NIR, respectivamente; e, entre 1900 e 2400 nm, a região de combinações fundamentais (Murray e Williams, 1987, Stenberg *et al.*, 2010).

Devido à natureza complexa dos espectros Vis-NIR, eles sofrem os efeitos do grupo molecular vizinho, ligação de hidrogênio, cristalinidade dos minerais, etc, (Xiaobo *et al.*, 2010). Assim, os espectros eletromagnéticos na região entre 400 e 2400 nm são caracterizados por apresentarem bandas largas, baixa resolução e sobreposição de bandas associadas a duas ou mais moléculas presentes em uma amostra, portanto, estes espectros apresentam picos pouco definidos e limitada correlação entre o espectro e a estrutura molecular de interesse (Skoog *et al.*, 2002; Stenberg *et al.*, 2010).

Um espectro eletromagnético é obtido através de um espectrômetro, cujo feixe de luz, proveniente de uma lâmpada de quartzo-iodo, é refletido de uma amostra (Faithfull, 2002). O funcionamento de um espectrômetro é embasado no princípio da lei de

Beer Lambert, cuja absorção da luz é linearmente proporcional à concentração de um elemento. Uma medida no espectrômetro envolve o registro da intensidade de luz captada pelo detector na ausência da amostra,  $I_0$  (referência), e a intensidade de luz captada pelo detector na presença da amostra,  $I$ . Dessa forma, o instrumento fornece o espectro de absorção,  $A$  vs  $\lambda$  (nm), registrando os valores de  $\log(I_0/I)$  para cada comprimento de onda.

#### 1.4 BREVE HISTÓRICO DA ESPECTROSCOPIA NA CIÊNCIA DO SOLO

Em 1672 Issac Newton constatou que a luz branca desdobrava-se em um feixe colorido, um espectro de cores. Em 1800 utilizando um prisma, Fredrick William Herschel demonstrou pela primeira vez a existência da energia espectroscópica no Infravermelho Próximo (NIR) e a contribuição das diferentes cores que compõem a luz branca do sol para aumentar a temperatura de um elemento qualquer exposto a ela (Davies, 1998; Pasquini, 2003).

No século XIX, dentre outras aplicações, a espectrometria foi utilizada para determinação da mineralogia do solo. Devido à natureza complexa dos minerais, diversos pré – tratamentos das amostras eram utilizados antes da coleta dos espectros, dentre eles a adição de reagentes para extração de minerais amorfos, maceração do solo para homogeneizar o tamanho das partículas e óleos para diminuir a rugosidade das amostras na lente, saturação com componentes químicos para inibir a sobreposição de picos de absorção por diferentes materiais com a mesma característica molecular. Globalmente, pré-tratamentos semelhantes aos utilizados para preparação de lâminas de solo para coleta dos espectros no raio-X. Assim, dado às dificuldades metodológicas do pré-processamento e espectros com base larga, com picos pouco definidos em relação ao raio-X, a espectroscopia de reflectância difusa foi sobreposta pelo raio-X e infravermelho médio, e o método foi esquecido durante algumas décadas (White e Roth, 1986; Davies, 1998).

A partir da década de 1930 houve um grande número de trabalhos publicados que utilizaram o Vis-NIR, demonstrando uma nova realidade da espectroscopia (Pasquini, 2002). O trabalho pioneiro dessa nova realidade foi o de Ellis e Bath (1938), na década de 1930, cujo objetivo foi avaliar o espectro de absorção de moléculas de proteínas em gelatina seca e saturada, e o primeiro trabalho relacionando os atributos do solo com sua resposta espectral foi o de Kojima (1958).

Atualmente, a espectroscopia Vis-NIR está entre as metodologias que proporcionaram os principais avanços das ciências ambientais do século XX, principalmente

por permitir elucidar mecanismos físico-químicos de reações em escala molecular (Sparks, 2003). Utilizando as palavras chave “Vis-NIR” e “soil” na base de dados Sciencedirect é possível observar um aumento no número de publicações com estas palavras chave, passando de 60 publicações na década de 1980 para 220 na de 1990 e mais de 800 na década de 2000.

A aplicação da espectrometria Vis-NIR na agricultura começou com o incentivo do Departamento de Agricultura Americano e os trabalhos publicados por Karl Norris foram importantes para o desenvolvimento e aplicabilidade do método na ciência do solo (Pasquini, 2003), inclusive quanto à preparação das amostras de solo para coleta dos espectros que, atualmente, são peneiradas em malha 2,0 mm, alocadas em cubetas e os espectros coletados sem nenhum pré-processamento.

Karl Norris iniciou seu trabalho com espectroscopia pesquisando novos métodos para determinação da umidade de produtos agrícolas. Seus trabalhos foram pioneiros em descrever dois modelos que correlacionaram os dados espectrais com a concentração analítica de um atributo de interesse e, iniciou o uso da reflectância difusa na região NIR como medida não destrutiva, tornando possível trabalhar com amostras sem qualquer pré - tratamento.

Após estas transformações do método e com o surgimento de espectrofotômetros mais desenvolvidos, associados a microcomputadores para aquisição e tratamento de dados, a espectroscopia apresentou um rápido desenvolvimento. Contudo, a partir dessa evolução tecnológica, surgiu também, a dependência de uma nova disciplina, a quimiometria (Pasquini, 2002). Assim, a associação dos avanços tecnológicos dos microcomputadores, espectrofotômetros e o surgimento da quimiometria proporcionaram ganhos de eficiência e tempo no laboratório, devido à leitura de uma amostra ou mais por minuto, e redução dos custos econômicos e ambientais, por não utilizar reagentes químicos poluentes, exigindo apenas o tamisamento da amostra seca ao ar.

Atualmente, apesar dos benefícios, as transformações do método tornaram a análise dos espectros dependente dos métodos de análise multivariadas, conduzindo a maior parte dos trabalhos que utilizam a espectroscopia Vis-NIR para um objetivo, o de determinar um comprimento de onda específico que pode ser empregado na quantificação de um determinado elemento de interesse (Pasquini, 2003), relacionando o comprimento de onda e o elemento de interesse através de modelos para predição.

Observa - se, então, bons resultados de predição de atributos físicos, químicos e mineralógicos do solo, contudo, os resultados da predição podem variar com o modelo de análise multivariada utilizado, e poucos trabalhos foram publicados comparando

esses diferentes modelos. Ademais, é possível observar na literatura a busca de novos métodos quimiométricos para análise dos espectros. Mas, será o avanço da quimiometria o único caminho para melhorar as análises dos espectros e suas relações com os atributos do solo?

### 1.5 CONSEQUÊNCIAS DA TRANSFORMAÇÃO DO MÉTODO DE COLETA DOS ESPECTROS

Muitas são as variáveis que interferem na qualidade dos espectros, fatores como a rede elétrica, acomodação da amostra de solo na cubeta e a rugosidade dos microagregados presente nas amostras menores que 2 mm, principalmente após a transformação do método, com ausência de pré-tratamentos das amostras de solo.

Além disso, a oscilação da rede elétrica aumenta o ruído e reduz a reprodutibilidade dos espectros, dificultando a observação dos picos na região Vis-NIR.

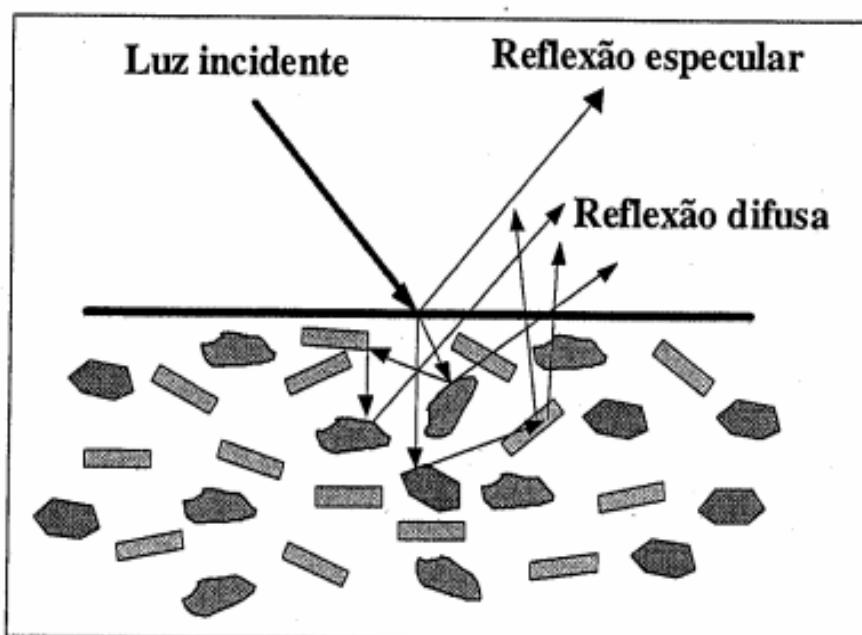
A umidade do solo no momento da coleta é outra variável importante, já que a água tem picos característicos que podem sobrepor à observação de outros picos de interesse. Umidades elevadas das amostras de solo no momento da coleta dos espectros interferem negativamente na estimação de outros parâmetros do solo, como por exemplo, o C orgânico (Gubler, 2011). Estes autores relataram que foi impossível ajustar um modelo de predição para o carbono quando a umidade das amostras estava próximo da saturação, isso ocorre porque, quanto maior o teor de água na amostra menos massa de solo por área pode ser analisada pelo espectro, e, o aumento da umidade pode alterar a rugosidade da superfície e a porosidade do interior da amostra, promovendo uma forte absorção, principalmente no intervalo entre 1450 e 1950 nm, dificultando observar a intensidade do pico de interesse (Gubler, 2011). Galvão *et al.* (2001) retiraram os comprimentos de onda entre 1400 e 1900, devido à interferência da umidade do solo.

O método de preparação das cubetas, e a malha da peneira utilizada para tamisagem das amostras não são padronizados, apesar da predominância da malha com abertura de 2,00 mm, verifica-se na literatura trabalhos com amostras de solo tamisadas em malhas de 8 mm, 2 mm e 0,050 mm (Brunet *et al.*, 2007; Wu *et al.*, 2009; Rodionov *et al.*, 2014).

Nesse sentido, a reflexão difusa é a reflexão da luz em vários ângulos a partir da incidência desse raio de luz sobre uma superfície. Quando a luz entra na amostra de solo, uma parte é refletida pela superfície do microagregado, outra passa através do microagregado ou é absorvida (Clark, 1995; Bänninger *et al.*, 2006). Dessa forma, além das

influências do grupo molecular vizinho, ligação de hidrogênio e cristalinidade dos minerais, etc., a retirada dos pré-tratamentos das amostras antes da coleta dos espectros tornou os espectros dependente, também, da superfície de dispersão da amostra (Figura 1.5), tornando a espectroscopia Vis-NIR dependente do tamanho, formato e rugosidade das amostras (agregados), além das características do atributo de interesse (Wu *et al.*, 2009, Stenberg *et al.*, 2010). Assim, os valores de refletância são dependentes da estrutura do solo, caracterizada por sua aspereza milimétrica, influenciando diretamente o espalhamento da luz do espectrômetro (Wu *et al.*, 2009, Stenberg *et al.*, 2010, Sun *et al.*, 2014). Sun *et al.* (2014) observaram a interdependência entre o tamanho da partícula, o ângulo de espalhamento e o comprimento de onda. Estes autores também verificaram que a maior reflexão causada pela redução do diâmetro da partícula em amostras de solos aumentou os múltiplos espalhamentos incoerentes da luz e suprimiu o espalhamento polarizado, dificultando relacionar a absorção da luz em cada comprimento de onda com os atributos do solo.

**Figura 1.5** – Reflexão especular e difusa produzida pela incidência de luz no solo



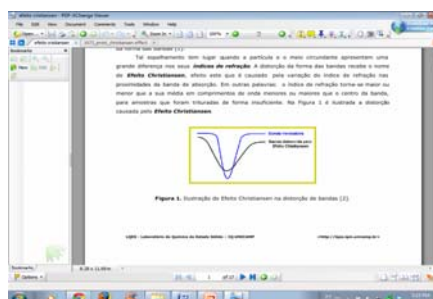
Fonte: Barrón *et al.* (2000)

Em geral, os artigos não descrevem o método de manipulação das amostras nas cubetas, porém, como se trata de reflectância difusa essa parte da técnica pode ser importante para melhorar a reprodutibilidade dos espectros (Barrón *et al.*, 2000; Harris, 2005) e reduzir o ruído dos espectros e, conseqüentemente, melhorar as correlações com os atributos do solo.

Em espectros obtidos no laboratório, os resultados do efeito da microrugosidade proporcionada pelos agregados menores que 2 mm é incipiente, tendo em vista a influência da quimiometria envolvida na análise dos espectros. Viscarra Rossel *et al.* (2009) enfatizaram a necessidade de métodos quimiométricos mais complexos para melhor observar as relações entre o Vis e o teor de ferro do solo e, Wu *et al.* (2009), observaram que, mesmo as transformações matemáticas mais robustas não isolam o efeito da rugosidade sobre os espectros.

Ao coletar os espectros de amostras de solo, deve-se tentar reduzir o nível de espalhamento da luz. De modo geral, o espalhamento da luz reduz a intensidade do pico e promove uma distorção não simétrica das bandas. Essa deformação é causada pela variação do índice de refração na vizinhança imediata das bandas de absorção, caracterizando uma curva de absorção anômala, e, a deformação do pico de reflexão nesta região espectral (Prost, 1973) (Figura 1.6). Essa distorção espectral pode ser reduzida com o preparo adequado da amostra (Prost, 1973).

**Figura 1.6** – Ilustração da distorção não simétrica da banda, causada pelo efeito do tamanho e forma das partículas no espectro



Banda Verdadeira

Banda distorcida

Originalmente, o tamanho das partículas da amostra deve ser menor que o intervalo de comprimento de onda analisado (White e Roth, 1986), porém, isso afetaria a viabilidade do método, uma vez que busca – se rapidez e precisão da análise sem preparos trabalhosos.

Se recordarmos os conceitos fundamentais da espectroscopia de reflectância difusa é possível observar que, os espectros resultam da densidade ótica do solo com diversas e importantes informações físicas e não meramente matemáticas. Bowers e Hanks (1965) ressaltaram o efeito da rugosidade da amostra na resposta espectral do solo; em 1968, Farmer já mencionava o problema e a necessidade de pré-tratamentos das amostras em estudos que envolvem a espectroscopia de infravermelho e a mineralogia da fração argila; e, Smith *et al.*

(1985) já comentava o perigo das análises puramente estatísticas dos espectros, tendência que predomina nos dias de hoje.

Pode-se verificar um redirecionamento das pesquisas para análises qualitativas dos espectros associadas às quantitativas, como em Viscarra Rossel, McGlynn, *et al.* (2006b) e Wu *et al.* (2009), Stenberg *et al.* (2010) e Szalai *et al.* (2013) que tiveram por objetivo observar os efeitos do tamanho, rugosidade e umidade das amostras sobre os espectros e a criação de modelos empíricos, necessários para esclarecer as relações de reflexão e absorção dos atributos do solo.

#### 1.6 EQUILÍBRIO ENTRE ANÁLISE ESPECTRAL E QUIMIOMETRIA

A espectroscopia de reflectância difusa tem grande potencial de utilização na ciência do solo, permitindo a realização de um grande número de análises a baixo custo econômico e ambiental. Porém, ainda há muitas perguntas a serem respondidas antes dessa tecnologia se tornar de uso geral (Reeves Iii, 2010). Assim, um caminho para o desenvolvimento da espectroscopia na ciência do solo pode ser encontrado com o equilíbrio entre o uso de modelos quimiométricos e análises físico-químicas dos espectros.

Esse equilíbrio pode ser alcançado por meio da análise de componentes principais (ACP). Esse método, geralmente, é limitado à detecção de espectros *outliers* que podem prejudicar a construção do modelo de predição, no entanto, Smith (1985) observaram que a utilização da ACP permite a interpretação física dos espectros e identificação dos parâmetros em que a reflectância espectral é funcionalmente dependente.

Estudos como os de Smith (1985), Loughlin (1991), Tangestane e Moore (2000) e Odlare *et al.* (2005) associaram a intensidade do sinal obtido do solo por meio dos espectros com a análise de componentes principais, uma abordagem utilizada por Smith (1985) e Reeves Iii *et al.* (2010) que permite avançar nos estudos da ERD Vis-NIR na ciência do solo e tornar a análise espectral menos dependente de métodos estatísticos.

#### 1.7 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA E MAPEAMENTO DIGITAL DO SOLO

Apesar da dependência da quimiometria para análises dos espectros, as transformações do método de coleta dos espectros, a partir da década de 1930, abriu um novo potencial de uso da espectroscopia Vis-NIR, o mapeamento digital de solos ou de seus atributos.

O mapeamento digital de solos pode ser definido como o mapeamento de atributos e/ou classes de solos baseado em técnicas pedométricas e computacionais. Mcbratney *et al.* (2003), em sua revisão bibliográfica sobre mapeamento digital do solo, fez uma proposta metodológica acerca dos procedimentos para construção de um mapa digital. Dentre eles, o autor enfatizou que, de forma geral, relações quantitativas entre o solo e a topografia tem sido facilmente encontradas, e que as relações entre os fatores de formação e o solo não podem ser assumidas como lineares, sendo que, poucos trabalhos buscam entender a interação entre esses fatores e, finalmente, que os solos podem ser preditos espacialmente a partir de uma posição geográfica utilizando uma variedade de técnicas.

Ainda nesta revisão, Mcbratney *et al.* (2003) enfatizaram que várias questões sobre a construção de mapas digitais de solos ainda estão sem respostas, dentre elas a modelagem quantitativa para predizer as classes e atributos do solo, a avaliação qualitativa do mapa digital e a economia para levantar essas informações. Nesse sentido, o Vis-NIR é uma ferramenta com grande potencial para buscar essas respostas, principalmente por ser uma técnica que integra as características fundamentais de composição do solo, incluindo a cor (Hunt *et al.*, 1971), óxido de ferro e alumínio (Smith, 1985, Madeira *et al.*, 1995,1997), argila (Vendrame *et al.*, 2012) e matéria orgânica (Wetterlind e Stenberg, 2010; Vendrame *et al.*, 2012) e, se adequadamente analisado, pode servir como subsídio para obtenção de informações quantitativas e qualitativas do solo para o mapeamento digital.

Galvão *et al.* (1997) e Galvão e Vitorello (1998) relataram que os espectros da região NIR obtidos no laboratório pode ser uma alternativa à obtenção de espectros de imagens satelitárias, como o Landsat, e podem ser utilizados para avaliar a reflectância dos diferentes horizontes de um perfil, permitindo otimizar os trabalhos de laboratório e de levantamento expedito do solo no campo.

Na construção de mapas digitais da granulometria de solos, Fiorio *et al.* (2010) observaram que os espectros obtidos em laboratório apresentaram um índice de acerto acima de 80%. Sarkhot *et al.* (2011) observaram que os espectros na região Vis-NIR utilizados em associação com a geoestatística tem informações suficientes para estimar a variabilidade espacial do teor de carbono total e suas diferentes formas de decomposição, inclusive, que os mapas digitais dos teores de carbono oriundos dos espectros são mais precisos que os obtidos pelo algoritmos da krigagem (Brodský *et al.*, 2013). Wetterlind *et al.* (2008) e Bilgili *et al.* (2011) também observaram a eficiência dessa associação de métodos para construção de mapas de argila e matéria orgânica, e relataram que a acurácia de predição pela espectroscopia não foi influenciada pelo tamanho da amostragem, o que permite reduzir

o número de amostragens no campo e análises no laboratório. Kodaira e Shibusawa (2013) observaram o potencial do Vis-NIR para predição e análise da variabilidade de diversos atributos do solo, além da argila e matéria orgânica, e relataram seu potencial para confecção de mapas de nitrogênio total, amoniacal e nitrato, e fósforo disponível (determinado por adsorção).

Em um dos maiores trabalhos de mapeamento digital do solo, Viscarra Rossel e Chen (2011) utilizaram as informações espectrais de solos da Austrália para construção de um mapa digital, constatando assim, que os espectros da região Vis-NIR tem potencial para construção desses mapas. Observaram ainda que, em escala continental, os fatores mais importantes contidos nos espectros para construção do mapa digital foram relacionados ao clima, material de origem e tempo, e, em escala local, foram relevo, organismos e o tipo de solo. É importante enfatizar que estes autores utilizaram a análise de componentes principais para extrair as informações dos espectros, ratificando o equilíbrio entre os métodos quimiométricos e a análise espectral como potencial ferramenta para o mapeamento digital do solo.

No entanto, se observa que esses bons resultados podem ser restritos à pedoambientes específicos, uma vez que Brown (2007), utilizando um banco de espectros global e ou local, não obtiveram bons resultados ao utilizar as informações do Vis-NIR para mapear os teores de carbono no solo de Uganda. Ao discretizar seis ordens e 11 subordens de solos por meio dos espectros, Vasques *et al.* (2014) observaram 64% de precisão e 48% de concordância entre o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos e os espectros. Nanni *et al.* (2014) observaram que os espectros obtidos no laboratório discretizaram os principais tipos de solos, mas os mapas obtidos não apresentaram alto nível de precisão. Demattê *et al.* (2004) observaram que as respostas espectrais podem definir um número de classes de solos diferente daquele observado no levantamento convencional, e ainda, que o mesmo solo pode apresentar repostas espectrais diferentes e vice-versa, nesse sentido, Demattê *et al.* (2004) e Rizzo *et al.* (2014) verificaram a necessidade de informações morfológicas para discretização e mapeamento de solos através dos espectros.

Considerando que: i) a reflectância difusa na região Vis-NIR não é específica, devido à sobreposição de picos de absorção promovidos pelos diferentes constituintes do solo; ii) a fraca especificidade dos espectros de solos é causada pelo espalhamento da luz promovida pela estrutura e constituintes específicos do solo (Stenberg *et al.*, 2010); iii) a reflectância obtida por imagens satelitárias ou equipamentos de laboratório é inversamente proporcional à microrugosidade da amostra (Escadafal *et al.*, 1993; Wu *et al.*,

2009); e, iv) a coleta de espectros de solo é realizada em amostras tamisadas em malha 2,00 mm, sem nenhum pré-processamento, tornando esse espectro fortemente influenciado pelo tamanho e rugosidade das partículas (White e Roth, 1986; Escadafal, 1989); uma série de trabalhos relatam a relação entre os espectros e os microagregados de solos.

Chamizo *et al.* (2012) observaram que a espectroscopia de reflectância difusa pode diferenciar os agregados de origem biológica em diferentes estágios de desenvolvimento, com grande potencial para mapear estes agregados no solo. Croft *et al.* (2012), utilizando comprimentos de onda entre 400 e 2500 nm observaram que, através dos espectros, é possível diferenciar a rugosidade superficial de diferentes tipos de solo. Wu *et al.* (2009), utilizando amostras de quatro solos, inclusive de Latossolo Vermelho, verificaram que o tamanho e rugosidade da amostra modifica a região dos picos espectrais, em especial aqueles próximos da região de 2350 nm. Brunet *et al.* (2007) observaram que o tamanho das partículas presente na amostra prejudicaram, principalmente, a calibração dos modelos matemáticos gerados para predição de carbono e nitrogênio. Jouquet *et al.* (2010) constataram que o NIR pode ser utilizado para identificar as diferentes origens dos agregados, ao verificarem as diferenças entre os espectros de agregados oriundos de sedimentos de solo erodido, solos *in situ* e agregados oriundos da atividade da minhoca.

Assim, considerando que, os agregados de solos (< 2,00 mm) resultam de uma complexa interação entre a granulometria, mineralogia, matéria orgânica e atividade biológica, podendo representar as diferentes formas, tamanhos, estrutura, espaço poroso, esfericidade e arranjo das partículas do solo, eles podem atuar como a “impressão digital” (fingerprint) do solo, com uma relação direta sobre a intensidade, espalhamento e índice de refração da luz que constituirá um espectro específico e inerente para o solo em questão ou um espectro específico para as diferentes camadas de um mesmo perfil, incluindo a análise da influência da micromorfologia de solos nos estudos da “espectropedologia” para levantamento, classificação e mapeamento de solos.

## Capítulo I

A espectroscopia é uma ferramenta promissora para estudos de discriminação de solos. As aplicações para mapeamento de solos podem ser variadas, dado que se podem relacionar os dados de sensoriamento remoto com o conjunto de dados espectrais obtidos em laboratório. No entanto, cabe salientar a necessidade de analisar em detalhe a resposta espectral e avaliar abordagens que permitam distinguir diferentes classes de solos, pois pesquisas mostraram que o mesmo solo pode apresentar diferentes respostas espectrais e que diferentes solos tenham uma resposta espectral semelhante. Isto nos leva a aplicar uma abordagem que integre uma unidade espacial coerente onde as relações físicas entre os solos e os espectros sejam avaliadas. Dessa forma, o capítulo I teve por objetivo avaliar o potencial da espectroscopia para diferenciação do solo em uma escala local, em uma única classe taxonômica de solo, indicando quais comprimentos de onda permitem esse tipo de análise.

## 2. Artigo A

### DISCRIMINAÇÃO DE SOLOS USANDO A ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA VIS-NIR EM TOPOSEQUENCIA LOCAL.<sup>1</sup>

**2.1. RESUMO:** A espectroscopia de reflectância Vis-NIR atualmente apresenta – se como uma possibilidade de método de rotina para análise de amostras de solo. Contudo, ainda não é consenso sobre qual o melhor método multivariado a ser utilizado. Nós propomos o uso da análise de componentes principais para um completo tratamento dos dados espectrais. As amostras de solos são oriundas de uma cobertura pedológica constituída principalmente por latossolos vermelho amarelo: foram coletadas 88 amostras de 11 perfis em quatro topossequências; foram determinados argila, matéria orgânica e os teores totais de silício, ferro, alumínio e titânio. Os teores de caulinita, gibsitita, goetita e hematita foram calculados. A espectroscopia de reflectância difusa vis-NIR nos comprimentos de onda de 400 a 2400 nm combinados com análise de componentes principais (ACP) foi suficientemente sensitiva para discriminar diferentes latossolos. Comprimentos de onda de 700 nm e 2200 a 2300 nm foram influenciados pela razão entre matéria orgânica e óxidos de ferro (700 nm), e intensidade de absorção da caulinita e gibsitita (2200 e 2300 nm). As respostas espectrais não foram influenciadas apenas pelos teores destes constituintes, mas também pela composição destes minerais, de modo que o mesmo latossolo pode ter respostas espectrais diferentes ou similares. O papel dos microagregados também é discutido.

**Palavras-chave:** ACP, matéria orgânica, mineralogia, Latossolo

**ABSTRACT:** Vis–NIR spectroscopy is nowadays presented as a possible routine method for soil sample analysis. However, there is still no consensus on which is the best multivariate statistical method to use. We propose to use principal component analysis to complete the spectral data treatment. The soil samples came from a pedological cover made up of red–yellow Latosols: 88 samples of 11 soil profiles on four toposequences were collected; clay, organic matter, silica, iron, aluminum and titanium total contents were determined; the contents of goethite, hematite, gibbsite, and kaolinite were calculated. Diffuse reflectance Vis–NIR spectroscopy at wavelengths from 400 to 2400 nm combined with principal component analysis (PCA) was sufficiently sensitive to discriminate different Latosols. Wavelengths of 700 nm and 2200 to 2300 nm were influenced by content ratios of organic matter and iron oxides (700 nm), and kaolinite and gibbsite absorption (2200 and 2300 nm). The spectral responses were affected not only by the content of these constituents, but also by the composition of the minerals, so that the same class of Latosol may have different or similar spectral responses. The role of microaggregation is discussed.

Keywords: PCA, organic matter, mineralogy, Latosol

---

<sup>1</sup> Artigo publicado na revista Comptes Rendus Geoscience:

Oliveira, J.F.; Brossard, M.; Vendrame, P.R.S.; Mayi III, S.; Corazza, E.J.; Marchão, R.L.; Guimarães, M.F. Soil discrimination using diffuse reflectance Vis–NIR spectroscopy in a local toposequence. C. R. Geoscience, 345, 446–453, 2013.

## 2.2. INTRODUÇÃO

A espectroscopia de reflectância difusa (ERD) Vis-NIR investiga as propriedades dielétricas de amostras no domínio dos comprimentos de onda entre 400 e 2400 nm, envolvendo potencialmente as transições eletrônicas e vibracionais, junto com o processo de espalhamento da luz (Clark, 1995). Aplicado às amostras de solo, o formato geral do espectro na região vis-NIR é afetado por muitas características da amostra, como o teor de argila, carbono orgânico, mineralogia, nível de umidade e rugosidade da superfície. Os espectros Vis-NIR apresentam bandas largas, pobremente definidas com baixa intensidade de reflexão que correspondem à combinação de bandas e sobretons vibracionais (Miller, 2001), que torna difícil identificar algum atributo do solo de interesse (Madeira Netto *et al.*, 1995).

No entanto, este tipo de espectroscopia parece ser uma ferramenta promissora para estudo geográfico e de discriminação e melhoria de mapeamento de solos, como sublinhado em muitos estudos (Loughlin, 1991; Galvão *et al.*, 1997; Galvão e Vitorello, 1998; Palacios-Orueta e Ustin, 1998; Tangestane e Moore, 2000; Galvão *et al.*, 2001; Demattê *et al.*, 2004; Fiorio *et al.*, 2010; Viscarra Rossel e Chen, 2011; Demattê *et al.*, 2012; Gomez *et al.*, 2012) Ademais, Fiorio *et al.* (2010) observaram que, para discriminação de solos, o conjunto de dados de espectros obtidos em laboratório foi mais preciso que o conjunto de espectros orbitais.

Ao longo dos últimos vinte anos, a espectroscopia de reflectância difusa Vis-NIR tem sido utilizada na ciência do solo para avaliação das características físicas (Viscarra Rossel *et al.*, 2009), mineralogia (Viscarra Rossel, McGlynn, *et al.*, 2006b; 2009; Vendrame *et al.*, 2012), atributos químicos (Islam *et al.*, 2003; Brown *et al.*, 2006; Viscarra Rossel, Walvoort, *et al.*, 2006; He *et al.*, 2007; Reeves Iii e Smith, 2009) e biológicos (Velasquez *et al.*, 2005; Terhoeven-Urselmans *et al.*, 2008; Barthès *et al.*, 2010). As vantagens oferecidas por este método incluem a ausência de pré-tratamento das amostras, o reduzido uso de reagentes químicos poluentes e por permitir a leitura de grande número de amostras a baixo custo, em relação aos métodos tradicionais.

Como um resultado do desenvolvimento dos espectrofotômetros, associado ao desenvolvimento de ferramentas informáticas, a influência das características das amostras é determinada por métodos quimiométricos, por exemplo, métodos estatísticos multivariados. Isto torna as análises dos resultados dos espectros dependentes da estratégia de análise matemática, deixando as relações físicas entre os solos e os espectros obscuras e pobremente

avaliadas. Recentes estudos tem enfatizado que não é consenso sobre qual método estatístico multivariado a ser utilizado (Reeves Iii, 2010; Xiaobo *et al.*, 2010). Em 2010, Stenberg *et al.* (2010) sugeriram trabalhar para um melhor entendimento da complexa relação física entre o solo e os espectros, argumentando para o desenvolvimento contínuo do método de espectroscopia na ciência do solo.

No que diz respeito solos tropicais, é possível que o mesmo solo apresente diferentes respostas espectrais e que diferentes solos tenham uma resposta espectral semelhante (Formagio *et al.*, 1996; Demattê *et al.*, 2004). Estes autores observaram que a resposta espectral não está claramente associada ao solo, de modo que os solos podem ser agrupados ou discriminados diferentemente dos grupos confirmados por um sistema taxonômico. Eles observaram que a distinção de solos com base nas suas respostas espectrais pode revelar um número de classes de solos que diferem daqueles produzidos por análise convencional. Em áreas com transições complexas entre diferentes solos, a discriminação por espectroscopia também não teve sucesso. Portanto, as incertezas introduzidas pelo método de discriminação do solo pode comprometer a informação quantitativa e qualitativa a ser utilizada para o mapeamento ou classificação de solos com base na resposta espectral. Essas incertezas podem impedir a utilização da abordagem espectroscópica na agricultura (por exemplo, a agricultura de precisão), em estudos ambientais e projetos ecológicos.

Diante destas questões, Webster e Burrough (1974) propuseram o primeiro tratamento de dados espectrais por análise discriminante. Entre os métodos disponíveis para processamento dos dados, a análise de componentes principais (ACP) permite a redução das variáveis originais em variáveis ortogonais de acordo com a importância da variação global do banco de dados (Hair *et al.*, 2005; Tabachnick e Fidell, 2007), a redução da dimensionalidade (Smith *et al.*, 1985; Galvão *et al.*, 1997; Palacios-Orueta e Ustin, 1998) e, o mais importante, a interpretação física do espectro (Smith *et al.*, 1985). O uso da ACP na análise do espectro pode, portanto, tornar este processo menos dependente dos métodos estatísticos convencionais (Smith *et al.*, 1985; Reeves Iii, 2010).

A ACP foi anteriormente utilizada para a análise de dados espectroscópicos de coberturas pedológicas altamente variáveis, como visto em estudos realizados por Loughlin (1991), Galvão *et al.* (1997), Palacios-Orueta e Ustin (1998), Tangestane e Moore (2000) e Galvão *et al.* (2001). Em contrapartida, não há relato de estudos com base na análise física do espectro para uma única classe taxonômica de solo, que pode permitir melhor compreensão das relações entre a resposta espectral e a discriminação de solos.

Neste contexto, o objetivo do presente estudo foi avaliar a eficiência da espectroscopia vis-NIR na análise de uma única classe taxonômica de solo, e determinar quais comprimentos de onda permitem a diferenciação do solo em uma escala local. A abordagem adotada foi de analisar as correlações existentes entre a resposta espectral de solos e o tratamento dos dados com ACP. O estudo foi realizado em Latossolos do Planalto Central brasileiro, caracterizado principalmente por sutis variações mineralógicas (Macedo e Bryant, 1987; Reatto et al., 2008).

## 2.3. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.3.1. Áreas de Estudo, Amostragem e Análise de Solos

Para realização do trabalho foi utilizado um conjunto de 88 amostras coletadas em 11 perfis modais. Os perfis foram abertos no topo, meia encosta e sopé das vertentes, distribuídos em quatro topossequências (duas em cada gleba) (Tabela 1, Apêndice).

Para caracterização dos solos, amostras deformadas foram coletadas, em triplicata, em oito profundidades (0,00-0,05, 0,05-0,10, 0,125-0,175, 0,225-0,275, 0,325-0,375, 0,725-0,775, 0,875-0,925, 1,075-1,125 m) constituindo as 88 amostras do conjunto de dados. A descrição morfológica e caracterização físico-química dos perfis são apresentadas no material e métodos (Apêndice).

Conforme descrito em Claessen et al. (1997), a granulometria foi determinada pelo método da pipeta, utilizando a agitação lenta por 16 horas como dispersante físico e NaOH 1N como químico; a matéria orgânica pela oxidação por via úmida com dicromato de potássio em meio sulfúrico; e, os teores de silício ( $\text{SiO}_2$ ), ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e titânio ( $\text{TiO}_2$ ) foram determinados pelo método do ataque sulfúrico (após dissolução em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1).

O silício e o alumínio extraídos do ataque sulfúrico foram utilizados para o cálculo da caulinita (Ct) e gibsita (Gb), assumindo que não há nenhuma substituição isomórfica nestes minerais (Resende et al. 1987). No cálculo da goetita (Gt) e hematita (Hm) foram considerados 33% e 16% de substituição de alumínio (Schwertzmann e Taylor 1989).

### 2.3.2. Coleção de Espectros

Para determinação da reflectância das amostras foram utilizadas 5 g de solo passadas em peneira de malha 2 mm acondicionadas em cubetas com lente de quartzo de 0,05 m de diâmetro. As amostras foram previamente secas a 40°C, durante 24 horas, para padronização da umidade.

A reflectância foi determinada, em intervalos de 2 nm, na região Vis-NIR (entre 400 e 2500 nm), através de um espectrofotômetro FOSS-XDS (Silver Spring, MD, USA), resultando em uma matriz de dados de 88 linhas e 1050 colunas para cada amostra. Cada espectro representou a média de 32 leituras.

O intervalo de reflectância de 2 nm foi aumentado para um intervalo de 10 nm (matriz de 88 linhas x 208 colunas), visando remover algumas incertezas da precisão dos comprimentos de onda. Este procedimento foi anteriormente adotado por Velasquez et al. (2005), Brunet et al. (2008) e Ertlen et al. (2010). Para melhor representar as correlações com os atributos do solo, a reflectância R foi transformada em valores de absorbância por meio da equação  $A = [\log_{10}(1/R)]$ .

A variabilidade dos espectros por influência do equipamento foi avaliada conforme descrito no material e métodos (Apêndice).

A média dos espectros das três repetições de cada camada dos perfis foi obtida com auxílio do software WinISI II v1.50 (Foss NIRSystems/Tecator Infracore International, LLC, Silver Spring, MD, USA).

Nos solos que contém caulinita e gibsitita simultaneamente é difícil observar a existência de um mineral sem a interferência do outro, principalmente pela proximidade dos picos característicos destes minerais na região entre 2200 e 2300 nm. Então, o ponto de reflectância máxima situado entre estes comprimentos foi escolhido como referência para calcular a intensidade de absorção da caulinita ( $I_{Ct}$ ) e da gibsitita ( $I_{Gb}$ ) (Material e métodos, Apêndice). Foi calculada também a razão entre as intensidades de absorção destes minerais pela equação  $I_{Ct}/(I_{Ct}-I_{Gb})$ .

### 2.3.3. Análise Estatística

A análise de componentes principais (ACP) foi utilizada com o objetivo de observar a similaridade das amostras dos solos. A matriz de correlação dos valores de reflectância de todos os espectros forneceu os autovalores relacionados aos componentes

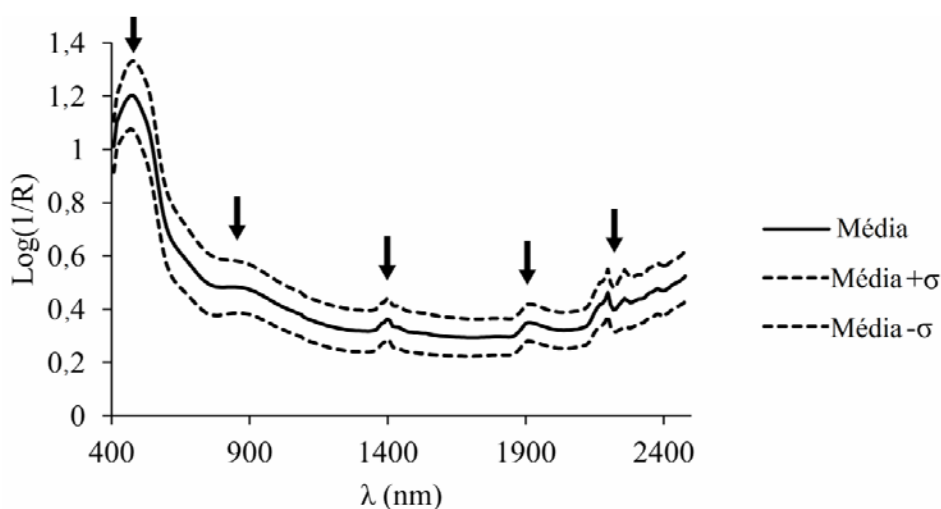
principais. A similaridade dos espectros dos solos e das camadas foi analisada a partir da projeção dos escores dos componentes principais ortogonais. A confirmação da similaridade ou não dos espectros foi avaliada a partir da comparação direta dos principais comprimentos de onda obtidos pela ACP. Os espectros da camada 0,80-1,00 m dos perfis foram comparados pelo teste de Tukey a 1% de probabilidade. Para facilitar a visualização nas figuras, as camadas de cada perfil foram interligadas por uma linha contínua.

Cada espectro coletado foi considerado uma repetição da camada, como em Viscarra Rossel *et al.* (2009). As relações entre os componentes principais, os comprimentos de onda e os atributos dos solos foram analisados pelo método de correlação linear de Pearson ( $p < 0,01$ ).

## 2.4. RESULTADOS

### 2.4.1. Caracterização do Espectro

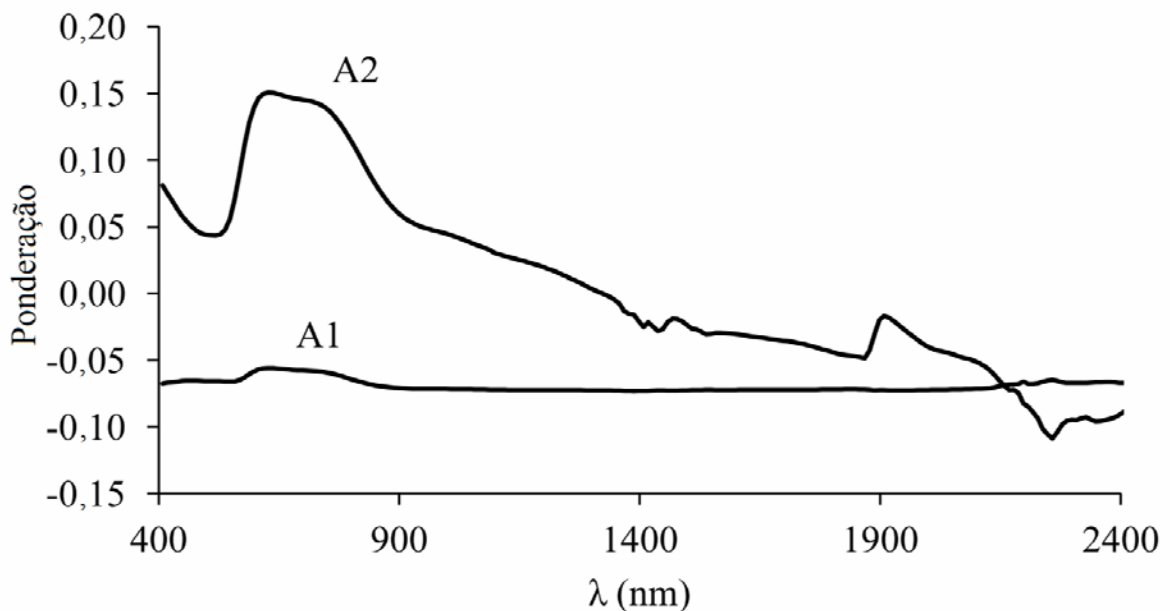
Os espectros dos perfis estudados apresentaram cinco regiões com distintas características de absorção (Figura 2.1), duas no visível (Vis), a 400-550 nm e 700-850 nm e três no infravermelho próximo (NIR), a 1350-1450, 1850-2000 e 2120-2200 nm. A região de maior reflexão está entre 2200-2300 nm.



**Figura 2.1.** Média e desvio padrão dos espectros entre 400 e 2400 nm das amostras dos perfis (camadas 0,00-0,05, 0,05-0,10, 0,125-0,175, 0,225-0,275, 0,325-0,375, 0,725-0,775, 0,875-0,925, 1,075-1,125 m,  $n = 88$ ).

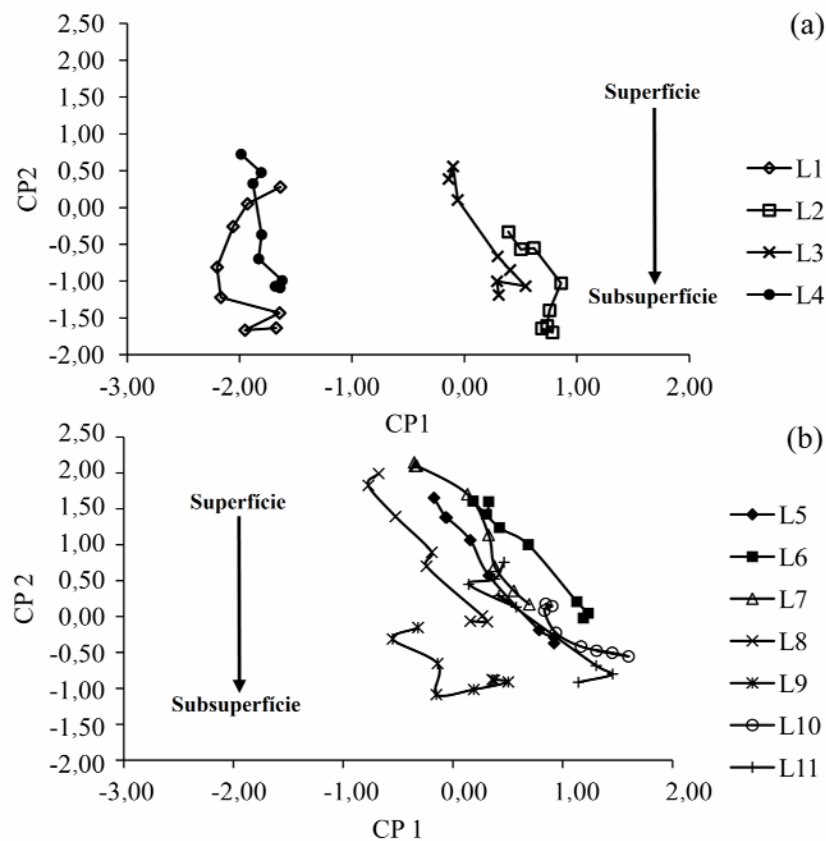
#### 2.4.2. Análise de Componentes Principais

A figura 2.2 apresenta os autovalores dos dois primeiros componentes principais em função do comprimento de onda. Juntos responderam por 97,4% da variância total dos dados, o primeiro componente (CP1) explicou 89% da variância. O Autovalor 1 (A1) apresentou ponderações similares e negativas para todos os comprimentos de onda e indicou uma relação direta entre o coeficiente de reflectância (albedo) e o primeiro componente (CP1) da ACP (Figura 2.2). O Autovalor 2 (A2) apresentou um pico de absorção amplo na região do Vis em 600-750 nm, dois picos bem definidos na região do NIR em 1460 e 1900 nm, e um pico de reflexão em 2240 nm.



**Figura 2.2.** Autovalores da ACP para o primeiro (A1) e segundo componente (A2) derivados de 88 amostras dos 11 perfis.

Os dois primeiros componentes da ACP foram projetados para as amostras de cada gleba separadamente (Figura 2.3a,b). As menores distâncias entre os pontos, representando as camadas do solo, indicam maior semelhança entre os espectros. Para a gleba 2 (Figura 2.3b), o albedo (PC1) aumentou com a profundidade, independente do solo; para a gleba 1 esse efeito foi menos pronunciado (Figura 2.3a). Nos perfis de solo, as amostras da superfície apresentou uma queda no escore ao longo CP2 (Figura 2.3a e b) em comparação com as amostras das camadas do subsolo.



**Figura 2.3.** Projeção das coordenadas do primeiro (CP1) e segundo (CP2) componentes principais dos perfis das glebas A-1 (a) e A-2 (b).

#### 2.4.3. ACP Versus Propriedades do Solo

O CP1 não apresentou uma correlação satisfatória com os atributos do solo (granulometria, óxidos, mineralogia, matéria orgânica ou razão  $MO/Fe_2O_3$ ) (Tabela 2.1). Contudo, apresentou correlação positiva com a intensidade de absorção da caulinita (0,92,  $p < 0,01$ ) e gibsitita (0,90,  $p < 0,01$ ), calculados conforme o método utilizado por Madeira Netto *et al.* (1995). O segundo componente da ACP foi caracterizado pela razão  $MO/Fe_2O_3$ .

A razão  $MO/Fe_2O_3$ , o titânio e o óxido de silício apresentaram os maiores coeficientes de correlação com comprimentos de onda de 700 e 2200 nm, representados pelo CP2 (Figuras 2.2, 2.4 e 2.5). O óxido de alumínio apresentou maior coeficiente de correlação com comprimento de onda 2238 nm (Figura 2.4). Este resultado demonstra que estas regiões do espectro, representadas pelos dois primeiros componentes da ACP, responderam por 97,5% da variabilidade dos dados originais e tem potencial para discriminar os latossolos destas glebas.

**Tabela 2.1.** Coeficiente de correlação de Pearson entre os dois primeiros componentes da ACP e os atributos das amostras de solo ( $n = 88$ ).

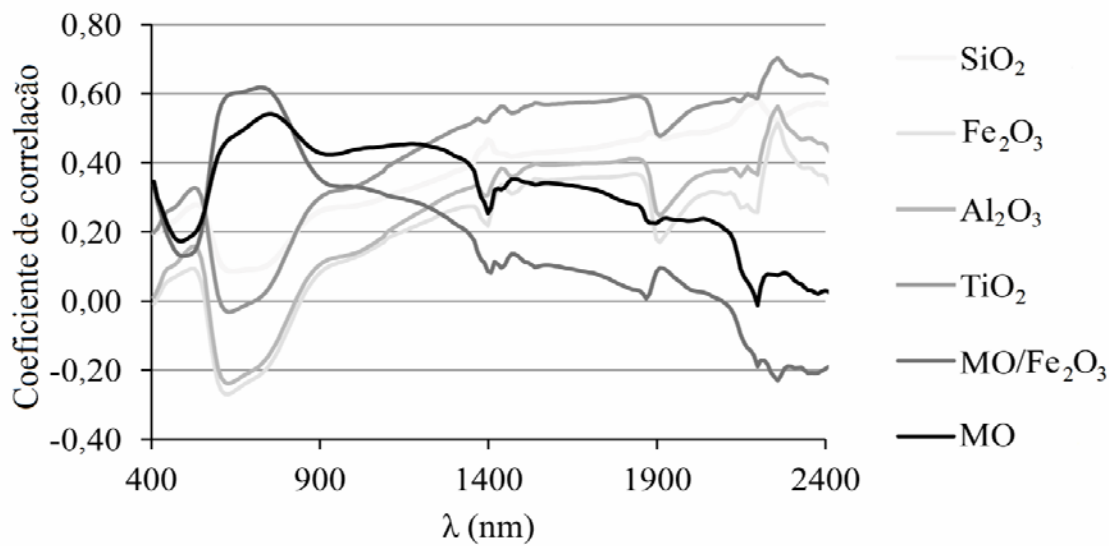
	Argila	Areia grossa	Areia fina	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Ct	I <sub>Ct</sub>	Gb	I <sub>Gb</sub>	I <sub>Ct</sub> /(I <sub>Ct</sub> +I <sub>Gt</sub> )	Gt	Hm	RHG	RCG	MO	MO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PC 1	-0,42**	0,11	0,27	-0,43**	-0,23	-0,28	-0,47**	-0,43**	0,92**	0,12	0,90**	-0,77**	-0,39**	0,01	0,05	-0,25	-0,32**	-0,16
PC 2	-0,69**	0,54**	0,67**	-0,42**	-0,58**	-0,63**	-0,62**	-0,42**	0,34**	-0,30**	0,42**	-0,48**	-0,47**	-0,51**	-0,53**	0,03	0,46**	0,79**

\*\*p<0.01, Ct=Caulinita, I<sub>Ct</sub>=Intensidade de absorção da Caulinita, Gb=gibsitita, I<sub>Gb</sub>=Intensidade de absorção da gibsitita, Gt=goetita, Hm=hematita, RHG=razão entre teores de hematita e goetita, RCG=razão entre teores de caulinita e gibsitita, MO=matéria orgânica.

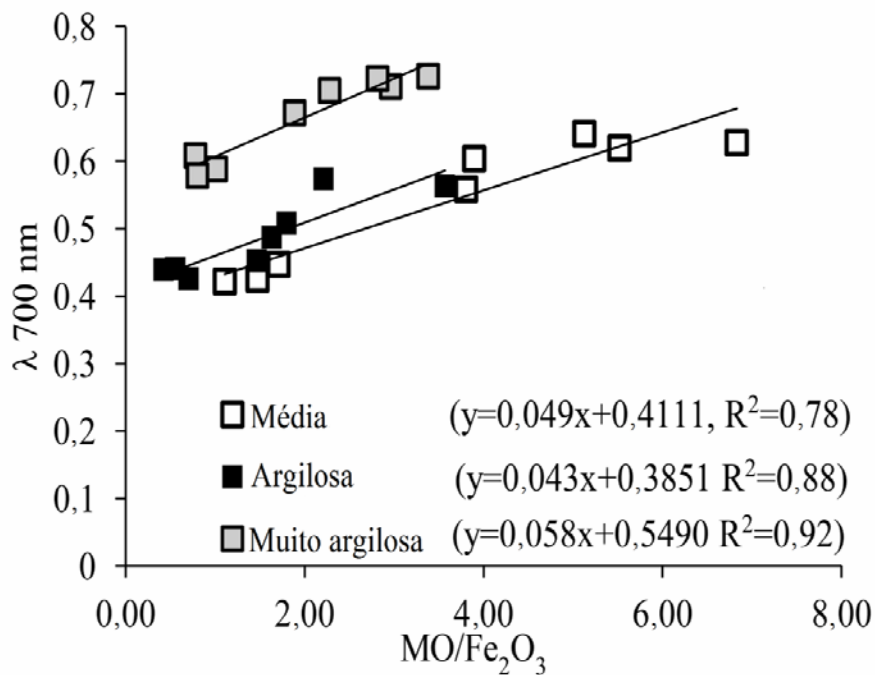
**Tabela 2.2.** Coeficiente de correlação de Pearson entre a intensidade de absorção da caulinita (I<sub>Ct</sub>) e gibsitita (I<sub>Gb</sub>) e os atributos das amostras de solo (n=88).

	Argila	Areia grossa	Areia fina	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Ct	Gb	Gt	Hm	RHG	RCG	MO
I <sub>Ct</sub>	-0,59**	0,32**	0,45**	-0,60**	-0,33**	-0,43**	-0,62**	-0,60**	0,10	-0,44**	-0,11	-0,11	-0,30**	-0,04
I <sub>Gb</sub>	-0,69**	0,31**	0,55**	-0,54**	-0,49**	-0,55**	-0,69**	-0,54**	-0,07	-0,58**	-0,24	-0,21	-0,17	-0,08

\*\*p<0.01, I<sub>Ct</sub>=Intensidade de absorção da caulinita, I<sub>Gb</sub>=Intensidade de absorção da gibsitita, Ct=caulinita, Gb=gibsitita, Gt=goetita, Hm=hematita, RHG= razão entre teores de hematita e goetita, RCG= razão entre teores de caulinita e gibsitita, MO=matéria orgânica.



**Figura 2.4.** Coeficiente de correlação dos teores totais dos elementos ( $\text{g kg}^{-1}$ ) e da razão  $\text{MO/Fe}_2\text{O}_3$  com os comprimentos de onda entre 400 a 2400 nm ( $n=88$ ).



**Figura 2.5.** Correlação entre os valores de absorvância a 700 nm e a razão  $\text{MO/Fe}_2\text{O}_3$  para as amostras dos perfis L1 (muito argilosa), L6 (média) e L8 (argilosa).

Foi avaliada a relação da intensidade de absorção da caulinita e gibsita com os atributos do solo (Tabela 2.2); foi observada uma correlação negativa ( $-0,60$ ,  $p<0,01$ ) entre o teor de caulinita e a intensidade de absorção deste mineral. Não foi observada relação direta entre a gibsita e sua intensidade de absorção, entretanto, ela foi negativamente afetada pelos teores de argila e óxido de alumínio.



**Tabela 2.4.** Matriz de significância (*p*-valor) obtida pela comparação das absorvâncias nos comprimentos de onda de 2205 e 2265 nm dos espectros das amostras da camada 0,80-1,00 m dos 11 perfis de solo, somente diferenças significativas a 1% de probabilidade foram consideradas (\*\*).

Perfil	$\lambda$ (nm)	L8	L6	L12	L9	L10	L2	L4	L7	L11	L1	L5	$\lambda$ (nm)
L8	2205		0,99	0,06	0,55	0,01**	0,01	0,01**	0,03	0,17	0,01**	0,01**	2265
L6		0,61		0,35	0,12	0,01**	0,01**	0,01**	0,22	0,67	0,01**	0,01**	
L12		0,79	1		0,01**	0,01**	0,01**	0,01**	1	1	0,01**	0,01**	
L9		0,99	0,13	0,23		0,11	0,44	0,07	0,01**	0,01**	0,01**	0,01**	
L10		0,22	0,01**	0,01	0,78		1	1	0,01**	0,01**	0,01**	0,01**	
L2		1	0,39	0,58	1	0,4		0,99	0,01**	0,01**	0,01**	0,01**	
L4		0,25	0,01**	0,01	0,81	1	0,43		0,01**	0,01**	0,01**	0,01**	
L7		0,01	0,38	0,23	0,01**	0,01**	0,01**	0,01**		1	0,01**	0,01**	
L11		0,01**	0,02	0,01	0,01**	0,01**	0,01**	0,01**	0,9		0,01**	0,01**	
L1		0,01**	0,01**	0,00**	0,01**	0,01**	0,01**	0,01**	0,01**	0,01**		0,94	
L5		0,01**	0,01**	0,00**	0,01**	0,01**	0,01**	0,01**	0,01**	0,01**	0,21		

## 2.5. DISCUSSÃO

### 2.5.1. Ambiente Pedológico

Os solos estudados (Tabela 2, apêndice) correspondem à família de Latossolos, um dos solos de ocorrência mais comum do Brasil, e representa 49% dos solos do Planalto Central (Adámoli *et al.*, 1985). Apresentaram textura média a muito argilosa, dentro da variabilidade granulométrica para os Latossolos do Cerrado (Balbino, Brossard, *et al.*, 2002). Os teores de ferro são menores que aqueles observados por Reatto *et al.* (2009) em topossequencia regional no Planalto Central, mas estão entre 50 e 250 g kg<sup>-1</sup>, característicos dos latossolos brasileiros (Melfi *et al.*, 1979).

### 2.5.2. Caracterização do Espectro

Na região do Vis, o intervalo de 400-550 nm é um intervalo chave para caracterização dos espectros de solo (Huete e Escadafal, 1991; Palacios-Orueta e Ustin, 1998), permitindo a diferenciação entre solos a partir dos teores de ferro e matéria orgânica presentes (Figura 2.4 e 2.5). Os óxidos de ferro são responsáveis por uma banda de absorção

nesta região devido a transferência de cargas das bandas de absorção do  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{+3}>\text{O}^{-2}$  (Hunt *et al.*, 1971). A amplitude entre 400 e 550 nm ocorre porque as variações dos picos de absorção são proporcionais à taxa de substituição do ferro pelo alumínio na estrutura dos óxidos de ferro (Liu *et al.*, 2011), e neste trabalho consideramos apenas a hematita e goetita, os principais óxidos de ferro encontrados nestes solos (Ferreira *et al.*, 1999; Gomes *et al.*, 2004; Fritsch *et al.*, 2005; 2011).

Pequenos picos de absorção próximos de 750 nm estão associados a estrutura de quartzo (Hunt, 1977; Viscarra Rossel, McGlynn, *et al.*, 2006b) e, como mencionamos, o quartzo é o mineral predominante da fração areia do Latossolo (Gomes *et al.*, 2004). Portanto, estes picos podem representar a variabilidade da areia dos solos estudados.

Características de absorção próximas de 1400 nm representaram o primeiro sobretom de estiramento das ligações O-H associados à água ou a um metal hidratado (Clark *et al.*, 1990; Viscarra Rossel *et al.*, 2011). Portanto, pode estar representando as diferentes umidades das amostras, mesmo que tenhamos previamente padronizado seu teor de água, ou a caulinita, devido ao primeiro sobretom de ligações O-H presentes na superfície deste mineral (Hunt, 1977).

Características de absorção próximas de 2200 nm correspondem a combinação de bandas envolvendo modos de estiramento O-H e pode ser devido a gibsitita e ou caulinita (Madeira Netto *et al.*, 1995). Utilizando a espectroscopia Vis-NIR, é difícil observar uma relação direta entre o comprimento de onda e a absorção destes minerais, já que apresentam picos característicos muito próximos um do outro (Madeira Netto *et al.*, 1995).

São várias as informações obtidas com os espectros e a abordagem utilizando a análise de componentes tem por objetivo sintetizar as relações entre estas informações e a variabilidade dos solos.

### 2.5.3. Análise de Componentes Principais (ACP)

A ACP permitiu a observação de seis pontos de absorção ou reflexão, quatro pontos 700, 1400, 1900 e 2200 nm, representando mais de 95% da variabilidade dos solos. Utilizando estes comprimentos de onda foi observado, pela explicação da variância dos dados, que o CP1 representou as principais diferenças entre os perfis de solos e o CP2 as diferenças mais sutis. A figura 2.3a e b apresentam a capacidade dos dois primeiros componentes principais da ACP em discriminar os diferentes solos e regionalizar os perfis com espectros

semelhantes, como também observado por Galvão *et al.* (2001), Tangestane e Moore (2000) e [ENREF 16](#) Chang *et al.* (2001).

O aumento do albedo (CP1) com o aumento da profundidade é menos pronunciado na gleba A-1 devido a homogeneidade da textura muito argilosa. Os teores de matéria orgânica em superfície, e fração argila, com altos níveis de óxido de ferro, em subsuperfície resultaram em baixa e homogênea reflectância dos perfis desta gleba, principalmente para os perfis L1 e L5. Este aumento é mais pronunciado na A-2 porque os latossolos desta gleba têm menores teores de argila comparados com a A-1, com exceção do L11, e conseqüentemente, maiores teores de areia, principalmente da fração fina caracterizada pelo quartzo (Gomes *et al.*, 2004). O quartzo é um mineral transparente que promove maior reflectância das amostras. Solos com maiores teores de areia tendem a apresentar maiores albedos (Palacios-Orueta e Ustin, 1998). Portanto, o albedo dos perfis da A-2 aumenta quando a profundidade aumenta, devido à combinação da redução dos teores de matéria orgânica e a abundante presença de quartzo. Este resultado pode ser observado na figura 2.5, onde o solo de textura média apresentou maior amplitude de absorvância ( $\Delta=0,38$ ) a 700 nm, quando comparado com solos de textura argilosa ( $\Delta=0,15$ ) e muito argilosa ( $\Delta=0,16$ ).

A redução dos escores (PC2) com o aumento da profundidade significa que as amostras da superfície tem maior absorvância em curtos comprimentos de onda e menor absorvância nos comprimentos de onda longos que amostras das camadas mais profundas do mesmo perfil (Figura 2.5).

#### 2.5.4. ACP e as Propriedades do Solo

Neste estudo as observações foram realizadas em um contexto pedológico semelhante, composto principalmente por Latossolos de diferentes classes e subclasses, em dois platôs homogêneos que determinam o funcionamento hídrico local do solo, e nestas condições, os comprimentos de onda de 700 nm e entre 2200-2300 nm foram importantes para a discriminação destes solos.

Uma explicação para a ausência de correlação entre os atributos do solo e os espectros a 1400 e 1900 nm pode ser que a absorção destes comprimentos de onda pelas amostras pode ser fortemente influenciada pela água. A absorção em 1400 nm está relacionada com o primeiro sobretom de uma vibração por estiramento O-H do grupo hidroxílico da água ou qualquer fase hidratada. A diferença entre estes causa um ligeiro deslocamento do pico, que pode ser muito difícil de ser distinguido nos espectros de solos. O

comprimento de onda em 1900 nm é uma banda de combinação envolvendo estiramento e flexão da molécula H<sub>2</sub>O e é, portanto, específico da molécula da água (Clark *et al.*, 1990). Por isso, Galvão *et al.* (2001) excluíram estes dois comprimentos de onda no estudo da reflectância de solos tropicais.

Os teores de silício e caulinita apresentaram os maiores coeficientes de correlação com o CP1. Estas correlações não foram satisfatórias, provavelmente porque o intervalo de onda entre 2200-2300 nm está situado entre os picos de absorção característicos da caulinita e gibsitita. Madeira Netto *et al.* (1995) observaram uma sobreposição dos picos destes minerais, o que dificulta a identificação de um deles. Depois de calcular a intensidade de absorção da caulinita e gibsitita, os coeficientes aumentaram consideravelmente (Tabela 2.2) e demonstraram que a intensidade de absorção destes minerais influenciou direta ou indiretamente a reflectância global das amostras de solos.

#### 2.5.5. Discriminação entre os Solos

O pico de 700 nm caracterizou a razão entre os teores de óxido de ferro e matéria orgânica, e o intervalo entre 2200-2300 nm caracterizou a intensidade de absorção da caulinita e gibsitita. Ambos foram capazes de reproduzir a variabilidade espacial dos diferentes latossolos deste estudo.

No entanto, a similaridade nos espectros das diferentes classes destes latossolos (perfis L1 e L5), assim como a diferença espectral de latossolos semelhantes (perfis L4 e L11), demonstrou que a discriminação dos solos na região Vis-NIR não é somente afetada pelos teores dos minerais, mas também por sua composição química. Este é influenciado pela posição do perfil na paisagem, uma vez que as irregularidades topográficas da superfície determinam a hidrologia ao longo da topossequencia e promovem a variabilidade qualitativa dos minerais em escala local (Macedo e Bryant, 1987; Reatto *et al.*, 2008).

Figueiredo *et al.* (2006) caracterizaram os óxidos de ferro do horizonte B de três perfis pelo método de Mossbauer e observaram que os valores de alumínio na goetita estão associados à posição topográfica, e que o perfil da meia encosta apresentou maior teor de alumínio na goetita que os perfis do topo e sopé. Camargo *et al.* (2008b) também observaram que o formato do terreno influenciou as características cristalográficas da goetita e hematita. Fritsch *et al.* (2005), combinando espectroscopia Mossbauer, UV-Vis e difração

de raio X também observaram a dissolução da hematita e formação da goetita rica em alumínio nas camadas superiores dos perfis de Latossolo da bacia Amazônica. Estas características cristalográficas podem influenciar diretamente a resposta espectral do solo, principalmente no espectro visível, uma vez que a característica de absorção do ferro depende da sua cristalinidade e das substituições isomórficas do alumínio na goetita (Demattê *et al.*, 2003). Se considerarmos a razão MO/Fe e a similaridade entre L1 e L5 a 700 nm, verifica-se que esta razão fornece uma melhor discriminação entre os solos que os teores de matéria orgânica e óxidos de ferro separadamente. Esta razão integra as flutuações destes constituintes na escala de perfil e sua expressão nas características de reflectância.

Dois fatores podem explicar relação inversa entre os teores de caulinita e sua intensidade de absorção ( $I_{Ct}$ ) e também a ausência de relação entre o teor de gibsitita e a sua intensidade de absorção ( $I_{Gb}$ , Tabela 2.2). Estes dois fatores são a ordem cristalina e forma das partículas destes minerais e as microestruturas em que eles estão envolvidos. Áreas que recebem maior volume de água tem maior grau de hidrólise (Tardy, 1993; Reatto *et al.*, 2008), o que pode levar a formação de caulinitas variadamente ordenadas com única característica de absorção e espalhamento da luz (White e Roth, 1986).

Os espectros não são influenciados apenas pela umidade da amostra, mas também pelo tamanho, formato e rugosidade do microagregado (Viscarra Rossel *et al.*, 2009; Wu *et al.*, 2009; Reeves Iii, 2010). Os Latossolos podem apresentar até quatro tipos de estrutura de microagregados por amostra, de acordo com Volland-Tuduri *et al.* (Unpublished data). Estas estruturas apresentam significativas variações de tamanho e porosidade (Balbino, Bruand, *et al.*, 2002). Estas microorganizações são em parte controladas pela atividade da fauna que promovem uma flutuação na porosidade do solo (Brossard *et al.*, 2012). A energia incidente penetra ~2,00 mm de profundidade na amostra. Assim, a rugosidade externa (organização dos agregados e microagregados) e a rugosidade interna (porosidade associada com as combinações minerais nos agregados) podem ter uma significativa influencia no processo de reflectância difusa. Os picos de gibsitita interferem nos picos de caulinita, tornando difícil a determinação destes minerais pela espectroscopia (Madeira Netto *et al.*, 1995; Volland-Tuduri *et al.*, 2005). Portanto, a organização destes minerais dentro do microagregado explica, em parte, a obtenção de diferentes espectros para um mesmo solo. Chang *et al.* (2001) relatam como o tamanho e formato de um agregado influencia o espectro, principalmente, em função das diferentes características de absorção e difusão. Além disso, Wu *et al.* (2009) observaram que a presença de quaisquer outros componentes e a organização dos minerais primários dentro dos microagregados causaram fortes modificações nos

espectros de uma mesma amostra de solo com diferentes tamanhos de partículas. Também é importante ressaltar que os microagregados podem conter diferentes proporções de quartzo (Balbino, Bruand, *et al.*, 2002). Este mineral é transparente e causa maior deflexão da luz, permitindo que ela seja direcionada a outros elementos ou refletida da amostra (Clark, 1995). A diferença de albedo entre os Latossolos Vermelhos pode ser parcialmente explicada pela proporção de quartzo nos microagregados. Na superfície, a matéria orgânica apresenta baixa aromaticidade e baixo grau de oxidação e humificação (Dick *et al.*, 2005), impedindo a formação de ferro cristalino (Dixon e Weed, 1989). Nas camadas mais profundas do perfil há um aumento da proporção de carbono aromático e fenólico assim como do teor de ferro cristalino, aumentando a absorvância nos comprimentos de onda longos para estas camadas.

Os resultados apresentados indicam a necessidade de uma análise mais detalhada da relação entre a estrutura do microagregado e a reflectância das amostras, quando amostras de solos, peneiradas em malha 2,00 mm são analisadas. A capacidade da espectroscopia de reflectância difusa Vis-NIR em diferenciar as camadas do perfil (escores ao longo do PC2), pode ser explicada, além dos teores de matéria orgânica e óxidos de ferro (Galvão *et al.*, 1997), pelas diferentes interações entre estes atributos.

## 2.6. CONCLUSÕES

A espectroscopia de reflectância difusa Vis-NIR associada ao método de análise de componente principais, em particular com os dois primeiros componentes, apresentou que os comprimentos de onda 700 nm e a região entre 2200-2300 nm foram interessantes para discriminação de Latossolos. Foi observado que uma classe de solo pode apresentar resultados espectrais diferentes ou similares. Ressaltou-se que as principais características que influenciaram os espectros foram a razão entre matéria orgânica e ferro, caracterizado pelo comprimento de onda a 700 nm, e a intensidade de absorção da caulinita e gibsite observada entre 2200-2300 nm. Ambos foram capazes de retratar a variabilidade espacial dos diferentes Latossolos. Este método permitiu uma análise da variabilidade desses solos integrando os teores de minerais e a sua composição. Além disso, propõe-se que esta composição deve ser combinada com uma caracterização dos aspectos microestruturais, a fim de compreender o comportamento das respostas espectrais para estas abordagens na ciência do solo.

## Capítulo II

No capítulo anterior ressaltamos o interesse de se tomar em conta as estruturas das amostras de solos e não apenas as variáveis mineralógicas e geoquímicas. Nos primeiros estudos, para a coleta de um bom espectro eram necessários diversos pré-tratamentos das amostras. Com a evolução dos espectrofotômetros e da informática, a coleta de espectros Vis-NIR passou a ser realizada em amostras peneiradas em malha 2 mm. E, a constituição do espectro depende dos microagregados presentes na amostra, uma vez que a reflectância obtida é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula e a microrugosidade da amostra. Os microagregados podem alterar os processos de deflexão e espalhamento da luz refletida, aumentando o ruído do espectro. Esse efeito pode dificultar a observação das relações entre os atributos do solo e do espectro, por outro lado, podem auxiliar na discretização de solos, pois integram fatores estruturais. A influência do tamanho das partículas sobre a resposta espectral tem sido estudada em minerais puros e ou solos finamente moídos. No entanto, em microagregados naturais ela não tem sido reportada. Assim, o objetivo deste capítulo foi avaliar a relação da resposta espectral Vis-NIR com os microagregados da mesma coleção de Latossolos.

### 3. Artigo B

#### ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA VIS-NIR E SUA RELAÇÃO COM OS MICROAGREGADOS: UMA ILUSTRAÇÃO COM LATOSSOLOS

3.1. **RESUMO:** A heterogeneidade do tamanho e forma dos microagregados das amostras de solo causa um efeito negativo sobre os espectros Vis-NIR que os tratamentos matemáticos e estatísticos não conseguem retirar completamente. O objetivo deste trabalho foi avaliar a relação da resposta espectral Vis-NIR com os microagregados de uma coleção de Latossolos. Foram utilizados 63 espectros de sete perfis de Latossolos cauliníticos e oxídico-gibbítico. Utilizou-se os espectros para caracterizar a variação mineralógica do solo através do índice de vermelho CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) ( $RI_{CIE}$ ) e da intensidade de absorção da caulinita ( $I_{Ct}$ ) e da gibbita ( $I_{Gb}$ ). A classe predominante dos microagregados apresentou diâmetro entre 250 e 1000  $\mu m$  ( $\Phi_{250-1000}$ ). A deflexão, o espalhamento da luz refletida e o ruído na constituição dos espectros aumenta com o aumento do  $\Phi_{250-1000}$ , do teor de óxidos de ferro e alumínio e de matéria orgânica na constituição dos microagregados. As correlações entre os atributos do espectro ( $RI_{CIE}$ ,  $I_{Ct}$  e  $I_{Gb}$ ) e do solo (teores de hematita, goetita, gibbita e caulinita) serão menos evidentes sobretudo quando  $\Phi_{250-1000}$  for maior que 0,50 g g<sup>-1</sup> de solo, notadamente, entre 550 e 1100 nm. Assim, quanto maior a massa de  $\Phi_{250-1000}$ , maior a variabilidade da resposta espectral desses solos.

Palavras chave: Intensidade de absorção da caulinita, gibbita, índice de vermelho CIE, ruído do espectro

**ABSTRACT:** The heterogeneity of the size and shape of the microaggregates of soil samples has a negative effect on the visible-near infrared (Vis-NIR) spectra that mathematical and statistical treatments cannot completely remove. The objective of this study was to evaluate the relation of the Vis-NIR spectral response with the microaggregates from a collection of latosols. In total, 63 spectra of seven profiles of kaolinitic and oxidic-gibbsitic latosols were used. These spectra were used to characterise the mineralogical variation of the soil through the red CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) index ( $RI_{CIE}$ ) and the absorption intensities of kaolinite ( $I_{Ka}$ ) and gibbsite ( $I_{Gb}$ ). The predominant fraction of microaggregates exhibited diameters between 250 and 1000  $\mu m$  ( $\Phi_{250-1000}$ ). The deflection, the scattering of reflected light and noise in the constitution of the spectra, increases with the increase in  $\Phi_{250-1000}$ , iron and aluminium oxide contents, and organic matter in the microaggregates. The correlations between the spectral ( $RI_{CIE}$ ,  $I_{Ka}$ , and  $I_{Gb}$ ) and soil (hematite, goethite, gibbsite, and kaolinite contents) attributes will be less evident, particularly when  $\Phi_{250-1000}$  is greater than 0.50 g g<sup>-1</sup> of soil, notably, between 550 and 1100 nm. Thus, the greater the mass of  $\Phi_{250-1000}$  is, the greater the variability of the spectral response of these soils.

Keywords: Absorption intensity of kaolinite, Absorption intensity of gibbsite, red index CIE spectrum noise.

### 3.2. INTRODUÇÃO

A espectroscopia de reflectância difusa na região Vis-NIR é caracterizada por apresentar espectro de picos amplos com muitas sobreposições e fracas bandas de absorção (White e Roth, 1986; Pasquini, 2003), e tem sido amplamente utilizada na ciência do solo, principalmente nas últimas duas décadas (Stenberg et al., 2010).

Nos primeiros estudos, para se obter um espectro representativo de solo, aplicava-se diversos pré-tratamentos, dentre eles o peneiramento das amostras para redução do efeito do tamanho das partículas. Assim, a coleta dos espectros na região Vis-NIR era feita em amostras com tamanho inferior a  $2\mu\text{m}$ , diâmetro menor que o comprimento de onda envolvido na análise (White e Roth, 1986). Contudo, devido à evolução dos computadores e espectrômetros e à importante contribuição de Norris e Hart (1965) e Ben-Gera e Norris (1968), a coleta dos espectros de solos passou a ser feita em amostras peneiradas a  $2000\mu\text{m}$ , sem nenhum outro pré-tratamento.

A reflectância, obtida por imagens satelitárias ou por equipamento de laboratório, é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula e microrugosidade da amostra (White e Roth, 1986; Escadafal *et al.*, 1993; Wu *et al.*, 2009; Sun *et al.*, 2014). Desta forma, os valores de reflectância são dependentes da estrutura do solo, caracterizada por sua aspereza milimétrica, o que influencia diretamente o espalhamento da luz do espectrômetro (Wu *et al.*, 2009, Stenberg *et al.*, 2010, Sun *et al.*, 2014).

Chang et al. (2001) observaram que as análises dos espectros Vis-NIR são mais precisas quando as amostras apresentam tamanhos de partículas similares. Wu et al. (2009), utilizando amostras de quatro solos, dentre os quais um Latossolo Vermelho, observaram que o tamanho e a rugosidade da amostra modificaram a região dos picos espectrais, em especial aqueles próximos da região de 2350 nm. Utilizando as respostas espectrais no Vis-NIR, Oliveira et al., (2013) discriminaram diferentes classes de Latossolos – entre perfis e nas camadas dos mesmos perfis – em toposequência local, a discriminação foi feita pelas relações da região próxima de 700 nm com a razão matéria orgânica/ferro total e da região próxima de 2200-2300 nm com a intensidade de absorção da caulinita e gibsitita. Neste trabalho sugerimos a existência de relação entre os espectros e a natureza mineralógica desses solos, conferida pelo tamanho e formato de macro-partículas, conseqüentemente pela rugosidade da amostra.

Conforme o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Santos *et al.*, 2006) os Latossolos, Ferralsols (IUSS, Working Group Wrb, 2006), apresentam horizonte B

caracterizado por uma macroestrutura moderada a fraca, microestrutura granular, fina a muito fina, fortemente desenvolvida, com pouca diferenciação entre as transições dos horizontes, e mineralogia constituída predominantemente por minerais 1:1 e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio (horizonte B latossólico).

A estabilidade e a forma de organização dos microagregados dos Latossolos são dependentes da sua mineralogia (Balbino, Brossard, *et al.*, 2002). Ferreira *et al.* (1999), ao descrever a organização dos microagregados de Latossolos, observaram que nos oxídicos ela se dá em micropeds menores que 1 mm com estrutura macromorfológica “in situ” maciça porosa, e nos cauliniticos em grãos envoltos em um plasma denso e contínuo com estrutura macromorfológica maciça coesa. Volland-Tuduri (2005) observou que os Latossolos podem apresentar até 4 tipos de microagregados, com diâmetros que podem variar de 50 a 500  $\mu\text{m}$ , que promovem, conforme suas proporções, significativas variações de porosidade inter e intra agregados, como observaram também Balbino, Bruand, *et al.* (2002).

A influência do tamanho das partículas sobre a resposta espectral foi estudada com minerais puros e ou solos finamente moídos (Viscarra Rossel, Mcglynn, *et al.*, 2006b; Wu *et al.*, 2009; Szalai *et al.*, 2013). No entanto, em microagregados naturais ela não tem sido reportada. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a relação da resposta espectral Vis-NIR com os microagregados de uma coleção de Latossolos de diferentes mineralogias.

### 3.3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.3.1. Coleta de Amostras e Caracterização dos Solos

Neste estudo foram utilizados sete perfis de Latossolos, L1, L4, L5, L7, L8, L9 e L11, descritos nas tabelas 2 e 3 (Apêndice) e classificados segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Santos *et al.*, 2006). Os solos foram descritos de acordo com o manual de campo de Lemos e Santos (1996), as amostras deformadas, secas ao ar, foram peneiradas a 2 mm. Todas as amostras apresentaram 100% de terra fina. A cor do solo foi obtida a seco, utilizando-se a carta de Munsell (Munsell Color Co., 1975).

Amostras deformadas e indeformadas (cilindros de 94,16  $\text{cm}^3$ ) foram coletadas nos perfis, em triplicata, nas profundidades 0,00-0,05, 0,05-0,10, 0,125-0,175, 0,225-0,275, 0,325-0,375, 0,725-0,775, 0,875-0,925, 1,075-1,125 m.

As análises físicas e químicas das amostras foram realizadas conforme Donagemma *et al.* (2011) e estão descritas no material e métodos (Apêndice), assim como os métodos de

determinação dos óxidos de ferro, alumínio, titânio e silício e dos cálculos dos teores de caulinita, gibsitita, goetita e hematita e dos índices Ki e Kr.

A densidade do solo foi determinada pelo método do cilindro. A fração argila foi determinada pelo método da pipeta. O teor de matéria orgânica (MO) foi determinado pelo método Walkley-Black. O silício ( $\text{SiO}_2$ ), ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e titânio ( $\text{TiO}_2$ ) das amostras foram extraídos pelo método do ataque sulfúrico, após dissolução em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1, e a determinação dos teores realiza no plasma (ICP-Plasma).

Os teores de silício e alumínio foram utilizados para o cálculo da caulinita (Ct) e gibsitita (Gb), assumindo que não há nenhuma substituição isomórfica nestes minerais (Resende et al., 1987). Para o cálculo da goetita (Gt) e hematita (Hm) foram considerados 33% e 16% de substituição de alumínio (Schwertzmann e Taylor, 1989).

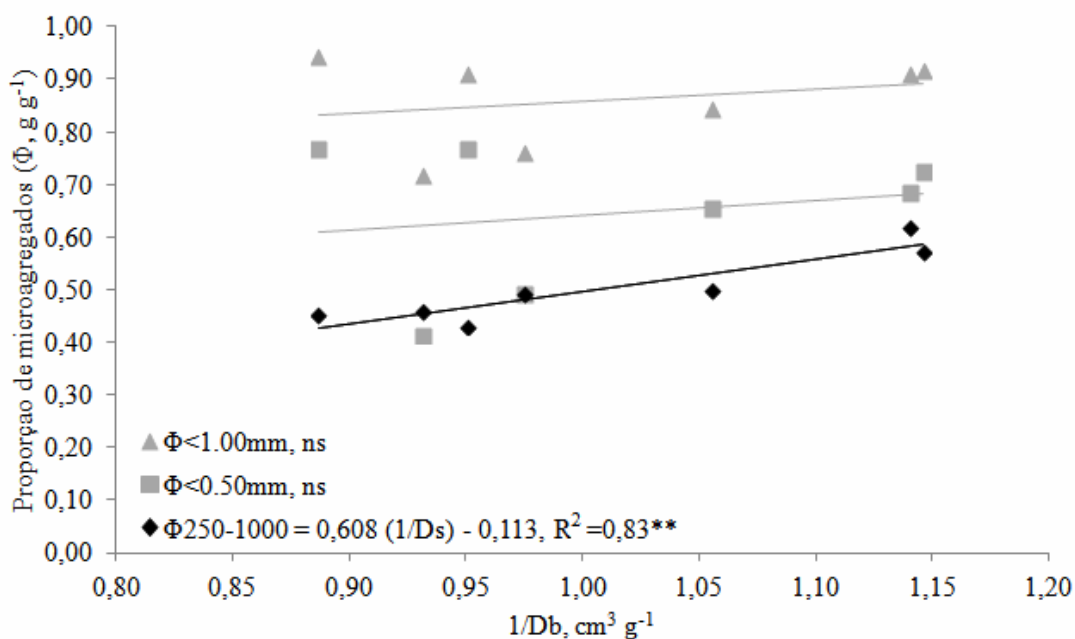
Os teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  extraídos com ácido sulfúrico foram utilizados para calcular as razões Ki e Kr conforme Resende e Santana (1988).

### 3.3.2. Fracionamento dos Microagregados

A proporção da massa de microagregados predominantes no solo ( $\Phi$ ) foi utilizada para discussão dos efeitos dos microagregados sobre a resposta espectral do solo e suas relações com a natureza mineralógica.

O fracionamento foi realizado utilizando-se amostras da camada 0,80-1,00 m dos perfis L1, L4, L5, L7, L8, L9 e L11, conforme descrito no material e métodos (Apêndice).

Foi gerada uma equação linear a partir da relação do  $\Phi$  de maior proporção com o inverso da densidade do solo (Figura 3.1), considerando-se as mesmas relações entre macro e microagregados propostas por Volland-Tuduri *et al.* (2005).



**Figura 3.1.** Correlação entre o inverso da densidade do solo e a proporção de massa dos microagregados com diâmetros <1000 ( $\Phi_{<1000}$ ), <500 ( $\Phi_{<500}$ ) e entre 250-1000  $\mu\text{m}$  ( $\Phi_{250-1000}$ ). ns, correlação não significativa ( $p < 0,05$ )

A equação [ $\Phi_{250-1000} = 0,608(1/D_s) - 0,113$ ], onde  $D_s$ , densidade do solo ( $\text{g cm}^{-3}$ ), foi utilizada para predição do  $\Phi_{250-1000}$  das outras 7 camadas (0,00–0,05, 0,05–0,10, 0,125–0,175, 0,225–0,275, 0,325–0,375, 0,725–0,775, 1,075–1,125 m) dos perfis.

### 3.3.3. Análises vis-NIR

A preparação das cubetas e coleta dos espectros na região entre 400-2500 nm está descrita no material e métodos (Apêndice).

De acordo com CIE (Comission Internationale de l'Eclairage) o índice vermelho ( $RI_{CIE}$ ) considera os comprimentos de onda de 700 nm para vermelho (R), 546 nm para verde (G) e 436 nm azul (B) para representar a região visível do espectro. Esse parâmetro colorimétrico derivado da reflectância difusa está relacionado com o teor de hematita e a razão hematita/goetita no solo (Torrent et al., 1983, Madeira et al., 1997). As intensidades de absorção da caulinita e gibsita foram utilizadas para analisar os efeitos das classes granulométricas de microagregados sobre os espectros, pois Madeira et al. (1995) observaram que a intensidade de absorção da caulinita e da gibsita apresentaram melhor correlação com os espectros do que com os teores desses minerais.

O ponto de reflectância máxima situado entre os comprimentos de onda 2200-2300 nm foi escolhido para calcular a intensidade de absorção da caulinita ( $I_{Ct}$ ) e da gibsitita ( $I_{Gb}$ ) (Madeira et al., 1995).

As equações para o cálculo do  $RI_{CIE}$ ,  $I_{Ct}$  e  $I_{Gb}$  foram apresentadas no material e métodos (Apêndice). A razão entre as intensidades de absorção destes minerais foi calculada pela equação  $I_{Ct}/(I_{Ct}-I_{Gb})$ .

### 3.3.4. Análises Estatísticas

O efeito dos microagregados nos espectros foi avaliado a partir da correlação de Pearson ( $p < 0,01$ ) e análises de regressão. Na matriz de correlação, para melhor representar as correlações com os componentes do solo, as reflectâncias dos espectros foram transformadas em valores de absorbância através da equação  $A = [\log_{10}(1/R)]$ . Os comprimentos de onda 401, 440, 530, 550, 650, 700, 845, 850, 870, 901, 931, 951, 1051, 1302, 1401, 1903, 2201, 2263, 2300, 2352 e 2430 nm foram utilizados na matriz de correlação para discussão dos efeitos dos atributos do solo sobre os espectros, foram considerados para discussão os coeficientes significativos maiores que 0,4. Esses comprimentos de onda foram selecionados pelas suas interações com os filossilicatos (1:1), óxi-hidróxidos de ferro e de alumínio e matéria orgânica (Madeira Netto *et al.*, 1995; 1997; Viscarra Rossel, McGlynn, *et al.*, 2006a; Szalai *et al.*, 2013) e permitiram a discriminação de diferentes solos pela sua resposta espectral (Demattê e Terra, 2014).

A similaridade dos espectros entre as camadas do mesmo perfil foram avaliadas a partir da distância euclidiana entre eles.

Após descrição de campo, as camadas superficial (0,05–0,10 m) e subsuperficial (0,80-1,00 m) dos perfis, foram agrupadas em função da descrição macromorfológica para comparação das variáveis relacionadas aos microagregados ( $\Phi$ ) e aos espectros ( $RI_{CIE}$ ,  $I_{Ct}$  e  $I_{Gb}$ ). As médias foram submetidas ao teste de Kruskal-Wallis, a 5% de probabilidade.

A eficiência de predição do  $\Phi$  realizada pela equação desenvolvida nesse estudo, e proposta por Volland-Tuduri *et al.* (2005), foi avaliada pelo coeficiente padrozinado ( $R^2$  ajustado), erro médio de predição e comparação das médias entre os valores determinados e preditos pelas duas equações.

### 3.4. RESULTADOS

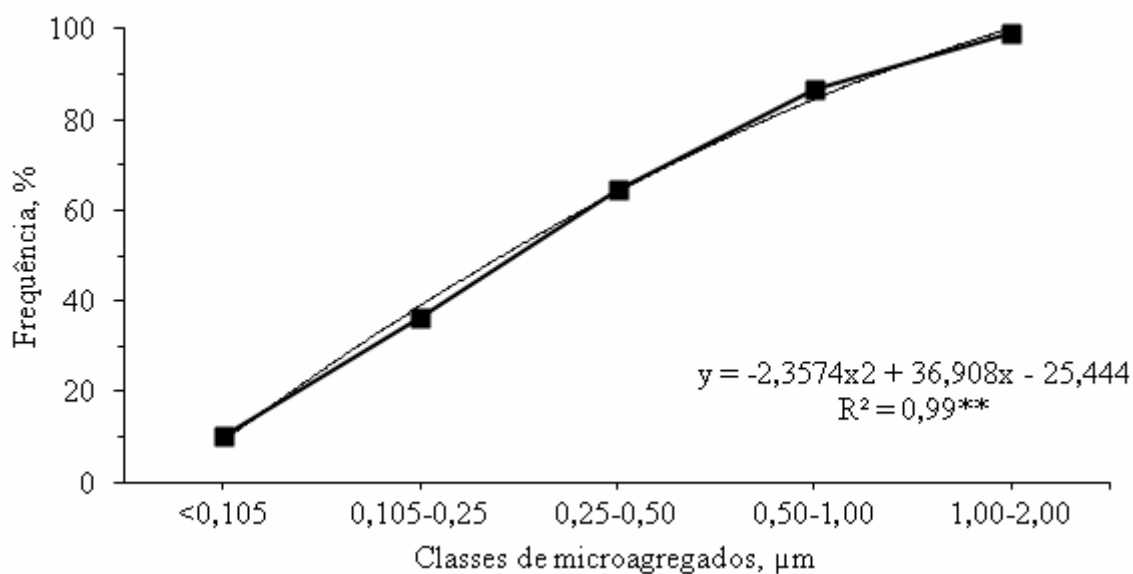
#### 3.4.1. Os Latossolos Estudados

Na descrição morfológica dos perfis observou-se uma estrutura em blocos subangular em superfície e granular forte e muito fina nas camadas abaixo de 0,725 m, com característica macromorfológica “in situ” maciça porosa para os perfis L1 e L4 e maciça coesa para os perfis L5, L7, L8, L9 e L11 (Tabela 2, Apêndice).

Para os sete perfis, o teor de argila variou de 263 a 878 g kg<sup>-1</sup>, o teor de óxido de ferro de 40 a 110 g kg<sup>-1</sup>, e a matiz de 2.5 a 10 YR. Os valores de Ki e Kr da camada subsuperficial foram maiores que 0,75 para os perfis L1, L4, L5, L7 e L11 e menores que 0,75 para os perfis L8 e L9 (Tabela 2, apêndice).

#### 3.4.2. Distribuição Granulométrica de Microagregados ( $\Phi$ )

A frequência da distribuição granulométrica das classes de microagregados da camada subsuperficial dos sete perfis é exponencial (Figura 3.2). Nestes perfis, o  $\Phi$  de maior proporção foi o da classe entre 250-1000  $\mu\text{m}$  ( $\Phi_{250-1000}$ ), que variou de 0,38 a 0,58 g g<sup>-1</sup> de solo.



**Figura 3.2.** Distribuição de frequência das classes de microagregados com diâmetros entre 1000– 2000, 500 – 1000, 250 – 500, 105 – 250 e <105  $\mu\text{m}$  da camada 0,80 – 1,00 m dos sete perfis (n=21). \*\*  $p \leq 0.01$ .

Os perfis L1 e L4, de estrutura maciça porosa, apresentaram em média 29% a mais de  $\Phi_{250-1000}$  do que os perfis L5, L7, L8, L9 e L11, de estrutura maciça coesa (Tabela 3.1).

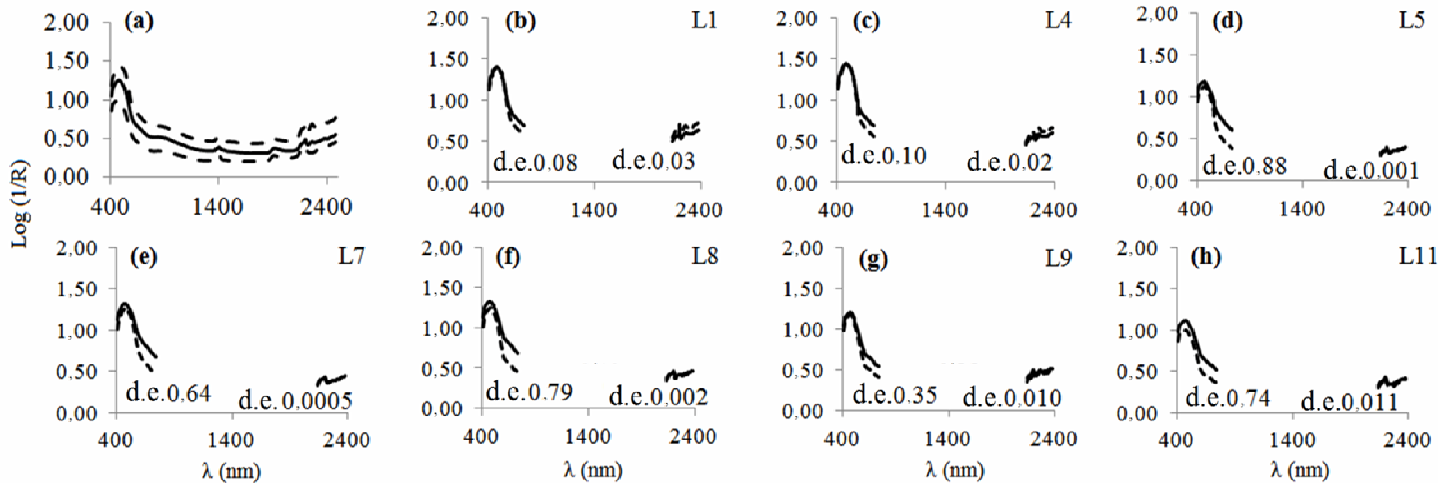
**Tabela 3.1.** Características microestruturais e dos espectros da camada superficial (0,05-0,10 m) e subsuperficial (0,80-1,00 m) dos perfis, separados em função da estrutura morfológica.

Identificação	Horizontes	$\frac{\Phi_{250-1000}}{\text{(g)}}$	RI <sub>CIE</sub>	I <sub>Ct</sub>	I <sub>Gb</sub>
Perfis com estrutura maciça porosa					
L1	Ap	0,56	0,77	0,14	0,1
	Bw1	0,58	1,05	0,07	0,02
L4	Ap	0,58	1,03	0,17	0,12
	Bw	0,58	1,44	0,12	0,05
Média		0,58	1,07	0,13	0,07
CV%		1,74	25,75	33,63	63,08
Perfis com estrutura maciça coesa					
L5	Ap	0,38	0,24	0,33	0,33
	Bw2	0,43	0,31	0,34	0,34
L7	Ap	0,46	0,52	0,31	0,32
	Bw1	0,53	0,62	0,31	0,32
L8	Ap	0,47	0,48	0,28	0,28
	Bw1	0,47	0,58	0,29	0,29
L9	Ap	0,42	0,19	0,23	0,21
	Bw1	0,48	0,21	0,27	0,24
L11	Ap	0,38	0,2	0,32	0,35
	Bw2	0,45	0,18	0,33	0,38
Média		0,45	0,35	0,3	0,31
CV%		10,34	50,13	11,23	16,89
H		8,1	8	8,03	8,01
p-valor		<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

#### 3.4.3. Os espectros e os microagregados das amostras

Os espectros médios da camada superficial e subsuperficial dos sete perfis (Figura 3.3a) foram descritos no capítulo I, artigo A (Oliveira *et al.*, 2013). Nestes espectros verificou-se uma convergência de absorvância para comprimentos de ondas menores que 600 nm. Nos comprimentos de ondas maiores que 600 nm, as distâncias euclidianas foram maiores nos perfis de estrutura maciça coesa (0,35 no perfil L9 a 0,88 no perfil L5) do que nos perfis de estrutura maciça porosa, cuja distância não foi maior que 0,10 (Figuras 3.3 b, c,

d, e, f, g, h). Entre 2100 e 2350 nm a distância euclidiana entre os espectros não foi maior que 0,03 para os sete perfis.



**Figura 3.3.** Características espectrais das camadas 0,05-0,10 e 0,80-1,00 m do conjunto de 63 espectros (a) e dos perfis L1 (b), L4 (c), L5 (d), L7 (e), L8 (f), L9 (g) e L11 (h). ▼ d.e., distância euclidiana dos comprimentos de onda entre 400-730 e 2100-2350 nm das camadas 0,05-0,10 e 0,80-1,00 m.

Os perfis L1 e L4, com maior proporção de  $\Phi_{250-1000}$ , apresentaram valores significativamente maiores de absorção de  $RI_{CIE}$  e menores de  $I_{Ct}$  e  $I_{Gb}$  que os perfis de estrutura maciça coesa (Tabela 3.1).

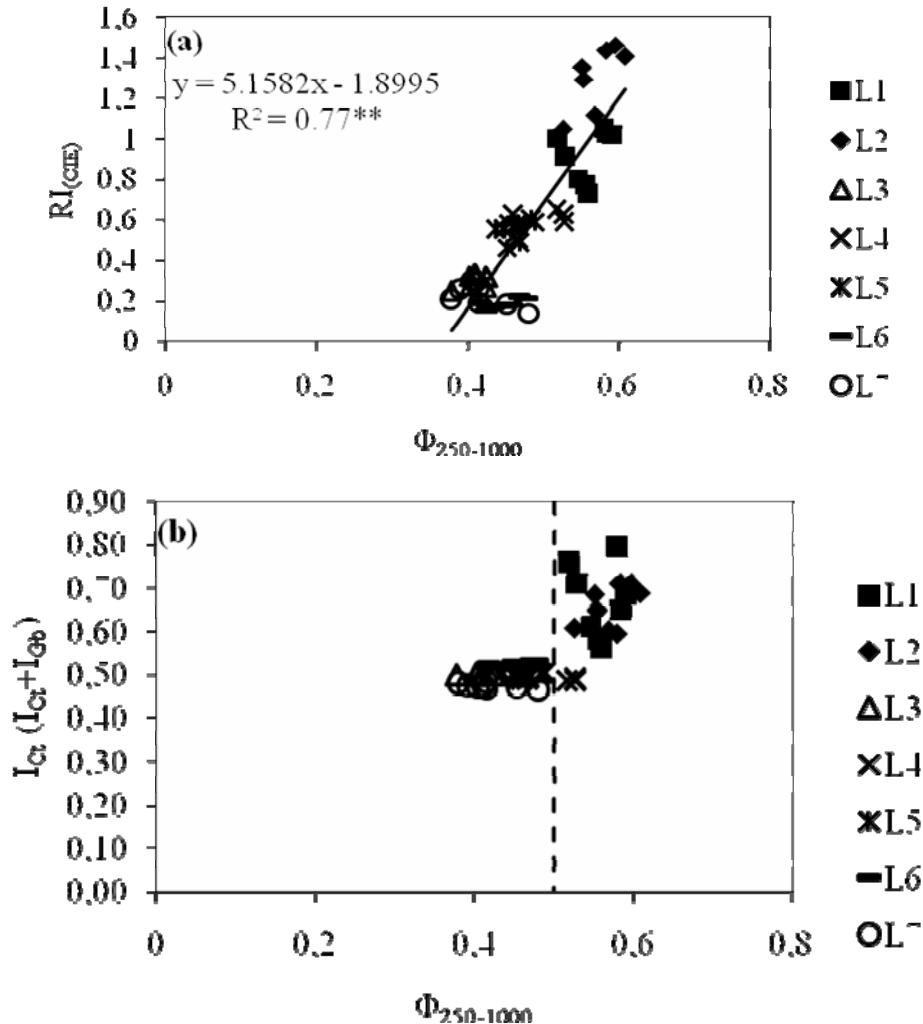
Na região entre 400 e 730 nm, o incremento da proporção de  $\Phi_{250-1000}$  intensificou a absorção de  $RI_{CIE}$  (Figura 3.4a), com potencial para discriminar os perfis.

Na região do NIR, nos perfis de estrutura maciça coesa, o aumento do  $\Phi_{250-1000}$  não redundou em aumento da variabilidade de absorbância da razão  $I_{Ct}/(I_{Ct} + I_{Gb})$ , diferentemente do que ocorreu nos perfis de estrutura maciça porosa, cuja variabilidade foi mais evidente (Figura 3.4b). Ou seja, a variabilidade da absorbância da razão  $I_{Ct}/(I_{Ct} + I_{Gb})$ , nos comprimentos de onda entre 2200 e 2300 nm, aumenta quando o  $\Phi_{250-1000}$  é superior a  $0,50 \text{ g g}^{-1}$  de solo.

#### 3.4.4. Relação dos Comprimentos de Onda, $RI_{CIE}$ , $I_{Ct}$ e $I_{Gb}$ com os Atributos do Solo

Com exceção dos comprimentos de onda 650 e 700 nm, observa-se que o  $\Phi_{250-1000}$  influenciou significativamente todos os comprimentos de onda analisados, de 401 a 2430 nm ( $R^2 = 0,57$  a  $0,83$ ,  $p < 0,01$ ), e conseqüentemente, a intensidade de absorção dos atributos do espectro (Tabela 3.1). Consta-se ainda que, o aumento do  $\Phi_{250-1000}$  intensifica a

absorção do  $RI_{CIE}$  e da razão  $I_{Ct}/(I_{Ct}+I_{Gb})$  (Figura 3.4) e diminui a intensidade de absorção desses minerais separadamente.



**Figure 3.4.** Intensidade de absorção do  $RI_{CIE}$  (a) e da razão de intensidade de absorção da caulinita ( $I_{Ct}$ ) e gibsita ( $I_{Gb}$ ) (b) dos espectros em função da proporção de  $\Phi_{250-1000}$  ( $n=63$ ).

O efeito dos microagregados sobre os comprimentos de onda entre 401 e 2430 nm não inviabilizou, mas dificultou observar as relações entre os atributos do espectro e do solo (Tabela 3.2). O  $RI_{CIE}$  está relacionado com o teor de hematita e, principalmente, com os teores de óxido de ferro total e goetita, e essa relação ocorreu através dos comprimentos de onda entre 401-1051 nm. A  $I_{Ct}$  apresentou correlação negativa com o teor de caulinita do solo ( $R^2 = -0,65$ ;  $p < 0,01$ ), apesar da relação positiva dos comprimentos de onda entre 2200-2300 nm com os teores deste mineral. A  $I_{Gb}$  apresentou melhor correlação com a goetita ( $R^2 = -0,84$ ;  $p < 0,01$ ) do que com a gibsita ( $R^2 = -0,04ns$ ).

**Tabela 3.2.** Coeficientes de correlação de Pearson significativos dos atributos do solo com a proporção de microagregados predominantes na amostra ( $\Phi_{250-1000}$ ), com os atributos dos espectros ( $RI_{CIE}$ ,  $I_{Ct}$  e  $I_{Gb}$ ) e com os comprimentos de onda de sete perfis de solos (n=63,  $p \leq 0,05$ ).

	Argila	Silte	A. Grossa	A. Fina	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Ct	Gb	Gt	Hm	RHG	RCG	MO	MO/Fe	Fe/(Fe+MO)	$\Phi_{250-1000}$
Proporção de microagregados																		
$\Phi_{250-1000}$	0.80	-0.42		-0.63	0.49	0.72	0.67	0.75	0.49		0.64	0.57	0.44					-
Atributos do espectro																		
$RI_{CIE}$	0.72	-0.56		-0.46	0.48	0.62	0.55	0.73	0.48		0.53	0.46						0.88
$I_{Ct}$	-0.92	0.44	0.45	0.78	-0.65	-0.81	-0.85	-0.87	-0.65		-0.80	-0.76	-0.60					-0.82
$I_{Gb}$	-0.90	0.47		0.76	-0.57	-0.79	-0.88	-0.85	-0.57		-0.84	-0.77	-0.60					-0.82
$I_{Ct}/(I_{Ct}+I_{Gb})$	0.83	-0.47		-0.67	0.64	0.71	0.77	0.82	0.64		0.71	0.70	0.54					0.77
Comprimentos de onda																		
401	0.47						0.52	0.42			0.59				0.71	0.41	-0.43	0.57
440	0.52	-0.44				0.43	0.53	0.47			0.59				0.52			0.72
530	0.56	-0.48				0.46	0.52	0.52			0.56				0.43			0.77
550	0.53	-0.46				0.43	0.48	0.50			0.53				0.48			0.74
650															0.81	0.67	-0.71	
700															0.83	0.67	-0.71	
845	0.49						0.51	0.44			0.59				0.73	0.42	-0.45	0.56
850	0.50						0.52	0.45			0.60				0.73	0.41	-0.44	0.57
870	0.53			-0.41		0.43	0.56	0.48			0.63				0.71		-0.40	0.59
901	0.58			-0.45		0.47	0.61	0.52			0.67	0.40			0.69			0.62
931	0.60			-0.48	0.27	0.49	0.64	0.54			0.70	0.43			0.68			0.62
951	0.60			-0.49	0.28	0.50	0.65	0.55			0.71	0.44			0.68			0.62
1051	0.63			-0.53	0.30	0.53	0.69	0.57			0.74	0.48			0.68			0.60
1302	0.71	-0.41		-0.57	0.39	0.60	0.71	0.67			0.75	0.52			0.60			0.66
1401	0.79	-0.44		-0.64	0.49	0.68	0.76	0.75	0.49		0.77	0.58			0.49			0.74
1903	0.81	-0.41		-0.68	0.53	0.70	0.78	0.77	0.53		0.78	0.62	0.42		0.46			0.76
2201	0.90	-0.44	-0.45	-0.75	0.66	0.80	0.80	0.86	0.66		0.76	0.70	0.56					0.82
2263	0.90	-0.44		-0.77	0.55	0.80	0.89	0.85	0.55		0.84	0.77	0.60					0.81
2300	0.90	-0.44		-0.76	0.58	0.80	0.87	0.85	0.58	0.31	0.82	0.75	0.58	0.09				0.81
2352	0.91	-0.43	-0.43	-0.78	0.62	0.81	0.86	0.87	0.62	0.29	0.81	0.76	0.60	0.12				0.82
2430	0.91	-0.43	-0.44	-0.77	0.64	0.81	0.84	0.86	0.64	0.27	0.79	0.73	0.58	0.15				0.83

### 3.5. DISCUSSÃO

#### 3.5.1. Atributos dos Espectros ( $RI_{CIE}$ , $I_{Ct}$ e $I_{Gb}$ ) Versus Atributos do Solo

As características morfológicas dos microagregados dos Latossolos deste estudo não foram alteradas após a desagregação manual dos torrões e posterior tamisagem em malha 2 mm (verificação em lupa), o que permite a discussão acerca da influência desses microagregados no espalhamento da luz e no ruído dos espectros no Vis-NIR.

Os resultados como o aumento da intensidade de absorção do  $RI_{CIE}$  e da razão  $I_{Ct}/(I_{Ct}+I_{Gb})$  e a redução da intensidade de absorção desses minerais com o aumento do  $\Phi_{250-1000}$  (Tabela 3.2); os maiores valores de absorção de  $RI_{CIE}$  e menores de  $I_{Ct}$  e  $I_{Gb}$  para os perfis de estrutura maciça porosa (Tabela 3.1); a correlação do teor de ferro, goetita e hematita com o  $RI_{CIE}$  na região entre 400-730 nm; a correlação negativa entre o teor e a intensidade de absorção da caulinita; e, o efeito da goetita sobre a intensidade de absorção da gibsitita entre 2200-2300 nm (Tabela 3.2) podem ser explicados por dois efeitos dos microagregados sobre a reflexão da luz.

O primeiro é que o aumento proporcional da massa de  $\Phi_{250-1000}$  intensifica o processo de deflexão da luz, principalmente no Vis. No NIR, esse efeito é mais pronunciado nos perfis de estrutura maciça porosa, com mais de 0,50 g de  $\Phi_{250-1000} \text{ g}^{-1}$  de solo (Figuras 3.4a, b). Este primeiro efeito foi interpretado por Sun *et al.* (2014) como o resultado da interdependência entre o tamanho da partícula, o ângulo de espalhamento e o comprimento de onda. Os autores também observaram que a maior reflexão causada pela redução do diâmetro da partícula em amostras de solos aumentou os múltiplos espalhamentos incoerentes da luz e suprimiu o espalhamento polarizado.

O segundo efeito é o das micrororganizações e da natureza mineral e orgânica dos microagregados sobre os processos de absorção e reflexão da luz. Quando a energia fóton entra em uma partícula (microagregados), algumas são refletidas pela superfície do microagregado, outras passam através do microagregado e algumas são absorvidas (Clark, 1995; Bänninger *et al.*, 2006) e, esse processo de reflexão e ou absorção pode ser influenciado pelas zonas reticulares anisotrópicas presente nos microagregados. Os microagregados dos Latossolos contém zonas reticulares anisotrópicas de aproximadamente 800  $\mu\text{m}$  (Vrdoljak e Sposito, 2002) que são aumentadas pela interação entre a matéria orgânica e os oxi-hidróxidos de ferro e alumínio (Gargiulo *et al.*, 2013). Assim, a interação entre a matéria orgânica e os

teores dos oxi-hidróxidos de ferro e de alumínio na amostra promovem um ambiente anisotrópico dentro do microagregado que aumentam o processo de deflexão da luz e o ruído nos espectros, dificultando observar a relação entre os atributos do solo e os espectros.

Em outra escala de análise dos microagregados, a interação entre a matéria orgânica e os oxi-hidróxidos de ferro e de alumínio também podem causar a deflexão da luz, pois determina uma desorganização no arranjo (empilhamento) dos minerais, principalmente, por três mecanismos: i) se ligando à superfície de outros minerais pelas suas arestas, promovendo um empilhamento desorganizado da caulinita (Camacho *et al.*, 1987; Vrdoljak e Sposito, 2002; Rozenbaum *et al.*, 2012); ii) o ferro pode apresentar-se como ligante policatiônico para outras moléculas na constituição e organização interna dos microagregados (esse mesmo conceito também é válido para a gibsita) (Camacho *et al.*, 1987); e iii) os microagregados <50µm podem ser caracterizados pela presença de óxidos de ferro e de alumínio distribuídos aleatoriamente ao redor da matéria orgânica (Vrdoljak e Sposito, 2002).

No presente estudo, os perfis L1 e L4, mesmo com mineralogia caulinitica, apresentaram macromorfologia maciça porosa com microagregados do tipo granular fortemente desenvolvido (Tabela 3.1). Ressalta-se que mesmo os Latossolos cauliniticos podem apresentar estrutura granular, devido a proporção da gibsita e de goetita em relação à caulinita (Gomes *et al.*, 2004). Além disso, a própria disposição das caulinitas pode aumentar a desorganização do empilhamento desses minerais. Volland-Tuduri (2005) observou, em estudo com microscopia eletrônica de transmissão, em microagregados de Latossolos semelhantes ao deste trabalho, que caulinitas de formato retangular encontram-se posicionadas perpendicularmente às caulinitas de formato pseudo-hexagonal de 50 a 200 nm de comprimento.

A predominância de  $\Phi_{250-1000}$  e a desorganização dos minerais pode apresentar um efeito negativo na construção de modelos de predição, uma vez que, apesar de não inviabilizar, dificultam a observação de correlações entre os atributos do espectro ( $RI_{CIE}$ ,  $I_{Ct}$  e  $I_{Gb}$ ) e do solo (teores de hematita, goetita, gibsita e caulinita). Assim, quanto mais pronunciadas as características morfológicas “latossolicas” maior o ruído nos espectros e, conseqüentemente, maior a variabilidade da resposta espectral desses solos. Chang *et al.* (2001), Brunet *et al.* (2007) e Wu *et al.* (2009), também verificaram que o aumento da porosidade e rugosidade das amostras de solo promoveram aumento de ruído nos espectros.

O aumento do ruído nos espectros, promovido pela proporção de microagregados na amostra de solo e pela porosidade de empilhamento dos minerais de goetita e gibsita podem explicar, em parte, a baixa correlação observada entre os minerais

puros e do solo (Viscarra Rossel, Mcglynn, *et al.*, 2006a) e os coeficientes abaixo de 0,6 na construção de modelos para predição dos óxidos de ferro (Vendrame *et al.*, 2012).

Por outro lado, a relação do  $RI_{CIE}$  com a proporção de  $\Phi_{250-1000}$ , associada com a desorganização dos minerais, favoreceu a distinção dos Latossolos. Isto porque a deflexão proporcionada pela relação destes atributos foi inerente para os perfis de estrutura maciça porosa e maciça coesa (Figura 3.4a). Esses resultados concordam com Huete e Escadafal (1991), Bänninger e Flühler (2004) e Bänninger *et al.* (2006) que relataram que a intensidade de absorção e a composição espectral da energia refletida podem ser utilizadas para descrever o comportamento ótico do solo devido à influência da sua composição química e mineralógica, do tamanho, distribuição e arranjo dos microagregados.

É importante mencionar que as relações do  $RI_{CIE}$  com a proporção de  $\Phi_{250-1000}$  se sobrepuseram a relação desse atributo do espectro com os teores de hematita, uma vez que, dentre os perfis de estrutura maciça coesa, o perfil L6 (27.35 g kg<sup>-1</sup> de hematita) apresentou as menores intensidades de absorção de  $RI_{CIE}$  que os perfis L3, L4, L5 e L7 (teor máximo de hematita de 12.57 g kg<sup>-1</sup>) (Tabela 3.1). Dessa forma, a influência do tamanho e rugosidade dos microagregados presentes na amostra sobre as respostas espectrais, mencionadas por White e Roth (1986), Escadafal *et al.* (1993) e Escadafal (1989) pode ser avaliada pelo  $\Phi$  e necessita ser estudada mais detalhadamente.

### 3.5.2. Os espectros dos Perfis de Estrutura Maciça Coesa

As maiores distâncias euclidianas entre os espectros das camadas 0,05-0,10 e 0,80-1,00 m dos perfis de estrutura maciça coesa, principalmente acima de 600 nm (Figuras 3.3d, e, f, g, h), pode ser explicada pela predominância de microagregados mais densos e de maior diâmetro nas amostras da camada superficial em relação à subsuperficial. Antes do peneiramento, a camada superficial dos perfis de estrutura maciça coesa apresentava agregados subangulares médios a finos (5 a 20  $\mu$ m) fortemente desenvolvidos e, na camada subsuperficial, a estrutura era maciça ou com presença de agregados subangulares finos a muito finos (<5  $\mu$ m) moderadamente desenvolvidos, na sua maioria com diâmetro mais reduzido que os agregados da camada superficial. Além disso, os Latossolos podem conter nódulos de ferro e de carvão (partículas opacas), bem como massas granulares de aproximadamente 10  $\mu$ m de diâmetro correspondentes aos oxi-hidróxidos de ferro e de alumínio (Silva e Vidal-Torrado, 1999; Gomes *et al.*, 2004; Volland-Tuduri, 2005). Assim, na amostra granular da camada subsuperficial, os espectros são mais influenciados pela presença

de materiais opacos, principalmente dos oxi-hidróxidos de ferro e de alumínio, o que caracterizou a maior reflectância da camada subsuperficial em relação à superficial do perfil do solo. Bowers e Hanks (1965) também observaram que a reflectância de uma amostra é inversamente proporcional ao seu tamanho e que o aumento da reflectância com a redução da partícula (agregado) é atribuído ao aumento da interface entre o agente de opacificação e a amostra.

No visível, a maior heterogeneidade entre os espectros das camadas superficial e subsuperficial (Figura 3.3 d, e, f, g, h), e a relação dessa região do espectro com os atributos do solo (Tabela 3.2), permitem inferir que essa heterogeneidade ocorre devido a associação da matéria orgânica com os óxidos de ferro nos comprimentos de onda entre 650 e 870 nm (Oliveira *et al.*, 2013).

Assim, a reflectância das amostras dos perfis de estrutura coesa no Vis, principalmente a partir de 550 nm, foi influenciada pelo tamanho dos microagregados e pela associação entre a matéria orgânica e os teores de ferro dessas amostras. No NIR, a reflectância e a curvatura dos espectros das duas camadas (superficial e subsuperficial) esta mais associada aos óxidos de Fe e Al da fração argila que ao efeito dos microagregados.

### 3.5.3. Os espectros dos Perfis de Estrutura Maciça Porosa

Nos perfis de estrutura maciça porosa, os espectros das camadas superficial e subsuperficial foram semelhantes, devido ao processo de peneiramento a 2000  $\mu\text{m}$  dessas amostras ter proporcionado maior homogeneidade de diâmetro dos agregados entre as duas camadas. Ao descrever um perfil de solo utilizado para pastagem, com características semelhantes aos perfis de estrutura maciça porosa desse estudo, Balbino, Bruand, *et al.* (2002) observaram que as macroestruturas estavam associadas aos microagregados fortes e bem desenvolvidos do horizonte diagnóstico. Portanto, o peneiramento a 2000  $\mu\text{m}$  promoveu a liberação dos microagregados associados aos blocos subangulares presentes na camada superficial do solo e homogeneizou o diâmetro dos agregados da amostra.

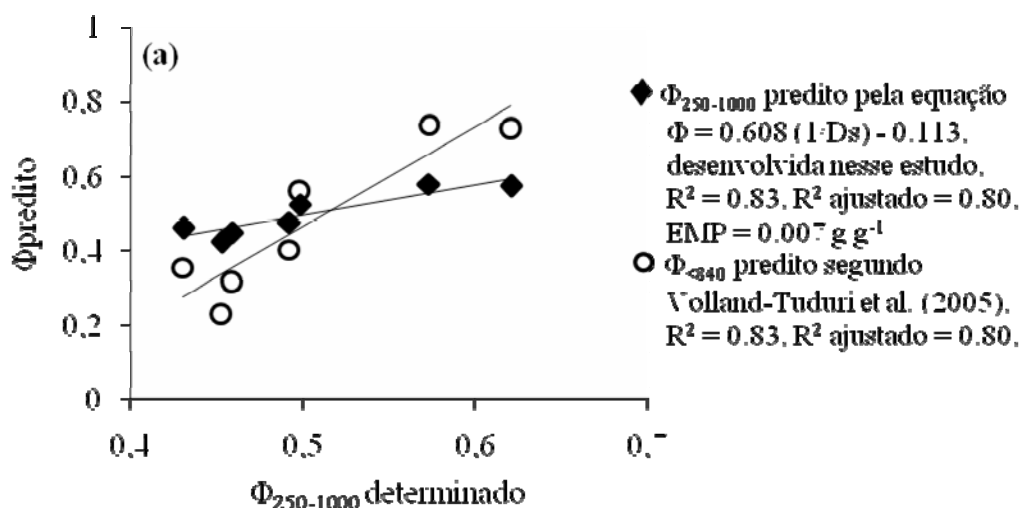
Apesar da homogeneidade entre os espectros das camadas dos perfis de estrutura maciça porosa, observa – se que o peneiramento não inviabilizou a deflexão da luz inerente a estes perfis, pois, as intensidades de absorção do  $RI_{CIE}$  foi distinta daquelas dos perfis de estrutura maciça coesa (Tabela 3.1 e Figura 3.4a) e, na região entre 2200-2300 nm, as amostras dos perfis L1 e L2 apresentaram maior variabilidade de absorção da razão  $I_{Ct}/(I_{Ct}+I_{Gb})$  (Figura 3.4b), enfatizando o efeito da rugosidade superficial e da organização dos

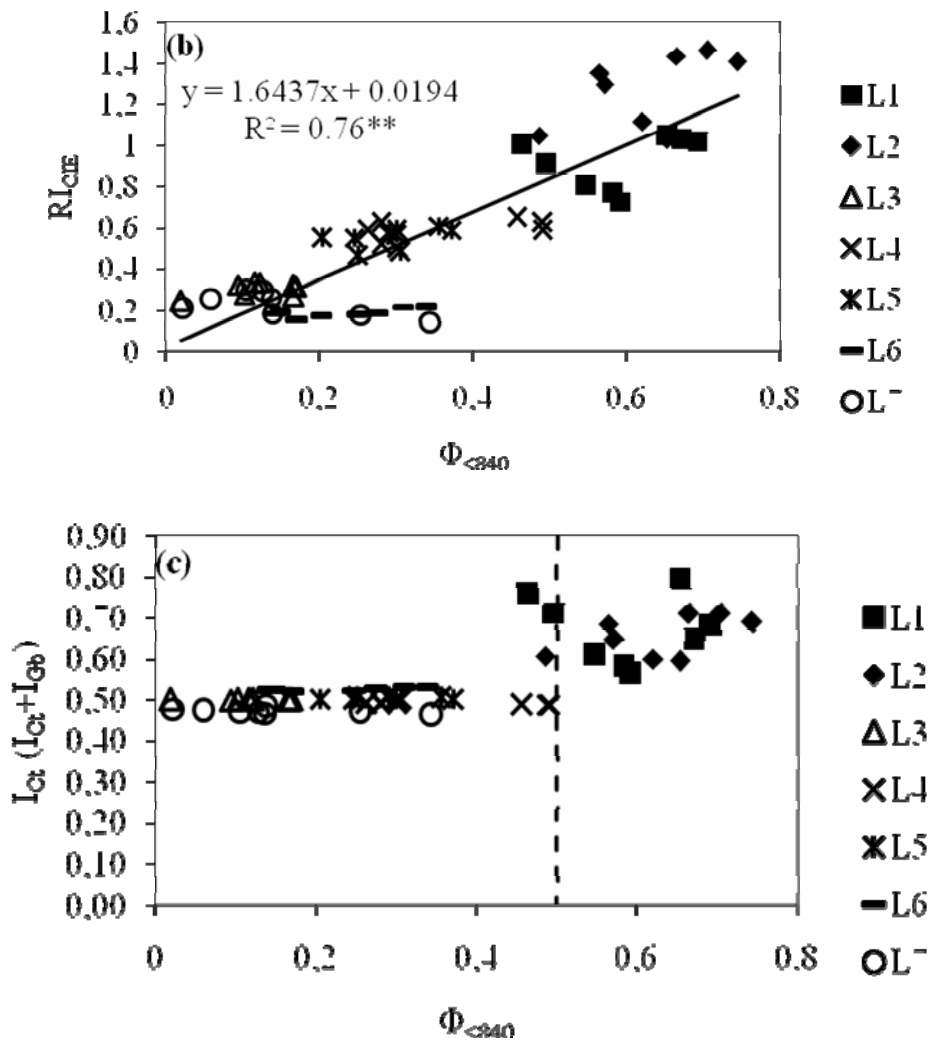
minerais dentro dos microagregados, como discutido anteriormente. Portanto, a análise da influência dos microagregados sobre a resposta espectral pode ser feita em amostras peneiradas em malha 2.00 mm.

#### 3.5.4. Predição do $\Phi$ pela Equação Proposta por Volland-Tuduri *et al.* (2005)

Utilizando amostras de Latossolos muito argilosos Volland-Tuduri *et al.* (2005) desenvolveram a equação  $\Phi_{<0,84}=1,97(1/\text{densidade do solo}) - 1,52$ , que relaciona o inverso da densidade do solo com a proporção de microagregados com diâmetro  $<840 \mu\text{m}$  ( $\Phi_{<840}$ ). Dado que nossa coleção de amostras é oriunda de áreas pedogeomorfologicamente semelhante às que o modelo foi elaborado, essa equação foi validada com o fracionamento dos microagregados determinado para a camada 0,80-1,00 m dos sete perfis e foi avaliada a possibilidade de utilizar o  $\Phi_{<840}$  na análise dos efeitos dos microagregados sobre os espectros.

A equação proposta por Volland-Tuduri *et al.* (2005) apresentou a mesma eficiência que o modelo desenvolvido nesse estudo para predizer o  $\Phi_{250-1000}$  (Figura 3.5a), uma vez que, os valores dos coeficientes padronizados foram iguais ( $R^2=0,80$ ) e o erro de predição (0,034 contra 0,070) não interferiu significativamente nos valores preditos do  $\Phi_{250-1000}$ , com índice  $H=0,675$  ( $p=0,7134$ ) entre as médias do  $\Phi_{250-1000}$  determinado e o predito pelas equações desse estudo e a desenvolvida por Volland-Tuduri *et al.* (2005).





**Figura 3.5.** Correlação da proporção de  $\Phi_{250-1000}$  da camada 0,80-1,00 m determinado nos sete perfis com os valores preditos a partir da equação desenvolvida nesse estudo e proposta por Volland-Tuduri et al. (2005) (a). Correlação do Índice de Vermelho ( $RI_{CIE}$ ) (b) e da intensidade de absorção da razão Caulinita Gibsita (c) com os valores de  $\Phi_{<0,84}$  preditos a partir da equação de Volland-Tuduri et al. (2005).

As diferenças de absorbância entre o  $\Phi_{250-1000}$  e  $\Phi_{<840}$  quando a proporção desses microagregados é menor que  $0,50 \text{ g g}^{-1}$  de solo da amostra (Figuras 3.4b e 3.5c) ocorreu devido à influência da fração areia fina das amostras. Para a nossa coleção de amostras, as classes menores que  $250 \mu\text{m}$  estão relacionadas com a fração areia fina ( $R^2=0,70^{**}$ ), composta por partículas de pseudo areia (microagregados não dispersos durante a marcha analítica com NaOH) (Gomes *et al.*, 2004) e quartzo, principalmente dos perfis de textura argilosa e média, textura não contemplada no modelo de Volland-Tuduri *et al.* (2005).

Os resultados obtidos a partir da equação proposta por Volland-Tuduri *et al.* (2005) permitiram observações similares aos obtidos no presente estudo, apesar das classes diferentes de agregados utilizadas. Foi possível observar a diferença de amplitude de variação

do  $RI_{CIE}$  e da intensidade de absorção da gibsita, quando a caulinita é constante em função do aumento da proporção de  $\Phi < 840$  na amostra de solo, notadamente quando essa proporção representa mais de  $0,50 \text{ g g}^{-1}$  de solo dos microagregados (Figuras 3.5b e 3.5c). O que confirma as diferenças entre os valores de  $\Phi_{250-1000}$  dos perfis de estrutura maciça porosa e de maciça coesa mensurados neste trabalho (Tabela 3.1).

### 3.6. CONCLUSÕES

A estrutura macromorfológica de 7 perfis foi caracterizada pela proporção da massa de microagregados predominantes no solo ( $\Phi$ ). O índice vermelho CIE (Comission Internationale de l'Eclairage) e a intensidade de absorção da caulinita e da gibsita foram utilizados para caracterizar a natureza mineralógica do solo através dos espectros nas regiões Vis e NIR. O diâmetro predominante dos microagregados no solo foi entre 250 e 1000  $\mu\text{m}$  ( $\Phi_{250-1000}$ ) e o efeito dessa classe de microagregados sobre os espectros pode ser explicado em duas escalas de análise: i) O tipo de estrutura do solo e ii) A organização dos minerais dentro dos microagregados. A associação desses dois processos aumentaram a deflexão e o espalhamento da luz refletida e, conseqüentemente, o ruído na constituição dos espectros, principalmente quando ultrapassam  $0,50 \text{ g de } \Phi_{250-1000} \text{ g}^{-1}$  de solo, o que dificultou observar as correlações entre os atributos do espectro ( $RI_{CIE}$ ,  $I_{Ct}$  e  $I_{Gb}$ ) e do solo (teores de hematita, goetita, gibsita e caulinita).

Os resultados deste estudo permitiram observar, em escala milimétrica e micrométrica, a influência da presença de agregados de diferentes tamanhos e constituição na relação dos espectros com os atributos do solo e que quanto mais pronunciadas as características morfológicas "latossolicas" maior o ruído nos espectros e, conseqüentemente, maior a variabilidade da resposta espectral desses solos.

A relação do  $RI_{CIE}$  com a proporção de  $\Phi_{250-1000}$  associada com a desorganização dos minerais proporcionou uma deflexão inerente para cada perfil e favoreceu a distinção destes Latossolos.

### Capítulo III

No capítulo II observamos que o diâmetro predominante dos microagregados no solo estava entre 250 e 1000  $\mu\text{m}$  ( $\Phi_{250-1000}$ ), e que o efeito dessa classe sobre os espectros pode ser explicado pelo tipo de estrutura e pela organização dos minerais constituintes desses microagregados.

A associação dessas características aumentaram a deflexão e o espalhamento da luz refletida e, conseqüentemente, o ruído na constituição dos espectros, e quanto mais pronunciada a estrutura maciça porosa, maior a variabilidade da resposta espectral desses solos. Enfim, observamos que cada perfil de solo tem uma resposta espectral específica. Com isso, no capítulo III, propomos a análise do mesmo banco de dados que compõem essas amostras. Testamos o efeito das classes de microagregados sobre o formato da curva espectral, sobre a diferença de inflexão de reflectância (DIR) e, sobre a intensidade de absorção da caulinita e da gibsitita, buscando melhor entender as relações dos microagregados desses Latossolos com os espectros Vis-NIR.

#### 4. Artigo C

### CARACTERIZAÇÃO VIS-NIR DE FRAÇÕES DE MICROAGREGADOS DE LATOSSOLOS E SUA RELAÇÃO COM A RESPOSTA ESPECTRAL DO SOLO NÃO FRACIONADO

4.1. **RESUMO:** A espectroscopia Vis-NIR, em conjunto com técnicas estatísticas multivariadas, tem possibilitado a caracterização física, química e biológica do solo, contudo o efeito dos microagregados não é completamente retirado dos espectros, mesmo com métodos quimiométricos. Neste estudo, é proposta a análise dos espectros de amostras de solos peneirados em malha  $< 2000\mu\text{m}$  e de cinco classes de agregados que compõem essa amostra, para melhor entender as relações dos microagregados dos Latossolos com os espectros Vis-NIR. Foram utilizadas amostras de solo de sete perfis pedológicos (L1, L2, L3, L4, L5, L6 e L7) de mineralogia caulínica a oxidíco – gibítica. Foram coletados espectros de minerais puros de caulinita, goetita e hematita, das amostras de solo  $< 2000\mu\text{m}$  e das classes 2000 – 1000, 1000 – 500, 500 – 250, 250 – 105 e  $< 105\mu\text{m}$  das camadas 0,05 – 0,10 e 0,80-1,00 m dos 7 perfis de solos. O formato da curva espectral, a diferença de inflexão de reflectância (DIR) e a intensidade de absorção da caulinita e da gibita foram utilizados para análise do efeito dos microagregados sobre os espectros. Os espectros da amostra total e das classes de microagregados apresentaram formato côncavo com inflexões sistemáticas de reflectância nos comprimentos de onda entre 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm. A coalescência entre os espectros das classes de microagregados 250-1000  $\mu\text{m}$  e da amostra total é quase perfeita, sendo possível concluir que as diferentes respostas espectrais dos Latossolos podem ser avaliadas através das diferenças de intensidade de reflexão nas regiões 400-640, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm dos espectros das amostras  $< 2000\mu\text{m}$ . A partir da DIR dos comprimentos de onda entre 400-510, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm destas amostras foi possível discretizar os perfis pedológicos a partir das suas diferenças micromorfológicas. Os comprimentos de onda entre 730-930 e 1290-1450 nm não foram influenciados diretamente pelos microagregados, mas auxiliaram na discriminação dos perfis de solos pela influência da mineralogia, granulometria e carbono orgânico. A DIR dos comprimentos de onda entre 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm permitiu discriminar os Latossolos em função da estrutura macromorfológica maciça porosa e coesa, e, na sequência, dentro de cada grupo macromorfológico, os perfis foram discriminados em função do seu grau de intemperismo.

Palavra-chave: Diferença de inflexão de reflectância, comprimentos de onda, macromorfologia, grau de intemperismo.

**ABSTRACT:** The Vis-NIR spectroscopy, together with multivariate techniques, allows the physical, chemical and biological soil characterization, but the effect of microaggregates is not completely removed from the spectra, even with chemometric methods. In this study, we propose the analysis of sieved soil samples mesh  $< 2000\mu\text{m}$  and five classes of aggregates that make up this sample, to better understand the relationship of the microaggregates of Oxisols with the Vis-NIR spectra. Were used samples of seven pedological profiles (L1, L2, L3, L4, L5, L6, and L7). We collected spectra of pure mineral kaolinite, goethite and hematite, the soil samples  $< 2000\mu\text{m}$  and classes from 2000-1000, 1000-500, 500-250, 250-105 and  $< 105\mu\text{m}$  of layers from 0.05 to 0.10 and 0.80-1.00 m of the soil profiles. The shape of the spectral

curve, the inflection reflectance difference (IRD) and absorption intensity of kaolinite and gibbsite were used to analyze the effect of microaggregates on the spectra. The spectra of the total sample and microaggregates classes presented concave shape with systematic inflections reflectance at wavelengths between 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 and 2218-2290 nm. The coalescence between the spectra of microaggregates 250-1000  $\mu\text{m}$  and the total sample classes is almost perfect, and concluded that the different spectral responses of Oxisols can be evaluated through the IRD in the regions 400-640, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 and 2218-2290 nm of samples <2000  $\mu\text{m}$ . From the IRD of wavelengths between 400-510, 1800-1950, 2000-2218 and 2218-2290 nm of these samples was possible to discretize the pedological profiles from their micromorphological differences. The wavelengths between 730-930 nm and 1290-1450 were not affected directly by the microaggregates, but helped to discriminate the soils profiles by influence of soil mineralogy, grain size and organic carbon. The IRD of wavelengths between 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 and 2218-2290 nm allowed to discriminate the Latosols on the basis of macromorphological structure, massive porous and massive cohesive, and, within each macromorphological group, profiles were discriminated according to their degree of weathering.

Keywords: inflection reflectance difference, wavelengths, macromorphology, degree of weathering

## 4.2. INTRODUÇÃO

Com a evolução dos computadores, a espectroscopia é cada vez mais utilizada na ciência do solo como ferramenta para predição das características e propriedades do solo, bem como, para auxiliar na sua discriminação e mapeamento.

Na banda Vis-NIR, a espectroscopia, em conjunto com técnicas estatísticas multivariadas, tem possibilitado a caracterização física (Viscarra Rossel *et al.*, 2009), mineralógica (Viscarra Rossel, Mcglynn, *et al.*, 2006b), química (Islam *et al.*, 2003; Brown *et al.*, 2006; Viscarra Rossel, Mcglynn, *et al.*, 2006b; He *et al.*, 2007) e biológica do solo (Terhoeven-Urselmans *et al.*, 2008).

É possível abordar a variabilidade espacial de solos e auxiliar a construção de mapas temáticos ou pedológicos a partir da relação entre os espectros Vis-NIR e os atributos do solo, como observaram Viscarra Rossel e Chen (2011), Viscarra Rossel *et al.* (2011), Oliveira *et al.* (2013), Conforti *et al.* (2013), Demattê e Terra (2014), Demattê *et al.* (2014) e Vasques *et al.* (2014). No entanto, os resultados ainda são divergentes e variáveis de acordo com o banco de dados utilizado nas análises.

Um dos fatores que mais interfere nessa relação é o tamanho da malha de peneiramento (Nocita *et al.*, 2013; Ramirez-Lopez, Behrens, Schmidt, Stevens, *et al.*, 2013; Ramirez-Lopez, Behrens, Schmidt, Viscarra Rossel, *et al.*, 2013; Xuemei e Jianshe, 2013; Nocita *et al.*, 2014; Ramirez-Lopez *et al.*, 2014; Vohland *et al.*, 2014). Desta forma, recentemente, tem sido considerado o efeito do tamanho, forma e rugosidade da superfície dos agregados nas respostas espectrais do solo (Miller, 2001; Reeves Iii, 2010; Demattê e Terra, 2014).

Huete e Escadafal (1991), Bänninger e Flühler (2004) e Bänninger *et al.* (2006) observaram que a intensidade de reflexão é a característica do espectro que melhor representa a variação entre os solos, enquanto o formato da curva espectral representa as diferenças secundárias e fornece a informação do tamanho, geometria e composição da superfície dos agregados. Assim, as avaliações da intensidade de reflexão e do formato da curva espectral auxiliam e melhoram a representatividade das características e propriedades dos solos.

Nesse sentido, o uso da primeira derivada do espectro pode ser uma ferramenta interessante para análise das diferentes intensidades de reflexão dos espectros do solo e de seus agregados (Bänninger e Flühler, 2004; Wu *et al.*, 2009). A partir dos resultados da primeira derivada, Wu *et al.* (2009) observaram, em amostras de solos <2000 $\mu$ m, que os espectros são fortemente dependentes do diâmetro dos agregados, e que o aumento desse diâmetro diminuiu consistentemente a reflectância da amostra. E, Szalai *et al.* (2013), também analisando a primeira derivada, observaram o potencial da espectroscopia Vis-NIR em discretizar solos e ambientes com diferentes condições de drenagem e intemperismo.

Ressalte-se que, globalmente, os estudos de predição de atributos ou discriminação de solos a partir da sua resposta espectral contemplam no banco de dados espectros discrepantes de solos de diferentes classes taxonômicas (Reeves Iii, 2010; Demattê *et al.*, 2012; Demattê e Terra, 2014). Assim, estudos que envolvam uma única classe taxonômica de solo com diferentes subordens e a caracterização do efeito da proporção de microagregados que compõem a amostra peneirada em malha < 2000 $\mu$ m sobre a intensidade de reflexão e o formato da curva espectral do solo, podem auxiliar na interpretação dos espectros e na discriminação e classificação de solos.

Para esse tipo de estudo, os Latossolos podem ser um modelo interessante, pois os atributos físicos e químicos destes solos são influenciados pelos microagregados (Balbino, Bruand, *et al.*, 2002; Volland-Tuduri *et al.*, 2005; Alayi *et al.*, 2009; Burak *et al.*, 2011), cuja constituição tem forte relação com a mineralogia (Ferreira *et al.*, 1999; Balbino,

Brossard, *et al.*, 2002; Alayi *et al.*, 2009). Estas relações dos microagregados com a química e a física do solo podem resultar em diferentes respostas espectrais para cada subordem dos Latossolos.

Em trabalho anterior (Oliveira *et al.*, 2013) analisamos a discriminação dos solos pelo espectro Vis-NIR considerando uma mesma classe taxonômica e diferentes subordens. Os resultados mostraram que os comprimentos de onda próximos de 700 nm e entre 2200-2300nm foram eficazes. Neste estudo, propomos a análise dos espectros de amostras de solos peneirados em malha  $< 2000\mu\text{m}$  e de cinco classes de agregados que compõem essa amostra, para melhor entender as relações dos microagregados dos Latossolos com os espectros Vis-NIR.

### 4.3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 4.3.1. Solos, Coleta e Metodologias de Análises

Para esse estudo foram utilizados os perfis L1, L4, L5, L7, L8, L9 e L11 (Tabelas 2 e 3 do Apêndice), renumerados na sequência L1, L2, L3, L4, L5, L6 e L7.

Os perfis apresentaram mineralogia (da camada 0,80-1,00 m) caulinítica a oxidico – gibsítica, teor de argila variando de 295 a 878 g kg<sup>-1</sup> e cor variando de 2,5 YR a 7,5YR (Tabela 3 do Apêndice).

A determinação dos atributos cor do solo, fração argila, densidade do solo, teor de carbono orgânico, silício, ferro, alumínio, titânio e do fracionamento dos microagregados, bem como o cálculo do teor de caulinita, gibsita, goetita, hematita e das razões Ki e Kr foram descritos no Apêndice.

#### 4.3.2. Análises Vis-NIR

A coleta dos espectros de minerais puros de caulinita, goetita e hematita, dos espectros das amostras de solo  $<2000\mu\text{m}$  e das classes 2000 – 1000, 1000 – 500, 500 – 250, 250 – 105 e  $< 105\mu\text{m}$  das camadas 0,05 – 0,10 e 0,80-1,00 m dos 7 perfis de solos está descrita no Apêndice. Assim como o método de análise do formato da curva espectral, da

diferença de inflexão de reflectância (DIR) e do cálculo da intensidade de absorção da caulinita e da gibsitita.

#### 4.3.3. Análise Estatística

A primeira derivada foi utilizada para observar se houve alteração dos picos característicos ou da DIR nos espectros da amostra total e das classes de microagregados e para reduzir a variação da linha de base (Reeves III et al., 2002; Viscarra Rossel et al., 2006b). A primeira derivada foi calculada utilizando-se quatro pontos de suavização (smoothing) e quatro pontos entre lacunas (gap). Ela foi utilizada em relação à segunda porque a primeira derivada caracteriza melhor os picos de absorção dos espectros do solo, com valor negativo quando a absorção diminui e positivo quando aumenta; por outro lado, a segunda derivada utiliza o mínimo da absorção da amostra no cálculo, enfatizando somente os picos mais característicos presentes nos espectros, que correspondem aos parâmetros primários (moléculas de C, N, H e O). Desta forma, a utilização da segunda derivada diminuiu a sensibilidade do VisNIR em detectar parâmetros secundários e pode inviabilizar a análise dos efeitos das classes de microagregados.

A análise de componentes principais (ACP) foi realizada com as classes de microagregados (1000 – 2000, 500 – 1000, 250 – 500, 105 – 250 e < 0.105  $\mu\text{m}$ ), inclusive aquela predominante nestes Latossolos, 250-1000  $\mu\text{m}$ , com os atributos do solo (argila, silte, areia total,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , Ki, Kr,  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Si})$ ,  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Al})$ , Ct, Gb, Gt, Hm,  $100*\text{Ct}/\text{argila}$ ,  $100*\text{Gb}/\text{argila}$ , CO, CO/Fe, Ds) e dos espectros (DIR dos comprimentos de onda entre 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm), buscando-se identificar nos componentes a fração de microagregados e os atributos do solo que influenciaram a DIR das seis regiões dos espectros da amostra total. Foram consideradas significativas, dentro de cada fator, as cargas acima de 0,70, cujo fator explica ao menos 50% da variável (Hair et al., 2005).

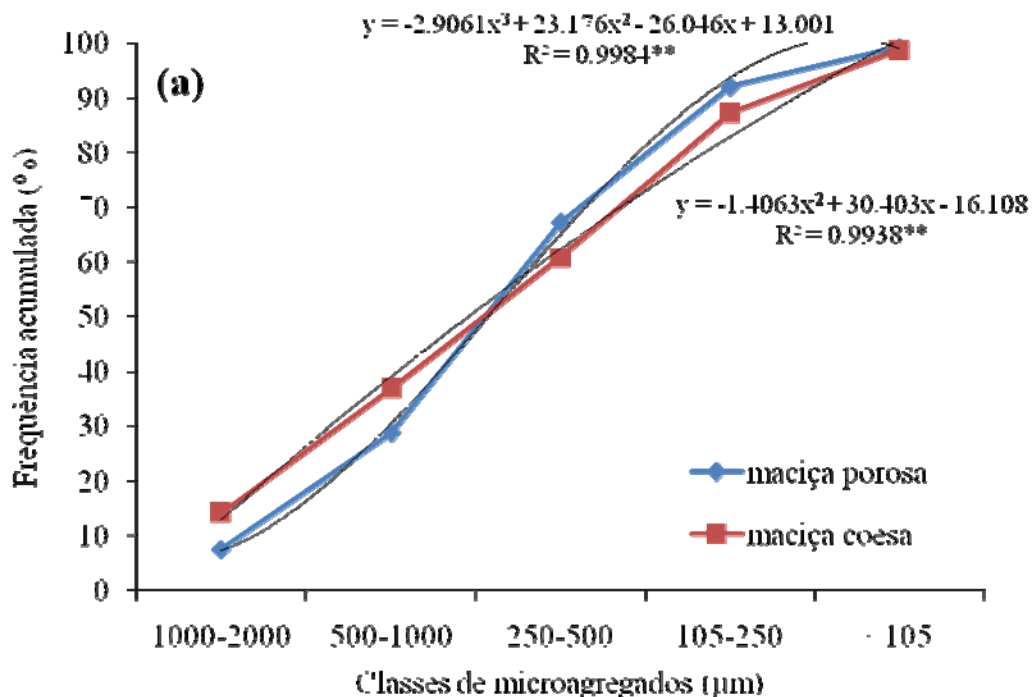
A análise de agrupamentos foi utilizada buscando-se discriminar os comprimentos de onda utilizados na DIR dos espectros dos sete perfis de Latossolos. O método de agrupamento utilizado foi o algoritmo de hierarquização Ward, cuja distância entre dois grupos é igual à soma dos quadrados entre os dois agrupamentos obtidos sobre todas as variáveis (comprimentos de onda). Com este algoritmo buscou-se a menor variação de reflectância interna entre os vetores que compõe cada grupo e o vetor médio do grupo. Os dados da DIR das duas profundidades foram consecutivamente colocados lado a lado resultando em 12

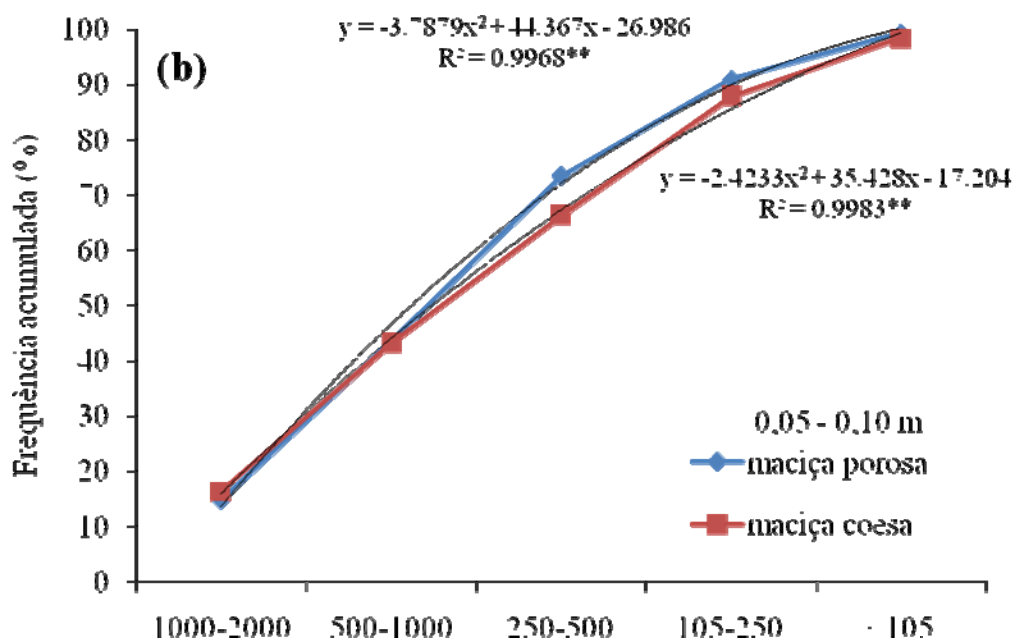
diferenças de inflexão por perfil de solo. Essa disposição de dados também foi utilizada por Demattê et al. (2014) para classificação taxonômica de solos utilizando diferentes comprimentos de onda. O resultado foi apresentado na forma do tipo árvore (dendrograma).

#### 4.4. RESULTADOS

##### 4.4.1. Classes de Microagregados (Tabela 4.1 e Figura 4.1a,b)

Na camada 0,80-1,00 m dos perfis de estrutura maciça porosa, L1 e L2, a distribuição das classes de microagregados é sigmoideal (Figura 4.1a) e nos perfis de estrutura maciça coesa (L3, L4, L5, L6 e L7) é polinomial de segunda ordem. Na camada superficial (0,05 – 0,10 m) a distribuição das classes de microagregados dos perfis de estrutura porosa é semelhante a dos perfis de estrutura coesa, de forma polinomial de segunda ordem (Figura 4.1b).





**Figura 4.1.** Distribuição granulométrica dos microagregados (Frequência acumulada) presentes nos perfis de Latossolos com estrutura maciça porosa (◆, L1 e L2) e maciça coesa (■, L3, L4, L5, L6 e L7) das camadas 0,80-1,00 m (a) e 0,05-0,10 m (b).

Nas camadas 0,05-0,10 e 0,80-1,00 m dos perfis de estrutura maciça porosa (L1 e L2), em média, 61% dos microagregados apresentaram diâmetro entre 250-1000 µm, sendo significativamente maior que o dos perfis de estrutura maciça coesa (L3, L4, L5, L6 e L7), onde os microagregados com esse diâmetro representaram apenas 49% do total (Tabela 4.1). Contudo, em uma análise mais detalhada, para um mesmo volume de solo, a classe de microagregados 250 - 500 µm é predominante nos perfis L1, L2 e L5, com mais de 30 g cm<sup>-3</sup> e nos perfis L6 e L7 predominam as classes maiores que 1000 µm, com valores entre 30 e 43 g cm<sup>-3</sup> de solo. Estes resultados estão de acordo com as observações macromorfológicas nas trincheiras de solos.

#### 4.4.2. Caracterização do Espectro da Amostra Total (< 2000 µm) e das Classes de Microagregados

Na região do visível, a reflectância dos espectros da amostra total das camadas 0,05-0,10 e 0,80-1,00 m dos sete solos é igual ou inferior a 0,1 nm nos comprimentos de ondas até 650 nm e aumenta até o patamar máximo nos comprimentos de onda entre 1600 – 1700 nm (Figura 4.2a, b, c, d).

**Tabela 4.1.** Classe de microagregados das camadas 0,05 – 0,10 e 0,80-1,00 m dos sete perfis [média, g cm<sup>-3</sup>( ± desvio padrão)]

Macromorfologia	Estrutura maciça porosa		Estrutura maciça coesa				
Classe de diâmetro (µm)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7
	<b>0,05 – 0,10 m</b>						
1000 – 2000	0,07 (±0,01) d <sup>▼</sup>	0,05 (±0,01) d	0,06 (±0,02) d	0,14 (±0,02) c	0,08 (±0,01) d	0,35 (±0,01) a	0,30 (±0,02) b
500 – 1000	0,21 (±0,02) bc	0,23 (±0,01) b	0,27 (±0,01) b	0,17 (±0,01) c	0,25 (<0,01) b	0,43 (±0,01) a	0,42 (±0,06) a
250 – 500	0,35 (<0,01) a	0,30 (<0,01) a	0,32 (±0,01) a	0,29 (±0,02) b	0,32 (±0,01) a	0,20 (±0,01) c	0,18 (±0,01) c
105 – 250	0,21 (±0,01) c	0,21 (±0,01) c	0,39 (±0,02) a	0,30 (±0,02) b	0,26 (±0,01) b	0,10 (±0,03) d	0,18 (±0,02) c
< 105	0,06 (±0,01) c	0,08 (±0,01) c	0,18 (±0,01) a	0,12 (<0,01) b	0,11 (±0,02) b	0,05 (<0,01) c	0,14 (±0,02) b
	<b>0,80-1,00 m</b>						
1000 – 2000	0,07 (±0,01) c	0,06 (±0,02) c	0,05 (±0,01) c	0,11 (±0,01) c	0,08 (±0,01) c	0,22 (±0,01) b	0,31 (±0,03) a
500 – 1000	0,20 (±0,02) c	0,17 (±0,01) cd	0,20 (±0,02) c	0,21 (±0,02) c	0,15 (±0,01) d	0,29 (±0,01) b	0,35 (±0,02) a
250 – 500	0,34 (<0,01) a	0,33 (±0,01) ab	0,31 (±0,01) ab	0,26 (±0,01) c	0,30 (±0,01) b	0,22 (±0,01) d	0,18 (±0,01) e
105 – 250	0,20 (<0,01) de	0,24 (±0,02) cd	0,41 (±0,01) a	0,28 (±0,02) c	0,36 (±0,02) b	0,19 (±0,01) e	0,16 (±0,02) e
< 105	0,06 (±0,01) c	0,07 (±0,01) c	0,15 (±0,02) a	0,08 (<0,01) c	0,15 (±0,01) a	0,10 (±0,02) bc	0,14 (±0,02) ab

<sup>▼</sup> letras diferentes na linha indicam diferença significativa pelo teste de Tukey (p<0,05)

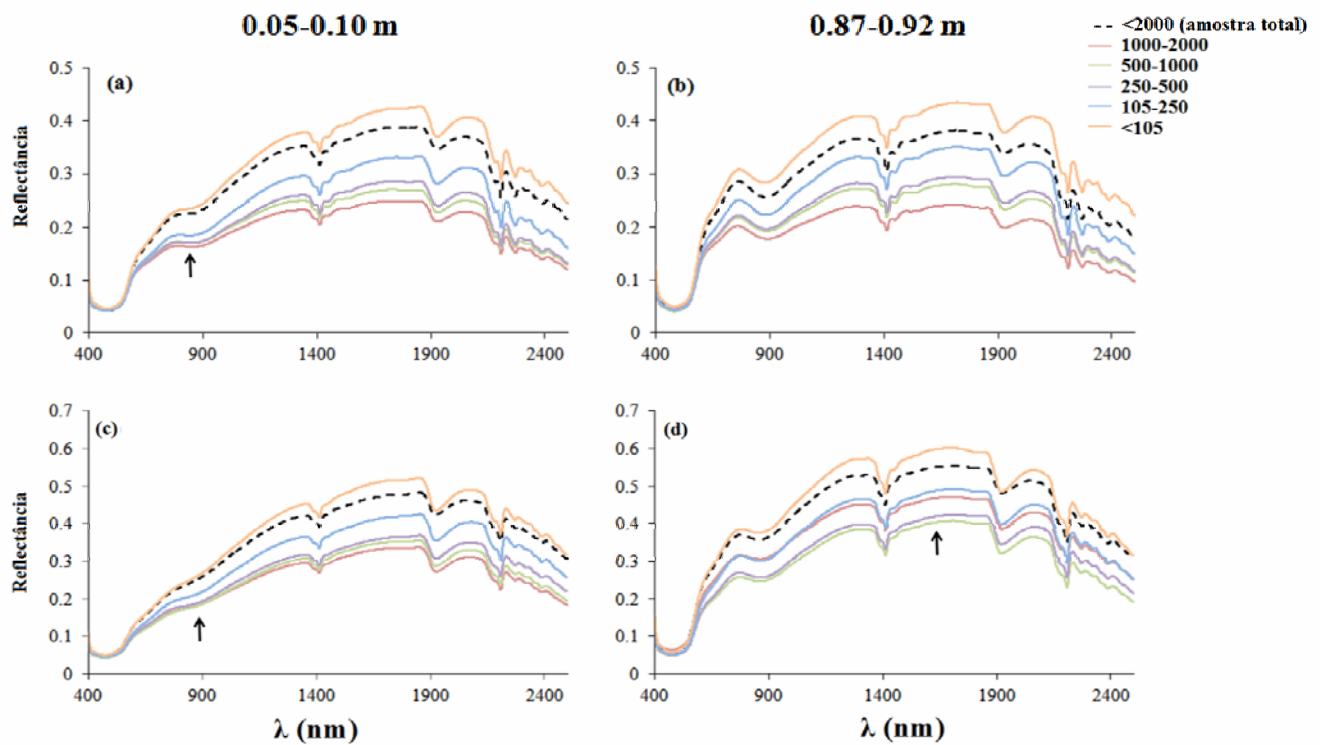
Os espectros da amostra total e dos microagregados apresentaram um formato côncavo com inflexões sistemáticas de absorbância nos comprimentos de onda entre 400 – 510, 730 – 930, 1290 – 1450, 1800 – 1950, 2000 – 2218 e 2218 – 2290 nm (Figura 4,2a, b, c, d). O padrão espectral pode ser definido como afetado pelo ferro (Stoner e Baumgardner, 1981), por exibirem uma ligeira banda de absorção de ferro em 700 nm associado a uma forte absorção em 900 nm e uma banda de absorção de hidroxila em 2200 nm, que no caso deste estudo corresponde a caulinita.

As diferenças entre os espectros da amostra total e das classes de microagregados estão relacionadas às diferentes intensidades de reflectância e não se observou alteração dos formatos das curvas espectrais de reflectância em função do fracionamento granulométrico de agregados (Figura 4.3a). Numa primeira conclusão, podemos ressaltar que não há uma diferença qualitativa dos minerais presentes nas diferentes classes de agregados. O aumento da reflexão com a redução do tamanho de agregados não é monotônica. Como os resultados foram semelhantes para os sete solos, foi apresentado apenas o resultado do perfil L1.

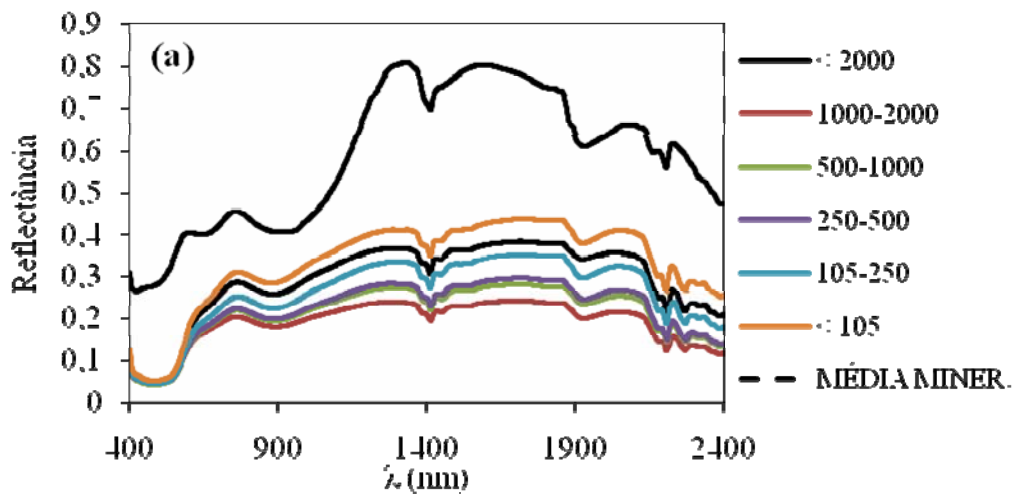
As inflexões sistemáticas de reflectância dos espectros da amostra total e das classes de microagregados coincidiram com as dos espectros médios da mistura de hematita, goetita e caulinita puros (Figura 4.3a, b).

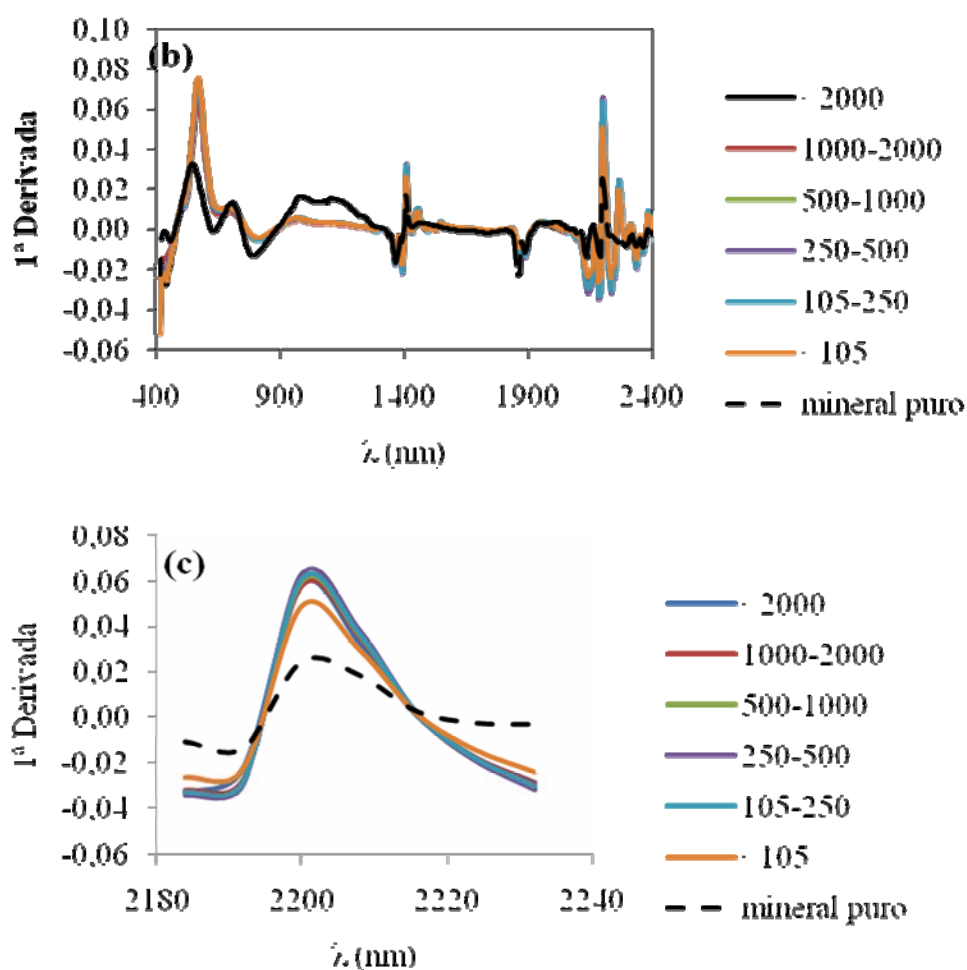
A partir da primeira derivada (Figura 4.3b), observa – se que as regiões dos espectros da amostra total, das classes de microagregados associados aos diferentes tamanhos das partículas e dos minerais puros coalescem para os mesmos intervalos de comprimentos de onda, entre 400 – 640, 730 – 930, 1290 – 1450, 1800 – 1950, 2000 – 2218 e 2218 – 2290 nm, ratificando assim as semelhanças entre eles (Figura 4.3b, c).

A coalescência entre os espectros é quase perfeita, esse resultado é demonstrado para as regiões próximas de 2180-2240 nm (Figura 4.3c). Com isso, pode-se afirmar que as diferentes respostas espectrais desses solos podem ser avaliadas por meio das diferentes intensidades de reflexão nas regiões 400 – 640, 730 – 930, 1290 – 1450, 1800 – 1950, 2000 – 2218 e 2218 – 2290 nm dos espectros da amostra total.



**Figura 4.2.** Espectros de refletância das amostras total e das classes de microagregados das camadas 0,05-0,10 e 0,80-1,00 m dos perfis de solos L1 (a,b) e L5 (c,d). As setas indicam uma das regiões do espectro onde o aumento da reflexão com a redução do tamanho do microagregado não é monotônica.





**Figura 4.3.** Espectros dos minerais puros, da amostra total ( $< 2000$ ) e das cinco classes de agregados da camada 0,80-1,00 m do perfil L1 (a), a primeira derivada dos espectros da amostra total e das classes de microagregados deste perfil (b) e a ampliação dos comprimentos de onda próximos de 2200 nm (c), apresentando a quase perfeita coalescência dos espectros da amostra total e das classes de microagregados em relação ao espectro médio dos minerais puros.

#### 4.4.3. Influência das Classes de Microagregados na DIR do Espectro da Amostra Total do Solo

Na análise de componentes principais foram extraídos 3 componentes, que explicaram 96% da variância total dos dados, os demais apresentaram autovalores menores que a unidade e não foram considerados nas análises (Tabela 4.2). Observa-se nos valores das comunalidades que os componentes extraídos da análise explicaram satisfatoriamente a variação dos atributos do solo e a DIR das seis regiões dos espectros da amostra total.

O primeiro componente explicou 54% da variância total dos dados e, dentre as variáveis explicativas, a proporção de microagregados  $\Phi_{250-1000\mu\text{m}}$  apresentou alta correlação com o primeiro componente principal. O aumento da quantidade de  $\Phi_{250-1000\mu\text{m}}$  está correlacionado com o aumento da DIR dos comprimentos de onda entre 2218-2290 nm e com a redução da DIR entre 400-510 nm do espectro da amostra total (Tabela 4.2). Concomitante ao efeito dos microagregados, o aumento dos teores de argila,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , Ki, Kr, Ct, Gt, Hm, RHG, RCG também está relacionado com o aumento da DIR dos comprimentos de onda entre 2218-2290 nm e com a redução da DIR entre 400-510 nm. Ainda no primeiro componente, a razão  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Si})$ , o teor de gibsitita, o teor deste mineral em relação à fração argila, e, a densidade do solo (Ds) apresentaram correlação negativa com a DIR entre 2218-2290 nm e positiva com a DIR entre 400-510 nm (Tabela 4.2).

**Tabela 4.2.** Análise de componentes principais e a comunalidade dos atributos do solo e do espectro da amostra total das camadas 0,05-0,10 e 0,80-1,00 m.

	Atributos	Componentes Principais			Comunalidades
		1	2	3	
$\lambda$ (nm)	400-510	-0.70	0.56	0.44	0.93
	730-930	0.45	0.42	0.79	0.84
	1290-1450	-0.61	0.48	0.53	0.94
	1800-1950	-0.41	0.83	0.37	0.82
	2000-2218	-0.50	0.77	0.22	0.92
	2218-2290	0.77	0.58	0.06	0.99
Classes de microagregados ( $\mu\text{m}$ )	1000-2000	-0.21	-0.93	0.28	0.93
	500-1000	0.12	-0.96	0.25	0.91
	250-500	0.61	0.71	-0.32	0.95
	105-250	-0.21	0.94	-0.23	0.97
	< 105	-0.71	0.70	0.04	0.77
	$\Phi_{250-1000\mu\text{m}}$	0.95	-0.23	-0.12	0.87
Atributos físicos	Argila	0.97	0.18	0.02	0.98
	Silte	-0.30	-0.43	0.79	0.83
	Areia total	-0.89	0.04	-0.44	0.97
	Ds	-0.75	-0.66	0.01	0.86
Análise mineralógica	$\text{SiO}_2$	0.95	0.04	-0.28	0.98
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.89	0.23	-0.35	0.96
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.87	-0.20	0.41	0.98

	TiO <sub>2</sub>	0.92	0.26	-0.30	0.87
	Ki	0.93	-0.08	-0.25	0.99
	Kr	0.93	-0.05	-0.30	0.99
	Fe/(Fe+Si)	-0.78	-0.04	0.63	0.97
	Fe/(Fe+Al)	0.40	-0.43	0.77	0.93
Mineralogia	Ct	0.95	0.04	-0.28	0.98
	Gb	-0.87	0.14	0.17	0.98
	Gt	0.82	-0.23	0.42	0.96
	Hm	0.91	-0.13	0.38	0.95
	RHG	0.88	-0.12	0.32	0.89
	RCG	0.94	-0.12	-0.25	0.99
	100*Ct/arg	0.68	-0.25	-0.55	0.97
	100*Gb/arg	-0.99	0.14	-0.06	0.93
Carbono	CO	0.04	-0.92	-0.39	0.91
	CO/Fe	-0.21	-0.84	-0.49	0.80
% de Variância		54	26	16	
% Variância acumulada		54	80	96	

O segundo componente explicou 26% da variância dos dados e, dentre as variáveis explicativas, as classes de agregados maiores que 500  $\mu\text{m}$ , o teor de carbono orgânico e a razão CO/Fe apresentaram altas correlações com o segundo componente e estão negativamente relacionadas com a DIR entre 1800-1950 e 2000-2218. As classes de microagregados menores que 500  $\mu\text{m}$  apresentaram correlação positiva com estas duas regiões do espectro da amostra total (Tabela 4.2).

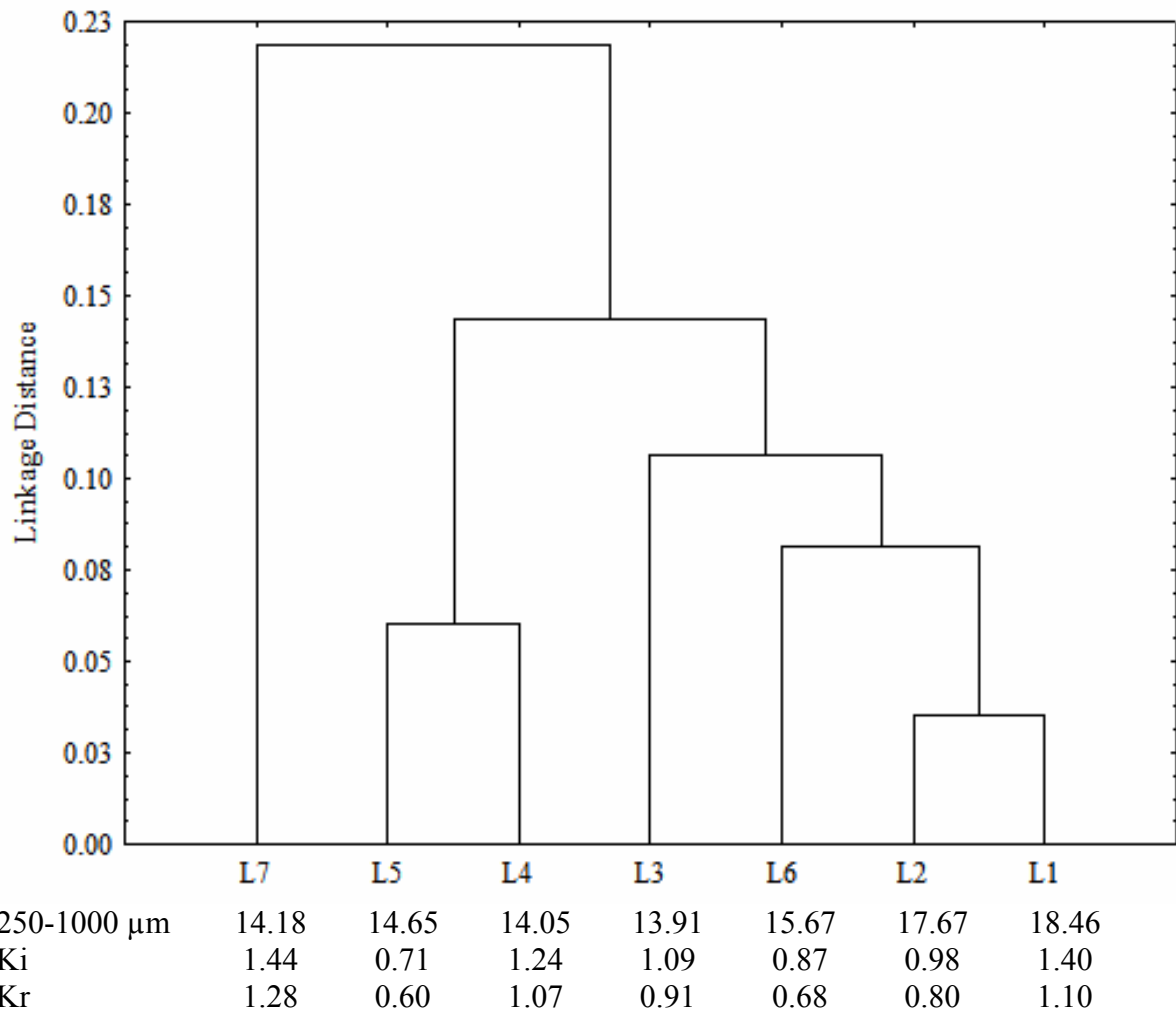
O terceiro componente explicou 16% da variabilidade dos dados e observou-se que o aumento da relação Fe/(Fe+Al) e do teor de silte estão correlacionados com o aumento da DIR entre 730-930 nm, e que esta região do espectro não está correlacionada com nenhuma classe de agregados (Tabela 4.2).

A DIR entre 1290-1450 nm não está correlacionada com nenhum dos três componentes principais e, portanto, não foi influenciada por nenhuma classe de agregados ou atributos do solo analisados neste estudo.

As diferenças morfológicas do solo podem ser discriminadas por meio dos espectros Vis-NIR, pelas diferentes intensidades de reflectância dos comprimentos de onda entre 400-510, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm, em amostras peneiradas a 2000  $\mu\text{m}$ . Os valores da DIR dos comprimentos de onda entre 730-930 e 1290-1450 nm não foram influenciados diretamente pelas quantidades de microagregados.

#### 4.4.4. Agrupando os solos pela DIR

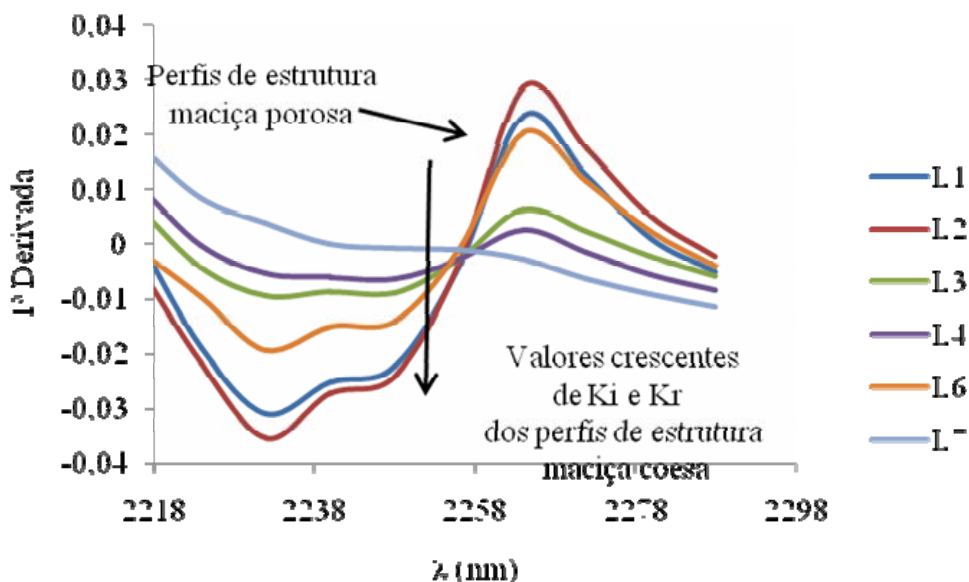
A partir da DIR dos comprimentos de onda das bandas 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm, os perfis de solos foram discretizados em função da estrutura macromorfológica, agrupando os perfis de estrutura maciça porosa, L1 e L2, separadamente dos perfis de estrutura maciça coesa, L3, L4, L5, L6 e L7 (Figura 4.4). Numa análise mais detalhada, observa-se que, os perfis, dentro de cada grupo macromorfológico, foram diferenciados em função dos valores de  $K_i$  e  $K_r$ .



**Figura 4.4.** Dendrograma para discretização dos Latossolos

O resultado do agrupamento pode ser confirmado pela primeira derivada dos comprimentos de onda entre 2218-2290 nm, onde observa-se que, o aumento dos valores de  $K_i$  e  $K_r$  diminui a intensidade de reflectância dos espectros nos comprimentos de onda entre

2218-2290 nm (Figura 4.5). Dentre os perfis de estrutura maciça coesa, com exceção do L5, a intensidade de reflectância diminuiu do perfil L6, caulínítico-oxídico, para o L7, o mais caulínítico, que não apresentou inflexão nessa região do espectro. A mesma observação pode ser feita para os perfis L1 e L2.



**Figura 4.5.** Ampliação dos comprimentos de onda entre 2218-2290 nm dos espectros de reflectância da camada 0,80-1,00 m dos sete Latossolos.

#### 4.5. DISCUSSÃO

##### 4.5.1. Caracterização dos Espectros da Amostra Total (< 2000 $\mu$ m) e das Classes de Microagregados

Os espectros da amostra total e das classes dos microagregados dos sete solos apresentaram seis inflexões sistemáticas de absorbância nos comprimentos de onda entre 400 – 510, 730 – 930, 1290 – 1450, 1800 – 1950, 2000 – 2218 e 2218 – 2290 nm (Figura 4.2a, b, c, d).

No Visível, as diferentes intensidades e inflexão de reflectância dos comprimentos de onda entre 400-510 nm indicam as bandas de reflectância da hematita e goetita (Figura 4 do Apêndice e 4.2a). Neste intervalo de comprimento de onda, bandas largas com baixa reflectância caracteriza a reflexão da hematita e, bandas estreitas com maior reflectância, o espectro da goetita. A goetita apresenta fortes características de absorção nos comprimentos de onda próximos de 450 nm devido ao emparelhamento e transição eletrônica

do  $\text{Fe}^{3+}$  para um estado de energia mais elevado (Sherman e Waite, 1985). Hunt (1977) constataram que as características do íon férrico podem ser observadas nos comprimentos de onda próximo de 440 nm e Mortimore *et al.* (2004) observaram que uma pequena absorção perto de 550 nm pode ser devido à molécula  $\text{FeOOH}$ , encontrada na goetita. As absorções observadas nos comprimentos de onda entre 730-930 nm são causadas por uma transição de íon férrico ligado à hematita, e é distinta daquela observada na goetita (Hunt e Hall, 1981).

No NIR, a variação da DIR dos comprimentos de onda entre 1290-1450 e 2000-2218 nm indicam a banda de reflexão da caulinita, entre 1800-1950 nm a presença de água e entre 2218-2290 nm a banda de reflexão da gibsitita (Figura 2.6).

Os comprimentos de onda entre 1800-1950 nm indicam a variação da umidade higroscópica do solo, a DIR entre estes comprimentos de onda ocorrem devido ao alongamento da ligação OH da molécula de água (Hunt e Hall, 1981), mas podem indicar também a influencia de minerais ou carbono orgânico ( $\text{C}=\text{OH}$ , Xiaobo *et al.*, 2010) na constituição do espectro (Wu *et al.*, 2009).

A inflexão de reflectância nos comprimentos de onda entre 1290-1450 nm ocorre devido ao sobretom do alongamento fundamental da molécula OH presente na caulinita e entre 2000 – 2218 nm devido a combinação do alongamento de OH e flexões da molécula  $\text{AlOH}$  (Hunt, 1977; Hunt e Hall, 1981), presente na camada gibsítica da caulinita (Castellano *et al.*, 2010).

Na banda 2218-2290 nm a inflexão de reflectância ocorre devido ao alongamento da molécula OH da gibsitita (Madeira Netto *et al.*, 1995). Esses autores observaram ainda que o comprimento de onda 2218 nm pode corresponder também ao alongamento da molécula OH da caulinita e que existe uma dificuldade de observar uma relação direta entre esse comprimento de onda e os minerais de gibsitita e caulinita, devido a proximidade entre os picos característicos destes minerais no espectro.

#### 4.5.2. O efeito das massas de microagregados sobre os espectros da amostra total

Os espectros da amostra total e das classes dos microagregados dos sete solos apresentaram formato côncavo, com reflectância inferior a 0,1 em comprimentos de onda menores que 650 nm, aumentando até um máximo de 46% de fator de reflectância nos comprimentos de onda entre 1600-1700 nm (Figura 4.2a, b, c, d). Estes espectros apresentaram seis inflexões sistemáticas de absorbância nos comprimentos de onda entre 400

– 510, 730 – 930, 1290 – 1450, 1800 – 1950, 2000 – 2218 e 2218 – 2290 nm, como no espectro da amostra total.

Conforme as relações dos componentes principais, as classes de microagregados estão diretamente relacionadas com as intensidades e diferenças de inflexão de reflectância dos espectros da amostra total, sobretudo em quatro bandas de comprimentos de onda: 400-510, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm (Tabela 4.2). Os espectros da amostra total e das classes de microagregados dos sete perfis coalescem para os mesmos comprimentos de onda, com coalescência quase perfeita para os espectros das classes entre 105-1000  $\mu\text{m}$  nos comprimentos de onda entre 400-510, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm. As figuras 4.3b e 4.3c apresentam a coalescência para a banda 2000-2218 nm, não apresentando alteração ou deslocamento nos picos de inflexão dos espectros da amostra total em relação aos espectros das classes de microagregados (Figura 4.3a, b), indicando que mesmo que haja uma diferença qualitativa e quantitativa dos minerais nas diferentes classes de microagregados, essa diferença é mais pronunciada na DIR e intensidade de reflectância do que no deslocamento horizontal dos picos de inflexão. Em Latossolos do Cerrado semelhantes aos deste estudo, Wu *et al.* (2009) também observaram que os espectros de diferentes classes de microagregados coalescem para comprimentos de onda específicos (1470 e 1900 nm).

Na figura 4.3.b,c observa-se que a classe  $< 105\mu\text{m}$  apresentou o menor ruído dentre as classes de microagregados, em relação ao espectro dos minerais puros. Esse resultado pode ser explicado pela redução da anisotropia e dos múltiplos espalhamentos incoerentes da luz com a redução do tamanho da partícula (Chang *et al.*, 2001; Sun *et al.*, 2014).

O aumento da reflexão dos espectros da amostra total com a redução do tamanho do agregado não é monotônica, uma vez que, a porosidade entre e dentro de cada classe também não é monotônica, como mostrado por Bänninger e Flühler (2004). Por exemplo, os espectros das classes 250-500 e 500-1000  $\mu\text{m}$  estão mais próximos entre si do que os espectros das classes 105-250 e 250-500  $\mu\text{m}$  (Figura 4.3a), enfatizando que o tamanho dos microagregados estão diretamente relacionados com a constituição dos espectros.

#### 4.5.3. Relação dos Espectros da Amostra Total com os Atributos do Solo

Analisando os dois primeiros componentes da ACP observa-se que o aumento da proporção de microagregados com diâmetro entre 250-1000  $\mu\text{m}$ , sobretudo aqueles inferiores a 500  $\mu\text{m}$ , e dos teores de argila,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , Ki, Kr, Ct, Gt, Hm, RHG, RCG e a redução do teor de gibsitita, matéria orgânica e da densidade do solo, estão

correlacionados com o aumento da DIR entre 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm e com a redução da DIR entre 400-510 nm (Tabela 4.2).

O aumento da DIR nos comprimentos de onda entre 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm ocorreu porque o aumento da proporção de microagregados com diâmetros entre 250-1000  $\mu\text{m}$  intensificou os processos de absorção e deflexão da luz e, conseqüentemente, o ruído nos espectros destas classes e da amostra total em relação aos espectros dos minerais puros (Figura 4.3 c,d). Isto pode ser explicado de duas maneiras:

- Primeiro, os maiores diâmetros de agregados tendem a aumentar a anisotropia e os múltiplos espalhamentos incoerentes da luz (Chang *et al.*, 2001; Sun *et al.*, 2014). Isto ocorre devido ao percurso óptico de um feixe de luz ser definido pela distância entre as partículas (no nosso caso, agregados), espessura do meio de dispersão, comprimento de onda incidente e pelos eventos subsequentes de espalhamento nas interfaces ópticas (Bänninger e Flühler, 2004; Bänninger *et al.*, 2006). [ENREF 8](#) Anteriormente, Cierniewski (1987), Mishchenko (1994) [ENREF 94](#) e Chang *et al.* (2001) também observaram que quanto mais grosseiras as partículas maiores as chances de interceptação da luz refletida por outra partícula, intensificando o efeito dos parâmetros de assimetria e reduzindo a reflectância da amostra. Mishchenko (1994) observaram ainda que vários meios de dispersão alteram substancialmente as propriedades de espalhamento simples e que os parâmetros de assimetria tende a ser zero com a redução do tamanho da partícula.

- Segundo, esse efeito pode ser explicada pela influência dos óxidos de ferro e do teor e qualidade do carbono orgânico (Figura 4.3a). A reflectância entre 400-510 nm é proporcional ao nível de substituição de alumínio pelo ferro na estrutura destes óxidos (Liu *et al.*, 2011). O fracionamento do solo pode levar a diferenças mineralógicas entre as classes dos agregados (Bowers e Hanks, 1965) com diferentes níveis de substituição de alumínio. Bänninger e Flühler (2004), Assis *et al.* (2006) e Emadi *et al.* (2009) observaram uma redução do teor de carbono com a redução do diâmetro dos agregados, o que explica a redução da intensidade de reflectância com o aumento do diâmetro do microagregado.

Os resultados permitiram verificar que a constituição da DIR, nos comprimentos de onda entre 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm, está diretamente relacionada com a mineralogia e com as micro-organizações estruturais do solo, resultado do efeito conjunto dos microagregados (principalmente da classe 250-1000  $\mu\text{m}$ ) e dos óxidos de ferro e alumínio sobre os processos de deflexão. Já, nos comprimentos de onda entre 400-510 nm, a constituição da DIR está inversamente relacionada a essas propriedades.

Considerando que: (1) os Latossolos em avançado grau de intemperismo tendem a apresentar predominância de óxidos de ferro e alumínio (notadamente gibbsite, hematita e goetita) na fração argila (Resende *et al.*, 1987; Gomes *et al.*, 2004; Reatto *et al.*, 2008); (2) geralmente estes Latossolos desenvolvem uma estrutura macromorfológica do tipo granular (Chagas *et al.*, 1997; Ferreira *et al.*, 1999), constituídas por microagregados do tamanho das frações silte ou areia com fendas anisotrópicas de até 800  $\mu\text{m}$  (Ferreira *et al.*, 1999; Vrdoljak e Sposito, 2002); (3) os Latossolos menos intemperizados tendem a apresentar predominância de caulinita na fração argila, com macroestrutura em blocos subangulares pequenos com pouco desenvolvimento de microestrutura granular, caracterizando um aspecto maciço coeso “in situ” (Ferreira *et al.*, 1999; Alayi *et al.*, 2009); os resultados deste estudo permitiram concluir que o tamanho, forma e arranjo das partículas (agregados) numa amostra, associados a outros atributos do solo, como granulometria, mineralogia e carbono orgânico, afetaram o caminho de transmissão da luz e, conseqüentemente, a reflectância dos espectros, sobretudo na constituição da DIR nos comprimentos de onda entre 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm (Tabela 4.2). Esse resultado ratifica a resposta primária da estrutura do solo sobre a espectroscopia Vis-Nir, cuja resposta espectral pode ser inerente para cada tipo de solo e confirma nossas observações prévias (artigo A) e aquelas de Chang *et al.* (2001).

Esses resultados concordam com Pinty *et al.* (1989) que observaram que os fatores de anisotropia causados pelos agregados e pela porosidade são pronunciados e distintos entre si na constituição do espectro. E, também estão de acordo com Ben-Dor *et al.* (2003) que, em análises satelitárias, observaram que os microagregados intensificam os processos de deflexão da luz e estão diretamente correlacionados com o albedo do solo.

A variação da DIR nos comprimentos de onda entre 730-930 e 1250-1450 nm dos espectros do solo foram satisfatoriamente explicados pela ACP, contudo, não apresentaram correlação com as classes de microagregados. Isto demonstra que a DIR destes comprimentos é menos influenciada pelos microagregados e reflete outros componentes das amostras de solo. Para Demattê *et al.* (2003), o ferro cristalino é o responsável pela concavidade formada em 850 nm. Madeira Netto *et al.* (1995) constaram a dificuldade de identificar a caulinita através dos comprimentos de onda entre 2000-2218, pela proximidade com os picos constituídos pela gibbsite, por isso, torna-se interessante uma análise mais detalhada da relação dos comprimentos de onda entre 1250-1450 nm e dos minerais e a intensidade de absorção de caulinita.

4.5.4. Distinção de Solos através da DIR dos Comprimentos de Onda entre 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm.

Os comprimentos de onda entre 400-510, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm foram influenciados pelos microagregados dos Latossolos, sobretudo aqueles com diâmetro entre 250-1000  $\mu\text{m}$  (Tabela 4.2).

Os dois primeiros componentes principais da ACP permitiram observar que as inter-relações entre os microagregados, mineralogia e carbono orgânico com a DIR, nos comprimentos de onda entre 400-540, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm dos espectros da amostra total, caracterizaram uma intensidade de reflectância e processos de espalhamento da luz inerente para cada perfil, o que permitiu a distinção destes Latossolos em função da sua macromorfologia e grau de intemperização (Figuras 4.4 e 4.5).

É difícil definir qual efeito dos microagregados sobre os espectros permitiu a discriminação dos solos deste estudo. Contudo, é possível mencionar que os processos de formação e estabilização destes microagregados caracterizam diferentes formatos e superfícies específicas desses microagregados (250-1000  $\mu\text{m}$ ), o que explica, em parte, a distinção dos perfis de estrutura maciça porosa (L1 e L2 de estrutura granular) e de estrutura maciça coesa (L3, L4, L5, L6 e L7 com predominância de estrutura em blocos subangulares), descrito em Tabela 2.2). Em uma análise mais detalhada, a distinção dos perfis de estrutura maciça coesa foi possível de ser feita através dos valores de  $K_i$  e  $K_r$ , o mesmo critério pode ser utilizado para a distinção dos perfis de estrutura maciça porosa. No presente estudo observa-se que, dentre os perfis de estrutura maciça coesa, aqueles mais intemperizados, L3 e L6, estão mais próximos no dendograma dos perfis de estrutura maciça porosa, L1 e L2. Nesse contexto, Gargiulo *et al.* (2013) observaram que o incremento de óxidos de ferro, sobretudo de frações finas, e de gibsitita, aumenta a superfície específica do microagregado, em relação a solos com menores teores destes minerais; e, Figueiredo *et al.* (1999) observaram que a estrutura granular dos Latossolos podem apresentar diferenças micromorfológicas, onde solos com maiores teores de óxido de alumínio tendem a apresentar microagregados mais estáveis, com maior porosidade intra agregados.

Além dos microagregados, os comprimentos de onda entre 400-510 e 730-930 nm, que estão relacionados com os óxidos de ferro, sobretudo a hematita e goetita (Tabela 4.2), permitiram distinguir solos com diferentes graus de intemperismo (Figura 4.4 e 4.5). Szalai *et al.* (2013) observaram que os picos de hematita são bem caracterizados em solos argilosos bem drenados, porém, em solos mal drenados, a DIR é minimizada. Os autores mencionam ainda que, altas absorvâncias no comprimento de onda 475 nm indicam regiões

de avançado processo de intemperismo e condições oxidantes e de intenso processo de lixiviação, o contrário também é verdadeiro.

Devido à proporção de gibsitita na fração argila, dentre os perfis de estrutura maciça coesa (Tabela 2.3), a distinção do perfil L5 através da sua resposta espectral não foi adequada em relação aos perfis L3, L4, L6 e L7. Isto porque na camada 0,80-1,00 m, o perfil L5 apresenta mais de 0,30 g de microagregados com diâmetro  $<500 \mu\text{m}$  por g de solo, e essa predominância associada ao maior teor de gibsitita está correlacionada com a redução da DIR entre 400-510, 1800-1950 e 2000-2218 nm e com o aumento da DIR entre 2218-2290 nm, semelhante aos perfis de estrutura maciça porosa.

#### 4.6. CONCLUSÕES

Os espectros da amostra total e das classes de microagregados apresentaram formato côncavo com inflexões sistemáticas de reflectância nos comprimentos de onda entre 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm. Estas inflexões foram coincidentes entre os espectros dos minerais puros, da amostra total (peneirada em malha  $2000 \mu\text{m}$ ) e das classes de microagregados.

Na primeira derivada, a coalescência entre os espectros das classes de microagregados e da amostra total é quase perfeita entre os microagregados  $250-1000 \mu\text{m}$ , sendo possível concluir que as diferentes respostas espectrais dos Latossolos podem ser avaliadas através das diferenças de intensidade de reflexão nas regiões 400-640, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm dos espectros das amostras  $< 2000 \mu\text{m}$ .

Em amostras  $< 2000 \mu\text{m}$  as diferenças micromorfológicas do solo podem ser analisadas através dos espectros Vis-NIR, pelas diferentes intensidades de reflexão dos comprimentos de onda entre 400-510, 1800-1950, 2000-2218 e, principalmente, 2218-2290 nm. Os comprimentos de onda entre 730-930 e 1290-1450 nm não foram influenciados diretamente pelos microagregados, mas auxiliaram na discriminação de solos pela influência da mineralogia, granulometria e carbono orgânico.

A diferença de inflexão de reflectância dos comprimentos de onda entre 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm permitiu discriminar os Latossolos em função da estrutura macromorfológica maciça porosa e coesa, e, na sequência, dentro de cada grupo macromorfológico, os perfis foram discriminados em função do seu grau de intemperismo.

## Capítulo IV

Mapas de solos ou de seus atributos embasados na relação físico-química entre o espectro e o solo, sem interferência do resíduo de modelos de predição, podem ser eficientes na determinação da variabilidade espacial de atributos do solo.

No capítulo I observamos que foi possível diferenciar os solos na escala de perfis de solos; nos capítulos II e III que os principais efeitos das classes de microagregados presentes na amostra peneirada em malha 2 mm ocorre sobre a intensidade e a diferença de inflexão de reflectância. Dada a relação entre mineralogia e estrutura do solo, no capítulo IV testamos a hipótese de que a diferença de inflexão de reflectância (DIR) pode ser um bom parâmetro do espectro para avaliação da variabilidade espacial dos atributos do solo. Assim, o objetivo deste capítulo foi avaliar a correlação espacial da diferença de inflexão de reflectância com atributos de solos e propor a construção de mapas temáticos.

## 5. Artigo D:

### Mapas temáticos de Latossolos construídos com auxílio da espectroscopia Vis-NIR Análise da variabilidade espacial da reflectância Vis-NIR

5.1. **Resumo:** Os atributos físicos, químicos, mineralógicos e morfológicos do solo influenciam a constituição do espectro e, conseqüentemente, sua inflexão de reflectância. Assim, a diferença de inflexão de reflectância (DIR) pode ser um bom parâmetro do espectro para determinação da variabilidade espacial de atributos do solo. O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial da diferença de inflexão de reflectância para construção de mapas temáticos de atributos de Latossolos. A área de estudo consiste em um talhão de 375 ha de Latossolo Vermelho Amarelo Ácrico (LVAw) e Latossolo Vermelho Distrófico (LVd). Em 78 pontos amostrais distribuídos em malha regular de 200 m foram coletadas amostras de solo, na camada 0,80-1,00 m, e determinados 29 atributos físicos, químicos e mineralógicos, e coletados os espectros Vis-NIR nos comprimentos de onda entre 400-2500 nm. Esses 29 atributos foram resumidos em componentes principais e a análise de agrupamentos e geoestatística foram utilizadas para determinação da variabilidade espacial desses componentes. Os intervalos de comprimentos de onda utilizados para o cálculo da DIR foram (base1/base2) 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm. Os sete primeiros componentes principais apresentaram valor maior que a unidade. Destes, a CP1 caracterizou os teores de oxi-hidróxidos de ferro, alumínio, titânio, hematita, goetita e carbono orgânico, o CP2 os índices  $k_i$  e  $K_r$  e gibsita e, o CP4 a proporção de microagregados  $\Phi_{250-1000\mu m}$  e a densidade do solo. Principalmente a partir destes três componentes, foram definidos três grupos com distintas características de solo. As seis regiões da DIR dos comprimentos de onda apresentaram correlação espacial com ao menos um destes três componentes principais. A análise de componentes principais associada a de agrupamentos permitiu observar a variabilidade espacial dos solos, influenciada pelas formas de relevo, distinguindo três grupos com características físicas, químicas, mineralógicas e morfológicas distintas. A variabilidade espacial da DIR dos comprimentos de onda entre 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm está condicionada à variabilidade dos componentes principais onde, solos mais intemperizados apresentam menores DIR. A correlação espacial da DIR com os componentes principais permitiu relacionar a variabilidade espacial de características espectrais com a dos atributos de solo, sem intermédio de modelos de calibração.

Palavras chave: Diferença de inflexão de reflectância, variabilidade espacial, microagregados, mineralogia

**Abstract:** The physical, chemical, mineralogical and morphological soil influence the spectrum formation and, consequently, its inflection reflectance. Thus, the reflectance inflection difference (RID) could be a good parameter for determining the spectrum of the spatial variability of soil properties. The objective of this study was to evaluate the potential of reflectance inflection difference for construction of thematic maps of Oxisols attributes.

The study area consists of a field of 375 ha of Oxisol Acric (LVAw) and Typic Hapludox (LVd). In 78 sampling points distributed in a regular grid of 200 m soil samples were collected in the layer 0.80-1.00 m, and certain 29 attributes physical, chemical and mineralogical, was collected the Vis-NIR spectra in the wavelength range 400-2500 nm. These 29 attributes are summarized in principal components and cluster analysis and geostatistics were used to determine the spatial variability of these components. Wavelength intervals used to calculate the DIR were (base1 / base2) 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 and 2218-2290 nm. The first seven principal components showed higher value than unity. Of these, the CP1 characterized the iron oxy-hydroxides content, aluminum, titanium, hematite, goethite and organic carbon, CP2 ki and Kr and gibbsite indices and the CP4 the proportion of microaggregates  $\Phi$  250-1000 $\mu$ m and bulk density. Mainly from these three components have been defined three groups with different soil characteristics. The DIR of six regions of wavelengths presented spatial correlation with at least one of three main components. The principal component analysis associated with groups allowed to observe the spatial variability of soil, influenced by landforms, distinguishing three groups with distinct physical, chemical, mineralogical and morphological attributes. The spatial variability of DIR of wavelengths between 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 and 2218-2290 nm is subject to variability of the main components which, more weathered soils have lower DIR. The spatial correlation with main component DIR allowed to relate the spatial variability of the spectral characteristics with soil properties, no means of calibration models.

Keywords: Reflectance inflection difference, spatial variability, microaggregates, mineralogy

## 5.2. INTRODUÇÃO

Há uma crescente demanda por informações detalhadas sobre a variabilidade espacial dos solos e seus atributos, essenciais para gestão de manejo ambiental e agrícola (ver por exemplo Arrouays *et al.*, 2014). Os mapas de atributos de solos gerados a partir de levantamentos convencionais podem não ser suficientes, uma vez que para decisões sobre o uso e manejo do solo, se requer níveis mais detalhados de determinação da variabilidade espacial (Band e Moore, 1995; Finke, 2007).

A determinação dessa variabilidade requer um intenso trabalho de campo e laboratório com alta demanda de tempo e custos econômico e ambiental elevados. Dessa forma, há necessidade de ferramentas que possibilitem a determinação da variabilidade espacial de atributos dos solos de forma mais eficaz, quantitativamente precisas, de baixo custo e, que permitam determinar essa variabilidade em escalas mais detalhadas (Cook *et al.*, 1996).

A relação da espectroscopia Vis-NIR com os atributos do solo é bastante difundida e estudada, como para os minerais de argila (Farmer, 1968; Hunt, 1977; Hunt e

Hall, 1981; Clark *et al.*, 1990; Clark, 1995; Gogé *et al.*, 2014); minerais silicatados, inclusive a caulinita (Hunt e Salisbury, 1970; Madeira Netto *et al.*, 1995); teores de óxidos de ferro, sobretudo hematita e goetita (Torrent *et al.*, 1983; Barron e Torrent, 1986; Kosmas *et al.*, 1986; Scheinost *et al.*, 1998; Gogé *et al.*, 2014); óxidos de alumínio (Madeira Netto *et al.*, 1995); gibsitita e razão matéria orgânica/ferro (Madeira Netto *et al.*, 1995; Oliveira *et al.*, 2013); teores de matéria orgânica (Nocita *et al.*, 2013; Gogé *et al.*, 2014; Nocita *et al.*, 2014; Vohland *et al.*, 2014); e, de macro e micronutrientes (Morón e Cozzolino, 2002; 2003; Christensen *et al.*, 2004; Viscarra Rossel, Walvoort, *et al.*, 2006). Por isso, tem potencial para permitir a determinação da variabilidade de atributos do solo com alta resolução espacial. Mas, globalmente a validação dos dados precisa de uma abordagem regionalizada (Viscarra Rossel *et al.*, 2011).

A espectroscopia Vis-NIR tem sido utilizada para construção de mapas de solos (Hansen *et al.*, 2009; Viscarra Rossel e Chen, 2011; Bazaglia Filho *et al.*, 2013) e de seus atributos, como matéria orgânica (Brodský *et al.*, 2013; Conforti *et al.*, 2013; Kweon e Maxton, 2013), argila (Bricklemyer e Brown, 2010; Piikki *et al.*, 2013), granulometria e capacidade de troca de cátions (Lagacherie *et al.*, 2013), e, a associação de diversos atributos resumidos em variáveis latentes (análise de componentes principais) (Odlare *et al.*, 2005; Zhu *et al.*, 2010; Marques Júnior *et al.*, 2014).

Embora as relações entre os espectros e os atributos do solo permitam a construção de mapas de alta resolução, Nanni *et al.* (2014) observaram que através dos espectros foi possível distinguir todos os 18 tipos de solos presentes numa área de 180 ha, contudo, não houve boa correlação espacial entre os espectros e a distribuição espacial dos solos, o que diminuiu a precisão dos mapas pedológicos. Nesse sentido, Bazaglia Filho *et al.* (2013) concluíram que a alta complexidade física do ambiente aumenta a dificuldade de delineamento e classificação das unidades de mapeamento e, conseqüentemente, reduz a precisão dos mapas. E, Demattê *et al.* (2004), Oliveira *et al.* (2013) e Vasques *et al.* (2014) observaram que essa dificuldade ocorre devido as inter-relações entre os solos e os espectros, sendo que diferentes grupos taxonômicos de solos podem apresentar espectros semelhantes e vice-versa, além de outros atributos que podem aumentar o ruído no espectro e o erro no modelo de classificação.

Na busca de melhorar a determinação da variabilidade espacial de atributos do solo através da sua resposta espectral, Piikki *et al.* (2013), observaram que o uso de sensoriamento remoto proximal quase sempre foi melhor que o método de interpolação das amostras de calibração, mesmo com uma densa amostragem de solo, para construção de

modelos de predição da variabilidade espacial dos atributos do solo. Possivelmente, os mapas obtidos diretamente a partir dos espectros são embasados na relação físico-química entre o espectro e o solo, sem interferência do resíduo dos modelos de predição. Assim, métodos de análise direta do espectro podem ser mais eficientes na determinação da variabilidade espacial de atributos do solo.

A diferença de inflexão de reflectância (DIR) pode ser um bom parâmetro do espectro para avaliação da variabilidade espacial dos atributos do solo. Nanni e Demattê (2006) construíram bons modelos de predição de atributos do solo a partir da DIR e comprimentos de onda chave dos espectros, e Demattê e Terra (2014) conseguiram discriminar sete diferentes classes de solos a partir da intensidade de reflectância e da DIR de comprimentos de onda específicos do espectro.

A potencialidade da DIR dos espectros em discriminar solos e apresentar uma correlação espacial com os atributos de solos fundamenta-se na sua relação com o grau de intemperismo e topografia da paisagem. Nos capítulos II e III observamos que para uma mesma classe de Latossolo, a DIR é influenciada pela proporção de microagregados do solo, além da mineralogia e carbono orgânico. Observamos ainda que, através da DIR foi possível discriminar os Latossolos, até o quinto nível categórico de classificação, a partir das suas características morfológicas macroscópicas (estrutura maciça coesa e estrutura maciça porosa in situ) e do grau de intemperismo (índices Ki e Kr) (Oliveira et al., 2013).

A questão subsequente é o tratamento dos dados para uma representação espacial em 2D ou 3D dos atributos escolhidos. Classicamente, a geoestatística é uma das ferramentas mais utilizadas para avaliar a variabilidade espacial das relações de causa-efeito entre as propriedades do solo (Trangmar *et al.*, 1985; Camargo *et al.*, 2008a,b) e também tem sido utilizada para análise das relações de causa-efeito entre os atributos do solo e os espectros (Odlare *et al.*, 2005). O interesse na geoestatística em relação a outros parâmetros estatísticos, como a média e coeficiente de variação, é que ela permite representar a variabilidade espacial dos atributos de interesse (atributos do solo e do espectro), bem como avaliar a correlação espacial entre elas (Vieira, 2000). Odlare *et al.* (2005) observaram o potencial dos espectros em determinar a variabilidade espacial de diversos atributos do solo resumidos em componentes principais.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a correlação espacial da reflectância Vis-NIR em escala local. Neste trabalho propomos analisar a diferença de inflexão de reflectância dos espectros Vis-NIR (picos de reflectância) e utilizá-la na construção de mapas

de atributos do solo. Para isto, utilizou-se a camada 80-100 cm de um banco de dados que contemplou uma única classe de solo (Latosolo) de diferentes subordens.

### 5.3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 5.3.1. Caracterização da Área

O estudo foi conduzido na gleba A-1. Os perfis pedológicos desta gleba foram descritos no Apêndice (Tabelas 2 e 3) e suas características morfológicas, físicas e químicas apresentadas nas tabelas 4 e 5 (Apêndice).

#### 5.3.2. Procedimento de Amostragem e Análises

Em 78 pontos distribuídos em malha regular de 200 m foram coletadas, na camada 0,80-1,00 m, amostras indeformadas e deformadas. As coletas foram feitas em triplicata. A camada em questão corresponde ao horizonte Bw dos Latossolos presentes na gleba (Tabela 2, Apêndice) pelo fato deste horizonte representar os solos da gleba e para minimizar o efeito da fertilização e processos erosivos e de degradação sobre a variabilidade espacial dos atributos químicos, mineralógicos e morfológicos analisados, cujos processos serão estudados posteriormente estudados a partir dos espectros.

Os métodos utilizados para determinação dos atributos foram descritos no Apêndice [ENREF 59](#).

Foram determinados granulometria, carbono orgânico,  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  e  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ , cálcio (Ca), magnésio (Mg), alumínio (Al) trocável, acidez trocável (H+Al), sódio (Na), potássio (K), fósforo Mehlich-1 ( $\text{P}_M$ ) e P-remanescente (Prem), silício ( $\text{SiO}_2$ ), ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Foram calculados os teores de caulinita (Ct), gibsitita (Gb), goetita (Gt) e hematita (Hm) e as razões Ki e Kr.

O método de cálculo da DIR dos espectros foi descrito no Apêndice (Figuras 5 e 6, Apêndice).

### 5.3.3. Determinação da Variabilidade Espacial de Atributos do Solo e da Diferença de Inflexão de Reflectância

A determinação da variabilidade espacial dos atributos do solo foi realizada pela associação da análise de componentes principais e análise de agrupamentos.

O teste de Kaiser – Meyer – Olkin (KMO) foi utilizado para analisar a adequação do uso da ACP ao banco de dados (78 pontos amostrais x 29 atributos do solo). Valores de KMO entre 0,5 e 1 indicam a adequação do método.

A análise de componentes principais (ACP) foi realizada para reduzir os 29 atributos do solo em variáveis latentes, que explicam a maior parte da variabilidade dos dados. Foram analisados os componentes que apresentaram porcentagem de variância maior que a unidade (critério de Kaiser) e, consideradas significativas, dentro de cada componente, as variáveis que apresentaram cargas acima de 0,70. Para maximizar as altas correlações entre os componentes e as variáveis, foi aplicado o método de rotação VARIMAX, que, dentre os métodos de rotação, é o que permite maior clareza na análise dos dados (Hair *et al.*, 2005; Tabachnick e Fidell, 2007).

A variabilidade espacial dos componentes da ACP foi analisada por meio do cálculo da semivariância  $\gamma(h)$  (Vieira, 2000) das coordenadas dos casos da ACP, referente aos locais de amostragem na gleba, baseada nas pressuposições de estacionariedade da hipótese intrínseca através da equação:

$$\gamma^*(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x_i) - Z(x_i+h)]^2$$

Em que  $\gamma^*(h)$  é a estimativa da semivariância experimental, obtida pelos valores amostrados  $[Z(x_i) - Z(x_i+h)]$ ; onde,  $h$  é a distância entre os pontos amostrais, e  $N(h)$  é o número total de pares de pontos possíveis dentro da área de amostragem, com distância  $h$ .

Os semivariogramas que apresentaram dependência espacial foram ajustados com os modelos matemáticos esférico, exponencial e gaussiano, estabelecidos considerando a menor soma dos quadrados do resíduo, sendo o escolhido, aquele que apresentou média e variância do resíduo mais próximo de zero e 1, respectivamente.

A classificação do grau da dependência espacial (GDE) foi feita com base na razão entre o efeito pepita e a contribuição  $[C_0/(C_0+C_1)]$ , onde  $C_0$  é o efeito pepita e  $C_1$ , a contribuição. O grau de dependência foi expresso em porcentagem, e quando a razão foi

$\leq 25\%$  foi considerado forte,  $25\% < GDE \leq 75\%$  moderado e  $> 75\%$  fraco (Cambardella *et al.*, 1994).

A variabilidade espacial da DIR dos espectros da camada 0,80-1,00 m foi analisada por meio do cálculo da semivariância, considerando os mesmos parâmetros de dependência espacial, ajuste dos semivariogramas e GDE utilizados para os componentes da ACP.

A análise da variabilidade espacial foi realizada com auxílio do programa Excel e para a confecção da distribuição espacial das classes formadas pela análise de agrupamento foi utilizado o método da krigagem através do programa Surfer 9,0 (Golden Software, 2010).

O mapa da variabilidade espacial dos atributos do solo foi construído a partir do agrupamento das coordenadas dos casos da ACP (referentes aos locais de amostragem na gleba), utilizando - se o algoritmo de hierarquização Ward, cuja distância entre dois grupos é igual à soma dos quadrados entre os dois agrupamentos obtidos sobre todas as variáveis. O número ótimo de agrupamentos foi obtido a partir da análise visual do dendograma.

Para auxiliar na discussão, os atributos do solo mais importantes na constituição dos agrupamentos, foram determinados em função da magnitude do valor do teste F. Quanto maior o valor do teste F, maior a contribuição do atributo do solo na constituição dos agrupamentos (Hair *et al.*, 2005).

#### 5.3.4. Correlação Espacial entre as Componentes da ACP e os Atributos dos Espectros

A correlação espacial entre os componentes principais da ACP e a DIR das regiões entre 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm dos espectros do solo foi avaliada através de semivariogramas cruzados (Vieira, 2000). Foram utilizados para discussão aqueles que apresentaram coeficiente de correlação espacial maior que 0,5.

## 5.4. RESULTADOS

## 5.4.1. Local de Estudo

A gleba apresentou uma variabilidade de textura argilosa a muito argilosa com teor de carbono de 4,4 a 18,7 g kg<sup>-1</sup> (Tabela 5.1). Os solos da gleba podem ser classificados como cauliniticos, conforme valores médios de Ki e Kr e teores de hematita e goetita variando de 3.62 a 99.05 e de 21.32 a 90.16 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Dos 29 atributos, 25 apresentaram CV<60%.

**Tabela 5.1.** Estatística descritiva dos atributos químicos, físico-hídricos e mineralógicos da camada 0,80-1,00 m dos Latossolos estudados.

Atributos do solo	n	Média	Mediana	Máximo	Mínimo	CV (%)
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	78	784	832	908	415	14.41
Silte (g kg <sup>-1</sup> )	78	115	105	257	22	44.72
A. Fina (g kg <sup>-1</sup> )	78	40	29	147	15	68.95
A. Grossa (g kg <sup>-1</sup> )	78	59	33	274	15	106.54
Floculação (g kg <sup>-1</sup> )	78	960	1000	1000	150	15.92
Ds (g cm <sup>-1</sup> )	78	0.90	0.88	1.12	0.72	9.40
θs (cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> )	78	0.59	0.59	0.77	0.47	6.45
Φ <sub>250-1000μm</sub> (g g <sup>-1</sup> )	78	0.57	0.58	0.74	0.43	10.73
CO (g kg <sup>-1</sup> )	78	11.2	11.8	18.7	4.4	28.69
pH <sub>KCl</sub>	78	5.11	5.10	5.90	4.40	5.71
pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	78	4.88	4.90	5.40	4.50	3.83
P <sub>M</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	78	0.57	0.45	2.31	0.20	51.37
K (g kg <sup>-1</sup> )	78	7.64	6.24	29.64	1.56	75.87
Na (g kg <sup>-1</sup> )	78	1.01	0.92	3.68	0.92	37.52
Ca (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	78	0.58	0.50	1.60	0.20	49.62
Mg (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	78	0.15	0.10	0.40	0.10	48.34
Al (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	78	0.08	0.10	0.30	0.00	91.35
H+Al (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	78	4.82	4.78	7.87	2.59	22.43
Prem (g kg <sup>-1</sup> )	78	2.71	2.63	7.58	1.02	34.91
SiO <sub>2</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	78	269.08	276.50	371.00	142.00	21.75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	78	339.85	347.00	455.00	181.00	16.57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	78	111.68	117.50	148.00	34.00	26.81
Ki	78	1.35	1.41	1.71	0.74	15.96
Kr	78	1.12	1.17	1.41	0.60	16.43
TiO <sub>2</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	78	17.23	18.00	26.00	7.00	22.62
Ct (g kg <sup>-1</sup> )	78	577.96	593.91	796.89	305.01	21.75
Gb (g kg <sup>-1</sup> )	78	170.65	151.80	401.20	72.24	41.09
Gt (g kg <sup>-1</sup> )	78	65.65	70.97	90.16	21.32	30.45
Hm (g kg <sup>-1</sup> )	78	52.67	54.06	99.05	3.62	33.86

A proporção de microagregados com diâmetro entre 250 e 1000 $\mu\text{m}$  variou de 0,43 a 0,74 g de microagregados por g de solo (Tabela 5.1). A gleba apresentou áreas com flocculação variando de 150 a 1000 g  $\text{kg}^{-1}$ , teores de cálcio de 0,20 a 1,60  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  e de alumínio de 0,00 a 0,30  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ .

#### 5.4.2. Análise de Componentes Principais dos Atributos do Solo

O valor de KMO foi de 0,64, indicando a adequação do método à matriz de dados.

Os primeiros sete componentes da ACP apresentaram autovalor maior que 1 e responderam por 77,46% da variância total dos dados (Tabela 5.2). Os atributos mineralógicos oxi-hidróxidos de ferro, alumínio, titânio, hematita e goetita, e o carbono orgânico caracterizaram o primeiro componente da ACP. Os índices Ki e Kr e os teores de gibsitita caracterizaram o segundo componente. A fertilidade química do solo caracterizou o terceiro (alumínio e o  $\text{pH}_{\text{KCl}}$ ), quinto (Ca e  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) e sexto (Na) componentes. A classe de agregados  $\Phi_{250-1000\mu\text{m}}$  e a densidade do solo caracterizaram o quarto e a flocculação de argila o sétimo componente da ACP.

O teor de óxi-hidróxidos de ferro do CP1 foi o atributo de maior importância na constituição dos grupos ( $F = 217,53$ ), seguido dos teores de argila ( $F = 91,88$ ), gibsitita ( $F = 70,29$ ), kr ( $F = 68,87$ ), hematita ( $F = 66,27$ ) e Ki ( $F = 66,19$ ).

#### 5.4.3. Variabilidade Espacial dos Atributos do Solo

Os parâmetros geoestatísticos dos sete componentes da ACP são apresentados na tabela 5.3. Dos sete componentes, cinco apresentaram grau de dependência espacial e o CP3 (Al e  $\text{pH}_{\text{KCl}}$ ) e CP5 (Na) apresentaram efeito pepita puro. Dessa forma, a análise de agrupamentos foi realizada com os cinco componentes principais que apresentaram dependência espacial (CP1, CP2, CP4, CP5 e CP7). Para estes cinco componentes, o alcance variou de 481,36 m (CP2) a 768,46 m (CP5) e o GDE foi forte para o CP1, CP2, CP4 e CP5, e para o CP7 o GDE foi moderado.

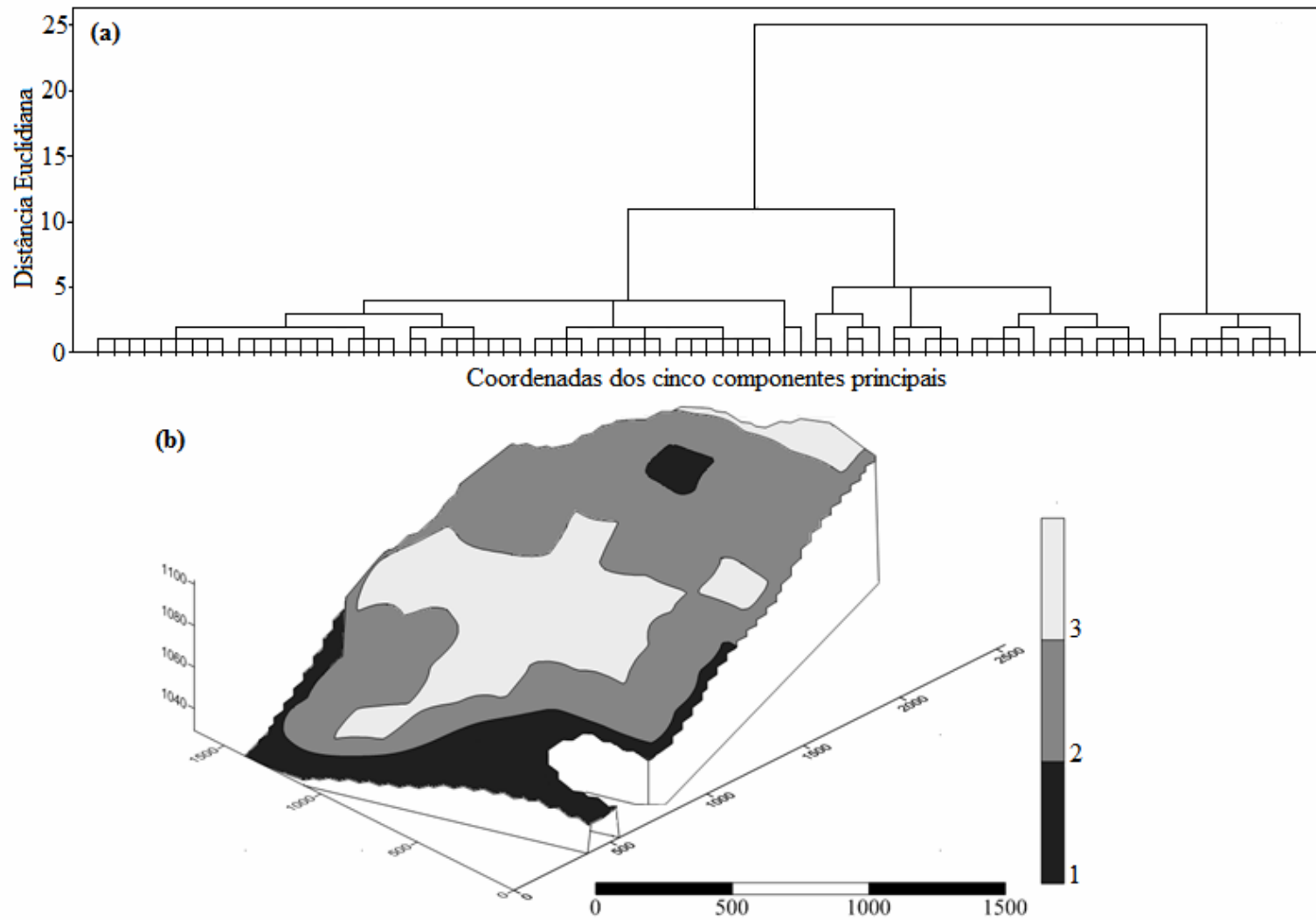
**Tabela 5.2.** Componentes principais e comunalidade da camada 0,80-1,00 m dos Latossolos estudados.

	Componentes							Comunalidade
	Textura	Intemperismo	pH	Física	Acidez	Fósforo	Floculação	
pH <sub>KCl</sub>	-0.15	-0.30	-0.71	-0.16	0.20	0.14	0.25	0.77
pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	0.15	-0.20	-0.42	0.01	0.74	-0.02	-0.13	0.81
P <sub>M</sub>	0.01	0.12	0.06	-0.02	0.11	0.64	-0.53	0.74
K	0.05	0.09	0.05	-0.19	0.12	-0.07	-0.03	0.67
Na	0.10	0.07	-0.04	0.02	-0.02	0.82	0.11	0.70
Ca	0.10	-0.13	0.13	0.10	0.73	0.18	-0.01	0.78
Mg	0.01	-0.07	-0.59	0.15	0.02	-0.30	-0.27	0.54
Al	0.00	0.07	0.85	0.03	-0.06	-0.06	0.10	0.74
H+Al	0.17	0.11	0.48	0.09	-0.55	0.19	-0.03	0.64
CO	0.81	0.01	0.29	0.02	0.10	0.00	-0.07	0.75
Prem	-0.41	0.20	0.60	-0.04	0.04	-0.11	-0.12	0.69
SiO <sub>2</sub>	0.69	0.67	0.08	0.13	0.04	0.12	-0.032	0.97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.91	-0.12	-0.00	0.15	0.21	0.08	-0.09	0.92
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.92	-0.13	-0.17	0.11	0.01	0.07	0.08	0.92
TiO <sub>2</sub>	0.80	-0.12	0.06	0.30	0.04	0.10	0.06	0.77
Ct	0.69	0.67	0.08	0.13	0.05	0.12	-0.03	0.97
Gb	0.37	-0.88	-0.09	0.05	0.20	-0.03	-0.07	0.96
Gt	0.76	-0.10	-0.19	0.03	0.14	0.11	0.06	0.66
Hm	0.79	-0.11	-0.09	0.16	-0.12	0.01	0.08	0.71
Ki	-0.01	0.97	0.13	0.03	-0.13	0.06	0.05	0.98
Kr	-0.17	0.95	0.19	0.02	-0.08	0.05	0.00	0.98
Densidade do solo	-0.43	-0.06	-0.02	-0.86	-0.00	0.01	-0.10	0.96
Floculação	-0.00	0.09	0.08	0.14	-0.04	0.04	0.85	0.76
Argila	0.93	0.20	0.03	0.13	-0.07	-0.06	-0.04	0.93
Silte	-0.60	-0.49	-0.16	0.14	-0.25	0.11	0.02	0.83
A. Fina	-0.63	0.09	0.12	-0.25	0.41	0.01	-0.04	0.81
A. Grossa	-0.89	0.00	0.02	-0.25	0.14	0.02	0.08	0.89
θ <sub>s</sub>	0.64	0.04	0.39	-0.43	-0.01	-0.10	-0.12	0.77
Φ <sub>250-1000 μm</sub>	0.43	0.06	0.04	0.86	0.03	-0.01	0.09	0.96
% de Variância	31.89	17.34	7.62	7.15	4.95	4.49	4.02	
% Variância Acumulada	31.89	49.23	56.85	63.99	68.95	73.43	77.46	

**Tabela 5.3.** Variabilidade espacial das variáveis latentes dos componentes principais e das diferenças de inflexão de reflectância de seis regiões do espectro Vis-NIR da camada 0,80-1,00 m dos Latossolos estudados.

Modelo		C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	a	r <sup>2</sup>	RMSE	GDE	Jack knifing	
<b>Variáveis latentes das componentes principais</b>								Média	Variância
CP1	Gaussiano	0.76	3.02	710.61	0.99	0.00	20.06	0,0	0,9
CP2	Esférico	0.91	3.70	481.36	0.81	0.01	19.74	0,1	0,8
CP3	Efeito pepita puro	-	-	-	-	-	-	-	-
CP4	Exponencial	0.00	1.20	576.11	0.80	0.00	0.08	0,0	0,7
CP5	Exponencial	0.25	0.94	768.46	0.92	0.00	21.31	0,0	1,2
CP6	Efeito pepita puro	-	-	-	-	-	-	-	-
CP7	Exponencial	0.49	0.73	522.17	0.71	0.00	40.09	0,1	1,7
<b>Diferença de inflexão de reflectância</b>									
400-510 nm	Esférico	4.59E-06	5.54E-06	611.17	0.71	2.03E-08	45.31	0,0	1,8
730-930 nm	Esférico	3.96E-06	4.99E-06	611.17	0.76	1.44E-08	44.25	0,0	1,5
1290-1450 nm	Gaussiano	7.59E-06	6.31E-05	547.95	0.82	0.00	10.74	0,0	1,2
1800-1950 nm	Gaussiano	5.18E-06	6.50E-05	547.95	0.96	0.00	7.38	0,1	1,4
2000-2218 nm	Gaussiano	1.00E-05	1.77E-04	547.95	0.83	0.00	5.35	0,0	0,6
2218-2290 nm	Esférico	4.38E-05	5.29E-04	845.68	0.96	0.00	7.65	0,1	0,9

Na análise de agrupamentos, a distância de corte do dendograma igual a 5 evidenciou três grupos de amostras dentro da gleba, denominadas de grupo 1, 2 e 3 (Figura 5.1a). O mapa temático baseado no resultado do agrupamento dos cinco componentes principais é apresentado na figura 5.1b. Nesse mapa, observa-se que o grupo 1, localizado na região sul, ocupou 13% (40 ha) da gleba de estudo e apresentou os menores teores de argila, ferro, alumínio, silício, hematita, goetita, gibsitita, caulinita e, conseqüentemente, a menor massa de microagregados  $\Phi_{250-1000 \mu\text{m}}$  e a maior densidade do solo, em relação aos grupos 2 e 3 (Tabela 5.4).



**Figura 5.1.** Dendrograma resultante da análise de agrupamentos dos cinco primeiros componentes principais da ACP (a) e o mapa temático da análise de agrupamentos, baseada na análise de agrupamentos destes cinco primeiros componentes principais (b).

**Tabela 5.4.** Atributos físicos e mineralógicos do resultado da análise de agrupamento realizada com os seis primeiros componentes principais da ACP que apresentaram grau de dependência espacial forte a moderada.

Grupos	n	g kg <sup>-1</sup>												Ki	Kr	RCG	RHG	Ds	$\Phi_{250-1000 \mu m}$	
		Argila	Silte	A. Fina	A. Grossa	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Ct	Gb	Gt	Hm					CO	g cm <sup>-3</sup>	g g <sup>-1</sup>
1	10	545	174	88	190	188.10	230.40	40.20	10.20	404.03	108.32	27.21	15.74	6.40	1.39	1.25	0.79	0.36	1.01	0.49
2	46	842	90	33	33	305.57	363.87	124.80	18.63	656.34	160.04	75.07	57.32	10,6	1.44	1.18	0.80	0.43	0.87	0.59
3	22	771	141	35	52	229.59	339.36	116.73	17.50	493.15	221.15	63.42	59.72	12,6	1.16	0.95	0.69	0.49	0.91	0.56

**Tabela 5.5.** Atributos topográficos dos três grupos presentes na área estudada (Figura 5.1b)

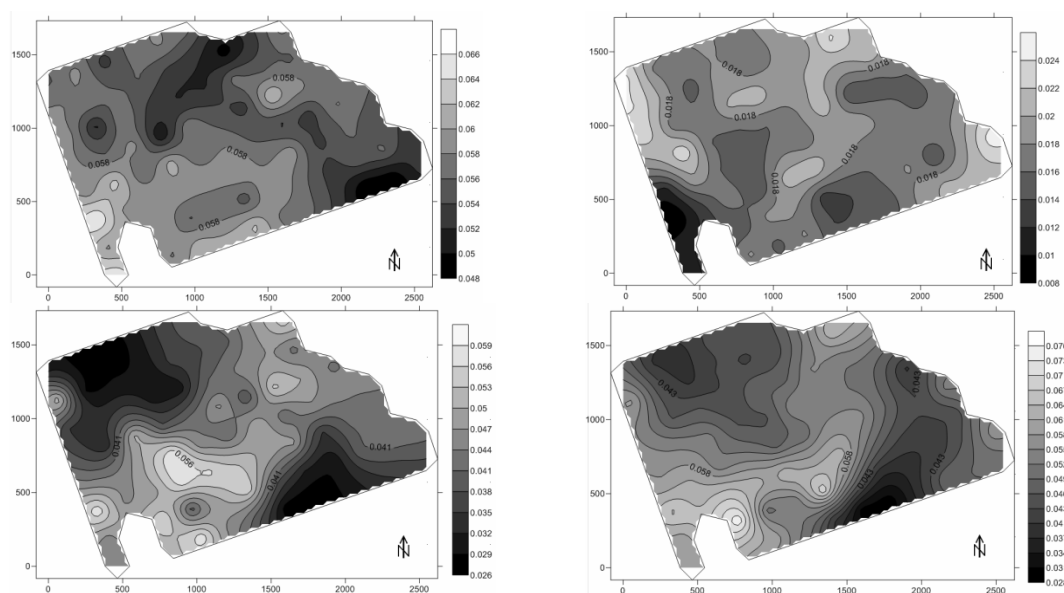
Grupos	n	Altitude	Declividade (%)	P. Curvatura (m)
1	10	1043.37	3.07	0.02
2	22	1071.46	3.45	0.00
3	46	1073.00	3.56	-0.02

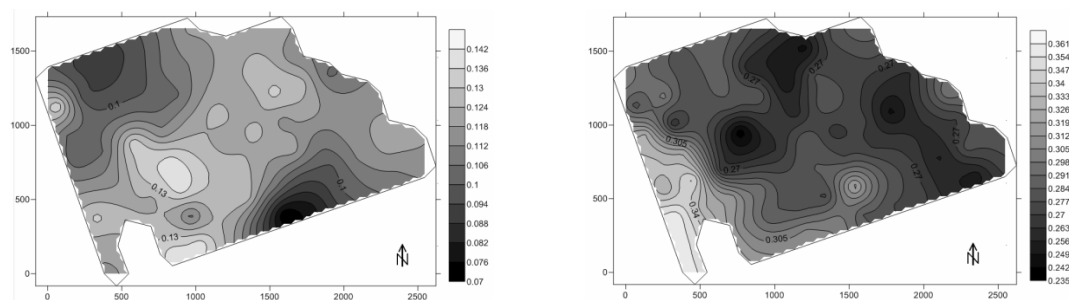
O grupo 2 ocupou 59% (184 ha) da gleba e apresentou os maiores teores de argila, silício, alumínio, ferro, caulinita e goetita e massa de microagregados  $\Phi_{250-1000 \mu\text{m}}$  e a menor densidade do solo (Tabela 5.4). O grupo 3 ocupou 28% (88 ha), com teores intermediários de argila, silício, ferro, alumínio, caulinita, goetita e densidade do solo em relação aos grupos 1 e 2, contudo, o grupo 3 apresentou os maiores teores de gibsita, hematita e RHG e os menores valores de  $K_i$ ,  $K_r$ .

Os grupos apresentaram formas de relevo distintas, sendo o grupo 1 plano de curvatura côncava, o grupo 2 linear e o grupo 3 convexa (Tabela 5.5); mas, com declividades semelhantes, próximas de 3%. O grupo 1 localiza-se no sopé da gleba com altitude média de 1043 m e os grupos 2 e 3 apresentaram altitude semelhantes de 1071 e 1073 m.

#### 5.4.4. Variabilidade Espacial da Diferença de Inflexão de Reflectância dos Espectros do Solo

A DIR dos comprimentos de onda entre 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm apresentou grau de dependência espacial forte para a os comprimentos de onda 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm (NIR) e moderado para os comprimentos de onda 400-510 e 730-930 nm (Vis) (Tabela 5.3 e Figuras 5.2a,b,c,d,e,f). O alcance variou de 547,95 m, para a DIR dos comprimentos de onda entre 1290-1450, 1800-1950 e 2000-2218 nm, a 845,68 m para a DIR dos comprimentos de onda entre 2218-2290 nm.





**Figura 5.2.** Mapa temático da diferença da inflexão de reflectância dos comprimentos de onda entre 400-510 (a), 730-930 (b), 1290-1450 (c), 1800-1950 (d), 2000-2218 (e) e 2218-2290 nm (f) dos espectros da camada 0,80-1,00 m dos Latossolos estudados.

#### 5.4.5. Correlação Espacial entre os Componentes da ACP e a DIR dos Espectros do Solo

Os parâmetros dos semivariogramas cruzados entre os componentes principais (CP1, CP2, CP4, CP5 e CP7) e a DIR dos comprimentos de onda entre 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm dos espectros do solo são apresentados na tabela 5.6. Estes parâmetros confirmaram que a variabilidade espacial dos atributos morfológicos, físicos e mineralógicos (CP1, CP2 e CP4) atuaram como elemento determinante da variabilidade espacial da DIR nas seis regiões dos espectros do solo.

**Tabela 5.6.** Parâmetros dos semivariogramas cruzados entre os sete componentes principais e as seis DIR dos espectros da camada 0,80-1,00 m dos Latossolos estudados.

	Modelo	$C_0$	$C_1$	a	$r^2$	RMSE
400-550 nm=f(ACP1)	Gaussiano	0.00	-0.0010	600.00	0.92	2.86E-06
730-930 nm=f(ACP1)	Gaussiano	-0.0011	0.0009	840.61	0.71	4.13E-06
1290-1450 nm=f(ACP1)	Efeito pepita					
1800-1950 nm=f(ACP1)	Gaussiano	-0.0004	-0.0044	840.61	0.83	1.33E-05
2000-2218 nm=f(ACP1)	Efeito pepita					
2218-2290 nm=f(ACP1)	Gaussiano	-0.0025	-0.0253	668.08	0.99	1.93E-05
400-550 nm=f(ACP2)						
730-930 nm=f(ACP2)	Gaussiano	0.0000	-0.0010	841.50	0.72	5.03E-06
1290-1450 nm=f(ACP2)	Efeito pepita					
1800-1950 nm=f(ACP2)	Efeito pepita					
2000-2218 nm=f(ACP2)	Gaussiano	0.0000	-0.0041	1153.52	0.56	2.40E-05
2218-2290 nm=f(ACP2)	Efeito pepita					
400-550 nm=f(ACP3)	Efeito pepita					
730-930 nm =f(ACP3)	Efeito pepita					
1290-1450 nm=f(ACP3)	Efeito pepita					
1800-1950 nm=f(ACP3)	Efeito pepita					
2000-2218 nm=f(ACP3)	Efeito pepita					

2218-2290 nm=f(ACP3)	Efeito pepita					
400-550 nm=f(ACP4)	Gaussiano	-0.0002	-0.0010	600.04	0.91	1.94E-06
730-930 nm=f(ACP4)	Efeito pepita					
1290-1450 nm=f(ACP4)	Gaussiano	0.0000	-0.0023	949.26	0.74	8.73E-06
1800-1950 nm=f(ACP4)	Gaussiano	0.0000	-0.0028	840.61	0.87	8.12E-06
2000-2218 nm=f(ACP4)	Efeito pepita					
2218-2290 nm=f(ACP4)	Gaussiano	-0.0006	-0.0091	668.08	0.92	1.68E-05
400-550 nm=f(ACP5)	Efeito pepita					
730-930 nm=f(ACP5)	Efeito pepita					
1290-1450 nm=f(ACP5)	Efeito pepita					
1800-1950 nm=f(ACP5)	Efeito pepita					
2000-2218 nm=f(ACP5)	Efeito pepita					
2218-2290 nm=f(ACP5)	Efeito pepita					
400-550 nm=f(ACP6)	Efeito pepita					
730-930 nm=f(ACP6)	Efeito pepita					
1290-1450 nm=f(ACP6)	Efeito pepita					
1800-1950 nm=f(ACP6)	Efeito pepita					
2000-2218 nm=f(ACP6)	Efeito pepita					
2218-2290 nm=f(ACP6)	Efeito pepita					
400-550 nm=f(ACP7)	Efeito pepita					
730-930 nm=f(ACP7)	Efeito pepita					
1290-1450 nm=f(ACP7)	Efeito pepita					
1800-1950 nm=f(ACP7)	Efeito pepita					
2000-2218 nm=f(ACP7)	Efeito pepita					
2218-2290 nm=f(ACP7)	Efeito pepita					

A variabilidade espacial dos teores de oxi-hidróxidos de ferro, alumínio, titânio, hematita, goetita e carbono orgânico (CP1) foram determinantes do arranjo espacial da DIR dos comprimentos de onda entre 400-510, 730-930, 1800-1950 e 2218-2290 nm (Tabela 5.4). Observa-se que as regiões da gleba com os maiores teores destes atributos reduziram a DIR destes comprimentos de onda.

A variabilidade espacial da DIR dos comprimentos de onda entre 730-930 e 2000-2218 nm foi determinada pelo grau de intemperismo do solo (índices  $k_i$  e  $K_r$ , CP2) (Tabela 5.4).

A densidade do solo e a massa de microagregados  $\Phi_{250-1000\mu m}$  (CP4) definiram o arranjo espacial da DIR dos comprimentos de onda entre 400-510, 1290-1450, 1800-1950 e 2218-2290 nm (Tabela 5.4). As regiões da gleba com maior massa de

microagregados com diâmetro entre 250-1000  $\mu\text{m}$  apresentaram menor DIR nestes comprimentos de onda.

Os atributos químicos (CP5 e CP7) não apresentaram correlação espacial com a DIR dos comprimentos de onda entre 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 nm (Tabela 5.4).

## 5.5. DISCUSSÃO

### 5.5.1. Variabilidade Espacial dos Componentes Principais

Os valores da média e da mediana e CV(%) dos atributos apresentados na tabela 5.1 indicaram que as medidas de tendência central não são dominadas por valores atípicos na distribuição dos dados que poderiam prejudicar as análises geoestatísticas (Cambardella *et al.*, 1994).

A análise de componentes principais associada ao algoritmo de hierarquização permitiu verificar um maior nível de detalhamento da variabilidade espacial dos solos da gleba, distinguindo três grupos temáticos (Figura 5.1 e Tabela 5.4).

O maior nível de detalhamento com a associação da ACP e hierarquização ocorreu porque a dependência espacial do CP1 (atributos mineralógicos e carbono orgânico), do CP2 (índices  $K_i$  e  $K_r$  e gibsita) e do CP4 (proporção de microagregados  $\Phi_{250-1000}$   $\mu\text{m}$ ) está condicionada à interação do regime hídrico com a variação local da topografia do terreno (Braun, 1971; Motta *et al.*, 2002; Camargo *et al.*, 2008b; a; Reatto *et al.*, 2008), que juntas definem as diferenças qualitativas destes atributos.

Nesse sentido, o teor de óxi-hidróxidos de ferro do CP1 foi o atributo de maior importância na constituição dos grupos ( $F = 217,53$ ), seguido dos teores de argila ( $F = 91,88$ ) e gibsita ( $F = 70,29$ ).

O grupo 3 está localizado no centro da gleba com vertente convexa, onde o movimento superficial e horizontal da água é predominante, o que favoreceu a maior proporção de hematita e relação hematita/(hematita+goetita) (RHG). Já, o grupo 1, está localizado no sopé da gleba, com vertente tipo convexa, onde há tendência de acúmulo do fluxo de água, caracterizando um ambiente mais úmido, o que designou a menor RHG na fração argila (Tabela 5.4 e Figura 5.1). Essa diferença entre os grupos 1 e 3 propiciou

diferentes ambientes de oxi-redução, sendo o grupo 3 caracterizado por um ambiente de oxidação e o grupo 1 por um ambiente mais úmido. Esses resultados confirmam o efeito do relevo e do fluxo hídrico na variabilidade espacial da mineralogia e confirmam que os grupos formados na gleba apresentam diferentes características de drenagem e ambiente de transformação dos óxidos de ferro. Áreas com menor umidade favorecem maior temperatura do solo e oxidação da matéria orgânica e, conseqüentemente, formação de hematita em detrimento da goetita, pela desidratação da ferridrita para hematita (Kämpf e Schwertmann, 1983).

O melhor ambiente de oxidação do grupo 3, o mais intemperizado dos três, pode ser explicado pela maior porosidade proporcionada pelo maior teor de gibsitita na fração argila (CP2). Ferreira *et al.* (1999) e Alayi *et al.* (2009) verificaram que Latossolos mais gibsíticos são mais porosos que solos com maiores teores de caulinita.

A distinção dos grupos em função principalmente dos óxidos de ferro explicam porque os três grupos apresentaram mineralogia caulinitica (Tabela 5.4), mesmo com valores que podem ser classificados como mineralogia caulinitica a oxídico gibsítica (Tabela 5.1). Assim, observa-se que a variabilidade espacial dos teores de ferro se sobrepôs à variabilidade do silício e alumínio.

O teor de carbono orgânico foi de 6,40 g kg<sup>-1</sup> no grupo 1 e de 10,60 e 12,60 g kg<sup>-1</sup> nos grupos 2 e 3 (Tabela 5.4). Inicialmente, o menor teor de carbono do grupo 1 em relação ao 2 e 3 pode ser em função do menor teor de argila ( $r^2=0,72^*$ ), já que solos mais argilosos tem maior capacidade de proteção física do carbono (Feller e Beare, 1997; Bayer *et al.*, 2006). Além disso, Kleber *et al.* (2005) observaram que a estabilidade do carbono em subsolos ácidos também depende da cristalinidade dos minerais, sendo os minerais pobremente cristalizados os maiores responsáveis pelo processo de estabilização do carbono no solo, sendo pouca participação dos filossilicatos ou óxidos cristalinos. Assim, a diferença de carbono orgânico entre os grupos 2 e 3, com granulometria semelhante, ressaltou o diferente grau de cristalinidade entre estes grupos, com maior proporção de minerais pobremente cristalizados e amorfos na fração argila do grupo 3.

A variabilidade espacial dos componentes CP4 (Ds e  $\Phi_{250-1000 \mu m}$ ) e CP7 (Floculação) (Tabela 5.3) pode ser explicada pela influência da mineralogia na constituição dos microagregados. Dessa forma, as diferentes características mineralógicas dos grupos 1, 2 e 3 ressaltaram as diferenças de Ds e de proporção de microagregados entre eles. No grupo 2 a maior proporção de microagregados entre 250-1000  $\mu m$  pode ser explicada pelo maior teor de óxido de ferro, sobretudo de goetita associada com a matéria orgânica, que favorece a

formação de estruturas menores e de formato esférico (Chagas *et al.*, 1997) e pela influência da caulinita, uma vez que, Gomes *et al.* (2004), em Latossolos do Cerrado, observaram que mesmo os Latossolos com RCGb de 0,77 (próximo do grupo 2 com 0,80), mais caulínicos, podem apresentar estrutura forte muito pequena e granular.

A variabilidade espacial do CP5 (Ca e  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) pode estar relacionada aos microagregados, que atuam como importante fonte de liberação de cátions para os Latossolos (Burak *et al.*, 2011), e à calagem que, associada à decomposição dos resíduos vegetais, podem formar complexo organo-metálico (Ca-citrato e Ca-acetato) e mobilizar o cálcio até camadas abaixo de 0,50 m (Ziglio *et al.*, 1999).

Neste estudo, mesmo contemplando áreas com características de Latossolo ácido e distrófico, não foi possível caracterizar a variabilidade espacial do CP3 ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$  e Al) e do CP6 (Na), isto porque a variabilidade destes componentes pode ser maior que o grid de amostragem da gleba.

#### 5.5.2. Variabilidade Espacial da Diferença de Inflexão de Reflectância e a Correlação Espacial com os Componentes Principais

A DIR dos comprimentos de onda entre 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm apresentaram arranjo espacial bem definido com grau de dependência forte para os comprimentos de onda no NIR e moderado no Vis (Tabela 5.3 e Figura 5.2). A definição da variabilidade espacial da DIR ocorreu devido à correlação espacial com um mais componentes principais (Tabela 5.5).

A variabilidade espacial da DIR entre 400-510 e entre 2218-2290 nm está correlacionada com a variabilidade do CP1 e CP4 (Tabela 5.5). A variabilidade do CP1 representa a variabilidade dos atributos mineralógicos oxi-hidróxidos de ferro, alumínio, titânio, hematita e goetita, e do carbono orgânico, e o CP4 a variabilidade espacial da classe de agregados  $\Phi_{250-1000\mu\text{m}}$  e da densidade do solo.

Inicialmente, o intervalo de 400-550 nm permite diferenciar os solos a partir dos teores de ferro e matéria orgânica, inclusive da razão destes atributos (Capítulo II), sendo considerado um intervalo chave para caracterização do comportamento ótico do solo (Huete e Escadafal, 1991; Palacios-Orueta e Ustin 1998). E o intervalo entre 2218-2290 nm permite diferenciar os solos a partir dos teores proporcionais de caulinita e gibsitita (Madeira *et al.*, 1995, Oliveira *et al.*, 2013).

A DIR entre 400-510 nm ocorre devido ao emparelhamento e transição eletrônica de  $\text{Fe}^{3+}$  para um estado de energia mais elevado (Sherman e Waite, 1985), e a DIR entre 2218-2290 nm pelo alongamento da molécula OH presente no mineral da gibstita (Madeira *et al.*, 1995). Entretanto, esses autores observaram que o comprimento de onda 2218 nm pode corresponder ao alongamento da molécula OH da gibstita e/ou caulinita (OH da camada gibsítica desse mineral).

As principais causas da variação da DIR nos comprimentos de onda entre 400-510 nm são a influência do alumínio na estrutura dos óxidos de ferro (Kosmas *et al.*, 1986; Liu *et al.*, 2011) e a proporção de minerais de ferro cristalino, trivalente e ferro amorfo (Liu *et al.*, 2011, Szalai *et al.*, 2013), causas estas que permitiram a determinação da variabilidade espacial da DIR nestes comprimentos de onda.

Os resultados do presente estudo demonstraram que os comprimentos de onda nas seis regiões analisadas tem potencial para ser utilizada como metodologia de determinação da dinâmica de transformação dos óxidos de ferro e, conseqüentemente, da variabilidade espacial dos ambientes de oxi-redução presentes em uma área.

O aumento dos teores de óxidos de alumínio, ferro e titânio, gibstita e a redução do teor de caulinita na fração argila reduziu a DIR no intervalo entre 2218-2290 nm (Tabela 5.6). O aumento proporcional de microagregados com diâmetro entre 250 – 1000  $\mu\text{m}$  também reduziu a DIR no intervalo de comprimento de onda 2218-2290 nm. Assim, quanto mais intemperizado o Latossolo (menores valores de  $K_i$  e  $K_r$ ) menor a DIR. A relação da caulinita e microagregados com a DIR dos espectros também explica a correlação espacial do CP1 e CP2 com os comprimentos entre 2000-2218 nm.

Portanto, o potencial dos comprimentos de onda entre 400-510 e 2218-2290 nm em construir mapas temáticos de atributos de Latossolos explica – se pela correlação espacial da DIR com os atributos mineralógicos e morfológicos (microagregados) do solo, que por sua vez são condicionados pelas características topográficas e de fluxo hidrológico da gleba.

A correlação espacial do CP4 com a DIR dos comprimentos de onda entre 1290-1450 nm pode ser explicada pela relação destes comprimentos de onda com a caulinita. A inflexão de reflectância nos comprimentos de onda entre 1290 – 1450 nm ocorre devido ao sobretom do alongamento fundamental da molécula OH presente na caulinita (Hunt, 1977, Hunt e Hall, 1981). Essa região do espectro indica também variações de umidade higroscópica do solo (Galvão *et al.*, 1997), cuja DIR ocorre devido ao alongamento da ligação OH da água, assim como nos comprimentos de onda entre 1800 – 1950 nm. Assim, a

correlação espacial da DIR dos comprimentos de onda entre 1290 – 1450 nm e 1800 – 1950 nm com o CP1 e CP4 ocorreu devido à variabilidade espacial da umidade do solo determinada pelos atributos do solo caracterizados por estes dois componentes.

Steffens e Buddenbaum (2013) observaram que a partir da espectroscopia é possível determinar a variabilidade espacial dos horizontes diagnósticos e de diferentes qualidades de carbono orgânico, sem o conhecimento prévio do solo.

Com os resultados deste estudo foi possível inferir que métodos de decomposição espectral, como a DIR, podem ser utilizados como método exploratório para analisar as complexas inter-relações dos espectros com os atributos do solo para discernir padrões independentes de comportamento espectral do solo e entender as possibilidades de construção de mapas temáticos em ambientes mais complexos que o deste estudo. A análise da DIR de comprimentos de onda específicos reduziu o espectro do solo em um conjunto de parâmetros simplificados, representando com um único dado um intervalo de comprimento de onda, e permitiu relacionar a variabilidade espacial de características espectrais com a de atributos de solo, sem intermédio de modelos de calibração.

Assim, a capacidade de descrever as complexidades da variabilidade espacial de um conjunto de atributos do solo (componentes principais) com um pequeno número de parâmetros espectrais facilitou entender as relações entre as variáveis respostas (espectros) e variáveis causais (atributos do solo), e observar um maior nível de detalhamento da variabilidade espacial dos solos que, em análise prévia, podem auxiliar sobremaneira o caminhamento e levantamento de solos a campo para estudos pedológicos e levantamentos com alta resolução da variabilidade espacial de solos e seus atributos para fins de manejo agrícola e ambiental, sobretudo em áreas de solos aparentemente homogêneos e de mesma classificação taxonômica.

## 5.6. CONCLUSÕES

A variabilidade espacial da DIR dos espectros entre 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm está condicionada à variabilidade dos componentes principais onde, solos mais intemperizados reduzem a DIR destes comprimentos de onda. A correlação espacial da DIR com os componentes principais permitiu relacionar a variabilidade

espacial de características espectrais com a de atributos de solo, auxiliando a construção de mapas temáticos destes atributos, sem intermédio de modelos de calibração.

A diferença de inflexão de reflectância (DIR) dos comprimentos de onda 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm apresentou uma variabilidade espacial definida, e os parâmetros da correlação espacial confirmaram que os componentes principais CP1 (teores de oxi-hidróxidos de ferro, alumínio, titânio, hematita, goetita e carbono orgânico), CP2 (índices  $k_i$  e  $K_r$ ) e CP4 (atributos morfológicos densidade do solo e proporção da massa de microagregados  $\Phi_{250-1000\mu m}$ ) atuaram como elementos determinantes da variabilidade espacial da DIR dos espectros do solo.

O aumento dos teores de oxi-hidróxidos de ferro, alumínio, titânio, gibsitita, hematita, goetita e carbono orgânico e redução dos índices  $K_i$  e  $K_r$  reduzem a DIR dos comprimentos de onda entre 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm.

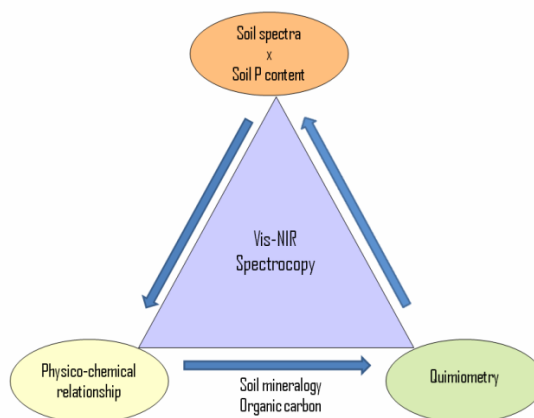
O aumento da proporção de  $\Phi_{250-1000\mu m}$  reduziu a DIR dos comprimentos de onda entre 400-510, 1290-1450, 1800-1950 e 2218-2290 nm.

## Capítulo V

Nas últimas duas décadas as pesquisas sobre a aplicação da espectroscopia Vis-NIR em ciência do solo e agronomia aumentaram rapidamente, tendo como principal foco a determinação de atributos básicos do solo, como teores de matéria orgânica e de argila. No entanto, os resultados ainda são divergentes e as correlações dos atributos do solo com os espectros podem ser específicas, impedindo a extrapolação dos resultados para outros solos. A dificuldade pode ser aumentada para os atributos do solo que não apresentam uma relação direta com os espectros, como o fosfato, por exemplo. Dado o conhecimento dos efeitos dos microagregados, mineralogia e carbono sobre os espectros desses solos, propomos no capítulo V uma análise da relação entre duas metodologias de medida do fosfato no solo: P Mehlich-1 ( $P_M$ ) e Premanescente ( $P_{rem}$ ). O objetivo final é a construção de modelos de predição mais robustos. E, por último, se discute a viabilidade dos métodos de modelagem dessas formas de P na relação com os espectros.

## 6. Artigo E

## ESPECTROSCOPIA VIS-NIR, MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE FOSFATO E INTERAÇÕES COM OS ATRIBUTOS DO SOLO<sup>2</sup>



Entendendo as interrelações entre teor de P, metodologia de extração e como elas afetam a predição pela espectroscopia Vis-Nir.

6.1. **RESUMO:** O objetivo deste estudo foi avaliar as relações entre os espectros na faixa Vis-NIR e as concentrações de P no solo, obtidas a partir dos métodos de extração  $P_M$  e  $P_{rem}$ , bem como os efeitos dessas relações sobre a construção de modelos de predição da concentração de P em Latossolos. Espectros de amostras de solo e das soluções de extração  $P_M$  e  $P_{rem}$  foram determinados para a região Vis-NIR entre 400 e 2500 nm. Mineralogia e/ou teor de matéria orgânica atuam como atributos primários que permitem a correlação destas frações de fósforo no solo com os espectros, principalmente em comprimentos de onda entre 450-550, 900-1100 nm, próximos a 1400 nm e entre 2200-2300 nm. Mas os modelos de regressão gerados não foram adequados para a análise quantitativa de fosfato. A solubilização de matéria orgânica e reações durante o processo de extração do  $P_M$  impedem as correlações entre os espectros e estas frações de P no solo. Para  $P_{rem}$ , a presença de Ca no extrator e a adsorção preferencial pela gibsita e óxidos de ferro, principalmente a goetita, obscureceram as correlações com os espectros.

**Palavras-chave:** extrator Mehlich-1; fósforo remanescente; regressão dos mínimos quadrados parciais.

**ABSTRACT:** The objective of this study is to evaluate the relationships between the spectra in the Vis-NIR range and the soil P concentrations obtained from the PM and Prem extraction methods as well as the effects of these relationships on the construction of models that predict the P concentration in Oxisols. Soil samples' spectra and their PM and Prem extraction solutions were determined for the Vis-NIR region between 400 and 2500 nm. Mineralogy and/or organic matter content act as primary attributes that allow for the correlation of these

<sup>2</sup> Artigo aceito para publicação da revista Química Nova.

Oliveira, J.F.; Brossard, M.; Corazza, E.J.; Marchão, R.L.; Vendrame, P.R.S.; Brito, O.R.; Guimarães, M.F. VIS-NIR spectrometry, soil phosphate extraction methods and interactions of soil attributes.

soil phosphorus fractions with the spectra, mainly at wavelengths between 450-550, 900-1100 nm, next 1400 nm and between 2200-2300 nm. But the generated regression models were not suitable for quantitative phosphate analysis. Solubilization of organic matter and reactions during the PM extraction process hindered correlations between the spectra and these P soil fractions. For Prem, the presence of Ca in the extractant and the preferential adsorption by gibbsite and iron oxides, mainly the goethite, obscured correlations with the spectra.

**Keywords:** Mehlich-1 extractor; remaining phosphorus; partial least squares regression.

## 6.2. INTRODUÇÃO

Tradicionalmente o conteúdo de fósforo de amostras de solos é avaliado mediante extrações químicas, físico-químicas e biológicas, com limitações e vantagens peculiares a cada método. Historicamente, a aplicação de técnicas espectroscópicas para o estudo de solos era dedicada às análises mineralógicas (White e Roth, 1986). Porém, nas últimas duas décadas as pesquisas sobre a aplicação da espectroscopia Vis-NIR em ciência do solo e agronomia aumentaram rapidamente, com principal foco nos atributos básicos do solo, como a matéria orgânica, teor de argila e, mais recentemente, na predição de atributos químicos do solo (Stenberg *et al.*, 2010). Entre estes atributos, a predição do fósforo no solo através dos espectros Vis-NIR tem sido estudada. Contudo, o estabelecimento das relações entre os teores de P e os espectros Vis-NIR também dependem da correlação de P com outros atributos do solo, porque quando o método Vis-NIR é utilizado em combinação com técnicas multivariadas de análise dos dados espectrais, ela tem potencial para determinar qualitativa ou quantitativamente a composição química de uma amostra de solo (Xiaobo *et al.*, 2010), primeiramente por meio de vibrações ou estiramentos específicos das ligações entre carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O) presentes no material (Murray e Williams, 1987; Pasquini, 2003). Por isso a caracterização e predição do fósforo utilizando-se a espectroscopia Vis-NIR é possível, devido às correlações que esse elemento apresenta com o carbono, hidrogênio ou oxigênio, principalmente, nas formas de P=O, P=O ligado a hidrogênio, P-fenil, P-H, P-OH e fosfatos PO<sub>3</sub> e PO<sub>4</sub> ou C-H, C=OH, C-O, P-O e P=O presentes no fosfato monoéster ou diéster (Murray e Williams, 1987; Turner, 2008; Wu *et al.*, 2010). Estas correlações podem ser específicas impedindo a extrapolação dos resultados para outros solos, por causa das relações dos espectros com os atributos secundários, como o P,

não é precisa e as interações mais específicas entre estes parâmetros precisam ser melhores entendidas (Daasch e Smith, 1951; Wu *et al.*, 2010).

(Bogrekci e Lee, 2005; 2006), (Maleki *et al.*, 2007; 2008), Mouazen *et al.* (2007) e Lu *et al.* (2013) demonstraram o potencial da espectroscopia Vis-NIR em prever os teores de P do solo extraído pelos métodos Olsen, lactato de amônio e Mehlich-1, inclusive, em estudar sua variabilidade espacial, em solos de clima temperado. Entretanto, Vagen *et al.* (2006), Viscarra Rossel, Walvoort, *et al.* (2006) e Vendrame *et al.* (2012) não obtiveram bons resultados para os solos altamente intemperizados, inclusive Latossolos.

Estudos sobre a utilização da espectroscopia para predição dos teores de fósforo Mehlich-1 ( $P_M$ ) e remanescente (Prem) no solo são escassos (Majed *et al.*, 2012). O método  $P_M$ , baseado na extração duplo – ácida das formas disponíveis de fósforo para as plantas, é o mais comumente utilizado no Brasil. O método Prem é uma medida da troca de fosfato entre a fase sólida do solo e uma solução de cloreto de cálcio e é derivado das metodologias clássicas de estabelecimento de isothermas de adsorção, provendo ainda informações sobre a capacidade de adsorção e troca de fosfato (do inglês “buffering capacity”) da amostra (Hedley *et al.*, 1995).

O teor de  $P_M$  pode apresentar uma correlação indireta com o espectro na faixa do Vis-NIR devido à resposta espectral da matéria orgânica, uma vez que a extração duplo-ácida não é seletiva e extrai também uma fração do fósforo oriundo da matéria orgânica (Grande *et al.*, 1986; Chapuis-Lardy *et al.*, 2001).

O método Prem pode apresentar uma correlação indireta com o espectro Vis-NIR devido à resposta espectral dos minerais da fração argila, uma vez que a molécula de ortofosfato estabelece relações químicas com as superfícies da fase sólida do solo (Frossard *et al.*, 1995). Em alguns solos do Brasil, a gibsitita representa uma fração importante dos minerais e tem adsorção preferencial pelo fósforo em relação a outros ânions presentes no solo (Brossard e Chapuis-Lardy, 1998; Pozza *et al.*, 2007; Pozza *et al.*, 2009), podendo auxiliar na predição dos teores de P. E ainda, os óxidos de ferro e a gibsitita apresentam picos ativos na região entre 450 – 550 nm e na região entre 2200 – 2300 nm (Madeira Netto *et al.*, 1995; Oliveira *et al.*, 2013).

O objetivo deste estudo foi avaliar as relações entre os espectros no intervalo Vis-NIR e os teores de fósforo no solo obtidos pelos métodos  $P_M$  e Prem, assim como o efeito dessas relações na construção dos modelos para predição dos teores de P nos Latossolos.

### 6.3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 6.3.1. Procedimento de Amostragem

Para o estudo, utilizou-se a coleção de amostras das camadas: 0,00-0,05, 0,05-0,10, 0,125-0,175, 0,225-0,275, 0,325-0,375, 0,725-0,775, 0,875-0,925, 1,075-1,125 m dos onze perfis da A-1 e da A-2, e o segundo conjunto de 177 amostras da camada 0,05-0,10 m das duas glebas. O método de amostragem foi descrito no material e métodos (Apêndice).

#### 6.3.2. Procedimento Analítico

Neste capítulo, para os dois conjuntos de dados (perfis e camada superficial), determinou-se a granulometria, os teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , carbono orgânico,  $P_M$  e  $P_{em}$  e foram calculados os teores de Ct e Gb, Hm e Gt. Os métodos de determinação e cálculo foram descritos material e métodos (Apêndice).

#### 6.3.3. Coleção de Espectros Vis-NIR

##### 6.3.3.1. Espectro do solo

Os espectros foram coletados conforme descrito no capítulo 2. Os resultados foram expressos em absorvância (A), obtidos aplicando-se o logaritmo do inverso da reflectância.

##### 6.3.3.2. Espectro das soluções

No mesmo equipamento utilizado para amostras de solos, obtiveram-se os espectros das soluções dos extratos do  $P_M$  e  $P_{em}$ . Nesta etapa, utilizou-se os espectros das soluções das soluções extraídas das amostras de solos nas camadas 0,05 – 0,10 e 0,80 – 1,00 m dos perfis. A referência às soluções extratoras do  $P_M$  e do  $P_{em}$ , a partir desse ponto será apenas com o termo solução.

Neste capítulo, a referência da relação físico química entre o fósforo e os espectros obtida a partir da solução de  $20 \text{ mg Kg}^{-1}$  de fosfato monopotássico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) foi utilizada na discussão.

#### 6.4. Preparação da Solução de $P_M$ e $P_{rem}$ para Coleta dos Espectros

O mesmo equipamento utilizado para obtenção dos espectros das amostras de solos foi utilizado para as soluções dos extratos de  $P_M$  e  $P_{rem}$ . Foram coletados os espectros das soluções extraídas das amostras de solos das camadas  $0,05 - 0,10$  e  $0,80 - 1,00$  m dos onze perfis.

Para definição do volume de solução utilizada na coleta dos espectros, foram coletados espectros de fosfato monopotássico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $20 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) utilizando-se 3, 5, 10 e 15 mL de solução em cela de vidro para amostras líquidas (Figura 2b, Apêndice). Os espectros coletados com volumes de 15 mL apresentaram absorção nas regiões entre 900 e 1100 e os espectros coletados com os outros volumes apresentaram absorção mínima na região visível e máxima no NIR sem nenhum pico aparente. Portanto, para coleta dos espectros de soluções utilizou-se o volume de 15 mL.

#### 6.5. Espectros de Referência do fosfato

A referência da relação físico química entre o fósforo e os espectros foi obtida a partir do espectro da solução de  $20 \text{ mg Kg}^{-1}$  de fosfato monopotássico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). Esses espectros foram coletados para observar a relação entre o espectro de referência, o das soluções de determinação dos teores de P e o espectro do solo.

Todos os espectros das soluções de extração e de referência foram coletados conforme descrito no material e métodos (Apêndice).

#### 6.6. Pré-Processamento dos Espectros do Solo

Os pré-tratamentos aplicados aos espectros das amostras de solo seguiram as recomendações de Brunet *et al.* (2007). As derivadas foram utilizadas para reduzir a variação da linha de base e melhorar a visualização dos picos característicos dos espectros (Reeves III *et al.*, 2002; Viscarra Rossel, Mcglynn, *et al.*, 2006b). A primeira e a segunda

derivadas foram calculadas utilizando-se quatro pontos de suavização (smoothing) e quatro pontos entre lacunas (gap). Isto foi feito em conjunto ou não com a normalização das variâncias (SNV). A normalização permite reduzir a variação da inclinação dos espectros causada pelo efeito do espalhamento e pelos diferentes tamanhos de partículas (Barnes *et al.*, 1989; Candolfi *et al.*, 1999) e, adicionalmente, remove a tendência linear ou curvilínea de cada espectro (Barnes *et al.*, 1989). Assim, utilizou-se um total de quatro métodos de pré-processamentos dos espectros: SNV 144, SNV 244, SNVD 144 e SNVD 244.

A análise de componentes principais (ACP) foi aplicada para cada amostra de cada conjunto de dados (calibração, n=88; e validação, n=177) e, para cada um dos quatro pré-processamentos. As componentes principais resultantes foram utilizadas para medir a distância de Mahalanobis (H) entre os espectros, e aqueles que apresentaram distância maior que 3 foram considerados outliers e foram retirados do banco de dados (Shenk e Westerhaus, 1991).

#### 6.6.1. Criação e Calibração dos Modelos

Os dois conjuntos de dados (calibração e validação) foram tratados separadamente. O conjunto de amostras dos perfis de solos, n=88, foi utilizado para calibração e discussão das relações entre os espectros e as duas metodologias,  $P_M$  e Prem. O conjunto de amostras da camada superficial, n=177, foi utilizado para validação dos modelos.

Após a eliminação dos outliers, a regressão dos mínimos quadrados parciais modificada (RMQPm) foi utilizada para correlacionar a resposta espectral dos solos com os teores de  $P_M$  e Prem. A validação cruzada do conjunto de calibração (88 amostras) foi utilizada para determinar o número ótimo de termos que irão compor o modelo de predição, como descrito em Barthès *et al.* (2006) e Brunet *et al.* (2007) e utilizada por Vendrame *et al.* (2012). O banco de dados de calibração foi subdividido em oito grupos, sete para desenvolvimento do modelo e um para testar a calibração. O teste de calibração foi realizado oito vezes. Os resíduos das oito predições foram combinados para calcular o erro padrão de validação cruzada entre os valores medidos e preditos (SECV). As amostras com resíduo maior que 2,5 vezes do SECV foram consideradas outliers (outliers de calibração) e foram retiradas do banco de dados. O procedimento de subdivisão e a análise do resíduo foram realizados duas vezes. Todas as amostras do conjunto de calibração foram utilizadas para calcular o modelo final. O número ideal de fatores do modelo de calibração foi avaliado a partir do menor SECV e a eficiência desse modelo foi avaliada através dos valores do

coeficiente de determinação ( $R^2c$ ) e da razão do desvio padrão para o erro padrão da validação cruzada (RPD). De acordo com Viscarra Rossel, McGlynn, *et al.* (2006b), valores de RPD  $<1,0$  indicam que o modelo não é recomendado para predição; RPD entre 1,0 e 1,4, que o modelo pode ser utilizado para predição, mas, somente os valores muito discrepantes podem ser diferenciados; RPD entre 1,4 e 1,8 indica um modelo falho para predição, mas os valores preditos podem ser utilizados para avaliação e correlação com outros atributos; RPD entre 1,8 e 2,0 indica um modelo que pode ser utilizado para predição, e que análises quantitativas são possíveis; RPD entre 2,0 e 2,5 indica um bom modelo para análises quantitativas; e, acima de 2,5 um excelente modelo de predição para análises quantitativas.

A acurácia da predição e a validação dos modelos foram avaliadas através do valor do  $R^2$  de validação ( $R^2v$ ), do erro padrão de predição (SEP) e da correlação entre os valores medidos e preditos.

#### 6.6.2. Correlação entre os Espectros e as Concentrações de P das Soluções e Amostras de Solo

Foi realizada a análise de correlação de Spearman' Rho ( $p < 0,01$ ) entre os espectros da solução de referência ( $KH_2PO_4$ ), das soluções do  $P_M$  e Prem e os espectros do solo. Esse método também foi utilizado para avaliar as relações dos espectros das soluções com seus teores de Prem e  $P_M$ .

A primeira derivada foi utilizada para observar os comprimentos de onda que refletiram as principais características primárias de absorbância dos atributos do solo. Este resultado foi associado às cargas dos primeiros vetores da componente principal. Além de determinar se o espectro pode ser utilizado na predição do atributo de interesse, esta relação permite ratificar o resultado observado com a primeira derivada.

Para analisar a influência dos atributos do solo nos espectros utilizou-se a correlação não paramétrica de Spearman' Rho ( $p < 0,01$ ) entre os comprimentos de onda e os teores do  $P_M$  e Prem, e, entre os comprimentos de onda e os teores de óxidos de silício, ferro e alumínio, matéria orgânica, caulinita, gibsitita, goetita e hematita. O mesmo método foi utilizado para analisar a correlação dos teores de  $P_M$  e Prem com os teores de matéria orgânica, caulinita, gibsitita, goetita, hematita e a razão entre os teores de matéria orgânica e óxidos de ferro.

Devido à possibilidade de interferência do carbono orgânico nos teores de  $P_M$  (Grande *et al.*, 1986; Chapuis-Lardy *et al.*, 2001), o teor de carbono na solução do  $P_M$  foi

determinado pelo método de Walkley e Black (1934), utilizando-se 3 mL e seguindo o princípio da oxidação da matéria orgânica pelo  $K_2Cr_2O_7$  ( $0,33 \text{ M L}^{-1}$ ). A partir desses resultados foi realizada a análise de regressão foi realizada entre a razão de fósforo e carbono ( $P/(P+C)$ ) presentes na solução e os teores de  $P_M$  no solo. O modelo adotado foi selecionado em função da magnitude do coeficiente de regressão. O teor de fósforo orgânico ( $P_o$ ,  $\text{mg kg}^{-1}$ ) foi calculado por meio da equação  $P_o=0.003C+0.002$ , onde  $C$  ( $\text{g kg}^{-1}$ ) é o teor de carbono orgânico (Chapuis-Lardy *et al.*, 2002).

## 6.7. RESULTADOS

### 6.7.1. Os Solos

As médias dos 17 atributos do solo avaliados nos perfis e na superfície são apresentadas na tabela 6.1.

**Tabela 6.1.** Estatística descritiva do teor de argila, atributos químicos e mineralógicos das amostras de Latossolos ( $n= 265$ ) dos conjuntos de calibração (perfis,  $n=88$ ) e validação (superfície  $n=177$ ).

Atributos	Média ( $\pm ep^1$ )	Mínimo	Mediana	Máximo
Conjunto 1 – Calibração (perfis)				
Argila ( $\text{g kg}^{-1}$ )	557 ( $\pm 20,98$ )	234	586	880
$SiO_2$ ( $\text{g kg}^{-1}$ )	124,3 ( $\pm 4,49$ )	56,0	116,0	231,0
$Al_2O_3$ ( $\text{g kg}^{-1}$ )	215,3 ( $\pm 4,90$ )	126,0	225,0	285,0
$Fe_2O_3$ ( $\text{g kg}^{-1}$ )	75,3 ( $\pm 2,99$ )	38,0	81,5	128,0
$TiO_2$ ( $\text{g kg}^{-1}$ )	22,5 ( $\pm 0,96$ )	10,0	21,0	43,0
$Cl^2$ ( $\text{g kg}^{-1}$ )	267,1 ( $\pm 9,64$ )	120,2	249,1	496,1
Gb ( $\text{g kg}^{-1}$ )	165,1 ( $\pm 7,48$ )	71,9	156,5	341,4
Gt ( $\text{g kg}^{-1}$ )	63,2 ( $\pm 2,01$ )	32,6	63,6	100,2
Hm ( $\text{g kg}^{-1}$ )	18,4 ( $\pm 1,70$ )	2,6	10,6	67,1
RHG	0,20 ( $\pm 0,01$ )	0,06	0,19	0,50
RCG	0,62 ( $\pm 0,02$ )	0,27	0,65	0,87
C ( $\text{g kg}^{-1}$ )	16,41 ( $\pm 1,08$ )	2,38	15,21	47,63
Ki	1,00 ( $\pm 0,03$ )	0,37	1,04	1,62
Kr	0,83 ( $\pm 0,03$ )	0,28	0,83	1,30
$P_o$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	5,12 ( $\pm 0,32$ )	0,91	4,76	14,50
$P_M$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	5,49 ( $\pm 0,92$ )	0,45	1,50	42,02
Prem ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	13,40 ( $\pm 0,87$ )	1,57	12,33	38,62
Conjunto 2 – Validação (superfície, $n=177$ )				
Argila ( $\text{g kg}^{-1}$ )	607 ( $\pm 15,10$ )	210	656	899
$SiO_2$ ( $\text{g kg}^{-1}$ )	200,89 ( $\pm 6,76$ )	40,0	196,0	371,0
$Al_2O_3$ ( $\text{g kg}^{-1}$ )	279,57 ( $\pm 6,33$ )	125,0	298,0	455,0

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	89,63 (±3,08)	17,0	104,0	164,0
TiO <sub>2</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	13,75 (±0,38)	5,0	14,0	26,0
Ct (g kg <sup>-1</sup> )	431,49 (±14,52)	85,9	421,0	796,8
Gb (g kg <sup>-1</sup> )	166,94 (±4,83)	52,3	152,7	401,2
Gt (g kg <sup>-1</sup> )	56,35 (±2,00)	0,0	54,2	139,0
Hm (g kg <sup>-1</sup> )	39,22 (±1,98)	0,0	43,8	154,0
RHG	0,39 (±0,01)	0,00	0,43	1,00
RCG	0,69 (±0,01)	0,30	0,71	0,91
C (g kg <sup>-1</sup> )	27,94 (±0,58)	14,07	27,41	49,26
Ki	1,18 (±0,02)	0,42	1,20	1,71
Kr	0,99 (±0,02)	0,35	1,02	1,49
P <sub>M</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	11,53 (±0,39)	3,44	10,73	26,52
Prem (mg kg <sup>-1</sup> )	19,12 (±0,56)	5,35	17,06	41,02

<sup>1</sup>ep, erro padrão, <sup>2</sup>Ct, caulinita, Gb, gibsitita, Gt, goetita, Hm, hematita, C, carbono orgânico, Po, fósforo orgânico, P<sub>M</sub>, fósforo extraído com Mehlich-1 e Prem, fósforo remanescente

## 6.7.2. Análise qualitativa dos espectros das amostras dos perfis de solo

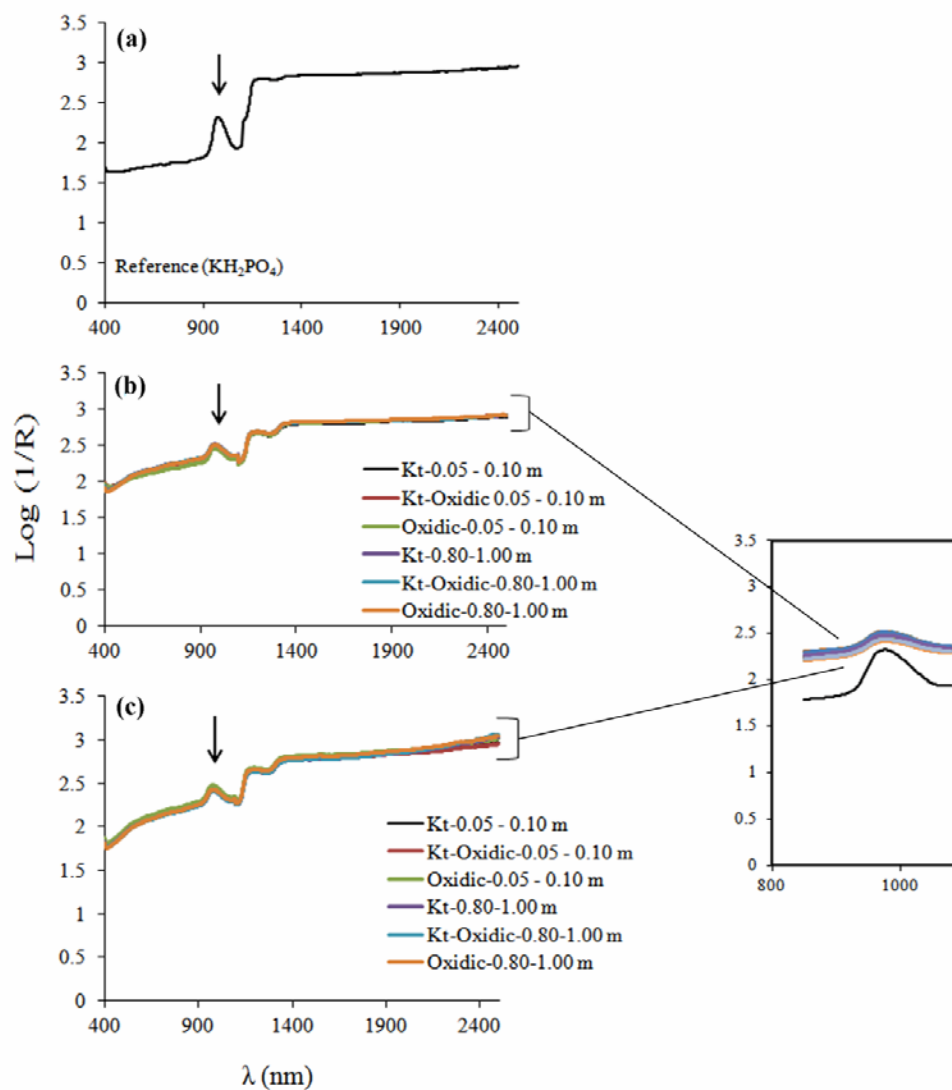
### 6.7.2.1. Espectro da solução

O espectro da solução de referência (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) apresentou um pico entre 900 e 1100 nm. Os picos observados nos espectros das soluções do P<sub>M</sub> e do Prem apresentam padrão espectral único, independente do método de obtenção do fósforo, profundidade de coleta e mineralogia do solo, com forma similar ao da solução de referência (Figuras 6.1a, b, c e Tabela 6.2).

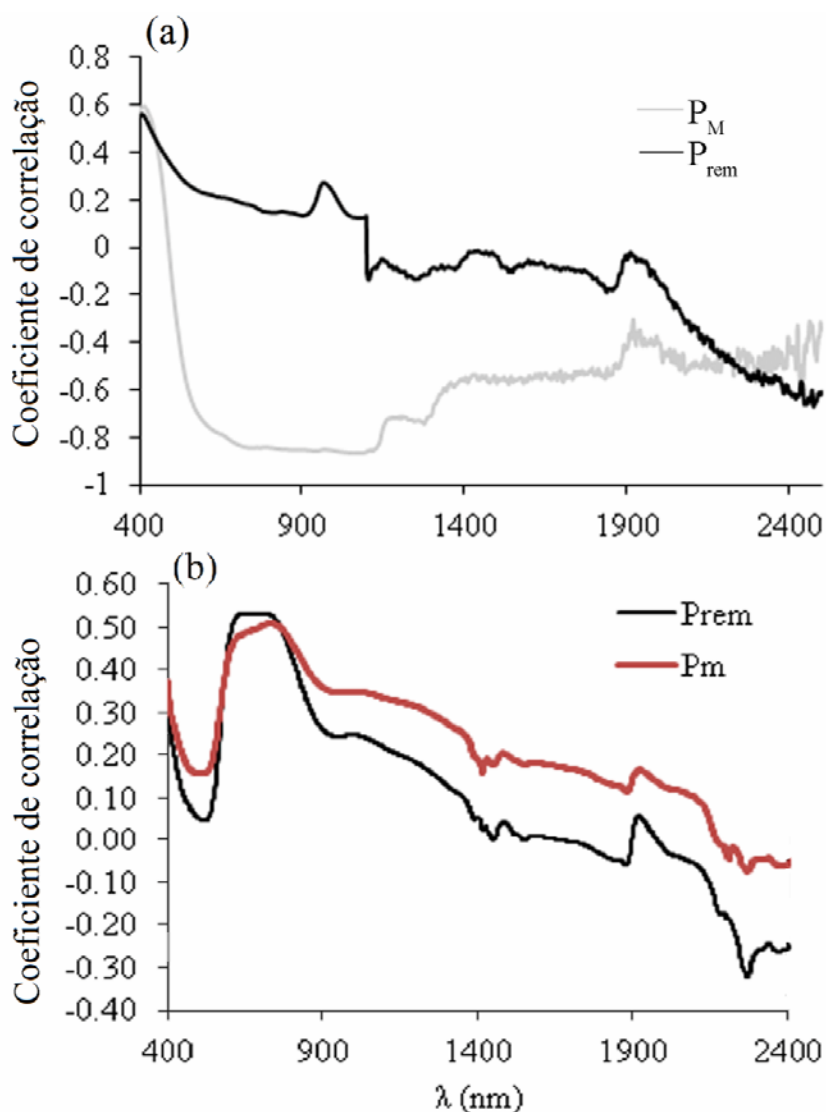
**Tabela 6.2.** Coeficiente de correlação entre os espectros da solução de referência, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, e os espectros das soluções resultantes das extrações de P<sub>M</sub> e Prem dos Latossolos com mineralogia variando de caulinitica (Ct) a Oxídica, das camadas 0,05-0,10 e 0,80-1,00 m (n=3).

		P <sub>M</sub>			P <sub>M</sub>		
Camada		0,05-0,10 m			0,80-1,00 m		
Mineralogia	Ct	Ct-Oxídico	Oxídico	Ct	Ct-Oxídico	Oxídico	
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,97	0,98	0,98	0,97	0,97	0,97	
		Prem			Prem		
Camada		0,05-0,10 m			0,80-1,00 m		
Mineralogia	Ct	Ct-Oxídico	Oxídico	Ct	Ct-Oxídico	Oxídico	
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,97	0,97	0,97	0,96	0,96	0,96	

Entre os comprimentos de onda entre 900 e 1100 nm, os espectros da solução de extração do P<sub>M</sub> apresentaram correlação negativa e significativa (próxima de -0,80\*\*) com os teores de P<sub>M</sub> dos solos. Essa mesma região espectral apresentou correlação próxima de zero com os teores de Prem (Figuras 6.2a).

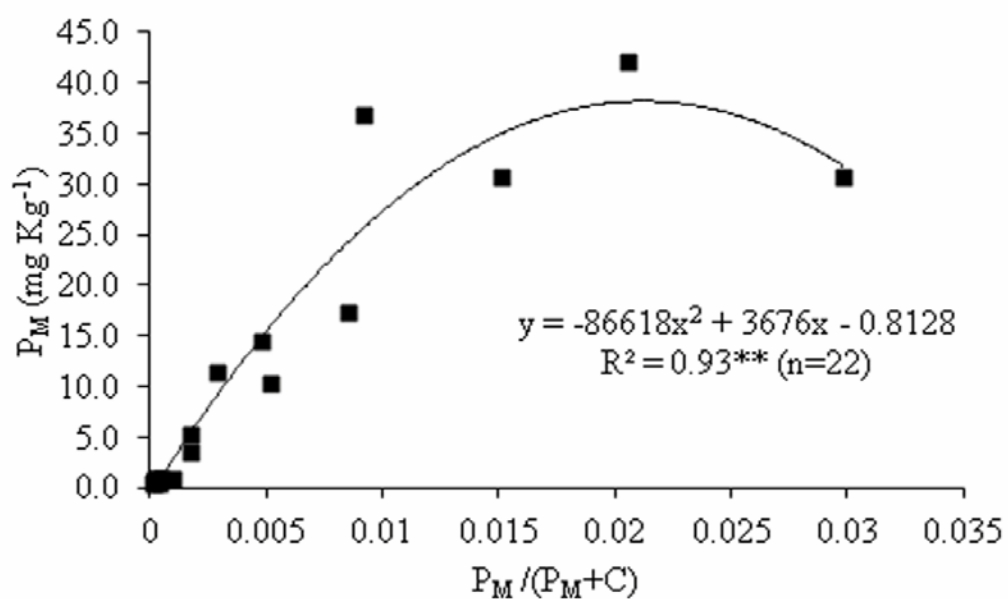


**Figura 6.1.** Espectros de reflectância difusa Vis-NIR da solução de referência ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) (a), das soluções resultantes da extração do  $\text{P}_M$  (b) e Prem (c) das camadas 0,05 – 0,10 e 0,80 – 1,00 m, (d) espectros das soluções de referência,  $\text{P}_M$  e Prem na região entre 800 e 1100 nm. Os espectros foram apresentados em função da mineralogia das amostras, classificados como caulínítico (Ct), caulínítico – oxidico (Ct-Oxidico) e Oxidico.



**Figura 6.2.** Coeficiente de correlação entre os teores de  $P_M$  e Prem e os espectros das suas respectivas soluções (a) e os espectros do solo (b).

Os teores de  $P_M$  foram positivamente correlacionados com os teores de matéria orgânica do solo (Tabela 6.3). A solução de  $P_M$  das camadas 0,05 – 0,10 e 0,80 – 1,00 m dos perfis apresentou de 0,10 a 0,40 mg mL<sup>-1</sup> de carbono (média de 0,25 mg mL<sup>-1</sup>). Não há uma correlação direta entre o carbono orgânico presente na solução do  $P_M$  e os teores de  $P_M$  do solo, contudo, quando o P da solução é constante, quanto maior a extração de C pela solução duplo-ácida maior é o teor de  $P_M$  determinado por colorimetria (Figura 6.3). O teor de Prem tem correlação com o teor de argila e de óxidos, principalmente hematita e óxido de alumínio (Tabela 6.3).



**Figura 6.3.** Modelo de regressão entre os teores de  $P_M$  e a razão entre fósforo e carbono orgânico presentes na solução extratora do  $P_M$  das camadas 0,05 – 0,10 m e 0,80 – 1,00 m dos 11 perfis.

**Tabela 6.3.** Correlação dos teores de P<sub>M</sub> e Prem com a argila, mineralogia e carbono orgânico do solo (n=265).

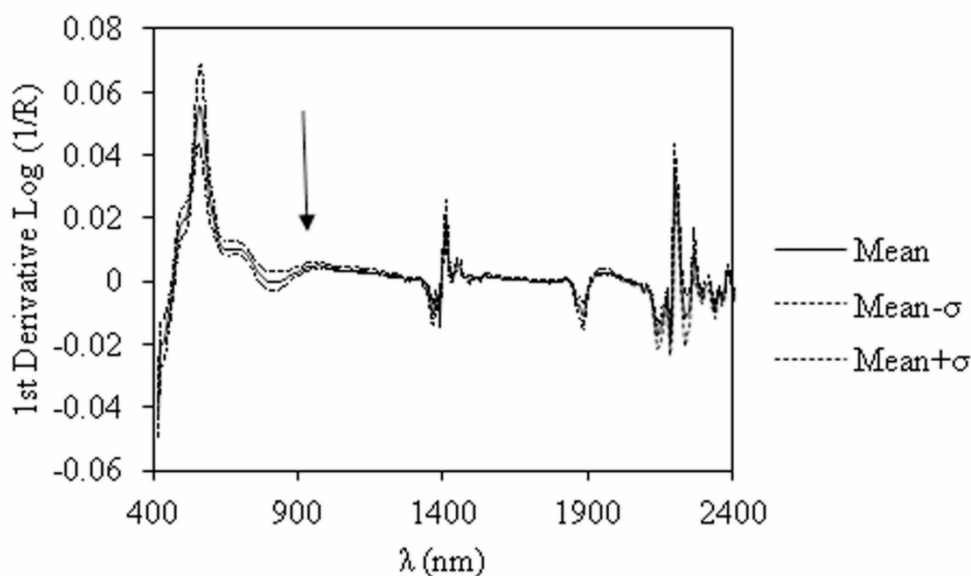
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Ct	Gb	Gt	Hm	Argila	RHG	RCG	MO
P <sub>M</sub>	0.03	-0.05	-0.19**	-0.42**	0.03	-0.16**	-0.23**	-0.09	-0.22**	0.03	0.079	0.41**
Prem	-0.33**	-0.46**	-0.54**	-0.62**	-0.33**	-0.30**	-0.44**	-0.41**	-0.61**	-0.21**	-0.12	0.039

\*\* indicam valor de correlação com p<0.01.

### 6.7.2.2. Espectro do solo

Os espectros das amostras dos perfis apresentaram cinco picos de absorção entre 400-550, 750 e 1000, 1350-1450, 1850-2000 nm e entre 2120-2200 nm e uma região de maior reflectância entre 2200-2300 nm (Figura 4.2).

As regiões espectralmente ativas das amostras de solo para predição do  $P_M$  e  $P_{rem}$ , ocorreram nas regiões próximas de 550 nm no visível, e 1400 e entre 2200-2300 nm no infravermelho próximo. Uma região com pico menos definido entre 900 e 1100 nm também foi observada (Figura 6.4). Para esta última região, há uma correlação inversa entre os espectros das soluções de extração do  $P_M$  e do solo (-0,42,  $p < 0,01$ ). Para o  $P_{rem}$  essa correlação não foi observada.



**Figura 6.4.** Primeira derivada dos espectros de reflectância difusa Vis-NIR das amostras dos 11 perfis (n=88) utilizados para calibração dos modelos

Os teores de  $P_M$  e  $P_{rem}$  apresentaram correlação positiva com os espectros na faixa dos picos entre 600 e 810 nm e os coeficientes na região entre 900 e 1100 nm foram maiores para o  $P_M$ , com  $r^2$  entre 0,30 e 0,40 ( $p < 0,01$ ), em relação ao  $P_{rem}$ , cujos coeficientes nessa região espectral, foram próximos de 0,20 (ns) (Figura 6.2b).

### 6.7.3. Modelagem e Predição

Dentre os quatro métodos de pré-tratamentos dos espectros de solo dos perfis, aqueles com a primeira derivada (144) apresentaram os melhores resultados de

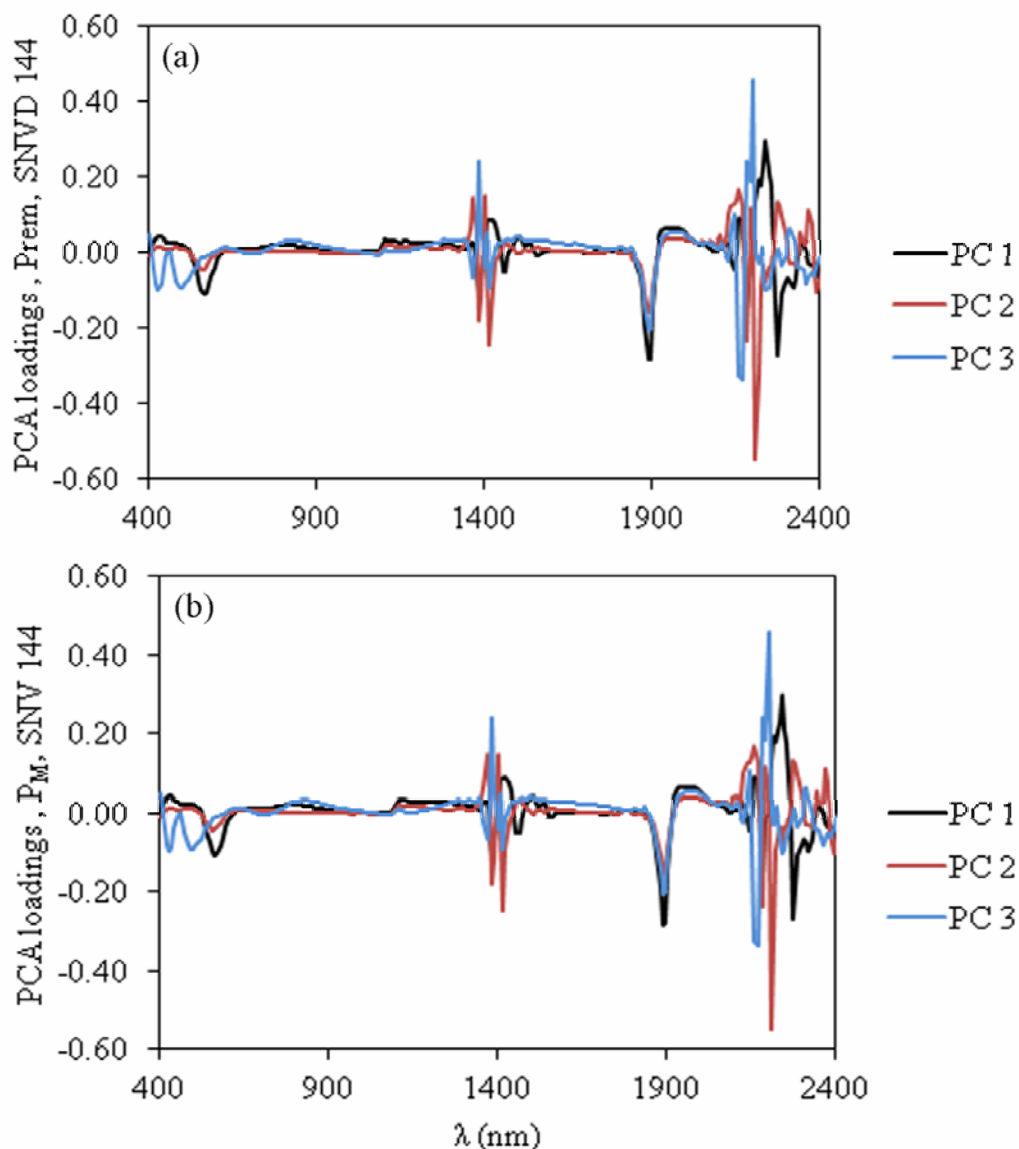
calibração. O  $P_M$  apresentou os menores valores de erros de validação cruzada (SECV) e os maiores coeficientes de determinação ( $R^2_c$ ) e RPD. Para o Prem, a primeira derivada apresentou os menores SECV, embora tenha apresentado valores semelhantes de  $R^2_c$  e de RPD em relação à segunda derivada (244) (Tabela 6.4).

**Tabela 6.4.** Resultados da calibração e validação para os teores de fósforo Melhich-1 ( $P_M$ ) e remanescente (Prem) conforme o método de pré - tratamento dos espectros (primeira e segunda derivada, 144 e 244, com e sem retirada de tendência, SVN e SNVD)

Atributo	Método de pré processamento	Conjunto de Calibração				Conjunto de Validação			
		$n_1$	SECV ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$R^2_c$	$\frac{RP}{D}$	$n_2$	SEP ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$R^2_v$	CV(%)
$P_M$	SNV 144	77	1.14	0.76	1.61	171	6.06	0.18	0.53
	SNV 244	80	1.55	0.60	1.15	171	5.40	0.12	0.47
	SNVD 144	78	1.15	0.75	1.38	170	7.92	0.10	0.69
	SNVD 244	80	1.52	0.65	1.30	171	5.20	0.15	0.45
Prem	SNV 144	85	2.33	0.94	3.33	171	11.25	0.43	0.52
	SNV 244	87	2.62	0.94	3.88	171	8.50	0.49	0.52
	SNVD 144	86	2.36	0.93	3.54	170	7.73	0.48	0.52
	SNVD 244	87	2.61	0.94	3.89	171	8.95	0.48	0.52

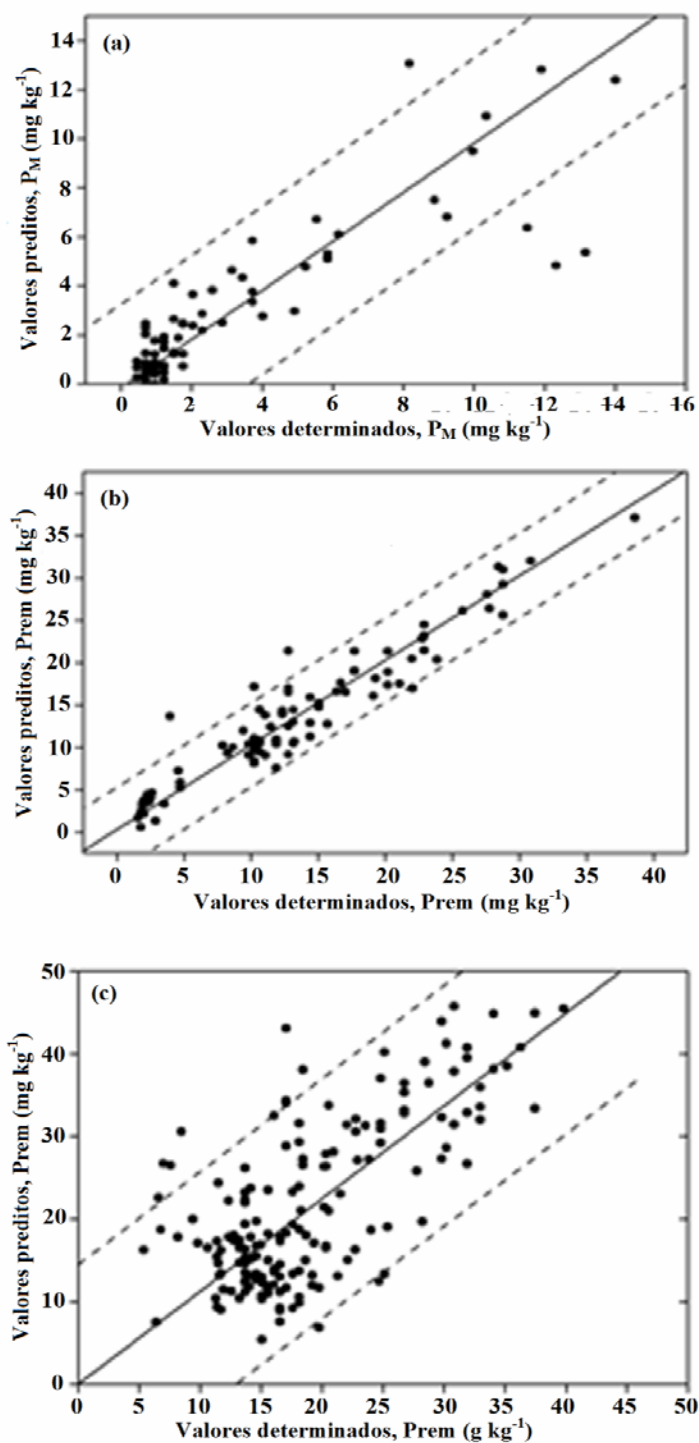
Dos modelos desenvolvidos para o  $P_M$ , valores de RPD entre 1,4 e 1,8 foram observados somente após aplicação do pré-tratamento SNV 144, enquanto valores menores que 1,4 foram observados para os outros pré-tratamentos. Os quatro modelos desenvolvidos para o Prem apresentaram valores de RPD maiores que 2,5. Assim, para as análises de correlação com os atributos do solo foi utilizado o modelo SNV 144 para o  $P_M$  e o modelo SNVD 144 para o Prem, por apresentar o menor erro de predição (SEP) (Tabela 6.4).

Os três primeiros componentes principais oriundos da RMQPm do  $P_M$  (SNV 144) e do Prem (SNVD 144) explicaram mais de 90% da variância das informações contidas nos espectros. Os comprimentos de onda observados na primeira derivada (Figura 6.4) e o pico próximo de 1.900 nm apresentaram-se como os mais importantes para a construção dos modelos (Figura 6.5a, b). Entretanto, os comprimentos de onda de referência, entre 900 e 1100 nm, não foram relevantes na construção dos modelos do PM e do Prem.



**Figura 6.5.** Loading dos componentes principais desmembrados da RMQPm do modelo SNV 144 do  $P_M$  (a) e do modelo SNVD 144 do Prem (b).

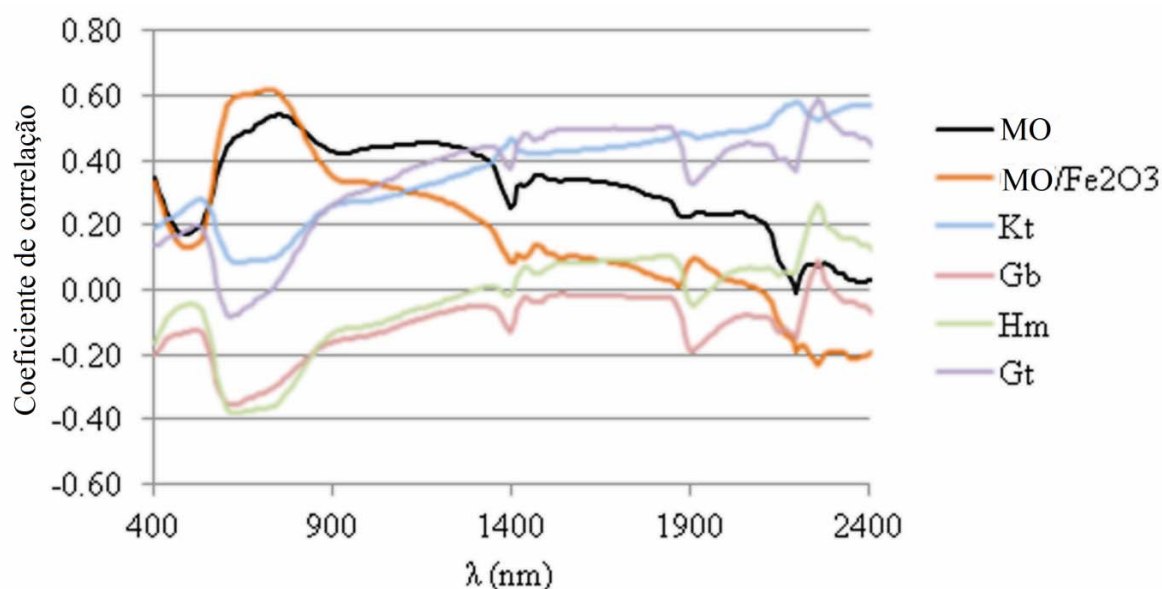
As figuras 6.6a e 6.6b apresentam a relação dos valores determinados e preditos pela validação cruzada da RMQPm. Na validação cruzada do  $P_M$  o resíduo de predição aumentou em função do aumento do teor de  $P_M$  do solo, principalmente a partir de  $8 \text{ mg kg}^{-1}$ , cujo modelo apresentou  $R^2_v$  menor que 0,2, independentemente do pré-tratamento, (Tabela 7.4 e Figura 7.6a). O modelo do Prem (SNVD 144) apresentou  $R^2_c = 0,93$ , contudo, não foi eficiente para predição dos teores de Prem do solo,  $R^2_v = 0,48$  (Tabela 6.4 e Figura 6.6c).



**Figure 6.6.** Valores obtidos versus preditos na validação cruzada (RMQPm) da calibração dos modelos com pré tratamento SNV 144 para o P<sub>M</sub> (a,  $R^2_c=0,76$ ,  $n=77$ ) e SNVD 144 para o Prem (b,  $R^2_c=0,93$ ,  $n=87$ ) e os valores obtidos versus preditos da validação do modelo SNVD 144 do Prem (c,  $R^2_v=0,48$ ).

Os teores de P<sub>M</sub> e Prem apresentaram correlação positiva e significativa com os espectros nos comprimentos de onda entre 450 e 600 nm. O P<sub>M</sub> apresentou correlação

positiva e significativa também com os espectros nos comprimentos de onda entre 900 e 1100 nm (Figura 6.2b). A reflectância nesses comprimentos de ondas está relacionada principalmente com os teores de gibsitita, hematita, matéria orgânica e à razão entre matéria orgânica e ferro (Figura 6.7). Por outro lado, o Prem apresentou correlação negativa e significativa com os espectros nos picos entre 2200-2300 nm (Figura 6.2b); esta região espectral está relacionada com os teores de argila, óxidos de alumínio e goetita (Figura 6.7).



**Figura 6.7.** Coeficientes de correlação entre os espectros e a razão matéria orgânica ferro, matéria orgânica, caulinita (Kt), gibsitita (Gb), goetita (Gt) e hematita (Hm) dos perfis.

## 6.8. DISCUSSÃO

### 6.8.1. Amostras dos Perfis de Solos

A textura das amostras dos perfis variou de média a muito argilosa, com teores de ferro entre 50 e 250 g kg<sup>-1</sup>, classificados como hipo a mesoférricos. Os solos são de mineralogia caulinitica, caulínica-oxídica e oxídica (Tabela 2, Apêndice), (Santos *et al.*, 2006). A variação mineralógica desses Latossolos pode ser explicada pela influência do relevo local (Camargo *et al.*, 2008b; Reatto *et al.*, 2008).

A mesma variação de granulometria, mineralogia e carbono orgânico dos Latossolos também foi observada por Balbino, Brossard, *et al.* (2002) e Reatto *et al.* (2008) em catenas regionais do Planalto Central Brasileiro.

## 6.8.2. Espectros e a Concentração de $P_M$ e $P_{rem}$ nos Solos

### 6.8.2.1. Espectros das soluções de extração de fosfato $P_M$ e $P_{rem}$

O espectro da solução de referência ( $KH_2PO_4$ ) apresentou um pico de absorção entre 900 e 1100 nm (Figura 6.1a). Os espectros das soluções de extração do  $P_M$  e  $P_{rem}$  contêm picos de absorção similares (Figura 6.1 b,c). Esse pico se formou devido à frequência de estiramento da ligação P-OH, pela presença de moléculas de ortofosfato não polares, di ou trivalentes na solução (Daasch e Smith, 1951; Murray e Williams, 1987). Bogrekci e Lee (2005) observaram máxima absorção de  $P_M$  na região próxima de 900 nm em solos arenosos incubados com diferentes teores de P, na forma de  $KH_2PO_4$ , e Maleki *et al.* (2006) identificaram os comprimentos de onda 1003, 1009, 1103 e 1128 nm como os principais picos de P - Olsen do espectro Vis-NIR. Portanto, as soluções  $P_M$  e  $P_{rem}$  apresentam grupos funcionais P-OH do ortofosfato com potencial de caracterização do  $P_M$  e  $P_{rem}$  pela espectroscopia de reflectância difusa Vis-NIR. A similaridade de absorção entre os espectros das soluções de  $P_M$  e  $P_{rem}$ , independente da profundidade, mineralogia e método, pode ser atribuída às propriedades de absorção de luz pela molécula de água, que homogeneizou a intensidade de absorção para os diferentes teores de P das soluções (Bogrekci e Lee, 2006).

Os teores de fósforo da solução do  $P_M$  foram negativamente correlacionados ( $< -0,80$ ,  $p < 0,01$ ) com os espectros nos comprimentos de onda entre 650 e 1150 nm (Figura 6.2a). Essa relação é explicada pela presença das moléculas de P-OH do ortofosfato presente no solo e, também, pela extração do carbono orgânico do solo promovida pelo extrator duplo ácido do  $P_M$ , uma vez que essa região do espectro corresponde à região do terceiro sobretom das moléculas C-H, C-H<sub>2</sub> e C-H<sub>3</sub> (Viscarra Rossel, Walvoort, *et al.*, 2006; Lima *et al.*, 2009; Xiaobo *et al.*, 2010). Isto foi observado com uma correlação entre os teores de C e  $P_M$  das amostras de solos ( $r^2=0,412^{**}$ ). Para um determinado teor de P, o teor de  $P_M$  determinado por colorimetria aumenta com o aumento da quantidade de C extraído pela solução duplo ácida (Figura 6.3). O carbono orgânico é solubilizado pelo método Mehlich-1 por um efeito do pH da solução, da reação dos íons presentes no extrator com o fósforo adsorvido e,

principalmente, da relação entre as formas de P mineral e orgânico (Van Raij, 1978; Eberhardt *et al.*, 2008; Bortolon e Gianello, 2010).

Considerando o fósforo orgânico, as amostras dos perfis de solos apresentaram teores de Po entre 0,91 e 14,50 mg kg<sup>-1</sup> (Tabela 6.1), que de acordo com Chapuis-Lardy *et al.* (2002) pode representar até 75 % do fósforo total presente nos Latossolos do Planalto Central Brasileiro, e, segundo Cross e Schlesinger (1995), até 80% do P lábil dos Latossolos. Essa fração é composta principalmente por fosfatos de açúcar, monoéster, diéster e inositol, e mononucleotídeos (Chapuis-Lardy *et al.*, 2001), e podem ser solubilizados pelo extrator duplo ácido do P<sub>M</sub>, conforme observado na figura 6.3 e na tabela 6.3. A solubilização do Po pelo extrator duplo ácido também explica a ausência de correlação do P<sub>M</sub> com os óxidos de alumínio e a baixa relação com os teores de ferro do extrato sulfúrico (Tabela 6.3).

A correlação negativa entre os teores de P<sub>M</sub> e os comprimentos de onda entre 650 e 1150 nm pode ser explicada, em parte, pela solubilização da matéria orgânica, provocada pelo extrator duplo ácido e ainda pela formação do complexo fósforo-molibdico. A reação entre o P-monoéster com o molibdênio (de estrutura molecular octaédrica) forma um complexo fósforo-molibdico tetraédrico com menor energia de absorvância. Assim, quanto maior o teor de fósforo determinado pelo método de absorção molecular, menor a energia de absorvância da amostra no Vis-NIR.

A metodologia do Prem avalia a capacidade de troca de fosfato entre a fase sólida do solo e uma solução de cloreto de cálcio contendo inicialmente 60 mg L<sup>-1</sup> de P. Assim, a ausência de correlação dos teores de Prem com os comprimentos de onda entre 900 e 1100 nm no Vis-NIR pode ser explicada pela presença do Ca<sup>2+</sup> (CaCl<sub>2</sub>), uma vez que ele pode precipitar o fosfato da solução (Rietra *et al.*, 1999). Existe ainda a possibilidade da formação de diversas camadas de P ao redor do Ca pela ação da força de Van der Waals, dificultando a observação de uma correlação dos teores de Prem com os espectros da solução de Prem.

#### 6.8.2.2. Espectros das amostras de solo

Para os espectros das amostras de solo, as regiões entre 450-550 nm, as próximas de 1400, 1900 e entre 2200-2300 nm apresentaram-se ativas para predição do P<sub>M</sub> e Prem. Porém a região entre 780 e 1000 nm apresentou baixa intensidade de absorção com pico pouco definido (Figuras 6.1 e 6.4). Esses resultados demonstram que a relação físico-química dos espectros do solo com os teores de P<sub>M</sub> e Prem é dependente de outros atributos do solo, sem uma relação molecular específica, como observado para os espectros da solução.

Esta relação também foi observada por Daasch e Smith (1951), Murray e Williams (1987) e Bogrekci e Lee (2005) trabalhando com grupos funcionais específicos em meio aquoso, preparados em laboratório sem a interferência de outros atributos do solo.

As regiões entre 450-550, 780, 1100 e próximas de 2200 nm podem ser espectralmente ativas para predição dos teores de  $P_M$  devido a sua interação com a matéria orgânica do solo. Nesse contexto, as regiões entre 450 e 630 nm e entre 680 e 800 nm são sensíveis aos diferentes estágios de decomposição e origem da matéria orgânica (Ben-Dor *et al.*, 1997); a região entre 780 e 1100 nm apresenta picos característicos dos polissacarídeos (Castellano *et al.*, 2010; Tivet *et al.*, 2013); e, aquela próxima de 2200 nm, apresenta picos de absorção promovidos pela vibração elementar do fósforo ligado a hidrocarbonetos ou a anéis fenílicos (Daasch e Smith, 1951).

As regiões entre 450-550, entre 780 e 1100 e entre 2200 e 2300 nm podem ser espectralmente ativas para predição do Prem devido às relações dessas regiões do espectro com a mineralogia do solo (Madeira Netto *et al.*, 1995; Oliveira *et al.*, 2013). O Prem apresentou correlação indireta com o espectro do solo devido a sua adsorção aos óxidos de ferro (goetita) e óxidos de alumínio (gibbsite) (Tabela 6.3 e Figura 6.5b). Os óxidos de ferro promoveram um pico de absorção na região entre 450-550 nm, devido aos íons de ferro trivalentes e aqueles ligados à hidroxila (Hunt *et al.*, 1971; Hunt, 1977; Hunt e Hall, 1981; Lugassi *et al.*, 2014). Os óxidos de alumínio promoveram um pico nas regiões entre 900 e 1100 e entre 2200 e 2300 nm devido às vibrações por estiramento das moléculas de OH presentes na gibbsite (Madeira Netto *et al.*, 1995; Castellano *et al.*, 2010; Tivet *et al.*, 2013).

Os picos em 1400 e 1900 nm podem ter uma relação direta com o  $P_M$  e o Prem do solo, devido às bandas de estiramento R-OH (Hunt e Hall, 1981; Xiaobo *et al.*, 2010), que podem estar representados pelo P-OH presente nas soluções de  $P_M$  e Prem. Além disso, Daasch e Smith (1951) mencionaram que essa região do espectro pode apresentar também picos característicos das vibrações fundamentais por estiramento das ligações P-H.

Os resultados indicam que os espectros do Vis-NIR podem ser utilizados para construção de modelos para predição dos teores de  $P_M$ , uma vez que, a região de referência entre 900 e 1100 nm também caracteriza o  $P_M$  da solução e apresenta-se ativa nos espectros de solos. A construção de modelos para predição dos teores do Prem deve ser vista com cautela, pois, os teores de Prem apresentaram correlação com os comprimentos de onda entre 450 e 550 nm e entre 2200 e 2300 nm dos espectros do solo, fortemente influenciados pela mineralogia, e não apresentaram correlação com as regiões espectrais das soluções de referência ou aquela utilizada no método colorimétrico.

### 6.8.3. Construção dos Modelos

Quatro pré-tratamentos foram aplicados aos espectros do solo para correção do espalhamento da luz (SNV 144, SNV 244, SNVD 144 e SNVD 244), e os melhores resultados de calibração foram obtidos com modelos que utilizaram a primeira derivada (SNV 144 e SNVD 144) que caracteriza os picos de absorção, com valor negativo quando a absorção diminui e positivo quando ela aumenta. Por outro lado, a segunda derivada utiliza o mínimo da absorção da amostra no cálculo, enfatizando somente os picos mais característicos presentes nos espectros, que correspondem aos parâmetros primários (moléculas de C, N, H e O). Desta forma, a utilização da segunda derivada diminuiu a sensibilidade do Vis-NIR em detectar parâmetros secundários, como é o caso do P.

O modelo de calibração para o PM (SNV 144) apresentou valor de RPD de 1,61, indicando que ele pode ser utilizado somente para análise das relações dessa fração de fósforo com outros atributos do solo. O modelo de calibração do Prem (SNVD144), com valor de RPD > 2,5, e pôde ser utilizado para análises qualitativas e quantitativas; contudo, apesar da excelente qualidade de calibração, a validação não foi satisfatória (Tabela 6.4).

A validação insatisfatória do modelo Prem foi provavelmente associada à sobreposição de picos para uma mesma região do espectro. O intervalo entre 450 e 550 nm está relacionado com a razão  $MO/Fe_2O_3$ ; as regiões próximas de 1400 e 1900 nm e o intervalo entre 2200-2300 nm, com os óxidos de ferro e alumínio, notadamente a hematita e a gibsitita; e, a região de referência, 900 a 1100 nm, com o carbono orgânico ( $R^2 > 0,40^{**}$ ) (Figura 6.7).

Essa sobreposição de picos explica o erro de validação do modelo SNV 144 do  $P_M$ , principalmente em amostras com mais de 8 mg P kg<sup>-1</sup>, uma vez que, os espectros do solo na região entre 450 e 550 nm e a de referência (entre 900 e 1100 nm), estão relacionados com a razão  $OM/Fe_2O_3$  e matéria orgânica, respectivamente. Assim, o  $P_M$  determinado pode estar ligado a um sítio específico de adsorção ou fracamente associado na superfície dos polissacarídeos ou outros compostos orgânicos (Fassbender, 1978; Bahia Filho *et al.*, 1983; Frossard *et al.*, 1995; Pozza *et al.*, 2007; 2009), dificultando a observação de um sinal característico no espectro. O que confirma que o sinal observado e o  $P_M$  não está associado com a mineralogia, como relatado em Van Raij (1978), Pozza *et al.* (2007) e Eberhardt *et al.* (2008). A validação foi feita com amostras da camada superficial, onde há maior complexidade físico-química do  $P_M$ , que pode interferir negativamente no modelo, uma vez que essa população não estava representada no conjunto de calibração.

Os picos na região entre 900 e 1100 nm dos espectros de solos podem ser de hidroxilas ligadas a moléculas de álcool, ácidos alifáticos, fenóis, etc, sem a presença de fósforo (Daasch e Smith, 1951), confirmando que essa região do espectro não foi relevante para a construção dos modelos de predição (Figura 6.5a).

Outro fator que pode explicar o erro de validação do  $P_M$  é que a solubilização da matéria orgânica pela solução duplo ácida modifica as características do P da solução e do solo, mesmo com a presença de ligações P-OH ou P=O dos ortofosfatos ou de ligações C-H, C=OH, C-O, P-O e P=O presentes no fosfato monoéster ou diéster (Turner, 2008).

Apesar de valores de RPD  $> 2,5$  os resultados de predição dos teores de Prem não foram satisfatórios, com  $R^2_v=0,48$ . Este resultado é possível atribuir ao fato de que em Latossolos, a adsorção do fósforo está mais associada ao alumínio (Dabin, 1980), mais especificamente à gibbsita (Brossard e Chapuis-Lardy, 1998; Pozza *et al.*, 2007; 2009), e aos óxidos de ferro livres e amorfos (Donagema *et al.*, 2008; Eberhardt *et al.*, 2008), que dificultam a observação de picos bem definidos (White e Roth, 1986; Oliveira *et al.*, 2013), assim como a relação entre os espectros do solo e os teores de Prem.

Os minerais amorfos causam um espalhamento da luz que caracteriza picos poucos definidos e de base ampla (White e Roth, 1986), aumentando o ruído dos espectros e dificultando a observação da relação desses espectros com o fósforo remanescente no solo.

#### 6.8.4. Considerações Finais

Inicialmente, os métodos de preparação das amostras para a Espectroscopia de Reflectância Difusa eram similares aos do raio-X. A espectroscopia de reflectância difusa era utilizada para estudos de mineralogia dos solos, com diversos pré-tratamentos antes da coleta dos espectros, como a adição de reagentes para extração de minerais amorfos, maceração do solo para homogeneizar o tamanho das partículas, adição de óleos para diminuir a rugosidade das amostras na lente, saturação com componentes químicos para inibir a sobreposição de picos de absorção por diferentes materiais com a mesma característica molecular (White e Roth, 1986). Na década de 1980 houve um rápido aumento de publicações utilizando o Vis-NIR no solo (Pasquini, 2003), contudo, a coleta dos espectros passou a ser feita com solo tamisado em malha 2 mm, diretamente nos equipamentos, sem qualquer pré-tratamento. Assim, as análises dos espectros na região Vis-NIR tornaram-se fortemente

associadas a modelos multivariados e essa dependência, , muito provavelmente, conduziu os objetivos das pesquisas para um caminho quase único, a criação de modelos preditivos.

Este estudo demonstrou que o Vis-NIR tem potencial para estudos que envolvem o teor de P no solo, sob forma de ortofosfato, sobretudo na região entre 900 e 1100 nm. No entanto, a metodologia de análise dos atributos secundários de interesse tem um efeito na resposta espectral, potencialmente inviabilizando a observação das relações entre o atributo de interesse e o espectro. Assim, metodologias que não alterem as características físico-químicas das amostras, como o extrato resina, devem consideradas.

Para o conjunto de dados deste trabalho foi possível observar que a complexidade da dinâmica do fósforo no solo e sua relação com os espectros pode gerar modelos constituídos com uma “coincidência matemática”, sem ter necessariamente uma fundamentação físico-química. Adicionalmente, os espectros da solução de determinação do  $P_M$  não têm relação direta com os teores dessa forma de P no solo e as regiões do espectro do solo que permitiriam a predição do Prem são fortemente influenciadas pela sua mineralogia.

Nesse sentido, a retomada dos pré-processamentos como a remoção da matéria orgânica e dos óxidos de ferro amorfos, como originalmente concebido, pode auxiliar na obtenção de melhores resultados espectrais dos teores de fósforo no solo, principalmente, se associados ao seu fracionamento, ressaltando que neste caso não haverá relação direta com o fósforo potencialmente biodisponível.

## 6.9. CONCLUSÕES

Os espectros das soluções do  $P_M$  e Prem apresentaram pico de absorção na região entre 900 e 1100 nm, semelhante ao espectro de referência, demonstrando o potencial de caracterização do  $P_M$  e Prem pela espectroscopia de reflectância difusa Vis-NIR.

Nos espectros do solo, as regiões que se apresentaram ativas para predição do  $P_M$  e Prem foram diferentes daquelas observadas nas soluções de referência ( $KH_2PO_4$ ) e das soluções de extração do  $P_M$  e de determinação do Prem, com picos de absorção entre 450-550 nm, próximas de 1400 e 1900 nm e entre 2200-2300 nm. A região entre 780 e 1000 nm apresentou baixa intensidade de absorção com pico pouco definido, demonstrando que a

relação físico-química dos espectros do solo com os teores de  $P_M$  e  $P_{em}$  é dependente de outros atributos do solo.

Os modelos de predição de  $P_M$  para análises quantitativas, principalmente em amostras com mais de  $8 \text{ mg P kg}^{-1}$ , são prejudicados pela extração da matéria orgânica pelo extrator duplo-ácido e pelas correlações dos comprimentos de onda entre 450 e 550 nm e entre 900 e 1100 nm dos espectros do solo com a razão  $OM/Fe_2O_3$  e matéria orgânica, respectivamente.

Apesar dos valores de  $RPD > 2,5$  encontrados na calibração, o uso dos modelos para predição do  $P_{em}$  nas camadas superficiais dos Latossolos deve ser vista com cautela, uma vez que os teores de  $P_{em}$  apresentaram correlação positiva com os espectros do solo nos comprimentos de onda entre 450 e 550 nm e entre 2200 e 2300 nm e estas regiões são fortemente influenciadas pela mineralogia, principalmente os óxidos de ferro e alumínio nas formas de goetita e gibsitita, e não se correlacionaram com as regiões espectrais de maior reflectância das soluções de referência ou aquela utilizada no método colorimétrico.

## 7 CONCLUSÕES GERAIS

O estudo do efeito dos microagregados dos Latossolos sobre a constituição do espectro Vis-NIR permite concluir que:

A resposta espectral dos Latossolos estudados é dependente do tamanho, forma e arranjo dos agregados da amostra, sendo as intensidades e as diferenças de inflexão de reflectância (DIR) as principais características dos espectros alteradas pelas diferentes classes de microagregados.

A proporção de microagregados com diâmetro entre 250-1000  $\mu\text{m}$ , associada à desorganização dos minerais dentro destes microagregados, favoreceu a discretização dos perfis, regionalizando-os na paisagem, principalmente por meio das deflexões de cada perfil e da correlação dos agregados com a DIR dos comprimentos de onda entre 400-510, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm.

A DIR dos comprimentos de onda entre 2218-2290 nm diferenciou os perfis, dentro de cada grupo macromorfológico, através dos valores de  $K_i$  e  $K_r$ .

A variabilidade espacial da DIR, entre 400-510 e entre 2218-2290 nm, está correlacionada com a variabilidade espacial dos oxi-hidróxidos de ferro e alumínio, titânio, hematita, goetita, carbono orgânico, da classe 250-1000  $\mu\text{m}$  e da densidade do solo, confirmando o efeito direto dos agregados sobre a resposta espectral de solos.

O aumento proporcional da classe 250-1000  $\mu\text{m}$  aumentou a variabilidade de absorção da luz nos comprimentos de onda entre 401 e 2430 nm e dificultou observar as relações entre os atributos do espectro ( $\lambda$ ,  $RI_{CIE}$ ,  $I_{Ct}$  e  $I_{Gb}$ ) e do solo (teores de hematita, goetita, gibsitita e caulinita).

A relação físico-química dos teores de fósforo Mehlich-1 ( $P_M$ ) e fósforo remanescente ( $P_{rem}$ ) é dependente da matéria orgânica e ou da mineralogia, sem uma relação físico-química específica entre eles.

E, quanto mais pronunciadas as características morfológicas “latossólicas” maior o ruído nos espectros Vis-NIR, podendo gerar modelos de predição constituídos com uma “coincidência matemática”, sem ter necessariamente uma relação entre o atributo de interesse e o pico de absorção de luz do espectro do solo.

## REFERÊNCIAS

ADÂMOLI, J. et al. Caracterização da região dos Cerrados. In: GOEDERT, W. J. (Ed.). **Solos dos Cerrados: tecnologias e estratégias de manejo**. São Paulo: Nobel, 1986. p.33-74.

ADÂMOLI, J. et al. Caracterização da região dos Cerrados. In: GOEDERT, W. J. (Ed.). **Solos dos Cerrados: Tecnologias e estratégias de manejo**. São Paulo: Embrapa/Nobel, 1985. p.33-74.

ALAYI, A. E. et al. Strength attributes and compaction susceptibility of Brazilian Latosols. **Soil & Tillage Research**, v. 105, p. 122-127, 2009.

ARROUAYS, D. et al. **Global Soil Map: Basis of the global spatial soil information system**. New York: Taylor and Francis, 2014. 494.

ASSAD, E. D. et al. Veranicos na região dos cerrados brasileiros: frequência e probabilidade de ocorrência. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 28, p. 993-1002, 1993.

ASSIS, C. P. et al. Carbono e nitrogênio em agregados de Latossolo submetido a diferentes sistemas de uso e manejo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 41, n. 10, p. 1541-1550, 2006.

BAHIA FILHO, A. F. C. et al. Relação entre adsorção de fósforo e componentes mineralógicos da fração argila de latossolos do planalto central. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 7, p. 221-226, 1983.

BALBINO, L. C. et al. Mise en valeur des Ferralsols de la région du Cerrado (Brésil) et évolution de leurs propriétés physiques: une étude bibliographique. **Étude et Gestion des Sols**, v. 9, n. 2, p. 83-104, 2002.

BALBINO, L. C. et al. Changes in porosity and microaggregation in clayey Ferralsols of the Brazilian Cerrado. **European Journal of Soil Science**, v. 53, p. 219-230, 2002.

BAND, L. E.; MOORE, I. D. Scale: landscape attributes and geographical information systems. **Hydrological Processes**, v. 9, p. 401-422, 1995.

BÄNNINGER, D.; FLÜHLER, H. Modeling Light Scattering at Soil Surfaces. **IEEE Transactions on Geoscience and remote sensing**, v. 42, n. 7, p. 1462-1471, 2004.

BÄNNINGER, D.; LEHMANN, P.; FLÜHLER, H. Modelling the effect of particle size, shape and orientation of light transfer through porous media. **European Journal of Soil Science**, v. 57, p. 906–915, 2006.

BARNES, R. J.; DHANOA, M. S.; LISTER, S. J. Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra. **Applied Spectroscopy**, v. 43, p. 772-777, 1989.

BARRÓN, V.; MELLO, J. W. V.; TORRENT, J. Caracterização de óxidos de ferro em solos por espectroscopia de Reflectância Difusa. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. V. H., *et al* (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.1, 2000. p.139-162.

BARRON, V.; TORRENT, J. Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil colour. **Journal of Soil Science**, v. 37, p. 499-510, 1986.

BARTHÈS, B. G. et al. Determination of potential denitrification in a range of tropical topsoils using near infrared reflectance spectroscopy (NIRS). **Applied Soil Ecology**, v. 46, p. 81-89, 2010.

BARTHÈS, B. G. et al. Determination of total carbon and nitrogen content in a range of tropical soils using near infrared spectroscopy: influence of replication and sample grinding and drying. **Near Infrared Spectroscopy**, v. 14, p. 341–348, 2006.

BAYER, C. et al. C and N stocks and the role of molecular recalcitrance and organomineral interaction in stabilizing soil organic matter in a subtropical Acrisol managed under no-tillage. **Geoderma**, v. 133, p. 258–268, 2006.

BAZAGLIA FILHO, O. et al. Comparison between detailed digital and conventional soil maps of an area with complex geology. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, p. 1136-1148, 2013.

BEAUDOU, A.-G. Expression micromorphologique de la micro-agrégation et de l'illuviation dans certains horizons de sols ferrallitiques centrafricains et dans les sols hydromorphes associés **Cah. Orstom, sér. Pédol.**, v. X, n. 4, p. 357-371, 1972.

BELTRAN, P. **História da terra e do homem no Planalto Central Eco-história do Distrito Federal**. Brasília: Solo, 1944. 324.

BEN-DOR, E. et al. The Spectral Reflectance Properties of Soil Structural Crusts in the 1.2- to 2.5- mm Spectral Region. **Soil Science Society American Journal**, v. 67, p. 289–299, 2003.

BEN-DOR, E.; INBAR, Y.; CHEN, Y. The Reflectance Spectra of Organic Matter in the Visible Near-Infrared and Short Wave Infrared Region (400-2500 nm) during a Controlled Decomposition Process. **Remote Sensing Environment**, v. 61, p. 1-15, 1997.

BEN-GERA, I.; NORRIS, K. H. Direct spectrophotometric determination of fat and moisture in meat products. **Journal of Food Science**, v. 33, p. 64-67, 1968.

BILGILI, A. V.; AKBAS, F.; VAN ES, H. M. Combined use of hyperspectral VNIR reflectance spectroscopy and kriging to predict soil variables spatially. **Precision Agriculture**, v. 12, p. 395-420, 2011.

BOGREKCI, I.; LEE, W. S. Spectral Phosphorus Mapping using Diffuse Reflectance of Soils and Grass. **Biosystems Engineering**, v. 91, n. 3, p. 305-312, 2005.

\_\_\_\_\_. Effects of soil moisture content on absorbance spectra of sandy soils in sensing phosphorus concentrations using UV-Vis\_NIR spectroscopy. **Transactions of the ASABE**, v. 49, n. 4, p. 1175-1180, 2006.

BORTOLON, L.; GIANELLO, C. Fósforo extraído pela solução de mehlich-1 determinado por colorimetria e icp em solos do sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 263-268, 2010.

BOWERS, S. A.; HANKS, R. J. Reflection of radiant energy from soils. **Soil Science**, v. 100, n. 2, p. 130 – 138, 1965.

BRAUM, O. P. G. Contribuição à geomorfologia do Brasil Central. **Revista Brasileira de Geografia**, v. 32, p. 3-39, 1971.

BRICKLEMYER, R. S.; BROWN, D. J. On-the-go VisNIR: Potential and limitations for mapping soil clay and organic carbon. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 70, p. 209-216, 2010.

BRODSKÝ, L. et al. Uncertainty propagation in VNIR reflectance spectroscopy soil organic carbon mapping. **Geoderma**, v. 199, p. 54-63, 2013.

BROSSARD, M.; BARCELLOS, A. O. Conversion du cerrado en pâturages cultivés et fonctionnement des Ferralsols. **Cahiers Agricultures**, v. 14, p. 64-69, 2005.

BROSSARD, M.; CHAPUIS-LARDY, L. **Some recent aspects of phosphorus fertility in tropical soils**. 16eme Congres Mondial de Science Du Sol. Montpellier, France,: International Society of Soil Science: 2-7 p. 1998.

BROSSARD, M. et al. Analysis of an illustrative interaction between structural features and earthworm populations in Brazilian ferralsols. **C. R. Geoscience**, v. 344, p. 41–49, 2012.

BROWN, D. J. Using a global VNIR soil-spectral library for local soil characterization and landscape modeling in a 2nd-order Uganda watershed. **Geoderma**, v. 140, p. 444–453, 2007.

BROWN, D. J. et al. Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, v. 132, p. 273–290, 2006.

BRUNET, D. et al. Determination of carbon and nitrogen contents in Alfisols, Oxisols and Ultisols from Africa and Brazil using NIRS analysis: Effects of sample grinding and set heterogeneity. **Geoderma**, v. 139, p. 106–117, 2007.

BRUNET, D.; BERNOUX, M.; BARTHÈS, B. G. Comparison between predictions of C and N contents in tropical soils using a Vis–NIR spectrometer including a fibre-optic probe versus a NIR spectrometer including a sample transport module **Biosystem Engineering**, v. 100, p. 448-452, 2008.

BURAK, D. L.; FONTES, M. P. F.; BECQUER, T. Microagregados estáveis e reserva de nutrientes em Latossolo Vermelho sob pastagem em região de cerrado. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 41, n. 2, p. 229-241, 2011.

CAMACHO, E.; ROBERT, M.; JAUNET, A. M. Mineralogy and structural organization of a Red to Yellow soil sequence in Cuba. Relationship with soil properties. In: FEDOROFF, N.; BRESSON, L. M., *et al*, Proceedings of the VIIth international working meeting on soil micromorphology, 1987, Paris. Association Francaise pour l'Etude du Sol. p.183-190.

CAMARGO, L. A. et al. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um Latossolo sob diferentes formas do relevo. I - Mineralogia da fração argila. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 2269-2277, 2008a.

\_\_\_\_\_. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um Latossolo sob diferentes formas do relevo. II - Correlação espacial entre mineralogia e agregados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 2279-2288, 2008b.

CAMBARDELLA, C. A. et al. Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils. **Soil Science Society American Journal**, v. 58, p. 1501 – 1511, 1994.

CANDOLFI, A. et al. The influence of data pre-processing in the pattern recognition of excipients near-infrared spectra. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis** v. 21, n. 1, p. 115-132, 1999.

CASTELLANO, M. et al. Bulk and surface properties of commercial kaolins. **Applied Clay Science**, v. 48, p. 446–454, 2010.

CEZAR, E. et al. Uso de dados espectrais para estimar a relação entre óxidos de ferro e minerais 2:1 com suas respectivas reflectâncias. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 34, n. 4, p. 1479-1492, 2013.

CHAGAS, C. S. et al. Orientação das camadas de rochas metapelíticas pobres na gênese de Latossolos sob cerrado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 32, p. 539-548, 1997.

CHAMIZO, S. et al. Discriminating soil crust type, development stage and degree of disturbance in semiarid environments from their spectral characteristics. **European Journal of Soil Science**, v. 63, p. 42–53, 2012.

CHANG, C. W. et al. Near-infrared reflectance spectroscopy–Principal Components Regression analyses of soil properties. **Soil Science Society American Journal**, v. 65, p. 480–490, 2001.

CHAPUIS-LARDY, L. et al. Carbon and phosphorus stocks of clayey Ferralsols in Cerrado native and agroecosystems, Brazil. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 92, p. 147–158, 2002.

CHAPUIS-LARDY, L.; BROSSARD, M.; QUIQUAMPOIX, H. Assessing organic phosphorus status of Cerrado oxisols (Brazil) using <sup>31</sup>P-NMR spectroscopy and phosphomonoesterase activity measurement. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 81, p. 591-601, 2001.

CHRISTENSEN, L. K. et al. Modelling Nitrogen and Phosphorus Content at Early Growth Stages in Spring Barley using Hyperspectral Line Scanning. **Biosystem Engineering**, v. 88, n. 1, p. 19–24, 2004.

CIERNIEWSKI, J. A Model for Soil Surface Roughness Influence on the Spectral Response of Bare Soils in the Visible and Near-Infrared Range **Remote Sensing Environment**, v. 23, p. 97-115, 1987.

CLARK, R. N. Reflectance Spectra. In: AGU (Ed.). **Handbook of Physical Constants**. Washington D.C.: American Geophysical Union, 1995. p.12.

CLARK, R. N. et al. High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. **Journal Geophysics Research**, v. 95, p. 653–680, 1990.

COMPANY, M. S. C. **Munsell soil color charts**. Baltimore: 1975. 117.

CONFORTI, M. et al. Studying the relationship between water-induced soil erosion and soil organic matter using Vis–NIR spectroscopy and geomorphological analysis: A case study in southern Italy. **Catena**, v. 110, p. 44–58, 2013.

COOK, S. E. et al. A rule-based system to map soil properties. **Soil Science Society American Journal**, v. 60, p. 1893–1900, 1996.

CROFT, H.; ANDERSON, K.; KUHN, N. J. Reflectance anisotropy for measuring soil surface roughness of multiple soil types. **Catena**, v. 93, p. 87–96, 2012.

CROSS, A. F.; SCHLESINGER, W. H. A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: Applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems. **Geoderma**, v. 64, p. 197–214, 1995.

CROUCH, S.; SKOOG, D. A. **Principles of instrumental analysis**. Australia: Thomson Brooks/Cole, 2007. ISBN 0-495-01201-7.

DAASCH, L. W.; SMITH, D. C. Infrared Spectra of Phosphorus Compounds. **Analytical Chemistry**, v. 23, n. 6, p. 853–868, 1951.

DABIN, B. Phosphorus deficiency in tropical soils as a constraint on agricultural output. In: IRRI (Ed.). **Priorities for Alleviating Soil-Related Constraints to Food Production in the Tropics**. Laguna, Philippines: International Rice Research Institute, 1980. p.217-232.

DAVIES, T. The history of near infrared spectroscopic analysis: Past, present and future – “From sleeping technique to the morning star of spectroscopy”. **Analisis Magazine**, v. 26, n. 4, p. M17-M19, 1998.

DEMATTE, J. A. M. et al. Detecção de limites de solos por dados espectrais e de relevo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 718-729, 2014.

DEMATTE, J. A. M. et al. Visible–NIR reflectance: a new approach on soil evaluation. **Geoderma**, v. 121, p. 95–112, 2004.

DEMATTE, J. A. M.; EPIPHANIO, J. C. N.; FORMAGIO, A. R. Influência da matéria orgânica e de formas de ferro na reflectância de solos tropicais. **Bragantia**, v. 62, n. 3, p. 451–464, 2003.

DEMATTE, J. A. M.; TERRA, F. S. Spectral pedology: A new perspective on evaluation of soils along pedogenetic alterations. **Geoderma**, v. 217-218, p. 190-200, 2014.

DEMATTÊ, J. A. M.; TERRA, F. S.; QUARTAROLI, C. F. Spectral behavior of some modal soil profiles from São Paulo State, Brazil. **Bragantia**, v. 71, n. 3, p. 413-423, 2012.

DICK, D. P. et al. Characteristics of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. **Geoderma**, v. 124, p. 319-333, 2005.

DIXON, J. B.; WEED, S. B. **Minerals in Soil Environments**. 2. Wisconsin, EUA,: Madison, 1989. 1244.

DONAGEMA, G. K. et al. **Manual de métodos de análise de solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230 ISBN 1517-2627 ; 132.

DONAGEMA, G. K. et al. Fósforo remanescente em argila e silte retirados de latossolos após pré-tratamentos na análise textural. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 1785-1791, 2008.

EBERHARDT, D. N. et al. Influência da granulometria e da mineralogia sobre a retenção do fósforo em latossolos sob pastagens no cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 1009-1016, 2008.

ELLIS, J. W.; BATH, J. Modifications in the Near Infra-Red Absorption Spectra of Protein and of Light and Heavy Water Molecules when Water is Bound to Gelatin. **Journal of Chemical Physics**, v. 6, p. 723-729, 1938.

EMADI, E.; BAGHERNEJAD, M.; MEMARIAN, H. R. Effect of land-use change on soil fertility characteristics within water-stable aggregates of two cultivated soils in northern Iran. **Land Use Policy**, v. 26, p. 452-457, 2009.

ERTLEN, D. et al. Discriminating between organic matter in soil from grass and forest by near-infrared spectroscopy. **European Journal of Soil Science**, v. 61, p. 207-216, 2010.

ESCADAFAL, R. Remote sensing of arid soil surface color with Landsat thematic mapper. **Adv. Space Res.**, v. 9, n. 1, p. 159-163, 1989.

ESCADAFAL, R. et al. Le spectroradiomètre de terrain: un outil de la télédétection et de la pédologie. **Cahiers Orstom, série Pédologie**, v. 28, p. 15-29, 1993.

FAITHFULL, N. T. Near Infrared Spectroscopy. In: FAITHFULL, N. T. (Ed.). **Methods in agricultural chemical analysis. A Practical Handbook**. New York: CABI Publishing, 2002. cap. 9, p.167-170.

FARMER, V. C. Infrared spectroscopy in clay mineral studies **Clay Minerals**, v. 7, p. 373-387, 1968.

FASSBENDER, H. W. Fósforo. In: FASSBENDER, H. W. e BORNEMISZA, E. (Ed.). **Química de Suelos com Ênfasis em Suelos de América Latina**. San Jose: Instituto Interamericano de Ciências Agrícolas, 1978. cap. 10, p.255-306.

FELLER, C.; BEARE, M. H. Physical control of soil organic matter dynamics in the tropics **Geoderma**, v. 79, p. 69-116, 1997.

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

FIGUEIREDO, M. A.; AUGUSTIN, C. H. R. R.; FABRIS, J. D. Mineralogy, size, morphology and porosity of aggregates and their relationship with soil susceptibility to water. **Hyperfine Interactions**, v. 122, p. 177-184, 1999.

FIGUEIREDO, M. A. et al. Óxidos de ferro de solos formados sobre gnaiss do Complexo Bação, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 41, p. 313-321, 2006.

FINKE, P. A. Quality assessment of digital soil maps: producers and users perspective. In: LAGACHERIE, P.;MCBRATNEY, A. B., *et al* (Ed.). **Digital Soil Mapping: An Introductory Perspective**. Amsterdam: Elsevier, 2007. p.523-541.

FIORIO, P. R. et al. Diferenciação espectral de solos utilizando dados obtidos em laboratório e por sensor orbital. **Bragantia**, v. 69, n. 2, p. 453-466, 2010.

FORMAGIO, A. R. et al. Comportamento espectral (450-2.450 nm) de solos tropicais de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 20, p. 467-474, 1996.

FRITSCH, E. et al. Deciphering the weathering processes using environmental mineralogy and geochemistry: towards an integrate model of laterite and podzol genesis in the upper Amazon Basin. **C. R. Geoscience**, v. 343, p. 188-198, 2011.

FRITSCH, E. et al. Transformation of haematite and Al-poor goethite to Al-rich goethite and associated yellowing in a ferralitic clay soil profile of the middle Amazon basin (Manaus, Brazil). **European Journal of Soil Science**, v. 56, p. 575-588, 2005.

FROSSARD, E. et al. Reactions Controlling The Cycling Of P In Soils In: TIESSEN, H. (Ed.). **Phosphorus in the Global Environment: Transfers, Cycles, and Management**. Chichester: John Wiley & Sons, 1995. cap. 7, p.107-137.

GALVÃO, L. S.; PIZARRO, M. A.; EIPHANIO, J. C. N. Variations in reflectance of tropical soils: spectral-chemical composition relationships from AVIRIS data. **Remote Sensing Environment**, v. 75, p. 245–255, 2001.

GALVÃO, L. S.; VITORELLO, I. Variability of laboratory measured soil lines of soils from southeastern Brazil. **Remote Sensing Environment**, v. 63, p. 166–181, 1998.

GALVÃO, L. S.; VITORELLO, I.; FORMAGIO, A. R. Relationships of spectral reflectance and color among surface and subsurface horizons of tropical soil profiles. **Remote Sensing Environment**, v. 61, p. 24–33, 1997.

GARGIULO, L.; MELE, G.; TERRIBILE, F. Image analysis and soil micromorphology applied to study physical mechanisms of soil pore development: An experiment using iron oxides and calcium carbonate. . **Geoderma**, v. 197–198, p. 151–160, 2013.

GOGÉ, F. et al. Which strategy is best to predict soil properties of a local site from a national Vis–NIR database? **Geoderma**, v. 213, p. 1–9, 2014.

GOMES, J. B. V. et al. Mineralogia, morfologia e análise microscópica de solos do Bioma Cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 679–694, 2004.

GOMEZ, C.; LAGACHERIE, P.; COULOUMA, G. Regional predictions of eight common soil properties and their spatial structures from hyperspectral Vis–NIR data. **Geoderma**, v. 189-190, p. 176-185, 2012.

GRANDE, M. A.; CURI, N.; QUAGGIO, J. A. Disponibilidade de fósforo pelos extratores de Mehlich e resina, em solos cultivados com arroz irrigado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 10, p. 45-50, 1986.

GUBLER, A. **Quantitative estimations of soil properties by Visible and Near Infrared Spectroscopy - applications for laboratory and field measurements**. 2011. 135 (Master). Universität Bern, Bern.

HABERHAUER, G. et al. Comparison of the composition of forest soil litter derived from three different sites at various decompositional stages using FTIR spectroscopy. **Geoderma**, v. 83, p. 331-342, 1998.

HAIR, J. F. et al. **Análise Multivariada de dados**. 5. Porto Alegre, BR: Bookman, 2005.

HANSEN, M. K. et al. Inductively mapping expert-derived soil-landscape units within dambo wetland catenae using multispectral and topographic data. **Geoderma**, v. 150, p. 72–84, 2009.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 6. Rio de Janeiro: LTC-Livros técnicos e científicos, 2005. 853.

HE, Y. et al. Prediction of soil macronutrients content using near-infrared spectroscopy. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 58, p. 144–153, 2007.

HEDLEY, M. J. et al. Phosphorus fertility management in agroecosystems. In: TIESSEN, H. (Ed.). **Phosphorus in the Global Environment: Transfers, Cycles, and Management**. Chichester: John Wiley & Sons, 1995. cap. 10, p.59-92.

HILLEL, D. **Environmental soil physics**. Amsterdam: Academic Press, 1998.

HUETE, A. R.; ESCADAFAL, R. Assessment of biophysical soil properties through spectral decomposition techniques. **Remote Sensing Environment**, v. 35, p. 149–151, 1991.

HUNT, G. R. Spectral signatures of particulate minerals in the visible and near infrared. **Geophysics**, v. 42, p. 501–513, 1977.

HUNT, G. R.; HALL, R. B. Identification of kaolins and associated minerals in altered volcanic rocks by infrared spectroscopy. **Clays and Clay Minerals**, v. 29, n. 1, p. 76-78, 1981.

HUNT, G. R.; SALISBURY, J. W. Visible and Near-Infrared spectra of minerals and rocks: I Silicate minerals. **modern Geology**, v. 1, p. 283-300, 1970.

HUNT, G. R.; SALISBURY, J. W.; LENHOFF, C. J. Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks: III. Oxides and hydroxides **Modern Geology**, v. 2, p. 195–205, 1971.

ISLAM, K.; SINGH, B.; MCBRATNEY, A. B. Simultaneous estimation of several soil properties by ultra-violet, visible, and near-infrared reflectance spectroscopy. **Australian Journal of Soil Research**, v. 41, p. 1101–1114, 2003.

JOUQUET, P. et al. Utilization of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) to quantify the impact of earthworms on soil and carbon erosion in steep slope ecosystem. A study case in Northern Vietnam. **Catena**, v. 81, p. 113–116, 2010.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climo-sequence in southern Brazil and their application in classification of Kaolinitic soils. **Geoderma**, v. 29, p. 27-39, 1983.

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

KLINK, C. A.; MACHADO, R. B. Coservation of the Brazilian Cerrado. **Conservation Biology**, v. 19, n. 3, p. 707-713, 2005.

KODAIRA, M.; SHIBUSAWA, S. Using a mobile real-time soil visible-near infrared sensor for high resolution soil property mapping. **Geoderma**, v. 199, p. 64–79, 2013.

KOJIMA, M. Relationship between size of soil particles and soil colors. **Soil and Plant Food**, v. 3, p. 204-, 1958.

KOSMAS, C. S.; FRANZMEIER, D. P.; SCHULZE, D. G. Relationship among derivative spectroscopy, color, crystallite dimensions, and al substitution of synthetic goethites and hematites. **Clay and Clay Minerals**, v. 34, n. 6, p. 625-634, 1986.

KWEON, G.; MAXTON, C. Soil organic matter sensing with an on-the-go optical sensor. **Biosystem Engineering**, v. 115, p. 66-81, 2013.

LAGACHERIE, P. et al. Combining Vis–NIR hyperspectral imagery and legacy measured soil profiles to map subsurface soil properties in a Mediterranean area (Cap-Bon, Tunisia). **Geoderma**, v. 209–210, p. 168–176, 2013.

LIMA, K. M. G. et al. Sensores ópticos com detecção no infravermelho próximo e médio. **Quimica Nova**, v. 32, n. 6, p. 1635-1643, 2009.

LIU, Q. S. et al. Quantification of hematite from the visible diffuse reflectance spectrum: effects of aluminum substitution and grain morphology. **Clay Minerals**, v. 46, p. 137–147, 2011.

LOUGHLIN, W. P. Principal Component Analysis for alteration mapping. **Photogrammetric Engineering Remote Sensing**, v. 57, p. 1163–1169, 1991.

LU, P. et al. Prediction of soil properties using laboratory VIS–NIR spectroscopy and Hyperion imagery. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 132, p. 26–33, 2013.

LUGASSI, R.; BEN-DOR, E.; ESHEL, G. Reflectance spectroscopy of soils post-heating—Assessing thermal alterations in soil minerals. **Geoderma**, v. 213, p. 268–279, 2014.

MACEDO, J.; BRYANT, R. B. Morphology, mineralogy and genesis of a hydrosequence of oxisols in Brazil. **Soil Science Society American Journal**, v. 51, p. 690-698, 1987.

MADEIRA NETTO, J. S. **Étude quantitative des relations constituants minéralogiques - réflectance diffuse des latosols brésiliens: application à l'utilisation pédologique des données satellitaires TM (région de Brasilia)**. 1993. 236 (Doctorat). Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris.

MADEIRA NETTO, J. S. et al. Visible spectrometric indices of Hematite (Hm) and Goethite (Gt) content in lateritic soils: the application of a Thematic Mapper (TM) image for soil-mapping in Brasilia, Brazil. **International Journal of Remote Sensing**, v. 18, p. 2835-2852, 1997.

MADEIRA NETTO, J. S. et al. Spectral (MIR) determination of kaolinite and gibbsite contents in lateritic soils. **Comptes Rendus de L'Academie des Sciences**, v. 321, n. II a, p. 119 - 128, 1995.

MAJED, N.; LI, Y.; GU, A. Z. Advances in techniques for phosphorus analysis in biological sources. **Current Opinion in Biotechnology** v. 23, p. 852–859, 2012.

MALEKI, M. R. et al. On-the-go variable-rate phosphorus fertilisation based on a visible and near-infrared soil sensor. **Biosystems Engineering**, v. 99, p. 35-46, 2008.

MALEKI, M. R. et al. Optimisation of soil VIS–NIR sensor-based variable rate application system of soil phosphorus. **Soil & Tillage Research**, v. 94, p. 239–250, 2007.

MALEKI, M. R. et al. Phosphorus Sensing for Fresh Soils using Visible and Near Infrared Spectroscopy. **Biosystem Engineering**, v. 95, n. 3, p. 425–436, 2006.

MARQUES JÚNIOR, J. et al. Magnetic susceptibility and diffuse reflectance spectroscopy to characterize the spatial variability of soil properties in a Brazilian Haplustalf. **Geoderma**, v. 219-220, p. 63–71, 2014.

MCBRATNEY, A. B.; MENDONÇA SANTOS, M. L.; MINASNY, B. On digital soil mapping. **Geoderma**, v. 117, p. 3–52, 2003.

MELFI, A. J.; PÉDRO, G.; VOLKOFF, B. Natureza e distribuição dos compostos ferríferos nos solos do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 3, p. 47–54, 1979.

MILLER, C. E. Chemical principles of near-infrared technology. In: WILLIAMS, P. e NORRIS, K. (Ed.). **Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries**. St. Paul, MN,: The American Association of Cereal Chemists Inc., 2001. p.19-37.

MINASNY, B.; HARTEMINK, A. E. Predicting soil properties in the tropics. **Earth-Science Reviews**, v. 106, p. 52–62, 2011.

MISHCHENKO, M. I. Asymetry parameters of the phase function for densely packed scattering grains. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 52, n. 1, p. 95-110, 1994.

MONTAGNHANI, B. A.; LIMA, J. F. Nota sobre o desenvolvimento do centro - oeste e a economia brasileira. **Revista de Estudos Sociais**, v. 26, n. 13, p. 157-173, 2011.

MORÓN, M.; COZZOLINO, D. Application of near infrared reflectance spectroscopy for the analysis of organic C, total N and pH in soils of Uruguay **Journal Near Infrared Spectroscopy**, v. 10, p. 215-221, 2002.

\_\_\_\_\_. Exploring the use of near infrared reflectance spectroscopy to study physical properties and microelements in soils. **Journal Near Infrared Spectroscopy**, v. 11, p. 145-154, 2003.

MORTIMORE, J. L. et al. Analysis of red and yellow ochre samples from Clearwell Caves and Çatalhöyük by vibrational spectroscopy and other techniques. **Spectrochimica Acta**, v. Part A 60, p. 1179–1188, 2004.

MOTTA, P. E. F. et al. Relações solo-superfície geomórfica e evolução da paisagem em uma área do Planalto Central Brasileiro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, n. 6, p. 869-878, 2002.

MOUAZEN, A. M. et al. On-line measurement of some selected soil properties using a VIS–NIR sensor. **Soil & Tillage Research**, v. 93, p. 13–27, 2007.

MURRAY, I.; WILLIAMS, P. C. Chemical principles of Near-Infrared technology. In: WILLIAMS, P. C. e NORRIS, K. H. (Ed.). **Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries**. St. Paul, MN,: American Association of Cereal Chemists, 1987. cap. 2, p.17-34.

NAKAMOTO, K. Theory of Normal Vibration. In: NAKAMOTO, K. (Ed.). **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination compounds**. 4. New York: John Wiley & Sons, 1986. cap. 1, p.3-94.

NANNI, M. R.; DEMATTÊ, J. A. M. Spectral Reflectance Methodology in Comparison to Traditional Soil Analysis. **Soil Science Society American Journal**, v. 70, p. 393–407 2006.

NANNI, M. R. et al. Soil Mapping by laboratory and orbital spectral sensing compared with a traditional method in a detailed level. **Journal of Agronomy**, v. 13, n. 3, p. 100-109, 2014.

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

NOCITA, M. et al. Prediction of soil organic carbon content by diffuse reflectance spectroscopy using a local partial least square regression approach. **Soil Biology Biochemistry**, v. 68, p. 337-347, 2014.

NORRIS, K. H.; HART, J. R. Direct spectrophotometric determination of moisture content of grain and seeds. Proceedings 1963 International Symposium on Humidity and Moisture, 1965, New York. Reinhold. p.19-25.

O'DAY, P. A. Molecular environmental chemistry. **Reviews of Geophysics**, v. 37, p. 249-274, 1999.

ODLARE, M.; SVENSSON, K.; PELL, M. Near infrared reflectance spectroscopy for assessment of spatial soil variation in an agricultural field. **Geoderma**, v. 126, p. 193–202, 2005.

OLIVEIRA, J. F. et al. Soil discrimination using diffuse reflectance Vis–NIR spectroscopy in a local toposequence. **C. R. Geoscience**, v. 345, p. 446–453, 2013.

OLIVEIRA, R. B. **Avaliação de atributos dos solos a partir da análise das suas respostas espectrais**. 2011. 118 (Doutorado). Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

PALACIOS-ORUETA, A.; USTIN, S. L. Remote sensing of soil properties in the Santa Monica Mountains I. Spectral analysis. **Remote Sensing Environment**, v. 65, p. 170–183, 1998.

PALLUD, C.; MASUE-SLOWEY, Y.; FENDORF, S. Aggregate-scale spatial heterogeneity in reductive transformation of ferrihydrite resulting from coupled biogeochemical and physical processes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, p. 2811–2825, 2010.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 198-219, 2003.

PEEL, M. C.; FINLAYSON, B. L.; MCMAHON, T. A. Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. **Hydrology Earth System Science**, v. 11, p. 1633–1644, 2007.

PIIKKI, K.; SÖDERSTRÖM, M.; STENBERG, B. Sensor data fusion for topsoil clay mapping. **Geoderma**, v. 199, p. 106–116, 2013.

PINTY, B.; VERSTRAETE, M. M.; DICKINSON, R. E. A Physical Model for Predicting Bidirectional Reflectances over Bare Soil. **Remote Sensing Environment**, v. 27, p. 273–288, 1989.

POZZA, A. A. A. et al. Retenção e dessorção competitivas de ânions inorgânicos em gibbsita natural de solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 42, n. 11, p. 1627–1633, 2007.

POZZA, A. A. A. et al. Adsorção e dessorção aniônicas individuais por gibbsita pedogenética. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 99–105, 2009.

PROST, R. The influence of the Christiansen effect on I.R. spectra of powders. **Clays and Clay Minerals**, v. 21, p. 363–368, 1973.

RAMIREZ-LOPEZ, L. et al. The spectrum-based learner: A new local approach for modeling soil vis–NIR spectra of complex datasets. **Geoderma**, v. 195–196, p. 268–279, 2013.

RAMIREZ-LOPEZ, L. et al. Distance and similarity-search metrics for use with soil vis–NIR spectra. **Geoderma**, v. 199, p. 43–53, 2013.

RAMIREZ-LOPEZ, L. et al. Sampling optimal calibration sets in soil infrared spectroscopy. **Geoderma**, v. 226–227, p. 140–150, 2014.

REATTO, A. **Nature et propriétés de l'horizon diagnostic de Latosols du Plateau Central brésilien** 2009. 213 (Docteur). Université d'Orléans, Orléans.

REATTO, A. et al. Variation of the kaolinite and gibbsite content at regional and local scale in Latosols of the Brazilian Central Plateau. **C. R. Geoscience**, v. 340, p. 741–748, 2008.

REATTO, A. et al. Development and origin of the microgranular structure in Latosols of the Brazilian Central Plateau: significance of texture, mineralogy, and biological activity. **Catena**, v. 76, p. 122–134, 2009.

REEVES III, J. B. Near-versus mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil analysis emphasizing carbon and laboratory versus on-site analysis: where are we and what needs to be done? **Geoderma**, v. 158, p. 3–14, 2010.

REEVES III, J. B.; MCCARTY, G. W.; MIMMO, T. The potential of diffuse reflectance spectroscopy for the determination of carbon inventories in soils. **Environmental Pollution**, v. 116, p. S277–S284, 2002.

REEVES III, J. B.; SMITH, D. B. The potential of mid- and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for determining major and trace element concentrations in soils from a geochemical survey of North America. **Applied Geochemistry**, v. 24, p. 1472–1481, 2009.

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

RESENDE, M.; BAHIA FILHO, A. F. C.; BRAGA, J. M. Mineralogia da argila de Latossolos estimada por alocação a partir do teor total de óxidos do ataque sulfúrico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 11, p. 17-23, 1987.

RESENDE, M.; SANTANA, D. P. **Uso das Relações Ki e Kr na estimativa da mineralogia para classificação dos Latossolos**. Anais da 3. Reunião de Classificação, Correlação de Solos e Interpretação de Aptidão Agrícola. Rio de Janeiro: EMBRAPA–SNLCS/SECS: 225-229 p. 1988.

RIETRA, R. P. J. J.; HIEMSTRA, T.; VAN RIEMSDIJK, W. H. The relationship between molecular structure and ion adsorption on variable charge minerals. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, n. 19/20, p. 3009-3015, 1999.

RIZZO, R.; DEMATTÊ, J. A. M.; TERRA, F. S. Using numerical classification of profiles based on Vis-Nir spectra to distinguish soils from the Piracicaba region, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 372-385, 2014.

RODIONOV, A. et al. Sensing of Soil Organic Carbon Using Visible and Near-Infrared Spectroscopy at Variable Moisture and Surface Roughness. **Soil Science Society of America Journal**, v. 78, n. 3, p. 949-957, 2014..

ROZENBAUM, O.; A., B.; TRONG, E. L. Soil porosity resulting from the assemblage of silt grains with a clay phase: New perspectives related to utilization of X-ray synchrotron computed microtomography. **C. R. Geoscience**, v. 344, p. 516 – 525, 2012.

SAMBATTI, J. A. et al. Relações entre a substituição isomórfica de Fe por Al e as características químicas e mineralógicas de hematitas sintéticas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 117-124, 2002.

SANTOS, H. G. et al. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2006.

SANTOS, P.; COSTA, A. C. S. Difractometria de raios-X e análise térmica das frações granulométricas de caulins. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 34, n. 1, p. 09-22, 2013.

SANTOS, R. D. et al. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 5. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. 92.

SARKHOT, D. V. et al. Comparison and detection of total and available soil carbon fractions using visible/near infrared diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, v. 164, p. 22-32, 2011.

SCHEINOST, A. C. et al. Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxide minerals in soils **Clay and Clay Minerals**, v. 46, n. 5, p. 528-536, 1998.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization**. New York: VHC, 1991. 137.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. Iron oxides. In: DIXON, J. B. e WEED, S. B. (Ed.). **Minerals in Soil Environments**. Wisconsin, EUA, : Madison, 1989. p.379–438.

SHENK, J. S.; WESTERHAUS, M. O. Population definition, sample selection and calibration procedures for near infrared reflectance spectroscopy. **Crop Science**, v. 31, p. 469–474, 1991.

SHERMAN, D. M.; WAITE, T. D. Electronic spectra of Fe<sup>3+</sup> oxides and oxyhydroxides in the near infrared to ultraviolet. **American Mineralogist**, v. 70, p. 1262–1269, 1985.

SILVA, A. C.; VIDAL-TORRADO, P. Gênese dos Latossolos húmicos e sua relação com a evolução da paisagem numa área cratônica do sul de minas gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, n. 2, p. 329 – 341, 1999.

SIQUEIRA, R. E. et al. EPR, FT-IR and XRD investigation of soils from Paraná, Brazil. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 42–47, 2011.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SMITH, M. O.; JOHNSON, P. A.; ADAMS, J. B. Quantitative determination of mineral types and abundances from reflectance spectra using principal component analysis. **Journal Geophysics Research**, v. 90, p. C797–C804, 1985.

SPARKS, D. L. Environmental Soil Chemistry: An Overview. In: SPARKS, D. L. (Ed.). **Environmental Soil Chemistry**. 2. San Diego, California: Academic Press, 2003. cap. 1,

STEFFENS, M.; BUDDENBAUM, H. Laboratory imaging spectroscopy of a stagnic Luvisol profile — High resolution soil characterisation, classification and mapping of elemental concentrations. **Geoderma**, v. 195–196, p. 122–132, 2013.

STENBERG, B. et al. Visible and near infrared spectroscopy in soil science. In: SPARKS, D. L. (Ed.). **Advances in Agronomy**. Burlington: Academic Press, v.107, 2010. cap. 5, p.163-215.

STONER, E. R.; BAUMGARDNER, M. F. Characteristic variations in reflectance of surface soils. **Soil Science Society American Journal**, v. 45, p. 1161-1165, 1981.

SUN, Z.; TONG, J. Z. Z.; ZHAO, Y. Particle size effects on the reflectance and negative polarization of light backscattered from natural surface particulate medium: Soil and sand. **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**, v. 133, p. 1-12, 2014.

SZALAI, Z. et al. The use of UV-VIS-NIR reflectance spectroscopy to identify iron minerals. **Astronomische Nachrichten**, v. 334, n. 9, p. 940 – 943, 2013.

TABACHNICK, B. G.; FIDELL, L. S. **Using Multivariate Statistic**. 15. California, EUA: Pearson, 2007. 1008.

TANGESTANE, M. H.; MOORE, F. Iron oxide and hydroxyl enhancement using the Crosta Method: a case study from the Zagros Belt, Fars Province, Iran. **JAG**, v. 2, n. 2, p. 140-146, 2000.

TARDY, Y. **Pédrologie des latérites et des sols tropicaux**. Paris: Masson, 1993.

TERHOEVEN-URSELMANS, T. et al. Usefulness of near-infrared spectroscopy to determine biological and chemical soil properties: importance of sample pre-treatment. **Soil Biology Biochemistry**, v. 40, p. 1178–1188, 2008.

TIVET, F. et al. Assessing humification and organic C compounds by laser-induced fluorescence and FTIR spectroscopies under conventional and no-till management in Brazilian Oxisols. **Geoderma**, v. 207-208, p. 71–81, 2013.

TORRENT, J. et al. Quantitative relationships between soil color and hematite content. **Soil Science**, v. 136, n. 6, p. 354-358, 1983.

TRANGMAR, B. B.; YOST, R. S.; UEHARA, G. Application of geostatistics to spatial studies of soil properties. **Advances in Agronomy**, v. 38, p. 54-94, 1985.

TURETTA, A. P. D.; PRADO, R. B.; SCHULER, A. E. Serviços ambientais no Brasil: do conceito à prática. In: PRADO, R. B.; TURETTA, A. P. D., *et al* (Ed.). **Manejo e conservação do solo e da água no contexto das mudanças ambientais**. 1. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2010. cap. 1, p.239-253.

TURNER, B. L. Resource partitioning for soil phosphorus: a hypothesis. **Journal of Ecology**, v. 96, p. 698–702, 2008.

VAGEN, T.-G.; SHEPHERD, K. D.; WALSH, M. G. Sensing landscape level change in soil fertility following deforestation and conversion in the highlands of Madagascar using Vis-NIR spectroscopy. **Geoderma**, v. 133, p. 281–294, 2006.

VAN RAIJ, B. Seleção de métodos de laboratório para avaliar a disponibilidade fósforo em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 2, n. 1, p. 1-9, 1978.

VASQUES, G. M. et al. Soil classification using visible/near-infrared diffuse reflectance spectra from multiple depths. **Geoderma**, v. 223–225, p. 73–78, 2014.

VELASQUEZ, E. et al. Evaluating soil quality in tropical agroecosystems of Colombia using NIRS. **soil Biology Biochemistry**, v. 37, p. 889-898, 2005.

VENDRAME, P. R. S. et al. Fertility and acidity status of latossolos (oxisols) under pasture in the Brazilian Cerrado. **Anais Da Academia Brasileira De Ciencias**, v. 82, n. 4, p. 1085-1094, 2010.

VENDRAME, P. R. S. et al. The potential of NIR spectroscopy to predict soil texture and mineralogy in Cerrado Latosols **European Journal of Soil Science**, n. Special issue article, 2012.

VIEIRA, S. R. Geoestatística em estudos de variabilidade espacial do solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H., *et al* (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.1, 2000. p.1-54.

VISCARRA ROSSEL, R. A. et al. In situ measurements of soil colour, mineral composition and clay content by vis–NIR spectroscopy. **Geoderma**, v. 150, p. 253-266, 2009.

VISCARRA ROSSEL, R. A. et al. On the soil information content of visible–near infrared reflectance spectra. **European Journal of Soil Science**, v. 62, p. 442–453, 2011.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; CHEN, C. Digitally mapping the information content of visible-near infrared reflectance spectra of surficial Australian soils. **Remote Sensing of Environment**, v. 115, p. 1443-1455, 2011.

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

VISCARRA ROSSEL, R. A. et al. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma**, v. 131, p. 59–75, 2006.

VOHLAND, M. et al. Determination of soil properties with visible to near- and mid-infrared spectroscopy: Effects of spectral variable selection. **2014**, v. 223–225, p. 88–96, 2014.

VOLLAND-TUDURI, N. **Nature et mode d'assemblage des constituants minéraux et organiques dans des Ferralsols de la région des Cerrados (Brésil). Evolution après mise en culture.** 2005. 246 Université D'Orléans, Orléans.

VOLLAND-TUDURI, N. et al. Mass proportion of microaggregates and bulk density in a Brazilian clayey oxisol. **Soil Science Society American Journal**, v. 69, p. 1559–1564, 2005.

VRDOLJAK, G.; SPOSITO, G. Soil aggregate hierarchy in a brazilian Oxisol. In: VIOLANTE, A.;HUANG, P. M., *et al* (Ed.). **Developments in Soil Science**. New York: Elsevier Science B.V. , v.28A, 2002. p.197 - 217.

WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, v. 37, n. 1, p. 29-38, 1934.

WEBSTER, R.; BURROUGH, P. A. Multiple discriminate analysis in soil survey. **Journal of Soil Science**, v. 25, p. 120–134, 1974.

WETTERLIND, J.; STENBERG, B. Near-infrared spectroscopy for within-field soil characterization: small local calibrations compared with national libraries spiked with local samples. **European Journal of Soil Science**, v. 61, p. 823–843, 2010.

WETTERLIND, J.; STENBERG, B.; SÖDERSTRÖM, M. The use of near infrared (NIR) spectroscopy to improve soil mapping at the farm scale. **Precision Agriculture**, v. 9, p. 57–69, 2008.

WHITE, J. L.; ROTH, C. B. Infrared spectroscopy. In: CAMPBELL, G. S.; JACKSON, R. D., *et al* (Ed.). **Methods of Soil Analysis, Part. I: Physical and Mineralogical Methods**. 2. Wisconsin, EUA,; Madison, 1986. p.291–326.

WRB, I. W. G. **World Reference Base for Soil Resources**. Rome: FAO, 2006.

WU, C.-Y. *et al*. Surrogate Correlations and Near-Infrared Diffuse Reflectance Sensing of Trace Metal Content in Soils. **Water Air Soil Pollut**, v. 209, p. 377–390, 2010.

WU, C. Y. *et al*. Accounting for surface roughness effects in the near infrared reflectance sensing of soils. **Geoderma**, v. 152, p. 171–180, 2009.

WYSZECKI, G.; STILES, W. S. **Color Science: concept and methods, quantitative data and formulae**. New York: Wiley, 1982.

XIAOBO, Z. *et al*. Variables selection methods in near-infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 667, p. 14–32, 2010.

XUEMEI, L.; JIANSHE, L. Measurement of soil properties using visible and short wave-near infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Measurement**, v. 46, p. 3808–3814, 2013.

ZHU, A.-X. *et al*. Prediction of soil properties using fuzzy membership values. **Geoderma**, v. 158, p. 199–206, 2010.

ZIGLIO, C. M.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. Formas Orgânicas e Inorgânicas de Mobilização do Cálcio no Solo. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 42, n. 4, p. 0-0, 1999.

## **APÊNDICES**

## MATERIAL E MÉTODOS

Neste apêndice apresentamos a caracterização do local de estudo, as características químicas, físicas e morfológicas dos perfis de Latossolos estudados e as metodologias utilizadas para as determinações de seus atributos. Apresentamos também a preparação do espectrofotômetro e os processos de coleta e análise dos espectros de solos e de soluções. Além dos métodos estatísticos empregados comuns entre todos os capítulos, sendo que, os específicos serão descritos nos próprios capítulos.

### 1. CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DE ESTUDO

O clima do Planalto Central é classificado como tropical úmido (Aw) (Peel *et al.*, 2007). Apresenta uma estação seca no período dos meses de junho, julho e agosto, com umidade do ar menor que 30%, temperatura média inferior a 18 °C e precipitação menor que 50 mm, e uma estação chuvosa, com umidade do ar superior a 75% e precipitação entre 1500 e 2000 mm (Assad *et al.*, 1993).

O estudo foi conduzido em duas glebas, em uma fazenda comercial, no município de Planaltina – GO (15°22'S e 47°27'O). A primeira (A-1) consiste de uma gleba de 312 ha, com cota de altitude média de 1068 m e a segunda (A-2) de uma gleba de 297 ha com cota de altitude média de 1000 m, distante cinco quilômetros em linha reta da primeira.

Ambas estão sobre litologia do grupo Paranoá do meso-neoproterozóico, cujos solos desenvolveram-se sobre rocha meta-sedimentária constituída de argilitos. De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Santos *et al.*, 2006) a cobertura pedológica da A-1, de relevo plano a suave ondulado, é constituída por Latossolo Vermelho Amarelo ácrico e Latossolo Vermelho distrófico, e a A-2, de relevo suave ondulado, é constituída por Latossolo Vermelho distroférico, Latossolo Vermelho Amarelo álico e Latossolo Vermelho Amarelo distrófico.

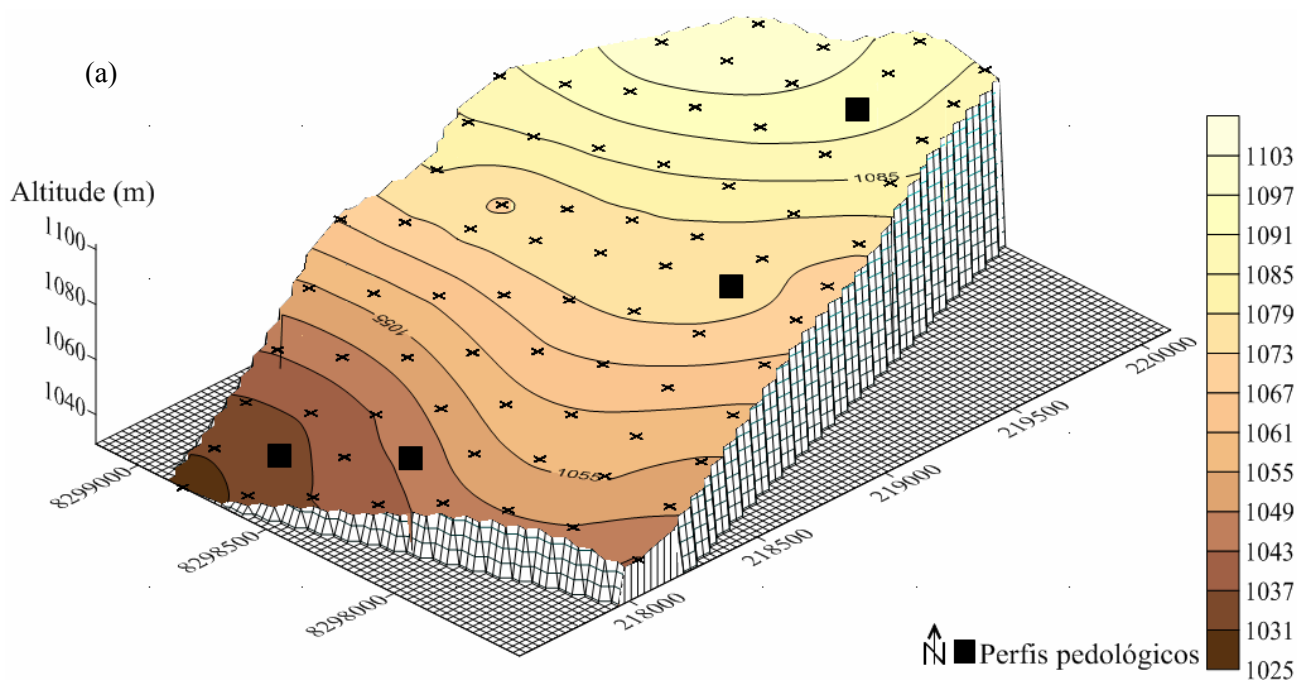
A vegetação nativa das glebas foi retirada entre os anos 1987 e 1989, sendo manejadas desde então com aração e gradagens até meados da década de 1990. A partir daí as glebas foram manejadas em sistema de plantio direto, com predominância da sucessão soja e milho na época chuvosa e pousio na seca. De 2006 até a presente data, a *Braquiaria ruziziensis* é semeada em consórcio com o milho para produção de palhada e ou pastagem no período seco.

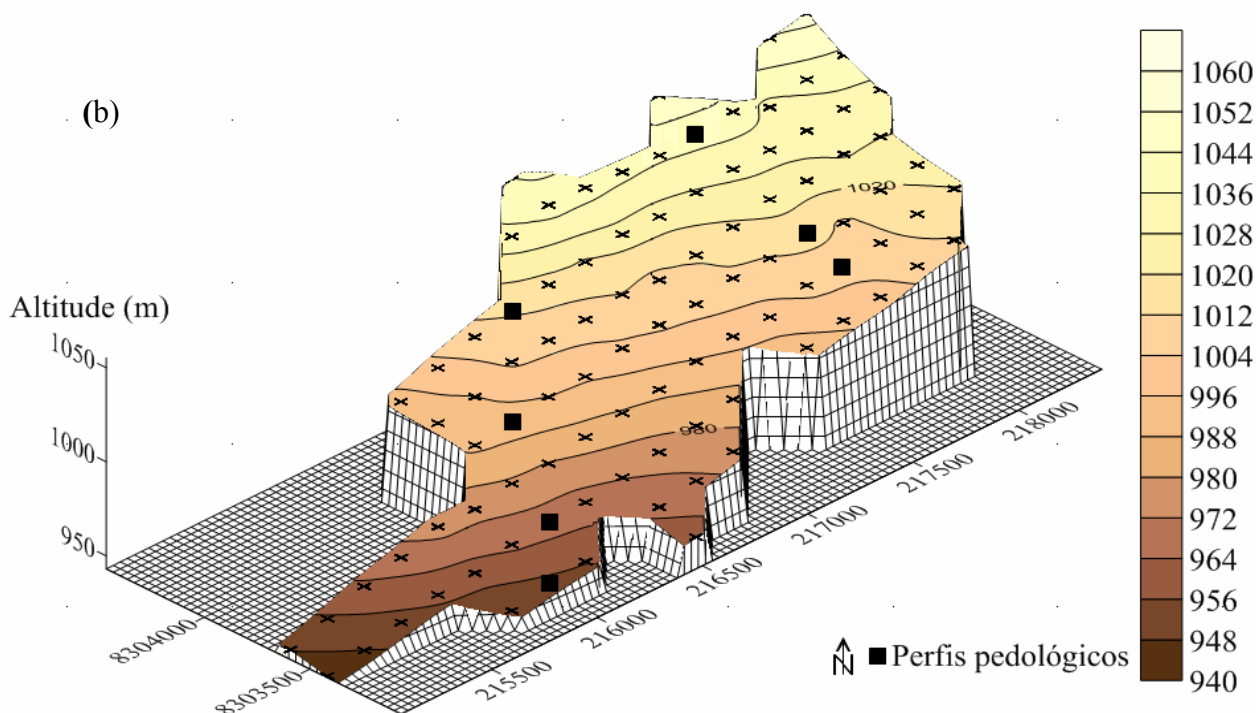
## 2. COLETAS DE AMOSTRAS NO CAMPO

A tese é composta por duas coleções de amostras:

- o primeiro conjunto é composto por 175 amostras da camada 0,05-0,10 m e 175 amostras da camada 0,80-1,00 m das duas glebas (A-1 e A-2), e
- o segundo é composto por 88 amostras de 11 perfis pedológicos, coletadas em triplicata nas camadas 0,00-0,05, 0,05-0,10, 0,125-0,175, 0,225-0,275, 0,325-0,375, 0,725-0,775, 0,875-0,925, 1,075-1,125 m.

O manejo das glebas contempla aplicação de fertilizantes químicos a taxas variáveis, considerando a variabilidade espacial da fertilidade química do solo. Para isto, foi instalada uma malha regular de pontos de amostragem, na A-1 de 200 m, totalizando 78 pontos que representam 4 ha (Figura 1a) e na A-2 de 175 m, totalizando 97 pontos que representam 3 ha (Figura 1b). A coleta de amostras das camadas 0,05-0,10 e 0,80-1,00 m contemplou as referidas malhas.





**Figura 1.** Malha regular de pontos de amostragem de 200 m nos 312 ha da gleba A-1 (a) e de 175m nos 297 ha da A-2 (b). Topossequencia e localização dos quatro perfis pedológicos da gleba A-1 (a) e dos sete perfis da A-2 (b).

### 3. ANÁLISES NO LABORATÓRIO

Para as 88 amostras dos perfis e as 350 das camadas 0,05-0,10 e 0,80-1,00 m foram determinados atributos físicos: granulometria, floculação de argila, densidade do solo,  $\theta_s$  e fracionamento dos microagregados; e químicos: pHKCl, pHH<sub>2</sub>O, cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K), sódio (Na), alumínio (Al), ácidos trocáveis (H+Al), fósforo Mehlich-1 ( $P_M$ ), fósforo remanescente (Prem), carbono orgânico, teores de óxi-hidróxidos de ferro, alumínio, titânio e silício. E, a partir dos teores destes óxidos os teores de hematita, goetita, gibsitita e caulinita foram calculados, assim como os índices Ki e Kr.

#### 3.1. Atributos Físicos

A granulometria foi determinada pelo método da pipeta, utilizando a agitação lenta por 16 horas como dispersante físico e NaOH 1N como químico. A floculação da argila foi determinada pelo mesmo método da granulometria, porém sem o dispersante químico.

A partir das amostras indeformadas, a umidade do solo saturado foi determinada após saturação do cilindro por 48 horas e a densidade do solo ( $D_s$ ) foi

determinada considerando a massa de solo seco a 105 °C em função do volume do cilindro (100 cm<sup>3</sup>). A umidade do solo saturado foi multiplicada pela D<sub>s</sub> para transformar a umidade gravimétrica (g g<sup>-1</sup>) em volumétrica (cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup>).

A proporção da massa de agregados entre 105 e 2000 µm (Φ) foi utilizada para discussão dos efeitos dos microagregados sobre a resposta espectral do solo, além das relações com a natureza mineralógica e o carbono orgânico. O fracionamento foi realizado utilizando-se amostras da camada 0,80-1,00 m dos perfis L1, L4, L5, L7, L8, L9 e L11 (Tabela 1). Depois de testes de reprodutibilidade, 30 g de amostras de solo (<2000 µm), secas ao ar, foram peneiradas a seco em peneiras de malha 2,00, 1,00, 0,50, 0,25 e 0,105 mm, durante 30 segundos com agitação mecânica na posição horizontal, conforme Volland-Tuduri *et al.* (2005). Após correção da umidade, foram determinadas as classes 1000–2000, 500–1000, 250–500, 105–250 e <105 µm.

A cor do solo foi obtida a úmido, utilizando-se a carta de Munsell (Munsell Color Company, 1975).

### 3.2. Atributos Químicos

Todos os atributos químicos foram determinados conforme descrito em Donagema *et al.* (2011).

O pH<sub>KCl</sub> e pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub> foram determinados por meio de eletrodo imerso em suspensão solo:líquido (1:2,5), sendo que para o pH<sub>KCl</sub> foi utilizada solução de KCl 1 M.

O cálcio (Ca), magnésio (Mg) e alumínio (Al) trocável foram extraídos com solução KCl 1 mol L<sup>-1</sup> e determinação em ICP-Plasma. A acidez trocável (H+Al) foi extraída pela reação com solução não tamponada de KCl (1 mol L<sup>-1</sup>) e determinada por titulação com NaOH (0,1 mol L<sup>-1</sup>). O sódio (Na) e o potássio (K) foram extraídos com solução diluída de ácido clorídrico (0,05 mol L<sup>-1</sup>) e determinação por espectrofotometria de chama.

O carbono orgânico foi determinado pela oxidação por via úmida com dicromato de potássio em meio sulfúrico. Os teores de fósforo do método Mehlich-1 (P<sub>M</sub>) foram determinados com solução duplo ácida, 0,05 mol L<sup>-1</sup> de HCl + 0,0125 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e o P-remanescente (P<sub>rem</sub>) determinado na solução de equilíbrio após agitação das amostras de solo (5g) com solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> contendo 60 mg kg<sup>-1</sup> de P. Os teores de fósforo nas soluções de P<sub>M</sub> e P<sub>rem</sub> foram obtidos por espectrofotômetro de absorção molecular, no comprimento de onda de 725 nm, após formação do complexo fósforo-molibídico reduzido pelo ácido ascórbico (cor azul). O teor de carbono presente no extrato da

solução Mehlich-1 foi determinado a partir de 5 mL da solução extratora de  $P_M$  utilizando – se o método de oxidação por via úmida com dicromato de potássio.

Os teores de silício ( $SiO_2$ ), ferro ( $Fe_2O_3$ ), alumínio ( $Al_2O_3$ ) e titânio ( $TiO_2$ ) foram determinados pelo método do ataque sulfúrico (após dissolução em  $H_2SO_4$  1:1).

O silício e o alumínio extraídos do ataque sulfúrico foram utilizados para o cálculo da caulinita (Ct) e gibsitita (Gb), assumindo que não há nenhuma substituição isomórfica nestes minerais (Resende et al., 1987). No cálculo da goetita (Gt) e hematita (Hm) foram considerados 33% e 16% de substituição de alumínio (Schwertmann e Taylor, 1989).

$$S_{Fe_2O_3} = Gt_{Fe_2O_3} \times Gt + Hm_{Fe_2O_3} \times Hm$$

$$\frac{Hm}{Hm + Gt} = \frac{IV - 3,50}{8},33$$

onde  $S_{Fe_2O_3}$  é o teor de ferro (%) da amostra extraído com ácido sulfúrico,  $Gt_{Fe_2O_3}$  corresponde a uma proporção específica na goetita na equação e é igual 0,675 considerando a substituição de 33% de alumínio na goetita,  $Hm_{Fe_2O_3}$  é a proporção específica de ferro na hematita na equação e é igual a 0,890 considerando a substituição de 16% de alumínio na hematita (Schwertmann e Taylor, 1989). O IR é o Índice de Vermelho (Santana, 1984, Figueiredo et al., 2006) calculado conforme a equação:

$$IV = \left( M + \frac{C}{V} \right)$$

onde M é o parâmetro relacionado com a matriz (M foi 10 para 10R, 7,5 para 2,5YR, 5 para 5YR, 2,5 para 7,5YR e 0 para 10YR), C o valor do croma e V o valor da notação de Munsell (Santana, 1984, Figueiredo et al., 2006).

Os teores de gibsitita foram calculados de acordo com a equação:

$$Gb = \left[ \left( S_{Al_2O_3} - (Gt \times Gt_{Al_2O_3}) - (Hm \times Hm_{Al_2O_3}) - (K \times K_{Al_2O_3}) \right) / G \right]$$

onde Gb é o teor de gibsitita (%) da amostra,  $S_{Al_2O_3}$  é o teor de alumínio obtido na extração de ácido sulfúrico (%),  $K_{Al_2O_3}$  é a proporção específica de alumínio na caulinita e igual a 0,395,  $Gb_{Al_2O_3}$  é a proporção específica de alumínio na gibsitita e igual a 0,654.

Os teores de  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  e  $Al_2O_3$  extraídos com ácido sulfúrico foram utilizados para calcular as razões  $K_i$  e  $K_r$  (Resende e Santana, 1988):

$$K_i = \frac{\frac{[(SiO_2)]}{60}}{\frac{Al_2O_3}{102}} = 1,7x \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$$

$$K_r = \frac{\frac{[(SiO_2)]}{60}}{\frac{(Al_2O_3)}{102} + \frac{(Fe_2O_3)}{160}} = 1, \frac{7x(SiO_2)}{[(Al_2O_3) + 0,6375x(Fe_2O_3)]}$$

#### 4. PERFIS PEDOLÓGICOS

A escolha dos pontos de abertura dos perfis pedológicos foi realizada após análise das amostras das camadas 0,05-0,10 e 0,80-1,00 m e caminamento nas duas glebas. Ressalte – se que na gleba A-1 foi encontrado um afloramento de rocha e um Plintosolo Pétrico concrecionário ao seu redor, porém, essa região foi isolada e este solo não foi contemplado no estudo.

Os perfis foram escolhidos em função da variação de cor e tradagens a 80-100 cm do solo no campo. Foram escolhidos quatro pontos de amostragem na gleba A-1 (Figura 1a) e sete pontos na A-2 (Figura 1b). Nos onze pontos de amostragens selecionados foram abertas trincheiras de 2 x 2 x 2 m, onde foram coletadas um conjunto de 88 amostras deformadas e indeformadas (100 cm<sup>3</sup>), em triplicata, nas camadas: 0,00-0,05, 0,05-0,10, 0,125-0,175, 0,225-0,275, 0,325-0,375, 0,725-0,775, 0,875-0,925, 1,075-1,125 m. Os perfis pedológicos foram abertos no topo, meia encosta e sopé das vertentes, distribuídos em quatro topossequências (duas em cada gleba) (Tabela 1 e Figura 1a,b).

**Tabela 1.** Posição dos perfis nas glebas A-1 e A-2.

	Perfil	Latossolo	Posição na topossequência	Altitude (m)	Declividade (%)
Gleba A-1					
Topossequência I	L1	LVA Ácrico	Topo	1094	3
	L2	LVA Ácrico	Meia encosta	1077	2
Topossequência II	L3	LVA Ácrico	Meia encosta	1045	4
	L4	LV Distrófico	Sopé	1035	3
A-2					
Topossequência I	L5	LVA Álico	Topo	1042	6
	L6	LVA Álico	Meia encosta	1016	4
	L7	LVA Álico	Sopé	1010	4
Topossequência	L8	LVA Álico	Topo	1017	5

II	L9	LVA Distrófico	Meia encosta superior	988	4
	L10	LV Distroférrico	Meia encosta inferior	968	6
	L11	LVA Álico	Sopé	954	7

**Tabela 2.** Conjunto de amostras utilizados nos respectivos capítulos da tese

Artigo	Solos
A (Capítulo I)	L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9, L10 e L11
B (Capítulo II)	L1, L4, L5, L7, L8, L9 e L11
C (Capítulo III)	L1, L4, L5, L7, L8, L9 e L11
D (Capítulo IV)	78 amostras da camada 0,80-1,00 m
E (Capítulo V)	Calibração: 88 amostras dos perfis L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9, L10 e L11 Validação: 177 amostras das camadas 0,05-0,10 e 0,80-1,00 m

#### 4.1.2. Atributos físicos e químicos

Os horizontes Bw dos Latossolos da gleba A-1 apresentaram teor de argila que variou de 601 a 878 g kg<sup>-1</sup>, enfatizando a presença de regiões de textura argilosa e muito argilosa na área, e os teores de carbono orgânico foram de 6,47 (L3) a 9,65 g kg<sup>-1</sup> (L2) (Tabela 3). Pelos valores dos índices Ki e Kr observa-se que os perfis L1 e L4 apresentam mineralogia caulínica-não sesquioxídica, o perfil L2, caulínica-sesquioxídica e o perfil L3, mineralogia gibsitica-sesquioxídica, com menores valores de densidade do solo para os perfis L1 e L4, localizados no topo e sopé das topossequências I e II, respectivamente (Tabela 1 e 3).

A partir da camada 0,80-1,00 m a granulometria dos perfis da gleba A-2 variou de 295 a 744 g kg<sup>-1</sup>, enfatizando a presença de Latossolos de textura média a muito argilosa nesta área (Tabela 3). Os teores de carbono orgânico foram de 3,39 (L5) a 7,52 g kg<sup>-1</sup> (L6 e L10). Na A-2, conforme os índices de Ki e Kr, os perfis L5, L6, L7, L10 e L11 apresentaram mineralogia caulínica - não sesquioxídica, enquanto os perfis L8 e L9 apresentaram Ki e Kr menores que 0,75 e, portanto, mineralogia gibsitica-sesquioxídica.

**Tabela 3.** Atributos físicos e químicos dos perfis L1, L2, L3 e L4 da gleba A-1 e L5, L6, L7, L8, L9, L10 e L11 da gleba A-2.

Identificação	Camada m	Ds (g cm <sup>-3</sup> )	Granulometria (µm)			CO (g kg <sup>-1</sup> )	Ki	Kr
			<2 (g kg <sup>-1</sup> )	2-50	50- 2000			
Gleba A-1								
L1	0,80-1,00	0.88	802	149	47	8.58	1.48	1.16
L2	0,80-1,00	0.93	601	208	82	9.65	0.91	0.72
L3	0,80-1,00	0.98	622	112	264	6.47	0.71	0.58
L4	0,80-1,00	0.87	878	32	90	7.52	1.21	0.99
Gleba A-2								
L5	0,80-1,00	1.13	295	139	561	3.39	1.06	0.89
L6	0,80-1,00	1.02	370	147	479	7.52	1.1	0.93
L7	0,80-1,00	0.95	397	172	428	6.47	1.22	1.07
L8	0,80-1,00	1.05	407	118	469	6.47	0.58	0.49
L9	0,80-1,00	1.03	604	286	109	5.43	0.71	0.55
L10	0,80-1,00	0.89	744	143	94	7.52	1.07	0.82
L11	0,80-1,00	1.07	516	293	191	5.43	1.45	1.29

#### 4.1. Caracterização dos Perfis

##### 4.1.1. Morfologia

Os perfis foram descritos conforme Santos *et al.* (2005). Na gleba A-1 os perfis L1, L2, L3 e L4 apresentaram aspecto de estrutura macromorfológica maciça porosa, com predominância de estrutura granular muito fina e fortemente desenvolvida abaixo das camadas próximas a 0,65 m (Tabela 4). Da superfície até esta camada, os perfis apresentaram predominância de estruturas em blocos subangulares de 5 a 10 mm fortemente desenvolvidos.

Os perfis L5, L6, L7, L8, L9, e L11 da gleba A-2 apresentaram aspecto de estrutura macromorfológica maciça coesa, com predominância de estrutura maciça e blocos subangulares < 10 mm, já a presença de estrutura granular é muito menos expressiva nas camadas mais profundas em relação ao perfil L10 e os perfis da gleba A-1 (Tabela 5). O perfil L10 é uma exceção da A-2 e apresentou aspecto de estrutura macromorfológica maciça porosa, com predominância de agregados granulares, muito finos e fortemente desenvolvidos, desde a camada superficial até 2,00 m de profundidade.

É importante enfatizar que a camada 0,80-1,00 m corresponde aos

horizontes Bw nos 11 perfis pedológicos analisados nas duas glebas (Tabelas 1, 4 e 5). A partir dessa camada observa-se que, na A-1, o perfil L4 apresentou cor mais avermelhada (2,5YR) que a cor dos perfis L1, L2 e L3 (5,YR) e na A-2 os perfis L8 e L10 apresentaram cor mais avermelhada (2,5 YR) que os perfis L5, L6, L7, L9 e L11 de coloração mais clara (5YR).

**Tabela 4.** Características gerais dos perfis L1, L2, L3 e L4 da gleba A-1.

Horizonte	Profundidade cm	Cor Úmida	Componente estrutural	Porosidade
<b>Gleba A-1</b>				
L1 - Latossolo Vermelho Amarelo distrófico				
Ap	0-22	5YR4/6	3fBSA e 3mfG	Poros comuns e muito pequenos
AB	22-57	5YR4/6	3fBSA e 3mfG	Poros comuns e muito pequenos
Bw	57-200+	5YR4/6	3mfG e 1fBSA	Muitos poros e pequenos
L2 - Latossolo Vermelho Amarelo distrófico				
Ap	0-19	5YR4/6	3m-fBSA	Poucos poros e muito pequenos
AB	19-66	5YR4/6	3f-mBSA e 3mfG	Poros comuns e muito pequenos
Bw	66-200+	5YR4/6	3mfG e 1fBSA	Muitos poros e pequenos
L3 - Latossolo Vermelho Amarelo distrófico				
Ap	0-23	5YR3/4	3f-mBSA e 3fG	Poros comuns grandes, pequenos e muito pequenos
A/B	23-63	5YR3/5	3f-mBSA e 3mfG	Muitos poros pequenos e grandes
Bw	63-200+	5YR3/6	3mf-fG e 1fBSA	Muitos poros pequenos
L4 - Latossolo Vermelho árico				
Ap	0-26	5YR3/4	3f-mBSA e 3mfG	Poros comuns pequenos e muito pequenos
AB	26-67	2,5YR4/6	3m-fBSA e 3f-mfG	Muitos poros pequenos e muito pequenos
Bw	67-200+	2,5YR4/8	3mfG	Muitos poros pequenos e muito pequenos

Descrição da estrutura: (resistência – tamanho – tipo). Resistência: 1=fraco; 2=moderado; 3=forte. Tamanho da estrutura granular: vf=muito fina (<1 mm); f =fina (1–2 mm); m=média (2–5 mm); c=grossa (5–10 mm); vc=muito grossa (>10 mm). Tamanho do bloco subangular: vf=muito fino (<5 mm); f=fino (5–10 mm); m=médio (10–20 mm); c=grosso (20–50 mm); vc=muito grosso (>50 mm). Tipo: G=granular; BSA=bloco subangular; L=laminar.

**Tabela 5.** Características gerais dos perfis L5, L6, L7, L8, L9, L10 e L11 da gleba A-2.

<b>Gleba A-2</b>				
L5 - Latossolo Vermelho Amarelo álico				
Ap	0-12	7,5YR3/4	"maciça" 1f-mBSA	Poucos poros e muito pequenos
AB	12-50	5YR3/4	"maciça" 1mfBSA	Poucos poros e muito pequenos
Bw1	50-90	5YR3/2	"maciça" 1mfBSA	Poros comuns e pequenos
Bw2	90-200+	5YR3/2	"maciça" 1mfBSA	Poros comuns e pequenos
L6 - Latossolo Vermelho Amarelo álico				
Ap	0-8	5YR3/3	"maciça" 2f-mBSA e 3fG	Poros comuns pequenos e muito pequenos
AB	8-25	5YR3/3	"maciça" 2f-mBSA e 3fG	Poros comuns, pequenos e médios
Bw1	25-89	5YR3/3	"maciça" 1f-mBSA	Poros comuns, pequenos e médios
Bw2	89-200+	5YR3/6	"maciça" 1f-mBSA	Poros comuns, pequenos e médios
L7 - Latossolo Vermelho Amarelo álico				
Ap	0-14	5YR3/2	1fBSA e 3mfG	Poucos poros pequenos e muito pequenos
AB	14-34	5YR3/2	1fBSA e 3mfG	Poucos poros pequenos e muito pequenos
BA	34-79	5YR3/4	"maciça" 1fBSA	Poros comuns e muito pequenos
Bw1	79-118	5YR4/3	"maciça" 1fBSA	Poros comuns e muito pequenos
Bw2	118-200+	5YR4/3	"maciça" 1fBSA	Poros comuns e muito pequenos
L8 - Latossolo Vermelho Amarelo álico				
Ap	0-15	5YR3/3	2m-fBSA e 3f-mfG	Muitos poros pequenos e muito pequenos
AB	15-89	2.5YR3/6	"maciça" 3mfG	Muitos poros pequenos e muito pequenos
Bw	89-200+	2.5YR3/6	"maciça" 3mfG e 1mBSA	Muitos poros pequenos e muito pequenos
L9 - Latossolo Vermelho Amarelo álico				
Ap	0-16	7.5YR4/8	3fBSA e 3mfBSA e 3mfG	Poros comuns, pequenos e muito pequenos
AB	16-64	7.5YR4/6	3f-mfBSA e 3mfG	Poros comuns, pequenos e muito pequenos
Bw	64-200+	5YR4/6	"maciça" 1m-fBSA	Poros comuns e muito pequenos
L10 - Latossolo Vermelho distroférico				
Ap	0-18	5YR3/4	3mfG e 3mfBSA	Muitos poros médios, pequenos e muito pequenos
AB	18-54	2.5YR4/8	3f-mfG e 3mfBSA	Muitos poros pequenos e muito pequenos
Bw	54-200+	2.5YR4/8	3f-mfG	Muitos poros pequenos e muito pequenos
L11 - Latossolo Vermelho Amarelo álico				
Ap	0-10	10YR3/4	3m-fBSA 3m-fL	Poros comuns e muito pequenos
AB	10-42	7.5YR4/4	3m-fBSA	Poucos poros e muito pequenos
BA	42-75	5YR4/4	"maciça" 2f-mfBSA	Poucos poros e muito pequenos
Bw1	42-75	7.5YR4/4	"maciça" 2f-mfBSA	Poucos poros, pequenos e muito pequenos
Bw2	75-87	5YR4/4	"maciça" 1f-mfBSA	Poucos poros, pequenos e muito pequenos
Bw3	87-101	5YR4/4	"maciça" 1f-mfBSA	Poucos poros, pequenos e muito pequenos
Bw4	101-144	7.5YR4/4	"maciça" 1m-fBSA	Poucos poros, pequenos e muito pequenos
Bw5	144-200+	5YR4/4	"maciça" 1m-fBSA	Poucos poros, pequenos e muito pequenos

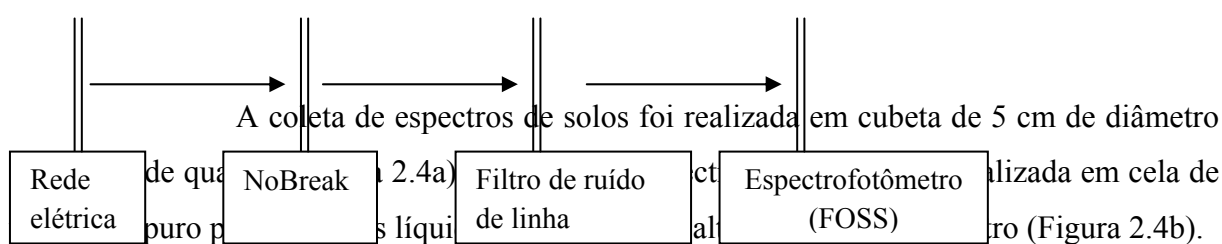
Descrição da estrutura: (resistência – tamanho – tipo). Resistência: 1=fraco; 2=moderado; 3=forte. Tamanho da estrutura granular: vf=muito fina (<1 mm); f=fina (1–2 mm); m=média (2–5 mm); c=grossa (5–10 mm); vc=muito grossa (>10 mm). Tamanho do bloco subangular: vf=muito fino (<5 mm); f=fino (5–10 mm); m=médio (10–20 mm); c=grosso (20–50 mm); vc=muito grosso (>50 mm). Tipo: G=granular; BSA=bloco subangular; L=laminar.

## 5. PREPARAÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETRO E DAS AMOSTRAS DE SOLO E SOLUÇÃO

### 5.1. Preparação do Espectrofotômetro

Os espectros foram coletados em um equipamento da marca FOSS modelo XDS, entre 400 e 2500 nm, com intervalos de 2nm. Cada amostra espectral representou a média de 32 leituras.

Para reduzir o ruído nos espectros causado pela rede elétrica, foi instalado um NoBreak (com estabilizador de rede interno de 3,3 kva) e um filtro de ruído de linha (Filtro EMI – interferência eletromagnética, 25 A). O esquema de ligação do espectrofotômetro à rede elétrica é apresentado abaixo.



**Figura 2.** Cubeta com lente de quartzo com 5 cm de diâmetro (a) e cela com lente de vidro com 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura (b)

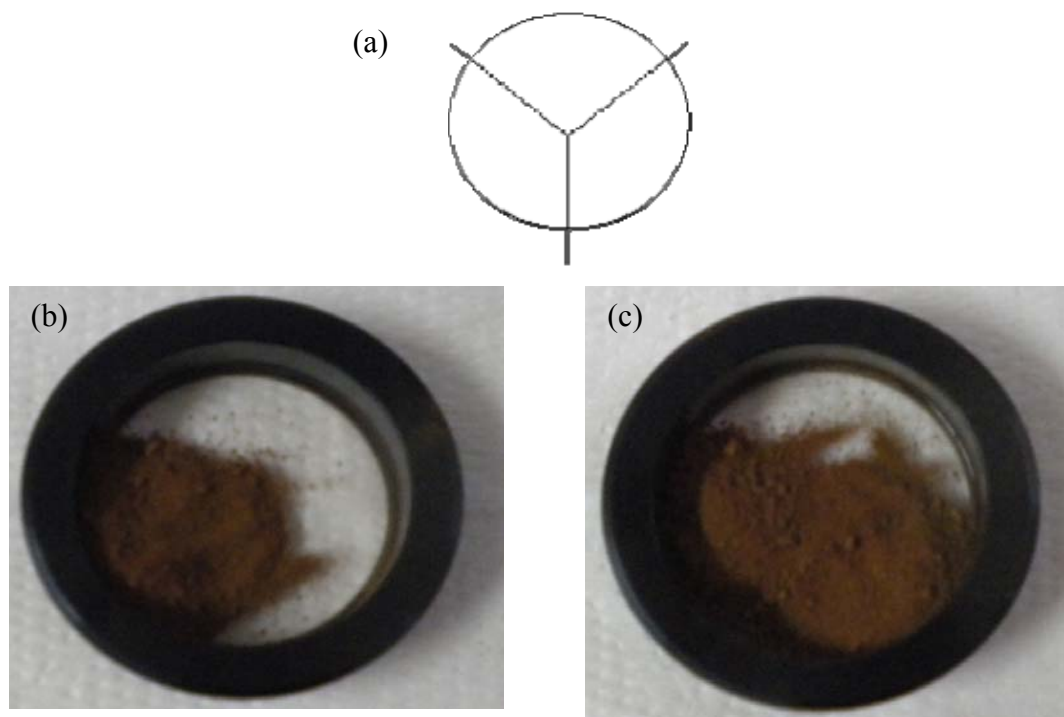
### 5.2. Preparação das Amostras de Solo para Coleta dos Espectros

Todas as amostras foram previamente secadas a 45 °C durante 24 horas, considerando o efeito da umidade do solo sobre os espectros.

Para coleta dos espectros utilizou – se cinco gramas de solo acondicionadas na cubeta com lente de quartzo (Figura 2.4a). Para acomodação do solo na cubeta, ela foi virtualmente dividida em três partes, e um terço da massa de solo utilizada foi acondicionada em cada parte virtualmente dividida (Figura 2.5a, b, c).

A variabilidade dos espectros por influência do equipamento foi avaliada a

partir de 30 repetições de uma mesma amostra de solo. Para a aquisição de cada espectro da mesma amostra de solo, a cubeta era retirada do equipamento e uma nova cubeta era preparada para a leitura da repetição seguinte. A amplitude da reflectância destas leituras foi de 0,008 a 0,01 nm (95% de probabilidade) assim, amplitudes acima de  $\pm 0,01$  nm entre os espectros dos diferentes perfis foram consideradas como variabilidade dos atributos do solo, sem efeito residual do equipamento.



**Figura 3.** Vista superior da cubeta com a divisão virtual para acomodação da massa de cinco gramas de solo (a), acomodação de 1/3 (b) e 2/3 (c) da massa de solo na cubeta de quartzo.

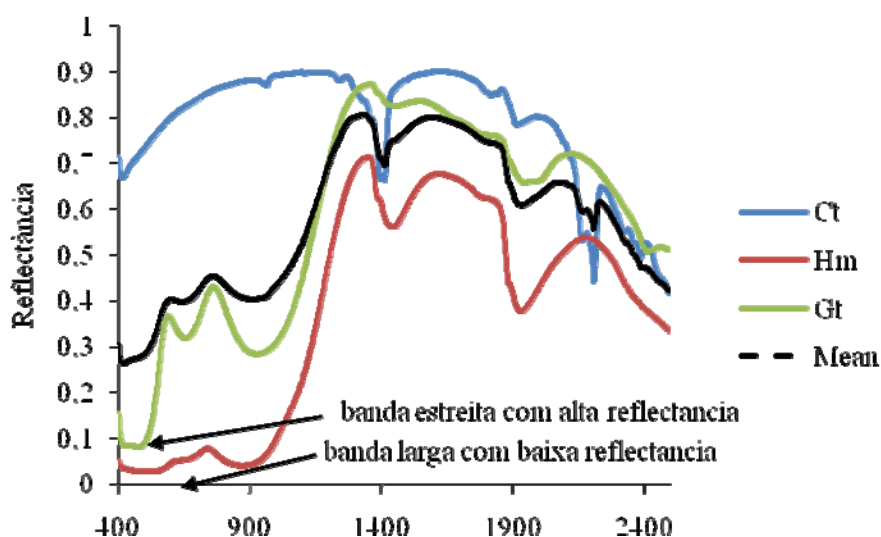
#### 5.4.2. Minerais puros

Foram coletados espectros de minerais puros de caulinita, goetita e hematita, utilizados como referência de reflectância destes minerais e para auxiliar na discussão sobre os efeitos dos microagregados na composição do espectro (Figura 2.6). Não foi possível obter o espectro de referência da gibsita, por isso, a discussão foi embasada nas observações de Madeira Netto *et al.* (1995).

Considerando o solo um material multicomponente, o espectro médio dos minerais puros de caulinita, hematita e goetita foi utilizado para discussão.

Antes da coleta dos espectros, os minerais foram peneirados em malha 53  $\mu\text{m}$  para homogeneização do diâmetro e secos em estufa a 60 °C durante 24 horas.

Os minerais de caulinita, goetita e hematita foram sintetizados em laboratório e foram cedidos pelo professor Antônio Carlos Saraiva da Costa da Universidade Estadual de Maringá. A caulinita foi adquirida no comércio e suas características mineralógicas foram descritas por Santos e Costa (2013), sendo a caulinita comercial do tipo A (CCA). A hematita e a goetita foram sintetizadas conforme descrito por Schwertmann e Cornell (1991). Maiores detalhes destes minerais podem ser encontrados em Sambatti *et al.* (2002), Siqueira *et al.* (2011) e Cezar *et al.* (2013). Cezar *et al.* (2013), em espectros de Difração de Raio – X, observaram que a hematita sintetizada no laboratório encontrava-se pura, sem misturas de fases que poderiam influenciar os picos característicos deste mineral, que ocorreu entre os comprimentos de onda de 780 e 950 nm. Assim como a hematita, os autores observaram que a goetita também encontrava-se pura e sem misturas, com picos de absorção nos comprimentos de onda próximos de 595, 700 e 1900 nm.



**Figura 4.** Média da Reflectância dos minerais puros de goetita, hematita e caulinita.

#### 5.5. Coleta e Pré - Tratamento dos Espectros de Solo e Solução

Para todos os espectros de solo, solução e minerais puros, a reflectância foi determinada, em intervalos de 2 nm, na região Vis-NIR (entre 400 e 2500 nm), resultando em 1050 colunas para cada amostra.

#### 5.6. Determinação de Variáveis Espectrais

As variáveis espectrais determinadas foram o índice vermelho espectral e as intensidades de absorção dos minerais de caulinita e gibsitita. Estas variáveis foram obtidas a partir dos espectros de solo e utilizadas para auxiliar no entendimento das inter - relações entre os atributos morfológicos (agregados), químicos e físicos e os espectros dos solos.

De acordo com a CIE (Comission Internationale de l'Eclairage), o índice vermelho ( $RI_{CIE}$ ) considera os comprimentos de onda de 700 nm para vermelho (R), 546 nm para verde (G) e 436 nm azul (B) para representar a região visível do espectro. Esse parâmetro colorimétrico derivado da reflectância difusa está relacionado com o teor de hematita e a razão hematita/goetita no solo (Torrent *et al.*, 1983; Madeira Netto *et al.*, 1997). O  $RI_{CIE}$  foi calculado conforme a equação:

$$RI_{CIE} = \frac{(x - 0,32)^2 * 10000}{(y - 0,32) * Y^2}$$

Onde x e y correspondem às coordenadas cromáticas da carta de Munsell e Y à intensidade luminosa baseada no observador padrão determinado pela CIE em 1931, utilizando a iluminação padrão D65. As coordenadas cromáticas foram derivadas dos componentes tricromáticos (X,Y,Z) e calculadas conforme Madeira Netto (1993) como segue:

$$X = \sum_{400 \text{ nm}}^{770 \text{ nm}} \bar{x}(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \Delta\lambda$$

$$Y = \sum_{400 \text{ nm}}^{770 \text{ nm}} \bar{y}(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \Delta\lambda$$

$$Z = \sum_{400 \text{ nm}}^{770 \text{ nm}} \bar{z}(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \Delta\lambda$$

onde  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  e  $\bar{z}$  correspondem a função de distribuição de luz normalizada (luz do tipo C) cuja tabela de valores pode ser encontrado em Wyszecki e Stiles (1982);  $S(\lambda)$  é a fonte luminosa, D65;  $R(\lambda)$ , a reflectância da amostra em um  $\lambda$  específico; e  $\Delta\lambda$  corresponde ao intervalo de  $\lambda$  utilizado no cálculo, para a tese utilizou-se 5 nm. As coordenadas cromáticas x e y foram calculadas por:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

Nos solos que contém caulinita e gibsita simultaneamente é difícil observar a existência de um mineral sem a interferência do outro, principalmente pela proximidade dos picos característicos destes minerais na região entre 2200 e 2300 nm. Então, o ponto de reflectância máxima situado entre estes comprimentos foi escolhido como referência para calcular a intensidade de absorção da caulinita ( $I_{Ct}$ ) e da gibsita ( $I_{Gb}$ ), conforme Madeira Netto *et al.* (1995):

$$I_{Ct} = R_{max} - R_{2205}$$

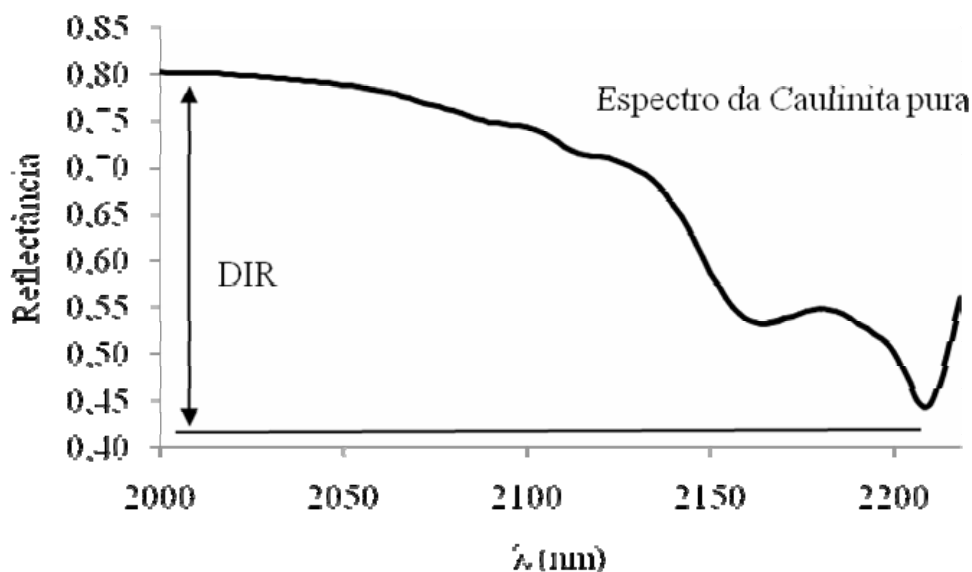
$$I_{Gb} = R_{max} - R_{2265}$$

Onde  $R_{max}$  é a reflectância máxima entre 2205 e 2265 nm,  $R_{2205}$  a reflectância a 2205 nm e  $R_{2265}$  a reflectância a 2265 nm.

Foi calculada também a razão entre as intensidades de absorção destes minerais pela equação  $I_{Ct}/(I_{Ct}-I_{Gb})$ .

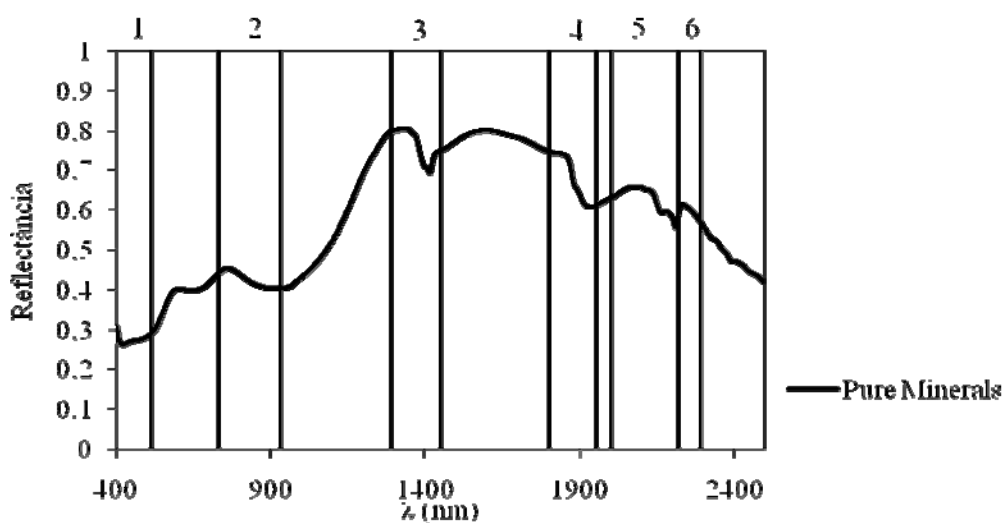
O formato da curva espectral e a diferença de inflexão de reflectância (DIR) representam os principais recursos de variação entre os espectros e possibilitam descrever o comportamento ótico de solos (Huete e Escadafal, 1991; Bänninger e Flühler, 2004; Bänninger *et al.*, 2006).

Para avaliar a amplitude de reflexão dos principais pontos do espectro utilizou-se a diferença de inflexão de reflectância (DIR) determinada conforme Haberhauer *et al.* (1998) e Nanni e Demattê (2006). A forma de cálculo pode ser observada na figura 2.7.



**Figura 5.** Forma de cálculo da diferença de inflexão de reflectância (DIR) dos espectros de solos.

Os intervalos de comprimentos de onda utilizados para o cálculo da DIR foram (base1/base2) 400-510, 730-930, 1290-1450, 1800-1950, 2000-2218 e 2218-2290 nm (Figura 2.8). Estes intervalos foram escolhidos conforme os resultados dos espectros dos minerais puros (Figura 2.6) e pelas relações que esses comprimentos apresentam com os filosilicatos (Madeira Netto *et al.*, 1995; Viscarra Rossel, Mcglynn, *et al.*, 2006b), óxidos de ferro e alumínio (Madeira Netto *et al.*, 1995; Madeira Netto *et al.*, 1997; Viscarra Rossel, Mcglynn, *et al.*, 2006b; Oliveira *et al.*, 2013) e carbono orgânico do solo (Demattê e Terra, 2014). A DIR utilizada nos artigos B, C e D (Tabela 2) foi determinada para os espectros das camadas 0,05 – 0,10 e 0,80-1,00 m dos perfis L1, L4, L5, L7, L8, L9 e L11 e para os 78 espectros das amostras de solos da camada 0,80-1,00 m da gleba A-1. A DIR dos espectros dos 78 pontos da A-1 foi utilizada para análise do potencial de determinação da variabilidade espacial de atributos morfológicos, físicos e químicos do solo através dos espectros.



**Figura 6.** Intervalos de comprimentos de onda do espectro médio dos minerais de caulinita, goetita e hematita utilizados para determinação da diferença de inflexão da reflectância

## 6. MÉTODOS ESTATÍSTICOS

Na tese utilizou-se a análise de correlação de Pearson ( $p < 0,05$ ) onde os coeficientes considerados para discussão foram aqueles maiores que 0,50. A análise de variância foi utilizada para comparação dos espectros e, detectadas as diferenças, as médias de reflectância foram comparadas pelo teste de Tukey (0,05).

A análise de componentes principais (ACP) foi utilizada buscando-se reduzir os atributos morfológicos, físicos e químicos do solo em variáveis latentes, que explicam a maior parte da variabilidade dos dados. Foram analisados os componentes que apresentaram porcentagem de variância maior que a unidade (critério de Kaiser) e, consideradas significativas, dentro de cada componente, as variáveis que apresentaram cargas acima de 0,70. Para maximizar as altas correlações entre os componentes e as variáveis, foi aplicado o método de rotação VARIMAX, que, dentre os métodos de rotação, é o que permite maior clareza na análise dos dados (Hair *et al.*, 2005; Tabachnick e Fidell, 2007).