



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

JAQUELINE CAZADO FELIX

**PREDIÇÃO DE ATRIBUTOS QUÍMICOS, MINERALÓGICOS  
E IDENTIFICAÇÃO DE SOLOS POR ESPECTROSCOPIA DE  
INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

---

Londrina  
2019

JAQUELINE CAZADO FELIX

**PREDIÇÃO DE ATRIBUTOS QUÍMICOS, MINERALÓGICOS  
E IDENTIFICAÇÃO DE SOLOS POR ESPECTROSCOPIA DE  
INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

Tese apresentada ao Departamento de Agronomia da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Doutora em Agronomia.

Orientador: Profa. Dra. Maria de Fátima Guimarães

Coorientador: Prof. Dr. Pedro Rodolfo Siqueira Vendrame

Coorientador estrangeiro: Dr. Thierry Becquer

Londrina  
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

F16f Felix, Jaqueline Cazado.  
Predição de atributos químicos, mineralógicos e identificação de solos por espectroscopia de infravermelho próximo / Jaqueline Cazado Felix. - Londrina, 2019. 144 f. : il.

Orientador: Maria de Fátima Guimarães.  
Coorientador: Pedro Rodolfo Siqueira Vendrame.  
Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, 2019.  
Inclui bibliografia.

1. Vis-NIR - Tese. 2. Solos tropicais - Tese. 3. Modelos multivariados - Tese. I. Guimarães, Maria de Fátima. II. Siqueira Vendrame, Pedro Rodolfo. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Agronomia. IV. Título.

CDU 63

JAQUELINE CAZADO FELIX

**PREDIÇÃO DE ATRIBUTOS QUÍMICOS, MINERALÓGICOS  
E IDENTIFICAÇÃO DE SOLOS POR ESPECTROSCOPIA DE  
INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

Tese apresentada ao Departamento de  
Agronomia da Universidade Estadual de  
Londrina, como requisito à obtenção do título de  
Doutora em Agronomia.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Coorientador: Prof. Dr. Pedro Rodolfo Siqueira  
Vendrame  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Dr. Carlos Eduardo Lazarini da Fonseca  
Embrapa Cerrados

---

Dr. José Francirlei de Oliveira  
Instituto Agrônômico do Paraná – IAPAR

---

Prof. Dr. Osmar Rodrigues Brito  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Dr. Robélio Leandro Marchão  
Embrapa Cerrados

---

Dr. Thierry Becquer  
Institut de Recherche pour le Développement -  
IRD

Londrina, 19 de fevereiro de 2019.

Dedico este trabalho aos meus Pais,  
Antonio Delgado Felix (*In memoriam*) e  
Odila Cazado Felix.♥

## **AGRADECIMENTOS**

Ao fim deste trabalho, não poderia deixar de agradecer à colaboração e disponibilidade de todas as pessoas, que de alguma forma fizeram parte deste trabalho. Desta forma, expresso minha gratidão.

A Deus, pelo dom da vida e pelas pessoas que tem colocado ao meu lado ao longo deste tempo.

A Universidade Estadual de Londrina e ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia, pela formação acadêmica que adquiri ao longo da minha formação. A Capes, pela concessão das bolsas de Doutorado e Doutorado Sanduíche.

A minha querida orientadora e amiga, professora Maria de Fátima Guimarães, que esteve presente em todas as etapas da realização deste trabalho, nos momentos de conquistas e derrotas, sempre motivando a continuar. Um exemplo que me espelharei para a vida profissional e pessoal. Foi uma honra ser sua orientada e serei sempre grata a ti por tudo o que tem feito por mim.

Ao querido coorientador e também amigo, professor Pedro Rodolfo Siqueira Vendrame, que também esteve presente em todas as etapas deste trabalho, me motivando a cada dia. Agradeço por tudo o que tem feito por mim desde o início do mestrado. Foi um imenso prazer ser sua coorientada.

Ao Doutor Thierry Becquer, pela disponibilidade de coordenação durante o Doutorado Sanduíche, no Institut de Recherche pour le Développement – IRD, França; pela paciência e por todo aprendizado que me proporcionou ao longo dos 12 meses de convivência.

Ao professores do Departamento de Agronomia, em especial ao professor João Tavares e professora Marla Alessandra de Araújo, pelas oportunidade de aprendizado durante o meu doutoramento. Em especial, ao professor Osmar Rodrigues Brito pelas oportunidade e contribuições desde o mestrado.

A minha família, aos meus pais, minhas irmãs Ana Paula e Tania, ao meu cunhado Alexandre, aos meus sobrinhos Marcos Vinicius e Ana Olívia e mina vó Maria, pela dedicação, incentivo e por sempre estarem presente na minha vida, e compreenderem os momentos de ausência.

Aos meus amigos: Adriana Pereira, Bruna Canizella, Erika Zanatto, Flávia Werner, Guilherme Cito, Julia Abati, Karla Lopes, Lara Guanais, Lucas Moraes,

Mario Marcato, Natassia Armacolo, Otávio Zanatto, Rafaelle Aranha, Ronan Colombo, Rosana KostECKi, Thadeu Rodrigues, Wesley Machado, e tantos outros, que sempre estão disponíveis para me ouvir e ajudar. Em especial a Geisi Loures Guerra, pela amizade e convívio durante o Doutorado e principalmente durante os 12 meses que passamos juntas no Doutorado Sanduíche. Obrigada!

Aos colegas Marie, Damien e Victória, pelo tempo que passamos juntos na França e pela experiência ao lado de vocês.

Aos técnicos do Laboratório de Solos da UEL, Márcio Praxedes e João Machado, pela amizade e contribuição na realização deste trabalho.

A Doutora Patricia Moulin do IRD, pela disponibilidade e colaboração em todos os processos do tratamento dos dados durante o período na França.

Aos estagiários do Laboratório de Solos e de Pedologia da UEL, Kawana Bortolato, Nathalia Lima, Pedro Fumagalli, Larissa Figueiredo, pela colaboração na realização das análises de solo. A equipe de coleta de solo e forragem, pela disponibilidade e auxílio durante todas as coletas.

Aos pesquisadores e técnicos da Embrapa Cerrados, Embrapa Solos, Embrapa Soja, pela disponibilidade para a realização das atividades relacionadas a este e outros trabalhos.

As equipes do Laboratório de Apoio à Pesquisa Agropecuária – LAPA e Laboratório de Difração de Raios X – LARX da UEL, pelo auxílio na realização das análises de espectroscopia.

Aos pesquisadores Carlos Eduardo Lazarini da Fonseca, José Francirlei de Oliveira e Robélio Leandro Marchão, não só pela composição da banca, mas por todos os ensinamentos transmitidos durante os anos de convivência.

Enfim, a todos que de alguma forma colaboraram para a minha formação pessoal e profissional, mesmo que não citados são dignos do meu agradecimento.

Muito Obrigada!!! ♥

***“... aquilo que questionamos não é a  
Natureza em si mas, sim, a Natureza  
exposta ao nosso método de questionar”***

(Werner Heisenberg)

FELIX, Jaqueline Cazado. **Predição de atributos químicos, mineralógicos e identificação de solos por espectroscopia de infravermelho próximo.** 2019. 144 f. Tese de Doutorado (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

## RESUMO

O solo é resultado de modificações ocorridas nas rochas por meio de fatores e processos de formação que determinam seus atributos, sobretudo a textura, composição química e mineralógica. A avaliação desses atributos por métodos analíticos tradicionais consome grandes quantidades de reagentes e demandam tempo para sua realização. Diante disso, técnicas de reflectância difusa vem sendo utilizadas para identificar os solos e predizer seus atributos. Assim, objetivou-se predizer os atributos químicos, granulométricos e mineralógicos, e identificar o comportamento espectral de solos tropicais através da espectroscopia de infravermelho próximo. Os solos do estudo foram coletados no norte e noroeste do estado do Paraná, respectivamente, em solos derivados do basalto, nos municípios de Londrina e Bela Vista do Paraíso e do arenito, no município de Santa Fé. Os resultados foram apresentados na forma de três artigos. (1) No Artigo A, avaliou-se o comportamento espectral de perfis pedológicos de solos oriundos de basalto e arenito através da espectroscopia Vis-NIR. Foram coletados, descritos e classificados pelos métodos tradicionais quatro perfis em um transecto de solo derivado do basalto, e três perfis em um transecto derivados do arenito. As coletas foram realizadas nas profundidades de 0-10, 10-20, 0-20, 20-40, 40-60, 60-80 e 80-100 cm. Após a realização das análises tradicionais, foram coletados os espectros das amostras no comprimento de onda de 400-2500 nm. Os solos do basalto foram classificados como Nitossolos Vermelhos eutroféricos típicos e Nitossolos Vermelhos eutroféricos latossólicos e, os do arenito como Latossolos Vermelho distróficos típicos e Latossolos Vermelhos distróficos argissólicos. O comportamento espectral permitiu diferenciar os solos nas profundidades e nos perfis, de acordo com o nível de intemperismo, composição química e mineralógica, o que permitiu a identificação dos solos mais representativos da região do estudo. (2) No artigo B, objetivou-se avaliar o emprego da espectroscopia de infravermelho próximo na predição dos atributos mineralógicos de solos tropicais. Foram utilizadas 224 amostras coletadas na profundidade de 60-80 cm e, determinados os teores de  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , extraídos por ataque sulfúrico e os teores de  $Al_2O_3$  e  $Fe_2O_3$ , extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. Calculou-se os teores de caulinita, gibbsita, goethita e hematita, a relação caulinita/gibbsita e as razões moleculares  $K_i$  e  $K_r$ . Os espectros foram coletados nos comprimentos de onda de 1100-2500 nm. Vários modelos foram testados para o conjunto basalto e arenito e para o basalto e arenito separadamente. Para o conjunto basalto e arenito e para o basalto, não foi possível a predição de nenhum atributo mineralógico. Já, para o arenito, o modelo foi considerado satisfatório para o  $Fe_2O_3^{DCB}$ . (3) No artigo C, utilizou-se modelos de calibração "global" e "LOCAL" para predizer atributos químicos e a granulometria de solos tropicais, empregando-se a espectroscopia de infravermelho próximo, a partir de 452 amostras de solo, coletadas nas profundidades de 0-20 e 60-80 cm, provenientes do basalto (214) e arenito (238). Foram realizadas análises químicas e granulométricas de referência, além da coleta dos espectros nos comprimentos de onda de 1100-2500 nm. Modelos multivariados

de regressão "global" e "LOCAL" foram construídos e validados. Os dois modelos utilizados apresentaram precisão e acurácia para a predição dos teores de nitrogênio total, carbono total, carbono orgânico, cálcio, soma de bases, capacidade de troca de cátions e saturação por bases. Os resultados também foram satisfatórios para argila e silte. Os modelos de regressão "LOCAL" mostraram potencial para predizer os atributos químicos e granulométricos de solos tropicais. Os resultados demonstram que a espectroscopia de infravermelho próximo foi capaz de indicar modificações no comportamento espectral de solos tropicais, podendo predizer os atributos químicos e a granulometria de solos tropicais.

**Palavras-chave:** Vis-NIR; NIR; solos tropicais; modelos multivariados; "LOCAL".

FELIX, Jaqueline Cazado. **Prediction of chemical and mineralogical attributes and soil identification by near-infrared spectroscopy**. 2019. 144 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

## ABSTRACT

The soil is the result of modifications in the rocks through factors and processes of formation that determine their attributes, especially texture, chemical composition and mineralogical. The evaluation of these attributes by traditional analytical methods consumes large quantities of reagents and requires time for their realization. Therefore, diffuse reflectance techniques have been used to identify the soils and to predict their attributes. Thus, the aim was to predict the chemical, granulometric and mineralogical attributes, and to identify the spectral behavior of tropical soils through near-infrared spectroscopy. The soils of the study were collected in the north and northwest of Paraná's state, respectively, in soils derived from basalt, in Londrina and Bela Vista do Paraíso cities and the sandstone, in Santa Fé city. The results were presented in three papers. (1) In paper A, the spectral behavior of pedological profiles of soils originating from basalt and sandstone through Vis-NIR spectroscopy was evaluated. Four profiles were collected, described and classified by traditional methods in a transect soil derived from basalt, and three profiles in a transect derived from sandstone. The samples were collected at 0-10, 10-20, 0-20, 20-40, 40-60, 60-80 and 80-100 cm depths. After performing the traditional analyzes, the samples spectra were collected at 400-2500 nm wavelength. Basalt soils were classified as "Nitossolo Vermelho eutroférico típico" and "Nitossolo Vermelho eutroférico latossólico" (Ultisol, Nitosols) and the sandstone as "Latossolo Vermelho distrófico típico" and "Latossolo Vermelho distrófico argissólico" (Oxisols, Ferralsols). The spectral behavior allowed to distinguish the soils in the depths and the profiles, according to the level of weathering, chemical and mineralogical composition, which allowed the identification of the most representative soils of the study region. (2) In paper B, the aim was to evaluate the use of near-infrared spectroscopy in the prediction of the mineralogical attributes of tropical soils. A total of 224 samples were collected at 60-80 cm depth and the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  contents extracted by sulfuric attack were determined, and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  contents extracted by dithionite-citrate-sodium bicarbonate. The kaolinite, gibbsite, goethite and hematite contents, the kaolinite/gibbsite ratio, and the Ki and Kr molecular ratios were calculated. The spectra were collected at 1100-2500 nm wavelengths. Several models were tested for basalt and sandstone set and for basalt and sandstone separately. For the basalt and sandstone set and for the basalt, it was not possible to predict any mineralogical attributes. However, for the sandstone, the model was considered satisfactory for  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{DCB}}$ . (3) In paper C, "global" and "LOCAL" calibration models were used to predict chemical attributes and the granulometry of tropical soils, using near-infrared spectroscopy, from 452 soil samples, collected at 0-20 and 60-80 cm depths, from basalt (214) and sandstone (238). Chemical and granulometric analysis were performed, as well as the collection of spectra at 1100-2500 nm wavelengths. Multivariate "global" and "LOCAL" regression models were constructed and validated. The two models used presented precision and accuracy for the prediction of total nitrogen, total carbon, organic carbon, calcium, base sum, cation exchange capacity and base saturation contents. The results were also satisfactory for clay and silt. The "LOCAL" regression models show potential to predict the chemical

and granulometric attributes of tropical soils. The results demonstrate that the near-infrared spectroscopy was able to indicate changes in the spectral behavior of tropical soils, being able to predict the chemical attributes and the granulometry of tropical soils.

**Key words:** Vis-NIR; NIR; tropical soils; multivariate models; "LOCAL".

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 2.3.1</b> – Comprimentos de onda referente ao infravermelho. Adaptado de Truche, (2013) .....	29
<b>Figura 2.3.2</b> – Movimentos das vibrações moleculares. Adaptado de Santos et al. (2008).....	30
<b>Figura 2.3.2.1</b> – Ilustração da reflectância difusa. Adaptado de Stenberg et al. (2010).....	36
<b>Figura 3.4.1</b> – Localização dos perfis nas áreas de solos desenvolvidos de basalto e arenito .....	50
<b>Figura 3.5.1.1</b> – Perfis realizados em solos derivados de basalto e arenito .....	53
<b>Figura 3.5.3.1</b> – Difratogramas de Raio-X dos perfis de basalto (P1, P2, P3, P4) e arenito (P5, P6, P7).....	67
<b>Figura 3.5.4.1</b> – Análise de componentes principais dos perfis pedológicos dos solos de basalto e arenito .....	68
<b>Figura 3.5.5.1</b> – Espectros dos perfis pedológicos dos solos de basalto e arenito (a), basalto (b) e arenito (c).....	69
<b>Figura 3.5.5.2</b> – Espectros dos solos dos perfis pedológicos individuais de solos de basalto (P1, P2, P3, P4) e de arenito (P5, P6, P7).....	70
<b>Figura 3.5.5.3</b> – Espectros dos solos nas diferentes profundidades dos perfis pedológicos dos solos de basalto e arenito .....	72
<b>Figura 4.4.1</b> – Fluxograma dos processos de calibração e validação global .....	80
<b>Figura 4.5.2.1</b> – Autovetores dos espectros de arenito e basalto referentes as componentes principais .....	84
<b>Figura 4.5.3.1</b> – Resultados da etapa de validação da predição dos modelos de calibração global para o conjunto de solos de arenito e basalto .....	89
<b>Figura 4.5.3.2</b> – Resultados da etapa de validação da predição do modelo de calibração global para solos provenientes de arenito .....	91
<b>Figura 5.4.1</b> – Fluxograma dos processos de calibração e validação "global" e "LOCAL".....	100
<b>Figura 5.5.2.1</b> – Absorbância do espectro médio sem tratamento espectral (a) e com tratamento espectral SNVD 1 4 4 1 (b) na região NIR (1.100 - 2.500 nm) .....	105

<b>Figura 5.5.3.1</b> – Resultados dos escores das componentes principais 1 e 2 de amostras desenvolvidas sobre basalto e arenito (a) e os autovetores referentes as quatro primeiras CP (b) .....	106
<b>Figura 5.5.4.1</b> – Resultados da etapa de validação da predição dos modelos de calibração "global" (a,c,e,g,i,k,m,o,q,s) e "LOCAL" (b,d,f,h,j,l,n,p,r,t) dos atributos químicos do solo.....	112
<b>Figura 5.5.4.2</b> – Resultados da etapa de validação da predição dos modelos de calibração "global" (a, c) e "LOCAL" (b, d) do teor de areia de solos desenvolvidos de arenito (a, b) e basalto (c, d) .....	116

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.2.1</b>	– Ocorrência das classes de solo no Estado do Paraná.....	26
<b>Tabela 3.5.2.1</b>	– Análises químicas de solos desenvolvidos de basalto e arenito, no do Estado do Paraná .....	59
<b>Tabela 3.5.3.1</b>	– Análises mineralógicas de horizontes diagnósticos de solos desenvolvidos de basalto e arenito no Estado do Paraná .....	65
<b>Tabela 4.4.1</b>	– Descrição das áreas de coleta.....	78
<b>Tabela 4.5.1.1</b>	– Análise exploratória das características mineralógicas de solos desenvolvidos de basalto e arenito, Estado do Paraná.. .....	82
<b>Tabela 4.5.2.1</b>	– Coeficiente de correlação de Pearson entre os atributos mineralógicos e a intensidade de absorbância nas regiões de absorção para os solos de basalto e arenito.....	85
<b>Tabela 4.5.3.1</b>	– Parâmetros da etapa de calibração dos modelos NIRS para características mineralógicas de solos de arenito e basalto, Estado do Paraná. ....	87
<b>Tabela 4.5.3.2</b>	– Parâmetros da etapa de calibração dos modelos NIRS para características mineralógicas de solos provenientes de arenito.....	90
<b>Tabela 4.5.3.3</b>	– Parâmetros da etapa de calibração dos modelos NIRS para características mineralógicas de solos provenientes de basalto .....	91
<b>Tabela 5.3.1</b>	– Descrição das áreas de coleta.....	98
<b>Tabela 5.5.1.1</b>	– Análises exploratórias das características químicas e granulométricas de solos desenvolvidos a partir de basalto e arenito, Estado do Paraná, Brasil .....	101
<b>Tabela 5.5.4.1</b>	– Parâmetros da etapa de calibração dos modelos NIRS para características químicas e granulométricas de solos desenvolvidos a partir de basalto e arenito.....	107
<b>Tabela 5.5.4.2</b>	– Parâmetros da predição dos modelos da calibração "global" e "LOCAL" para as características químicas e granulométricas de solos desenvolvidos a partir de basalto e arenito.....	111

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACP	Análise de componentes principais
AS	Ataque Sulfúrico
CARNAC	Comparison of similarity indices
CE	Condutividade elétrica
CO	Carbono orgânico
CP	Componentes principais
Ct	Caulinita
CT	Carbono total
CTC	Capacidade de troca de cátions
DCB	Ditionito citrato bicarbonato
DRX	Difração de raio X
EMSC	Extended multiplicative signal correction
FIR	Infravermelho distante
FTNIR	Infravermelho próximo com transformada de Fourier
Gb	Gibbsita
Gt	Goethita
Hm	Hematita
LWR	Locally weighed regression
MSC	Multiplicative scatter correction
MIR	Infravermelho médio
MLR	Regressão linear múltipla
NIR	Infravermelho próximo
NIRS	Espectroscopia de infravermelho próximo
NT	Nitrogênio total
OSC	Correção ortogonal do sinal
PCR	Regressão por componentes principais
PLS	Mínimos quadrados parciais
RER	Razão de intervalo e erro
RKGB	Razão caulinita/gibbsita
RMSEC	Raiz quadrada média do erro de calibração
RMSEP	Raiz quadrada média do erro de predição
RPD	Relação do desempenho do desvio

SB	Soma de bases
SEC	Erro padrão da calibração
SECV	Erro padrão da validação cruzada
SEP	Erro padrão da predição
SNV	Normalização padronizada do sinal
SNVD	Normalização padronizada do sinal mais detrend
TFSA	Terra fina seca ao ar
UV	Ultravioleta
V	Saturação por bases
VIS	Visível

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>22</b>
2.1	FORMAÇÃO DO SOLO .....	22
2.1.1	Perfil E Horizontes Do Solo .....	25
2.2	SOLOS DO ESTADO DO PARANÁ .....	26
2.2.1	Solos Do Norte E Noroeste Do Estado Do Paraná.....	26
2.3	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO .....	28
2.3.1	Espectroscopia Aplicada À Ciência Do Solo .....	31
2.3.1.1	Espectroscopia de infravermelho próximo na identificação e classificação dos solos .....	33
2.3.2	Método De Aquisição Dos Espectros .....	35
2.3.3	Técnicas Quimiométricas .....	37
2.3.3.1	Análise de componentes principais – ACP .....	37
2.3.4	Calibração Multivariada .....	38
2.3.4.1	Regressão por mínimos quadrados parciais – PLS.....	39
2.3.4.2	Pré-tratamentos espectrais .....	40
2.3.4.3	Validação dos modelos .....	41
2.3.4.3.1	Figuras de mérito.....	41
2.3.5	Calibração Global .....	43
2.3.6	Calibração Local.....	44
<b>3</b>	<b>ARTIGO A - IDENTIFICAÇÃO DE SOLOS DESENVOLVIDOS A PARTIR DE BASALTO E DE ARENITO ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA VIS-NIR</b> .....	<b>46</b>
3.1	RESUMO .....	46
3.2	ABSTRACT .....	46
3.3	INTRODUÇÃO .....	47
3.4	MATERIAL E MÉTODOS.....	49
3.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	52
3.5.1	Morfologia E Classificação Dos Solos .....	52
3.5.1.1	Solos de basalto .....	54

3.5.1.2	Solos de arenito.....	56
3.5.2	Granulometria E Atributos Químicos Dos Solos.....	57
3.5.3	Mineralogia Dos Solos.....	62
3.5.4	Análise De Componentes Principais Dos Espectros Vis-NIR.....	68
3.5.5	Relação Da Absorbância Com A Identificação E Atributos Dos Solos .....	68
3.6	CONCLUSÕES .....	73
<b>4</b>	<b>ARTIGO B - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA PREDIÇÃO DE ATRIBUTOS MINERALÓGICOS DE SOLOS TROPICAIS .....</b>	<b>74</b>
4.1	RESUMO .....	74
4.2	ABSTRACT.....	74
4.3	INTRODUÇÃO .....	75
4.4	MATERIAL E MÉTODOS.....	77
4.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	81
4.5.1	Análise Exploratória Dos Dados .....	81
4.5.2	Caracterização Dos Espectros .....	84
4.5.3	Calibração Global.....	87
4.6	CONCLUSÕES .....	92
<b>5</b>	<b>ARTIGO C - MODELOS MULTIVARIADOS DE REGRESSÃO "GLOBAL" E "LOCAL" NA PREDIÇÃO DE ATRIBUTOS QUÍMICOS E GRANULOMETRIA DE SOLOS TROPICAIS POR ESPECTROSCOPIA NIR .....</b>	<b>93</b>
5.1	RESUMO .....	93
5.2	ABSTRACT.....	93
5.3	INTRODUÇÃO .....	94
5.4	MATERIAL E MÉTODOS.....	96
5.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	101
5.5.1	Análise Exploratória Dos Dados .....	101
5.5.2	Caracterização Dos Espectros .....	104
5.5.3	Análise De Componentes Principais - ACP.....	106
5.5.4	Calibração "Global" .....	108

5.5.5	Calibração "LOCAL" .....	114
5.5.6	Comparação Entre Os Modelos De Calibração "global" E "LOCAL" .....	116
5.6	CONCLUSÕES .....	118
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>119</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>120</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A formação do solo é resultado da ação de cinco fatores (material de origem, relevo, clima, tempo e organismos) e quatro processos (adição, remoção, transformação e translocação), que determinam suas características morfológicas, mineralógicas, químicas, físicas e biológicas, resultando em diferentes tipos de solos.

Os solos da região norte do Paraná são formados por basaltos do grupo São Bento da formação Serra Geral; e sobre essa formação, na região noroeste do estado encontram-se os arenitos do grupo Bauru, conhecidos como formação Caiuá. Os principais minerais da fração argila desses solos são caulinita, gibbsita, e óxidos de ferro, como hematita e goethita. Nos solos do arenito, a proporção desses minerais são menores, visto apresentarem maior quantidade de areia do que argila, sendo esta fração representada em maior parte pelo quartzo. Essas características mineralógicas se refletem nas propriedades químicas do solo, fazendo com que os solos do basalto apresentem maior fertilidade natural que os do arenito.

Para avaliar a fertilidade do solo e a sua composição mineralógica são utilizados métodos analíticos tradicionais, que necessitam de grandes quantidades de reagentes e demandam tempo para a sua realização. Em função disso, técnicas de espectroscopia por reflectância difusa tem sido aprimoradas e se mostrado promissoras para o estudo das propriedades do solo. E, essas técnicas podem ser utilizadas em conjunto com o perfil pedológico para auxiliar na identificação e classificação dos solos.

Dentre os atributos químicos mais estudados destaca-se o carbono (C) e o nitrogênio (N), que contém ligações específicas com moléculas contendo C, hidrogênio (H), oxigênio (O) e N, as quais apresentam regiões de absorção por todo o espectro. Por esse motivo, estas moléculas são consideradas atributos primários, pois podem ser preditas com maior facilidade. Além desses atributos, outros como o fósforo (P), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), sódio ( $\text{Na}^{2+}$ ), capacidade de troca de cátions (CTC), soma de bases (SB) e pH, também podem ser preditos, mas devem estar ligados com moléculas contendo C, H, O e N. Importante ressaltar que o sucesso dessa predição depende das interações com a matéria orgânica. A predição da composição mineral do solo também pode ser realizada, uma vez que, a influência

dos minerais ocorre em toda a faixa espectral, sendo geralmente dependente do teor de argila do solo.

Para melhorar o desempenho na predição da espectroscopia de reflectância difusa, modelos matemáticos e estatísticos vem sendo utilizados, como os de calibração “global” e “LOCAL”.

As equações globais são os modelos universais mais utilizados e foram desenvolvidas para um conjunto de amostras. Já os modelos de equações locais são menos utilizados e desenvolvidas para amostras individuais. No modelo “LOCAL”, uma equação é gerada para cada amostra, a partir de um grupo de amostras espectralmente semelhantes a ela. Os dois modelos de calibração vem sendo utilizados com êxito na predição de atributos do solo, no entanto, poucos estudos foram realizados com a utilização da calibração “LOCAL”.

Diante do exposto, o trabalho visa contribuir com o avanço nos estudos sobre utilização da reflectância difusa em solos tropicais. Nesse contexto, objetivou-se prever os atributos químicos, granulométricos e mineralógicos, e identificar o comportamento espectral de solos tropicais através da espectroscopia de infravermelho próximo.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 FORMAÇÃO DO SOLO

O solo pode ser definido como um corpo natural composto por sólidos, líquidos e gases que ocorre na camada superficial da crosta terrestre e é caracterizado por horizontes que se distinguem do material de origem pelo processo de intemperismo (USDA, 2014). O solo pode ser definido ainda como resultado da interação do material de origem, clima, relevo e organismos ao longo do tempo (KÄMPF; CURI, 2012).

O primeiro pesquisador a afirmar que esses fatores influenciavam a formação dos solos foi Vasilí V. Dokoutchaev (1846-1903), após observações de solos russos. Hans Jenny em 1941 seguindo as ideias de Dokoutchaev escreveu seu principal trabalho “Factors of Soil Formation”, onde todos os fatores tinham a mesma importância na formação do solo (OSMAN, 2013).

O processo de formação dos solos, ou pedogênese, é um processo lento de centenas ou milhares de anos, que ocorre principalmente em razão do intemperismo, e varia conforme o conjunto dos fatores pedogenéticos, citados anteriormente (LEGROS, 2007).

A fração mineral do solo é constituída de minerais residuais do material de origem e de minerais formados através de transformações (hidrólise, oxidação) dos minerais residuais primários. A natureza e quantidade desses minerais dependem do tipo de rocha que constitui o material de origem, que podem ser ígneas, sedimentares ou metamórficas (BRADY; WEIL, 2013). Os minerais residuais do material de origem são denominados de minerais primários (quartzo, feldspato, micas, piroxênio, outros). Já os minerais derivados de transformações dos minerais primários são denominados minerais secundários (caulinita, gibsitita, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, carbonatos, outros).

A maior parte dos agentes do intemperismo está relacionada ao clima, como as chuvas, os ventos e a temperatura, assim, as variações climáticas ao longo do tempo são determinantes na velocidade de transformação do material de origem

na formação do solo. Nas regiões tropicais onde o clima é mais quente, os processos de formação dos solos são dinâmicos, pois o conjunto de agentes intempéricos acelera esse processo (OSMAN, 2013). Já solos formados em regiões de climas temperados são menos intemperizados (DUCHAUFOR, 2001). Quanto mais quente e úmido o clima, mais profundos são os solos e maiores são as perdas por erosão e lixiviação. (SOUSA; MIRANDA; OLIVEIRA, 2007).

As condições do relevo também são decisivas no processo de formação dos solos, pois exerce influência direta na atuação dos agentes do intemperismo, como a água, o vento e o índice anual de insolação. Quanto mais inclinado o relevo, menor é a infiltração da água, ocorrendo menor ação do intemperismo e formando assim solos mais rasos, menos lixiviados, e menos ácidos. Em áreas mais planas do relevo ocorre a penetração de grande quantidade de água, com pequena formação de enxurrada, causando lixiviação interna grande, tornando os solos altamente intemperizados e profundos. Em solos de baixadas ocorre a adição de materiais, e pode ocorrer acúmulo de água, e maior ação do intemperismo, com a drenagem dificultada, pode ocorrer a redução do ferro em solos mais orgânicos (LEGROS, 2007). Além disso, o grau de inclinação do relevo torna-o mais ou menos exposto a radiação solar, afetando também a composição da textura.

Outro contribuinte para a formação do solo são os organismos vivos, eles atuam sobre a matéria orgânica, bem como contribuem na formação de determinados compostos orgânicos que são responsáveis em promover a diferenciação entre alguns tipos de solo (GOBAT; ARAGNO; MATTHEY, 2013), como por exemplo os organossolos que apresentam naturalmente grande quantidade de matéria orgânica.

O tempo também contribui para a formação dos solos, pois a dinâmica dos demais fatores de formação demandam tempo para acontecer e se manifestar (HUANG; LI; SUMNER, 2011). No entanto, a maturidade dos solos é determinada pelo seu desenvolvimento e não pelo número atual de anos em que ele vem se desenvolvendo. Raros são os solos que iniciaram sua formação antes do Cenozoico, que compreendem os últimos 65 m.a. Isto se deve ao fato das superfícies formadas pelos solos raramente serem estáveis por mais do que poucos milhões de anos. Muito provavelmente, as superfícies de solos mais antigas tem seu “tempo zero” em algum lugar no quaternário, que compreendem os últimos 1,6 m.a. (KAMPF; CURI, 2012).

Além dos fatores de formação, temos os processos de formação, que estão relacionados à interação dos fatores de formação do solo. Esses processos são: adição, remoção, translocação e transformação (KÄMPF; CURI, 2012).

A adição diz respeito a tudo que entra no solo vindo de fora dele. Isso pode acontecer pela adição de matéria orgânica, componentes minerais trazidos pela chuva ou erosão, além de componentes provenientes das atividades antropogênicas, como, a adição de adubos, defensivos agrícolas, resíduos domésticos, entre outros (LEGROS, 2007).

A translocação é o processo de deslocamento de um material de um lugar para outro dentro do perfil do solo. Quando esse material é transportado de um horizonte para outro por movimentos descendentes ou laterais, esse processo é denominado eluviação, e, quando há o acúmulo desses materiais, o processo é denominado iluviação. Esses processos geralmente ocorrem devido a lixiviação de colóides orgânicos e inorgânicos. Além disso, a translocação também pode acontecer pela ação da fauna do solo, como, formigas, cupins, minhocas, entre outros (KÄMPF; CURI, 2012).

Em relação às transformações, o exemplo mais comum é o intemperismo, onde o mineral primário se transforma dando origem a minerais secundários. Também, a decomposição do material orgânico adicionado durante a formação do solo é considerada transformação (LEGROS, 2007).

O processo de remoção corresponde a tudo que é retirado do solo principalmente por erosão, lixiviação e atividades antropogênicas, como colheitas, queimadas, entre outras (LEPSCH, 2010).

Além desses processos de formação do solo, ainda existem outros considerados específicos, e que são levados em consideração para a formação dos horizontes do solo superficiais ou sub-superficiais, como, melanização, leucinização, pedalização, silicificação, dessilicificação, brunificação, ferralitização, diferenciação textural, podzolização, gleização, plintização, calcificação, salinização, sulfidização, paludização, pedoturbação, vertização, antrossolização, agregação e erosão, dando origem a solos específicos (HUANG; LI; SUMNER, 2013; KÄMPF; CURI, 2012). Através da combinação desses fatores e processos naturais que transformam o material de origem em solo, ocorre a formação dos horizontes pedogenéticos, que são camadas paralelas a superfície, dando origem ao perfil do solo.

### 2.1.1 Perfil e Horizontes Do Solo

O perfil é uma seção vertical no solo, que se inicia na superfície e se estende até o contato com a rocha, expondo os horizontes pedogenéticos que possuem atributos morfológicos resultantes da combinação dos fatores e processos de formação do solo (JANNY, 1941). O perfil é a base para as descrições e classificação dos solos (OSMAN, 2013).

O horizonte é uma camada de solo paralela à superfície terrestre que se desenvolve durante longo período de tempo através dos processos pedogenéticos, e assim, apresentam características morfológicas e atributos químicos, físicos e mineralógicos diferenciados, capazes de distingui-los segundo os critérios morfogenéticos (LEPSCH, 2010).

Os horizontes podem ser classificados de duas formas:

**Horizontes morfológicos ou pedogenéticos:** são aqueles determinados no campo através das suas características que podem ser observados a olho nu (cor, textura, estrutura, porosidade, etc). Alguns solos podem apresentar até cinco horizontes que são indicados por letras maiúsculas O, H, A, E, B e C, além do R que indica a rocha (RIBEIRO; OLIVEIRA; ARAÚJO FILHO, 2012).

**Horizontes diagnósticos:** são classificados como superficiais (horizonte hístico, horizonte A) ou subsuperficiais (horizonte B, etc...), e são utilizados para a classificação do solo e determinados através de análises químicas e físicas, de forma que os solos são agrupados em classes semelhantes. Na maioria das vezes, utiliza-se os horizontes subsuperficiais para a classificação do solo, em virtude desse horizonte apresentar menor efeito antrópico (SANTOS, et al., 2018; SANTOS et al., 2015).

O conjunto de características morfológicas constitui a base fundamental para identificação dos solos, e aliada aos atributos químicos, físicos e biológicos, podem atribuir ao solo sua capacidade de utilização para as atividades agrícolas (LEPSCH, 2010). Os principais atributos morfológicos são: cor, textura, estrutura, cerosidade, consistência.

## 2.2 SOLOS DO ESTADO DO PARANÁ

O substrato rochoso do Estado do Paraná é formado por compartimentos distintos que abrangem um extenso intervalo do tempo geológico, com idades de 2,8 bilhões de anos até o presente. Esses compartimentos são denominados de Unidades Geológicas, sendo: Litoral, Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Terceiro Planalto (MINEROPAR, 2001).

De acordo com Bhering e Santos (2008), o Estado do Paraná apresenta uma grande variabilidade de solos, devido seus diferentes materiais de origem e processos de formação (Tabela 1).

**Tabela 2.2.1.** Ocorrência das classes de solo no Estado do Paraná.

<b>Ordem</b>	<b>Área (km<sup>2</sup>)</b>	<b>Área Total (%)</b>
Argissolos	31.013,71	15,53
Cambissolos	21.216,77	10,63
Chernossolos	90,47	0,05
Espodossolos	832,12	0,42
Gleissolos	2.331,23	1,17
Latossolos	61.406,59	30,76
Neossolos	44.365,96	22,22
Nitossolos	30.300,09	15,18
Organossolos	996,83	0,50
Afloramento de Rocha	1.649,48	0,83

**Fonte:** Adaptado de Bhering e Santos (2008).

### 2.2.1 Solos do Norte e Noroeste do Estado Do Paraná

O Norte e Noroeste do Estado do Paraná encontram-se no Terceiro Planalto, que constitui a mais extensa unidade geológica do Paraná, ocupando dois terços da superfície do estado. A parte do Terceiro Planalto onde se encontra o Norte do Estado é formada por rochas basálticas de idade mesozoica do grupo São Bento,

formação Serra Geral. As rochas basálticas desta formação apresentam textura microcristalina, estrutura maciça e vesicular, e também intenso fraturamento (CELLIGOI, 1993; MINEROPAR, 2006). Em geral, a argila é o principal constituinte desses solos, apresentando textura argilosa a muito argilosa, mesmo havendo alguma diferença entre os materiais que dão origem a estes solos.

A região da Serra Geral localizada no Noroeste do Estado apresenta sedimentos de arenito do grupo Bauru, formação Caiuá que corresponde a 71,4% da região noroeste (MINEROPAR, 2006). Esses arenitos são considerados médios a finos, quartzosos, cimentados com pequenas proporções de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio e argila, podendo muitas vezes apresentar quantidades de argila significativa (MINEROPAR, 2006). Apresentam baixos teores de matéria orgânica, aliados à textura menos argilosa, indicando maior suscetibilidade a degradação física e química (CARDOSO; POTTER; DEDECK 1992; FIDALSKI, 1997), resultando em menor retenção de água, estabilidade dos agregados e perdas de nutrientes (ARAUJO;TORMENA; SILVA, 2004; COSTA; NANNI; JESKE, 1997), e consequentemente maior risco de deficiência hídrica (FIDALSKI et al., 2013).

Nos solos de basalto a mineralogia da fração argila é relativamente simples, constituída principalmente por caulinita, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio e pequenas proporções de minerais 2:1 (COSTA et al., 2002; BECEGATO; FERREIRA, 2005; SOUZA JUNIOR et al., 2010), além desse minerais, esses solos podem apresentar minerais ferrimagnéticos, como a magnetita na fração argila e silte, e maghemita na fração areia (SOUZA JUNIOR et al., 2010). Nos solos de arenito ocorre a presença desses mesmos minerais, porém, em menores proporções, pois apresentam teores de argila menor. O mineral predominante nesses solos é o quartzo que é o mineral mais abundante na fração areia (BECEGATO; FERREIRA, 2005).

Os solos do Norte do Paraná são considerados profundos, bem drenados, com boa fertilidade natural, de coloração avermelhada, geralmente apresentam teores de argila acima de 350 g kg<sup>-1</sup>, e altos teores de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio (OLMOS et al., 1984; ROCHA; BARROS; GUIMARÃES, 1991; BHERING; SANTOS, 2008; PAVELHÃO et al., 2016). As classes de solo predominante nessa região são Latossolos e Nitossolos Vermelhos (BHERING; SANTOS, 2008).

O Arenito Caiuá apresenta solos profundos, bem drenados, pois apresenta textura arenosa a média, com baixa fertilidade natural, e teores de argila menores que  $350 \text{ g kg}^{-1}$ , e seu mineral predominante é o quartzo (OLMOS et al., 1984; CARVALHO, 1994; GASPARETTO, 1999; FONSECA; CZUY, 2005; BHERING; SANTOS, 2008). Os solos mais encontrados nessa região são, Latossolos, Argissolos, Cambissolos e Neossolos Quartzarênico (FONSECA; CZUY, 2005; BHERING; SANTOS, 2008).

### 2.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO

A espectroscopia pode ser definida como o estudo da interação entre a matéria e a energia de radiação, incluindo a interação dessa energia em função do comprimento de onda ou frequência. Cada comprimento de onda possui uma quantidade de energia específica e, a luz pode interagir de diversas maneiras com os elementos e moléculas dependendo do seu nível de energia (XIAOBO et al., 2010).

O início dos estudos com a luz se deu com Issac Newton em 1672, que descobriu que um feixe de luz branca ao incidir em um prisma, se desdobrava em um feixe colorido, correspondente ao arco-íris. Fredrick William Herschel, em 1800, também utilizando um prisma, projetou uma luz branca, e demonstrou pela primeira vez a existência da energia espectroscópica no Infravermelho próximo (NIR), onde mediu o efeito do aquecimento em cada uma de suas partes, e descobriu que a parte mais aquecida era o fim do espectro onde não haviam mais cores. A partir desse experimento deu-se início os estudos sobre espectroscopia de infravermelho (DEVIES, 1998).

A lei de Beer-Lambert, descoberta independentemente e de diferentes maneiras por Pierre Bouguer em 1729, Johann Heinrich Lambert em 1760 e August Beer em 1852 (SKOOG et al., 2002) é a base para o funcionamento de um espectrômetro, onde a absorção da luz é linearmente proporcional à concentração de um elemento (WORKMAN et al., 1998).

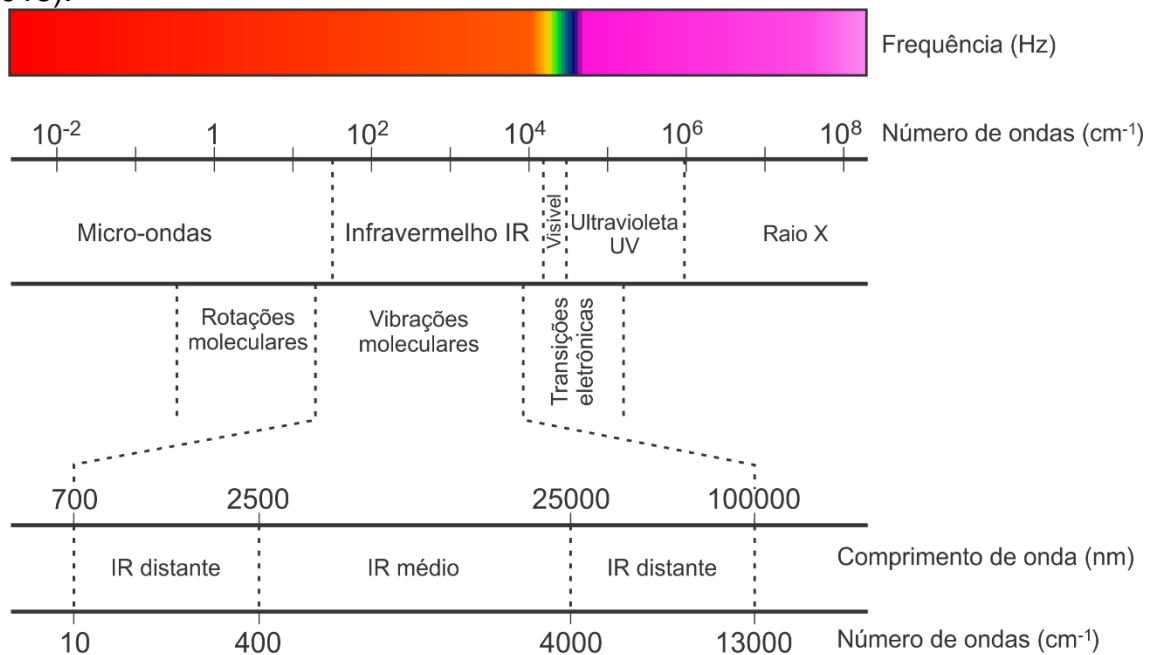
$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{Equação 1})$$

A= Absorbância;

$I$  = Intensidade da luz, uma vez tendo atravessado o meio;  
 $I_0$  = Intensidade da luz incidente.

O espectro eletromagnético que corresponde ao infravermelho pode ser dividido em 3 partes: infravermelho próximo (NIR), que corresponde aos comprimentos de onda de 700 a 2500 nm; médio (MIR), de 2500 a 25000 nm e, distante (FIR), de 25000 a 100000 nm (Figura 2.3.1) (TRUCHE, 2013).

**Figura 2.3.1.** Comprimentos de onda referente ao infravermelho. Adaptado de Truche, (2013).

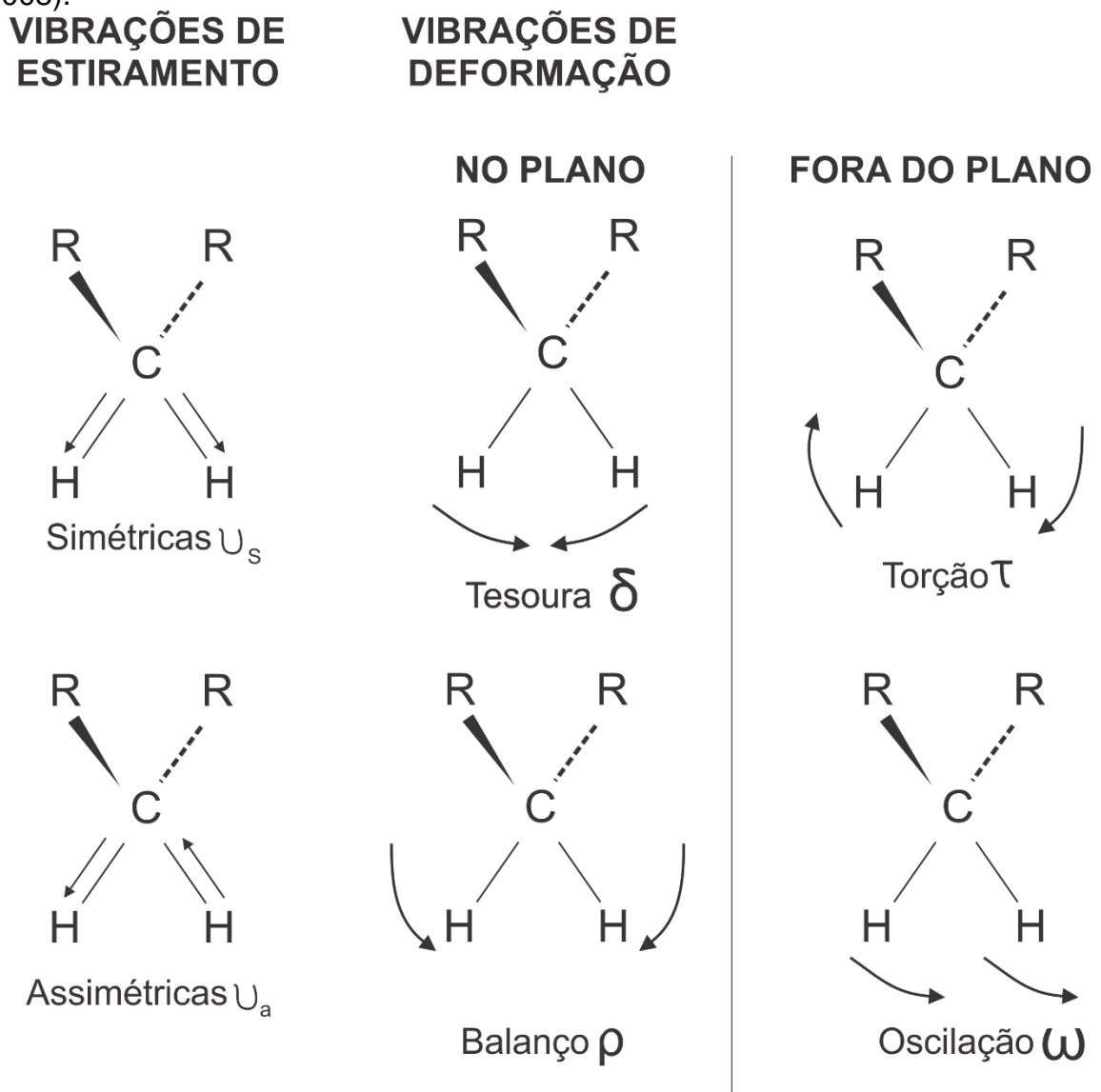


A espectroscopia de infravermelho próximo emprega energia na faixa de  $2,65 \times 10^{-19}$  a  $7,96 \times 10^{-20}$  J, correspondente aos comprimentos de onda de 700 a 2500 nm (PASQUINI, 2003; XIAOBO et al., 2010). É nessa faixa de comprimentos de onda que a maioria dos materiais orgânicos e inorgânicos apresentam propriedades de absorção da radiação. Nessa região a energia do espectro eletromagnético é suficiente para promover os menores estados vibracionais de excitação nos átomos de uma molécula, sem promover a agitação de elétrons (MADEIRA NETTO; BAPTISTA, 2000; PASQUINI, 2003).

Os sinais de reflectância do NIR resultam de frequências de vibrações específicas, as quais correspondem aos níveis de energia das moléculas. Para que ocorra a vibração entre as ligações químicas C-H, O-H, N-H, S-H, e que estejam expressas no espectro, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento

dipolar devido a essa vibração, que por sua vez fornecem informações sobre a proporção de cada elemento nas amostras analisadas, gerando picos nos espectros que posteriormente, mediante a utilização de procedimentos quimiométricos, possibilitam quantificar os elementos químicos contidos nas amostras avaliadas (CÉCILLON et al., 2009). As vibrações podem ser de dois modos: estiramento (simétrico e assimétrico) e de deformações (tesoura, torção (twist), balanço (wang) e rotação) (STENBERG et al., 2010), conforme figura 2.3.1.

**Figura 2.3.2.** Movimentos das vibrações moleculares. Adaptado de Santos et al. (2008).



Quando a radiação NIR interage com uma amostra, são detectados os sobretons e as combinações de vibrações fundamentais que ocorrem na região do

infravermelho médio (MIR). Com isso, a região do NIR é caracterizada por modos de vibração amplo, sobrepostos e fracos que contêm menos absorções do que o MIR, podendo ser mais difíceis de interpretar (STENBERG et al., 2010). É possível subdividir o comprimento de onda da faixa do NIR em quatro partes, de acordo com os sobretom e combinações: a primeira entre 700 a 1000 nm, que corresponde ao terceiro sobretom; a segunda entre 1000 a 1400 nm, que corresponde ao segundo sobretom; a terceira entre 1400 a 1900 nm, que corresponde ao primeiro sobretom; e a quarta entre 1900 a 2500 nm, que corresponde a região de combinações fundamentais (PASQUINI, 2003; STENBERG et al., 2010; XIAOBO et al., 2010).

A espectroscopia de infravermelho próximo é indicada para amostras sólidas ou líquidas. O preparo inicial das amostras sólidas (moagem, peneiramento) deve ser bem executado, pois o tamanho, a forma e o espaço livre entre as partículas podem afetar a transmissão da radiação na amostra (BANNINGER; LEHMANN; FLÜHLER 2006; LIU et al., 2011; SUN et al., 2014), podendo ocasionar a sobreposição de picos de absorção e dificultar a observação da relação entre os comprimentos de onda e os atributos de interesse (WU et al., 2009).

Em razão das vantagens em relação aos métodos químicos convencionais, a espectroscopia de infravermelho próximo vem sendo utilizada em diferentes campos das ciências, como petroquímica, farmacêutica, ambiental, agrícola, alimentação, biomédica, entre outras (XIAOBO et al., 2010). De acordo com Chang et al. (2005), a espectroscopia de infravermelho próximo é uma técnica rápida, não destrutiva, que pode ser utilizada para caracterização e quantificação das propriedades de amostras sólidas e líquidas.

### 2.3.1 Espectroscopia Aplicada à Ciência do Solo

Técnicas de espectroscopia por reflectância difusa têm-se mostrado promissoras para predição de propriedades físico-químicas e mineralógicas do solo, sendo a faixa do infravermelho próximo uma das mais utilizadas (SORIANO-DISLA et al., 2014).

Entre os atributos mais estudados com a técnica NIRS na ciência do solo, destacam-se matéria orgânica, conteúdos de carbono e nitrogênio totais e carbono orgânico. (MADARI et al., 2005; REEVES III; SMITH, 2009; MARCHÃO; BECQUER; BRUNET, 2011; COZZOLINO, 2015; FELIX et al., 2016). Nos solos, as regiões de absorção para C e N podem ser observadas em toda a extensão do espectro, pois são determinadas pelas vibrações, principalmente (sobretons e bandas de combinação) das moléculas que apresentam C, N, H e O em suas estruturas (PASQUINI, 2003, STENBERG et al., 2010). Segundo Stenberg, (2010) as principais bandas de absorção do carbono e nitrogênio se encontram em torno de 1100, 1600, 1700, 1800, 2000, 2200 e 2400 nm. Porém, as frações de carbono podem ser diferenciadas no decorrer do espectro, devido às diferenças de reflectância associadas as formas químicas, e proporções de carbono nas substancias (ERTLEN et al., 2010).

De acordo com diferentes pesquisadores (MADEIRA NETTO; BAPTISTA, 2000; JOUSSEIN; PETIT; DECARREAU, 2001; ISLAM; SINGH; McBRATNEY, 2003; BRUNET; BERNOUX; BARTHÈS, 2008; VENDRAME et al., 2012), além do carbono orgânico e do nitrogênio, a espectroscopia apresenta potencial para a determinação de outros atributos químicos do solo como pH, condutividade elétrica (CE), umidade, capacidade de troca catiônica (CTC), potássio, cálcio, magnésio, dentre outros.

Nos solos tropicais, os principais minerais da fração argila são caulinita, gibbsita, hematita, goethita, além de outros minerais encontrados em menores quantidades. A espectroscopia NIR também já foi testada na predição desses minerais. De acordo com Joussein, Petit e Decarreau (2001) é possível identificar quais minerais predominam no solo. Os minerais da fração argila dos solos tais como caulinita e gibbsita apresentam assinaturas espectrais específicas no NIR, que ocorrem devido as absorções intensas nos sobretons e nas bandas de combinações (VISCARRA ROSSEL et al., 2006a). Nos solos que apresentam maiores quantidades de ferro na forma de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a determinação dos picos de reflectância nos espectros NIR é mais complexa do que para os solos em que a goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) é a principal fonte de ferro (FERNANDES et al., 2004), pois seus picos de absorção são mais explicitos na região do Vis-NIR devido suas ligações (VISCARRA ROSSEL et al., 2006a). A textura dos solos apresenta correlação com

vários atributos e sua determinação em laboratório é dispendiosa. Alguns autores, entre eles Ferraresi et al. (2012), Vendrame et al. (2012), Franceschini et al. (2013), verificaram que a espectroscopia de infravermelho próximo apresenta potencial de predição, principalmente para os teores de argila e areia.

Através do potencial da espectroscopia para a predição dos minerais do solo, da textura e das propriedades físico-químicas é possível classificar o solo devido a intensidade de reflectância, os recursos de absorção e o formato espectral (DEMATTÊ; TERRA, 2014).

Para que a espectroscopia do infravermelho próximo se torne um método efetivo para avaliações das propriedades dos solos, é necessário a realização de estudos utilizando o maior número possível de amostras de diferentes tipos de solos, para que se possa obter a variabilidade necessária que assegure acurácia e precisão das estimativas de cada uma das propriedades do solo.

#### 2.3.1.1 Espectroscopia de infravermelho próximo na identificação e classificação dos solos

A espectroscopia de reflectância apresenta potencial para a predição de atributos do solo que estão relacionados as propriedades pedológicas e o grau de intemperismo do solo (BELLINASSO; DEMATTÊ; ROMEIRO, 2010; TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2015; TERRA, DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2018).

As assinaturas espectrais dos solos (curvas espectrais) são formadas a partir da energia de radiação que interage com o solo e pode refletir em diferentes comprimentos de onda, essas assinaturas podem ser influenciadas por diversos fatores, como: composição mineralógica, cor do solo, granulometria, classes de solo e teor de umidade (EPIPHANIO et al., 1992; DEMATTÊ et al., 2015).

Quando se trata do comportamento espectral dos solos, a mineralogia é um aspecto que apresenta grande relevância, principalmente quando se trata de solos de regiões de clima quente e intemperizados, pois os minerais da fração argila podem imprimir características marcantes nas assinaturas espectrais (EPIPHANIO et

al., 1992). As características de absorção dos óxidos e hidróxidos de ferro são apresentadas no visível (400-750 nm) e no curto infravermelho próximo (750-1100 nm) (CLARK et al., 1990; VISCARRA ROSSEL et al., 2009). Já, minerais como caulinita e gibbsita apresentam suas assinaturas espectrais no infravermelho próximo, nos comprimentos de onda a partir de 1100 até 2500 nm (VISCARRA ROSSEL et al., 2006b)

A cor do solo é uma das primeiras características observadas, sendo resultante das absorções que acontecem na faixa de 400 a 750 nm (visível) que pode ser visto pelos olhos humanos. O que determina a cor do solo é a combinação de determinados comprimentos de onda. Solos que apresentam grandes quantidades de hematita (coloração avermelhada) apresentam menor absorção no comprimento de onda em torno de 650 nm, que corresponde ao vermelho. Já, solos que apresentam maiores quantidades de goethita (coloração amarela) apresentam menor absorção na faixa de 530 e 650 nm, que corresponde ao verde e vermelho respectivamente, e essas duas cores juntas dão a impressão de amarelo (EIPHANIO et al., 1992).

A textura do solo é dependente do material de origem, assim, solos que apresentam maiores quantidades de argila apresentam maior agregação das partículas, fazendo com que ocorra maior absorção (BELLINASSO; DEMATTÊ; ROMEIRO, 2010). De acordo com os mesmos autores, a resposta espectral do quartzo, é caracterizada por forte albedo e ausência de feições de absorção, o que é geralmente observado nos espectros dos solos arenosos, um mineral abundante na fração areia.

Devido a essas características e os atributos químicos, físicos e biológicos, as diferentes classes e os horizontes dos solos podem ser diferenciados por espectroscopia de reflectância (VISCARRA ROSSEL; WEBSTER, 2012; DEMATTÊ; TERRA, 2014; VASQUES et al., 2014; TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2015; LOPO et al., 2017). No entanto, existe dificuldades para se classificar solos por espectroscopia, devido a maioria das pesquisas utilizarem diferentes profundidades de coleta no campo, ou apenas uma profundidade, o que pode levar a interpretações incompletas, visto que, os sistemas taxonômicos do solo utilizam horizontes e não profundidades para as chaves de classificação (VASQUES et al., 2014).

### 2.3.2 Método de Aquisição dos Espectros

Um fator de grande importância quando se trabalha com espectroscopia é a qualidade dos espectros, no entanto, muitos fatores podem interferir nos espectros. A forma pela qual as amostras foram peneiradas ou moídas, tamanho das partículas, umidade das amostras, acomodação das amostras na cubeta, posição em que a cubeta é alocada no equipamento.

Em geral, para a realização das análises de solos tradicionais, as amostras são moídas/maceradas e tamisadas em peneira de 2 mm. Para os trabalhos realizados com espectroscopia não há uma padronização do tamanho das partículas, mas a maioria dos trabalhos utilizam amostras tamisadas a 2 mm. Todavia, trabalhos realizados com diversos tamanhos de partículas são encontrados na literatura. Wu et al. (2009) trabalharam com partículas que variaram de 8 mm a 0,044 mm, Brunet et al. (2007) e Felix et al. (2016) utilizaram amostras tamisadas em 2mm e 0,2 mm. Todos esses autores concluíram que a rugosidade da amostra interfere nos espectros, e que quanto menor as partículas melhores são as correlações. Contudo, isso afetaria a viabilidade do método, uma vez que se busca rapidez sem diminuição da precisão.

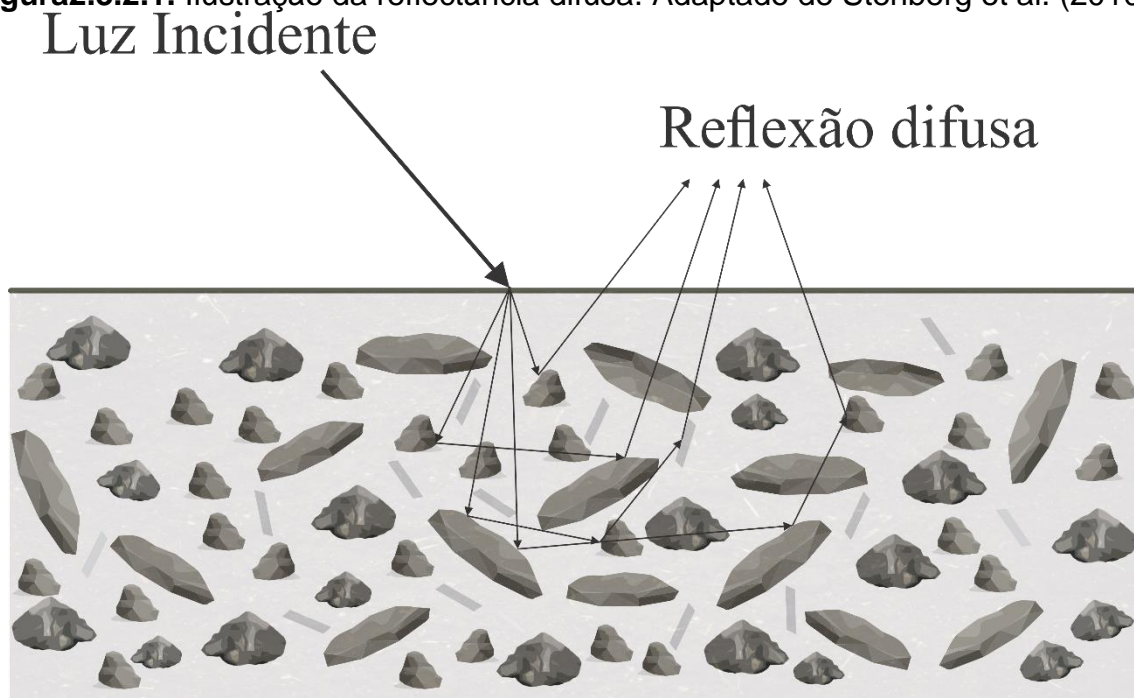
Outro fator que também influencia os resultados dos espectros é a umidade do solo, pois em solos mais úmidos ocorre a diminuição da reflectância (SOMERS et al., 2010). Existem dois mecanismos que podem explicar esse acontecimento, o primeiro está relacionado com as características específicas de absorção da água, que formam uma camada de água em volta das partículas, esse mecanismo pode ser explicado pela lei de Beer-Lambert. O segundo mecanismo está associado a diminuição da reflectância quando o solo está úmido; quando o solo está seco há maior reflectância, porque a diferença no índice de refração entre os minerais do solo e o ar que envolve as partículas é relativamente grande. Já, quando o solo está úmido, o ar é substituído por água e, a diferença no índice de refração diminui, com isso pouca luz é refletida (SOMERS et al., 2010).

Além disso, as bandas de absorção da água encobrem picos associados a grupos funcionais orgânicos, com isso, a umidade do solo pode afetar a predição de propriedades orgânicas do solo por espectroscopia (LOBELL; ASNER, 2002; GUBLER, 2011).

Para evitar que a umidade interfira na predição das propriedades do solo alguns autores como Oliveira et al. (2013), Oliveira et al. (2015), Felix et al. (2016) colocaram as amostras em estufa a 40° C por 24 ou 12 horas antes das leituras das amostras no equipamento. Galvão, Pizarro e Epiphonio (2001) para diminuir a interferência da umidade na predição das amostras de solos retiraram o comprimento de onda na faixa de 1400 a 1900 nm, que corresponde a absorção da água.

Além da umidade, a acomodação das partículas de solo na cubeta também apresenta grande importância na aquisição do espectro, pois a má acomodação dessas partículas pode influenciar na rugosidade da amostra aumentando os ruídos nos espectros. Para que haja uma boa acomodação nas cubetas a amostra deve conter partículas de tamanhos e formatos variados, para que ocorra encaixe entre as partículas, quanto melhor esse encaixe, melhor a reflexão da luz (Figura 2.3.2.1).

**Figura 2.3.2.1.** Ilustração da reflectância difusa. Adaptado de Stenberg et al. (2010).



A posição em que a cubeta é alocada no equipamento também influencia na qualidade do espectro, ela deve ser colocada em um ângulo em que a luz incida corretamente. Cada equipamento apresenta uma angulação diferente.

### 2.3.3 Técnicas Quimiométricas

Os espectros NIR apresentam alta quantidade de informações analíticas, assim a quantificação de um elemento químico ou de outra informação que o espectro possa conter só é possível de ser avaliado mediante a adoção de procedimentos auxiliares específicos, como é o caso da quimiometria (FERRARINI, 2004).

A quimiometria é uma área da química que utiliza modelos matemáticos e estatísticos para extrair o máximo de informações químicas. Segundo Sena et al. (2000), as avaliações quimiométricas permitem a obtenção de correlações entre variáveis, permitindo a extração de grande quantidade de informações.

Através de tratamentos matemáticos é possível correlacionar valores obtidos de qualquer variável pelos métodos convencionais, com aqueles obtidos por meio de avaliações instrumentais. Para a espectroscopia de infravermelho próximo, a escolha do modelo matemático utilizado é muito importante. A maioria dos trabalhos realizados com solo utilizam a análise de componentes principais (ACP) associada a análise de regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS). Esses modelos são utilizados para situações com grande número de informações.

#### 2.3.3.1 Análise de componentes principais – ACP

A análise de componentes principais é um método estatístico que visa extrair informações úteis em um grande conjunto de dados. Foi desenvolvida por Harold Hotelling na década de 30 (HOTELLING, 1936), e é a mais adequada para estudos exploratórios de dados espectrais. Seu principal objetivo é encontrar relações entre as amostras e classifica-las segundo suas similaridades, diminuindo o tamanho da matriz de dados, podendo detectar indivíduos considerados espúrios que podem introduzir erro na análise devido ao seu comportamento (CHANG et al., 2001).

Este método consiste na análise de fatores onde a matriz de dados original  $\mathbf{X}$  é formada por  $\mathbf{a}$  linhas (amostras) e  $\mathbf{n}$  colunas (variáveis). Essa matriz é decomposta em duas matrizes, a matriz de pesos (*loadings*) e a de escores (*scores*).

A matriz *loading* é representada por **b** linhas (**b** = número de componentes principais) e **n** colunas; e a matriz *scores* é representada por **a** linhas e **b** colunas (BURNS; CUIRCZAK, 2007).

Segundo Geladi e Kowalski (1986), os componentes principais (CP) representam um conjunto de vetores ortogonais entre si, esses CPs são combinações das variáveis originais, construídos de forma que apresentam quantidades de informações decrescentes, ou seja, o CP que apresenta a maior quantidade de informação resultante dos agrupamentos das variáveis correlacionadas será o CP1.

Desta maneira, as ACPs comprimem a dimensionalidade do conjunto de dados original, de maneira que as principais informações fiquem centralizadas nos primeiros CPs. Assim, os primeiros componentes principais são satisfatórios para descrever o sistema (BRO; SMILDE, 2014).

Após a realização da ACP, técnicas de modelagem quantitativas são empregadas para correlacionar os dados espectrais com os dados de referência (CHANG et al., 2001).

#### 2.3.4 Calibração multivariada

A calibração, em geral, é uma operação que relaciona uma grandeza de saída (neste caso, os comprimentos de onda) com uma grandeza de entrada (os métodos analíticos). Esse processo inclui duas etapas para a seleção do modelo, a estimativa dos parâmetros do modelo e dos erros associados a essas estimativas (calibração), e, a validação (BARROS NETO; PIMENTEL; ARAÚJO, 2002; BRAGA; POPPI, 2004).

Existem dois tipos de calibração, a univariada e a multivariada. Na calibração univariada apenas uma resposta analítica pode ser relacionada a propriedade de interesse. Já, na calibração multivariada duas ou mais respostas analíticas podem ser relacionadas a propriedade de interesse (PIMENTEL; GALVÃO; ARAUJO, 2008). Entre os modelos de calibração multivariada os mais utilizados são, Regressão Linear Múltipla (MLR), Regressão por Componentes Principais (PCR) e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS).

#### 2.3.4.1 Regressão por mínimos quadrados parciais – PLS

A regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) é uma técnica de modelagem quantitativa (WOLD, 1985; WOLD; SJÖSTRÖM; ERIKSSON, 2001), que serve para correlacionar matrizes de dados a partir de um modelo multivariável linear. Apresenta a capacidade de analisar dados com muitas variáveis ruidosas, colineares e até incompletas (WOLD; SJÖSTRÖM; ERIKSSON, 2001).

A PLS utiliza uma base de dados que consiste de um conjunto de valores mensurados por análises de referência (observadas) e valores correspondentes aos preditos, utilizando variáveis latentes para descrever a variabilidade das variáveis observadas (GELADI;KOWALSKI, 1986). A PLS é o método estatístico mais utilizado quando se trabalha com espectroscopia de infravermelho em solo (SORIANO-DISLA et al., 2014).

Os dados espectrais (variável X) são transformados em variáveis latentes intermediárias (combinações lineares das variáveis originais, que são chamadas de componentes ou scores), que são utilizadas na regressão com os dados de referência (variável Y). Além do mais, o modelo resultante contém coeficiente de regressão que corresponde ao número de variáveis latentes adotadas (fatores), esse número determina a complexidade do modelo, porém, ele pode ser modificado para melhorar a performance do modelo de predição (WOLD; ESBENSEN; GELADI, 1987).

Para a obtenção dos modelos de predição logo após a realização da ACP as amostras são separadas em dois grupos para a realização da PLS, um grupo que corresponde a etapa de calibração (2/3 das amostras) e outro grupo que corresponde a validação (1/3 das amostras). Para isso, utiliza-se a distância de Mahalanobis que seleciona as amostras do conjunto de dados original de acordo com a distância entre as amostras (SHENK; WESTERHAUS, 1991).

### 2.3.4.2 Pré-tratamentos espectrais

Diversos pré-tratamentos podem ser empregados para melhorar as condições espectrais em relação as variáveis respostas, e são aplicados antes da realização da PLS, e ou da ACP, se for necessário.

Diferentes combinações de transformações dos espectros podem ser testadas e utilizadas de forma isoladas ou combinadas. As derivadas podem ser utilizadas para resolver sobreposições de picos que se encontram na mesma região e também para a correção da linha de base, acentuando as informações contidas nessa faixa espectral. Porém, a utilização das derivadas de forma isolada pode aumentar os ruídos, tornando difícil a interpretação espectral, por isso, devem ser utilizadas combinadas com outros pré-tratamentos (MARTENS; NAES, 1992). Também pode ser utilizado a suavização por polinômio móvel (filtro de Savitzky-Golay), que minimiza o efeito das derivadas sobre a deterioração da relação sinal/ruído (SAVITZKY; GOLAY, 1964).

A normalização padronizada do sinal (SNV) pode ser utilizada com ou sem correção da linha de base do espectro "detrend" (SNVD). Esse tratamento reduz a inclinação do espectro causada pelo efeito da dispersão e por variações de tamanho das partículas, além de eliminar tendências ou desvios curvilíneos (BARNES; DHANOA; LISTER, 1989).

O pré-tratamento MSC (*Multiplicative Scatter Correction*) também pode ser utilizado, cada espectro obtido é corrigido para apresentar características próximas de um espectro ideal (referência). A minimização da linha de base se dá por efeito multiplicativo, ou seja, todos os espectros são tratados de uma única vez (MARTENS; JENSEN; GELADI, 1983). Além do MSC, o EMSC (*Extended Multiplicative Signal Correction*) pode ser utilizado, essa técnica de pré-tratamento permite além da correção da linha de base e normalização, separar e quantificar diferentes tipos de variações químicas e físicas nos espectros, permitindo ao usuário estudar os diferentes efeitos separadamente. Outra importante função é a eliminação do efeito da dispersão da luz, melhorando as condições espectrais do analito (AFSETH; KOHLER, 2012).

Outro pré-tratamento que pode ser considerado quando se trabalha com espectroscopia em solo é a correção ortogonal do sinal (OSC) que é utilizada para reduzir o número de fatores em regressões multivariadas, evitando a perda de informações importantes durante o processamento do espectro (WOLD et al., 1998).

#### 2.3.4.3 Validação dos modelos

A todo momento que um procedimento analítico é proposto existe a necessidade de verificar se o método apresenta uma performance adequada para as condições que ele será utilizado. Esse processo de verificação é conhecido como validação. A validação de um procedimento analítico pode ser atestada através de parâmetros conhecidos como figuras de mérito (PIMENTEL; GALVÃO; ARAÚJO, 2008; VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009).

##### 2.3.4.3.1 Figuras de mérito

As figuras de mérito podem variar de acordo com o objetivo do modelo e seus propósitos. Para trabalhos com a utilização de espectroscopia de reflectância geralmente são utilizados modelos de calibração de primeira ordem, como a regressão dos mínimos quadrados parciais (HAALAND; THOMAS, 1988; BRERETON, 2000; NOCITA et al., 2014). Os principais parâmetros são: veracidade, precisão, linearidade, RPD (CHANG et al., 2001) e RER (WILLIAMS; SOBERING, 1996).

**Veracidade:** expressa o grau de concordância entre o valor estimado e o valor de referência. Ela é avaliada pelo cálculo da raiz quadrada do erro quadrático médio de predição (RMSEP, root mean square error of prediction), onde,  $y_i$ , é o valor de referência,  $\hat{y}_i$ , é o valor estimado e  $n$ , é o número de amostras presentes no conjunto de validação (BRAGA; POPPI, 2004).

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (\text{Equação 2})$$

Calcula-se também o RMSEC, mas este parâmetro não é suficientemente robusto para avaliar a exatidão, uma vez que ele avalia o erro de previsão das amostras do conjunto de calibração. No entanto, a sua comparação com o valor de RMSEP é importante para avaliar se há presença de sobreajuste no modelo. Na equação,  $y_i$  é o valor de referência,  $\hat{y}_i$  é o valor estimado, e  $v$  é o número de graus de liberdade. O  $v$  é igual a  $(n_c - n_{vL} + 1)$ , onde  $n_c$  é o número de amostras presentes no conjunto de calibração e  $n_{vL}$  é o número de variáveis latentes do modelo (+ 1, caso os dados tenham sido centrados na média).

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{v}} \quad (\text{Equação 3})$$

**Precisão:** expressa o grau de concordância entre os resultados de uma série de medidas feitas para uma mesma amostra. A precisão pode ser representada em três níveis: repetitibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade (MOFFAT et al. 2000). I) repetitibilidade: trata-se da concordância entre os resultados de medições efetuados sob as mesmas condições, em pequeno intervalo de tempo. II) precisão intermediária: desvio devido à variação de determinada condição experimental, sendo que essas incluem: dias, analistas, equipamentos, dentre outras condições. III) reprodutibilidade: representa um procedimento analítico que somente pode ser estimado mediante a participação em um ensaio interlaboratorial, assim toda a análise será repetida em outro laboratório. Porém, esse último nível é realizado apenas quando há necessidade de padronização dos procedimentos para transformá-los em métodos padrões.

A precisão pode ser assegurada pela medição da mesma amostra várias vezes, desde que não haja degradação da amostra.

**Linearidade:** a capacidade do modelo fornecer resultados diretamente proporcionais a concentração do analito. No entanto, a consideração deste parâmetro em calibração multivariada utilizando PLS é problemática, pois as variáveis podem ser decompostas

pelas componentes principais. Por isso, em calibração multivariada a linearidade costuma ser avaliada por meio do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) entre os valores preditos e de referência (THOMPSON; ELLISON; WOOD, 2002).

**Robustez:** consiste em testar a performance de um modelo de calibração multivariada frente a alguns tipos de variações (temperatura, umidade, equipamento, etc.), e averiguar se estas são ou não significativas (MOFFAT, et al., 2000; VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009).

**Relação de desempenho do desvio (RPD):** a relação de desempenho do desvio de validação é obtida pela divisão do desvio padrão do conjunto de validação ( $s_{val}$ ) pelo RMSEP. A acurácia do modelo é considerada satisfatória em análises de solos, quando o RPD é maior do que 2 (CHANG et al., 2001)

$$RPD = \frac{s_{val}}{RMSEP} \text{ (Equação 4)}$$

**Razão de intervalo de erro (RER):** calculada pela divisão da amplitude da faixa de concentração de um dado analítico pelo erro quadrático médio de calibração (RMSECV) do modelo. Modelos com RER menor do que 3 têm pouca utilidade prática; modelos com RER entre 3 e 10 têm utilidade prática limitada; e modelos com RER maior do que 10 têm alta utilidade prática (WILLIAMS; SOBERING, 1996).

$$RER = \frac{\text{amplitude}}{RMSECV} \text{ (Equação 5)}$$

### 2.3.5 Calibração Global

Existem duas grandes categorias de técnicas de calibração, as equações globais e as locais. As equações globais são modelos universais desenvolvidos a partir de uma população de amostras completa, ou seja, uma única equação para uma população. O seu objetivo é manter uma precisão aceitável para uma ampla gama de amostras (TRAN et al., 2010), e estas equações são as mais utilizadas em qualquer ramo da ciência.

Para uma calibração global de qualidade é necessário: a realização da ACP, para verificar os dados espectrais (CHANG et al., 2001); uma regressão multivariada para correlacionar os dados analíticos com os espectros. Para que o modelo apresente uma boa precisão e acurácia ele deve ser avaliado através das figuras de méritos (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009).

### 2.3.6 Calibração Local

O método de calibração local utiliza uma equação de calibração específica para cada amostra analisada, usando um pequeno conjunto de dados de calibração adaptado à amostra desconhecida de um grande grupo de dados (NAES; ISAKSSON, KOWALSKI, 1990; SHENK; BERZAGHI; WESTERHAUS, 1997). Esse método pode ser combinado com a calibração global, e as amostras utilizadas podem ser retiradas do banco de dados da calibração global.

Existem vários métodos de calibração local. Naes, Isaksson e Kowalski (1990), propuseram um método de calibração local que seleciona as amostras de um banco de dados com base na distância de Mahalanobis (H) e calcula as previsões com base na regressão dos componentes principais (PCR). Esse método é chamado de “Locally Weighed Regression” (LWR). Outro método utilizado é o CARNAC (Comparison of Similarity Indices) descrito em Davies et al. (1988), que é baseado na transformação de Fourier. Um subconjunto de dados FTNIR é selecionado para caracterizar uma amostra particular e os dados equivalentes dos espectros FTNIR da amostra desconhecida são comparados com cada membro do banco de dados. Um índice de similaridade é calculado a partir desta comparação e um pequeno grupo de dados que possui dados FTNIR muito similares aos da amostra desconhecida é isolado do banco de dados originais. O valor da amostra desconhecida é calculado por uma média ponderada dos valores analíticos das amostras selecionadas.

Além desses, ainda existe outro método de calibração local que é comumente utilizado e denominado LOCAL (SHENK; BERZAGHI; WESTERHAUS, 1997). Uma equação de calibração específica é constituída para cada amostra desconhecida, usando amostras selecionadas do conjunto de dados existente, de

acordo com a sua similaridade. Essa similaridade é avaliada pelo coeficiente de correlação entre o espectro da amostra a ser caracterizada e as amostras do conjunto existente. O método de regressão utilizado para o LOCAL é a PLS que se mostrou o melhor procedimento. Seu uso apresenta algumas diferenças quando comparado com a PLS na calibração global, e o número ótimo de fatores é determinado pela validação cruzada. Já na calibração LOCAL, a predição do modelo é calculada a partir de um modelo com vários fatores da PLS definidos pelo operador, e varia de 1-50. O primeiro não é apropriado para o modelo LOCAL, uma vez que, a validação cruzada identifica o fator ótimo da PLS para um conjunto de dados e não para uma amostra desconhecida.

O método LOCAL é bastante utilizado para trabalhos relacionado as propriedades de solo (CABASSI et al., 2005; GENOT et al., 2011; RABENARIVO et al., 2013).

### **3. ARTIGO A - IDENTIFICAÇÃO DE SOLOS DESENVOLVIDOS A PARTIR DE BASALTO E DE ARENITO ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA VIS-NIR**

#### **3.1. RESUMO**

No norte e noroeste do Estado do Paraná encontram-se solos formados a partir de basalto e arenito com composições diferentes, sobretudo textura e mineralogia. Técnicas de reflectância difusa tem sido testadas para a identificação e a classificação de solos. Essas técnicas, apresentam potencial para caracterizar o solo e suas propriedades físico-químicas. O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento espectral de perfis pedológicos de solos oriundos de basalto e de arenito através da espectroscopia Vis-NIR. Foram descritos morfológicamente e classificados, de acordo com métodos tradicionais, quatro perfis em um transecto de solos derivados de basalto, e três em um transecto de solos derivados de arenito. A fim de identificar e classificar os solos foram coletadas amostras para análises químicas e mineralógicas em cada perfil, nas profundidades de 0 - 10, 10 - 20, 0 - 20, 20 - 40, 40 - 60, 60 - 80 e 80 - 100 cm. No total foram coletadas e analisadas 49 amostras. Além disso, realizou-se a coleta dos espectros em todas as amostras nos comprimentos de onda de 400-2500 nm. Os solos de basalto foram classificados como Nitossolo Vermelho eutroférico típico e Nitossolo Vermelho eutroférico latossólico, e os de arenito como Latossolo Vermelho distrófico típico e Latossolo Vermelho distrófico argissólico. Através da análise de componentes principais dos espectros, os solos foram separados pelas características do seu material de origem. O comportamento espectral permitiu diferenciar os solos nas profundidades e nos perfis de acordo com seu nível de intemperismo, composição química e mineralógica. Os solos mais intemperizados apresentaram maior intensidade de absorção e feições de absorção mais pronunciadas. Com isso, o comportamento espectral de cada amostra apresentou comportamento diferente, possibilitando a identificação e classificação de solos representativos das regiões norte e noroeste do Estado do Paraná.

Palavras-chave: Perfil pedológico. Classificação do solo. Vísivel. Comportamento espectral.

#### **IDENTIFICATION OF SOILS DEVELOPED FROM BASALT AND SANDSTONE BY VIS-NIR SPECTROSCOPY**

#### **3.2. ABSTRACT**

In the north and northwest of the Paraná state are found soils formed from basalt and sandstone with different compositions, mainly texture and mineralogy. Diffuse reflectance techniques have been tested for soil identification and classification. These techniques present potential to characterize the soil and its physico-chemical

properties. The aim of this work was to evaluate the spectral behavior of pedological profiles of soils originating from basalt and sandstone through Vis-NIR spectroscopy. According to traditional methods, four profiles in a transect of soils derived from basalt and three in a transect of soils derived from sandstone were described morphologically and classified. In order to identify and classify, soils samples were collected for chemical and mineralogical analyzes in each profile, at de 0 - 10, 10 - 20, 0 - 20, 20 - 40, 40 - 60, 60 - 80 e 80 - 100 cm depths. In total, 49 samples were collected and analyzed. Furthermore, the spectra were collected in all samples at 400-2500 nm wavelengths. Basalt soils were classified as “Nitossolo Vermelho eutroférico típico” and “Nitossolo Vermelho eutroférico latossólico” (Ultisol, Nitosols) and the sandstone as “Latossolo Vermelho distrófico típico” and “Latossolo Vermelho distrófico argissólico” (Oxisols, Ferralsols). Through the analysis of spectra main components, the soils were separated by the characteristics of their source material. The spectral behavior allows to differentiate the soils in the depths and in the profiles according to their level of weathering, chemical and mineralogical composition. The more weathered soils have a higher intensity of absorption and a more pronounced absorption characteristics. With this, the spectral behavior of each sample presents different behavior, allowing the identification and classification of representative soils of the north and northwest regions of the Paraná State.

Key-words: Pedological profile. Soil classification. Visible. Spectral behavior.

### 3.3. INTRODUÇÃO

Os solos refletem a sua história, desde o início da sua formação até os dias atuais, como resultado da ação de cinco fatores (material de origem, relevo, clima, tempo e organismos) e quatro processos (adição, remoção, translocação e transformação), que vão determinar suas características, mineralógicas, morfológicas, físicas, químicas e biológicas (JENNY, 1941; DUCHAUFOUR, 2001). As diferentes composições dos materiais de origem podem acarretar na formação de diferentes solos.

De acordo com a MINEROPAR (2001), os solos da região norte do estado do Paraná são desenvolvidos a partir de rochas basálticas do grupo São Bento, formação Serra Geral, e a partir de sedimentos de arenito do grupo Bauru, formação Caiuá, depositados sobre a formação Serra Geral, localizados na região noroeste do estado. As rochas basálticas da formação Serra Geral apresentam textura microcristalina, estrutura maciça e vesicular, e intenso fraturamento (CELLIGOI, 1993; MINEROPAR, 2006). Já, os arenitos da formação Caiuá são considerados médios a finos, quartzosos, sendo cimentados com pequenas proporções de óxidos e

hidróxidos de ferro e alumínio e argila, podendo muitas vezes apresentar quantidades de argila significativa em algumas regiões (MINEROPAR, 2006).

A composição mineralógica da fração argila desses solos é relativamente simples, composta principalmente por caulinita, gibbsita e óxidos e hidróxidos de ferro, como hematita e goethita (COSTA et al., 2002; BECEGATO; FERREIRA, 2005; SOUZA JUNIOR et al., 2010), dependendo principalmente do material de origem, da intensidade do intemperismo e da drenagem do sistema (GHIDIN et al., 2006). Nas frações areia e silte dos solos de arenito prevalece quartzo, com menores quantidades de muscovita e alguns feldspatos. Para solos desenvolvidos do basalto, predominam nessas frações, a magnetita e a ilmenita, com pequenas proporções de quartzo.

Para fins de levantamento e mapeamento dos solos pode-se utilizar o perfil pedológico, uma técnica clássica de onde são extraídas informações pedogenéticas utilizadas para a identificação e classificação. Os sistemas de classificação e identificação dos solos se desenvolvem continuamente, visto que, muitas experiências são adquiridas (RESENDE et al., 2012), muitas delas com o emprego de ferramentas tecnológicas, como a espectroscopia Vis-NIR que tem sido cada vez mais utilizada para auxiliar este processo (OLIVEIRA et al., 2013; DEMATTÊ; TERRA, 2014; TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2018). Nos solos tropicais existe a possibilidade que o mesmo solo apresente características espectrais distintas no mesmo perfil, e solos diferentes apresentem características espectrais semelhantes no perfil (DEMATTÊ et al., 2004), pois o comportamento espectral depende de diversas características, como nível de intemperismo, composição química e mineralógica, dentre outras.

De acordo com Terra, Demattê e Viscarra Rossel (2018), a espectroscopia de reflectância NIR é uma ferramenta útil e confiável para aplicações diretas em avaliações pedológicas, pois ocorrem diferenças nos comportamentos espectrais causados por mudanças na intensidade de reflectância. As características de absorção podem diferir as amostras de solo e perfis quanto à diferentes níveis de intemperismo, pois solos que apresentam maior intemperismo possuem elevada intensidade e melhores feições de absorção (DEMATTÊ et al., 2015). Estes mesmos autores afirmam que os comportamentos dos espectros em diferentes horizontes do mesmo perfil também apresentam características distintas.

O comportamento espectral dos solos tropicais vem sendo estudado há algum tempo por diversos pesquisadores. No Brasil, estes estudos se concentram na região do Cerrado e nas regiões produtoras de cana-de-açúcar do Estado de São Paulo (EPIPHANIO et al., 1992; DEMATTÊ; GARCIA, 1999; OLIVEIRA et al., 2013; DEMATTÊ; TERRA, 2014; TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2015; TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2018). Entretanto, faltam informações sobre o comportamento espectral de solos derivados de basalto e arenito no Estado do Paraná, esses solos correspondem a maior parte dos solos deste Estado, além de apresentar grande importância econômica.

Com base no exposto, o objetivo do trabalho foi identificar solos derivados a partir de basalto e arenito através da espectroscopia Vis-NIR.

#### 3.4. MATERIAL E MÉTODOS

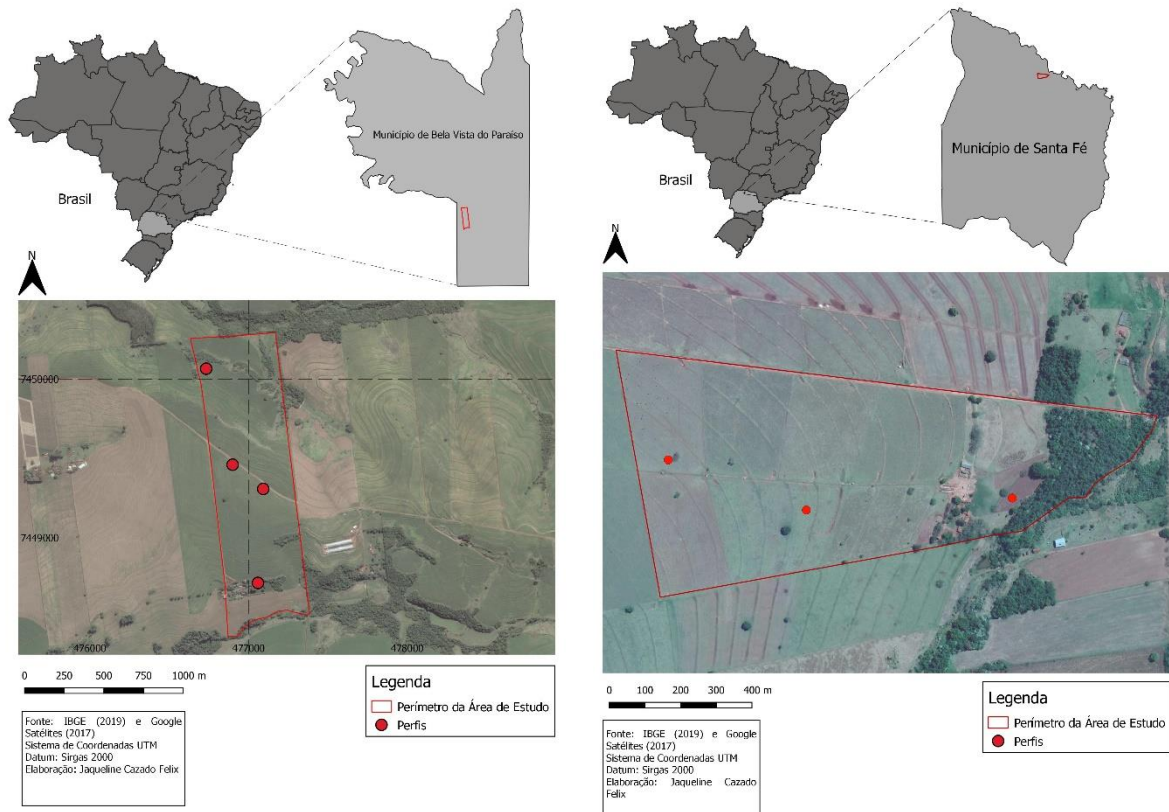
As áreas de estudo estão localizadas nos Municípios de Bela Vista do Paraíso e Santa Fé, Paraná, Terceiro Planalto Paranaense. Bela Vista do Paraíso está situada na região norte do estado, sobre solos desenvolvidos de rochas basálticas, cultivados com a sucessão soja/milho. Santa Fé está localizada no noroeste, sobre solos desenvolvidos de sedimentos do arenito Caiuá, cultivados com pastagem mal manejada (sinais de compactação superficial, as plantas não cobrem totalmente o solo, etc) com predominância de *Brachiaria brizantha* cv. Piatã.

Foram realizados ao longo de um transecto quatro perfis na área de basalto e três perfis na área de arenito, afim de identificar e classificar os solos até o quarto nível categórico de acordo com Santos et al. (2018). Os perfis foram georreferenciados e estão dispostos na Figura 3.4.1.

Após a abertura dos perfis, os solos foram morfologicamente descritos, segundo Santos et al. (2015). Um total de 49 amostras foram coletadas ao longo dos perfis, nas profundidades de de 0 - 10, 10 - 20, 0 - 20, 20 - 40, 40 - 60, 60 - 80 e 80 - 100 cm. Essas amostras foram secas ao ar e peneiradas em malha de 2,0 mm (TFSA), para a realização das análises químicas: carbono orgânico, Walkley & Black (CO); fósforo disponível (P) e potássio (K<sup>+</sup>), extraído com Mehlich-1; cálcio

( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) e alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) trocáveis, utilizando o extrator KCl; pH em  $\text{CaCl}_2$  e acidez potencial, descritos em Teixeira et al. (2017). Também foram estimadas a capacidade de troca de cátions (CTC pH 7,0), soma de bases (SB) e saturação por bases (V%).

**Figura 3.4.1.** Localização dos perfis nas áreas de solos desenvolvidos de basalto e arenito.



Para a determinação dos teores de argila, silte e areia foram utilizadas garrafas plásticas contendo 20 g de solo em 100 mL de  $\text{NaOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , agitando-se por 16 horas a 300 rpm, e após a agitação o conteúdo da garrafa foi transferido para uma proveta de 1 L. A concentração na suspensão das frações argila e silte foram determinadas por gravimetria após o tempo de sedimentação calculado pela Lei de Stokes, e a areia, por diferença.

A determinação dos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{as}}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{as}}$  e  $\text{SiO}_2^{\text{as}}$  foi realizada pelo método de extração por ataque sulfúrico (TEIXEIRA; CAMPOS; FONTANA, 2017) nas amostras de 60 – 80 cm, correspondente ao horizonte B de cada perfil (horizonte diagnóstico). Os resultados obtidos por esse método foram utilizados para calcular as relações moleculares  $K_i^{\text{as}}$  ( $K_i = \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ) e  $K_r^{\text{as}}$  ( $K_r = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ). Todos

os cálculos foram realizados de acordo com os descritos em Reatto et al. (2008) e Teixeira e Campos (2017).

A dissolução do Fe e do Al por ditionito citrato bicarbonato (DCB) também foi realizada nas amostras de 60 – 80 cm, de acordo com o método relatado em Mehra e Jackson (1960), utilizando apenas a fração argila. Através dos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{DCB}}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{DCB}}$  obtidos por DCB determinou-se a taxa de substituição isomórfica do Fe pelo Al na estrutura dos óxidos. A taxa de substituição da goethita ( $\text{Gt}^{\text{DCB}}$ ) pode ser considerada de 0,899 quando não ocorre a substituição e de 0,675 quando se considera 33% de substituição. Para a hematita ( $\text{Hm}^{\text{DCB}}$ ), a taxa de substituição é considerada 1,0 quando não há substituição e 0,890 quando se considera a taxa máxima de substituição de 16%, (SCHWERTZMANN; TAYLOR, 1989). Para cada amostra foi calculada a taxa de substituição isomórfica de acordo com Jeanroy et al. (1991). Além disso, os teores de goethita e hematita foram calculados com a integração dos resultados do DCB e das cores do solo (SCHWERTZMANN; TAYLOR, 1989).

Nas amostras desferrificadas foram realizadas análises termogravimétricas (ATG), onde a variação da massa de solo de acordo com o aumento da temperatura, possibilitou a obtenção dos teores de caulinita ( $\text{Ct}^{\text{TG}}$ ), gibbsita ( $\text{Gb}^{\text{TG}}$ ) e a relação caulinita/gibbsita ( $\text{RKGb}^{\text{TG}}$ ) (MARTINS; TORRES, 2017).

Para a identificação dos minerais foram utilizados ainda os difratogramas de raio X (DRX) realizados no Laboratório de Difração de Raios X do LARX da Universidade Estadual de Londrina, em um difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , na técnica conhecida como  $\theta$ - $2\theta$ , geometria Bragg Bretano. A tensão e a corrente utilizadas foram 40 KV e 30mA, respectivamente. O intervalo de varredura  $2\theta$  utilizado foi de 5 a  $45^\circ$  com passo angular de  $0,02^\circ$ , e o tempo de contagem por ponto foi de 1,0 s. Para isso, a fração argila foi separada do silte por sedimentação seguindo o princípio da lei de Stokes, e floculada com 10 mL de solução concentrada de  $\text{MgCl}_2$ . Com o auxílio de uma pipeta foi depositado 2 ml da suspensão de argila sobre uma lâmina de vidro e deixado secar por 48 horas. Após as primeiras medidas de DRX as mesmas amostras foram solvatadas com etilenoglicol para a verificação e identificação de possíveis minerais 2:1, utilizando intervalo de varredura  $2\theta$  de 3 a  $12^\circ$ .

Os espectros Vis-NIR foram coletados nas amostras TFSA, previamente secas em estufa a 40° C por 12 horas para a padronização dos teores de umidade. Aproximadamente 5,0 g de TFSA foram depositadas em cubetas com lente de quartzo com 0,05 m de diâmetro. As leituras foram realizadas a cada 2 nm, na região do Vis-NIR, em um espectrofotômetro modelo Foss NIRS System XDS (Foss NIR System, Silver Spring, MD, USA). O espectro foi constituído pela média de 32 leituras. Os dados de absorbância foram expressos pelo logaritmo inverso da reflectância [ $\log(1/R)$ ] e analisados pelo programa Unscrambler X, v.10.2 (Camo Software AS).

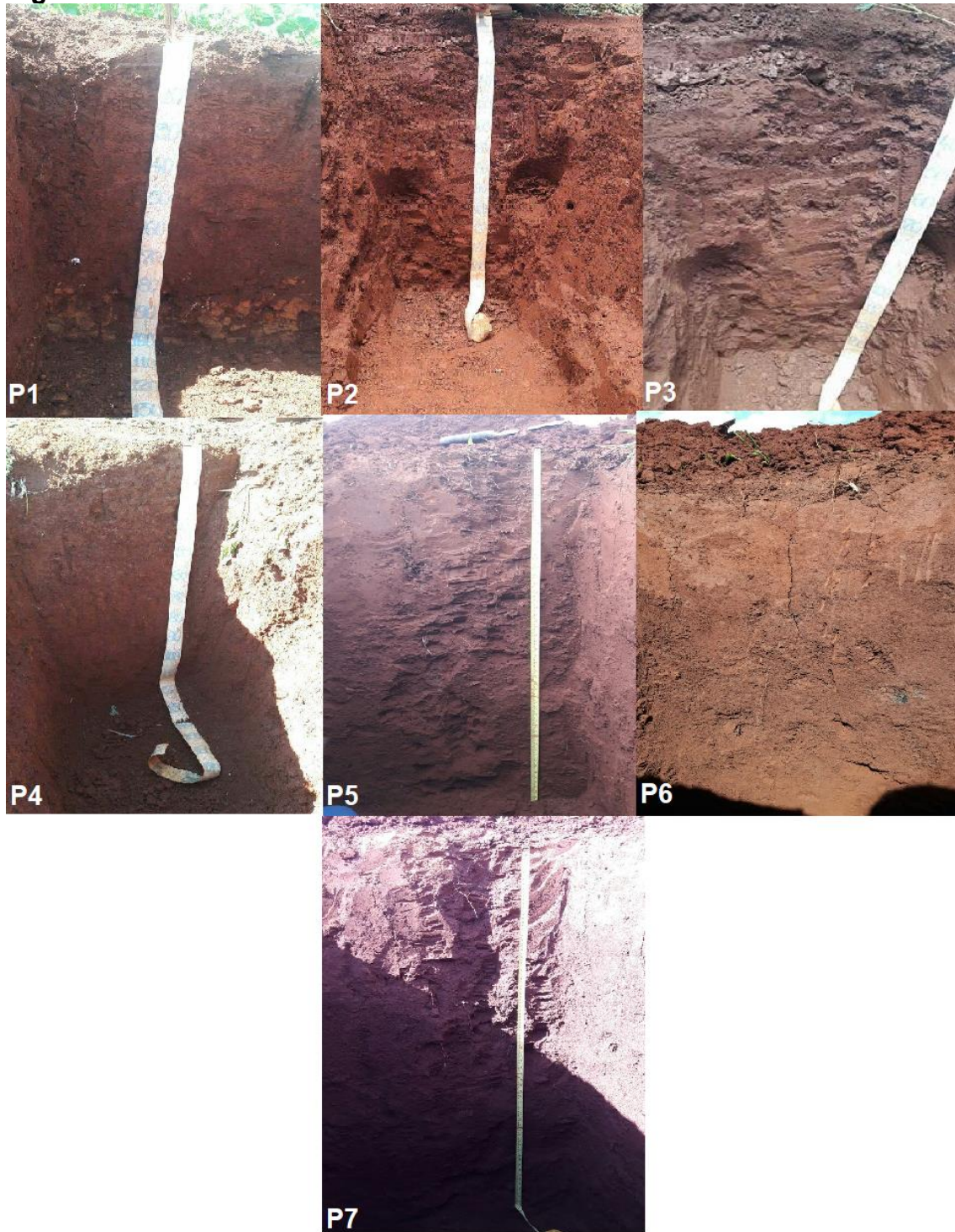
### 3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.5.1. Morfologia e Classificação dos solos

Os solos foram classificados de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos - SiBCS (SANTOS et al., 2018). Na área de basalto foram encontrados apenas Nitossolos Vermelhos, que são característicos de regiões que apresentam esse material de origem. Os Nitossolos abrangem 15% do Estado do Paraná, embora apenas 1,2% do Brasil. Essa classe é caracterizada por apresentar horizonte B nítico, com pelo menos 30 cm de espessura, mais de 350 g kg<sup>-1</sup> de argila, inclusive no horizonte A, e presença acentuada de cerosidade, classificados na Soil Taxonomy como Ultisols. Já na área de arenito, os solos encontrados foram identificados como Latossolos, que cobrem em torno de 33% do Brasil e 31% do Estado do Paraná. São solos profundos, intemperizados, com estrutura granular, com horizontes homogêneos morfologicamente, classificados na Soil Taxonomy como Oxisols, (Figura 3.5.1.1).

A classificação foi realizada até o 4º nível categórico do SiBCS. Os perfis 1, 2, 3 e 4 refere-se aos perfis de solos derivados do basalto, e os perfis 5, 6 e 7 do arenito.

**Figura 3.5.1.1.** Perfis realizados em solos derivados de basalto e arenito.



### 3.5.1.1. Solos de basalto

Os solos de basalto foram classificados como Nitossolo Vermelho eutroférico típico e Nitossolo Vermelho eutroférico latossólico. Onde, os Nitossolos Vermelhos eutroféricos típicos apresentam características acentuadas de Nitossolos, com estrutura coesa e elevado grau de cerosidade. Já os Nitossolos Vermelhos eutroféricos latossólicos, além das características dos Nitossolos, apresentam horizonte Bw abaixo do Bt, e maior nível de intemperismo quando comparado com o típico.

Os solos de arenito foram classificados como Latossolo Vermelho distrófico típico e Latossolos Vermelhos distróficos argissólicos. O Latossolo Vermelho distrófico típico apresenta características específicas de Latossolos, com horizontes bastante homogêneos; já os Latossolos Vermelhos distróficos argissólicos apresentam influência do gradiente textural, que pode influenciar os processos de drenagem, infiltração e erosão.

O P1 situa-se na meia encosta, em área destinada a produção comercial de soja/milho. O solo foi classificado como Nitossolo Vermelho eutroférico típico, com horizontes Ap, Bt, BC e C, e coloração correspondente a 10 R 4/4 no horizonte Bt. Por possuir maior declividade apresenta nível de intemperismo menos avançado. Ambiente com drenagem ligeiramente lenta, presença expressiva de raízes e atividade biológica nos primeiros 20 cm, e pequenas quantidades até 40 cm.

O horizonte Bt apresentou estrutura em blocos subangulares coesos, com presença marcante de cerosidade de 15 – 70 cm. Nesse horizonte verificou-se a presença de pequenas quantidades de material não intemperizado, o que evidencia menor nível de intemperismo. O horizonte BC - de 70 a 91 cm, apresenta principalmente características de horizonte B, no entanto, alguns fragmentos do material de origem começam a aparecer em maiores quantidades a partir dos 92 cm, ocorrendo já a presença da rocha (horizonte C), caracterizando o solo como o menos profundo e intemperizado entre os Nitossolos avaliados.

O P2 localiza-se no meio do transecto, correspondendo ao topo. O solo foi classificado como Nitossolo Vermelho eutroférico latossólico, com horizontes A, Bt1, Bt2, Bw, e coloração 10 R 4/4 no horizonte Bt. A drenagem foi considerada

boa; presença acentuada de raízes e atividade biológica nos primeiros 18 cm, e menores quantidades até 35 cm.

O horizonte Bt1 apresenta estrutura em blocos subangulares com presença marcante de cerosidade e adensamento natural de 17 – 56 cm; no Bt2, de 57 – 90 cm, ocorre as mesmas características, porém, em estado mais avançado, principalmente para o adensamento natural do solo, denotando diferença estrutural entre o Bt1 e Bt2. O horizonte Bw, a partir de 90 cm, apresenta estrutura granular menos coesa.

Situado no topo do transecto está o P3, correspondendo também a um Nitossolo Vermelho eutroférico latossólico, com os horizontes A, Bt1, Bt2, Bw, e coloração 10 R 4/4 no horizonte Bt. Apresenta boa drenagem, expressiva presença de raízes e atividade biológica nos primeiros 20 cm, diminuindo até 30 cm.

O horizonte Bt1 apresentou estrutura em blocos subangulares naturalmente coesos e presença expressiva de cerosidade de 18 – 43 cm; o Bt2 como no perfil anterior, apresentou as mesmas características do Bt1 em estado mais avançado, principalmente para o adensamento e cerosidade a partir de 43 até 76 cm. O Bw aparece a partir de 77 cm de profundidade e apresenta estrutura granular, característica dos B-latossólicos.

O P4 situa-se na parte inferior do transecto e apresenta o melhor estado de conservação estrutural do solo. Foi classificado como Nitossolo Vermelho eutroférico típico, com horizontes A, BA, Bt, e coloração do horizonte Bt 10 R 4/4. Apresenta boa drenagem e alta atividade biológica e de raízes nos primeiros 40 cm, sendo que a maior parte dessas se encontram nos primeiros 25 cm.

De 21 – 73 cm encontra-se o horizonte BA com características predominantes do horizonte B, possuindo estrutura mais coesa e presença de cerosidade. O horizonte Bt ocorre a partir de 74 cm e foi caracterizado por apresentar estrutura em blocos subangulares bastante coesos e alto grau de cerosidade.

### 3.5.1.2. Solos de arenito

O P5 localiza-se na parte superior do transecto, e estava ocupado por pastagem destinada a produção de bovinos. O solo foi classificado como Latossolo Vermelho distrófico argissólico, com os horizontes A, AB, BA e Bw, e coloração correspondente a 2,5 YR 6/3 no horizonte Bw. Este perfil apresentou drenagem lenta, poucas raízes e baixa atividade biológica ao longo do perfil. Além disso, apresentou indícios de compactação até 40 cm de profundidade, devido a alta taxa de lotação aliada ao manejo inadequado do solo. O horizonte Bw inicia-se a partir de 53 cm e apresenta blocos subangulares sem presença de compactação, muitos poros e pouca presença de raízes e atividade biológica.

Na parte média do transecto encontra-se o P6, também destinado a pastagem para a produção de bovinos. O solo foi classificado como Latossolo Vermelho distrófico típico, com horizontes A, AB, Bw, e coloração 2,5 YR 6/3 no horizonte Bw. Nos primeiros 40 cm, devido ao número excessivo de animais, ocorre compactação muito forte, dificultando a drenagem da água, presença de raízes e atividade biológica ao longo do perfil. Este perfil apresentava sinais de erosão com pouca cobertura do solo pela pastagem.

O horizonte AB inicia-se a partir de 40 até 60 cm e apresenta estrutura granular com pseudoblocos compactados e quase nenhuma presença de raízes e atividade biológica. O horizonte Bw encontra-se a partir de 61 cm e apresenta estrutura granular, sem sinais de compactação, sem presença de raízes e atividade biológica.

Na parte inferior do transecto localiza-se o P7, área destinada a pastagem para produção de ovinos. O solo foi classificado como Latossolo Vermelho distrófico argissólico, com a presença dos horizontes A, AB, BA e Bw, e coloração 2,5 YR 6/3 no horizonte Bw. Apresentou camada superior levemente compactada nos primeiros 5 cm, com rápida drenagem de água, presença de raízes e atividade biológica ao longo do perfil, com menor quantidade na parte inferior.

O horizonte AB encontra-se entre 17 a 46 cm e apresenta estrutura granular menos maciça, com indícios de antropização, e presença de raízes e atividade biológica. A estrutura em blocos subangulares prevalece também no

horizonte BA que ocorre entre 47 e 64 cm, entretanto, neste horizonte ocorre menor presença de raízes e atividade biológica. O horizonte Bw ocorre a partir de 65 cm e apresenta estrutura granular.

### 3.5.2. Granulometria e atributos químicos dos solos

A granulometria e os resultados das análises químicas estão apresentados na Tabela 3.5.2.1.

Os teores de argila ao longo dos perfis de solos de basalto variaram de 510 a 780 g kg<sup>-1</sup>, caracterizando os solos como de textura argilosa a muito argilosa, o que também foi observado por Olmos et al. (1984), quando descreveram solos desenvolvidos de basalto no município de Bela Vista do Paraíso, Paraná. Já, os solos de arenito apresentaram teores de argila variando de 275 a 570 g kg<sup>-1</sup>, caracterizando solos de textura média e argilosa, corroborando com Gasparetto, Nóbrega e Carvalho (2001), que trabalharam com solos do Arenito Caiuá, próximos a Maringá.

No P1, na profundidade 80 – 100 cm, o teor de argila foi menor que os observados ao longo do perfil, isso ocorreu devido a presença do horizonte C nesta profundidade, havendo a ocorrência de fragmentos de rochas e, portanto, maiores teores de areia.

Nos perfis P6 e P7 observou-se maiores teores de argila nas camadas subsuperficiais. De acordo com Vidal-Torrado et al. (2006) e Medeiros et al. (2013), é comum que isso aconteça, e pode ser explicado pelo processo de argiluviação, que corresponde a translocação de argila da camada superficial para as subsuperficiais; ou elutriação, que é a erosão seletiva de partículas finas das camadas superficiais, e geralmente ocorre em sentido horizontal. Os maiores efeitos de argiluviação e elutriação podem ser observados no P7, onde o acúmulo de argila nas camadas inferiores são maiores do que nos outros perfis.

Os teores de carbono nas camadas superficiais (0 a 20 cm) de todos os perfis foram superiores aos encontrados nas camadas subsuperficiais, provavelmente pela presença de maiores quantidades de palhada devido as culturas implantadas. Nestas camadas também foram observadas maior atividade de

microrganismos, que decompõem esta palhada transformando-a em matéria orgânica.

Por estarem situados em local de lavoura comercial, os solos de basalto apresentam teores de elementos trocáveis elevados, devido a utilização constantes de fertilizantes e corretivos químicos ao longo dos anos. Com isso, esses efeitos também podem ser observados nas camadas mais profundas, principalmente, os teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , que são adicionados ao solo com a utilização dos corretivos, elevando os teores de pH em  $\text{CaCl}_2$  e diminuindo a acidez potencial.

Além disso, o efeito do uso de corretivos associada a aplicação de fertilizantes fosfatados aumentam a disponibilidade de ortofosfato nas camadas subsuperficiais (COSTA et al., 2016). Solos que apresentam altos teores de hematita, podem aumentar a adsorção de ortofosfato, pois podem ser adsorvidos pelas hidroxilas dos óxidos de ferro, acarretando na diminuição de sua disponibilidade (SPOSITO, 2008). Por outro lado, segundo Borggaard (1983) e Torrent et al. (1994), os solos goethíticos, geralmente, fixam mais ortofosfato que os hematíticos, por ser menor a superfície específica da hematita, decorrente da maior dimensão dos cristais, o que desfavorece a fixação de ortofosfato.

As camadas 60 – 80 cm dos solos de basalto, horizonte B, apresentaram valores de V% de 57,92 a 72,24 %, e quantidade de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 215 a 256  $\text{g kg}^{-1}$ , dando a estes solos caráter eutroférico. Para que sejam considerados eutroféricos, os solos devem apresentar V% maior que 50% e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 180 a < 360  $\text{g kg}^{-1}$ . Já, os solos de arenito apresentaram V% na camada 60 - 80 cm entre 19,91 a 50,83 %, e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  menores que 180  $\text{g kg}^{-1}$ , dando a estes solos caráter distrófico (SANTOS et al., 2018).

O P7 foi o solo desenvolvido de arenito que apresentou os melhores índices de fertilidade, com V% variando de 41,97 a 50,83, CTC de 6,58 a 10,92 e C de 8,49 a 27,0  $\text{g kg}^{-1}$ . Isso pode estar relacionado a sua posição na paisagem, na parte mais baixa da vertente e, em posição de ablação, ou seja, de adição de materiais trazidos das partes mais altas.

**Tabela 3.5.2.1.** Análises químicas de solos desenvolvidos de basalto e arenito, no do Estado do Paraná.

Litologia	Prof cm	Argila -----g kg <sup>-1</sup> -----	Silte	Areia	pH CaCl <sub>2</sub>	H + Al	C g kg <sup>-1</sup>	P mg kg <sup>-1</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	SB	CTC	V %
<b>NITOSSOLO VERMELHO EUTROFÉRICO TÍPICO</b>															
<b>P1 Basalto</b>	0-10	565	200	235	4,4	11,26	29,31	17,15	0,83	6,09	1,91	0,14	8,83	20,09	43,96
	10-20	615	150	235	4,8	7,76	18,51	3,18	0,45	6,14	1,59	0,09	8,18	15,94	51,32
	0-20	600	155	245	4,4	9,00	19,29	8,70	0,50	6,27	1,65	0,10	8,42	17,42	48,34
	20-40	695	115	190	4,9	5,76	11,57	2,12	0,13	5,76	1,59	0,04	7,48	13,24	56,48
	40-60	645	165	190	5,2	4,96	12,34	2,45	0,05	5,89	1,79	0,03	7,73	12,69	60,90
	60-80	645	150	205	5,4	4,96	13,11	2,45	0,05	5,74	2,21	0,05	7,99	12,95	61,70
	80-100	555	175	270	5,5	4,61	9,26	2,12	0,05	5,69	3,12	0,05	8,86	13,47	65,77
<b>NITOSSOLO VERMELHO EUTROFÉRICO LATOSSÓLICO</b>															
<b>P2 Basalto</b>	0-10	545	220	235	6,5	2,95	29,31	58,74	1,05	11,66	2,03	0,01	14,74	17,69	83,32
	10-20	630	180	190	5,4	4,96	19,29	10,73	0,72	8,48	1,74	0,07	10,94	15,90	68,80
	0-20	575	205	220	5,5	4,96	14,66	22,43	0,81	7,84	1,69	0,09	10,34	15,30	67,58
	20-40	705	115	180	5,6	4,61	13,89	2,04	0,49	8,70	1,61	0,04	10,80	15,41	70,08
	40-60	760	90	150	5,7	3,97	10,03	1,96	0,23	8,17	1,58	0,07	9,98	13,95	71,55
	60-80	780	65	155	5,9	3,68	13,11	1,88	0,15	7,70	1,72	0,05	9,58	13,26	72,24
	80-100	775	80	145	6,2	3,68	9,26	2,20	0,18	7,25	1,95	0,05	9,37	13,05	71,81
<b>NITOSSOLO VERMELHO EUTROFÉRICO LATOSSÓLICO</b>															
<b>P3 Basalto</b>	0-10	610	195	195	5,5	4,96	21,60	35,83	0,90	8,60	2,16	0,05	11,66	16,62	70,16
	10-20	595	205	200	5,1	5,6	18,51	21,21	0,82	8,08	1,97	0,07	10,87	16,47	66,00
	0-20	585	220	195	5,1	5,6	13,89	34,61	0,89	8,72	2,15	0,06	11,75	17,35	67,72
	20-40	625	195	180	5,3	4,28	14,66	5,29	0,40	8,99	2,02	0,04	11,41	15,69	72,72
	40-60	655	175	170	5,7	3,97	6,17	3,10	0,30	8,20	1,95	0,05	10,44	14,41	72,45
	60-80	700	150	150	6,1	3,42	10,80	2,28	0,27	6,63	1,59	0,07	8,49	11,91	71,28
	80-100	750	115	135	6,1	3,42	12,34	7,24	0,40	6,45	1,69	0,04	8,54	11,96	71,40
<b>NITOSSOLO VERMELHO EUTROFÉRICO TÍPICO</b>															
<b>P4</b>	0-10	510	265	225	4,5	9,7	29,31	9,19	1,01	5,33	1,44	0,10	7,79	17,49	44,53

<b>Basalto</b>	10-20	580	195	225	4,4	9,00	24,69	5,13	0,82	5,01	1,11	0,11	6,93	15,93	43,52
	0-20	570	210	220	4,5	9,7	27,00	7,48	0,83	5,33	1,29	0,07	7,45	17,15	43,46
	20-40	625	200	175	4,7	6,2	14,66	0,98	0,60	5,59	1,14	0,04	7,34	13,54	54,20
	40-60	670	170	160	5,1	4,96	9,26	1,55	0,32	5,25	1,02	0,03	6,58	11,54	57,03
	60-80	705	125	170	5,1	4,61	11,57	2,20	0,26	5,12	0,97	0,03	6,35	10,96	57,92
	80-100	685	130	185	5,2	3,97	10,03	4,07	0,15	4,74	0,96	0,01	5,86	9,83	59,61
<b>LATOSSOLO VERMELHO DISTRÓFICO ARGISSÓLICO</b>															
<b>P5 Arenito</b>	0-10	315	15	670	4,8	4,61	21,60	19,75	0,23	1,16	1,24	0,01	2,64	7,25	36,38
	10-20	305	5	690	4,4	4,96	14,66	8,29	0,13	0,23	0,55	0,08	0,90	5,86	15,42
	0-20	275	55	670	4,8	4,96	20,83	12,92	0,18	0,83	0,93	0,02	1,94	6,90	28,15
	20-40	395	10	595	4,3	4,28	13,89	1,88	0,10	0,25	0,36	0,10	0,71	4,99	14,15
	40-60	405	55	540	4,4	4,28	9,26	1,39	0,17	0,20	0,29	0,06	0,66	4,94	13,34
	60-80	430	40	530	4,7	3,97	9,26	1,39	0,14	0,57	0,33	0,07	1,04	5,01	20,74
	80-100	405	10	585	4,5	3,97	9,26	1,31	0,09	0,30	0,18	0,04	0,57	4,54	12,56
	100+	390	25	585	4,5	3,97	10,03	1,39	0,05	0,39	0,05	0,05	0,49	4,46	10,97
<b>LATOSSOLO VERMELHO DISTRÓFICO TÍPICO</b>															
<b>P6 Arenito</b>	0-10	280	20	700	4,9	4,28	16,97	6,34	0,17	1,64	1,00	0,07	2,81	7,09	39,62
	10-20	350	10	640	4,8	4,28	12,34	2,04	0,08	1,26	0,86	0,05	2,19	6,47	33,87
	0-20	330	30	640	4,8	4,28	18,51	4,48	0,15	1,40	0,91	0,06	2,47	6,75	36,57
	20-40	355	10	595	4,7	3,97	13,89	1,55	0,06	0,98	0,65	0,09	1,69	5,66	29,91
	40-60	375	40	585	4,7	4,61	13,89	0,98	0,06	0,90	0,64	0,06	1,60	6,21	25,78
	60-80	390	30	600	4,9	3,68	7,71	0,90	0,05	0,45	0,41	0,05	0,91	4,59	19,91
	80-100	410	15	575	5,1	3,42	7,71	0,66	0,04	0,59	0,26	0,02	0,88	4,30	20,55
	100+	400	10	590	5,2	3,42	10,03	1,23	0,03	0,54	0,09	0,04	0,65	4,07	16,07
<b>LATOSSOLO VERMELHO DISTRÓFICO ARGISSÓLICO</b>															
<b>P7 Arenito</b>	0-10	360	70	570	4,8	6,21	27,00	4,31	0,17	3,19	1,36	0,05	4,71	10,92	43,15
	10-20	450	25	525	5,1	4,28	13,11	0,41	0,05	2,34	0,79	0,03	3,18	7,46	42,65
	0-20	350	45	605	5,2	4,96	19,29	1,39	0,08	2,60	0,91	0,06	3,59	8,55	41,97
	20-40	475	60	465	5,3	3,97	10,03	0,41	0,04	2,53	0,70	0,05	3,27	7,24	45,20

40-60	505	50	345	5,4	3,68	11,57	1,06	0,03	2,69	0,69	0,06	3,40	7,08	48,00
60-80	565	80	355	5,6	3,42	8,49	2,04	0,03	2,83	0,68	0,02	3,54	6,96	50,83
80-100	570	85	365	5,8	3,42	8,49	2,12	0,04	2,71	0,70	0,04	3,45	6,87	50,23
100+	570	55	395	5,7	3,42	8,49	1,47	0,03	2,36	0,77	0,01	3,16	6,58	48,00

---

### 3.5.3. Mineralogia dos solos

Os resultados das análises mineralógicas, realizadas nos horizontes diagnósticos dos 7 perfis avaliados, estão apresentados na Tabela 3.5.3.1.

Os maiores teores totais de  $\text{SiO}_2^{\text{as}}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{as}}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{as}}$  foram observados nos solos desenvolvidos de basalto, estando coerentes com a composição do material de origem rico em minerais ferromagnesianos, dando origem a solos ricos em óxidos (SILVA NETO et al., 2008; PAVELHÃO et al., 2016).

O P3 é o perfil mais intemperizado, de acordo com suas relações Ki e Kr. Segundo Kampf, Curi e Marques (2009), solos que apresentam maiores teores de  $\text{SiO}_2^{\text{as}}$  e menores teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{as}}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{as}}$  são menos intemperizados, isto porque, a transformação dos minerais do solo, através do processo de dessilicação está ocorrendo. Entre os solos de basalto, os Nitossolos classificados como típico (P1 e P4) foram os que apresentaram as maiores relações RCGb, o que indica maiores proporções de caulinita em relação à gibbsita, o que está de acordo com o esperado, pois, os perfis 1 e 4 se localizam em declividades mais acentuadas e, portanto, tem menor nível de intemperismo.

Entre os solos de arenito, O P7 foi o que apresentou os maiores teores de  $\text{SiO}_2^{\text{as}}$ , o que está de acordo com Ghidin et al. (2006), que também obtiveram maiores teores de  $\text{SiO}_2^{\text{as}}$  em solos nas posições mais baixas na topossequência. A percolação de água no perfil remove o Si das partes mais altas (topo) e transporta para as partes mais baixas do relevo (HSU, 1989). E, o teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{as}}$  mais elevado do que nos outros perfis, estando de acordo com o maior grau de intemperismo deste solo, confirmado por sua relação Ki e Kr em relação aos outros solos.

De acordo com Santos et al. (2018), todos os solos são considerados caulíníticos, devidos as suas relações moleculares Ki e Kr serem superiores a 0,75.

Através da dissolução por DCB determinou-se os teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e a partir destes foram estimados os teores de Gt e Hm (Tabela 3.5.3.1). De acordo com Carvalho Junior (2004), o teor de Fe extraído pelo ditionito nos dá a quantidade de óxidos de Fe secundários que o solo possui. Para isso, a extração deve ser bem executada. Já para se conhecer os teores de Fe contido nos óxidos pedogênicos de baixa cristalinidade são necessárias extrações com oxalato de amônia, e para o Fe e o Al complexados pelo húmus do solo são necessárias extrações pelo pirofosfato de sódio alcalino (KÄMPF; SCHEINOST; SCHULZE, 2000).

Os teores de  $\text{Fe}^{\text{DCB}}$  e  $\text{Al}^{\text{DCB}}$  cristalinos e os teores de óxidos totais apresentaram o mesmo comportamento, no entanto, os teores de óxidos cristalinos foram menores, uma vez que, o método de extração visa determinar apenas algumas formas de Fe, como discutido anteriormente.

Os teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cristalinos foram maiores no P2 (123,67 g  $\text{kg}^{-1}$ ) e no P7 (88,44 g  $\text{kg}^{-1}$ ). No caso dos solos de basalto, o maior teor de  $\text{Fe}^{\text{DCB}}$  no P2 se justifica pelo maior grau de intemperismo daquele solo, uma vez que, ele foi classificado como Nitossolo com presença de B-latossólico. Por outro lado, a mesma tendência não foi verificada para os solos do arenito, pois o P7, descrito anteriormente como o menos intemperizado do transecto de arenito apresentou os maiores valores de  $\text{Fe}^{\text{DCB}}$ . Tal fato pode ser explicado pelos altos teores de argila encontrados no P7. As relações  $\text{Fe}^{\text{DCB}}/\text{Fe}^{\text{as}}$  foram de 0,57 para o P2, confirmando maior intemperismo entre os solos de basalto. Para o P7 essas relações foram de 0,58, confirmando o menor intemperismo para solos de arenito. Assim, quanto maior as relações  $\text{Fe}^{\text{DCB}}/\text{Fe}^{\text{as}}$  mais intemperizado o solo (GHIDIN et al., 2006).

Os teores de  $\text{Al}^{\text{DCB}}$  variaram de 8,97 a 12,18 g  $\text{kg}^{-1}$  no basalto e de 4,71 a 9,77 g  $\text{kg}^{-1}$  no arenito. Estes valores estão próximos aos encontrados por Melo et al. (2001), quando trabalharam com solos de basalto e de arenito do estado de São Paulo. De acordo com Curi e Franzmeier (1984), os teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  estão associados ao grau de substituição isomórfica de Fe por Al na estrutura dos óxidos de Fe.

Os teores de goethita e hematita variaram de 78,84 a 110,23 g  $\text{kg}^{-1}$  no basalto e de 51,82 a 72,89 g  $\text{kg}^{-1}$  no arenito. Os teores de Hm são maiores do que os de Gt, e isto se deve principalmente ao ambiente (drenagem livre,

temperatura, regime de umidade) onde estes solos estão presentes, principalmente os solos de basalto, que favorece o processo de formação da Hm (KER, 1997), onde a ferridrita oxida formando hematita; caso isso não ocorra, a ferridrita precipita na forma de goethita (KAMPF; MARQUES; CURI, 2012). Apesar disso, os solos de arenito apresentaram maiores quantidades de Gt do que os solos de basalto, em virtude de seu grau de intemperismo, material de origem e condições ambientais que favorecem a presença desse mineral (KER, 1997), pois nele a ferridrita está presente em maior quantidade do que em solos de basalto. Ainda que ocorra quantidades significativas de Gt em determinados solos, a presença dela é mascarada pela coloração avermelhada da Hm (COSTA; BIGHAM, 2009).

Os solos de basalto e arenito apresentam como principal constituinte da fração argila a Ct, além disso, apresenta também Gb, ambas determinadas por termogravimetria (Tabela 3.5.3.1).

A caulinita apresentou-se como o mineral predominante em todos os solos estudados, sendo em maior quantidade nos solos de basalto. A alta ocorrência de caulinita nos solos se dá pela possibilidade de sua formação a partir de diversos minerais, desde que haja remoção parcial de cátions básicos e Si (KAMPF; MARQUES, CURI, 2012). O processo de dessilicação que ocorre em regiões de climas quentes e úmidos favorecem a formação e a estabilidade da caulinita nos solos (WHITE; DIXON, 2002).

Diante do elevado grau de intemperismo e das condições ambientais dos solos, os teores de Gb são considerados baixos. O acúmulo de gibbsita no solo depende da atividade do Si, deste modo, a formação de gibbsita através da dissolução da caulinita só é possível se a atividade do Si em solução for baixa, o que não ocorre nos solos estudados (HUANG et al., 2002; KAMPF; CURI; MARQUES, 2009).

**Tabela 3.5.3.1.** Análises mineralógicas de horizontes diagnósticos de solos desenvolvidos de basalto e arenito no Estado do Paraná.

M.O.	Cor Seca	FV(S)	SiO <sub>2</sub> <sup>as</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>as</sup>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>as</sup>	Ki <sup>as</sup>	Kr <sup>as</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>DCB</sup>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>DCB</sup>	Gt <sup>DCB</sup>	Hm <sup>DCB</sup>	Fe <sup>DCB</sup> /Fe <sup>as</sup>	Ct <sup>TG</sup>	Gb <sup>TG</sup>	RCGb <sup>TG</sup>
			-----g.kg <sup>-1</sup> -----							-----g.kg <sup>-1</sup> -----					
<b>P1 Basalto</b>	10R 4/4	11,0	259	190	206	2,31	1,19	12,18	108,69	7,23	94,01	0,53	421,09	73,42	0,85
<b>P2 Basalto</b>	10R 4/4	11,0	280	202	215	2,35	1,42	11,98	123,67	13,64	110,23	0,57	424,75	144,41	0,75
<b>P3 Basalto</b>	10R 4/4	11,0	236	198	221	2,03	1,18	8,97	88,85	9,83	78,84	0,40	385,99	134,78	0,74
<b>P4 Basalto</b>	10R 4/4	11,0	263	195	227	2,29	1,32	10,34	101,60	11,25	91,66	0,45	425,82	61,85	0,87
<b>P5 Arenito</b>	2,5YR 6/3	9,5	164	124	105	2,25	1,46	5,65	74,48	23,12	59,52	0,71	316,76	17,76	0,95
<b>P6 Arenito</b>	2,5YR 6/3	9,5	155	117	94	2,25	1,49	4,71	65,05	20,12	51,82	0,69	283,61	34,01	0,89
<b>P7 Arenito</b>	2,5YR 6/3	9,5	205	163	152	2,14	1,34	9,77	88,44	28,30	72,89	0,58	332,59	123,38	0,73

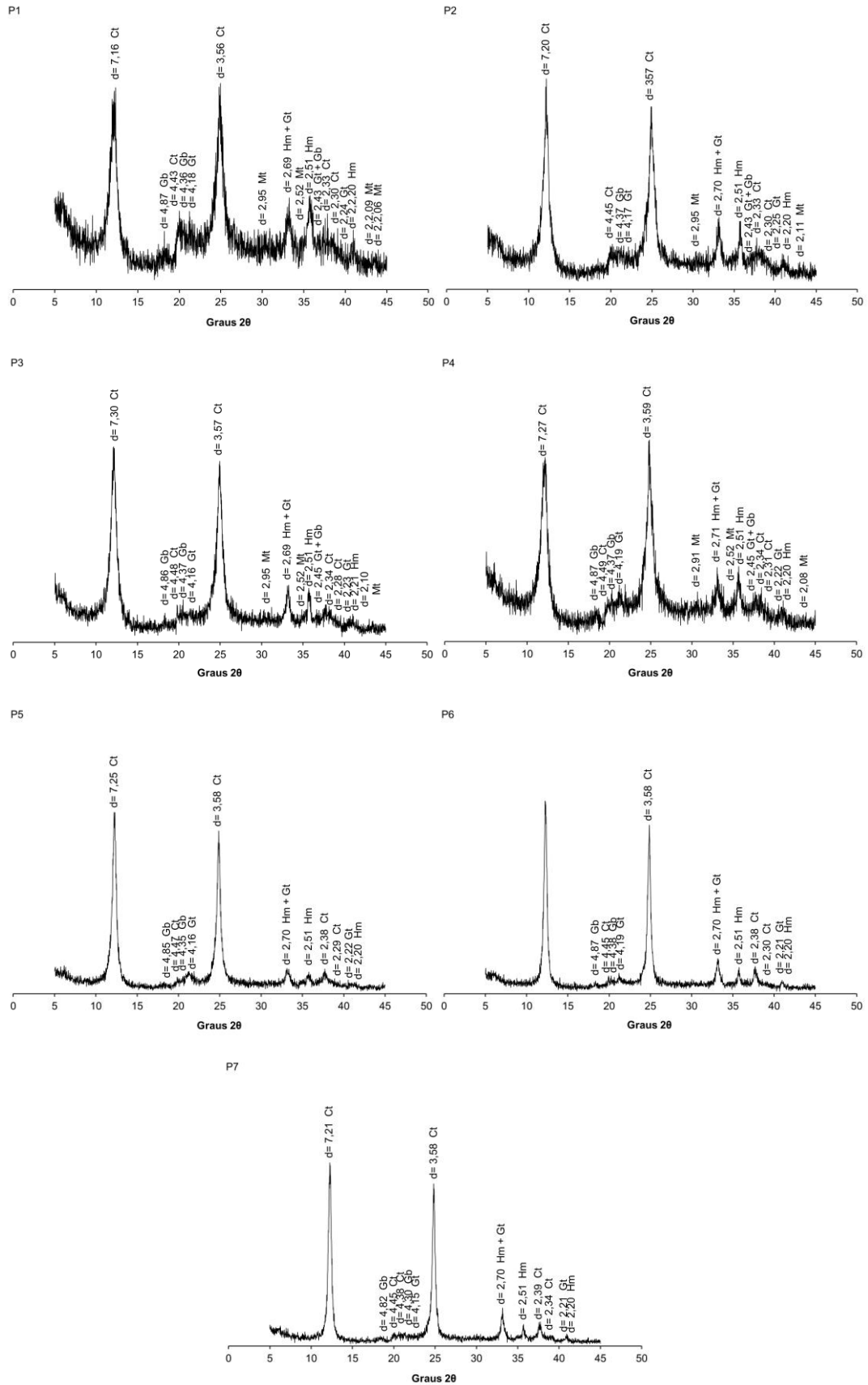
\*Os teores de Ct<sup>TG</sup> e Gb<sup>TG</sup> foram determinados nas amostras desferrificadas e os resultados estão expressos em g kg<sup>-1</sup> de solo. FV(S): fator vermelho de solo

Os principais minerais identificados na fração argila dos solos de basalto e arenito (Figura 3.5.3.1), foram Ct, Gb, Hm, Gt. Os DRX dos solos de basalto apresentaram também picos de magnetita (Mt), que são os óxidos de ferro mais comuns na fração areia e silte (COSTA et al., 1999; POGGERE et al., 2018), mas também podem ser encontrados na fração argila, principalmente em solos desenvolvidos de basalto (COSTA; BIGHAM, 2009). A Mt presente na fração argila pode se transformar ao longo do tempo sob os efeitos do intemperismo em maghemita ou hematita (BIGHAM; FITZPATRICK; SCHULZE, 2002). Esses resultados obtidos por DRX e por outras metodologias corroboram com Costa et al. (2002), Becegato e Ferreira (2005) e Souza Junior et al. (2010).

Devido ao material magnético encontrado nos solos de basalto, os difratogramas desses solos apresentaram mais ruídos do que os de arenito, (SILVA, 1985).

Nos DRX podem ser vistos pequenos picos, próximos a 14,5 Å, que poderiam corresponder aos argilominerais expansivos. No entanto, as amostras foram submetidas a solvatação com etilenoglicol por 48 horas e os picos não sofreram alterações (dados não apresentados), o que demonstra que os argilominerais presentes na fração argila não são expansivos. Estes mesmos resultados foram observados por Pavelhão et al. (2016), quando trabalharam com solos de basalto do Paraná.

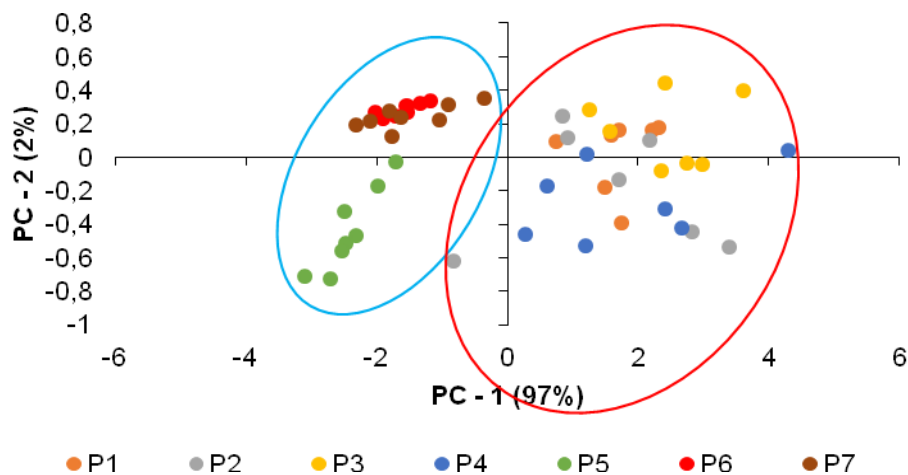
**Figura 3.5.3.1.** Difratomogramas de Raio-X dos perfis de basalto (P1, P2, P3, P4) e arenito (P5, P6, P7).



### 3.5.4. Análise de componentes principais dos espectros Vis-NIR

Através da análise de componentes principais observou-se que as três primeiras CPs foram suficientes para expressar 100% da variabilidade dos dados espectrais. Na figura 3.5.4.1 estão dispostos os escores dos espectros da CP-1 e 2. A CP-1 explicou 97% da variabilidade dos dados, e a CP-2 apenas 2%. Através dessa análise foi possível separar os solos de acordo com o material de origem.

**Figura 3.5.4.1.** Análise de componentes principais dos perfis pedológicos dos solos de basalto e arenito.

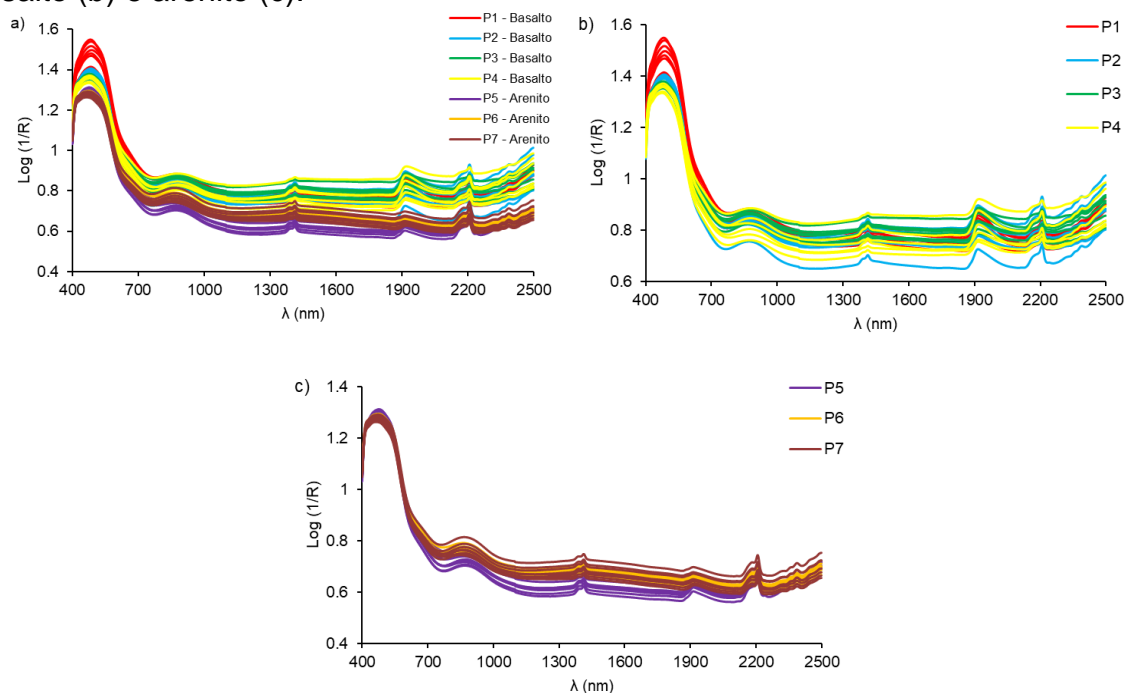


### 3.5.5. Relação da absorvância com a identificação e atributos dos solos

As diferenças espectrais são observadas de acordo com as alterações das suas propriedades ao longo dos perfis e com a sua distribuição na paisagem. É possível verificar a relação espectral com os níveis de intemperismo, identificação, classificação e atributos do solo. Assim, o intemperismo do solo, a composição mineralógica, as propriedades químicas e físicas dos solos influenciam diretamente no seu comportamento espectral (BEN-DOR; HELLER; CHUDNOVSKY, 2008; OLIVEIRA et al., 2013; TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2018).

Os solos de basalto apresentaram intensidade de absorbância mais intensas e feições de absorção melhor pronunciadas do que os solos de arenito (Figura 3.5.5.1). Através da intensidade de absorção e pronunciamento das feições de absorção foi possível fazer a identificação dos solos de acordo com o seu material de origem (Figura 3.5.5.1 a). O conteúdo de quartzo influencia na intensidade e nas feições de absorção, porque, este mineral é translúcido e provoca maior difração da luz, e que essa seja refletida e desviada da amostra (CLARK, 1995).

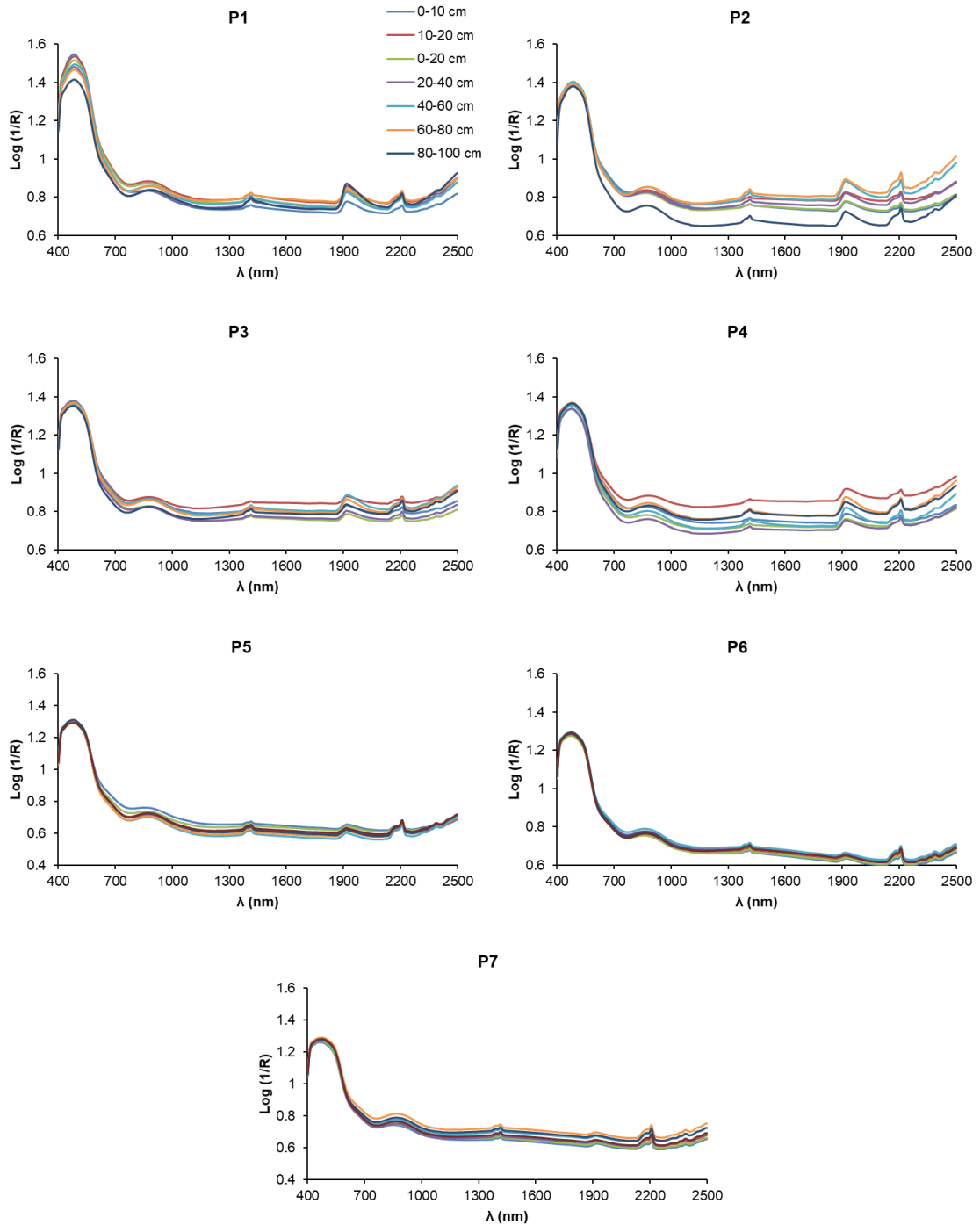
**Figura 3.5.5.1.** Espectros dos perfis pedológicos dos solos de basalto e arenito (a), basalto (b) e arenito (c).



O nível do intemperismo também influencia diretamente na intensidade e feições de absorção, quanto maior a intemperização do solo mais pronunciada são a intensidade e as feições de absorção (DEMATTÊ et al., 2015). A interpretação do conjunto de espectros é dificultada, pois, solos de mesmo material de origem apresentam características semelhantes, mesmo que cada amostra apresente suas peculiaridades (Figura 3.5.5.1 b e c). Essa tendência é melhor observada nos solos de basalto (Figura 3.5.5.1 b), devido a interferência do nível de intemperismo, e sua composição química e mineralógica. Demattê et al. (2015), também observaram a mesma tendência para perfis de solos de basalto. Para os solos derivados de arenito os espectros dos perfis podem ser separados como maior

facilidade, principalmente o P5 dos outros perfis. Provavelmente, isto tenha acontecido devido a sua composição mineralógica (Figura 3.5.5.1 c).

**Figura 3.5.5.2.** Espectros dos solos dos perfis pedológicos individuais de solos de basalto (P1, P2, P3, P4) e de arenito (P5, P6, P7).



Dentre os solos de basalto, o P2, com maior nível de intemperismo, apresentou maior intensidade de absorção e feições de absorção mais pronunciadas;

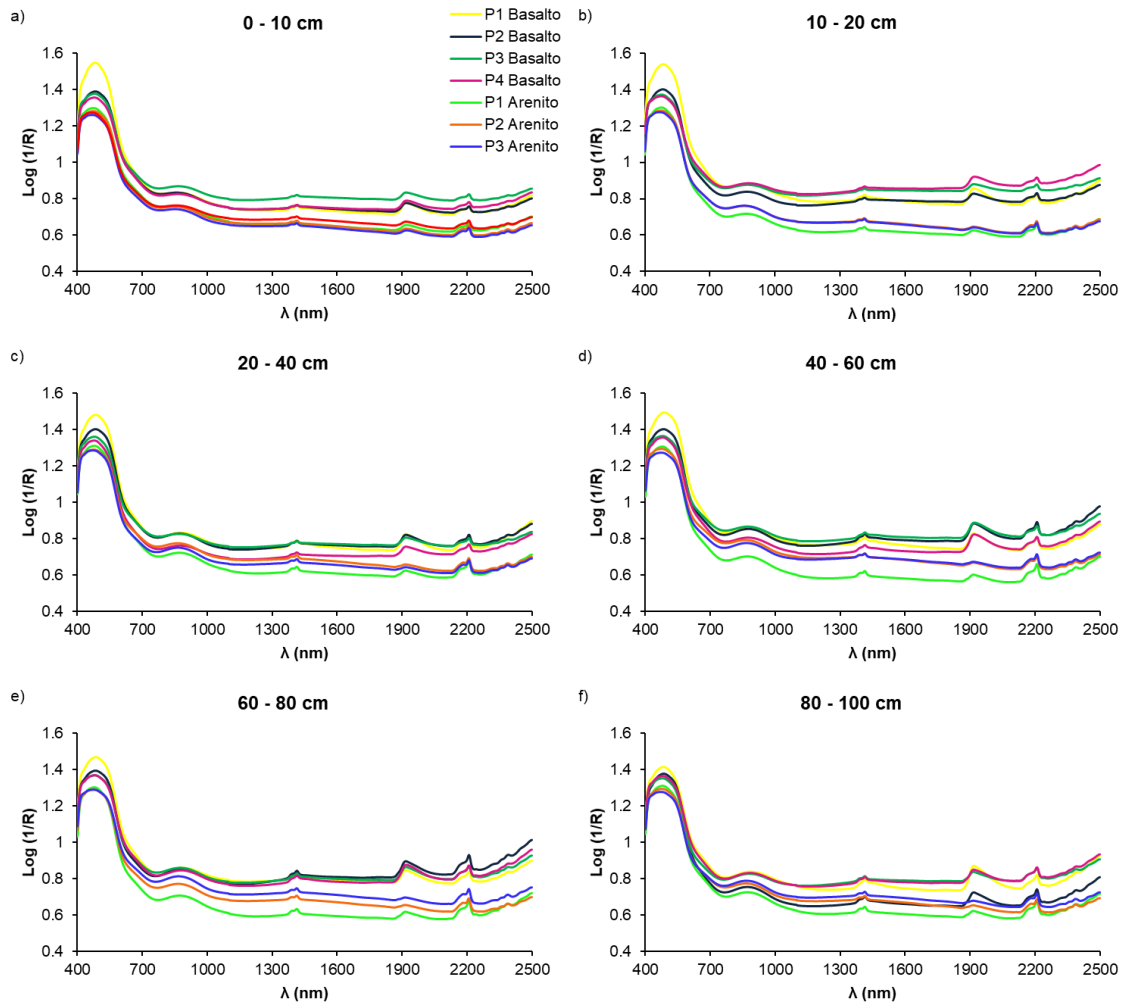
o P4 também apresentou maior intensidade de absorção e melhores feições de absorção, devido a sua composição mineralógica e química (Figura 3.5.5.2). Já os solos de arenito, apresentaram menores intensidades de absorção e feições de absorção menos pronunciadas. Este comportamento foi menos pronunciado no P7, o solo com menor nível de intemperismo, conseqüentemente, de composição mineralógica diferente dos outros solos.

Os espectros das camadas de cada perfil se comportaram diferente (Figura 3.5.5.3). Esse comportamento foi mais expressivo nos solos de basalto, uma vez que, eles apresentaram maiores variações na intensidade de absorção. A camada de 0 – 10, 10 - 20 e de 60 - 80 cm foram as que apresentaram maiores absorbâncias, já que a camada de 0 – 10 e 10 - 20 cm apresentam maiores interferências do carbono e a de 60 – 80 cm dos minerais. Segundo Gmur et al. (2012), a maior quantidade de carbono interfere negativamente na intensidade e feição de absorção, uma vez que, ele está presente em todo o espectro e pode mascarar o efeito dos minerais. Por isso, a camada de 60 – 80 cm expressa melhor os efeitos dos minerais nos espectros, pela redução da atividade da matéria orgânica. Além disso, nesta camada ocorre a melhor expressão de desenvolvimento dos minerais do solo (MELO et al., 2009).

Existem seis regiões de absorção dos espectros, 400 – 650 nm, 750 – 1100 nm, 1350 – 1450 nm, 1850 – 2030 nm, 2100 – 2300 nm e 2400 nm. A primeira região, entre 400 – 650 nm, está associada as características dos óxidos de ferro como hematita e goethita (CLARK et al., 1990; VISCARRA ROSSEL et al., 2009). De acordo com esses mesmos autores, a segunda região de absorção também está relacionada a esses óxidos de ferro, no entanto, sua feição de absorção é menos pronunciada. Essas regiões de absorção são mais aparentes em solos de basalto e seu pronunciamento vai diminuindo conforme a profundidade no perfil (Figura 3.5.5.3).

Os comprimentos de 1350 – 1450 nm estão relacionados com o primeiro sobretom de estiramento das ligações O-H, podendo estar associados a água ou a algum tipo de metal hidratado. Esta região também pode estar associada aos teores de caulinita, em razão do primeiro sobretom de moléculas de H<sub>2</sub>O estarem ligadas a esse mineral (VISCARRA ROSSEL; CHEN, 2011; VICENTE; SOUZA FILHO, 2011). Esta região é pouco pronunciada nos solos.

**Figura 3.5.5.3.** Espectros dos solos nas diferentes profundidades dos perfis pedológicos dos solos de basalto e arenito.



Os solos de basalto apresentaram maior intensidade de absorção e feição de absorção mais pronunciada no comprimento de onda em torno de 1900, quando comparados com os solos de arenito., Este comprimento de onda pode estar relacionado com a água intersticial e as combinações de estiramento e flexões das ligações O-H das moléculas de H<sub>2</sub>O (CLARK et al., 1990; WHITING et al., 2004; STENBERG et al., 2010). Segundo Janik et al. (1998) essas moléculas de H<sub>2</sub>O também podem estar ligadas aos cátions Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup>, dependendo do potencial de hidratação desses cátions.

Em 2100 – 2300 nm expressa-se as combinações de estiramento de ligações O-H do carbono orgânico, e também podem estar associadas as ligações O-H presentes na caulinita e gibbsita (MADEIRA NETTO; BAPTISTA, 2000; LACERDA et al., 2016; RAMAROSON et al., 2018). Esta região é bastante pronunciada nos solos

de basalto, principalmente no P6, onde apresenta maior grau de intemperismo e maiores quantidades de carbono orgânico.

A última região, 2400 nm, está relacionada as ligações de C-O (MADEIRA NETTO; BAPTISTA, 2000), ligações C-H, N-H e R-OH (XIAOBO et al., 2010). Sendo esta região pouco pronunciada nos solos estudados.

O nível do intemperismo, as composições químicas e mineralógicas influenciam diretamente na identificação e classificação dos solos a partir do comportamento espectral. Contudo, quando a caracterização morfológica do perfil é feita a campo, a confiabilidade da interpretação da identificação e classificação do solo é maior (DEMATTE et al., 2015).

### 3.6. CONCLUSÕES

Os solos desenvolvidos de basalto foram classificados como Nitossolo Vermelho eutroférico típico e Nitossolo Vermelho eutroférico latossólico e os solos desenvolvidos de arenito, Latossolo Vermelho distróficos típico e Latossolo Vermelho distrófico argissólico.

Diferenças espectrais foram observadas para os diferentes materiais de origem. Os Nitossolos provenientes de basalto apresentaram maior absorvância do que os Latossolos de arenito.

O nível de intemperismo e a composição química e mineralógica influenciam no comportamento espectral. Os perfis mais intemperizados apresentam maior absorvância dentro de cada material de origem.

## 4. ARTIGO B - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA PREDIÇÃO DE ATRIBUTOS MINERALÓGICOS DE SOLOS TROPICAIS

### 4.1 RESUMO

O conhecimento da composição mineral dos solos é importante para compreensão do seu funcionamento, sendo assim, a espectroscopia de infravermelho próximo vem sendo testada em alguns solos, como uma ferramenta para a sua determinação. O objetivo deste trabalho foi avaliar o emprego da espectroscopia de infravermelho próximo na predição de atributos mineralógicos de solos tropicais. No total, foram utilizadas 224 amostras de solos desenvolvidos de arenito e de basalto, coletadas na profundidade de 60 - 80 cm. Foram determinados os teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , extraídos por ataque sulfúrico e os teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. Na sequência foram calculados os teores de caulinita, gibbsita, goethita e hematita, relações caulinita/gibbsita e as razões moleculares Ki e Kr. Também foram coletados os espectros de todas as amostras nos comprimentos de onda de 1100 – 2500 nm. E, a partir disso, modelos lineares de regressão foram construídos para solos de arenito e de basalto. Foram testados vários modelos para o conjunto de solos de acordo com material de origem e agrupados. Para solos de arenito o modelo foi validado e considerado satisfatório para o atributo  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{DCB}}$ , que apresentou  $R^2_v = 0,75$ ,  $\text{SEP}_v = 9,09$ ,  $\text{RPD}_v = 2,00$  e  $\text{RER}_v = 7,69$ . Para os atributos mineralógicos dos solos de basalto e os demais atributos mineralógicos dos solos de arenito os modelos não foram validados com sucesso. Para o conjunto total de amostras, os modelos também não foram satisfatórios.

Palavras-chave: Basalto. Arenito, Caulinita. Óxidos de ferro. NIR.

## NEAR-INFRARED SPECTROSCOPY FOR PREDICTION OF MINERALOGICAL ATTRIBUTES OF TROPICAL SOILS

### 4.2 ABSTRACT

The knowledge of soils mineral composition is important for understanding its operation, therefore, the near-infrared spectroscopy has been tested in some soils as a tool for its determination. The aim of this study was to evaluate the use of near-infrared spectroscopy in the prediction of mineralogical attributes of tropical soils. In total, 224 samples of sandstone and basalt's developed soils were collected, in the depth of 60 - 80 cm. Were determined the contents of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{SiO}_2$  extracted by sulfuric attack and the contents of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  extracted by dithionite-citrate-sodium bicarbonate. In the sequence the kaolinite, gibbsite, goethite and hematite contents, kaolinite/gibbsite ratios and Ki and Kr molecular ratios were calculated.

Samples of all samples were also collected at wavelengths of 1100-2500 nm. And, from this, linear regression models were constructed for sandstone and basalt soils. Several models were tested for the set of soils according to source material and grouped. For sandstone soils, the model is validate and consider satisfactory for the  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{DCB}}$  attribute, which presents  $R^2_v = 0.75$ ,  $\text{SEP}_v = 9.09$ ,  $\text{RPD}_v = 2.00$  and  $\text{RER}_v = 7.69$ . For the mineralogical attributes of basalt soils and the other mineralogical attributes of sandstone soils, the models are not validate with success. For the total set of samples, the models are also not satisfactory.

Key-words: Basalt. Sandstone. Kaolinite. Iron oxides. NIR.

### 4.3 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores exportadores de produtos agrícolas do mundo. Boa parte do seu potencial agrícola é atribuído a crescente exploração do solo e, em alguns casos, com comprometimento de sua capacidade produtiva. Assim, existe a necessidade de manutenção e recuperação das propriedades químicas, físicas e biológicas dos solos, a fim de manter o desenvolvimento sustentável das atividades agropecuárias (LACERDA et al., 2016).

A natureza dos minerais e suas concentrações determinam propriedades importantes dos solos, como a capacidade de troca catiônica, disponibilidade de nutrientes, estrutura, cor, entre outras (SHULZE, 2002; OSMAN, 2013). A composição mineralógica dos solos depende principalmente do material de origem, da intensidade do intemperismo e da drenagem do sistema.

O método de determinação da mineralogia dos solos mais utilizado é a difração de raios X (DRX), método qualitativo (WHITTING; ALLARDICE, 1986), que pode ser considerado lento. Na tentativa de desenvolver um método mais rápido para a determinação da composição mineral dos solos, técnicas de espectroscopia de reflectância difusa tem sido empregadas e se apresentam promissoras (HUNT, 1977; VISCARRA ROSSEL et al., 2006a; VISCARRA ROSSEL et al., 2009; VENDRAME et al., 2012; TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2015; RAMAROSON et al., 2018).

Os minerais do solo absorvem a luz nos comprimentos de onda do UV (ultravioleta), Visível, NIR e MIR. Essas assinaturas são devido à forte absorção dos grupos OH,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_3$ , além de combinações fundamentais de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  (WHITE; ROTH, 1986). A hematita e a goethita apresentam sua maior absorção na região do

UV e do Vis-NIR (CLARK et al., 1990, SZALAI et al., 2013), enquanto, a caulinita e a gibbsita apresentam assinaturas espectrais no infravermelho próximo (NIR).

As vibrações combinadas que envolvem um estiramento de O-H e OH-metal ocorrem na região de 2200 – 2500 nm. Geralmente as absorções em 2200 nm estão relacionadas as combinações de Al-OH, referindo-se a caulinita, montmorilonita e illita, dependendo do tipo de solo (STENBERG et al., 2010). No entanto, se a absorção for próxima a 2290 nm ela pode estar relacionada com a combinação de Fe-OH, referindo-se aos óxidos de ferro. Em 2300 nm podem ocorrer bandas de absorção devido as combinações Mg-OH (VISCARRA ROSSEL et al., 2006a). A gibbsita apresenta sua absorção próximo a 2268 nm (STENBERG et al., 2010).

A caulinita além de apresentar uma banda de absorção em 2200 nm, também pode estar relacionada com a banda de absorção de 1400 nm, que é diz respeito ao primeiro sobretom de estiramento das ligações O-H que podem estar associadas a esse mineral ou também a água (VICENTE; SOUZA FILHO, 2011; VISCARRA ROSSEL; CHEN, 2011).

Ao longo dos anos, muitos trabalhos utilizando reflectância difusa foram realizados para qualificar e quantificar a composição mineral dos solos (FARMER, 1968; HUNT, 1977; CLARK et al., 1990; VISCARRA ROSSEL et al., 2006a; VISCARRA ROSSEL et al., 2009; SZALAI et al., 2013; MOHAMED et al., 2018; RAMAROSON et al., 2018). No Brasil alguns trabalhos foram realizados visando principalmente qualificação (EPIPHANIO et al., 1992; MADEIRA NETTO; BAPTISTA, 2000; DEMATTÊ; GARCIA, 1999; NANNI; DEMATTÊ, 2006; VENDRAME et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2013; TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2015; TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2018), no entanto, poucos trabalhos foram realizados com o objetivo de prever os teores dos minerais do solo (VENDRAME et al., 2012; VENDRAME et al., 2015; SOUZA-BAHIA, et al., 2018). O objetivo do trabalho foi utilizar a espectroscopia de infravermelho próximo na predição dos atributos mineralógicos de solos tropicais.

#### 4.4 MATERIAL E MÉTODOS

Coletou-se 224 amostras de solos em quatro áreas das regiões norte e noroeste do Estado do Paraná desenvolvidos sobre basalto (áreas 1, 2 e 3) e arenito (área 4) (Tabela 4.4.1). A área 1 tem sido cultivada nos últimos 20 anos com sucessão soja/milho; a área 2 constitui-se de um fragmento de mata nativa, onde as amostras foram coletadas em área de aproximadamente 1 ha, à distância de 100 m da borda da mata; a área 3 está em pousio com predominância de *Paspalum notatum* e *Psidium guajava*; e, a área 4 é uma área de pastagem mal manejada, implantada a 20 anos, com predominância de *Brachiaria brizantha* cv. Piatã, com realização de adubação orgânica e calagem.

Nas áreas 1, 2 e 3 foram coletadas um total de 105 amostras simples de solo na camada 60 - 80 cm, de forma aleatória, com auxílio de um trado holandês (material inoxidável). Na área 4 coletou-se 119 amostras de solo em grid e georreferenciadas, também na camada de 60 - 80 cm. Após a secagem, as amostras foram peneiradas a 2,0 mm, para a obtenção de terra fina seca ao ar (TFSA), para a realização das análises de referência.

A determinação dos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{as}}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{as}}$ ,  $\text{SiO}_2^{\text{as}}$  foram realizadas por ataque sulfúrico (TEIXEIRA; CAMPOS; FONTANA, 2017). Os resultados obtidos por esse método foram utilizados para calcular os teores de caulinita ( $\text{Ct}^{\text{as}}$ ) e gibbsita ( $\text{Gb}^{\text{as}}$ ). Também foram calculadas as razões  $\text{RKGb}^{\text{as}}$ , e as relações moleculares  $\text{Ki}^{\text{as}}$  ( $\text{Ki} = \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ) e  $\text{Kr}^{\text{as}}$  ( $\text{Kr} = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ). Todos os cálculos foram realizados de acordo com o descrito em Reatto et al. (2008).

A dissolução do Fe e do Al por ditionito citrato bicarbonato (DCB) foi realizada de acordo com o método relatado em Mehra e Jackson (1960), utilizando apenas a fração argila do solo. Através dos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{DCB}}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{DCB}}$  obtidos por DCB determinou-se a taxa de substituição isomórfica do Fe pelo Al na estrutura dos óxidos. A taxa de substituição da goethita ( $\text{Gt}^{\text{DCB}}$ ) pode ser considerada de 0,899 quando não ocorre a substituição e 0,675 quando se considera 33% de substituição. Para a hematita ( $\text{Hm}^{\text{DCB}}$ ), a taxa de substituição é considerada 1,0 quando não há substituição e 0,890 quando se considera a taxa máxima de substituição de 16% (SCHWERTZMANN; TAYLOR, 1989). Para cada amostra foi calculada a taxa de substituição isomórfica de acordo com Jeanroy et al. (1991). Além disso, os teores de

goethita e hematita foram calculados com a integração dos resultados do DCB e das cores do solo (SCHWERTZMANN; TAYLOR, 1989).

**Tabela 4.4.1.** Descrição das áreas de coleta.

	<b>Município</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>	<b>Altitude</b>	<b>N° de amostras</b>	<b>Geologia</b>	<b>Classe de solo*</b>	<b>Uso do solo</b>
<b>Área 1</b>	Bela V. Paraíso	23° 03' 55" S	51° 13' 25" W	500	80	Basalto	NVef	Sucessão Soja/Milho
<b>Área 2</b>	Bela V. Paraíso	23° 01' 30" S	51° 15' 33" W	480	4	Basalto	LVef	Mata nativa
<b>Área 3</b>	Londrina	23° 18' 37" S	51° 09' 46" W	585	21	Basalto	LVef / NVef	Pousio
<b>Área 4</b>	Santa Fé	23° 02' 15" S	51° 48' 19" W	538	119	Arenito	LVd	Pastagem degradada

\*Classificação de solo de acordo com o SiBCS (Santos et al., 2018). A identificação dos solos foi baseada em descrições de campo e determinações analíticas, como a granulometria e a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ki) obtida por ataque sulfúrico. NVef: Nitossolo Vermelho eutroférico, LVef: Latossolo Vermelho eutroférico, LVd: Latossolo Vermelho distrófico.

Antes da coleta dos espectros, as amostras foram previamente secas em estufa a 40° C, por 12 horas, para a padronização dos teores de umidade. Em seguida, foram coletados os 224 espectros. Cerca de 5,0 g de TFSA foram colocadas em cubetas com lente de quartzo de 0,05 m de diâmetro. As leituras foram realizadas a cada 2 nm na região do Vis-NIR em um espectrofotômetro modelo Foss NIR System XDS (Foss NIR System, Silver Spring, MD, USA). O espectro foi constituído pela média de 32 leituras. Para a construção e validação dos modelos de predição, utilizou-se os comprimentos de onda na faixa do infravermelho próximo, entre 1100 e 2500 nm. Os dados de absorbância foram expressos pelo logaritmo inverso da reflectância [ $\log(1/R)$ ] e analisados pelo programa WinISI.

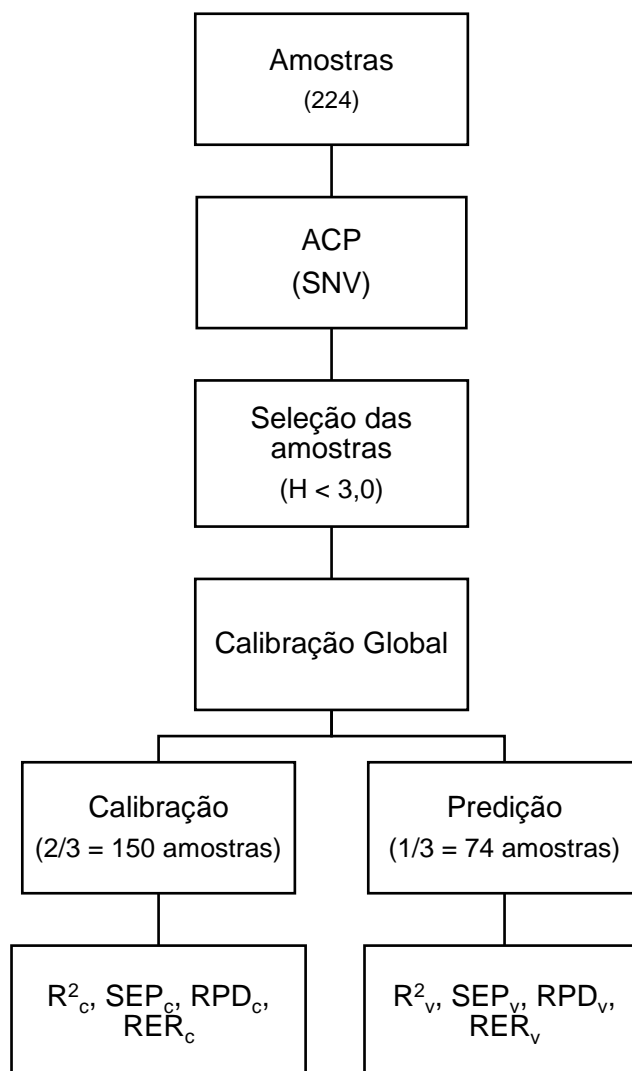
Diferentes combinações de transformações dos espectros foram testadas (pré-tratamentos): primeira e segunda derivadas isoladas e combinadas com diferentes polinômios e intervalo de suavização; normalização padronizada do sinal (SNV), com ou sem correção de linha de base do espectro (SVND); e correção da linha de base isolada (Detrend) (BARNES; DHNOA; LISTER, 1989).

Após a coleta dos espectros, uma análise de componentes principais (ACP) foi utilizada no conjunto dos espectros para reduzir a dimensão das informações espectrais, e também para verificar a presença de dados espúrios que poderiam interferir na construção dos modelos de predição. Na sequência utilizou-se a distância de Mahalanobis (H) para separar os grupos para a criação dos modelos, sendo 2/3 das amostras para a calibração (150 amostras) e 1/3 para a validação (74 amostras).

A regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) foi utilizada para relacionar as respostas espectrais com os teores das análises de referência. O pré-tratamento empregado para a realização da ACP e da PLS foi SNV. As etapas envolvidas no processamento dos dados estão dispostas na Figura 4.4.1.

A qualidade do modelo foi avaliada através de parâmetros (figuras de mérito) como: erro padrão da calibração (SEC), coeficiente de determinação ( $R^2$ ), relação de desempenho do desvio (RPD) - maior que 2 (CHANG et al., 2001), razão de intervalo e erro (RER) - onde 3 representa pouca utilidade prática, valores entre 3 e 10 apresentam utilidade prática limitada, e valores maiores que 10 alta utilidade prática (NDUWAMUNGU et al., 2009), erro quadrático médio (RMSE) - quanto mais baixo o valor melhor o modelo, além do “*bias*” - que deve ser o mais próximo de zero, e “*slope*” - que deve ser o mais próximo de um.

**Figura 4.4.1.** Fluxograma dos processos de calibração e validação global.



## 4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.5.1 Análise exploratória dos dados

Os resultados da análise exploratória dos dados de referência estão apresentados na Tabela 4.5.1.1. A amplitude dos resultados pode ser atribuída aos materiais de origem e também aos diferentes graus de intemperismo dos solos. A mineralogia destes solos pode ser considerada simples, consistindo principalmente

de caulinita, gibbsita e óxidos e hidróxidos de Fe (COSTA et al., 2002; BECEGATO; FERREIRA, 2005; GHIDIN et al., 2006; SOUZA JUNIOR et al., 2010), no entanto, a proporção entre esses componentes é bastante variável. Os solos de arenito apresentam naturalmente menores quantidades desses minerais em função de sua textura, e tem como mineral predominante o quartzo, que é encontrado na fração areia (BECEGATO; FERREIRA, 2005). Por este motivo, na Tabela 4.5.1.1 os solos foram separados em função dos materiais de origem.

Para a mineralogia estimada através da extração com ácido sulfúrico, os teores médios de  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{as}}$  foram de 101,34 e 258,80  $\text{g kg}^{-1}$  para solos derivados de arenito e basalto, respectivamente. Os valores encontrados para os solos de basalto corroboram com Pavelhão et al. (2016), que encontraram valores médios de 294,25  $\text{g kg}^{-1}$  em Latossolos Vermelhos muito argilosos do Estado do Paraná.

De acordo com Santos et al., (2018), os teores de Fe foram utilizados para a definição dos terceiros níveis categóricos confirmando a presença de Latossolo Vermelho distrófico no arenito e Nitossolo Vermelho eutroférico no basalto.

Os teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{as}}$  foram de 112,86  $\text{g kg}^{-1}$  para solos de arenito e de 264,65  $\text{g kg}^{-1}$  para solos de basalto; para o  $\text{SiO}_2^{\text{as}}$  os teores para arenito e basalto foram de 95,47 e 228,96  $\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente. Os teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{as}}$  e  $\text{SiO}_2^{\text{as}}$  são próximos aos encontrados por Olmos et al. (1984) em solos oriundos de arenito do grupo Caiuá, com valores de  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{as}}$  e de  $\text{SiO}_2^{\text{as}}$  de 102  $\text{g kg}^{-1}$  e 92  $\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente. Para solos de basalto Olmos et al. (1984), na descrição de um perfil localizado no município de Bela Vista do Paraíso, Paraná, encontraram valores de  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{as}}$  e de  $\text{SiO}_2^{\text{as}}$  de 223  $\text{g kg}^{-1}$  e 249  $\text{g kg}^{-1}$  valores próximos aos observados neste estudo.

Os teores de caulinita foram de 205,06 e 491,80  $\text{g kg}^{-1}$  para solos de arenito e basalto, respectivamente, o mineral em maior quantidade na fração argila dos solos estudados. A ocorrência de altos teores de caulinita devem-se à ampla possibilidade de sua formação a partir de diversos minerais, desde que haja remoção parcial, via hidrólise, de cátions básicos e de sílica dos minerais primários (KAMPF; MARQUES; CURI, 2012).

**Tabela 4.5.1.1.** Análise exploratória das características mineralógicas de solos desenvolvidos de basalto e arenito, Estado do Paraná.

<b>Basalto e arenito (224 amostras)</b>					
<b>Atributos</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Média</b>	<b>Máximo</b>	<b>DP</b>	<b>CV %</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>as</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	58,26	174,82	446,58	82,70	47,30
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>as</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	61,30	183,63	531,51	81,33	44,29
<b>SiO<sub>2</sub><sup>as</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	28,03	157,76	306,56	71,60	45,39
<b>Ct<sup>as</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	60,30	338,87	658,46	153,80	45,39
<b>Gb<sup>as</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	0,00	76,22	516,79	58,78	77,12
<b>RKGb<sup>as</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	0,49	0,81	1,00	0,09	11,68
<b>Ki<sup>as</sup></b>	0,73	1,46	2,11	0,25	17,00
<b>Kr<sup>as</sup></b>	0,45	0,91	1,26	0,14	15,87
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>DCB</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	33,74	81,81	152,06	25,83	31,58
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>DCB</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	2,73	7,59	17,37	3,49	45,97
<b>Gt<sup>DCB</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	0,00	16,35	46,60	11,57	70,72
<b>Hm<sup>DCB</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	23,51	74,92	167,67	35,94	47,97
<b>Arenito (119 amostras)</b>					
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>as</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	58,26	101,34	132,86,	18,23	17,99
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>as</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	61,30	112,86	141,74	12,89	11,43
<b>SiO<sub>2</sub><sup>as</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	28,03	95,47	147,88	21,02	22,02
<b>Ct<sup>as</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	60,21	205,06	317,64	45,15	22,02
<b>Gb<sup>as</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	1,53	48,58	105,66	20,25	41,69
<b>RKGb<sup>as</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	0,51	0,80	0,99	0,09	11,32
<b>Ki<sup>as</sup></b>	0,78	1,43	1,99	0,24	16,42
<b>Kr<sup>as</sup></b>	0,48	0,91	1,21	0,14	14,89
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>DCB</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	33,74	63,78	118,10	13,02	20,42
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>DCB</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	2,73	4,82	7,41	0,98	20,31
<b>Gt<sup>DCB</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	13,83	26,28	46,60	5,39	20,50
<b>Hm<sup>DCB</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	23,51	45,18	82,93	9,06	20,06
<b>Basalto (105 amostras)</b>					
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>as</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	201,71	258,80	446,58	31,59	12,21
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>as</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	163,79	264,65	531,51	40,42	15,27
<b>SiO<sub>2</sub><sup>as</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	124,75	228,96	306,56	30,68	13,40
<b>Ct<sup>as</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	267,95	491,80	658,46	65,90	13,40
<b>Gb<sup>as</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	0,00	107,82	516,79	71,30	66,13
<b>RKGb<sup>as</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	0,49	0,82	1,00	0,10	11,95
<b>Ki<sup>as</sup></b>	0,73	1,49	2,11	0,26	17,39
<b>Kr<sup>as</sup></b>	0,45	0,92	1,26	0,16	16,96
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>DCB</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	35,50	102,43	152,06	20,95	20,45
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>DCB</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	3,47	10,76	17,37	2,47	23,00
<b>Gt<sup>DCB</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	0,00	5,01	13,65	3,35	66,81
<b>Hm<sup>DCB</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	36,79	108,91	167,67	22,40	20,57

Os teores de gibbsita, estimados com base no conteúdo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>as</sup> e de Al presente na caulinita foram de 48,58 e 107,82 g kg<sup>-1</sup> para os solos de arenito e

de basalto, respectivamente. A maioria dos estudos sobre mineralogia de solos utiliza a difração de Raio-X para identificar a presença desses minerais (ROCHA; BARROS; GUIMARÃES, 1991; MAFRA et al., 2001; CEZAR et al., 2012; HANKE et al., 2015; TEIXEIRA et al., 2016). A determinação da relação caulinita/gibbsita (RKGb) é importante e amplamente utilizada em trabalhos de gênese e classificação, quanto maior o valor de RKGb maior o estágio de intemperismo do solo (REATTO et al., 2008). Os valores determinados foram de 0,80 g kg<sup>-1</sup> para o solo de arenito e 0,82 g kg<sup>-1</sup> para o solo basalto.

Os valores médios das razões Ki e Kr foram de 1,43 e 0,91 para o solo de arenito e 1,49 e 0,92 para o solo de basalto, o que os classifica como cauliniticos, pois, de acordo com Santos et al., (2018), solos com Ki e Kr > 0,75 são classificados como cauliniticos.

A dissolução pelo DCB permite quantificar a quantidade de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>DCB</sup> e de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>DCB</sup> pedogênicos (TEIXEIRA; CAMPOS; FONTANA, 2017). Os resultados da dissolução DCB para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>DCB</sup> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>DCB</sup> foram de 63,78 e 4,82 g kg<sup>-1</sup> para arenito e 102,43 e 10,76 g kg<sup>-1</sup> para basalto, respectivamente. Hanke et al. (2015), encontraram valores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>DCB</sup> que variaram de 103 a 207 g kg<sup>-1</sup> em horizontes B de diferentes solos desenvolvidos de basalto (nitossolos e latossolos, respectivamente). Quanto mais evoluído os solos maiores são os teores de óxidos de Fe, além disso, existe uma relação positiva com o teor de argila (GHIDIN et al., 2006).

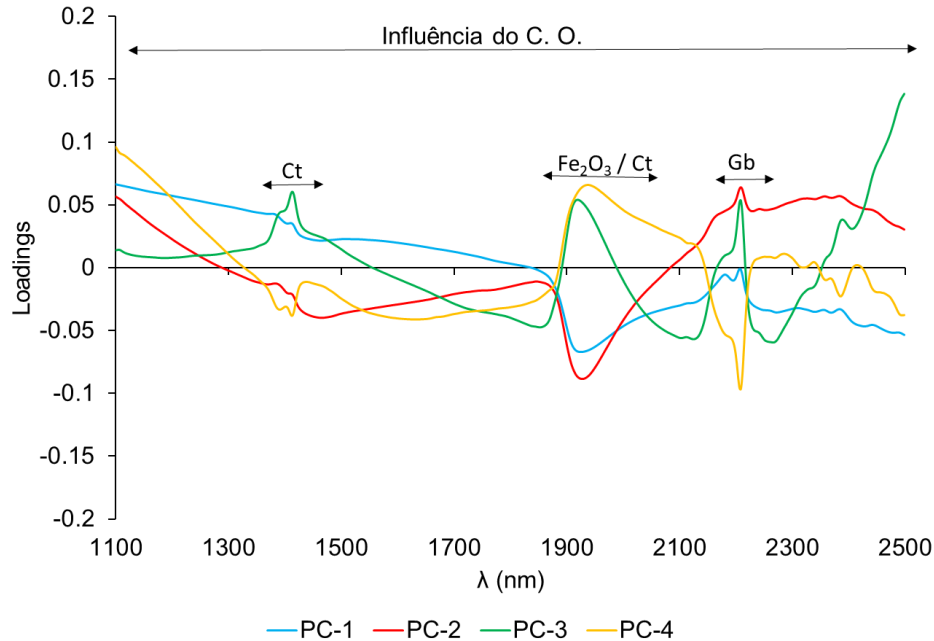
Os teores médios de goethita e hematita estimados utilizando a taxa de substituição isomórfica calculada para cada amostra foram de 26,28 e 45,18 g kg<sup>-1</sup> para arenito e 5,01 e 108,91 g kg<sup>-1</sup> para basalto. Os solos estudados apresentam predominância de cores avermelhadas e, portanto, confirmando maiores quantidades de hematita em relação à goethita (PAVELHÃO et al., 2016).

#### 4.5.2 Caracterização dos espectros

Os minerais caulinita, gibbsita, hematita e goethita apresentaram assinaturas espectrais distintas na faixa do infravermelho próximo (Figura 4.5.2.1). Na Tabela 4.5.2.1 estão dispostos os coeficientes de correlação de Pearson entre a

mineralogia de solos e as quatro bandas de absorção dos espectros da região NIR, sendo a primeira entre 1.236 – 1.646 nm, a segunda entre 1.860 – 2.128 nm, a terceira entre 2.130 – 2.260 nm, e a quarta entre 2.356 – 2.408 nm (Figura 4.5.2.1). Apenas o Kr não apresentou correlação significativa com os comprimentos de onda.

**Figura 4.5.2.1.** Autovetores dos espectros de arenito e basalto referentes as componentes principais.



Os minerais  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{as}}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{DCB}}$ ,  $\text{Gt}^{\text{DCB}}$  e  $\text{Hm}^{\text{DCB}}$  apresentam alta correlação com os espectros nas quatro bandas de absorção, sendo a maior correlação na banda de 1.860 – 2.128 nm, Diferindo dos resultados apresentados por Summers et al. (2011) e Demattê e Terra (2014), que utilizando o Vis-NIR, observaram além das bandas de absorção comumente encontradas no Vis, correlações entre os teores de hematita e comprimentos de onda de 445, 530, 650 e 885 nm, e correlações dos teores de goethita e comprimentos de onda de 435, 480, 650 e 917 nm. Nesses comprimentos de onda também é possível observar os efeitos da coloração do solo. entretanto, os mesmos autores observaram regiões de absorção fracas no NIR próximas a 1700 e 2300 nm, essas regiões aparecem devido ao primeiro sobretom de vibração das ligações de OH presentes na estrutura desses minerais (STENBERG et al., 2010).

Altas correlações com as bandas de absorção do espectro NIR também foi observada para  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{as}}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{DCB}}$ ,  $\text{Ct}^{\text{as}}$  e  $\text{Gb}^{\text{as}}$ . Essas frações apresentam

altas correlações com os espectros devido a presença de OH em suas estruturas. A gibbsita apresentou menor correlação com o espectro comparada as outras formas de Al avaliadas, devido à sua presença em menores quantidades nos solos estudados, comparadas as outras frações. De acordo com Madeira Netto e Baptista (2000), a gibbsita pode apresentar duas bandas de absorção, a primeira próxima a 1.550 nm e a segunda próxima a 2.300 nm. Essas duas regiões estão associadas ao grupo aluminol (Al-OH) presente na gibbsita (TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2018).

A caulinita é o principal mineral encontrado nesses solos, e apresentou alta correlação com os espectros NIR. As maiores correlações foram encontradas em 1.236 – 1.646 nm e 1.860 – 2.130 nm, corroborando com Ramarosan et al. (2018). A primeira, correspondendo as ligações OH presentes nesse mineral (LACERDA et al., 2016). E a segunda, associada à camada octaédrica da estrutura do mineral e as ligações Al-OH presentes no mineral (HUNT et al., 1973).

**Tabela 4.5.2.1.** Coeficiente de correlação de Pearson entre os atributos mineralógicos e a intensidade de absorbância nas regiões de absorção para os solos de basalto e arenito.

Atributos	Regiões de absorção			
	1.236 – 1.646	1.860-2.128	2.130 – 2.260	2.356 – 2.408
	nm			
$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{as}}$	-0,85*	0,92*	0,67*	0,80*
$\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{as}}$	-0,86*	0,89*	0,71*	0,82*
$\text{SiO}_2^{\text{as}}$	-0,90*	0,91*	0,76*	0,85*
$\text{Ct}^{\text{as}}$	-0,90*	0,91*	0,76*	0,85*
$\text{Gb}^{\text{as}}$	-0,40*	0,46*	0,31*	0,39*
$\text{RKGb}^{\text{as}}$	-0,17*	0,13*	0,18*	0,16*
$\text{Kj}^{\text{as}}$	-0,18*	0,14*	0,19*	0,17*
$\text{Kr}^{\text{as}}$	-0,11	0,04	0,16*	0,12
$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{DCB}}$	-0,66*	0,71*	0,53*	0,63*
$\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{DCB}}$	-0,83*	0,85*	0,70*	0,76*
$\text{Gt}^{\text{DCB}}$	-0,83*	-0,90*	-0,63*	-0,74*
$\text{Hm}^{\text{DCB}}$	-0,80*	0,85*	0,63*	0,74*

\*Significativo a 5% de probabilidade.

#### 4.5.3 Calibração global

Os parâmetros de avaliação  $SEC_c$ ,  $SECV_c$ ,  $R^2_c$ ,  $RPD_c$  e  $RER_c$ , e os resultados da etapa de calibração dos modelos que apresentaram os melhores desempenhos para os atributos mineralógicos estão apresentados na Tabela 4.5.3.1 para o conjunto total de solos (arenito e basalto).

Para a etapa de calibração observou-se bons resultados para  $Fe_2O_3^{as}$ ,  $Al_2O_3^{as}$ ,  $SiO_2^{as}$ ,  $Ct^{as}$ ,  $Al_2O_3^{DCB}$ ,  $Gt^{DCB}$  e  $Hm^{DCB}$ , pois apresentaram maiores valores de  $R^2_c$ , menores valores de  $SEC_c$ , e  $RPD_c$  maiores do que 2. Os valores de  $RER_c$  foram maiores que 10 apenas para  $Fe_2O_3^{as}$  e  $Al_2O_3^{as}$ . Para  $Gb^{as}$  e  $Fe_2O_3^{DCB}$  os resultados apresentaram menores valores de  $R^2_c$ , maiores valores de  $SEC_c$ ,  $RPD_c$  menores que 2, e  $RER_c$  menores que 10. Os atributos  $RKGb^{as}$ ,  $Ki^{as}$  e  $kr^{as}$  não apresentaram bons resultados, com parâmetros de avaliação menores do que os estabelecidos, isto também foi observado por Ramarason et al. (2018). Além disso, esses parâmetros apresentam pouca correlação com os espectros, como observado na Tabela 4.5.3.1.

Os resultados do ataque sulfúrico são amplamente empregados nos laboratórios de química e mineralogia para estudos de gênese e mineralogia dos solos. A aplicação dessa metodologia é bastante utilizada e eficaz para solos intemperizados (REATTO et al., 2008). Na literatura existem poucos trabalhos utilizando extração por ataque sulfúrico e sua relação com o NIR para prever  $Fe_2O_3^{as}$ ,  $Al_2O_3^{as}$  e  $SiO_2^{as}$ . Vendrame et al. (2012), compararam os resultados do ataque sulfúrico aos espectros na faixa do NIR em solos do Cerrado brasileiro, e verificaram resultados satisfatórios na predição de caulinita e gibbsita. Terra, Demattê e Viscarra Rossel (2015), também utilizaram essa metodologia para prever atributos mineralógicos de solos oriundos de diversos materiais de origem, no entanto, não encontraram boas correlações. Ramarason et al. (2018) também testaram a predição de caulinita, gibbsita e óxidos de Fe em Latossolos de Madagascar e obtiveram resultados promissores.

Os resultados encontrados para de  $Fe_2O_3^{as}$ ,  $Al_2O_3^{as}$ ,  $SiO_2^{as}$  na etapa de calibração foram melhores do que os encontrados por Vendrame et al. (2012) e Ramarason et al. (2018). Estes bons resultados obtidos na etapa de calibração para os atributos indicados são devidos as ligações OH presentes nesses minerais e também em função da amplitude dos valores de referência. Os resultados de  $R^2_c$

acima de 0,70 foram encontrados para a caulinita, apresentando  $SEC_c = 57,87$ ,  $R^2_c = 0,85$ ,  $RPD_c = 9,07$ . Viscarra Rossel, McGlynn e McBratney (2006) realizaram a predição da caulinita utilizando minerais puros e misturas de minerais, e encontraram  $R^2_c = 0,94$  e  $RPD_c = 4,41$ . Utilizando como método de referência a DRX, Brown et al. (2006), conseguiram predizer de forma quantitativa a caulinita.

**Tabela 4.5.3.1.** Parâmetros da etapa de calibração dos modelos NIRS para características mineralógicas de solos de arenito e basalto, Estado do Paraná.

Atributos	N	$SEC_c$	$RMSEC_c$	$R^2_c$	$RPD_c$	$RER_c$
$Fe_2O_3^{as}$	149	16,86	16,80	0,95	4,57	14,32
$Al_2O_3^{as}$	149	18,94	18,87	0,93	3,89	11,40
$SiO_2^{as}$	149	26,94	26,85	0,85	2,62	9,07
$Ct^{as}$	149	57,87	57,68	0,85	2,62	9,07
$Gb^{as}$	149	23,72	23,63	0,69	1,80	7,37
$RKGb^{as}$	149	0,07	0,07	0,42	1,31	6,98
$Ki^{as}$	149	0,19	0,19	0,45	1,35	7,28
$Kr^{as}$	149	0,12	0,11	0,39	1,28	6,72
$Fe_2O_3^{DCB}$	149	14,93	14,88	0,62	1,62	7,92
$Al_2O_3^{DCB}$	149	1,42	1,41	0,78	2,21	8,56
$Gt^{DCB}$	149	5,20	5,18	0,82	2,35	8,96
$Hm^{DCB}$	149	16,47	16,41	0,77	2,09	8,69

Para a gibbsita os resultados  $R^2_c$  foram inferiores a 0,70, pois apresentaram  $SEC_c = 23,72$ ,  $R^2_c = 0,69$ ,  $RPD_c = 1,80$  e  $RER_c = 7,37$ , corroborando com Vendrame et al. (2012) e Ramaroson et al. (2018) que encontraram resultados próximos a estes, considerando estes resultados ruins. Poucos estudos tem sido realizados para a predição da gibbsita em solos, mesmo sendo um mineral importante em solos intemperizados das regiões tropicais.

Os resultados de  $Fe_2O_3^{DCB}$  também apresentaram  $R^2_c$  menor que 0,70, e  $SEC_c = 14,93$ ,  $R^2_c = 0,62$ ,  $RPD_c = 1,62$  e  $RER_c = 7,92$ . Em contrapartida, Souza-Bahia et al. (2018), obtiveram bons resultados trabalhando com solos de basalto do Estado de São Paulo ( $SEC_c = 6,86$ ,  $R^2_c = 0,88$  e  $RPD_c = 3,69$ ).

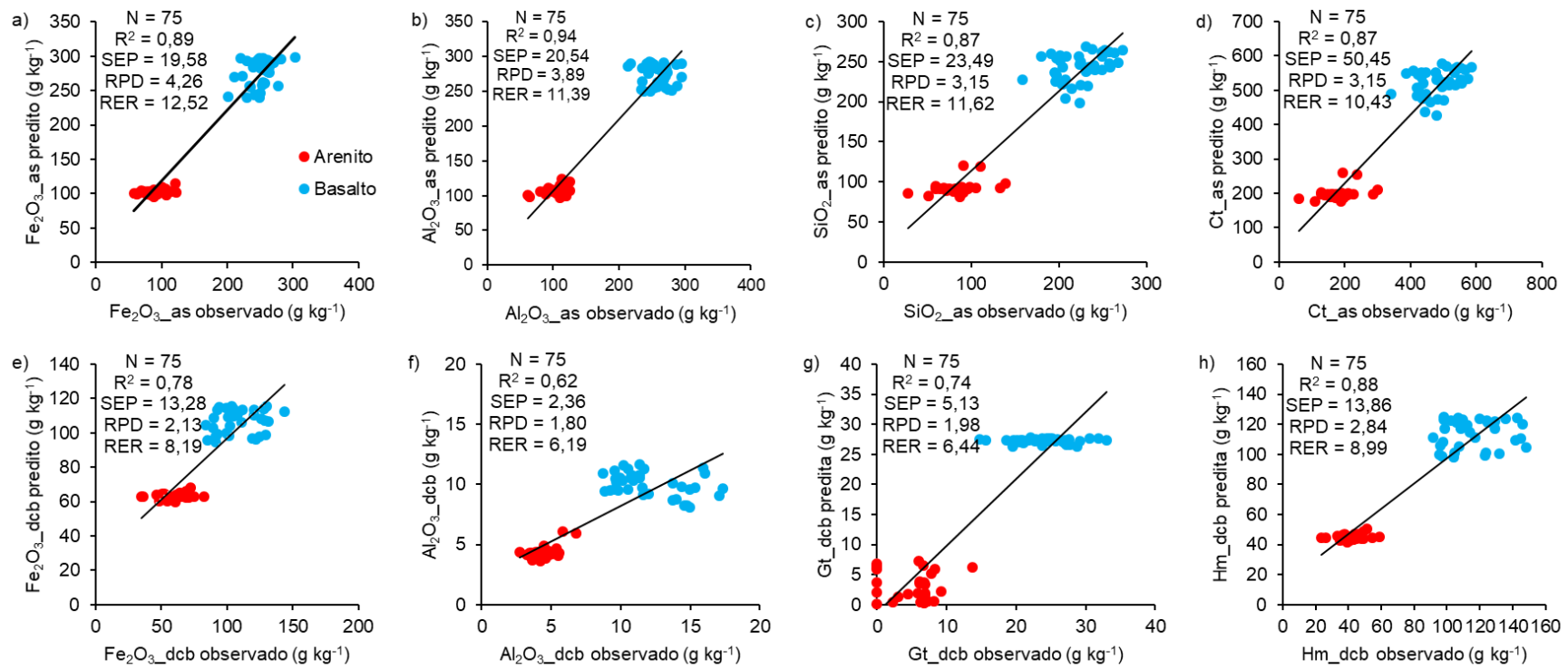
Os resultados para o  $Al_2O_3^{DCB}$ , com  $SEC_c = 1,42$ ,  $R^2_c = 0,78$ ,  $RPD_c = 2,21$  e  $RER_c = 8,56$ , são melhores do que os encontrados por Ramaroson et al. (2018), são fracos, para solos semelhantes ( $SEC_c = 4,82$ ,  $R^2_c = 0,68$  e  $RPD_c = 1,5$ ).

Para a  $Gt^{DCB}$  e  $Hm^{DCB}$  obteve-se  $SEC_c = 5,20$  e  $16,47$ ,  $R^2_c = 0,82$  e  $0,77$ ,  $RPD_c = 2,35$  e  $2,09$  e  $RER_c = 8,96$  e  $8,69$ , resultados melhores do que os encontrados por Vendrame et al. (2012) que determinaram os teores de Gt e Hm por extração com ácido sulfúrico, e não obtiveram bons resultados na etapa de calibração.

A etapa de validação da predição foi desenvolvida apenas para os atributos com valores de  $R^2_c$  maiores que  $0,70$  na etapa de calibração (Figura 4.5.3.1).

Utilizando o conjunto total de amostras, não foi possível validar os modelos de predição, devido a utilização de materiais de origem muito discrepantes. A utilização desses diferentes materiais de origem fez com que ocorresse uma lacuna na dispersão das amostras no gráfico e, portanto, mesmo que todos os parâmetros de avaliação dos modelos ( $SEC_v$ ,  $R^2_v$ ,  $RPD_v$  e  $RER_v$ ) sejam considerados bons, a má distribuição das amostras ao longo do eixo inviabiliza a utilização desses modelos (FEARN, 2002a; 2002b; 2006; 2009). Uma alternativa foi a confecção de modelos utilizando os materiais de origem separadamente.

**Figura 4.5.3.1.** Resultados da etapa de validação da predição dos modelos de calibração global para o conjunto de solos de arenito e basalto.



Os resultados dos parâmetros de avaliação da etapa de calibração dos atributos mineralógicos para os solos de arenito e basalto separados, estão apresentados nas Tabelas 4.5.3.2 e 4.5.3.3.

Para os solos de arenito foi possível verificar resultados satisfatórios na etapa de calibração para  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{as}}$ ,  $\text{SiO}_2^{\text{as}}$ ,  $\text{Ct}^{\text{as}}$  e  $\text{K}^{\text{ias}}$ ; já, para  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{as}}$  e  $\text{RKGb}^{\text{as}}$  os modelos foram considerados moderadamente satisfatórios.

**Tabela 4.5.3.2.** Parâmetros da etapa de calibração dos modelos NIRS para características mineralógicas de solos provenientes de arenito.

<b>Atributos</b>	<b>N</b>	<b>SEC<sub>c</sub></b>	<b>RMSEC<sub>c</sub></b>	<b>R<sup>2</sup><sub>c</sub></b>	<b>RPD<sub>c</sub></b>	<b>RER<sub>c</sub></b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>as</sup></b>	79	7,39	7,34	0,84	2,48	10,06
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>as</sup></b>	79	7,60	7,55	0,72	1,89	10,58
<b>SiO<sub>2</sub><sup>as</sup></b>	79	10,41	10,35	0,79	2,16	11,51
<b>Ct<sup>as</sup></b>	79	24,35	24,19	0,75	2,00	10,57
<b>Gb<sup>as</sup></b>	79	15,17	15,07	0,46	1,36	6,13
<b>RKGb<sup>as</sup></b>	79	0,05	0,05	0,70	1,83	9,66
<b>K<sup>ias</sup></b>	79	0,12	0,12	0,76	2,05	10,41
<b>K<sup>r</sup><sup>as</sup></b>	79	0,11	0,11	0,37	1,26	6,44
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>DCB</sup></b>	79	10,68	10,62	0,44	1,33	7,80
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>DCB</sup></b>	79	0,73	0,73	0,50	1,42	6,40
<b>Gt<sup>DCB</sup></b>	79	4,45	4,42	0,43	1,33	7,16
<b>Hm<sup>DCB</sup></b>	79	8,41	8,36	0,27	1,17	7,06

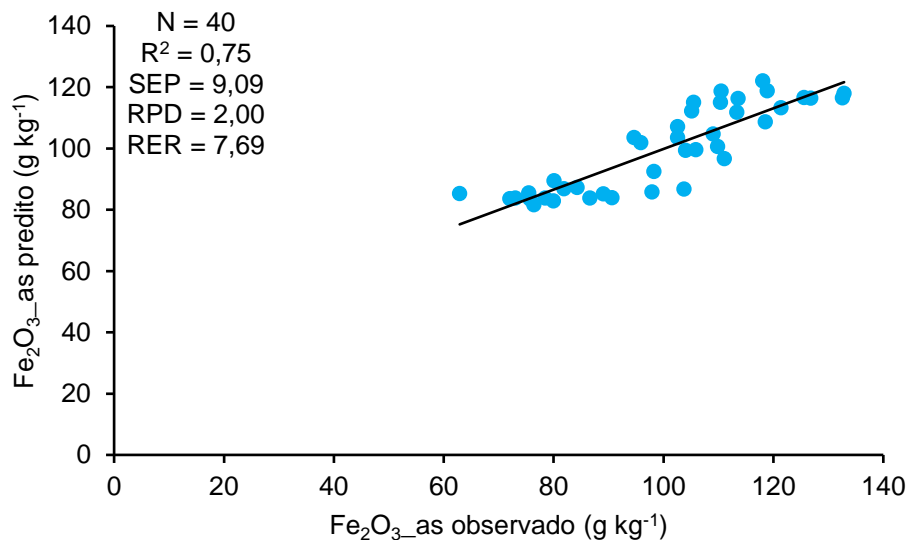
Para a etapa de calibração os resultados dos parâmetros de avaliação para os solos de basalto foram considerados moderadamente satisfatórios apenas para  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{as}}$  e  $\text{Ct}^{\text{as}}$ .

**Tabela 4.5.3.3.** Parâmetros da etapa de calibração dos modelos NIRS para características mineralógicas de solos provenientes de basalto.

Atributos	N	SEC <sub>c</sub>	RMSEC <sub>c</sub>	R <sup>2</sup> <sub>c</sub>	RPD <sub>c</sub>	RER <sub>c</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>as</sup>	70	16,50	16,38	0,33	1,22	6,78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>as</sup>	70	13,65	13,55	0,66	1,72	10,90
SiO <sub>2</sub> <sup>as</sup>	70	19,51	19,37	0,51	1,43	6,20
Ct <sup>as</sup>	70	33,63	33,38	0,68	1,76	7,73
Gb <sup>as</sup>	70	37,82	37,54	0,46	1,36	7,30
RKGb <sup>as</sup>	70	0,08	0,08	0,31	1,20	6,27
Ki <sup>as</sup>	70	0,20	0,20	0,42	1,31	6,97
Kr <sup>as</sup>	70	0,11	0,11	0,46	1,36	7,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>DCB</sup>	70	20,42	20,27	0,07	1,04	5,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>DCB</sup>	70	2,02	2,01	0,38	1,27	6,88
Gt <sup>DCB</sup>	70	3,26	3,24	0,04	1,02	4,19
Hm <sup>DCB</sup>	70	21,85	21,69	0,06	1,03	5,10

Quando foi considerado os materiais de origem separadamente, foram verificados modelos de predição satisfatórios apenas para o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>as</sup> dos solos provenientes de arenito (Figura 4.4.3.2).

**Figura 4.5.3.2.** Resultados da etapa de validação da predição do modelo de calibração global para solos provenientes de arenito.



Esses resultados podem ser atribuídos a homogeneidade das amostras de mesmo material de origem. De acordo com Fearn (2006), a homogeneidade do banco de dados prejudica a confecção dos modelos de predição,

uma vez que, as amostras são semelhantes entre si, não havendo uma distribuição adequada no eixo.

#### 4.6 CONCLUSÕES

Os atributos mineralógicos apresentaram correlação com as bandas de absorção dos espectros, com destaque para  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{as}}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{as}}$ ,  $\text{SiO}_2^{\text{as}}$ ,  $\text{Ct}^{\text{as}}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{DCB}}$ ,  $\text{Gt}^{\text{DCB}}$  e  $\text{Hm}^{\text{DCB}}$ .

Embora as figuras de mérito apontem para predições satisfatórias para  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{as}}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{as}}$ ,  $\text{SiO}_2^{\text{as}}$ ,  $\text{Ct}^{\text{as}}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{DCB}}$ ,  $\text{Gt}^{\text{DCB}}$  e  $\text{Hm}^{\text{DCB}}$ , os modelos gerados a partir do banco de amostras de solos oriundos de basalto e arenito conjuntamente não foram satisfatórios.

O único modelo satisfatório de predição foi verificado para o  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{as}}$  no banco de solos desenvolvidos a partir de arenito.

## **5 ARTIGO C - MODELOS MULTIVARIADOS DE REGRESSÃO "GLOBAL" E "LOCAL" NA PREDIÇÃO DE ATRIBUTOS QUÍMICOS E GRANULOMETRIA DE SOLOS TROPICAIS POR ESPECTROSCOPIA NIR**

### 5.1 RESUMO

Para a avaliação dos atributos dos solos são utilizados métodos analíticos que utilizam grandes quantidades de reagentes e demandam muito tempo para realização. Diante disso, técnicas de reflectância difusa, como a espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS), estão sendo utilizadas para predizer esses atributos. Nesta técnica são empregados modelos matemáticos e estatísticos, podendo ser "global", utiliza um único modelo para um conjunto de amostras, ou "LOCAL", utiliza um modelo para cada amostra analisada. O objetivo deste trabalho foi utilizar modelos de calibração "global" e "LOCAL" para predizer atributos químicos e a granulometria de solos tropicais empregando-se a espectroscopia de infravermelho próximo. Foram utilizadas 452 amostras coletadas em solos desenvolvidos de basalto (214) e arenito (238), nas profundidades de 0 - 20 e 60 - 80 cm. Realizou-se as análises químicas e granulométricas de referência, além da coleta dos espectros no comprimento de onda de 1100-2500 nm. Modelos multivariados de regressão "global" e "LOCAL" foram construídos e validados. Os dois tipos de calibração utilizados apresentaram precisão e acurácia para a predição dos teores de nitrogênio total, carbono total, carbono orgânico, cálcio, soma de bases, capacidade de troca de cátions e saturação por bases. Os resultados também foram satisfatórios para argila e silte. Já para a areia, os valores das figuras de mérito dos dois modelos foram considerados bons, porém, a ocorrência de discrepância entre as amostras, devido aos diferentes materiais de origem, tornou o modelo inviável. A calibração "LOCAL" apresentou melhores resultados de figuras de mérito, quando comparados à calibração "global", exceto para a saturação por bases. Os resultados demonstraram o grande potencial da calibração "LOCAL" para predizer os atributos químicos e a granulometria de solos tropicais.

Palavras-chave: Regressão multivariada. Espectroscopia de infravermelho próximo. Predição. Basalto. Arenito.

### **MULTIVARIATE "GLOBAL" AND "LOCAL" REGRESSION MODELS FOR THE PREDICTION OF CHEMICAL ATTRIBUTES AND GRANULOMETRY OF TROPICAL SOILS BY NIR SPECTROSCOPY**

#### 5.2 ABSTRACT

For the evaluation of soils attributes, analytical methods are used, which consume large quantities of reagents and require a long time to perform. Therefore, diffuse reflectance techniques, such as near-infrared spectroscopy (NIRS), are being used to predict these attributes. In this technique, mathematical and statistical models are used. It can be "global", which uses a single model for a group of samples, or "LOCAL",

which uses one model for each sample analyzed. The aim of this work was to use "global" and "LOCAL" calibration models to predict chemical attributes and the granulometry of tropical soils using near-infrared spectroscopy. Were used 452 samples collected in soils developed from basalt (214) and sandstone (238) at depths of 0 - 20 and 60 - 80 cm. The chemical analyzes and granulometric of reference were carried out, besides the collection of the spectra in the wavelength of 1100-2500 nm. Multivariate "global" and "LOCAL" regression models were constructed and validated. The two types of calibration used presente precision and accuracy for the prediction of total nitrogen, total carbon, organic carbon, calcium, bases sum, cation exchange capacity and base saturation. The results are also satisfactory for clay and silt. For the sand, the merit figures values of the two models are considered good, however, the occurrence of discrepancy between the samples, due to the different origin's materials, made the model impracticable. The "LOCAL" calibration presents better results of merit figures, when compared to the "global" calibration, except for the base saturation. The results demonstrate the great potential of "LOCAL" calibration to predict chemical attributes and granulometry of tropical soils.

Key-words: Multivariate regression. Near infrared spectroscopy. Prediction. Basalt. Sandstone

### 5.3 INTRODUÇÃO

A manutenção da fertilidade do solo é essencial para o aumento da produção agrícola, isso requer a preservação das propriedades químicas, físicas e biológicas do solo. Para avaliar a fertilidade são utilizados métodos analíticos que utilizam grandes quantidades de reagentes, apresentam custo elevado, e demandam muito tempo para sua execução (NANNI; DEMATTÊ, 2006). Por estes motivos, técnicas de espectroscopia por reflectância difusa tem sido aprimoradas para estudos das propriedades do solo (VISCARRA ROSSEL et al., 2006a), com resultados promissores (SORIANO-DISLA et al., 2014). A espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) é considerada uma técnica rápida, não destrutiva, que pode ser utilizada para a caracterização de amostras sólidas e líquidas (CHANG et al., 2005), e além disso, dispensa a utilização de reagentes.

Entre as propriedades e os atributos químicos mais estudados e que podem ser preditos por esta técnica estão o carbono e o nitrogênio (REEVES III; SMITH, 2009; STEVENS et al., 2013; FELIX et al., 2016), que apresentam suas regiões de absorção por toda a extensão do espectro, sendo essas regiões determinadas pelas vibrações de ligações específicas de moléculas contendo C, H, O

e N (PASQUINI, 2003). Por isso, esses atributos são considerados primários e podem ser preditos com maior facilidade (STENBERG et al., 2010, NOCITA et al., 2015).

Além disso, atributos considerados secundários também podem ser preditos pelo NIRS, desde que estejam ligados, de forma direta ou indireta, aos atributos primários, como fósforo (P), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), sódio ( $\text{Na}^{2+}$ ), capacidade de troca de cátions (CTC), soma de bases (SB) e pH (BRUNET; BERNOUX; BARTHÈS, 2008; VISCARRA ROSSEL; WEBSTER 2012; MOUAZEN; KUANG, 2015). O sucesso da predição desses atributos está relacionado as suas interações com a matéria orgânica (VISCARRA ROSSEL; WEBSTER 2012).

As frações minerais do solo, como argila, silte e areia também podem ser preditas através da espectroscopia (FERRARESI et al., 2012; FRANCESCHINI et al., 2013). A influência desses minerais ocorrem em toda a faixa espectral, sendo mais evidente em solos com maior teor de argila, por apresentarem maior agregação das partículas (BELLINASO et al., 2010).

Com o intuito de melhorar o desempenho da espectroscopia de infravermelho próximo, modelos matemáticos e estatísticos são utilizados, como as duas categorias de modelos de calibração, os globais e os locais. Segundo Naes et al. (2002), as equações globais são consideradas modelos universais, desenvolvidos a partir de uma população de amostras. Já, as equações locais são mais recentes e menos utilizadas, cada amostra é predita com uma equação diferente, e nesse tipo de calibração os modelos são desenvolvidos a partir de um grupo de amostras selecionadas, semelhantes espectralmente às amostras a serem analisadas (SHENK; WESTERHAUS; BERZAGHI, 1997).

Sabe-se que as calibrações globais apresentam bom desempenho para predizer atributos do solo (SORIANO-DISLA et al., 2014, VISCARRA ROSSEL et al., 2016). Entretanto, poucos estudos foram realizados com a calibração "LOCAL", e alguns trabalhos demonstraram o bom desempenho desse modelo para predição de atributos do solo (GENOT et al., 2011; RABENARIVO et al., 2013).

Diante do exposto, e da necessidade de se estudar novas técnicas para a predição de atributos do solo, o objetivo deste trabalho foi avaliar a espectroscopia de infravermelho próximo para a predição de atributos químicos e granulométricos em solos tropicais, por meio de modelos de calibrações "GLOBAL" e "LOCAL".

## 5.4 MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de solo foram coletadas em quatro áreas das regiões norte e noroeste do Estado do Paraná, Brasil, em solos desenvolvidos sobre basalto e arenito (Tabela 5.4.1). A área 1 tem sido cultivada convencionalmente nos últimos 20 anos, com sucessão soja/milho; a área 2 constitui-se de um fragmento de mata nativa, onde as amostras foram coletadas em área de aproximadamente 1 ha, à distância de 100 m da borda da mata; a área 3 é uma área em pousio, com predominância de *Paspalum notatum* e *Psidium guajava*; e, a área 4 é uma área de pastagem degradada, com predominância de *Brachiaria brizantha* cv. Piatã, com 20 anos de implantação e realização de adubação e calagem.

Nas áreas 1, 2 e 3 foram coletadas um total 214 amostras simples adotando-se o caminhamento aleatório, com auxílio de um trado holandês (material inoxidável). Do total de amostras, 107 foram coletadas na camada 0 - 20 cm, e 107 na camada 60 - 80 cm. Na área 4 coletou-se 238 amostras de solo em grid georreferenciado, sendo 119 na camada de 0 - 20 cm e 119 na camada de 60 - 80 cm. Após a secagem, as amostras foram peneiradas a 2,0 mm, para a obtenção de terra fina seca ao ar (TFSA) e realização das análises de referência.

Determinou-se pelos métodos descritos em Teixeira et al. (2017) carbono orgânico, Walkley & Black (CO); fósforo disponível (P) e potássio (K<sup>+</sup>), extraído com Mehlich-1; cálcio (Ca<sup>2+</sup>) e magnésio (Mg<sup>2+</sup>) trocáveis utilizando o extrator KCl. Também foram estimados capacidade de troca catiônica (CTC), soma de bases (SB) e saturação por bases (V%). Os teores de nitrogênio total (NT) e carbono total (CT) foram determinados via combustão a seco, em analisador elementar modelo Flash 2000 Organic Elemental Analyzer (NC Soil Analyzer).

Para a determinação dos teores de argila, silte e areia utilizou-se garrafas de plástico contendo 20 g de solo e 100 mL de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>, que foram agitadas por 16 horas a 300 rpm, e transferidos para provetas de 1,0 L. A concentração na suspensão das frações de argila e silte foram determinadas por gravimetria, após o tempo de sedimentação calculado pela Lei de Stokes.

**Tabela 5.4.1.** Descrição das áreas de coleta.

	<b>Município</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>	<b>Altitude</b>	<b>N° de amostras</b>	<b>Geologia</b>	<b>Classe de solo*</b>	<b>Uso do solo</b>
<b>Área 1</b>	Bela V. Paraíso	23° 03' 55" S	51° 13' 25" W	500	162	Basalto	NVef	Sucessão Soja/Milho
<b>Área 2</b>	Bela V. Paraíso	23° 01' 30" S	51° 15' 33" W	480	8	Basalto	LVef	Mata nativa
<b>Área 3</b>	Londrina	23° 18' 37" S	51° 09' 46" W	585	44	Basalto	LVef / NVef	Pousio
<b>Área 4</b>	Santa Fé	23° 02' 15" S	51° 48' 19" W	538	238	Arenito	LVd	Pastagem degradada

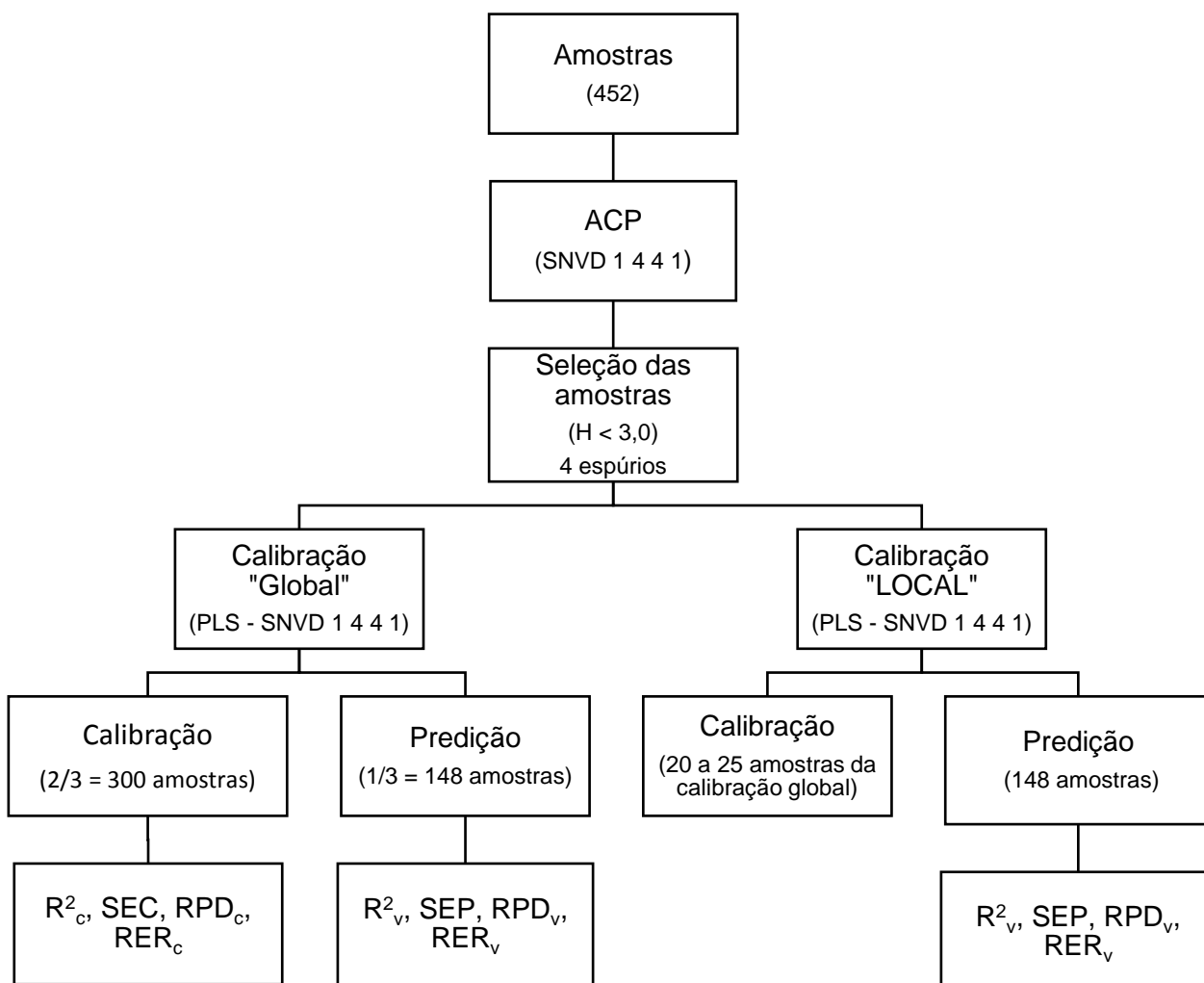
\*Classificação de solo de acordo com o SiBCS (SANTOS et al., 2018). A identificação dos solos foi baseada em descrições de campo e em determinações analíticas (granulometria e razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ki) obtida por ataque sulfúrico). NVef: Nitossolo Vermelho eutroférico, LVef: Latossolo Vermelho eutroférico, LVd: Latossolo Vermelho distrófico.

Antes da coleta dos espectros, as 452 amostras foram previamente secas em estufa a 40°C por 12 horas, para padronização dos teores de umidade. Aproximadamente 5,0 g de TFSA foram colocadas em cubetas com 0,05 m de diâmetro e lente de quartzo, e as leituras foram realizadas em espectrofotômetro Vis-NIR (400 e 2.500 nm), modelo Foss NIR System XDS (Foss NIR System, Silver Spring, MD, USA), a cada 2 nm, sendo cada espectro composto pela média de 32 leituras. Para a construção e validação dos modelos de predição, utilizou-se os comprimentos de onda na faixa do infravermelho próximo, entre 1.100 e 2.500 nm. Os dados de absorbância foram expressos pelo logaritmo inverso da reflectância [ $\log(1/R)$ ] e analisados pelos programas WinISI IV v.4.2 (Foss NIR Systems/Tecator Infracsoft International, LC, Silver Spring, MD, USA) e Unscrambler X, v.10.2 (Camo Software AS).

Diferentes combinações de transformações dos espectros foram testados (pré-tratamentos), como: primeira e segunda derivadas isoladas e combinadas com diferentes polinômios e intervalos de suavização; normalização padronizada do sinal (SNV) com ou sem correção de linha de base do espectro (SVND); correção da linha de base isolada (Detrend), que reduz a inclinação do espectro, causada pelo efeito da dispersão e por variações de tamanho de partículas, além de eliminar tendências ou desvios curvilíneos (Barnes et al., 1989) e; correção multiplicativa do sinal (MSC/EMSC), aplicada para reduzir a variação da linha de base (VISCARRA ROSSEL et al., 2006).

A análise de componentes principais (ACP) foi aplicada aos espectros para reduzir a dimensão das informações espectrais, além de ser utilizada para verificar a presença de possíveis dados espúrios que poderiam prejudicar a construção dos modelos de predição. Foram retiradas 4 amostras consideradas espúrias. Após a realização da ACP utilizou-se a distância de Mahalanobis (H) para separar as amostras de calibração (2/3) (300) e de validação (1/3) (148) dos modelos. Utilizou-se a regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) para relacionar as respostas espectrais com as análises de referência. O pré-tratamento selecionado para a realização da ACP e da PLS foi SNVD, 1ª derivada, “gap” de 4, “smoothing” 4 e 1. As etapas envolvidas no processamento dos dados estão apresentadas na Figura 5.4.2.

**Figura 5.4.2.** Fluxograma dos processos de calibração e validação "global" e "LOCAL".



Além da calibração "GLOBAL" utilizou-se também a calibração "LOCAL", descrita em Shenk, Whaterhaus e Barzaghi (1997), onde uma equação de calibração específica é realizada para cada amostra do conjunto de validação, usando amostras semelhantes, selecionadas do conjunto de calibração. A similaridade das amostras é constatada pelo coeficiente de correlação dos espectros do conjunto de calibração e o da amostra a ser analisada. O número de amostras utilizado da etapa de calibração ficou entre 20 e 25 amostras. Utilizou-se o procedimento que calcula os valores preditos, a partir de um modelo com vários fatores da PLS definidos pelo operador; este número varia de 1-50 (SHENK; WHATERHAUS; BERZAGHI, 1997), e neste trabalho foram utilizados 15 fatores.

A eficiência dos modelos foram avaliadas por meio do erro padrão da calibração (SEC), coeficiente de determinação ( $R^2$ ), relação de desempenho do desvio (RPD) maior que 2 (CHANG et al., 2001), erro quadrático médio (RMSE) (menor), “*bias*” (próximo a 0), “*slope*” (próximo a 1), e razão de intervalo de erro (RER). A RER é considerada de pouca utilidade prática quando os valores ficam abaixo de 3; de utilidade prática limitada quando entre 3 e 10; e de alta utilidade prática quando maior que 10 (WILLIAMS; SOBERING, 1996; NDUWAMUNGU et al., 2009).

## 5.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.5.1 Análise Exploratória dos Dados

Os resultados das análises de referência estão apresentados na Tabela 5.5.1.1. É possível verificar alta variabilidade dos dados, o que está relacionado aos diferentes materiais de origem dos solos, basalto e arenito, e também devido às profundidades de amostragem, 0 – 20 cm e 60 - 80 cm.

**Tabela 5.5.1.1.** Análises exploratórias das características químicas e granulométricas de solos desenvolvidos a partir de basalto e arenito, Estado do Paraná, Brasil.

Basalto e Arenito (448 amostras)					
Atributos	Mínimo	Média	Máximo	DP	CV (%)
NT (g kg <sup>-1</sup> )	0,29	1,38	6,22	0,78	1,77
CT (g kg <sup>-1</sup> )	3,80	14,16	72,37	7,48	1,89
CO (g kg <sup>-1</sup> )	0,70	9,91	31,17	5,86	0,59
P (mg kg <sup>-1</sup> )	0,06	5,27	54,97	6,84	1,30
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,51	3,78	12,72	2,72	0,72
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,04	0,83	4,36	0,57	0,68
K <sup>+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,01	0,25	2,95	0,28	1,14
SB (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,67	4,86	16,37	3,25	0,67
CTC pH 7,0	3,49	9,39	20,45	4,00	0,43
V (%)	10,43	46,96	81,64	14,11	0,30

Continua...

Continuação...					
Basalto e Arenito (448 amostras)					
Atributos	Mínimo	Média	Máximo	DP	CV (%)
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	185	488	855	189	0,39
Silte (g kg <sup>-1</sup> )	10	87	515	81	0,93
Areia (g kg <sup>-1</sup> )	5	425	795	247	0,58
Basalto (212 amostras)					
NT (g kg <sup>-1</sup> )	0,51	1,77	6,22	0,81	2,18
CT (g kg <sup>-1</sup> )	5,28	16,34	72,37	8,27	1,98
CO (g kg <sup>-1</sup> )	1,56	12,11	31,17	5,81	2,09
P (mg kg <sup>-1</sup> )	0,06	5,38	54,97	7,50	0,72
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	1,34	6,13	12,72	2,07	2,96
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,24	1,11	4,36	0,64	1,74
K <sup>+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,01	0,35	2,95	0,35	1,01
SB (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	1,72	7,59	16,37	2,58	2,95
CTC pH 7,0	7,13	12,97	20,45	2,76	4,70
V (%)	22,04	57,33	81,64	10,42	5,50
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	315	670	855	78,43	8,55
Silte (g kg <sup>-1</sup> )	20	154	515	72,64	2,12
Areia (g kg <sup>-1</sup> )	5	176	425	65,68	2,68
Arenito (236 amostras)					
NT (g kg <sup>-1</sup> )	0,29	1,04	2,17	0,56	1,85
CT (g kg <sup>-1</sup> )	3,80	12,41	24,69	6,15	2,02
CO (g kg <sup>-1</sup> )	0,70	8,10	18,93	5,20	1,56
P (mg kg <sup>-1</sup> )	0,10	4,93	40,54	5,98	0,82
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,51	1,69	9,34	0,87	1,93
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,04	0,59	1,83	0,35	1,67
K <sup>+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,01	0,17	0,89	0,18	0,95
SB (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,67	2,45	10,96	1,15	2,14
CTC pH 7,0	3,94	6,25	14,64	1,26	4,96
V (%)	10,43	37,76	74,86	9,83	3,84
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	185	326	550	74,70	4,36
Silte (g kg <sup>-1</sup> )	10	28	50	9,83	2,82
Areia (g kg <sup>-1</sup> )	430	647	795	75,37	8,58

Na Tabela 5.5.1.1 os dados foram separados em função do material de origem dos solos, e apresentaram alta variabilidade, neste caso, devido as profundidades de amostragem. Solos desenvolvidos de basalto (LVef/NVef) apresentaram maiores teores médios para os atributos químicos do que os solos

desenvolvidos de arenito (LVd), devido o material de origem basalto ter maior fertilidade natural (KER, 1997). Além disso, o uso atual dessas áreas também contribuem para essa maior fertilidade: área com sucessão soja/milho adubada com frequência, mata nativa, e, pousio, onde tem-se acumulo de matéria orgânica. Em contrapartida, o solo proveniente de arenito, além de apresentar menor fertilidade natural, vem sendo explorado com pastagem com alta taxa de lotação animal e emprego esporádico de adubação orgânica.

Para todas as situações consideradas, os teores de carbono total foram superiores aos teores de carbono orgânico (Walkley & Black). Os teores médios de carbono total para solos basálticos foi de 16,34 g kg<sup>-1</sup> e para solos areníticos de 12,41 g kg<sup>-1</sup>, já o carbono orgânico apresentou teores médios de 12,11 g kg<sup>-1</sup> para basalto e 8,10 g kg<sup>-1</sup> para arenito. Os menores teores de carbono orgânico estão relacionados a incompleta oxidação do carbono pelo dicromato (14 a 40 % do C total), pois este não oxida as frações inorgânicas ou o carbono protegido pela fração mineral (SATO et al., 2014). Já os maiores teores de carbono total se justificam pela oxidação de todas as frações do carbono total (McCARTY et al., 2010).

A amplitude de variação dos teores de P, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e K<sup>+</sup>, tanto para o solo de basalto quanto para o solo de arenito, é fortemente influenciada pela junção dos bancos de dados das camadas superficial (0 - 20 cm) e subsuperficial (60 - 80 cm). Os teores máximos são provenientes da camada superficial, influenciados pelos maiores teores de matéria orgânica, pelas práticas de adubação e calagem, e adubação orgânica (arenito) nessa camada.

De acordo com a SBCS/NEPAR (2017), os teores máximos de P Mehlich-1 nos solos de basalto e arenito são considerados muito altos (54,97 e 40,54 mg kg<sup>-1</sup>). No solo de basalto estes teores podem estar associados a amostras coletadas em linhas de plantio, e no solo de arenito em áreas de depósito de adubo orgânico, devido a adubação desuniforme. Além do mais, os altos teores de P podem estar relacionados ao teor de matéria orgânica e a atividade biológica, onde os maiores teores de ácidos húmicos e fúlvicos da camada superficial tendem a reduzir a adsorção de fosfato no solo, através da competição pelos sítios de troca aniônica (FONTANA et al., 2008). Já os teores mínimos de P (0,06 e 0,10 mg kg<sup>-1</sup>) são considerados muito baixos, e são provenientes da camada subsuperficial do solo. Nessa camada, os teores de P estão relacionados ao grau de intemperização,

mineralogia e textura do solo (REINHEIMER; GATIBONI; KAMINSKI, 2008), sendo que, solos mais intemperizados, com maior teor de argila, e maior quantidade de óxidos de ferro e alumínio tendem a adsorver fosfato (DONAGEMMA et al., 2008; EBERHARDT et al., 2008).

Para o cálcio trocável os teores máximos foram de 12,72 e 9,34  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ , considerados muito alto e alto para basalto e arenito, respectivamente; já os teores mínimos foram de 1,34 e 0,51  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ , considerados médio e baixo. Para o magnésio trocável os teores máximos foram de 4,30 e 1,83  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ , muito alto e alto para basalto e arenito, respectivamente; os teores mínimos foram de 0,24 e 0,04  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ , ambos considerados baixos (SBCS/NEPAR, 2017). Os teores de Ca e Mg muito altos e altos na camada superficial para os solos de basalto e arenito, podem ser atribuídos a prática da calagem na superfície. Assim sendo, a percolação desses cátions ocorre com menor intensidade na camada subsuperficial, acarretando em teores menores nesta camada (REINHEIMER et al., 2000). Porém, se a prática da calagem ocorrer com maior frequência os teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  em profundidade podem ser aumentados (COSTA et al., 2016).

Os teores máximos de potássio disponível foram considerados muito alto (2,95 e 0,89  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ ) e os teores mínimos, muito baixo (SBCS/NEPAR, 2017). Os teores muito altos na camada superficial foram influenciados pelas práticas de adubação nas áreas.

Os outros atributos químicos, como SB, CTC e V, estão relacionados aos teores de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  presentes no solo, e, quanto mais alto os teores desses cátions, maiores serão os seus valores (NOVAIS; MELLO, 2007). Solos que apresentam maiores teores de argila apresentam maiores quantidades de cátions trocáveis do que solos mais arenosos, assim, solos argilosos tendem a apresentar naturalmente maiores valores de SB, CTC e V (LOPES, 1998; LOPES; GUILHERME, 2007).

### 5.5.2 Caracterização dos Espectros

Os espectros na região do NIR são capazes de fornecer informações diretas sobre as proporções dos constituintes orgânicos das moléculas,

principalmente os que apresentam ligações O-H, C-H, N-H, C-O, C-N, N-O, C-C que são considerados constituintes primários (MORON; COZZOLINO, 2003; STENBERG; VISCARRA ROSSEL, 2010, NOCITA et al., 2015). No entanto, constituintes considerados secundários, como P, Ca, Mg, K, CTC, não apresentam informações diretas nesses espectros, e para serem preditos devem estar ligados a algum constituinte primário (NDUWAMUNGU et al., 2009).

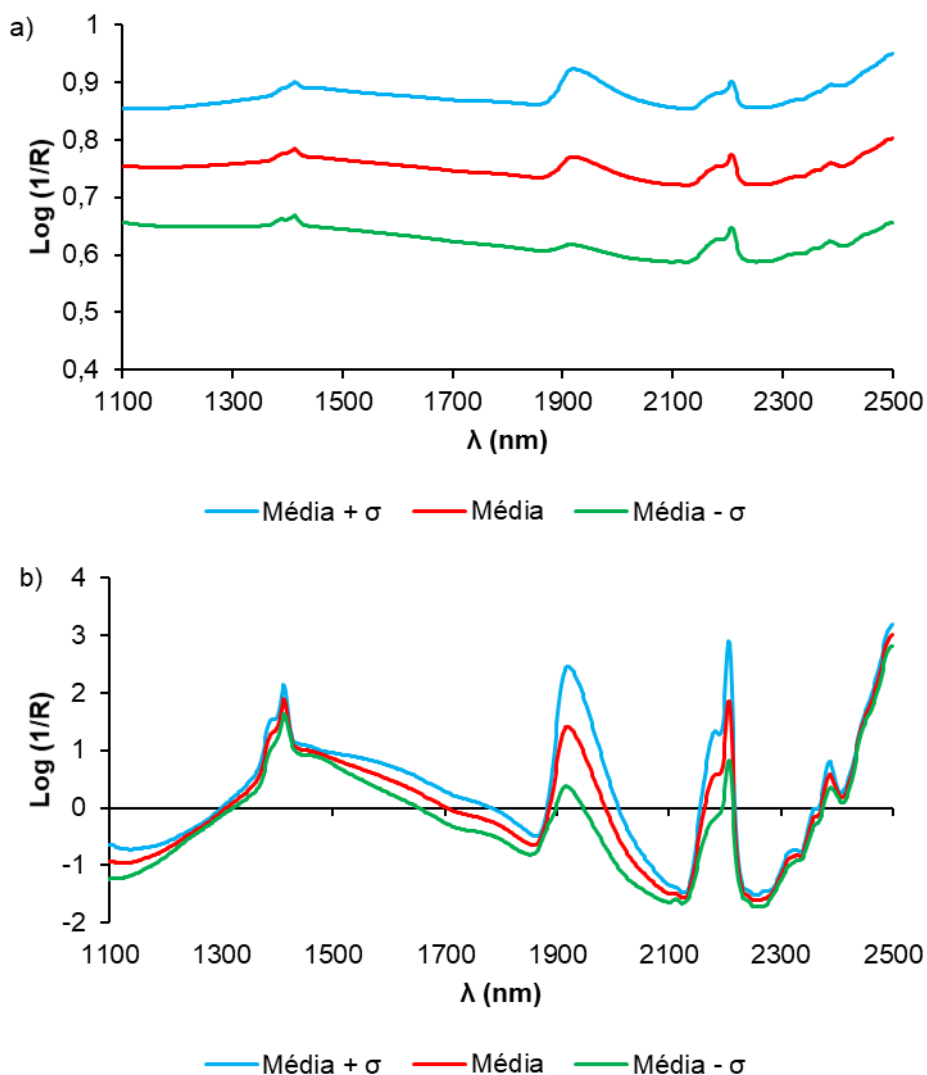
Na Figura 5.5.2.1 (a) estão apresentados os espectros médios dos solos de basalto e arenito sem a utilização de pré-tratamento espectral, podendo ser observadas quatro regiões distintas com características de absorção. Na Figura 5.5.2.1 (b) estão apresentados os espectros médios desses solos com a utilização do pré-tratamento espectral SNVD 1 4 4 1, que melhorou a linha de base e aumentou a intensidade das bandas de absorção, permitindo observar com mais facilidade as mesmas quatro regiões que apresentam bandas de absorção.

A primeira região de absorção situa-se entre 1350 e 1450 nm, e os albedos se referem ao primeiro sobretom de estiramento das ligações O-H, podendo estar relacionadas a água ou a metais hidratados (VISCARRA ROSSEL; CHEN, 2011). Além disso, segundo Vicente e Souza Filho (2011), esta região também pode estar associada as diferenças nos teores de caulinita, devido ao primeiro sobretom das moléculas de H<sub>2</sub>O ligadas a esse mineral. A segunda região encontra-se entre 1850 e 2030 nm, e está relacionada a água intersticial e as combinações de estiramentos e flexões das ligações O-H presentes nas moléculas de H<sub>2</sub>O (CLARK et al., 1990; JANIK et al., 1998). As moléculas de H<sub>2</sub>O podem apresentar fortes ligações com os cátions Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> (JANIK et al., 1998), dependendo da natureza e do potencial de hidratação dos cátions.

A terceira região está localizada entre 2100 e 2300 nm, e corresponde as combinações de estiramento de ligações O-H do carbono orgânico, ou podem estar relacionadas a presença de caulinita ou gibbsita (MADEIRA NETTO; BAPTISTA, 2000; LACERDA et al., 2016; RAMAROSON et al., 2018).

A quarta região de absorção se concentra em 2400 nm, e está relacionada as ligações de C-O (MADEIRA NETTO; BAPTISTA, 2000), ligações C-H, N-H e R-OH (XIAOBO et al., 2010).

**Figura 5.5.2.1.** Absorbância do espectro médio sem tratamento espectral (a) e com tratamento espectral SNVD 1 4 4 1 (b) na região NIR (1.100 - 2.500 nm), de solos desenvolvidos de basalto e arenito.



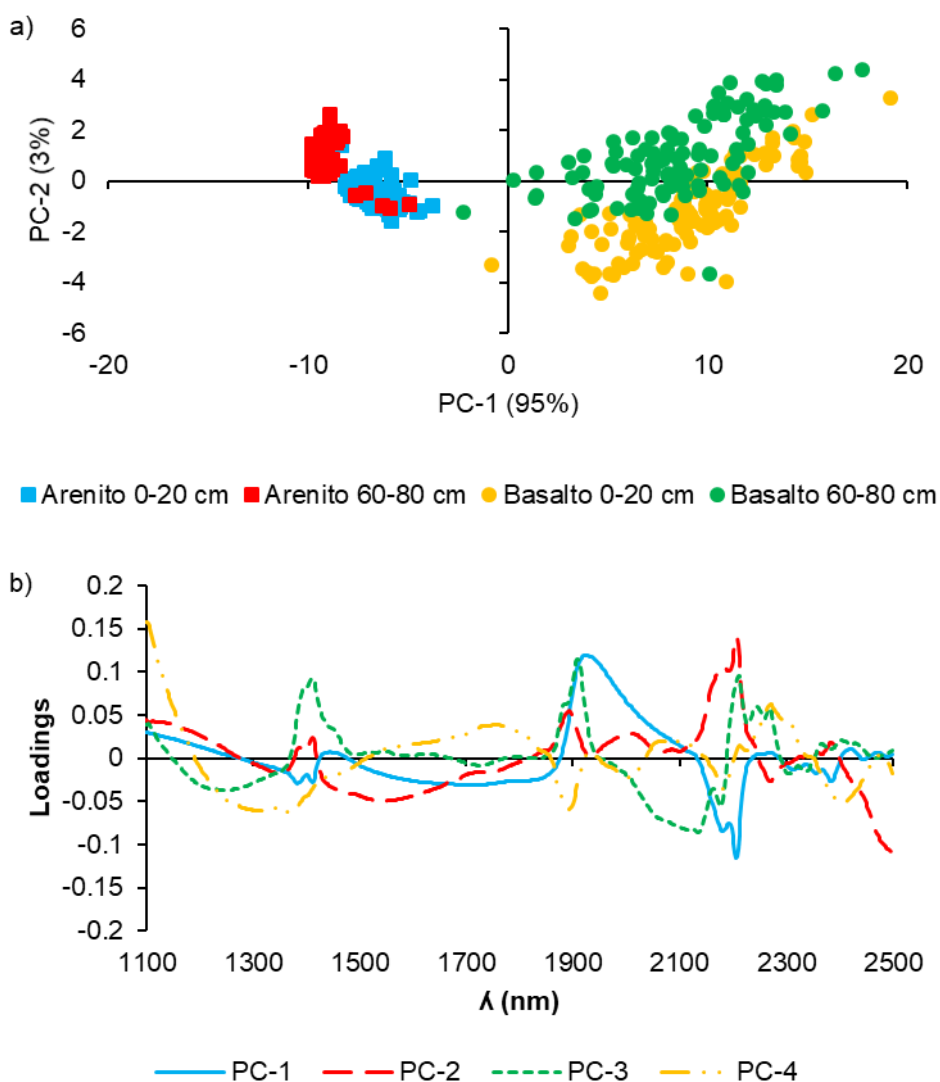
### 5.5.3 Análise de componentes principais – ACP

Por meio da utilização da análise de componentes principais verificou-se que as quatro primeiras componentes (CP) foram suficientes para expressar 100% da variabilidade dos dados espectrais. Na Figura 5.5.3.1 (a) estão dispostos os escores dos espectros das CPs 1 e 2. A CP-1 explicou 95% da variabilidade espectral, e através dessa CP foi possível diferenciar os solos de acordo com o material de

origem. A CP-2 explicou 3% da variabilidade espectral e possibilitou diferenciar as duas profundidades utilizadas.

Os autovetores da ACP (Figura 5.5.3.1 b) permitiram identificar as regiões espectrais que contribuíram para a obtenção de cada componente, possibilitando verificar uma relação entre as informações espectrais e as propriedades químicas, sabendo-se que as regiões espectrais dos autovetores das CPs correspondem as mesmas do espectro original.

**Figura 5.5.3.1.** Resultados dos escores das componentes principais 1 e 2 de amostras de solos desenvolvidos sobre basalto e arenito (a) e os autovetores referentes as quatro primeiras CP (b).



#### 5.5.4 Calibração "global"

Na Tabela 5.5.4.1 estão apresentados os resultados da etapa de calibração para os modelos com melhor desempenho para os atributos químicos e granulométricos dos solos de basalto e arenito, utilizando os parâmetros de avaliação SEC,  $SECV_c$ ,  $R^2_c$ ,  $RPD_c$  e  $RER_c$ .

Além dos atributos primários como o N total, C total, C orgânico, argila e areia, também houve bons resultados para atributos secundários como o Ca, SB e CTC, corroborando com outros trabalhos como os de Chang et al. (2001); Cozzolino e Morón (2003); Zornosa et al. (2008); Viscarra Rossel e Webster (2012). Para a V% e o silte, os resultados foram menos promissores, porém, podem ser considerados satisfatórios para a etapa de calibração.

Contudo, nem todos atributos apresentaram boa calibração, como é o caso de P,  $Mg^{2+}$  e  $K^+$ , não sendo capazes de serem preditos através da espectroscopia de infravermelho próximo, como descrito em Soriano-Disla et al. (2014). Existem diversas razões que contribuem para que os atributos secundários não possam ser preditos, ou apresentem baixa capacidade de predição, entre eles, o tipo de ligação química presente em cada atributo, pois, para que eles possam ser preditos, eles devem estar ligados a algum constituinte primário (ZORNOSA et al., 2008).

**Tabela 5.5.4.1.** Parâmetros da etapa de calibração dos modelos NIRS para características químicas e granulométricas de solos desenvolvidos a partir de basalto e arenito.

Atributos	N	SEC	$SECV_c$	$R^2_c$	$RPD_c$	$RER_c$
NT (g kg <sup>-1</sup> )	300	0,26	0,29	0,87	3,10	22,72
CT (g kg <sup>-1</sup> )	300	2,14	2,83	0,86	3,60	32,01
CO (g kg <sup>-1</sup> )	300	2,22	2,34	0,84	2,67	13,73
P (mg kg <sup>-1</sup> )	300	5,41	5,97	0,32	1,34	10,05
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	300	1,18	1,31	0,77	2,33	10,27
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	300	0,35	0,40	0,57	1,75	12,40
K <sup>+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	300	0,24	0,25	0,34	1,27	12,02
SB (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	300	1,30	1,49	0,80	2,53	11,77
CTC pH 7,0	300	1,42	1,60	0,84	2,83	11,44
V (%)	300	7,25	8,02	0,68	1,95	8,94
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	300	59,75	61,97	0,89	3,20	11,21
Silte (g kg <sup>-1</sup> )	300	48,05	50,11	0,65	1,77	10,51
Areia (g kg <sup>-1</sup> )	300	59,47	62,31	0,94	4,17	13,28

Para todos os atributos que obtiveram calibração satisfatória foi realizada a etapa de validação. Na Tabela 5.5.4.2 estão descritos somente os atributos que apresentaram resultados satisfatórios para esta etapa, considerando o SEP,  $R^2_v$ ,  $RPD_v > 2$  e  $RER_v > 10$ .

O NT apresentou SEP = 0,21 g kg<sup>-1</sup>,  $R^2_v = 0,90$ ,  $RPD_v = 3,19$  e  $RER_v = 11,36$ , valores considerados satisfatórios (Figura 5.5.4.1 a), corroborando com resultados encontrados por Morón e Cozzolino (2002) que trabalharam com solos do Uruguai ( $SEP_v = 0,4$  g kg<sup>-1</sup>,  $R^2_v = 0,73$  e  $RPD_v = 2,6$ ), Madari et al. (2006) em solos do Cerrado, Brasil ( $R^2_v = 0,97$ ); e Felix et al. (2016) em solos desenvolvidos de basalto, Paraná, Brasil (SEP = 0,28 g kg<sup>-1</sup>,  $R^2_v = 0,83$  e  $RPD_v = 2,38$ ), confirmando a eficiência da espectroscopia de infravermelho próximo para a predição de nitrogênio total do solo. Os grupos amina da matéria orgânica constituem um componente importante do NT e são fortemente ativos no infravermelho (STENBERG; VISCARRA ROSSEL, 2010).

Para o CT (Figura 5.5.4.1 c), os valores de predição de SEP = 1,87 g kg<sup>-1</sup>,  $R^2_v = 0,92$ ,  $RPD_v = 3,60$  e  $RER_v = 13,22$  são considerados satisfatórios. Para o CO os valores também foram considerados satisfatórios, apresentando SEP = 2,38 g kg<sup>-1</sup>,  $R^2_v = 0,83$ ,  $RPD_v = 2,39$  e  $RER_v = 9,34$ . As predições de Carbono são satisfatórias devido as moléculas de C estarem dispostas por toda a extensão do espectro (XIAOBO et al., 2010, NOCITA et al., 2015) e, além disso, por apresentarem ligações com moléculas de H, O, N e outros radicais (PASQUINI, 2003; STENBERG et al., 2010). A melhor predição do CT em relação ao CO está relacionada com o método de referência, pois a metodologia de determinação de CT extrai todas as formas de carbono encontradas no solo, além de ser considerado um método mais preciso. Já o método de determinação do CO (Walkley & Black) oxida apenas parte do carbono encontrado no solo (SATO et al., 2014), e essa relação do CO com os comprimentos de onda mais suscetíveis à influência da umidade e da mineralogia do solo nos comprimentos de onda 1400, 1900, 1100 a 1200 e 2400 correspondem a essas frações (FELIX et al., 2016).

Para Ca<sup>2+</sup>, SB e CTC também foram verificados resultados consistentes, enquanto, para V% os índices foram considerados baixos, pois alguns parâmetros ( $RPD_v$  e o  $RER_v$ ) apresentaram valores abaixo daqueles considerados adequados. A boa predição do Ca pelo NIR pode estar relacionada a matéria orgânica

ou as argilas, que apresentam grupos funcionais com cargas negativas responsáveis pela adsorção desse cátion (CHANG et al., 2001; ZORNOZA et al., 2008). A SB, CTC e a V% foram estimadas com base nos teores dos cátions (Ca, Mg, K) e, portanto, também apresentaram boa capacidade de predição por espectroscopia de infravermelho.

Os teores de argila apresentaram boa predição para os solos estudados, isto ocorre devido a constituição dos minerais que a compõe, principalmente pelos grupos funcionais OH presentes nesses minerais (VISCARRA ROSSEL et al., 2009). Os valores de  $SEP = 52,22 \text{ g kg}^{-1}$ ,  $R^2_v = 0,91$ ,  $RPD_v = 3,26$  e  $RER_v = 11,49$  foram superiores aos encontrados por Vendrame et al. (2012) quando utilizaram solos do Cerrado,  $R^2_v = 0,74$ ,  $SEP = 68,9 \text{ g kg}^{-1}$  e  $RPD_v = 2,0$ , e inferiores aos encontrados por Franceschini et al. (2013) em solos do Centro-Oeste do Brasil com diferentes texturas  $R^2_v = 0,92$ ,  $SEP = 52,42 \text{ g kg}^{-1}$ ,  $RPD_v = 3,59$ .

A predição dos teores de silte não foi satisfatória, pois alguns parâmetros como  $RPD_v$  e  $RER_v$  estão abaixo do recomendado. Esses resultados estão relacionados com o método de determinação do silte (método da pipeta). Nesse método, os teores de silte são estimados com base na diferença dos valores de argila + areia (RUIZ, 2005; CUNHA et al., 2014). Além disso, a matéria orgânica, pode se unir a partículas de caulinita, gibbsita e quartzo, dando origem a microagregados de difícil dispersão, superestimando os teores de silte (SUZUKI et al., 2015).

Os parâmetros estatísticos utilizados conferem boa predição para os teores de areia (Figura 5.5.4.1 s). No entanto, foram utilizadas amostras de solos com materiais de origem que apresentam grande discrepância textural. Assim, o modelo apresentou um conjunto de amostras agrupado na base da figura e outro no topo. Dessa forma, esse modelo é adequado para a predição de areia.

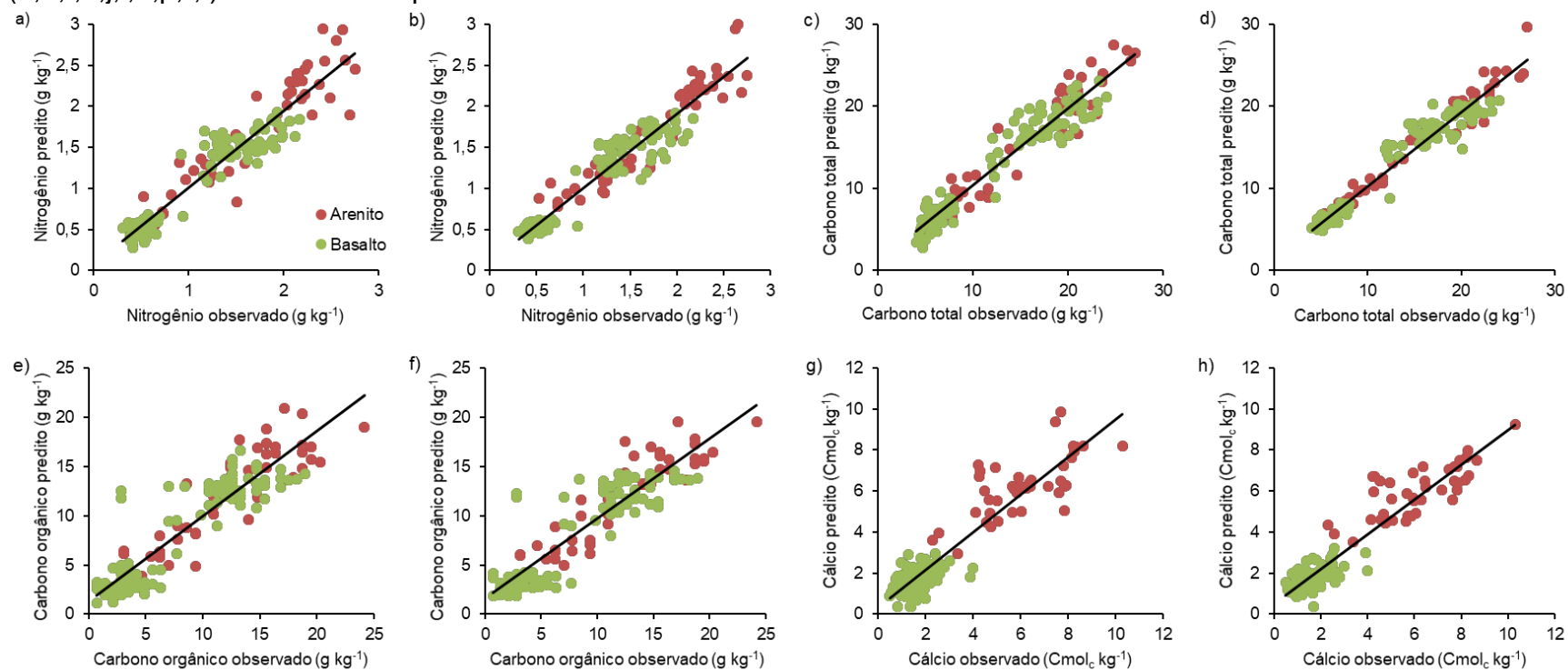
No intuito de melhorar o modelo de predição para a areia foram gerados modelos diferentes para cada material de origem, e os resultados estão apresentados na Figura 5.5.4.2 (a) e (c) para arenito e basalto, respectivamente. Quando os solos foram separados por material de origem não foi possível a predição da areia, pois os parâmetros apresentados são inferiores aos estabelecidos. Segundo Bellinaso et al. (2010), o motivo pelo qual não foi possível predizer a areia quando desenvolveu modelos diferentes para cada solo está relacionado ao principal constituinte dessa fração nesses solos, o quartzo, que pode apresentar forte albedo

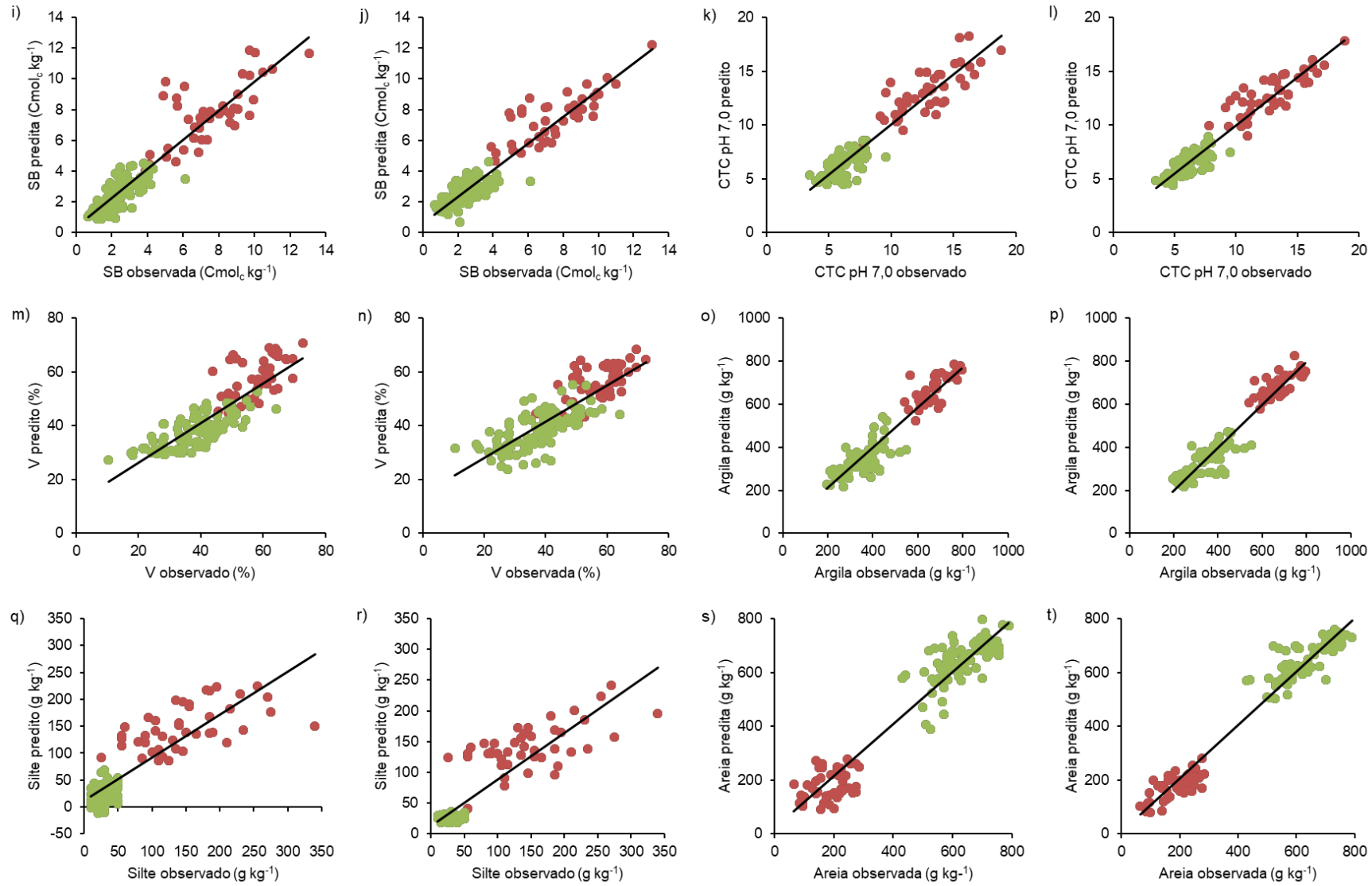
na espectroscopia, mas, não apresenta feições de absorção no espectro. Entretanto, os solos argilosos estudados podem apresentar outros minerais na fração areia, como a magnetita, maghemita e ilmenita (GHIDIN et al., 2006), que são minerais opacos e podem mascarar as bandas de absorção (DEMATTÊ et al., 2004; LIU et al., 2013).

**Tabela 5.5.4.2.** Parâmetros da predição dos modelos da calibração "global" e "LOCAL" para as características químicas e granulométricas de solos desenvolvidos a partir de basalto e arenito.

Atributos	Calibração "global"								Calibração "LOCAL"							
	N	R <sup>2</sup> <sub>c</sub>	SEP	RPD <sub>c</sub>	RER <sub>c</sub>	Bias <sub>c</sub>	Slope <sub>c</sub>	RMSE <sub>c</sub>	N	R <sup>2</sup> <sub>v</sub>	SEP	RPD <sub>v</sub>	RER <sub>v</sub>	Bias <sub>v</sub>	Slope <sub>v</sub>	RMSE
<b>NT (g kg<sup>-1</sup>)</b>	148	0,90	0,21	3,19	11,36	0,12	0,97	0,21	148	0,92	0,19	3,61	12,84	0,02	1,02	0,19
<b>CT (g kg<sup>-1</sup>)</b>	148	0,92	1,87	3,60	13,22	-0,15	0,99	1,87	148	0,95	1,53	4,40	15,02	0,01	1,05	1,53
<b>CO (g kg<sup>-1</sup>)</b>	148	0,83	2,38	2,39	9,84	-0,08	0,96	2,38	148	0,83	2,36	2,42	9,94	0,09	1,02	2,36
<b>Ca<sup>2+</sup> (cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>)</b>	148	0,86	0,87	2,65	11,25	-0,08	0,94	0,87	148	0,89	0,77	3,00	12,73	-0,04	1,05	0,77
<b>SB (cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>)</b>	148	0,87	1,03	2,64	12,09	-0,15	0,92	1,02	148	0,89	0,90	3,01	13,79	-0,09	1,03	0,90
<b>CTC pH 7,0</b>	148	0,90	1,14	3,05	13,43	-0,19	0,96	1,14	148	0,92	1,01	3,46	15,20	-0,16	1,03	1,01
<b>V (%)</b>	148	0,74	6,58	1,98	9,45	-0,11	1,01	6,58	148	0,69	7,23	1,81	8,60	-0,3	1,03	7,23
<b>Argila (g kg<sup>-1</sup>)</b>	148	0,91	52,22	3,26	11,49	3,88	0,98	52,22	148	0,93	46,45	3,67	12,92	2,24	0,94	46,45
<b>Silte (g kg<sup>-1</sup>)</b>	148	0,75	33,14	1,98	9,96	0,68	0,94	33,14	148	0,79	30,32	2,16	10,88	2,14	1,04	30,32
<b>Areia (g kg<sup>-1</sup>)</b>	148	0,93	61,02	3,61	11,88	-3,76	0,96	61,02	148	0,96	45,41	4,85	15,97	-4,66	0,96	45,41

**Figura 5.5.4.1.** Resultados da etapa de validação da predição dos modelos de calibração "global" (a,c,e,g,i,k,m,o,q,s) e "LOCAL" (b,d,f,h,j,l,n,p,r,t) dos atributos químicos do solo.





### 5.5.5 Calibração "LOCAL"

Na intenção de melhorar a predição dos atributos do solo utilizou-se a calibração "LOCAL", que gera um modelo de regressão específico para cada amostra analisada. Foi possível verificar que a calibração "LOCAL" também apresentou resultados satisfatórios para prever os atributos analisados (Tabela 5.5.4.2).

Na literatura são encontrados poucos trabalhos utilizando a calibração "LOCAL", sendo a maioria deles focados em atributos que apresentam relação direta com a espectroscopia de infravermelho próximo, como o carbono, nitrogênio, argila e alguns atributos biológicos (CABASSI et al., 2005; GENOT et al., 2011; RABENARIVO et al., 2013; PÉREZ-FERNÁNDEZ; ROBERTSON, 2016). Contudo, (CABASSI et al., 2005 e PÉREZ-FERNÁNDEZ; ROBERTSON, 2016) também avaliaram atributos secundários, como cátions trocáveis ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ), P, CTC, pH, areia e silte.

Neste trabalho, os resultados obtidos para o NT foram  $\text{SEP} = 0,19 \text{ g kg}^{-1}$ ,  $R^2_v = 0,92$ ,  $\text{RPD}_v = 3,61$  e  $\text{RER}_v = 12,84$ , (Figura 5.5.4.1 b), inferiores aos encontrados por Rabenarivo et al. (2013) quando utilizaram solos tropicais de Madagascar e obtiveram  $\text{SEP} = 0,14 \text{ g kg}^{-1}$ ,  $R^2_v = 0,97$  e  $\text{RPD}_v = 5,6$ , mas, mesmo assim, considerados satisfatórios. Para o CT esses mesmos autores também encontraram ótimos resultados de predição,  $\text{SEP} = 1,4 \text{ g kg}^{-1}$ ,  $R^2_v = 0,99$  e  $\text{RPD}_v = 8,6$ , superiores aos encontrados nesse estudo, com  $\text{SEP} = 1,53$ ,  $R^2_v = 0,95$ ,  $\text{RPD}_v = 4,40$  (Figura 5.5.4.1 d). Estes resultados demonstram a alta capacidade da espectroscopia de infravermelho próximo em prever NT e CT do solo por meio da calibração "LOCAL" em solos tropicais. A calibração "LOCAL" também foi utilizada por Pérez-Fernández e Robertson (2016) e Genot et al. (2011) para prever esses atributos com resultados satisfatórios em solos da Escócia e da Bélgica.

Os parâmetros avaliados para CO ( $\text{SEP} = 2,36 \text{ g kg}^{-1}$ ,  $R^2_v = 0,83$ ,  $\text{RPD}_v = 2,42$  e  $\text{RER}_v = 9,94$ ) são inferiores aos obtidos para CT, assim como na calibração "global". No entanto, foram superiores aos encontrados por Cabassi et al. (2005), quando utilizou solos da Itália e encontraram  $\text{SEP} = 6,9 \text{ g kg}^{-1}$ ,  $R^2_v = 0,67$ ,  $\text{RPD}_v = 1,4$  e  $\text{RER}_v = 2,4$ . Os resultados inferiores estão relacionados as metodologias

de referências utilizadas neste trabalho, que estão sujeitas a erros na execução, ou são baseadas somente em cálculos, como a utilizada por Cabassi.

Os resultados obtidos para o Ca trocável ( $SEP = 0,77 \text{ g kg}^{-1}$ ,  $R^2_v = 0,89$ ,  $RPD_v = 3,00$  e  $RER_v = 12,73$ ) foram melhores do que os encontrados por Pérez-Fernández e Robertson (2016), onde obtiveram  $SEP = 6,85 \text{ g kg}^{-1}$ ,  $R^2_v = 0,57$ , não alcançando bons resultados para a predição para este atributo.

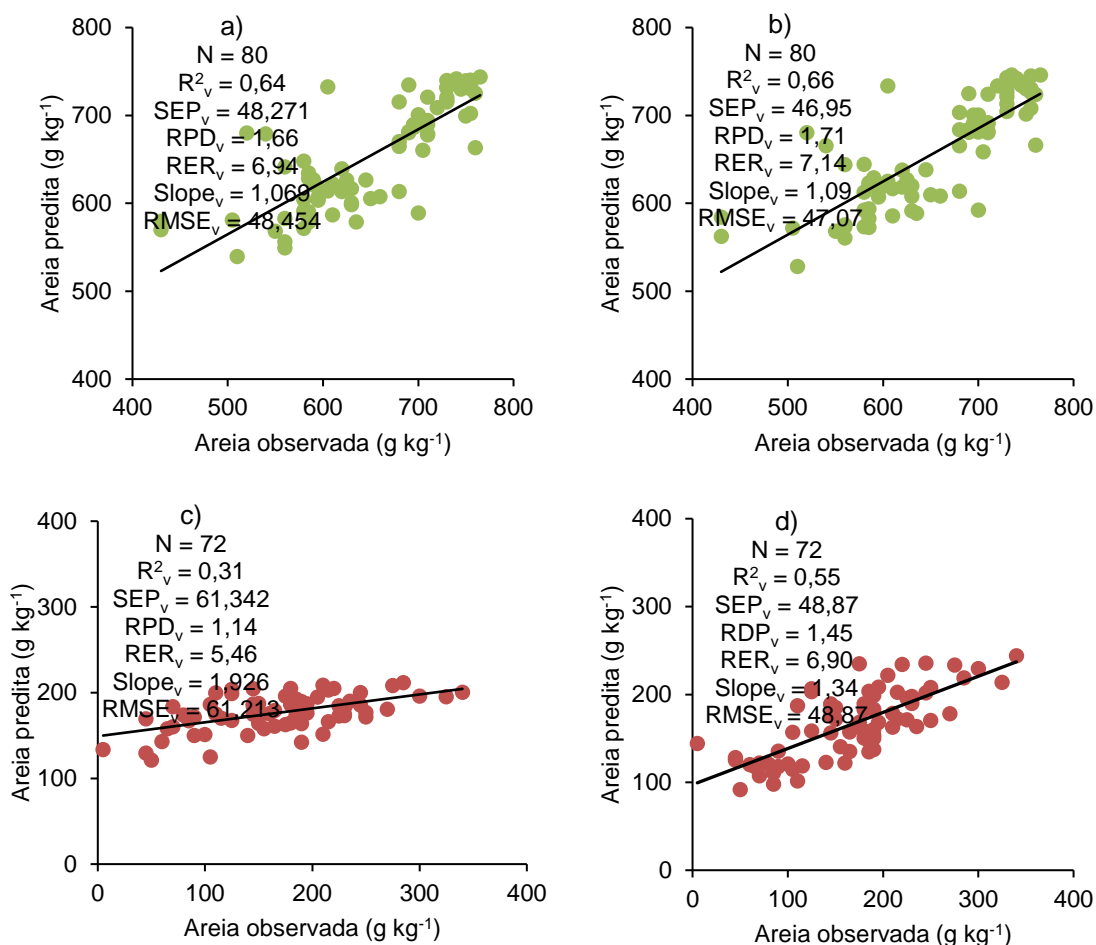
Genot et al. (2011) encontraram resultados não satisfatórios para a CTC,  $SEP = 3,3 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  e  $R^2_v = 0,73$ , valores inferiores aos obtidos neste trabalho,  $SEP_v = 1,01 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  e  $R^2_v = 0,92$ . Os valores para a CTC estão relacionados ao teor de cálcio presente no solo, assim como os valores de SB e V%, que também apresentaram resultados satisfatórios.

Os resultados para argila, silte e areia foram superiores a todos os demais trabalhos encontrados na literatura que utilizaram esses atributos. Pérez-Fernández e Robertson (2016), trabalhando com 121 amostras de diferentes tipos de solos da Escócia, encontraram  $R^2_v = 0,71, 0,73, 0,74$ ;  $SEP = 2,25, 10,23, 11,42$ ; para argila, silte e areia, respectivamente. No entanto, resultados não satisfatórios foram encontrados por esses mesmos autores ao utilizarem 250 amostras ( $R^2_v = 0,53, 0,45, 0,51$ ;  $SEP = 2,51, 14,81, 16,29$ ; para argila, silte e areia, respectivamente). Cabassi et al. (2005) trabalhando com solos da Itália tamisados a 2 mm não encontraram resultados satisfatórios para esses mesmos atributos.

Os resultados obtidos para a areia com a calibração "LOCAL" (Figura 5.5.4.1 t) podem ser considerados satisfatórios, no entanto, o modelo não foi eficiente, pelo mesmo motivo explicado anteriormente, para a calibração "global". Na tentativa de melhorar os modelos de calibração "LOCAL" para a areia, foram gerados modelos separados por material de origem. Os resultados obtidos para os solos oriundos de arenito foram considerados melhores do que os obtidos para os oriundos de basalto, porém, os modelos não foram considerados satisfatórios (Figura 5.5.4.2 b e d).

De acordo com Cabassi et al. (2005), bons resultados para a calibração "LOCAL" dependem da metodologia de referência, da qualidade dos espectros e dos tratamentos estatísticos utilizados.

**Figura 5.5.4.2.** Resultados da etapa de validação da predição dos modelos de calibração "global" (a, c) e "LOCAL" (b, d) do teor de areia de solos desenvolvidos de arenito (a, b) e basalto (c, d).



### 5.5.6 Comparações entre os modelos de calibração "global" e "LOCAL"

Para os atributos químicos, NT, CT, CO, Ca<sup>2+</sup>, SB, CTC, e para a granulometria do solo, os parâmetros de avaliação da eficiência dos modelos (R<sup>2</sup>, SEP, RPD > 2 e RER > 10) podem ser considerados satisfatórios para os dois tipos de calibração. Além disso, para a comparação dos modelos foram utilizados outros parâmetros que apresentam mais especificidade, como o "bias", "slope" e o RMSE, que confirmam a eficiência do modelo.

Com base nos parâmetros apresentados na Tabela 5.5.4.2. e na Figura 5.5.4.1, a calibração "LOCAL" gerou melhores resultados em termos de

precisão e acurácia para os atributos químicos e granulométricos do solo do que a calibração "global", exceto para o V%.

Na calibração "LOCAL" o  $R^2$  apresentou um aumento de 2,2 % para o NT, 3,2 % para o CT, 3,4 % para o Ca, 2,2 % para a SB, CTC e argila, 5,0 % para o silte, e 3,1 % para a areia. Para o CO não houve aumento do  $R^2$ . Ocorreu decréscimo do SEP na calibração "LOCAL" de 9,5 % para NT, 18,2 % para CT, 0,74 % para CO, 11,5 % para  $Ca^{2+}$ , 12,6 % para SB, 11,4 % para CTC, 11 % para argila, 8,5 % para silte, e 25,6 % para areia. Os valores de RPD e RER aumentaram em 11,6 e 11,5 % para NT, 18,2 e 12,0 % para CT, 1,6 e 1,0 % para CO, 11,7 e 11,6 % para  $Ca^{2+}$ , 12,3 e 12,3 % para SB, 11,8 e 11,6% para CTC, 11,2 e 11,1 % para argila, 8,3 e 8,5 % para silte, e 25,6 e 25,6 % para areia.

Para a calibração "global", os valores dos parâmetros só foram melhores para o V%, com aumento de 6,8, 8,6 e 9,0 % para o  $R^2$ , RPD e RER, e diminuição do SEP em 9 %.

Em relação ao "*bias*", os valores para CO, silte e areia foram mais distantes de 0 para a calibração "LOCAL". Já para a "*slope*", os valores mais distantes de 1 na calibração "LOCAL" foram o CT, V% e argila. O RMSE foi mais baixo, exceto para o V% na calibração "LOCAL".

De acordo com Cabassi et al. (2005), Genot et al., (2011), Rabenarivo et al. (2013) e Pérez-Fernández et al. (2016), a calibração "LOCAL" foi melhor para a maior parte dos atributos estudados por eles em diferentes tipos de solo, principalmente aqueles que apresentam ligações fortemente correlacionadas ao NIRS.

Por utilizar um modelo específico para cada amostra analisada a calibração "LOCAL" apresenta melhor desempenho do que a calibração "global" que utiliza apenas um modelo para um conjunto de amostras (SHENK; WESTERHAUS; BERZAGHI, 1997).

## 5.6 CONCLUSÕES

Foi possível diferenciar o conjunto amostral pelo material de origem e pela profundidade de coleta, indicando que os solos apresentam características espectrais específicas para cada material de origem e para cada profundidade do solo.

As predições de NT, CT, CO, Ca<sup>2+</sup>, SB, CTC, argila apresentaram ótimos resultados para a calibração "global" e "LOCAL". A calibração "LOCAL" apresentou maior precisão e melhor capacidade de predição.

A predição dos teores de V% e silte não foram tão eficientes quanto as outras predições, para os dois tipos de calibração, mostrando maior necessidade de estudos desses atributos, pois a baixa predição está relacionada com os métodos de referência. A predição da areia não foi possível devido a discrepância do material de origem, tornando o modelo inviável para sua utilização.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A realização deste trabalho permitiu evidenciar que a espectroscopia de infravermelho próximo pode ser utilizada para prever atributos químicos, granulométricos e identificar solos tropicais. Com isso, é possível eliminar a utilização de reagentes, além de diminuir o tempo de realização das análises de solo.

As amostras de solo apresentaram comportamentos espectrais distintos, devido aos níveis de intemperismo, composição química e mineralógica, o que permitiu identificar os solos nos perfis e nas profundidades, bem como separar os mesmos de acordo com seu material de origem.

Não foi possível a predição dos atributos mineralógicos quando os modelos foram testados para o conjunto basalto e arenito, possivelmente devido a heterogeneidade das amostras.

As melhores predições com os modelos “global” e “LOCAL” foram para os atributos químicos primários, como o carbono e o nitrogênio, que apresentaram relações diretas com os espectros, devido suas ligações químicas. Outros atributos como  $\text{Ca}^{2+}$ , SB, CTC pH 7,0, V, argila, também foram preditos com êxito.

Mesmo com resultados promissores para a utilização da espectroscopia NIR em solos tropicais desenvolvidos a partir de basalto e arenito, mais estudos devem ser realizados com outros solos derivados desses e de outros materiais de origem, a fim de melhorar os modelos de predição, com o propósito de efetivar a espectroscopia NIR como técnica para auxiliar na identificação e predição de atributos do solo.

## REFERÊNCIAS

- AFSETH, N.K.; KOHLER, A. Extended multiplicative signal correction in vibrational spectroscopy, a tutorial. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.1, p.1-8, 2012.
- ARAÚJO, M.A.; TORMENA, C.A.; SILVA, A.P. Propriedades físicas de um latossolo vermelho distrófico cultivado e sob mata nativa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 337-345, 2004.
- BANNINGER, D.; LEHMANN, P.; FLÜELER, 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, n.5, p.772-777, 1989.
- BARROS NETO, B.; PIMENTEL, M.F.; ARAÚJO, M.C.U. Recomendações para calibração em química analítica – Parte I. Fundamentos e calibração com um componente. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 856-865, 2002.
- BECEGATO, V.A.; FERREIRA, F.J.F. Gamaespectrometria, resistividade elétrica e susceptibilidade magnética de solos agrícolas no noroeste do Estado do Paraná. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 23, n. 4, p. 371-405, 2005.
- BELLINASSO, H.; DEMATTÊ, J.A.M.; ROMEIRO, S.A. Soil spectral library and its use in soil classification. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v. 34, p. 861-870, 2010.
- BEN-DOR, E.; HELLER, D.; CHUDNOVSKY, A. A novel method of classifying soil profiles in the using optical means. **Soil Science Society American Journal**, v.72, p.1113-1123, 2008.

BHERING, S.B.; SANTOS, H.G. **Mapa de solos do Estado do Paraná. Legenda atualizada**. Rio de Janeiro, Embrapa Florestas/Embrapa Solos/Instituto Agronômico do Paraná, 2008. 74p.

BIGHAM, J.M.; FITZPATRICK, R.W.; SCHULZE, D.G. Iron Oxides. . In: DIXON, J.B.; SCHULZE, D.G. **Soil Mineralogy whith Environmental Applications**. Soil Science Society of America, Medison, Wisconsin, 2002. p.323-366.

BORGGAARD, O.K. The influence of iron oxides on phosphate adsorption by soil. **J. Soil Sci.**, 34:333-341, 1983.

BRADY, N.C.; WEIL, R.R. **Elementos da natureza e propriedades dos solos**. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2013. 686p.

BRAGA, J.W.B.; POPPI, R.J. Figures of merit for the determination of the polymorphic purity of carbamazepine by infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 93, p. 2124-2134, 2004.

BRERETON, R. G. Introduction to multiplicative calibration in analytical chemistry. **The Analyst**, v.125, p.2125-2154, 2000.

BRO, R.; SMILDE, A.K. Principal component analysis. **Analytical Methods**, v.6, p.2812-2831, 2014.

BROWN, D.J.; SHEPHERD, K.D.; WALSH, M.G.; MAYS, M.D.; REINSCH, T.G. Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, v.132, p.273-290, 2006.

BRUNET, D.; BARTHÈS, B.G.; CHOTTE, J.L.; FELLER, C. 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.

**Biosystems Engineering**, v.100, p.448-452, 2008.

BURNS, D.A.; CIURCZAK, E.W. **Handbook of near-infrared analysis**. 3ª ed. Boca Raton/ CRC, 2007. 808p.

CABASSI, G.; MARINO GALLINA, P.; PIOMBINO, M.; ORFEO, D.; MAFFIOLI, G. Estimation of the properties of heterogeneous soils on a multi regional scale in Italy using near infrared spectroscopy and LOCAL calibration procedures. **Applications**, p. 341-350, 2005.

CARDOSO, A.; POTTER, R.; DEDECEK, R.A. Estudo comparativo da degradação de solos pelo uso agrícola no Noroeste do estado do Paraná. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 27, p.349- 353, 1992.

CARVALHO, A.P. Solos do arenito Caiuá. In: CARVALHO, A.P. **Solos altamente susceptíveis a erosão**. Jaboticabal, FCAUNESO/SBCS, 1994. p.39-50.

CARVALHO JUNIOR, I. A. **Influência da mineralogia e da matéria orgânica na agregação, cor e radiometria de solos altamente intemperizados do Estado de Minas Gerais**. 2000. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

CÉCILLON, L.; BARTHÈS, B.G.; GOMEZ, C.; ERTLEN, D.; GENOT, V.; HEDDE, M.; STEVENS, A.; BRUN, J. J. Assessment and monitoring of soil quality using near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS). **European Journal of Soil Science**, v.60, p.770–784, 2009.

CELLIGOI, A. **Recursos hídricos subterrâneos da Formação Serra Geral em Londrina - PR**. 1993. 108 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrologia) – Universidade de São Paulo – Instituto de Geociências, São Paulo, 1993.

CEZAR, E.; NANNI, M.R.; CHICATI, M.L.; SOUZA JUNIOR, I.G.; COSTA, A.C.S. Avaliação e quantificação das frações silte, areia e argila por meio de suas respectivas reflectâncias. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, p. 1157 – 1165, 2012.

CHANG, C. W.; LAIRD, D. A.; MAUSBACH, M. J.; HURBURGH, C. R. Near-infrared reflectance spectroscopy–principal components regression analyses of soil properties. **Soil Science Society of America Journal**, v.65, n.2, p.480-490, 2001.

CHANG, C.W.; YOU, C.F.; HUANG, C.Y.; LEE, T.Q. Determination of chemical and physical properties in marine sediments using a near-infrared reflectance spectroscopic technique. **Applied Geochemistry**, v.20, p.1637-1647, 2005.

CLARK, R.N.; KING, T.V.V.; KLEJWA, M.; SWAYZE, G.A.; VERGO, N. High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. **Journal of Geophysical Research**, v.95, n.8, p. 653-680, 1990.

CLARK, R.N. **Reflectance spectra**. 1995. Handbook of Physical Constants. 12p.

COSTA, A.C.S.; NANNI, M.R.; JESKE, E. Determinação da umidade na capacidade de campo e ponto de murchamento permanente por diferentes metodologias. **Revista UNIMAR**, v. 19, n. 3, p. 827-844, 1997.

COSTA, A.C.S.; BIGHAM, J.M.; RHOTON, F.E.; TRAINA, S.J. Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, n.4, p. 466-473, 1999.

COSTA, A.C.S.; ALMEIDA, V.C.; LENZI, E.; NOZAKI, J. Determinação de cobre, alumínio e ferro em solos derivados do basalto através de extrações sequenciais. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 548-552, 2002.

COSTA, A.C.S.; BIGHAM, J.M. Óxidos de Ferro. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. **Química e mineralogia do solo, parte I – Conceitos básicos**, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, MG, 2009. p.505-572.

COSTA, C.H.M.; CRUSCIOL, C.A.C.; FERRARI NETO, J.; CASTRO, G.S.A. Residual effects of superficial liming on tropical soil under no-tillage system. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.51, n.9, p.1633-1642, 2016.

COZZOLINO, D.; MORÓN, A. The potential of near-infrared reflectance spectroscopy to analyse soil chemical and physical characteristics. **Journal of Agricultural Science**, v.140, p.65–71, 2003.

COZZOLINO, D. An overview of the application of near infrared spectroscopy to analyse and monitor soil properties in South America. **Applied Spectroscopy Reviews**, v.50, p.859-867, 2015.

CUNHA, G.O.M.; ALMEIDA, J.A.; BARBOZA, B.B.; FRIEDERICHS, A.; RECH, C.; HEBERLE, D.A.; GROHSKOPF, M.A. Comparação de métodos de determinação de argila em diferentes solos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Gaúcha**, v.20, p.126-136, 2014.

CURI, N.; FRANZMEIER, D.P. Toposequence of Oxisols from the Central Plateau of Brazil. **Soil Science Society American Journal**, v.48, p.341-346, 1984.

DAVIES, A.M.C.; BRITCHER, H.V.; FRANKLIN, J.G.; RING, S.M.; GRANT, A.; McCLURE, W.F. The application of Fourier-Transformed Near-Infrared Spectra to quantitative analysis by comparison of similarity indices (CARNAC). **Micrichimica Acta**, v. 94, p. 61-64, 1988.

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

DEMATTE, J.A.M.; GARCIA, G.J. Alteration of soil properties through a weathering sequence as evaluated by spectral reflectance. **Soil Science Society American Journal**, v. 63, p. 327-342, 1999.

DEMATTÊ, J.A.M.; CAMPOS, R.C.; ALVES, M.C.; FIORIO, P.R.; NANNI, M.R. Visible-NIR reflectance: a new approach on soil evaluation. **Geoderma**, v.121, p.95-112, 2004.

DAMATTÊ, 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.; ARAÚJO, S.R.; FIORIO, P.R.; FONGARO, C.T.; NANNI, M.R. Espectroscopia VIS-NIR-SWIR na avaliação de solos ao longo de uma topossequencia em Piracicaba (SP). **Revista Ciência Agronômica**, v. 46, n. 4, p. 679-688, 2015.

DONAGEMA, G.K.; RUIZ, H.A.; ALVAREZ V., V.H.; KER, J.C.; FONTES, M.P.F. 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.

DUCHAUFOR, P. **Introdução à la Science du sol: sol, végétation, environnement**. 6 ed. Paris: Dunod, 2001. 329p.

EBERHARDT, D.N.; VENDRAME, P.R.S.; BECQUER, T.; GUIMARÃES, M. de F. 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.

EPIPHANIO J.C.N.; FORMAGGIO, A.R.; VALERIANO, M.M.; OLIVEIRA, J.B. **Comportamento espectral de solos do Estado de São Paulo**. São José dos Campos: INPE, 1992, 132p.

ERTLEN, D.; SCHWARTZ, D.; TRAUTMANN, M.; WEBSTER, R.; BRUNET, D. 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.

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

FEARN, T. Models, predictions and overfitting. **NIR news**, v.13, n.1, p.7-9, 2002a.

FEARN, T. To average or not to average. **NIR news**, v.13, n.5. p.13-14, 2002b.

FEARN, T. Plotting observed versus fitted reference values. **NIR news**, v.17, n.2, p.7, 2006.

FEARN, T. The importance of experimental design. **NIR news**, v.20, n.8, p.16, 2009.

FELIX, J.C.; VENDRAME, P.R.S.; MARCHÃO, R.L.; OLIVEIRA, J.F.; GUIMARÃES, M.F.; BROSSARD, M.; BECQUER, T.; BRITO, O.R. Predição de fosforo, carbono e nitrogênio em solos de basalto, por meio de espectroscopia NIR. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, Brasília, v.51, n.9, p.1405-1416, 2016.

FERNANDES, R.B.A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M.P.F. Quantificação de óxidos de ferro de latossolos brasileiros por espectroscopia de refletância difusa. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v.28, p.245-257, 2004.

FERRARESI, T.M.; SILVA, W.T.L.; MARTIN-NETO, L.; SILVEIRA, P.M.; MADARI, B.E. Espectroscopia de infravermelho na determinação da textura do solo. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v.36, p.1769-1777, 2012.

FERRARINI, H. **Determinação de teores nutricionais do milho por espectroscopia no infravermelho e calibração multivariada**. 2004. 107p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2004.

FIDALSKI, J. Fertilidade do solo sob pastagens, lavouras anuais e permanentes na região noroeste do Paraná. **Revista UNIMAR**, v.19, n. 3, p. 853-861, 1997.

FIDALSKI, J.; TORMENA, C.A.; ALVES, S.J.; MARTINS AULER, P.A. Influência das frações de areia na retenção e disponibilidade de água em solos das Formações Caiuá e Paranaíba. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, n. 3, p. 613-621, 2013.

FONSECA, F.P.; CZUY, D.C. Formação Arenito Caiuá: Uso, ocupação do solo e problemas ambientais na região noroeste do Paraná. In: **Simpósio Nacional de Geografia Agrária, 3., Simpósio Internacional de Geografia Agrária Jornada Ariovaldo Umbelino de Oliveira, 2.** Presidente Prudente, 2005. Anais 2005.

FONTANA, A.; PEREIRA, M.G.; SALTON, J.C.; LOSS, A.; CUNHA, T.J.F. Fósforo remanescente e correlação com as substâncias húmicas em um Latossolo Vermelho sob diferentes sucessões de cultura em plantio direto. **Revista Brasileira de Agrociência**, v.14, p.161-166, 2008.

FRANCESCHINI, M.H.D.; DEMATTÊ, J.A.M.; SATO, M.V.; VICENTE, L.E.; GREGO, C.R. Abordagens semiquantitativa e quantitativa na avaliação da textura do solo por espectroscopia de reflectância bidirecional no VIS-NIR-SWIR. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v.48, n.12, p.1569-1582, 2013.

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

GASPARETTO, N.V.L. **Formações superficiais do noroeste do Paraná e sua relação com o Arenito Caiuá.** 1999. 108 f. Tese (Doutorado em Geoquímica e Geotectônica) – Universidade de São Paulo – Instituto de Geociências, São Paulo, 1999.

GASPARETTO, N.V.L.; NÓBREGA, M.T. E CARVALHO, A. A reorganização da cobertura pedológica no noroeste do Paraná e as suas relações com o Arenito Caiuá. In: Encuentro de Geógrafos de América Latina, 8., 2001, CD Rom, Santiago, EGAL. 2001. p. 164 -169.

GELADI, P.; KOWALSKI, B.R. Partial least-squares regression: a tutorial. **Analytica Chimica Acta**, v.185, p. 1-17, 1986.

GENOT, V.; COLINET, G.; BOCK, L.; VANVYVE, D.; REUSEN, Y.; DARDENNE, P. Near infrared reflectance spectroscopy for estimating soil characteristics valuable in the diagnosis of soil fertility. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 19, p. 117-138, 2011.

GHIDIN, A.A.; MELO, V.F.; LIMA, V.C.; LIMA, J.M.J.C. Toposequências de latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 293-306, 2006.

GMUR, S.; VOGT, D.; ZABOWSKI, D.; MOSKAL, M. Hyperspectral analysis of soil nitrogen, carbon, carbonate, and organic matter using regression trees. **Sensors**, v.12, p.10639-10658, 2012.

GOBAT, J.M.; ARAGNO, M.; MATTHEY, W. **Le sol vivant: bases de pédologie – biologie des sols**. 3ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2013. 817p.

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

HAALAND, D.M.; THOMAS, E.V. Partial Least-Square Methods for spectral analyses. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of quantitative information. **Analytical Chemistry**, v.60, n.11, p.1193-1202,1988.

HANKE, D.; MELO, V.F.; DIECKOW, J.; DICK, D.P.; BOGNOLA, I.A. Influência da matéria orgânica no diâmetro médio de minerais da fração argila de solos desenvolvidos de basalto no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, p.1611-1622, 2015.

HOTELLING, H. Relations Between two sets of variates. **Biometrika**, v.28, n.3-4, p. 321-377, 1936.

HSU, P.H. Aluminium oxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. eds. **Minerals in soil environments**. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.331- 378.

HUANG, P.M.; WANG, M.K.; KAMPF, N.; SCHULZE, D.G. Aluminum Hydroxides. In: DIXON, J.B.; SCHULZE, D.G. **Soil Mineralogy with Environmental Applications**. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 2002. p.261-290.

HUANG, P.M.; LI, Y.; SUMNER, M.E. **Handbook of soil sciences: properties and processes**. 2ed. CRC Press, 2013.

HUNT, G.R. Spectral signatures of particulate minerals in the visible and near infrared. **Geophysics**, v. 42, n. 3, p. 501-5013, 1977.

ISLAM, K.; SINGH, BALWANT.; McBRATNEY, A. 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.

JANIK, L.J.; MERRY, R.H.; SKJEMSTAD, J.O. Can mid infrared diffuse reflectance analysis replace soil extractions? **Australian Journal of Experimental Agriculture**, v.38, p.681–696, 1998.

JEANROY, E.; RAJOT, J.L.; PILLON, P.; HERBILLON, A.J. Differential dissolution of hematite and goethite in dithionite and its implication on soil yellowing. **Geoderma**, v. 50, p. 79-94, 1991.

JENNY, H. Factors of soil formation: a system of quantitative pedology. New York: dover Publication, 1941. 320p.

JOUSSEIN, E.; PETIT, S.; DECARREAU, A. Une nouvelle méthode de dosage des minéraux argileux en mélange par spectroscopie IR. **Earth and Planetary**, v.332, p.83-89, 2001.

KÄMPF, N.; SCHEINOST, A. C.; SCHULZE, D. G. **Oxide minerals**. In: SUMNER, M. E. (Ed.). *Handbook of soil science*. University of Georgia, Athens, GA, USA: CRC Press, 2000. p. 125-168.

KAMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J.J. Óxidos de Alumínio, Silício, Manganês e Titânio. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. **Química e mineralogia do solo, parte I – Conceitos básicos**, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, MG, 2009. p.611-695.

KAMPF, N.; CURI, N. Conceito de solo e sua evolução histórica. In: KER, J.C.; CURI, N.; SCHAEFER, C.E.G.R.; VIDAL-TORRADO, P. **Pedologia: Fundamentos**. Viçosa, MG: SBCS, 2012. p.1-20.

KAMPF, N.; MARQUES, J.J.; CURI, N. Mineralogia dos solos brasileiros. In:KER, J.C.; CURI, N.; SCHAEFER, C.E.G.R.; VIDAL-TORRADO, P. **Pedologia: Fundamentos**. Viçosa, MG: SBCS, 2012. P.81-145.

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

LACERDA, M.P.C.; DEMATTÊ, J.A.M.; SATO, M.V.; FONGARO, C.T.; GALLO, B.C.; SOUZA, A.B. Tropical texture determination by proximal sensing using a regional spectral library and its relationship with soil classification. **Remote Sensing**, v.8, p.1-20, 2016.

LEGROS, J.P. **Les grands sols du monde**. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2007. 574p.

LEPSCH, I.F. **Formação e Conservação do Solo**. 2 ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2010.

LIU, Q.S.; TORRENT, J.; BARRÓN, V.; DUAN, Z.Q.; BLOEMENTAL, J.  
Quantification of hometite from the visible diffuse reflectance spectrum: effects of aluminium substitution and grain morphology. **Clay Minerals**, v.46, p.137-147, 2011.

LIU, B.; LIU, J.Z.; ZHANG, G.L.; LING, Z.C.; ZHANG, J.; HE, Z.P.; YANG, B.Y.; ZOU, Y.L. Reflectance conversion methods for the VIS/NIR imaging spectrometer aboard the Chang`E-3 lunar rover: based on ground validation experiment data. **Research in Astronomy and Astrophysics**, v.13, n.7, p.862-874, 2013.

LOBELL, D.B.; ASNER, G.P. Moisture effects on soil reflectance. **Soil Science Society of America Journal**, v. 66, p. 722-727, 2002.

LOPES, A.S. **Manual internacional de fertilidade do solo**. 2 ed., POTAFOS: Piracicaba, 1998, 177p.

LOPES, A.S.; GUILHERME, L.R.G. Fertilidade do solo e produtividade agrícola. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F. de; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Ed.). **Fertilidade do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. **p.375-470**.

LOPO, M.; TEIXEIRA DOS SANTOS, C.A.; PÁSCOA, R.N.M.J.; GRAÇA, A.R.; LOPES, J.A. Near infrared spectroscopy as a tool for intensive mapping of vineyards soil. **Precision Agriculture**, p. 1-18, 2017.

MADARI, B.E.; REEVES III, J.B.; COELHO, M.R.; MACHADO, P.L.O.A.; DE-POLLI, H.; COELHO, R.M.; BENITES, V.M.; SOUZA, L.F.; McCARTY, G.W. Mid and near-infrared spectroscopic determination of carbon in a diverse set of soils from the brazilian national soil collection. **Taylor & Francis**, v.38, p.721-740, 2005.

MADARI, B.E.; REEVES III, J.B.; MACHADO, P.L.O.A.; GUIMARÃES, C.M.; TORRES, E.; McCARTY, G.W. Mid- and near-infrared spectroscopic assessment of soil compositional parameters and structural indices in two Ferralsols. **Geoderma**, v.136, p.245-259, 2006.

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

MAFRA, A.L.; SILVA, E.F.; COOPER, M.; DEMATTÊ, J.L.I. Pedogênes de uma seqüência de solos desenvolvidos de arenito na região de Piracicaba (SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, n. 2, p. 355-369, 2001.

MARCHÃO, R.L.; BECQUER, T.; BRUNET, D. **Predição dos teores de carbono e nitrogênio do solo utilizando espectroscopia de infravermelho próximo**. 1ª Edição. Planaltina: Boletim de Pesquisa de Desenvolvimento/Embrapa Cerrados, 2011, p.21.

MARTENS, H.; JENSEN, S. A.; GELADI, P. Multivariate linearity transformation for near-infrared reflectance spectrometry. In: **Proceedings of the Nordic symposium on applied statistics**. Stokkand Forlag Publishers Stavanger, Norway, 1983. p.205-234.

MARTENS, H.; NAES, T. **Multivariate calibration**. John Wiley & Sons, 1992. 35p.

MARTINS, E.S.; TORRES, M.G. Técnicas termoanalíticas na análise mineralógica do solo. In: TEIXEIRA, P.C.; DONAGEMMA, G.K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W.G. **Manual de análise de solo**. 3.ed. rev. e ampl. – Brasília, DF: Embrapa, 2017. p.493-504.

McCARTY, G.W.; REEVES III, J.B.; YOST, R.; DORAISWAMY, P.C.; DOUMBIA, M. Evaluation of methods for measuring soil organic carbon in West African soils. **African Journal of Agricultural Research**, v.5, p.2169-2177, 2010.

MEDEIROS, P.S.C.; NASCIMENTO, P.C.; INDA, A.V.; SILVA, D.S. Caracterização e classificação de solos graníticos em topossequência na região Sul do Brasil. **Ciência Rural**, v.43, n.7, p.1210-1217, 2013.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxides removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Seventh National Conference on Clays and Clay Minerals**, p.317 – 327, 1960.

MELO, V.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils. **Soil Science Society American Journal**, v.65, p.1324-1333, 2001.

MELO, V.F.; CASTILHOS, R.M.V.; PINTO, L.F.S. Reserva Mineral do Solo. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. **Química e mineralogia do solo, parte I – Conceitos básicos**, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, MG, 2009. p.251-332.

MINEROPAR. **Atlas Geológico do Estado do Paraná**. Secretaria de Estado da Indústria, de Comércio e do Turismo. 2001. 116p.

MINEROPAR. **Mapa Geológico do Estado do Paraná**. Curitiba, MINEROPAR, 1 mapa geológico, escala 1:650.000. 2006. 1p.

MOFFAT, A. C.; TRAFFORD, A. D.; JEE, R. D.; GRAHAM, P. Meeting the international conference on harmonisation's guidelines on validation of analytical procedures: Quantification as exemplified by a near-infrared reflectance assay of paracetamol in intact tablets. **The Analyst**, v.125, p.1341-1351, 2000.

MOHAMED, E.S.; SALEH, A.M.; BELAL, A.B.; ABD\_ALLAH GAD. Application of near-infrared reflectance for quantitative assessment of soil properties. **Egypt. J. Remote Sensing Space Sci**, v. 21, n.1, p. 1-14, 2018.

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

MOUAZEN, A.M.; KUANG, B. On-line visible and near infrared spectroscopy for in-field phosphorus management. **Soil & Tillage Research**, 2015.

NAES, T.; ISAKSSON, T.; KOWALSKI, B. Locally Weighted Regression and scatter correction for Near-Infrared reflectance data. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. 7, p. 674-673, 1990.

NAES, T.; ISAKSSON, T.; FEARN, T.; DAVIES, T. **A user friendly guide to multivariate calibration and classification**. NIR publications, 2002.

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

NDUWAMUNGU, C.; ZIADI, N.; PARENT, L.E.; TREMBLAY, G.F.; THURIÈS, L. Opportunities for, and limitations of, near infrared reflectance spectroscopy applications in soil analysis: A review. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 89, p. 531-541, 2009.

NOCITA, M.; STEVENS, A.; TOTH, G.; PANAGOS, P.; WESEMAEL, B.; MONTANARELLA, L. 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.

NOVAIS, R.F.; MELLO, J.W.V. Relação solo-planta. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F. de; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Ed.). **Fertilidade do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. **p.375-470**.

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. **Comptes Rendus Geoscience**, v. 345, p. 446-453, 2013.

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. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 342-350, 2015.

OLMOS, J.I.; LARASH, A.C.; CARVALHO, A.P.; HOCHMULER, D.P.; FASOLO, P.J.; RAUEN, M.J. **Levantamento e Reconhecimento dos Solos do Estado do Paraná**. Curitiba, EMBRAPA – SNLCS/SUDESUL/IAPAR, 1984. 791p.

OSMAN, K.T. **Soils: principles, properties and management**. New York: Springer, 2013. 271p.

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.

PAVELHÃO, T.R.; PINESE, J.P.P.; SILVA, F.C.M.; SACHS, L.G. Evolução pedológica de uma sequência de solos em Londrina – PR. **Bol. Geogr.**, v.34, n.2, p. 23-35, 2016.

PÉREZ-FERNANDEZ, E.; ROBERTSON, A.H.J. "global" and "LOCAL" calibrations to predict chemical and physical properties of a national spatial dataset of Scottish soils from their near infrared spectra. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v.24, p.293-316, 2016.

PIMENTEL, M.F.; GALVÃO, R.K.H.; ARAÚJO, M.C.U. Recomendações para calibração em química analítica parte 2. Calibração multianálito. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 462-467, 2008.

POGGERE, G.C.; INDA, A.V.; BARRÓN, V.; KAMPF, N.; BRITO, A.D.B.; BARBOSA, J.Z.; CURI, N. Maghemite quantification and magnetic signature of Brazilian soils with contrasting parent materials. **Applied Clay Science**, v.161, p.385-394, 2018.

RABENARIVO, M.; CHAPUIS-LARDY, L.; BRUNET, D.; CHOTTE, J.L.; RABEHARISOA, L.; BARTHÈS, B. G. Comparing near and mid-infrared reflectance

spectroscopy for determining properties of Malagasy soils, using global or LOCAL calibration. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 21, p. 495-509, 2013.

RAMAROSON, V.H.; BECQUER, T.; SÁ, S.O.; RAZAFIMAHATRA, H.; DELARIVÈRE, J.L.; BLAVET, D.; VENDRAME, P.R.S.; RABEHARISOA, L.; RAKOTONDRAZAFY, A.F.M. Mineralogical analysis of ferralitic soils in Madagascar using NIR spectroscopy. **Catena**, v.169, p.102-109, 2018.

REATTO, A.; BRUAND, A.; MARTINS, E.S.; MULLER, F.; SILVA, E.M.; CARVALHO, O.A. Variation of the kaolinite and gibbsite content at regional and local scale in Latosols of the Brazilian Central Plateau. **Comptes Rendus Geoscience**, v.340, p.741 – 748, 2008.

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.; CURI, N.; OLIVEIRA, J.B.; KER, J.C. Princípios da Classificação dos Solos. In: KER, J.C.; CURI, N.; SCHAEFER, C.E.G.R.; VIDAL-TORRADO, P. **Pedologia: Fundamentos**, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, MG, 2012. p.21-46.

RHEINHEIMER, D.S.; SANTOS, E.J.S.; KAMINSKI, J.; BERTOLUZZI, E.C.; GATIBONI, L.C. Alterações de atributos do solo pela calagem superficial e incorporada a partir de pastagem natural. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.24, n.4, p.797-805, 2000.

RHEINHEIMER, D.S.; GATIBONI, L.C.; KAMINSKI, J. Fatores que afetam a disponibilidade do fósforo e o manejo da adubação fosfatada em solos sob sistema plantio direto. **Ciência Rural**, v.38, n.2, p.576-586, 2008.

RIBEIRO, M.R.; OLIVEIRA, L.B.; ARAÚJO FILHO, J.C. Caracterização Morfológica do Solo. In: KER, J.C.; CURI, N.; SCHEFER, C.E.G.R.; VIDAL-TORRADO, P. **Pedologia: Fundamentos**. Viçosa, MG: SBCS, 2012. p.47-80.

ROCHA, G.C.; BARROS, O.N.F.; GUIMARÃES, M.F. Distribuição espacial e características dos solos do Campus da Universidade Estadual de Londrina, PR. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 12, n. 1, p. 25-37, 1991.

RUIZ, H.A. Incremento da exatidão da análise granulométrica do solo por meio da coleta da suspensão (silte+argila). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.29, p. 297-300, 2005.

SANTOS, R.D.; SANTOS, H.G.; KER, J.C.; ANJOS, L.H.C.; SHIMIZU, S.H. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 7.ed.rev. e ampl. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2015. 101p.

SANTOS, H.G. dos; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C. dos; OLIVEIRA, V.A. de; LUMBRERAS, J.F.; COELHO, M.R.; ALMEIDA, J.A. de; CUNHA, T.J.F.; OLIVEIRA, J.B. de. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3.ed. rev. e ampl. Brasília: Embrapa, 2018. 353p.

SATO, J.H.; FIGUEIREDO, C.C. de; MARCHÃO, R.L.; MADARI, B.E.; BENEDITO, L.E.C.; BUSATTO, J.G.; SOUZA, D.M. de. Methods of soil organic carbon determination in Brazilian savannah soils. **Scientia Agricola**, v.71, p.302-308, 2014.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M.J.E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. **Analytical chemistry**, v.36, n.8, p.1627-1639, 1964.

SCHULZE, D.G. An Introduction to Soil Mineralogy. In: DIXON, J.B.; SCHULZE, D.G. **Soil Mineralogy with Environmental Applications**. 7 ed. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA. 2002. p. 1-36.

SCHWERTZMANN, U.; TAYLOR, R.M. Iron Oxides. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Minerals in Soil Environments**. Soil Science Society of America, Medison, Wisconsin, USA, 1989, P. 379-438.

SENA, M.M.; POPPI, R.J.; FRIGHETTO, R.T.S.; VALARINI, P.J. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. **Química Nova**, v.23, n.4, p.547-556, 2000.

SHENK, J.S.; WESTERHAUS, M.O. New standardization and calibration procedures for NIRS analytical systems. **Crop Science**, v. 31, p. 1694-1696, 1991.

SHENK, J.S.; BERZAGHI, P.; WESTERHAUS, M.O. Investigation of a LOCAL calibration procedure for near infrared instruments. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 5, p. 223-232, 1997.

SILVA, F. C. M. **Mineralogia e gênese de uma sequência de solos nomunicípio de Bandeirantes-PR**. 1985. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras.

SILVA NETO, L.F.; INDA, A.V.; BAYER, C.; DICK, D.; TONIN, T.T. Oxídeos de ferro em Latossolos tropicais e subtropicais brasileiros em plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 5, p. 1873-1881, 2008.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental**, 5a edição, Bookman, Porto Alegre, 2002.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. NUCLEO ESTADUAL PARANÁ. **Manual de adubação e calagem para o estado do Paraná**. Curitiba: SBCS/NEPAR, 2017. 482 p.

SOMERS, B.; GYSELS, V.; VERSTRAETEN, W.W.; DELALIEUX, S.; COPPING, P. Modelling moisture-induced soil reflectance changes in cultivated Sandy soils: a case study in citrus orchards. **European Journal of Soil Science**, v. 61, p. 1091-1105,2010.

SORIANO-DISLA, J.M.; JANIK, L.J.; VISCARRA ROSSEL, R.A.; MACDONALD, L.M.; McLAUGHLIN, M.J. The performance of visible, near-, mid-infrared reflectance spectroscopy for prediction of soil physical, chemical and biological properties.

**Applied Spectroscopy Reviews**, v.49, p.139-186, 2014.

SOUZA-BAHIA, A.S.R.; MARQUES JÚNIOR, J., SCALA JÚNIOR, N.; CERRI, C.E.P.; CAMARGO, L.A. Prediction and mapping of soil attributes using diffuse reflectance spectroscopy and magnetic susceptibility. **Soil Science Society of American Journal**, v.81, p.1450-1462, 2018.

SOUZA, D.M.G.; MIRANDA, L.N.; OLIVEIRA, S.A. Acidez do Solo e sua Correção. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V.H.V.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. **Fertilidade do Solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p.205-274.

SOUZA JUNIOR, G.I.; COSTA, A.C.S.; VILAR, C.C.; HOEPERS, A. Mineralogia e susceptibilidade magnética dos óxidos de ferro do horizonte B de solos do Estado do Paraná. **Ciência Rural**, v. 40, n. 3, p. 513-519, 2010.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York, Oxford. 330p. 2008.

STENBERG, B. Effects of soil sample pretreatments and standardised rewetting as interacted with sand classes on Vis-NIR predictions of clay and soil organic carbon. **Geoderma**. v.158, p.15-22, 2010.

STENBERG, B.; VISCARRA ROSSEL, R.A. Diffuse reflectance spectroscopy for highresolution soil sensing. In: **Proximal Soil Sensing, Progress in Soil Science 1**, VISCARRA ROSSEL, R.A., Ed. Springer Science+Business Media: New York, pp. 29–47, 2010.

STENBERG, B.; VISCARRA ROSSEL, R.A.; MOUAZEN A.M.; WETTERLIND, J. Visible and near infrared spectroscopy in soil science. In: SPARKS, D.L. (Ed.). **Advances in Agronomy**. San Diego: Academic Press. v.107, p.163-215, 2010.

STEVENS, A.; NOCITA, M.; TÓTH, G.; MONTANARELLA, L.; van WESEMAL, B. Prediction of soil organic carbon at the european scale by visible and near infrared reflectance spectroscopy. **PLOS ONE**, v. 8, 2013.

SUMMERS, D.; LEWIS, M.; OSTENDORF, B.; CHITTLEBOROUGH, D. Visible near-infrared reflectance spectroscopy as a predictive indicator of soil properties. **Ecological Indicators**, v.11, p.123-131, 2011.

SUN, Z.; ZHANG, J.; TONG, 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 and Radiative Transfer**, v.133, p.112, 2014.

SUZUKI, L.E.A.S.; REICHERT, J.M.; ALBUQUERQUE, J.A.; REINERT, D.J.; KAISER, D.R. Dispersion and flocculation of Vertisols, Alfisols and Oxisols in Southern Brazil. **Geoderma Regional**, v.5, p.54-70, 2015.

SZALAI, Z.; KISS, K.; JAKAB, G.; SIPOS, P.; BELUCZ, B.; NÉMETH, T. The use of UV-VIS-NIR reflectance spectroscopy to identify iron minerals. **Atron. Nachr.** v. 334, n.9, p. 940-943, 2013.

TEIXEIRA, R.S.; VENDRAME, P.R.S.; CHRISTONI, A.R.F.; SILVA, P.R.C. Química e mineralogia de um solo desenvolvido de basalto, coletado através de sondagem SPT. **Bol. Geogr.**, v.34, n.2, p.116-126, 2016.

TEIXEIRA, P.C.; CAMPOS, D.V.B. Relações Moleculares Ki e Kr. In: TEIXEIRA, P.C.; DONAGEMMA, G.K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W.G. **Manual de análise de solo**. 3.ed. rev. e ampl. – Brasília, DF: Embrapa, 2017. p.284-285.

TEIXEIRA, P.C.; CAMPOS, D.V.B.; FONTANA, A. Ataque Sulfúrico. In: TEIXEIRA, P.C.; DONAGEMMA, G.K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W.G. **Manual de análise de solo**. 3.ed. rev. e ampl. – Brasília, DF: Embrapa, 2017. p.255-257.

TEIXEIRA, P.C.; DONAGEMMA, G.K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W.G. **Manual de análise de solo**. 3.ed. rev. e ampl. – Brasília, DF: Embrapa, p.255-257, 2017.

TERRA, F.S.; DEMATTÊ, J.A.M.; VISCARRA ROSSEL, R.A. Spectra libraries for quantitative analyses of tropical Brazilian soils: Comparing vis-NIR and mid-IR reflectance data. **Geoderma**, v. 255-256, p. 81-93, 2015.

TERRA, F.S.; DEMATTÊ, J.A.M.; VISCARRA ROSSEL, R.A. Proximal spectral sensing in pedological assessments: vis-NIR spectra for soil classification based on weathering and pedogenesis. **Geoderma**, v. 319, p. 123- 136, 2018.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. **Pure and Applied Chemistry**, v.74, p. 835-855, 2002.

TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U. & BARRÓN, V. Phosphate sorption by natural hematites. **Eur. J. Soil Sci.**, 45:45-51, 1994.

TRAN, H.; SALGADO, P.; TILLARD, E.; DARDENNE, P.; NGUYEN, T.; LECOMTE, P. “Global” and “local” predictions of dairy diet nutritional quality using near infrared reflectance spectroscopy. **Journal of Dairy Science**, v. 93, n. 10, p. 4961-4975, 2010.

TRUCHE, C. Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain. **J. Chem. Inf. Model.** v. 53, p.1689– 1699, 2013.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J.W.B.; POPPI, R.J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Química Nova**, v.32, n.5, p.1278-1287, 2009.

VASQUES, G.M.; DEMATTÊ, J.A.M.; VISCARRA ROSSEL, R.A.; RAMÍREZ-LÓPEZ, L.; TERRA, F.S. Soil classification using visible/near-infrared diffuse reflectance spectra from multiple depths. **Geoderma**, v. 223-225, p. 73-78, 2014.

VENDRAME, P.R.S.; MARCHÃO, R.L.; BRUNET, D.; BECQUER, T. The potential of NIR spectroscopy to predict soil texture and mineralogy in Cerrado Latosols. **European Journal of Soil Science**, v.63, p.743-753, 2012.

VENDRAME, P.R.S.; MARCHÃO, R.L.; BRITO, O.R.; MARTINS, E.S.; BECQUER, T. **Predição da granulometria e mineralogia de latossolos do Cerrado utilizando espectroscopia de infravermelho próximo**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2015, 25p.

VICENTE, L.E.; SOUZA FILHO, C.R. Identification of mineral componentes in tropical soils using reflectance spectroscopy and advanced spaceborne thermal emission and reflection radiometer (ASTER) data. **Remote Sensing of Environment**, v.115, p.1824-1836, 2011.

VIDAL-TORRADO, P.; MACIAS, F., CALVO.; CARVALHO, S.G.; SILVA, A.C. Gênese de solos derivados de rochas ultramáficas serpentinadas no sudoeste de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 523-541, 2006.

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.; WALVOORT, D.J.J.; MCBRATNEY, A.B.; JANIK, L.J.; SKJEMSTAD, J.O. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma**, v. 131, p. 59-75, 2006b.

VISCARRA ROSSEL, R.A.; CATTLE, S.R.; ORTEGA, A.; FOUAD, Y. 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.; CHEN, C. Digitally mapping the information content of visible-near infrared spectra of surficial Australian soils. **Remote Sensing of Environment**, v.115, p.1443-1455, 2011.

VISCARRA ROSSEL, R.A.; WEBSTER, R. Predicting soil properties from the Australian soil visible-near infrared spectroscopic database. **European Journal of Soil Science**, v. 63, p. 848-860, 2012.

VISCARRA ROSSEL, R.A.; BEHRENS, T.; BEM-DOR, E.; BROWN, D.J.; DEMATTÊ, J.A.M.; SHEPHERD, K.D.; SHI, Z.; STENBERG, B.; STEVENS, A.; ADAMCHUK, AÏCHI, H.; BARTHÈS, B.G.; BARTHOLOMEUS, H.M.; BAYER, A.D.; BERNOUX, M.; BÖTTECHER, K.; BRODSKÝ, L.; V.; DU, C.W.; CHAPPELL, A.; FOUAD, Y.; GENOT, V.; GOMEZ, C.; GRUNWALD, S.; GUBLER, A.; GUERRERO, C.; HEDLEY, C.B.; KNADEL, M.; MORRÁS, H.J.H.; NOCITA, M.; RAMIREZ-LOPEZ, L.; ROUDIER, P.; RUFASTO CAMPOS, E.M.; SANBORN, P.; SELBITTO, V.M.; SUDDUTH, K.A.; RAWLINS, B.G.; WALTER, C.; WINOWIECKI, L.A.; HONG, S.Y.; JI, W. A "global" spectral library to characterize the world's soil. **Earth-Science Reviews**, v. 155, p. 1-33, 2016.

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.

WHITE, G.N.; DIXON, J.B. Kaolin – Serpentine Minerals. In: DIXON, J.B.; SCHULZE, D.G. **Soil Mineralogy with Environmental Applications**. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA, 2002. p.390-414.

WHITTING, L.D.; ALLARDICE, W.R. X-ray diffraction techniques. In: KLUTE, A., ed. **Methods of soil analysis**. Part 1. Physical and mineralogical methods. 2 ed. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.331-359.

WILLIAMS, P.C.; SOBERING, D.C. How do we do it: a brief summary of the methods we use in developing near-infrared calibrations. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NEAR INFRARED SPECTROSCOPY, 7., 1995, Montreal, Canada. Near Infrared Spectroscopy: the future waves: Proceedings. Chichester: NIR Publications, 1996. p.185-188. Edited by A.M.C. Davies and P. Williams.

WOLD, H. Partial least squares. **Encyclopedia of statistical sciences**, 1985.

WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. Principal Component Analysis.

**Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.2, p.37-52, 1987.

WOLD, S.; ANTTI, H.; LINDGREN, F.; ÖHMAN, J. Orthogonal signal correction of near-infrared spectra. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.44, p.175-182, 1998.

WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M.; ERIKSSON, L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.58, p.109-130, 2001.

WORKMAN, J.R. Optical Spectrometers. In: WORKMAN, J.R.; SPRINTEEN, A. **Applied Spectroscopy: a compact reference for practitioners**. San Diego : Academic Press, 1998, p.4-91.

WU, C.-Y.; JACOBSON, A.R.; LABA, M.; BAVEYE, P.C. Accounting for surface roughness effects in the near infrared reflectance sensing of soils. **Geoderma**, v.152, p.171-180, 2009.

XIAOBO, Z.; JIEWEN, Z.; POVEY, M.J.W.; HOLMES, M.; HANPIN, M. Variables selection methods in near-infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v.667, p.14–32, 2010.

ZORNOZA, R.; GUERRERO, C.; MATAIX-SOLERA, J.; SCOW, K.M.; ARCENEGUI, V.; MATAIX-BENEYTO, J. Near infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils. **Soil Biology & Biochemistry**, v.40, p.1923-1930, 2008.