



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

JAQUELINE CAZADO FELIX

**ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO NA  
PREDIÇÃO DO CARBONO, NITROGÊNIO E FÓSFORO EM  
SOLOS DERIVADOS DE BASALTO**

JAQUELINE CAZADO FELIX

**ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO NA  
PREDIÇÃO DO CARBONO, NITROGÊNIO E FÓSFORO EM  
SOLOS DERIVADOS DE BASALTO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Estadual de Londrina, para obtenção do Título de Mestre em Agronomia.

Orientador: Prof. Dr. Osmar Rodrigues Brito.

Londrina  
2015

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

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

F316e Felix, Jaqueline Cazado.  
Espectroscopia de infravermelho próximo na predição do carbono, nitrogênio e fósforo em solos derivados de basalto / Jaqueline Cazado Felix. – Londrina, 2015.  
58 f.: il.

Orientador: Osmar Rodrigues Brito.  
Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, 2015.  
Inclui bibliografia.

1. Físico-química do solo – Teses. 2. Espectroscopia de infravermelho – Teses. 3. Solos – Análise – Teses. 4. Basalto – Teses. I. Brito, Osmar Rodrigues. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Agronomia. III. Título.

CDU 631.41

JAQUELINE CAZADO FELIX

**ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO NA PREDIÇÃO  
DO CARBONO, NITROGÊNIO E FÓSFORO EM SOLOS DERIVADOS  
DE BASALTO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Estadual de Londrina, para obtenção do Título de Mestre em Agronomia.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Osmar Rodrigues Brito  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Dr. Michel Brossard  
Institut de Recherche pour le Développement –  
IRD - França

---

Prof. Dr. Pedro Rodolfo Siqueira Vendrame  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 27 de Fevereiro de 2015.

*À minha família, em especial  
meus pais Odila e Antonio (in  
memoriam) que me deram forças em  
todos os momentos da minha vida...*

*Dedico ♥*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por estar sempre ao meu lado em todos os momentos.

Agradeço aos meus pais, que constituem a base da minha formação e me incentivaram a estudar.

Ao professor Osmar Rodrigues Brito, que acreditou em meu potencial e me orientou com tamanha dedicação. Agradeço pelos ensinamentos, a amizade e toda a contribuição pessoal e profissional.

A professora Maria de Fátima Guimarães, por todo conhecimento compartilhado, e principalmente pela amizade e os conselhos nas horas de desespero.

Aos pesquisadores, José Francirlei de Oliveira, professor Pedro Vendrame, Robélio Marchão e Michel Brossard, pelo auxílio para a realização do trabalho e todo o conhecimento concedido durante todo o período de realização do mestrado.

A todos os docentes da UEL, pelo conhecimento concedido durante o mestrado.

A Universidade Estadual de Londrina, pela oportunidade de participação no mestrado em agronomia.

A CAPES, por ter concedido a bolsa de estudos.

Aos professores Ricardo Faria e Pedro Vendrame, pelas contribuições na banca de qualificação.

A secretária Weda, pela amizade e todo auxílio nas questões burocráticas.

A Embrapa - Soja, pela realização das análises de carbono e nitrogênio.

Aos técnicos do Laboratório de Apoio à Pesquisa Agropecuária (LAPA), pela dedicação e ajuda na utilização do NIR.

Em especial minhas irmãs Ana Paula e Tania, ao meu cunhado Alexandre e as riquezas da minha vida os meus sobrinhos Marcos Vinicius e Ana Olívia, que compreenderam o tempo que não pude estar com eles.

A toda a minha família, que ajudou nos momentos mais difíceis.

Aos meus amigos do laboratório de solos, Bruna Canizella, Wesley

Machado, Thadeu Melo, Hector Sandoval, Carlos Eduardo Ferrucio, Mário Sandoval e aos estagiários, Mariane Gonçalves, Natália Zavattieri, Bruno dos Santos, Gabriel Kudig, Cesar Isepan (*In memorian*), Vinicius Abade, Victor Bodnar, Raul Oliveira, pela amizade e companheirismo nas horas mais difíceis, nos momentos de descontração, e pelo auxílio na realização do trabalho.

Aos técnicos Marcio Praxedes e João Machado, pela amizade e auxílio na realização das análises de solo.

Aos meus amigos de prédio, Júlia Abati, Flávia Werner, Miria Roldi, Ronan Colombo, Thiago Oro, Cristian Rafael, Patrícia Marini e João Paulo Carneiro, pelas ajudas nos momentos difíceis e pelos momentos de descontração durante todo o mestrado.

Aos meus queridos amigos de infância Erika Zanatto, Rafaelle Aranha, Amanda Rolim, Jessyka Becker, Loana Marques, Lilian de Oliveira, Otávio Zanatto, Ciro Rolim, que sempre me apoiaram em todas as minhas decisões e compreenderam todos os momentos que não pude estar presente.

Gostaria de agradecer as pessoas que injustamente não foram citadas aqui e de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

**Meu sincero, muito obrigada!!!**

***“O maior inimigo do conhecimento não é a ignorância, mas sim a ilusão do conhecimento.”***

***Stephen William Hawking***

Felix, Jaqueline Cazado. **Espectroscopia de infravermelho próximo na predição do carbono, nitrogênio e fósforo em solos derivados de basalto**, 2015. 58 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

## RESUMO

Para avaliar as propriedades do solo são utilizados métodos analíticos tradicionais, porém eles são considerados lentos, caros e geram resíduos poluidores do ambiente. Recentemente a técnica da espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) vem sendo testada para avaliar a possibilidade de substituição destes métodos. Há indicações de que a espectroscopia NIR pode ser utilizada para avaliar com precisão e aceitação internacional os estoques de C, N e outros nutrientes do solo. Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar o emprego da técnica da espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) na predição do fósforo, do carbono e do nitrogênio em solos desenvolvidos a partir de rochas basálticas. Amostras representativas de Latossolos e Nitossolos Vermelhos de textura muito argilosa que são de ocorrência mais abundante na região norte do estado do Paraná, foram coletadas nas camadas de 0-20 cm e 60-80 cm, em áreas de cultivo, pastagem e de vegetação nativa. Estas amostras foram analisadas utilizando os métodos convencionais e a espectroscopia do infravermelho próximo para determinação dos teores de argila, silte, areia, fósforo disponível (P-dis), fósforo remanescente (P-rem), e os conteúdos totais de carbono (C-CHNS), carbono orgânico (C-WB) e nitrogênio dos solos. Os dados obtidos foram utilizados para a construção, calibração e validação de modelos para emprego da técnica da espectroscopia NIRS para predição destas propriedades dos solos em amostras com partículas  $\leq 2,0$  ou  $0,2$  mm. Modelos satisfatórios só foram obtidos para predição do carbono total, carbono orgânico e nitrogênio para amostras com partículas menores que  $0,20$  mm. Para fósforo disponível, fósforo remanescente, argila, silte e areia os modelos construídos não apresentaram robustez, acurácia e precisão adequadas de predição, independentemente do tamanho das partículas das amostras. Os maiores valores para os coeficientes de regressão para calibração e validação dos modelos foram sempre maiores para amostras de solos com partículas menores que  $0,2$  mm. A adoção da técnica espectroscópica do infravermelho próximo (NIRS) para substituir os métodos analíticos para avaliar o fósforo disponível e a granulometria de amostras de solos basálticos depende da realização de novos estudos.

**Palavras-chave:** NIRS. Espectroscopia. Calibração e validação de modelos. Solos basálticos.

Felix, Jaqueline Cazado. **Near infrared spectroscopy in prediction of carbon, nitrogen and phosphorus in basaltic soils**, 2015. 58 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

### **ABSTRACT**

To evaluate soil properties traditional analytical methods are used, but they are considered slow, expensive and generate waste polluters of the environment. Recently, the technique of near infrared spectroscopy (NIRS) has been tested to evaluate the possibility of replacing these methods. There are indications that NIR spectroscopy can be used to accurately assess and international acceptance C stocks, N and other nutrients from the soil. This work was carried out in order to evaluate the use of near infrared spectroscopy technique (NIRS) in the phosphorus prediction, carbon and nitrogen in soils developed from basaltic rocks. Representative samples of Oxisols and Nitossols very clayey that are most abundant occurrence in northern Paraná State, were collected at 0-20 cm and 60-80 cm in areas of cultivation, pasture and native vegetation . These samples were analyzed using conventional methods and near infrared spectroscopy to determine the phosphorus available (P-dis) remaining phosphorus (P-rem), and the total carbon content (C-CHNS), organic carbon (C-WB) and nitrogen soil. Data were used for construction, calibration and validation of models for use in spectroscopy technique to NIRS prediction of these properties on soil samples with particle size  $\leq 2.0$  or 0.2 mm. Satisfactory models were only obtained for prediction of total carbon, organic carbon and nitrogen for samples with particles smaller than 0.20 mm. To available phosphorus remaining phosphorus, clay, silt and sand the existing models showed no robustness, accuracy and precision appropriate prediction, regardless of the particle size of the samples. The highest values for the regression coefficients for calibration and validation of models were always higher for soil samples with particles smaller than 0.2 mm. The adoption of spectroscopic technique of near infrared (NIRS) to replace the analytical methods to assess the available phosphorus and the particle size of basaltic soil samples depends on the new studies.

**Key words:** NIRS. Calibration and models validation. Spectroscopy. Basaltic soils.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 3.5.2.1</b> - Espectros das amostras de solo tamisadas a 0,2 mm, identificando os picos de maior absorção .....	39
<b>Figura 3.5.2.2</b> - Espectros das amostras de solo tamisadas a 2,0 mm, identificando os picos de maior absorção .....	40
<b>Figura 3.5.4.1</b> - Resultados da etapa de validação para carbono total (C-CHNS) em amostras de solos derivados do basalto, com partículas menores que 0,2 mm .....	45
<b>Figura 3.5.4.2</b> - Resultados da etapa de validação para carbono orgânico em amostras de solos derivados do basalto, com partículas menores que 0,2 mm, determinado pelo método Walkley & Black .....	46
<b>Figura 3.5.4.3</b> - Resultados da etapa de validação para o nitrogênio total em amostras de solos derivados do basalto, com partículas menores que 0,2 mm .....	47
<b>Figura 3.5.4.4</b> - Resultados da etapa de validação para o fósforo remanescente em amostras de solos derivados do basalto, com partículas menores que 0,2 mm .....	48

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 3.5.1.1** - Estatística descritiva das características químicas e granulométricas das amostras de diferentes solos da região norte do PR, derivados do basalto.....38
- Tabela 3.5.3.1** - Parâmetros da calibração dos modelos NIRS, sem pré-tratamento para diferentes características químicas e texturais dos solos da região norte do PR, derivados do basalto, com partículas menores que 2,0 e 0,2 mm, utilizando 140 amostras representativas.....41
- Tabela 3.5.3.2** - Parâmetros da calibração dos modelos NIRS com pré-tratamentos selecionados para diferentes características químicas de amostras de os solos da região norte do PR, derivados do basalto com partículas menores que 2,0 e 0,2 mm (n1= 140 amostras representativas) .....43

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>15</b>
2.1	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO .....	15
2.1.1	Aquisição e Tratamento dos Dados .....	17
2.2	FÓSFORO DO SOLO .....	19
2.3	CARBONO DO SOLO .....	21
2.4	NITROGÊNIO DO SOLO .....	23
2.5	TEXTURA DO SOLO .....	25
<b>3</b>	<b>ARTIGO A: USO DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA PREDIÇÃO DO CONTEÚDO DE ARGILA, SILTE, AREIA, FÓSFORO, CARBONO E NITROGÊNIO EM AMOSTRAS DE SOLOS BASÁLTICOS DA REGIÃO NORTE DO ESTADO DO PARANÁ</b> .....	<b>28</b>
3.1	RESUMO .....	28
3.2	ABSTRACT .....	28
3.3	INTRODUÇÃO.....	29
3.4	MATERIAL E MÉTODOS.....	31
3.4.1	Áreas de Estudo .....	31
3.4.2	Coleta das Amostras.....	31
3.4.3	Métodos Analíticos.....	32
3.4.3.1	Determinação do fósforo disponível e do fósforo remanescente .....	32
3.4.3.2	Determinação do carbono orgânico e total .....	33
3.4.3.3	Determinação do nitrogênio .....	34
3.4.3.4	Análises granulométricas .....	34
3.4.4	Coleta dos Espectros Vis-NIR.....	35
3.4.5	Pré-tratamento dos Dados Espectrais .....	36
3.4.6	Calibração e Validação do Modelo .....	37

3.5	Resultados e Discussão.....	37
3.5.1	Análises Químicas de Referência .....	37
3.5.2	Espectroscopia de Infravermelho Próximo.....	39
3.5.3	Etapa de Calibração do Modelo.....	41
3.5.4	Etapa de Validação do Modelo .....	44
3.6	Conclusões .....	48
<b>REFERÊNCIAS.....</b>		<b>50</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A caracterização dos atributos químicos e da textura dos solos tem sido realizada utilizando métodos analíticos tradicionais (CLAESSEN et al. 1997) que envolvem a utilização de muitos reagentes químicos, e por isto são considerados caros, lentos, e tem como desvantagem a geração de resíduos e gases tóxicos, que podem contaminar e poluir o ambiente.

Ainda que os métodos analíticos tenham boa acurácia, erros analíticos, além dos problemas de calibração têm prejudicado a precisão e a reprodutibilidade dos resultados. Mais recentemente, técnicas de reflectância por espectroscopia têm sido adaptadas para o estudo dos solos (VISCARRA ROSSEL et al., 2006a) e têm se mostrado promissoras para avaliação de algumas propriedades químicas (JANIK; MERRY; SKJEMSTAD, 1998), e principalmente na caracterização do conteúdo e estoque de carbono orgânico dos solos (MADARI et al., 2005).

A utilização de técnicas espectrais para um rápido diagnóstico das alterações das propriedades do solo em função do manejo é imperativo para o planejamento de medidas mitigatórias do impacto ambiental (BEN-DOR; BANIN 1995). Uma limitação frequente em pesquisas na área de ciência do solo é a necessidade de um número elevado de amostras para caracterização do perfil afetado pelos sistemas de uso e manejos. Na maioria dos casos, além da estratificação do perfil por camadas, o estudo dos atributos do solo deve atingir uma profundidade tal que permita avaliar com precisão os efeitos causados pelo manejo empregado na superfície. Consequentemente tem-se um incremento no tempo necessário para as determinações analíticas, sobretudo em experimentos com elevado número de tratamentos e repetições. Esses fatores aumentam a dependência por recursos humanos e financeiros cada vez mais limitados para realização de pesquisas no Brasil e no mundo.

Pode-se afirmar que a pesquisa sobre o estoque de carbono em solos tropicais aumentou consideravelmente nos últimos anos devido ao crescente interesse em identificar sistemas agrícolas que sejam capazes de minimizar as emissões de gases de efeito estufa (GEE's). Porém, os dados provenientes de regiões tropicais ainda são relativamente escassos (ZINN; LAL; RESCK 2005), havendo necessidade de novos estudos, notadamente para os solos do estado do Paraná, que é o segundo maior produtor de grãos do país com participação média

de 20% na produção total (IBGE, 2013). Neste caso, especial atenção deve ser dada aos solos da região norte, que esta contribui significativamente para a produção agrícola do estado.

A produção agrícola de uma determinada região depende entre outros fatores da qualidade dos seus solos que pode ser incrementada mediante adoção de práticas de manejo, que visam melhorar as suas propriedades, principalmente a sua fertilidade global incluindo nesse contexto as propriedades físicas, químicas e biológicas.

Para a produção das culturas de interesse econômico a disponibilidade de fósforo no solo é um fator chave, principalmente nos solos tropicais, onde a disponibilidade deste nutriente é controlada por reações de sorção (adsorção e dessorção) que dependem da quantidade e qualidade das argilas e do conteúdo de carbono orgânico dos solos.

Ainda há necessidade de se desenvolver tecnologias ou protocolos de análises dos solos tropicais que sejam capazes de determinar de forma rápida e eficaz os teores de fósforo e de algumas propriedades fundamentais do solo, como o conteúdo e estoques de carbono nitrogênio do solo, de forma a definir modelos racionais de uso de fertilizantes e corretivos, para evitar a contaminação ou poluição dos ecossistemas agrícolas. Uma nova alternativa seria a utilização da espectroscopia do infravermelho próximo (NIRS), que é uma técnica fácil e de rápida execução. Além disso, apresenta a vantagem de não gerar resíduos tóxicos e permite monitorar com maior rapidez as modificações das propriedades dos solos determinadas pelos sistemas de manejo e uso dos mesmos.

Com base no exposto, este estudo foi realizado com o objetivo de avaliar a utilização da técnica da espectroscopia de infravermelho próximo para predição da granulometria e teores de carbono, nitrogênio e fósforo em amostras de solos derivados de basalto.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO

A espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) é um tipo de espectroscopia vibracional, que emprega energia na faixa de  $2,65 \times 10^{-19}$  a  $7,96 \times 10^{-20}$  J, correspondente aos comprimentos de onda de 750 a 2500 nm. É nessa faixa de comprimentos de onda que a maioria dos materiais orgânicos e inorgânicos apresenta 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).

A técnica NIR consiste em incidir um feixe de luz de determinado comprimento de onda da região do infravermelho próximo em amostras a serem avaliadas. As ligações das substâncias orgânicas absorvem parte da energia incidente permitindo estimar o número e tipo de ligações moleculares contidas nas amostras, mediante emprego de espectrômetros, que medem a diferença entre a quantidade de luz emitida e refletida (FERNANDES et al., 2010). Os sinais de reflectância do NIRS resultam de vibrações entre as ligações químicas C-H, O-H, N-H, S-H, que por sua vez fornecem informações sobre a proporção de cada elemento das amostras analisadas, gerando picos nos espectros que posteriormente mediante a utilização de procedimentos quimiométricos possibilita quantificar os elementos químicos contidos nas amostras avaliadas (CÉCILLON et al., 2009).

Em razão das vantagens apresentadas em relação aos métodos 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). Segundo 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, sem qualquer pré-tratamento.

Na área do conhecimento relativa às ciências agrárias a espectroscopia NIR pode ser utilizada para análises de sementes, silagem, folhas, grãos e na última década vêm ganhando importância e destaque nas avaliações dos conteúdos e estoque de carbono orgânico (C), de nitrogênio (N) e de outros

nutrientes em amostras de solo (HE et al., 2007; REEVES; SMITH, 2009). 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, essa técnica apresenta potencial para a determinação de outras propriedades do solo como pH, condutividade elétrica (CE), umidade, capacidade de troca catiônica (CTC), fósforo, potássio, cálcio, magnésio e frações minerais como argila, silte e areia.

Segundo Joussein, Petit e Decarreau (2001), utilizando a técnica NIRS pode-se avaliar a mineralogia predominante no solo, como é o caso da caulinita e da gibbsita, que são facilmente identificáveis com base em dados e informações espectrais. Os picos espectrais apresentados pelas argilas silicatadas do tipo 1:1 são de fácil interpretação do que aqueles das argilas do tipo 2:1, em razão da diferença de composição. Por outro lado, nos solos com maior abundância de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) que apresentam coloração avermelhada, a determinação dos picos de reflectância nos espectros é sempre mais complexa, do que para a goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), que apresenta coloração amarelada (FERNANDES et al., 2004; REATTO et al., 2008).

O carbono orgânico total do solo (COT) bem como a sua fração lábil são atributos que podem ser avaliados com a utilização da técnica NIRS (MORRON; COZZOLINO, 2002; THOMSEN et al., 2009; SATO 2013). Ertlen et al. (2010) afirmaram que estas duas frações podem ser diferenciadas pelos espectros, devido às diferenças de reflectâncias associadas às formas químicas e proporções de carbono das mesmas.

O estoque de carbono ou matéria orgânica é um componente fundamental para definição da qualidade dos solos, mudanças no uso e manejo dos mesmos podem modificar substancialmente a dinâmica e fluxo do carbono podendo favorecer a liberação de gases de efeito estufa ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ), que contribuem para alterações do equilíbrio atmosférico (MARCHÃO; BECQUER; BRUNET, 2011).

A determinação do fósforo em amostras de solos que normalmente é feita mediante emprego de métodos químicos, que extraem diferentes formas desse elemento, dependendo das soluções extratoras utilizadas (SILVA; RAIJ, 1999) poderia ser mais facilmente determinada utilizando a técnica da espectroscopia de infravermelho próximo, como indica Maleki et al. (2006) e Xue-Yu (2013), com a

vantagem de ser um procedimento mais fácil, rápido e sem geração de resíduos poluentes.

Dhawale et al. (2013) quando estudaram o uso da técnica NIRS para a determinação de P em amostras de solo de uma área agrícola do município de Quebec no Canadá, observaram que os resultados foram positivos para a calibração do método, porém a validação os resultados não indicou boa acurácia do modelo. Os autores atribuíram este fato à baixa variabilidade dos teores de P, uma vez que as amostras foram coletadas em uma área relativamente homogênea. Segundo Viscarra Rossel e Lark (2009), para obter alta acurácia é necessário um banco de dados com variações significativas das concentrações do elemento ou variável para a qual se está tentando a validação da técnica NIRS.

Bogrekci e Lee (2004) trabalhando com amostras de solos arenosos observaram que é possível determinar as quantidades de P adsorvido a compostos como Fe, Al ou Ca, bem como as quantidades de fósforo disponível para as plantas.

No Brasil o emprego da técnica NIR para determinação das formas de P no solo ainda não foi suficientemente avaliado. Ramarosan et al. (2013) e Brito et al. (2012) quando estudaram os solos do bioma Cerrado obtiveram boa validação para a determinação do fósforo remanescente (P-rem), ao contrário do que foi encontrado para o fósforo disponível (P-dis). Para solos derivados do basalto a determinação tanto para o P-rem como para o P-dis, com base nos dados e informações de espectros Vis-NIR, não apresentaram boa calibração, não permitindo uma validação adequada do método (BRITO et al., 2013).

Para que a espectroscopia do infravermelho próximo se torne um método efetivo para avaliações das propriedades químicas e da fertilidade dos solos, torna-se necessário a realização de estudos de calibração e validação utilizando o máximo possível de amostras dos diferentes tipos de solos da região considerada, para que se possa obter a variabilidade necessária que assegure acurácia e precisão das estimativas de cada um dos elementos químicos ou variáveis avaliadas.

### 2.1.1 Aquisição e Tratamento dos Dados

A aquisição de dados e informações espectrais se dá pela utilização de espectrômetros que utilizam radiação eletromagnética com diferentes

comprimentos de onda. A espectroscopia NIR utiliza a radiação com comprimento de onda variando de 750 a 2500 nm.

Como os espectros Vis-NIRS ou NIRS contêm grande quantidade de informações analíticas a quantificação de elementos químicos ou de alguma outra característica de uma amostra avaliada só é possível mediante adoção de procedimentos auxiliares específicos que abrange um campo das ciências denominado quimiometria (FERRARINI, 2004).

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

O tratamento matemático dos dados possibilita correlacionar valores de uma variável qualquer, obtidos pelos métodos químicos convencionais, com aqueles obtidos por meio de avaliações instrumentais, como no caso da espectroscopia NIRS ou Vis-NIRS. De acordo com Valderrama (2005) os procedimentos matemáticos que estabelecem a relação entre dois tipos de dados recebem a denominação de calibração de modelos.

A escolha do modelo adequado a uma determinada avaliação espectroscópica se dá em duas etapas. A primeira corresponde à fase de calibração que consiste no emprego de análises de componentes principais (ACP) acoplada a uma análise de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), que é especialmente útil para situações em que se dispõe de grande número de variáveis explicativas espectrais e um número relativamente pequeno de dados amostrais, representados pelos dados obtidos com emprego dos métodos convencionais. Em razão dessas possibilidades a regressão PLS é o modelo mais utilizado na calibração de métodos espectroscópicos que podem ou não sofrer transformações para a eliminação de ruídos ou interferentes espectrais indesejados (BORGES NETO, 2005).

Os primeiros pesquisadores que utilizaram as técnicas espectroscópicas em conjunto com a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) para quantificar compostos químicos foram Haaland e Thomas (1988), e em 1995 os pesquisadores Janick e Skjemstad, utilizaram a PLS associada a técnica

MIR (Mid Infrared Spectroscopy) para quantificar algumas propriedades do solo. A partir dessa época a utilização da PLS combinada com os dados espectroscópicos vem sendo utilizada como método principal de regressão para estimar atributos de amostras de solo (VISCARRA ROSSEL et al., 2006a).

Após a etapa de calibração é feita a validação do modelo, que consiste na otimização das correlações entre os resultados analíticos obtidos por métodos químicos convencionais e os resultados instrumentais, bem como a estimativa de parâmetros de checagem da qualidade e habilidade preditiva do modelo construído, tais como SEC, SECv, SEP (FERREIRA et al., 1999).

## 2.2 FÓSFORO DO SOLO

O fósforo é um elemento pouco abundante na crosta terrestre uma vez que representa apenas 0,12% da sua composição química (STEVENSON; COLE, 1999). Na maioria dos solos o teor total deste elemento varia entre 200 e 3.000 mg kg<sup>-1</sup> de P e às vezes menos de 0,1% desse total encontra-se dissolvido na solução que é a forma disponível para as plantas (NOVAIS; SMITH, 1999, STAUFFER; SULEWSKI, 2004). Apesar da sua ocorrência em baixas concentrações o fósforo é um componente vital para todos os seres vivos, sem ele não ocorreria formação das células.

As principais formas de fósforo que ocorre nos solos podem ser agrupadas em quatro categorias: o fósforo iônico ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{=}$ ) que ocorre dissolvido ou em compostos da solução do solo; o fósforo que se encontra adsorvido na superfície dos coloides minerais; o fósforo constituinte dos minerais cristalinos e amorfos, e por último o fósforo que faz parte de compostos encontrados na matéria orgânica do solo (ARAÚJO; MACHADO, 2006).

Existe um equilíbrio dinâmico entre as diferentes formas de fósforo do solo que depende de muitos fatores intrínsecos e ambientais que o torna disponível em maiores ou menores quantidades para as plantas. Segundo Fardeau, Guiraud e Marol (1996) em muitos solos agrícolas as concentrações fósforo em solução, que é considerada prontamente disponível para as plantas, pode variar de 0,002 a 2,0 mg L<sup>-1</sup> dependendo da textura dos mesmos. Enquanto o fósforo da solução é denominado fator intensidade (I), o fósforo adsorvido aos coloides que pode passar para a solução é denominado fator quantidade (Q) ou P-lábil. Esse tipo

de fósforo pode ocorrer ligado ao ferro, alumínio e cálcio, adsorvido a argilas silicatadas do tipo 1:1, na forma de composto da matéria orgânica e, principalmente, adsorvido a oxihidróxidos de ferro e alumínio (PARFITT, 1978), o que normalmente determina as baixas concentrações de fósforo na solução do solo (baixo I).

Existe um equilíbrio entre os fatores I e Q, definido como fator capacidade (FCP) que representa a habilidade do solo em manter determinada concentração de fósforo em solução (OZANNE, 1980; NOVAIS; SMITH, 1999). Para Novais e Smith (1999) é o fator capacidade que indica se o solo é ou não capaz de garantir o suprimento adequado deste nutriente durante todas as fases de desenvolvimento das plantas, e, por consequência a produtividade das culturas. Quando o solo não tem habilidade para repor rapidamente o fósforo que foi absorvido pelas raízes das plantas (baixo FCP), a estratégia a ser adotada seria a adoção da técnica da adubação fosfatada.

Nos solos argilosos, e, principalmente naqueles mais intemperizados, a relação Q/I é sempre maior que nos solos arenosos. Para os mesmos valores de Q e I, um solo argiloso terá mais P-lábil e menos P-solução que um arenoso. Entretanto, de acordo com Novais et al. (2007) para solos com o mesmo valor de I, a planta terá mais P à sua disposição naquele que apresenta maior fator quantidade (Q). Portanto, adequar o suprimento de fósforo para garantir a nutrição das plantas e a produtividade das culturas é um desafio que demanda conhecimentos detalhados da dinâmica deste elemento no solo.

Considerando as informações apresentadas anteriormente, torna-se evidente que a avaliação correta da disponibilidade de fósforo é de fundamental importância, uma vez que é a partir desta avaliação se tomam as decisões quanto ao manejo a ser adotado em relação às adubações em solo tropicais, caracteristicamente pobres neste nutriente.

Para avaliação do fósforo em amostras de solo existem diversos métodos que são empregados de acordo com as características específicas dos solos e da região para a qual se desenvolveu o programa de análises químicas (NOVAIS; SMITH, 1999; SILVA; RAIJ, 1999). Entretanto, se deve considerar que os métodos convencionais são caros, de execução demorada, demandam a utilização de muitos reagentes químicos e geram resíduos poluentes do ambiente (RAIJ, 2004). Por outro lado, a técnica da espectroscopia do infravermelho próximo (NIRS) é barata, de rápida execução, não utiliza reagentes químicos e não gera resíduos

poluentes, podendo, desde que adequadamente calibrada e validada, substituir os métodos químicos convencionais. E para que isso ocorra no Brasil e em outros países, há necessidade do desenvolvimento de programas especiais para este fim, como é o caso da Rede NIRS no Brasil, que avalia as possibilidades de adoção da técnica NIRS para análises de solo.

No Brasil a incorporação de novas áreas ao processo produtivo agrícola se dá mediante adoção da adubação fosfatada, fato que tende a aumentar os teores de P total da camada arável dos solos, alterando a magnitude das frações lábeis e não-lábeis deste nutriente (RHEINHEIMER; ANGHINONI, 2001), erodindo ou minimizando a capacidade extrativa dos extratores químicos (NOVAIS et al., 2007) o que acaba por interferir diretamente na qualidade dos resultados analíticos, e, por consequência, na precisão das recomendações de adubação fosfatada. Daí a necessidade de se buscar por novas tecnologias, como é o caso da espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS), que possam avaliar com maior precisão a disponibilidade de fósforo dos solos, e possibilitar o desenvolvimento de modelos racionais de uso dos fertilizantes fosfatados na nossa agricultura.

### 2.3 CARBONO DO SOLO

O solo é considerado como grande reservatório de carbono (C) do planeta, que o armazena na forma de matéria orgânica (MOS). Estimativas indicam que cerca de 1500 Pg de C estejam armazenados nesta forma. O sequestro e armazenamento do C atmosférico se dão pela atividade fotossintética das plantas que o incorpora em diferentes compostos orgânicos. Depois da colheita grande parte do carbono sequestrado é incorporada ao solo na forma de resíduos orgânicos (SILVA; MENDONÇA, 2007) que são transformados pela ação de microrganismos na matéria orgânica, que passa a desenvolver funções fundamentais como: aumentos da superfície específica das partículas, das cargas negativas, da CTC, da estruturação, da retenção d'água, da atividade biológica e do suprimento de macro e micronutrientes para as plantas (SILVA; MENDONÇA, 2007). Além disso, a matéria orgânica influencia direta e indiretamente os processos químicos, físicos e biológicos do solo, agindo na formação e estabilização de agregados (SEGNINI et al., 2008).

De acordo com Corazza et al. (1999) o interesse pelo estudo do comportamento do solo está intimamente relacionado à sua capacidade de armazenar e perder C, bem como interferir no balanço de CO<sub>2</sub> da atmosfera.

Segundo Amado et al. (2001) os solos brasileiros apresentam alto potencial de armazenamento de C em razão da adoção do sistema de plantio direto e de sistemas de rotação de culturas. Para Resck et al. (2008) as variações nos teores ou estoques de C podem ser utilizadas para monitorar a qualidade do solo e a sua capacidade de interferir na redução ou aumento dos gases atmosféricos de efeito estufa como o CO<sub>2</sub>.

Se por um lado a adoção de práticas de manejo conservacionistas como o plantio direto contribui para o aumento do estoque de C dos solos (FREIXO et al., 2002), por outro, o preparo ou revolvimento dos mesmos, praticados por muitos agricultores que adotam o sistema convencional de plantio, pode reduzi-lo (BAYER et al., 2004).

No Brasil, o método Walkley e Black (1934) é o mais utilizado para avaliar as quantidades de carbono orgânico do solo, pois além de simples, dispensa a utilização de equipamentos sofisticados. Ao longo do tempo outros métodos foram testados, mas não chegaram a ser adotados de forma generalizada. Dentre eles podem-se citar métodos gravimétricos que consiste na oxidação térmica do carbono orgânico e o método colorimétrico.

O método Walkley & Black, consiste na oxidação do C pelo dicromato (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) em meio fortemente ácido, sendo que a reação é acelerada pelo aquecimento gerado pela adição de ácido sulfúrico concentrado. O excesso de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> é titulado com FeSO<sub>4</sub> e o teor de C é estimado com base na quantidade de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> reduzido (PAVAN et al., 1992). Além disso, deve-se levar em consideração que a taxa de oxidação do C em meio ácido é de apenas 77%, necessitando de uma correção no final do processo de avaliação (GATTO et al., 2009; PAVAN et al., 1992), isto porque parte das frações mais estáveis do carbono como carvão e humina, não são totalmente oxidados pelo dicromato (NELSON; SOMMERS, 1996).

A partir do valor obtido para o conteúdo de C orgânico é possível calcular o teor de matéria orgânica do solo, mediante emprego da seguinte equação: MOS (%) = C(%) x 1,724, em que MOS = matéria orgânica do solo, C = carbono em % e 1,742 é o fator de conversão, que corresponde à relação 100/58, determinado

por van Bemmelen, que considerou que a MO do solo contém, em média, 58% de C na sua composição.

Este método é considerado eficiente para a determinação do carbono orgânico do solo, porém apresenta como desvantagem a utilização de reagentes químicos e a geração de grandes quantidades de resíduos tóxicos.

Recentemente vem sendo adotado em nível internacional o método de avaliação via seca do carbono do solo denominado de análise elementar. Nesse método as amostras de solo são transferidas para capsulas de estanho livres de ar e o C das amostras é oxidado em altas temperaturas (aproximadamente 1000°C) mediante injeção de oxigênio puro na câmara de combustão. Após a combustão os gases gerados são transportados até uma coluna cromatográfica, gerando um sinal elétrico. Com base na intensidade do sinal determinam-se simultaneamente as quantidades de C e N da amostra analisada. Porém essa metodologia não permite distinguir entre carbono orgânico e inorgânico, podendo superestimar o conteúdo de carbono orgânico dos solos (SCHUMACHER, 2002).

Atualmente novas alternativas como a espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) para a determinação do carbono do solo vêm sendo avaliada, em diversas partes do mundo. No Brasil já foram realizadas algumas avaliações desta metodologia como indica os trabalhos de Nanni e Demattê (2006) que compararam a metodologia NIR e Walkley e Black para solos do estado de São Paulo e obtiveram boas correlações entre as mesmas. Sato (2013) estudando solos do Cerrado comparou a utilização das metodologias NIRS, Walkley e Black e carbono elementar (C-CHNS), e encontrou boa correlação entre os métodos, no entanto, a melhor correlação foi obtida entre o NIR e o Walkley & Black.

Para que a metodologia NIR seja efetivamente validada para a determinação do C dos solos do Brasil, mais estudos devem ser realizados de forma regionalizada visando obter as variações características dos teores de carbono dos solos de cada região.

## 2.4 NITROGÊNIO DO SOLO

O nitrogênio (N) é um nutriente essencial que faz parte de vários compostos da planta, destacando entre eles os aminoácidos, os ácidos nucleicos e a

clorofila. Por ser um nutriente essencial, as plantas só completam o seu ciclo de desenvolvimento absorvendo o N, principalmente do solo.

A maior parte do nitrogênio no solo encontra-se na forma orgânica, presente nos componentes de resíduos ou da matéria orgânica e nos organismos vivos. O nitrogênio pode ingressar no sistema solo-planta por deposições atmosféricas, fixação biológica, adubações químicas ou orgânicas. Por outro lado, pode sair por remoções via produtos colhidos, e outros mecanismos de perda, como lixiviação e volatilização (CANTARELLA, 2007).

A quantidade de nitrogênio no solo está diretamente relacionada com o estoque de carbono, que é influenciado pelo sistema de manejo utilizado na exploração agrícola dos solos (FREIXO et al., 2002; CANTARELLA, 2007; PEDRA et al., 2012). A adoção do sistema de plantio direto ou de cultivo mínimo num primeiro momento pode contribuir mais fortemente para o aumento dos estoques de carbono do que de nitrogênio, porque nestes sistemas não se faz a incorporação dos resíduos orgânicos da cultura anterior ou das plantas daninhas como acontece no sistema de plantio convencional, conseqüentemente, nas áreas cultivadas sob sistemas conservacionistas serão observados maiores valores da relação C/N do solo (d'ANDRÉA et al., 2004; PEDRA et al., 2012). Para os mesmos autores os efeitos dos sistemas de manejo sobre os estoques de C e N do solo são mais evidentes nos solos de regiões tropicais devido ao afeito interativo das altas temperaturas e da umidade, que acelera a atividade dos microrganismos e a decomposição dos resíduos e da matéria orgânica dos mesmos.

Para a determinação de nitrogênio no solo dois métodos são mais utilizados: o método de Kjeldahl e o método de combustão a seco. O método Kjeldahl utilizado para determinação do nitrogênio total do solo é realizado em duas etapas. A primeira representa a fase de digestão, que corresponde à conversão das formas orgânicas e inorgânicas de N das amostras, em amônio. A segunda etapa consiste na destilação, araste e titulação do amônio formado, permitindo assim quantificar o conteúdo de nitrogênio do solo. Entretanto, assim como no caso do carbono, esse método é de execução demorada, caro e gera resíduos poluidores do ambiente (GIANELO et al., 2000; AMIN; FLOWERS, 2004).

Outro método utilizado é a determinação do nitrogênio por combustão a seco. Nesse método as amostras são inseridas em capsulas de estanho livres de ar e o N das amostras é oxidado em altas temperaturas (cerca de

1000°C) através da injeção de oxigênio puro na câmara de combustão do equipamento (N analyser, CHNS). Após esse processo os gases são transportados até a coluna cromatográfica gerando um sinal elétrico, que é convertido em maior ou menor quantidade de N, dependendo da intensidade do sinal.

Além desses métodos, a espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) apresenta grande potencial para ser utilizada como técnica de avaliação do N do solo e conta com grande aceitação por parte dos pesquisadores da área de ciências do solo (MORRON e COZOLINO, 2004).

O conteúdo de nitrogênio do solo pode ser estimado pela técnica NIR devido os sinais de reflectância que resultam das vibrações entre as ligações C-N e N-H, permitindo quantificar proporções e quantidades desses elementos nas amostras analisadas (CÉCILLON et al. 2009).

Brunet, Bernoux e Barthès (2008), estudando solos de regiões tropicais desenvolveram modelos de predição do conteúdo de N com coeficiente de determinação para validação ( $R^2_v$ ) de 0,73. Também trabalhando com solos de regiões tropicais Brunet et al. (2007) conseguiram construir modelos de predição do conteúdo de N com coeficiente de determinação para validação ( $R^2_v$ ) de até 0,89, confirmando o potencial da tecnologia NIRS para avaliação nitrogênio em amostras de solos tropicais.

Apesar desse potencial, a adoção dessa técnica em larga escala depende da realização de estudos mais detalhados de calibração e validação abrangendo maior variação de tipos e características de solos que ocorrem em nosso país, principalmente nas regiões de maior produção agrícola, como no norte do estado do Paraná.

## 2.5 TEXTURA DO SOLO

A textura do solo pode ser determinada de dois modos: teste de campo ou testes em laboratório. Para o teste a campo utiliza-se a sensibilidade ao tato, quando ao esfregar o solo húmido entre os dedos é possível identificar a areia, que apresenta sensação de atrito; o silte, que apresenta sensação de sedosidade e a argila, sensação plasticidade e pegajosidade. O teste em laboratório é realizado por meio de análises mecânicas, ou seja, análises granulométricas, que permitem

estimar as quantidades de partículas menores que 2,0 mm (TAVARES FILHO, 2013).

O solo apresenta partículas de diferentes tamanhos e proporções e com a realização das análises granulométricas é possível determinar tanto os tamanhos com a porcentagem de cada partícula. A realização deste tipo de análise é feita em três etapas: a primeira corresponde ao pré-tratamento, quando ocorre a remoção de agentes cimentantes e flocculantes, porém, é pouco utilizada em análises de rotina. A segunda etapa consiste na dispersão das partículas da amostra a ser analisada. A última etapa consiste na quantificação individual de cada partícula que ocorre no solo (RUIZ, 2005).

Na análise granulométrica o processo de dispersão das partículas que compõe a amostra é fundamental para permitir a quantificação. Nessa etapa, é utilizada uma combinação de processos químicos e mecânicos. O processo químico consiste na saturação do complexo de troca catiônico com sódio (Na) que irá promover desagregação e a repulsão entre partículas, evitando assim aglomerações. Os dispersantes mais utilizados para este fim são o hidróxido de sódio ou o hexametáfosfato de sódio. O processo mecânico de agitação (lenta, rápida ou por ultra-som) é utilizado para facilitar e acelerar a dispersão das partículas (GEE; BAUDER, 1986).

A quantificação individual das partículas de uma amostra de solo é feita com base na lei de Stokes, que indica que a velocidade de sedimentação de um material sólido em um meio líquido depende do diâmetro da partícula e da viscosidade do meio. Assim as partículas de maiores diâmetros se sedimentam mais rapidamente do que partículas que apresentam diâmetros menores (KHONKE, 1969; TAVARES FILHO, 2013).

Nos laboratórios brasileiros que realizam análises granulométricas de amostras de solos são adotados diferentes métodos, porém os mais utilizados são o método da pipeta e o método do densímetro.

O método da pipeta é adequado para a determinação da fração argila, e é considerado como método padrão. Nesse método fixa-se um tempo para o deslocamento vertical das partículas do solo depois da adição de um dispersante, depois utiliza-se uma pipeta para coletar uma alíquota da suspensão em um tempo determinado e profundidade. Assume-se que a suspensão apresentará acima daquela profundidade apenas partículas menores do que determinado tamanho.

Esse método é considerado preciso e pode-se utilizar tanto a agitação rápida como a lenta (CLAESEN, et al. 1997; FERREIRA, 2010).

No método do densímetro a determinação das partículas de uma amostra de solo é feita com base na sedimentação das mesmas após a adição de um dispersante. Utiliza-se um tempo único para a determinação da densidade de partículas da suspensão que admite-se ser a concentração total da argila. As frações de areia são separadas por peneiramento e depois pesadas. A quantidade de silte é determinada por diferença (CLAESEN, et al. 1997).

Nas últimas décadas a espectrometria de infravermelho próximo vem sendo estudada e avaliada como metodologia alternativa rápida e barata para avaliações granulométricas de amostras de solo (VISCARRA ROSSEL, et al. 2006; VENDRAME, et al. 2012). No entanto, ainda há necessidade de estudos mais detalhados para que se possa adotar essa técnica como metodologia de rotina dos laboratórios de física de solo.

### 3 ARTIGO A

## **USO DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA PREDIÇÃO DO CONTEÚDO DE ARGILA, SILTE, AREIA, FÓSFORO, CARBONO E NITROGÊNIO EM AMOSTRAS DE SOLOS BASÁLTICOS DA REGIÃO NORTE DO ESTADO DO PARANÁ**

### 3.1 RESUMO

A espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) pode ser utilizada para avaliar atributos químicos, físicos e outras propriedades dos solos. Há na literatura indicações de que esta técnica pode ser utilizada para estimar estoques de C, N e outros nutrientes dos solos. Entretanto, o tipo de solo e as práticas de manejo utilizadas podem na precisão destas avaliações. Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar o emprego da técnica da espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) na predição do fósforo, do carbono e do nitrogênio em solos desenvolvidos a partir de rochas basálticas. Amostras representativas de Latossolos e Nitossolos Vermelhos de textura muito argilosa que são de ocorrência mais abundante na região norte do estado do Paraná, foram coletadas nas camadas de 0-20 cm e 60-80 cm, em áreas de cultivo, pastagem e de vegetação nativa. Estas amostras foram analisadas utilizando os métodos convencionais e a espectroscopia do infravermelho próximo para determinação dos teores de fósforo disponível (P-dis), fósforo remanescente (P-rem), e os conteúdos totais de carbono (C-CHNS), carbono orgânico (C-WB) e nitrogênio dos solos. Os dados obtidos foram utilizados para a construção, calibração e validação de modelos para emprego da técnica da espectroscopia NIR para predição destas propriedades dos solos em amostras com partículas  $\leq 2,0$  ou  $0,2$  mm. Modelos satisfatórios só foram obtidos para predição do carbono total, carbono orgânico e nitrogênio para amostras com partículas menores que  $0,20$  mm. Para fósforo disponível, fósforo remanescente, argila, silte e areia os modelos construídos não apresentaram robustez, acurácia e precisão adequadas de predição, independentemente do tamanho das partículas das amostras. Os maiores valores para os coeficientes de regressão para calibração e validação dos modelos foram sempre maiores para amostras de solos com partículas menores que  $0,2$  mm. A adoção da técnica espectroscópica do infravermelho próximo para substituir os métodos analíticos para avaliar o fósforo disponível e a granulometria de amostras de solos basálticos depende da realização de novos estudos.

Palavras-chave: NIRS, espectroscopia, calibração e validação de modelos, solos basálticos, P-rem.

### 3.2 ABSTRACT

The near infrared spectroscopy can be used to assess the chemical, physical attributes and other soil properties. There are indications in the literature that this technique can be used to estimate stocks of C and N and other nutrients of the soil. However, the type of soil and the management practices can the accuracy of these ratings. This work was carried out in order to evaluate the use of near infrared spectroscopy technique (NIRS) in the phosphorus prediction, carbon and nitrogen in soils developed from basaltic rocks. Representative samples of oxisoils very clayey

that are most abundant occurrence in northern Paraná State, were collected at 0-20 cm and 60-80 cm in areas of cultivation, pasture and native vegetation. These samples were analyzed using conventional methods and near infrared spectroscopy to determine the phosphorus available (P-dis), remaining phosphorus (P-rem), and the total content of carbon (C-CHNS), organic carbon (C-WB) and nitrogen soil. Data were used for construction, calibration and validation of models for use of the NIRS technique for prediction of those properties of soil samples with particle size  $\leq 2.0$  or 0.2 mm. Satisfactory models were obtained for prediction of total carbon, organic carbon and nitrogen for samples with particles smaller than 0.20 mm. For available phosphorus, remaining phosphorus, clay, silt and sand none of the tested models showed robustness, accuracy and precision of prediction, regardless of the particle size of the samples. The regression coefficients highest values used to calibrate and validate of models were always higher at soil samples with particles smaller than 0.2 mm. The adoption of spectroscopy of near infrared technique to replace the analytical methods to assess the available phosphorus and the particle size of basaltic soil samples depends on the new studies.

Keywords: NIRS, calibration and models validation, spectroscopy, basaltic soils, P-rem

### 3.3 INTRODUÇÃO

Os atributos químicos dos solos têm sido caracterizados por métodos analíticos tradicionais que utilizam grandes quantidades de reagentes, e por isso são considerados caros, lentos e poluidores do meio ambiente (CLAESSEN et al., 1997). Ainda que esses métodos apresentem uma boa acurácia, podem ocorrer erros analíticos, além de problemas com a calibração do método, prejudicando a precisão e reprodutibilidade dos resultados.

Nos últimos tempos, técnicas de reflectância por espectroscopia vêm sendo adaptadas para estudos dos solos, e têm se mostrado promissoras para avaliação das suas propriedades químicas (VISCARRA ROSSEL et al., 2006a; JANIK; MERRY; SKJEMSTAD 1998). De acordo com Chang et al. (2005) a espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) é uma técnica rápida, não destrutiva, que pode ser utilizada para caracterização e quantificação das propriedades de amostras sólidas e líquidas, sem qualquer pré-tratamento.

Entre as propriedades químicas mais estudadas com emprego da técnica NIRS pode se destacar as avaliações para carbono total, nitrogênio total e o carbono orgânico (REEVES; SMITH, 2009). Picos para carbono e nitrogênio podem ser encontrados por toda a extensão do espectro, que são determinados pelas vibrações das ligações químicas específicas dos grupos OH, CH, NH e CO das

bandas de absorção. Junto com essas ligações podem ser determinadas outras moléculas, como hidrogênio, fósforo e potássio (SANTOS, 2011).

De acordo com Sato (2013) o carbono total e orgânico de amostras de solo, bem como sua fração lábil pode ser determinado mediante emprego da metodologia NIRS, uma vez que o comportamento dos diferentes tipos de carbono pode ser identificado na avaliação dos espectros, por causa das diferenças de reflectância associadas às formas químicas e proporções deste elemento nos compostos contidos nas amostras (ERTLEN et al., 2010).

Estudos com a espectroscopia de infravermelho próximo para a determinação do fósforo ainda são escassos na literatura, principalmente para solos brasileiros, mas Xue-Yu (2013) afirma que é possível.

Os estudos de calibração com emprego da técnica NIRS para avaliações de amostras de solo não se dispensa a utilização método químicos, pois estes serão considerados padrões ou referência para realização das estatísticas de regressão e correlação, necessárias à validação da técnica, bem como para geração de índices ou parâmetros de controle de precisão, acurácia e qualidade da mesma. Para Valderrama (2005), a utilização da espectroscopia para avaliação de atributos químicos de diferentes materiais só é possível com utilização das metodologias quimiométricas, que consiste em utilizar os dados e informações espectrais de uma amostra para avaliar o conteúdo de determinados elementos químicos contidos nas mesmas.

Mesmo sabendo do potencial da espectroscopia de infravermelho próximo para a determinação de diferentes atributos do solo, ainda há necessidade de se desenvolver muitos estudos para envolver o maior número possível de amostras dos diferentes solos que ocorrem na região selecionada para calibração da técnica NIRS.

Com base no exposto, o objetivo do trabalho foi avaliar o emprego da espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) para predição do conteúdo de argila, silte, areia, fósforo, carbono e nitrogênio em amostras de solos desenvolvidos a partir de rochas basálticas da região norte do estado do Paraná.

### 3.4 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.4.1 Áreas de Estudo

As amostras dos solos estudados foram coletadas em três áreas da região Norte do Estado do Paraná. A primeira cultivada nos últimos 20 anos com sucessão soja/milho, a segunda é um fragmento de mata nativa preservada e sem interferências antrópicas, e a terceira uma área de pastagem natural com mais de 20 anos de implantação e sem exploração. As duas primeiras áreas estão situadas no município de Bela Vista do Paraíso – PR, com latitude de 22° 59' 48" S e longitude de 51° 11' 26" W, altitude de 590m, com precipitação anual média de 1518 mm (IAPAR, 2013a). Já a terceira área está localizada no distrito de São Luís, no município de Londrina – PR, com latitude de 23° 18' 37" S e longitude de 51° 09' 46" W, altitude de 585m, e precipitação anual média de 1608 mm (IAPAR, 2013b).

As três áreas podem ser classificadas, segundo a classificação de Koppen, como áreas de clima subtropical mesotérmico, com verões quentes, geadas pouco frequentes e tendência de concentração das chuvas nos meses de verão (IAPAR, 2009).

Os solos das áreas de Bela Vista do Paraíso foram classificados como Latossolos e Nitossolos com textura muito argilosa, e os da área de Londrina foram classificados como Nitossolos de textura muito argilosa.

#### 3.4.2 Coleta das Amostras

Para a realização desse estudo foram utilizadas 213 amostras de terra coletadas da camada de 0-20 cm, por ser a camada do solo que normalmente concentra o maior volume de raízes das plantas cultivadas e da camada 60-80 cm.

As amostras foram coletadas em partes representativas de cada área. Foi utilizado o caminhamento aleatório para selecionar a cada 50 metros aproximadamente, os locais que melhor representavam cada área. Utilizando um trado holandês coletou-se as amostras da camada superficial (0-20 cm). Em seguida e no mesmo local foi utilizada uma broca motorizada para remover a terra até a profundidade de 60 cm, para então utilizar novamente o trado holandês para coleta das amostras da camada de 60-80 cm. Depois da coleta as amostras foram

embaladas em sacos plásticos, identificadas e encaminhadas para o laboratório onde foram deixadas para secar ao ar, em temperatura ambiente. Após a secagem as amostras foram tamisadas a 2,0 mm para obter a terra fina seca ao ar (TFSA) para utilização nas avaliações com emprego dos métodos convencionais para avaliações químicas e da granulometria. Numa segunda etapa as amostras foram moídas a 0,2 mm, para utilização no espectrômetro. Após esta preparação as amostras foram novamente embaladas, identificadas e armazenadas até o momento da realização das análises químicas, granulométricas e coleta de espectros.

Para realização da coleta dos espectros todas as amostras foram colocadas em estufas de secagem, mantidas a temperatura constante de 40°C por 12 horas, para uniformização dos teores de umidade.

### 3.4.3 Métodos Analíticos

Os teores de fósforo, carbono, matéria orgânica de cada amostra de solo foram determinados utilizando as metodologias convencionais descritas por Pavan et al. (1992). Para a determinação dos teores de argila, silte e areia foi utilizada a metodologia (método da pipeta) descritas em Claessen et al. (1997).

#### 3.4.3.1 Determinação do fósforo disponível e do fósforo remanescente

Para o fósforo disponível (P-dis) foi utilizado o extrator Mehlich -1 composto pela mistura de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,025 N + HCl 0,05 N. Foram transferidos 5,00 g de terra peneirado a 2,0 mm (TFSA) para erlenmeyer de 125 mL, adicionou-se 50 mL da solução Mehlich-1, agitou-se por 5 minutos a 200 rpm em mesa agitadora, deixando em seguida, decantar por cerca de 16 horas (uma noite) para obtenção de um extrato límpido. Para a determinação do P foi pipetado 5 mL da solução sobrenadante para tubos de ensaio de 30 mL, adicionou-se 10 mL da solução de STM (solução de molibdato de amônio + subcarbonato de bismuto +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e 100  $\mu\text{mol}$  de ácido ascórbico, agitando-se em seguida. Após 30 minutos de repouso, para garantir as reações dos componentes e o desenvolvimento da coloração azul, agitou-se novamente os tubos e precedeu-se em seguida as leituras dos extratos utilizando em espectrofotômetro calibrado e ajustado para 630 nm.

O fósforo remanescente (P-rem) foi determinado mediante o emprego da metodologia descrita por Alvarez et al. (2000). Transferiu-se 5,00 g de terra peneirado a 2,0 mm (TFSA) para erlenmeyer de 125 mL, adicionou-se 50 mL da solução de  $\text{CaCl}_2$  10 mmol  $\text{L}^{-1}$  contendo 60 mg  $\text{L}^{-1}$  de P, agitou-se por 5 minutos a 200 rpm em mesa agitadora, deixando em repouso, para decantação das partículas de terra, por cerca de 16 horas (uma noite). Em tubo de ensaio de 30 ml foram adicionados 1,0 mL do sobrenadante e 9,0 mL do reagente de trabalho (solução de ácido ascórbico +  $\text{H}_2\text{O}$  destilada + solução “725”), agitou-se a mistura para homogeneização, deixando em repouso por 30 minutos. Agitou-se novamente e procedeu-se às leituras das absorvâncias das soluções em um espectrofotômetro calibrado e ajustado para leituras a 725 nm.

#### 3.4.3.2 Determinação do carbono orgânico e total

Para determinação do carbono orgânico foi utilizado o método Walkley e Black modificado (PAVAN et al., 1992). Transferiu-se 0,500 g de TFSA peneirado a 2,0 mm para erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 10 mL da solução de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1,0 N e 5,0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Em seguida a mistura foi homogeneizada e deixada em repouso por cerca de 30 minutos. Em seguida foi adicionado 50,0 mL de água destilada, 3,0 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado, 5,0 mL do indicador difenilamina a 1%. Procedeu-se a titulação utilizando uma solução padronizada de  $\text{FeSO}_4$  1,0 N até o ponto de viragem (coloração verde). Considerando o consumo efetivo de dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) calculou-se o teor de carbono orgânico do solo utilizando a seguinte equação:  $C(\%) = ((v_1 - v_2)/0,5) \cdot f \cdot 0,3896$ , em que C = % de carbono orgânico total do solo,  $v_1$  = volume de  $\text{FeSO}_4$  gasto no amostra,  $v_2$  = volume de  $\text{FeSO}_4$  gasto na prova em branco, f = fator de correção da solução de  $\text{FeSO}_4$ , 0,3896 = valor de correção do método e 0,5 = massa de solo (g) utilizada.

Visando a comparação de métodos, os teores totais de carbono do solo foram determinados novamente via combustão a seco utilizando um analisador elementar Flash 2000 Organic Elemental Analyzer (NC Soil Analyzer). Essa é a metodologia padrão de uso internacional para determinação do carbono total e consequentemente dos estoques de carbono do solo (SWIFT, 1996). Para essas

determinações foram utilizadas as amostras de terra peneiradas a 0,20 mm. Aproximadamente 50,00 mg das amostras foram transferidas para capsulas de estanho e prensadas para expulsar o ar contido entre as partículas e minimizar o contato das amostras com o ar atmosférico e evitar contaminação com oxigênio externo. Depois de preparadas, cada amostra foi colocada no equipamento para completa combustão do carbono a temperatura elevada (aproximadamente 1000°C) utilizando uma fonte de oxigênio puro. Em temperatura elevada, o carbono das substâncias orgânicas e inorgânicas das amostras é transformado para a forma gasosa. Depois de um processo de oxirredução, o carbono é separado dos outros elementos em uma coluna cromatográfica de cobre e finalmente é mesurado por um detector de condutividade térmica. Os resultados obtidos em porcentagem são posteriormente convertidos para  $\text{g kg}^{-1}$ .

#### 3.4.3.3 Determinação do nitrogênio

Os teores totais de nitrogênio das amostras de solo foram determinados via combustão a seco utilizando um analisador elementar Flash 2000 Organic Elemental Analyzer (NC Soil Analyzer) empregando os mesmos procedimentos utilizados para a determinação do carbono total. Os resultados obtidos em porcentagem são posteriormente convertidos para  $\text{g kg}^{-1}$ .

#### 3.4.3.4 Análises granulométricas

As avaliações granulométricas para determinação dos teores de argila, silte e areia, foram realizadas utilizando as metodologias descritas em Claessen et al. (1997). Para isso foram pesadas 20,0 g de TFSA de cada amostra de solo, colocado em recipiente com 100 ml de água destilada e 10 ml de NaOH 1,0 N. Em seguida procedeu-se a agitação em mesa agitadora orbital por 16 horas. Depois da agitação transferiu-se o conteúdo dos recipientes para uma proveta de 1000 mL, completando o volume com água destilada. O conteúdo de cada proveta foi agitado por 30 segundos, pipetando-se 4 minutos após a agitação 10 ml do conteúdo de cada proveta e a 10 cm de profundidade. O volume pipetado foi transferido para placas de Petri e colocado na estufa a 105°C por 24 horas, após a secagem foi feita a pesagem do material seco que foi considerado como o conteúdo de silte + argila.

Após 4 horas de repouso das provetas procedeu-se nova pipetagem de 10 ml do conteúdo de cada proveta, porém a 5 cm de profundidade. O volume pipetado foi transferido para placas de Petri e levado a estufa a 105°C por 24 horas, após a secagem foi feita a pesagem do material seco que foi considerado como sendo o conteúdo de argila. Utilizando os dados obtidos com as pesagens procedeu-se o cálculo dos teores de silte e argila de cada amostra. Os teores de areia foram determinados subtraindo-se os teores de argila e silte.

#### 3.4.4 Coleta dos Espectros Vis-NIR

As mesmas amostras de TFSA (2,0 mm) utilizadas nas determinações de fósforo disponível (P-dis) fósforo remanescente (P-rem), carbono orgânico e carbono total, e as amostra de 0,20 mm foram escaneadas em um espectrômetro de emissão de raios infravermelhos próximo, modelo FOSS NIR SYSTEM XDS (Foss NIRSystems, Silver Spring, MD, USA), com banda de reflectância entre 400 e 2500 nm, ajustado para leituras a cada 2,0 nm, para coleta dos espectros de reflectância Vis-NIR. Uma vez obtidos os espectros de todas amostras foi feita a seleção para utilizar neste estudo apenas os espectros da faixa do NIR de 1100 – 2500 nm. A utilização de amostras tamisadas com diferentes peneiras (2,0 mm e 0,20 mm) foi feita com o objetivo de avaliar os efeitos do tamanho das partículas das amostras na resposta espectral.

Antes da coleta dos espectros as amostras foram colocadas em estufa a 40°C por aproximadamente 12 horas para obter homogeneidade e minimizar os efeitos da umidade na obtenção dos espectros. Aproximadamente 5,0 g de terra de cada amostra foram transferidas para cubetas de quartzo previamente limpas, que foram acopladas ao espectrômetro para proceder a coletas dos espectros de reflectância Vis-NIR, com o equipamento ajustado para realizar 32 leituras por amostra. Os dados espectrais obtidos foram convertidos a logaritmos do inverso da reflectância [ $\log (1/R)$ ] e analisados utilizando os softwares WinISI IV v.4.2 (Foss NIRSystems/Tecator Infrasoft International, LC, Silver Spring, MD, USA) e Unscrambler X, v.10.2 (CAMO Software AS).

### 3.4.5 Pré-tratamento dos Dados Espectrais

A análise de componentes principais (ACP) foi aplicada ao conjunto de dados espectrais das amostras avaliadas (213 no total) e as componentes principais resultantes foram utilizadas para calcular o valor H denominado distância Mahalanobis, que serve para testar a homogeneidade dos dados. Dados espectrais com valores de H superiores a 3,0 foram considerados “outliers” e eliminados (SHENK; WESTERHAUS, 1991), definindo assim o conjunto de amostras mais representativas que foram utilizadas para calibração e validação do modelo de uso da técnica NIRS para as variáveis analisadas.

Para realização da ACP de acordo com Morron; Cozzolino (2004), foi utilizado o software WinISI IV v.4.2, que resultou na exclusão de 6 amostras (4 amostras da área de São Luiz e 2 amostras da área de mata) como “outliers” e no conjunto das amostras mais representativas que foi subdividido em SET de calibração (140 amostras) e SET de validação (67 amostras). Na sequência, os dados foram transferidos para o software Unscrambler X, v.10.2 utilizado na construção dos modelos.

Antes da calibração dos modelos de foram realizados diversos pré-tratamentos com os dados espectrais visando minimizar e eliminar ruídos espectrais causados por algum interferente. A primeira e a segunda derivadas utilizadas de forma isolada ou em conjunto com a transformação normal padrão da variância (SNV) e associada ao “de-trending” denominado SNVD, bem como a derivada de Savitzky - Golay foram aplicadas visando reduzir o efeito de variações do tamanho das partículas de cada amostra e da variação de base, e também para retirar o efeito de tendência linear e curvilínea de cada espectro. Os pré-tratamentos foram representados por uma combinação em ordem numérica de três ou quatro dígitos, onde o primeiro representa a ordem da derivada, o segundo representa a ordem do polinômio ou tamanho do “gap” e o terceiro ou quarto representam o intervalo do alisamento (smoothing) aplicado de cada lado do espectro, como nos exemplos SG 1\_2\_1\_1; 1\_1\_1 e SNVD 1\_1\_1.

### 3.4.6 Calibração e Validação do Modelo

Usando a técnica da regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) foram correlacionados os dados espectrais como os dados obtidos com os métodos convencionais (referência) para todas as amostras mais representativas selecionadas para compor o conjunto ou SET de calibração. Como critérios para avaliação do desempenho dos modelos de calibração consideraram-se os coeficientes de determinação da PLS ( $R^2$ ) bem como o erro padrão da calibração (SEC). Somente os modelos que apresentaram  $R^2 \geq 0,70$  foram selecionados para a etapa de validação.

## 3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.5.1 Análises Químicas de Referência

Avaliando os resultados obtidos com emprego dos métodos analíticos convencionais ou de referência pode-se observar que os maiores teores de carbono foram obtidos para o carbono total (C-CHNS), independente da classe e uso do solo (Tabela 3.5.1.1). Por esse método se oxida todo o carbono das amostras, tanto o orgânico quanto o inorgânico, pois é utilizado altas temperaturas ( $1000^\circ\text{C}$ ) (McCARTY et al., 2010). O valor médio de carbono total encontrado foi de  $16,30 \text{ g kg}^{-1}$ , valores próximos a estes foram encontrados por Segnini et al. (2008) que também trabalharam com solos derivados de rochas basálticas.

O valor médio de carbono orgânico obtido com o método Walkley e Black foi menor do que o valor encontrado para o carbono total, o que é justificado pelo fato da oxidação do carbono realizado pelo método Walkley e Black não ser completa, subestimando a quantidade de carbono contido na amostra (CONCEIÇÃO et al., 1999). Isso de certa forma justifica a preferência entre pesquisadores nacionais e internacionais pela avaliação via seca do carbono elementar, como indica Swift (1996).

Os teores de fósforo Mehlich-1(P-dis) variaram entre 0,06 e  $54,97 \text{ mg kg}^{-1}$  com média de  $5,57 \text{ mg kg}^{-1}$ , indicando uma grande variação entre solos profundidades de amostragem. Considerando apenas o valor médio, pode-se considerar que os solos derivados de rochas basálticas podem ser considerados de

baixa fertilidade para o fósforo, segundo Oliveira et al., (2003).

Na avaliação do fósforo remanescente foram obtidos teores de P na solução de equilíbrio que variaram de 1,75 a 25,68 mg kg<sup>-1</sup> e média de 11,68 mg kg<sup>-1</sup>, indicando grande variação na capacidade de adsorção de P dos solos avaliados. Para Alvarez et al. (2000) a determinação do P-rem além de outras utilidades pode auxiliar na interpretação do P-dis (Mehlich-1) uma vez que indiretamente serve como medida do fator capacidade de P, que está diretamente relacionado com a textura dos solos. Nesse contexto pode-se afirmar que a avaliação do P-rem, dentro de limites, substitui a avaliação da textura dos solos que é fundamental para a interpretação dos valores de P-dis como indica Novais e Smith (1999). Alvarez et al. (2000) estabeleceram, baseados em estudos de correlação entre o P-rem e P-dis, uma escala de interpretação do P-dis que dispensa a necessidade da avaliação textural do solo, uma vez que solos que apresentam altos valores de P-rem e de P-dis seguramente apresentarão alta disponibilidade de P e vice-versa. Em solos formados a partir de rochas basálticas fatores como altos teores de argila, e de óxidos de ferro como hematita e goethita, podem influenciar significativamente no valor do P-rem (VALADARES et al., 2003), já que, solos com esta composição apresentam alta capacidade de adsorver fósforo (NOVAIS et al., 2007).

**Tabela 3.5.1.1** - Estatística descritiva das características químicas e granulométricas das amostras de diferentes solos da região norte do PR, derivados do basalto.

<b>Características</b>	Mínimo	Máximo	Média	DP	Ass.	Curtose	Mediana	Moda
C-CHNS (g kg <sup>-1</sup> )	5,28	72,73	16,30	8,27	1,74	9,41	17,35	19,50
C-WB (g kg <sup>-1</sup> )	1,56	31,17	12,08	5,80	0,27	-0,58	11,69	6,23
N -Tot (g kg <sup>-1</sup> )	0,51	6,22	1,77	0,81	0,97	3,59	1,89	0,73
P-dis (mg kg <sup>-1</sup> )	0,06	54,97	5,37	7,52	3,34	14,22	2,52	1,81
P-rem (mg kg <sup>-1</sup> )	1,75	25,68	11,48	7,51	0,45	-1,30	9,23	2,96
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	315,00	855,00	671,20	77,97	-0,81	2,44	675,00	690,00
Silte (g kg <sup>-1</sup> )	20,00	515,00	153,46	72,71	1,15	2,65	140,00	140,00
Areia (g kg <sup>-1</sup> )	5,00	425,00	175,34	65,55	0,47	0,99	175,00	145,00

DP= desvio padrão; Ass= assimetria

Os teores médios de argila, silte e areia encontrados nos solos avaliados foram 671,20, 153,46 e 175,34 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente (Tabela 3.5.1 ). Esses teores, de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação do Solo, indicam que os mesmos são classificados como de textura muito argilosa (SANTOS et al., 2006).

### 3.5.2 Espectroscopia de Infravermelho Próximo

Os espectros NIR das amostras com partículas de  $\leq 2,0$  e  $\leq 0,02$ mm (Figuras 3.5.2.1 e 3.5.2.2) dos solos avaliados indicaram quatro picos de absorção entre 1350-1450 nm, 1850–2030 nm, 2160-2300 nm e em 2400 nm, que evidenciam características diferentes destes solos.

Quando se emprega a técnica da espectroscopia de infravermelho próximo para avaliações de amostras de solos, em torno de 1400 nm são observados picos de absorção que representam a água e minerais hidratados. Sendo assim, o pico observado entre 1350-1450 nm (Figura 3.5.2.1 e 3.5.2.2) podem indicar variações no conteúdo de umidade das amostras, mesmo depois de submetê-las a uma secagem de padronização durante a fase de preparação, o que está de acordo com observações de Viscarra Rossel et al. (2006b) e Viscarra Rossel et al. (2011).

**Figura 3.5.2.1** – Espectros NIR das amostras de solo tamisadas a 2,0 mm.

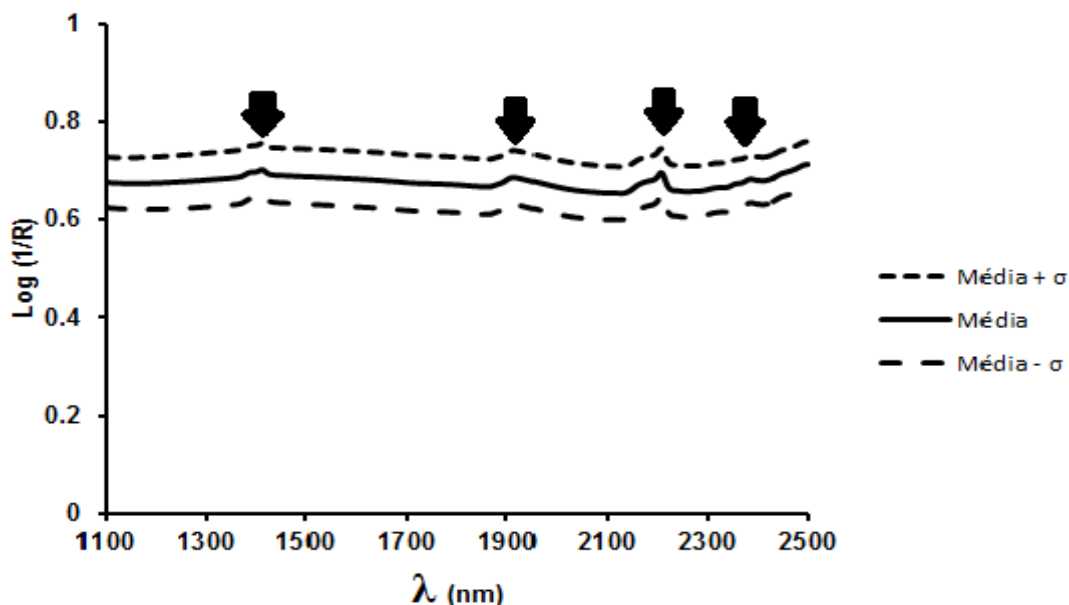
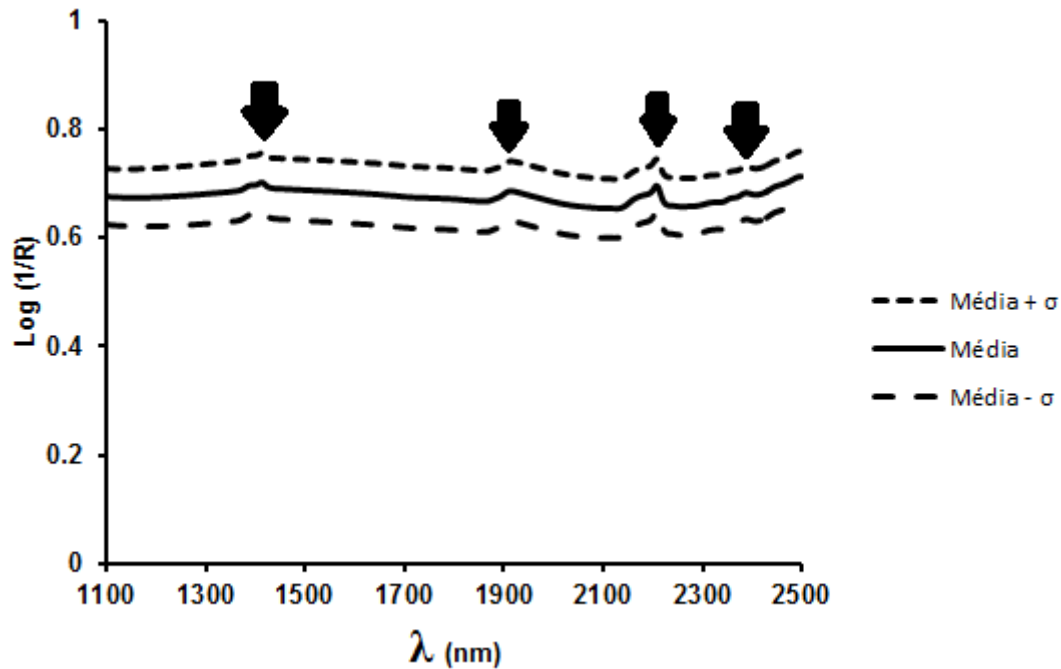


Figura 3.5.2.2 – Espectros NIR das amostras de solo tamisadas a 0,2 mm.



Picos de absorção que ocorrem a partir de 1850 nm indicam a presença de mineirais como caulinita ou gibbsita (HUNT et al., 1971). A intensidade reflectância da caulinita em torno desse comprimento de onda é maior do que para a gibbsita devido a sua composição cristalina e quantidade de água molecular absorvida pelo argilomineral (MADEIRA NETTO; BAPTISTA, 2000).

De acordo com Madeira Netto e Baptista (2000) o pico de absorção entre 2100 e 2200 nm também está associado com a presença de caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) ou gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) na amostra. Para a caulinita o pico está relacionado com a camada octaédrica de Al presentes na estrutura do mineral. Para os autores, nessa banda de absorção não é possível fazer a separação entre caulinita e gibbsita devido a grande semelhança entre as estruturas organizacionais destes argilominerais.

Pico em 2400 nm está relacionado com a presença de carbonatos devido as combinações vibracionais fundamentais das ligações C-O, presentes no íon  $\text{CO}_3^{2-}$  (MADEIRA NETTO; BAPTISTA 2000). Entretanto, a presença do carbono pode ser detectada em toda extensão do espectro, por se tratar de uma molécula orgânica, que pode ser predita pelas vibrações das ligações químicas específicas dos grupos OH, CH, NH e CO (SANTOS, 2011; MARCHÃO; BECQUER; BRUNET, 2011).

Apesar de terem sido coletados os espectros de reflectância Vis-

NIR de todas as amostras de solo avaliadas, optou-se por utilizar apenas os dados e informações espectrais na faixa do NIR que apresentaram resultados mais adequados e com maiores valores de coeficientes de determinação tanto para calibração como para validação dos modelos construídos. Além disso, muitos laboratórios/pesquisadores que trabalham com espectroscopia dispõem apenas de espectrômetro que utilizam feixes de luz na faixa de comprimento de ondas do infravermelho próximo (1100 a 2500 nm) ou espectrômetro NIR.

### 3.5.3 Etapa de Calibração do Modelo

Na tabela 3.5.3.1 estão apresentados os valores do erro padrão de calibração (SEC) e dos coeficientes de determinação da regressão de calibração ( $R^2_c$ ) das amostras peneiradas a 2,0 mm e 0,2 mm, sem qualquer pré-tratamento.

**Tabela 3.5.3.1** - Parâmetros da calibração dos modelos NIRS, sem pré-tratamento para diferentes características químicas e texturais dos solos da região norte do PR, derivados do basalto, utilizando amostras com partículas menores que 2,0 e 0,2 mm.

Características	Tamanho de partículas			
	2,0 mm		0,2 mm	
	SEC	$R^2_c$	SEC	$R^2_c$
C-CHNS (g kg <sup>-1</sup> )	4,257	0,605	2,682	0,859
C-WB (g kg <sup>-1</sup> )	3,690	0,557	2,866	0,741
N -Tot (g kg <sup>-1</sup> )	0,441	0,663	0,261	0,878
P-dis (mg kg <sup>-1</sup> )	6,913	0,093	4,929	0,338
P-rem (mg kg <sup>-1</sup> )	5,812	0,438	4,079	0,696
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	65,503	0,226	54,287	0,457
Areia (g kg <sup>-1</sup> )	49,520	0,374	57,191	0,295
Silte (g kg <sup>-1</sup> )	65,329	0,244	54,153	0,383

Set de calibração= 140 amostras mais representativas; SEC= erro padrão da calibração;  $R^2_c$  = coeficientes de determinação da calibração.

A partir dessa etapa somente as variáveis que apresentaram valores de coeficiente de determinação da regressão de calibração ( $R^2_c$ ) superiores a 0,50

foram selecionadas para realização dos pré-tratamentos e nova calibração. Os pré-tratamentos são utilizados para reduzir os efeitos dos espectros e eventuais ruídos provocados por interferentes como: rugosidade de superfície, tamanho, formato e organização de partículas. Sob estas condições foram eliminadas da etapa de validação as seguintes variáveis: fósforo disponível (P-dis), argila, silte e areia.

Especialmente no caso do fósforo disponível (P-dis) os valores do coeficiente de determinação da regressão de calibração de 0,093 e 0,338 para amostras de solo com partículas de 2,00 e 0,20 mm, respectivamente, foram considerados não satisfatórios, não sendo indicada a realização da segunda etapa da validação com os pré-tratamentos. Valores insatisfatórios também foram encontrados por outros autores quando avaliaram amostras de solos brasileiros oriundos de áreas sob vegetação de cerrado (BRITO et al., 2012; RAMAROSON et al., 2013, VENDRAME et al., 2012) e de solos derivados de rochas basálticas no norte paranaense (BRITO et al., 2013). Ao contrário do que foi observado por esses autores, Maleki et al. (2006) estudando solos da Bélgica encontraram valores de  $R^2_c$  próximos a 0,83, e Xue-Yu (2013), analisando solos da Flórida obteve  $R^2_c = 0,69$ , indicando boa acurácia para a calibração do método. A baixa eficiência na calibração do método para a predição do P-dis pode estar relacionada à matéria orgânica do solo que pode adsorver cátions como o Al, Fe e Ca e estes por sua vez, podem reter o fósforo (NOVAIS et al., 2007), interferindo na reflectância das amostras.

Os valores dos coeficientes de determinação da regressão de calibração para argila, silte e areia também foram considerados insatisfatórios, indicando que não seria adequado, dentro da perspectiva de obter uma boa calibração metodológica, prosseguir com a segunda etapa de calibração. Isso porque as reflectâncias detectadas na espectroscopia NIR não são apenas de areia, silte e argila, mas inclui também de outras microestruturas agregadas a essas partículas como, por exemplo, óxidos de ferro, principalmente de hematita de coloração avermelhada e até mesmo fragmentos de carvão, além de outras microestruturas opacas (CHOROM; RENGASAMY, 1995; GOMES et al., 2004; CROFT; ANDERSON; KUHN, 2012). Com isso, a intensidade da reflectância é reduzida dificultando a caracterização das frações areia, silte e argila na amostra de solo (DEMATTE; TERRA, 2014).

Os resultados obtidos com a calibração utilizando os pré-tratamentos

selecionados de acordo com os maiores valores de  $R^2c$  estão apresentados na Tabela 3.5.3.2.

Com a utilização dos pré-tratamentos aumentou os valores dos coeficientes de determinação das regressões de calibração ( $R^2c$ ) tanto para amostras com partículas  $\leq 2,0\text{mm}$  ou  $\leq 0,20\text{mm}$  (Tabela 3.5.3.2). Foram testados diversos pré-tratamentos (SG 1\_2\_1\_1; 1\_1\_1; SNVD 1\_1\_1; 2\_1\_1; SNVD 2\_1\_1 e SNV), mas apenas aqueles que apresentaram valores de  $R^2c \geq 0,70$  e menores valores de SEC foram selecionados para validação de modelo e que serão apresentados neste estudo. Sob estas condições todos os valores de  $R^2c$  para amostras com partículas  $\leq 2,0$  mm foram considerados baixos e inadequados para prosseguir com a etapa de validação. Por fim, a validação de modelos foi realizada apenas para amostras com partículas  $\leq 0,20$  mm, que apresentaram coeficientes de correlação superiores a 0,70 indicando maior acurácia necessária e a possibilidade de gerar uma validação mais segura, precisa e confiável.

**Tabela 3.5.3.2** - Parâmetros da calibração dos modelos NIRS com os pré-tratamentos selecionados para diferentes características químicas de amostras de solos derivados do basalto da região norte do PR, com partículas menores que 2,0 e 0,2 mm.

Características	Tamanho de partículas					
	2,0 mm			0,2 mm		
	Pré-Trat	SEC	$R^2c$	Pré-Trat	SEC	$R^2c$
C-CHNS ( $\text{gkg}^{-1}$ )	SG 1_2_1_1	4,13	0,627	2_1_1	1,44	0,959
C-WeB ( $\text{gkg}^{-1}$ )	SG 1_2_1_1	3,63	0,570	SNVD 2_1_1	2,09	0,862
N -Tot ( $\text{gkg}^{-1}$ )	1_1_1	0,39	0,687	SNVD 2_1_1	0,10	0,978
P-rem ( $\text{mgkg}^{-1}$ )	SNVD 1_1_1	5,18	0,552	SNV	3,98	0,709

Set de calibração = 140 amostras mais representativas.

SEC= erro padrão da calibração;  $R^2c$ = coeficientes de determinação da calibração. Pré-tratamentos: SG 1\_2\_1\_1= Savitzky Golay derivada de 1ª ordem, polinômio de 2ª ordem, 1\_1 Smooth; 1\_1\_1= derivada de 1ª ordem, gap 1, smooth 1; SNVD 1\_1\_1= transformação normal padrão da variância com de-trending, derivada de 1ª ordem, gap 1, smooth 1; 2\_1\_1= derivada de 2ª ordem, gap 1, smooth 1; SNVD 2\_1\_1= transformação normal padrão da variância com de-trending, derivada de 2ª ordem, gap 1, smooth 1; SNV= transformação normal padrão da variância.

Os maiores valores de  $R^2c$  para amostras com partículas  $\leq 0,2$  mm

podem ser justificados, uma vez além do tamanho, estes valores dependem também do formato e da orientação das partículas contidas na amostra. Quanto menores são as partículas, maior a uniformidade das mesmas, minimizando o espaço livre entre elas. Com isso haverá grande redução da interferência da porosidade da amostra na reflectância da luz incidente o que realça e evidencia com mais clareza os picos de absorção (CHANG et al., 2001; BANNINGER; LEHMANN; FLÜHLER 2006; BRUNET et al., 2007; LIU et al., 2011). Ainda que, a redução do tamanho das partículas constituintes de uma amostra pode ainda aumentar o valor do coeficiente de determinação da regressão de calibração como indica Barthès et al. (2008).

Vale ressaltar que de acordo com Brunet et al. (2007) estas explicações só são válidas para amostras de solos argilosos, pois em solos arenosos a moagem quebra os cristais mais grosseiros, podendo prejudicar os resultados da calibração.

Diante desse contexto, e atendendo as exigências anteriormente expostas foram realizadas as validações de modelos apenas para amostras com partículas  $\leq 0,20$  mm e as seguintes variáveis: carbono total (C-CHNS), carbono orgânico (C-WB), nitrogênio e fósforo remanescente (P-rem).

#### 3.5.4 Etapa de Validação do Modelo

Como indicado anteriormente a validação dos modelos foi realizada somente para amostras com partículas  $< 0,20$  mm.

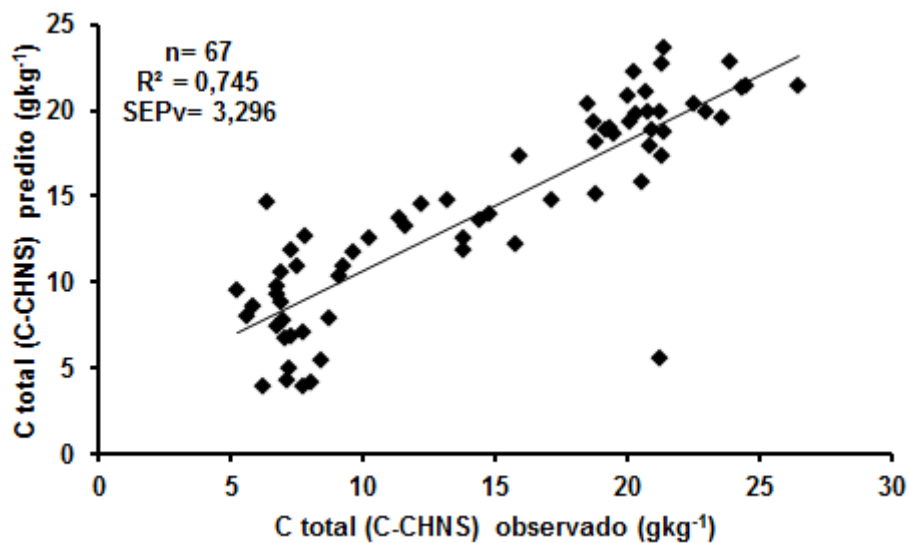
Nesse caso a validação do modelo de predição para carbono total (C-CHNS) foi obtida com  $R^2v = 0,745$  e  $SEpv = 3,296$  (Figura 3.5.4.1), valores que indicam uma boa qualidade do modelo construído, superando os valores  $R^2v = 0,69$  e  $SEpv = 3,0$  obtidos por Vendrame et al. (2012) que trabalharam com amostras peneiradas a 2,0 mm. Por outro lado os valores obtidos ficaram abaixo daqueles apresentados por Brunet et al. (2007) ( $R^2v = 0,86$  e  $SEpv = 2,30$ ) que também trabalharam com amostras moída a 0,20 mm e com solos do cerrado brasileiro.

O modelo de construído para predição do carbono total pode ser considerado adequado uma vez que o valor obtido para o  $R^2v = 0,745$  está dentro de uma amplitude resultados apresentados em diversos trabalhos, que variam de 0,66 a 0,87 (CHANG et al., 2001; SØRENSEN; DALSGAARD, 2006).

Na Figura 3.5.4.1, obtida na etapa de validação do método em que

se faz a correlação entre os valores determinados pelo método de referência e os valores preditos pelo NIR, podendo observar que há formação de dois agrupamentos de dados. Isso ocorreu porque há interferência da profundidade que as amostras foram coletadas, sendo que um subgrupo representa as amostras coletadas em subsuperfície (60-80 cm) e o outro as amostras coletada da camada superficial (0-20 cm).

**Figura 3.5.4.1**– Resultados da etapa de validação do modelo de predição para carbono total (C-CHNS) em amostras de solos derivados do basalto, com partículas menores que 0,20 mm.



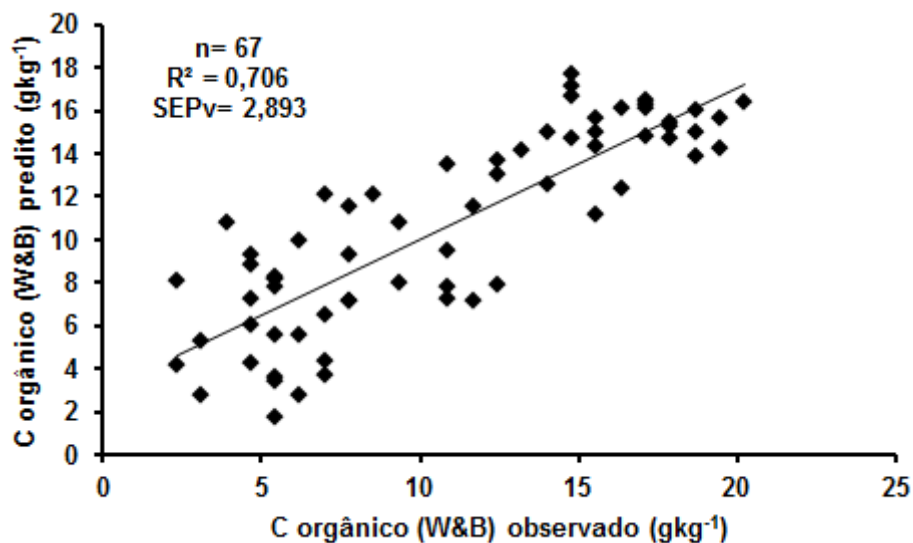
Há também um ponto que se distancia bastante da linha de tendência, este ponto é considerado “outlier” da curva, porém não foi considerado “outlier” dos espectros. Esse tipo de ocorrência reduz o valor do  $R^2v$ .

Na validação do modelo NIRS de predição para carbono orgânico (C-WB) a correlação entre os valores observados e preditos (Figura 3.5.4.2) foi obtido  $R^2v = 0,706$  que é considerado bom, porém ficou um pouco abaixo do que foi por Sato (2013) que foi de 0,80, para solos do cerrado peneirados a 2,0 mm.

O menor de  $R^2v$  para carbono orgânico (C-WB) em relação ao carbono total (C-CHNS) é explicada pelo fato de o método Walkley & Black, não oxidar totalmente as formas de C do solo (CONCEIÇÃO et al., 1999), ao contrário do que ocorre com a avaliação do carbono total (C-CHNS). Apesar disso, sabe-se que o método Walkley & Black está mais próximo das avaliações espectroscópicas na faixa do NIR uma vez que essa técnica é mais precisa na avaliação de frações

orgânicas do solo. De acordo com vários autores (VISCARRA ROSSEL et al., 2006a; BELLON-MAUREL; MCBRATNEY, 2011; SATO, 2013) na avaliação do carbono total pela metodologia CHN determina-se todas as formas de carbono do solo, incluindo o C contido em carbonatos e outros compostos inorgânicos dos solos.

**Figura 3.5.4.2** – Resultados da etapa de validação do modelo de predição para carbono orgânico em amostras de solos derivados do basalto, com partículas menores que 0,2 mm, determinado pelo método Walkley & Black.

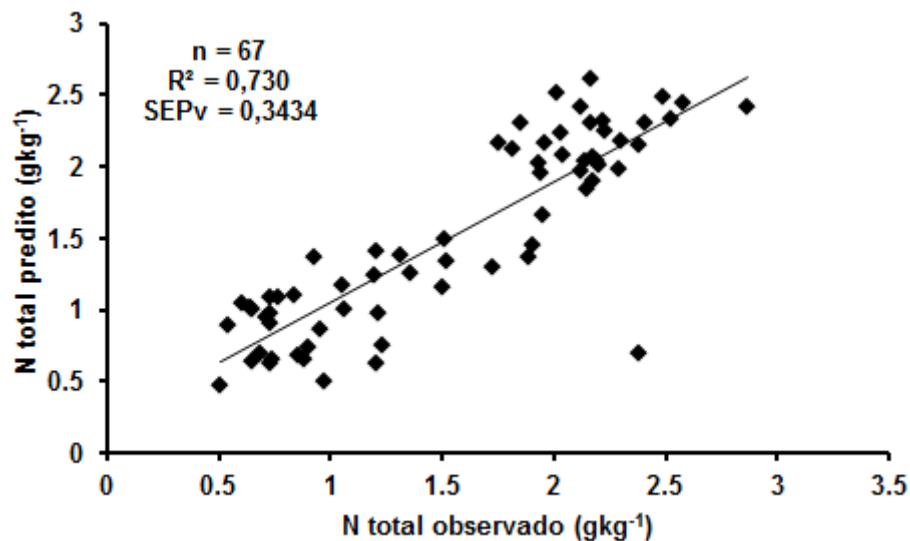


O modelo construído para predição do nitrogênio apresentou o coeficiente de determinação de 0,73 superando o que apresentado por Marchão, Becquer e Brunet (2011) que desenvolveram modelo para solos de cerrado utilizando amostras tamisadas a 2,0 mm e encontraram R<sup>2</sup><sub>v</sub>=0,58. O valor do R<sup>2</sup><sub>v</sub> neste estudo com solos basálticos ficou muito próximo do R<sup>2</sup><sub>v</sub>= 0,78 que foi apresentado por Brunet et al. (2007) trabalhando com amostras de solo de cerrado tamisadas a 0,20 mm. A pequena diferença ou semelhança entre esses valores pode ser um bom indicador da necessidade de padronização das amostras quanto ao tamanho das partículas, uma vez que foram obtidos com solos de origem e composição diferentes. E de acordo com BRUNET et al. (2007) e BARTHÈS et al. (2008) amostras de solo tamisadas a 0,20 mm são mais homogêneas favorecendo a obtenção de maiores valores para os coeficientes de determinação das validações, o que indica uma acurácia e robustez do modelo desenvolvido.

Assim como foi observado para o carbono total, no modelo

construído para predição do nitrogênio (Figura 3.5.4.3) também ocorreu a formação de dois agrupamentos de dados que indicam efeito da profundidade de coleta das amostras utilizadas. Da mesma forma foi identificado um ponto que pode ser considerado um “outlier” da curva, que contribui para redução do coeficiente de determinação da regressão de validação do modelo.

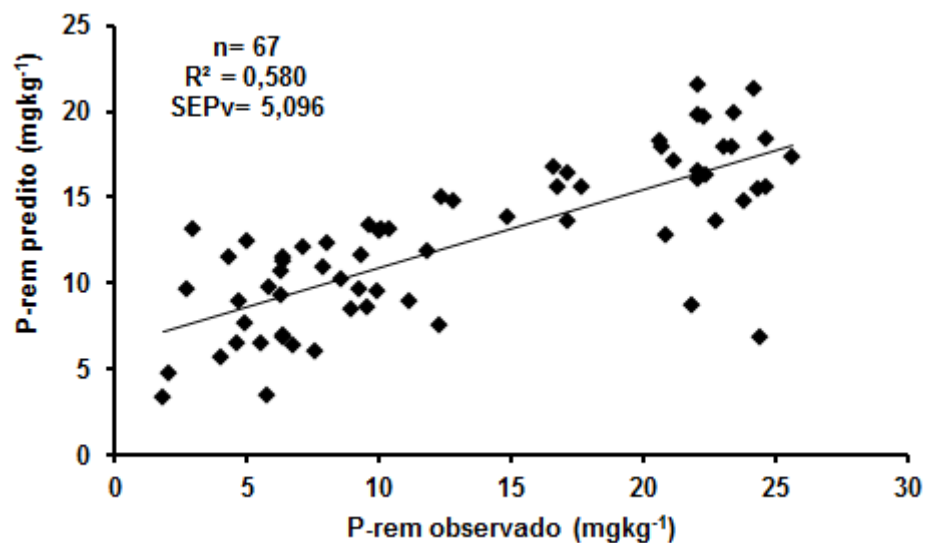
**Figura 3.5.4.3** – Resultados da etapa de validação do modelo de predição para o nitrogênio total em amostras de solos derivados do basalto, com partículas menores que 0,2 mm.



Na construção do modelo para o P-rem (Figura 3.5.4.4), foi obtido um coeficiente de determinação para validação igual a 0,58. Esse valor é considerado baixo e indica uma baixa precisão do modelo criado, não sendo indicado para substituir o método convencional de avaliação desta forma de fósforo. Felix et al. (2014) que trabalharam com amostras de solos da mesma região e provavelmente desenvolvidos de rochas basálticas, obtiveram na validação de modelo preditivo para P-rem um valor de  $R^2_v = 0,40$  que ficou muito abaixo do valor obtido neste estudo. Essas ocorrências podem indicar por um lado, certa dificuldade para o emprego da técnica da espectroscopia em substituição ao modelo tradicional, mas por outro lado indica também a necessidade de mudança de estratégia quanto à forma de obtenção dos espectros NIR. Nesse estudo eles foram obtidos mediante escaneamento das amostras de solo, mas poderia em estudos futuros ser substituída pelo escaneamento direto da solução de equilíbrio utilizada no método convencional para avaliação do P-rem ou utilizar outra técnica para eliminação de

ruídos. Sabe-se que para detectar o fósforo de uma amostra mediante utilização a técnica NIRS há necessidade que ele se ligue a algum de seus constituintes primários, como carbono e outras moléculas orgânicas, ou mesmo na estrutura dos minerais do solo, uma vez que é considerado constituinte secundário e sem esse tipo de ligação não poderia ser identificado (XIAOBO et al., 2010).

**Figura 3.5.4.4** – Resultados da etapa de validação do modelo de predição para o fósforo remanescente em amostras de solos derivados do basalto, com partículas menores que 0,2 mm.



A formação de agrupamentos de pontos observadas na Figura 3.5.4.4 se deve as mesmas razões apresentadas para C-total C-orgânico e N, além disso, no caso do fósforo existem os efeitos de adsorção pelos coloides inorgânicos e orgânicos do solo. Da mesma forma, foram observados pontos distantes da linha de tendência, sendo considerados “outliers” da curva, mas que não foram considerados “outliers” dos espectros e esse tipo de ocorrência contribui para reduzir o valor coeficiente de regressão da validação do modelo.

### 3.6 CONCLUSÕES

Os valores dos coeficientes de determinação tanto para calibração como para validação foram maiores para amostras de solos com partículas menores que 0,2 mm do que para amostras peneiradas a 2,0mm.

Os modelos foram satisfatórios para a predição de carbono total,

carbono orgânico e nitrogênio.

Mais estudos deverão ser realizados para predição do fósforo e da granulometria em solos derivados de basalto, e também pode-se considerar mudanças metodológicas visando a adaptação para esses solos.

## REFERÊNCIAS

- ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E.; OLIVEIRA, J.A. **Determinação e uso do fósforo remanescente**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (Boletim Informativo), Viçosa, v.25, p.27-33, 2000.
- AMADO, T.JC.; BAYER, C.; ELTZ, F.L.F.; BRUM, A.C.R. Potencial de culturas de cobertura em acumular carbono e nitrogênio no solo no plantio direto e a melhoria da qualidade ambiental. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, p.189-197, 2001.
- AMIN, M.; FLOWERS, T.H. Evaluation of Kjeldahl digestion method. **Journal of Research Science**, v.15, n.2, p.159-179, 2004.
- ARAÚJO, A.P.; MACHADO, C.T.T. Fósforo. In: FERNANDES, M.S. **Nutrição Mineral de Plantas**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira Ciência do Solo, 2006. p.253-280.
- 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.
- BARTHÈS, B.G.; BRUNET, D.; HIEN, E.; ENJALRIC, F.; CONCHE, S.; FRESCHET, G.T.; d'ANNUNZIO, R.; TOUCET-LOURI, J. Determining the distributions of soil carbon and nitrogen in particle size fractions using near-infrared reflectance spectrum of bulk soil samples. **Soil Biology & Biochemistry**, v.40, p.1533-1537, 2008.
- BAYER, C.; MARTIN-NETO, L.; MIELNICZUK, J.; PAVINATO, A. Armazenamento de carbono em frações lábeis da matéria orgânica de um Latossolo Vermelho sob plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.39, p.677-683, 2004.
- BELLON-MAUREL, V.; McBRATNEY, A. Near-infrared (NIR) and mid-infrared (MIR) spectroscopic techniques for assessing the amount of carbon stock in soils – Critical review and research perspectives. **Soil Biology & Biochemistry**, v.43, p.1398-1410, 2011.
- BEN-DOR, E., BANIN, A. Near-infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties. **Soil Science Society of American Journal**, v.59, p. 364– 372. 1995.
- BOGREKCI, I.; LEE, W.S. **Spectral Signatures og Common Phosphates in Soils and Their Effect on Absorbance Spectra of Soil Samples with Different Phosphorus Concentrations**. The Society for engineering in agricultural, food, and biological systems. ASAE/CSAE. 2004. 11p. Disponível em: <http://www.abe.ufl.edu/wlee/Publications/ASAE-Paper-043114-NoCoverPagpdf>. Acesso em: 25 jul. 2014.
- BORGES NETO, W. **Parâmetros de qualidade de lubrificantes e óleo de oliva através de espectroscopia vibracional, calibração multivariada e seleção de**

**variáveis.** 2005. 130 f. Tese (Doutorado em Química) - UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, São Paulo, 2005.

BRITO, O.R.; VENDRAME, P.R.S.; MARCHÃO, R.L.; SCHNITZER, J.A.; GUIMARÃES, M.F.; BRUNET, D.; BECQUER, T. Espectroscopia do visível e infravermelho próximo (Vis-Nir) na predição de formas de fósforo em Latossolos. Fertbio 2012 – A responsabilidade ambiental da pesquisa agrícola. Anais: SBCS, Maceió, AL. P.1-4, 2012.

BRITO, O.R.; FELIX, J.C.; VENDRAME, P.R.S.; MARCHÃO, R.L.; GUIMARÃES, M.F.; BECQUER, T. Potencial da espectroscopia Vis-Nir na predição de fósforo disponível, fósforo remanescente e matéria orgânica em solos de basalto do Paraná. XXXIV Congresso Brasileiro de Ciência do solo. Anais: SBCS, Florianópolis, SC. p.1-4, 2013.

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.

CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; 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.375-470.

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.

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, 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.

CLAESSEN, M.E.C.; BARRETO, W.O.; PAULA, J.L.; DUARTE, M.N. **Manual de métodos de análise de solo**. 2ª Edição. Rio de Janeiro: Editora Atual, 1997. 212p.

CONCEIÇÃO, M.; MANZATTO, C.V.; ARAÚJO, W.S.; MARTIN NETO, L.; SAAB, S.C.; CUNHA, T.J.F.; FREIXO, A.A. Estudo comparativo de métodos de determinação do teor de matéria orgânica em solos orgânicos do estado do Rio de Janeiro. **Comunicado Técnico**, Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. Disponível

em: <[www.cnps.embrapa.br/solosbr/pdfs/pesqandamento03\\_1999.pdf](http://www.cnps.embrapa.br/solosbr/pdfs/pesqandamento03_1999.pdf)> Acesso em: 27 dez. 2014.

CORAZZA, E.J.; SILVA, J.E.; RESCK, D.V.S.; GOMES, A.C. Comportamento de diferentes sistemas de manejo como fonte ou depósito de carbono em relação à vegetação de cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23, p.425-432, 1999.

CHOROM, M.; RENGASAMY, P. Dispersion and zeta potencial of pure clays as related to net particle charge under varying pH, electrolyte concentration and cation type. **European Journal of Soil Science**, v.46, p.657-665, 1995.

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

d'ANDRÉA, A.F.; SILVA, M.L.; CURI, N., GUILHERME, L.R.G.; Estoque de carbono e nitrogênio e formas de nitrogênio mineral em um solo submetido a diferentes sistemas de manejo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.39, n.2, p. 179-186, 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.

DHAWALE, N.M.; ADAMCHUK, V.I.; VISCARRA ROSSEL, R.A.; PRASHER, S.O.; WHALEN, J.K.; ISMAIL, A.A. **Predicting extractable soil phosphorus using visible/near-infrared hyperspectral soil reflectance measurements**. La Société Canadienne de Génie Agroalimentaire et de Bioingéniering. ASAE. 2013. 11p. Disponível em: <http://www.csbe-scgab.ca/docs/meetings/2013/CSBE13047.pdf>. Acesso em: 27 jul. 2014.

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.

FARDEAU, J.C.; GUIRAUD, G.; MAROL, C. The role of isotopic techniques on the evaluation of agronomic effectiveness of P fertilizers. **Fert. Res.**, v.45, p.101-109, 1996.

FELIX, J.C.; OLIVEIRA, J.F.; GUIMARÃES, M.F.; VENDRAME, P.R.S.; MARCHÃO, R.L.; BRITO, O.R. Uso do Vis-NIR como ferramenta para avaliação de formas de fósforo em Latossolos. XX Congresso Latinoamericano y XVI Congresso Peruano de la Ciencia del Suelo 2014 – Educar para preservar el suelo y conservar la vida en la Tierra. Anais: SLCS/SPCS, Cusco, Perú. P.1-4, 2014.

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.

FERNANDES, F.A.; FERNANDES, A.H.B.M.; MONTEIRO, H.C.; SILVA, A.C.G. **Uso da espectrometria de refletância no infravermelho próximo (NIRS) na análise**

**de carbono de Neossolo do Pantanal.** Comunicado Técnico. Corumbá: Embrapa Pantanal, 2010. 3p.

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

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M. MELGO, M. S. VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: Calibração Multivariada, um Tutorial. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n.5, p. 724-731, 1999.

FERREIRA, M.M. Caracterização física do solo. In: VAN LIER, Q.J. **Física do solo.** Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2010. 1-27p.

FREIXO, A.A.; MACHADO, P.L.O.A.; GUIMARÃES, C.M.; SILVA, C.A.; FADIGAS, F.S. Estoques de carbono e nitrogênio e distribuição de frações orgânicas de latossolo do cerrado sob diferentes sistemas de cultivo. **Revista Brasileira de Ciência de solo**, v.26, p.425-434, 2002.

GATTO, A.; BARROS, N.F.; NOVAIS, R.F.; SILVA, I.R.; MENDONÇA, E.S.; VILLANI, E.M.A. Comparação de métodos de determinação de carbono orgânico em solos cultivados com eucalipto. **Revista Brasileira de Ciência de solo.** Viçosa, v.33, p.735-740, 2009.

GEE, G.W.; BAUDER, J.W. Particle size analysis. In: KLUTE, A. **Methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods.** 2 ed. Madison, American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, 1986. P. 383-411.

GIANELLO, C.; CAMARGO, F.A.O; REICHMANN, E.; TEDESCO, M.J. Avaliação da disponibilidade do nitrogênio do solo estimada por métodos químicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.24, p.93-101, 2000.

GOMES, J.B.V.; CURI, N.; SCHULZE, D.G.; MARQUES, J.J.G.S.M.; KER, J.C.; MOTTA, P.E.F. Mineralogia, morfologia e análises microscópica de solos do bioma cerrado. **Revista Brasileira de Ciência de Solo.** Viçosa, v.28, p.679-694, 2004.

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

HE, Y.; HUANG, M.; GARCÍA, A.; HERNÁNDEZ, A.; SONG, H. Prediction of soil macronutrients content using near-infrared spectroscopy. **Computers and Electronics in Agriculture**, v.58, p.144-153, 2007.

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

INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ. **Cartas Climáticas, 2009**. Disponível em: <http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=597>. Acesso em: 22 Dez. 2014.

INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ. **Monitoramento, médias históricas, 2013a**. Disponível em: [http://www.iapar.br/arquivos/Image/monitoramento/Medias\\_Historicas/Bela\\_Vista.htm](http://www.iapar.br/arquivos/Image/monitoramento/Medias_Historicas/Bela_Vista.htm). Acesso em: 22 Dez. 2014.

INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ. **Monitoramento, médias históricas, 2013b**. Disponível em: [http://www.iapar.br/arquivos/Image/monitoramento/Medias\\_Historicas/Londrina.htm](http://www.iapar.br/arquivos/Image/monitoramento/Medias_Historicas/Londrina.htm). Acesso em: 22 Dez. 2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Indicadores da agropecuária**. Disponível em: <http://saladeimprensa.ibge.gov.br>. Acesso em: 10 Jul. 2013.

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.; SKJEMSTAD, J.O. Characterisations and analysis of soils using mid-infrared partial least squares: II Correlations with some laboratory data. **Australian Journal of Research**, v.33, p.637-650, 1995.

JANIK, L.J., MERRY, R.H., SKJEMSTAD, J.O. Can mid infra-red diffuse reflectance analysis replace soil extractions? **Australian Journal of Experimental Agriculture**, v.38, n.7, p.681– 696, 1998.

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.

KHONKE, H. **Soil physics**. 2 ed. New York, MacGraw Hill, 1969, 224p.

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.

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.

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

MALEKI, M.R.; VAN HOLM, L.; RAMON, H.; MERCKX, R.; DE BAERDEMAEKER, J.; MOUAZEN, A.M. Phosphorus Sensing for Fresh Soils using Visible and Near Infrared Spectroscopy. **Biosystems Engineering**, v.95, n.3, p.425-436. 2006.

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.

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.

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

MORRON, A.; COZZOLINO, D. Determination of potentially mineralizable nitrogen and nitrogen in particulate organic matter fractions in soil by visible and near-infrared reflectance spectroscopy. **Journal of Agricultural Science**, v.142, p.335-343, 2004.

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.

NELSON, D.W.; SOMMERS, L.E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: BLACK, C.A., ed. *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods*. Madison, **Soil Science of America and American Society of Agronomy**, 1996. p.961-1010.

NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.

NOVAIS, R.F.; SMYTH T.J.; NUNES, F.N. Fósforo. In: NOVAIS, F.R.; ALVAREZ, V.H.V.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. **Fertilidade do Solo**. 1ª Edição. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do solo, 2007. p.375-470.

OLIVEIRA, E.L.; COSTA, A.; CHAVES, J.C.D.; PARRA, M.S.; PAVAN, M.P.; TAKAHASHI, M.; MARUN, F. **Sugestão de adubação e calagem para culturas de interesse econômico no Estado do Paraná**. Londrina, IAPAR, 2003, 30p.

OZANNE, P.G. Phosphate nutrition of plants – A general treatise. In: KHASAWNEH, F.E.; SAMPLE, E.C.; KAMPRATH, E.J. **The role of phosphorus in agriculture**. Madinson, American Society of Agronomy, 1980. p.559-589.

PARFITT, R. L. Anion adsorption by soils and soil materials. **Advances in Agronomy**, San Diego, v 30, p. 01-46, 1978.

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.

PAVAN, M.A.; BLOCH, M.F.; ZEMPULSKI, H.C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D.C. **Manual de análise química de solo e controle de qualidade**. Londrina, IAPAR, 1992. 40p.

PEDRA, W.N.; PEDROTTI, A.; SILVA, T.O.; MACEDO, F.L.; GONZAGA, M.I.S. Estoques de carbono e nitrogênio sob diferentes condições de manejo de um Argissolo Vermelho Amarelo, cultivado com milho doce nos tabuleiros costeiros de Sergipe. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v.33, n. 6, p. 2075-2090, 2012.

RAIJ, B.V. Fósforo no solo e interação com outros elementos. In: YAMADA, T. ABDALLA, S.R.S. **Fósforo na Agricultura Brasileira**. 1ª Edição. Piracicaba: Potafos, 2004. p.107-115.

RAMAROSON, H.V.; BRITO, O.R.; MARCHÃO, R.L.; VENDRAME, P.R.S.; RABEHARISOA, L.; BECQUER, T. Potencial de espectroscopia NIR na predição de retenção de fósforo em solos tropicais. XXXIV Congresso Brasileiro de Ciência do solo. Anais: SBCS, Florianópolis, SC. p.1-4, 2013.

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, 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.

RESCK, D.V.S.; FERREIRA, E.A.B.; FIGUEIREDO, C.C.; ZINN, Y.L. Dinâmica da matéria orgânica no Cerrado. In: SANTOS, G.A.; SILVA, L.S.; CANELLAS, L.P.; CAMARGO, F.A.O. (Editores). **Fundamentos da matéria orgânica do solo – Ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2. ed. revisada e atualizada – Porto Alegre: Metropole, 2008. 654p.

RHEINHEIMER, D.S.; ANGHINONI, I. Distribuição do fósforo inorgânico em sistemas de manejo de solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.36, p.151-160, 2001.

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**, Viçosa, MG. v.29, p.297-300, 2005.

SANTOS, H.G.; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C.; OLIVEIRA, V.A.; OLIVEIRA, J.B.; COELHO, M.R. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**, 2ª ed. Embrapa Solos, 2006, 306p.

SANTOS, A.P. **Espectroscopia de infravermelho próximo em análises de solos e plantas**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2011. 63p.

SATO, J.H. **Métodos para determinação do carbono orgânico em solos do cerrado**. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília/ Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária. Brasília. 2013. 90p.

SCHUMACHER, B.A. **Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments**. United States - Environmental Protection Agency, 2002. Disponível em: <http://epa.gov/esd/cmb/research/papers/bs116.pdf>. Acesso em: 01 ago. 2014.

SEGNINI, A.; SANTOS, L.M.; da SILVA, W.T.L.; MARTIN NETO, L.; BORATO, C.; de MELO, W.J.; BOLONHEZI, D. Estudo comparativo de métodos para a determinação da concentração de carbono em solos com altos teores de Fe (Latossolos). **Química Nova**. v.31, p.94-97, 2008.

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

SHENK, J.; WESTERHAUS, M. New standardization and calibration procedure for NIR analytical systems. **Crop Science**, v.31, p.1694-1692, 1991.

SILVA, F. C.; RAIJ, B. Disponibilidade de fósforo em solos avaliada por diferentes extratores. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.34, p.267-288, 1999.

SILVA, I.R.; MENDONÇA, E.S. **Matéria Orgânica**. In: NOVAIS, F.R.; ALVAREZ, V.H.V.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. Fertilidade do Solo. 1ª Edição. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do solo, 2007. p.275-374.

SØRENSEN, L.K.; DALSGAARD, S. Determinations of clay and other soil properties by near infrared spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, v.69, p.159-167, 2005.

STAUFFER, M.D.; SULEWSKI, G. **Fósforo – Essencial para a vida**. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S.R.S. Fósforo na Agricultura Brasileira. 1ª Edição. Piracicaba: Potafos, 2004. 1-12.

STEVENSON, F.J.; COLE, M.A. **Cycles of soils carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients**. 2ª ed., New York: Wiley & Sons, 1999. 427p.

SWIFT, R. S. **Organic Matter Characterization**. In: Methods of Soil Analysis Part 3. Chemical Methods-SSSA Book Series nº 5. Madison: Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, p. 1011-1069. 1996.

TAVARES FILHO, J. **Física e conservação do solo e água**. Londrina: Eduel, 2013. 256p.

THOMSEN, I.K.; BRUUN, S.; JENSEN, L.S.; CHRISTENSEN, B.T. Assessing soil carbon lability by near infrared spectroscopy and NaOCl oxidation. *Soil Biology & Biochemistry*, v.41, p.2170-2177, 2009.

VALLADARES, G.S.; PEREIRA, M.G.; ANJOS, L.H.C. Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa, *Bragantia*, v.62, n.1, p.111-118, 2003.

VALDERRAMA, P. **Avaliação de Figura de Mérito em Calibração Multivariada na Determinação de controle de Qualidade em Indústria Alcooleira por Espectroscopia no Infravermelho Próximo**. 2005. 128f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – UNICAMP, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2005.

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.

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, 2006a.

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. 2006b.

VISCARRA ROSSEL, R.A.; LARK, R.M. Improved analysis and modeling of soil diffuse reflectance spectra using wavelets. *European Journal of Soil Science*. v.60, p.453-464, 2009.

VISCARRA ROSSEL, R.A.; CHAPALLA, A.; CARITAT, P.; MCKENZIE, N.J. On the soil information content of visible-near infrared reflectance spectra. *European Journal of Soil Science*. v.62, p.442-453. 2011.

WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, v.37, p.29-38, 1934.

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.

XUE-YU, H. Application of Visible/Near-Infrared Spectra in Modeling of Soil Total Phosphorus. *Pedosphere*. v.23, n. 4, p.417-421. 2013.

ZINN, Y.L.; LAL,L.; RESCK, D.V.S.; Changes in soil organic carbon stocks through agriculture in Brazil. *Soil & Tillage Research*. Amsterdam. v.84, p.28-40, 2005.