



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

CARLOS EDUARDO FERRUCIO

**ESPECTROSCOPIA Vis-NIR PARA PREDIÇÃO DE  
ATRIBUTOS QUÍMICOS DO SOLO**

---

Londrina  
2016

CARLOS EDUARDO FERRUCIO

**ESPECTROSCOPIA Vis-NIR PARA PREDIÇÃO DE  
ATRIBUTOS QUÍMICOS DO SOLO**

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

Orientador: Prof. Osmar Rodrigues de Brito.

Londrina  
2016

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

F398e Ferrucio, Carlos Eduardo.  
Espectroscopia Vis-Nir para predição de atributos químicos do solo / Carlos Eduardo Ferrucio. – Londrina, 2016.  
81 f. il.

Orientador: Prof. Osmar Rodrigues de Brito.  
Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, 2016.  
Inclui bibliografia.

1. Química do solo. – Teses.2. Espectroscopia.- Teses.3. Ciência do solo.- Teses. I. Brito, Osmar Rodrigues de. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Agronomia. III. Título.

CDU 631.416

CARLOS EDUARDO FERRUCIO

**ESPECTROSCOPIA Vis-NIR PARA PREDIÇÃO DE ATRIBUTOS  
QUÍMICOS DO SOLO**

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 de Brito  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. José Francirlei de Oliveira  
Instituto Agrônômico do Paraná - IAPAR

---

Prof. Dr. Pedro R.S. Vendrame  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 27 de Abril de 2016.

***À Deus e a minha família  
que me deram todo o apoio e suporte necessário  
para que eu chegasse até aqui...***

***Dedico***

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por ter me proporcionado saúde e condições para que eu pudesse enfrentar todas as dificuldades da vida e realizar este estudo.

Aos meus pais que me apoiaram tanto financeiramente quanto com conselhos e palavras amigas, me dando forças em todos os momentos que eu precisei.

Ao meu orientador Osmar Rodrigues Brito que não mediu esforços e esteve sempre à minha disposição para que este trabalho pudesse ser realizado, contribuindo com seu conhecimento e experiência de vida.h

Aos meus colegas de laboratório Bruna Canizella, Wesley Machado, Thadeu Melo, Hector Sandoval, em especial a Jaqueline Casado Félix e, aos estagiários, Mariane Gonçalves e Bruno dos Santos, que sempre estiveram ao meu lado, proporcionando também momentos de descontração para que a jornada se tornasse mais leve.

Aos pesquisadores José Francirlei de Oliveira, Robélio Marchão e professor Pedro R. S. Vendrame que muito contribuíram com os seus conhecimentos, tempo e paciência para que este trabalho pudesse ser realizado.

Aos técnicos do laboratório de solos Márcio Praxedes e João Machado que estavam sempre dispostos a me ajudar nas análises de rotina.

À CAPES pela concessão da bolsa que contribuiu significativamente para que eu pudesse cursar o mestrado.

À Universidade Estadual de Londrina que com sua estrutura e quadro de funcionários proporcionou a realização deste curso.

**Recebam meus sinceros agradecimentos!!**

***“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas,  
mesmo expondo-se ao fracasso,  
do que alinhar-se com os pobres de espírito,  
que nem gozam muito, nem sofrem muito,  
porque vivem numa penumbra cinzenta,  
onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”***

**Theodore Roosevelt**

FERRUCIO, Carlos Eduardo. **Espectroscopia Vis-NIR para predição de atributos químicos do solo**. 2016. 81f. Dissertação (Mestrado em Fertilidade do solo) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

## RESUMO

As metodologias convencionais de análise química do solo apresentam alguns inconvenientes, como elevado tempo de execução, mão de obra e custo, além de gerar resíduos poluentes. Por isto, há a necessidade de avaliar métodos alternativos que possam eliminar os principais problemas apresentados, reduzindo principalmente o custo econômico e ambiental das análises. A espectroscopia tem se mostrado promissora para predição de diversos atributos químicos do solo sem perda da precisão analítica, com elevado potencial de substituição dos métodos atualmente utilizados. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência da espectroscopia na região do visível e infravermelho próximo (Vis-NIR) para predição de atributos químicos de solos desenvolvidos a partir de rochas basálticas. Foram utilizadas amostras representativas dos solos da região norte do Paraná, destacando-se o Latossolo Vermelho eutrófico e Nitossolo Vermelho eutrófico de textura muito argilosa, coletadas nas profundidades de 0-20 e 60-80 cm em áreas de cultivo com soja e milho em sucessão, pastagem e fragmentos de vegetação nativa. Antes das determinações, as amostras foram tamisadas a 2,0 e 0,2 mm para as leituras espectrais. O fósforo disponível (P-res) foi determinado utilizando a metodologia da resina trocadora de ânions (RTA) e as demais características químicas ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , H+Al, SB, CTC e V%) pelas metodologias padronizadas para o estado do Paraná. Para as mesmas amostras de solo foram obtidos espectros na região do Vis-NIR, utilizando um espectrômetro com emissão de luz entre 400 e 2500 nm (Vis-NIR). A correlação dos dados espectrais com os de referência, obtidos pelas análises químicas, foi feita por meio da regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). Os melhores modelos de calibração foram obtidos para as amostras com partículas  $\leq 0,2$  mm. Os picos detectados nos espectros foram nos comprimentos de onda de 500, 900, 1.400, 2.200 e 2.400 nm, sendo o mais pronunciado em 500 nm, constatando a alta presença de óxidos de Fe nos solos avaliados. Não foram obtidos modelos satisfatórios para a predição do P-res,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , H+Al, SB e V%. Somente os modelos gerados para a CTC pH7 e CTC efetiva apresentaram coeficientes de determinação considerados adequados e de boa capacidade preditiva. Novos estudos precisam ser realizados para avaliar de forma mais abrangente as relações dos espectros Vis-NIR com os atributos químicos de solos derivados do basalto.

**Palavras-chave:** Análise de solo. Quimiometria. Radiação eletromagnética.



FERRUCIO, Carlos Eduardo. **Spectroscopy Vis-NIR to predict soil chemical properties**. 2016. 81p. Dissertation (Masters in soil fertility) - State University of Londrina, Londrina, 2016.

## ABSTRACT

Conventional methods of soil chemical analysis have some drawbacks, such as high run time and labor, high cost, and generate residues pollutants. Therefore, is necessary to evaluate alternative methods that can eliminate the main problems, especially reducing the economic and environmental cost of analysis. The spectroscopy has shown promise for predicting several soil chemical properties without loss of analytical precision, with high potential for replacement of the methods currently used. The objective of this study was to evaluate the efficiency of spectroscopy in the visible and near infrared (Vis-NIR) for predicting chemical properties of soils developed from basaltic rocks. Representative samples of the northern Paraná soils were used, highlighting the Oxisol and Ferrasols, collected at 0-20 and 60-80 cm in cultivation areas with soybeans and corn in succession, pasture and native vegetation fragments. Before determinations, the samples were sieved to 2,0 and 0,2 mm for the spectral readings. Available phosphorus (P-res) was determined using the methodology of exchange resin anion (RTA) and other chemical characteristics ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , H+Al, SB, CEC and V%) by standardized methodologies for the state of Paraná. The same samples were scanned for obtaining Vis-NIR spectra using a spectrophotometer with light emission between 400 and 2500 nm (VIS-NIR). For correlation of the spectral data with the reference, obtained by chemical analysis, was used the partial least squares regression (PLS). The best calibration models were obtained for samples with particle  $\leq 0,2$  mm. The peaks were detected in the spectra at wavelengths of 500, 900, 1,400, 2,200 and 2,400 nm, the most pronounced at 500 nm, noting the high presence of iron oxides in the evaluated soils. There weren't obtained satisfactory models to predict Pres,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , H+Al, SB and V%. Only the models generated for CEC pH7 and effective CEC had considered determination coefficients adequate and good predictive ability. Further studies are needed to evaluate more comprehensively the relations of Vis-NIR spectra with chemical attributes derived from basalt soils.

**Key words:** Soil analysis. Chemometrics. Electromagnetic radiation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 3.5.2.1-</b>	Representação esquemática das curvas espectrais máxima, média e mínima de amostras de solos derivados do basalto, com partículas $\leq 2,0$ mm .....	54
<b>Figura 3.5.2.2 -</b>	Representação esquemática das curvas espectrais máxima, média e mínima de amostras de solos derivados do basalto, com partículas $\leq 0,2$ mm .....	55
<b>Figura 3.5.4.1 -</b>	Parâmetros da validação do modelo de predição da CTC pH7 de amostras de solos derivados do basalto, com partículas $\leq 0,2$ mm .....	62
<b>Figura 3.5.4.2 -</b>	Parâmetros da validação do modelo de predição da CTC efetiva de amostras de solos derivados do basalto, com partículas $\leq 0,2$ mm .....	62

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.5.1.1-</b>	Estatística descritiva dos atributos químicos, avaliados por meio das metodologias de referência, em 209 amostras de solos dos municípios de Bela Vista do Paraíso/PR (área de plantio direto e mata nativa) e Londrina/PR (área de pastagem) nas profundidades de 0-20 e 60-80 cm .....51
<b>Tabela 3.5.3.1-</b>	Parâmetros relativos à calibração da espectroscopia Vis-NIR, sem pré-tratamentos, para atributos químicos de solos de origem basáltica do norte do estado do Paraná, com partículas $\leq 0,2$ mm e $\leq 2,0$ mm.....57
<b>Tabela 3.5.3.2-</b>	Parâmetros relativos à calibração da espectroscopia Vis-NIR, para atributos químicos de solos de origem basáltica, após seleção dos melhores pré-tratamentos aplicados aos dados, em amostras tamisadas a 0,2 mm .....57
<b>Tabela 3.5.4.1-</b>	Parâmetros relativos à etapa de validação de modelos da espectroscopia Vis-NIR, para atributos químicos de solos de origem basáltica, em amostras com partículas $\leq 0,2$ mm.....60

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>15</b>
2.1	ESPECTROSCOPIA NO VISÍVEL E INFRAVERMELHO PRÓXIMO (VIS-NIR).....	15
2.1.1	Aspectos Gerais .....	15
2.1.2	Princípio da Espectroscopia no Visível e Infravermelho Próximo .....	17
2.1.3	Análises Quimiométricas .....	18
2.2	SOLOS DERIVADOS DO BASALTO .....	20
2.3	FÓSFORO NO SOLO .....	22
2.4	FÓSFORO NA PLANTA .....	23
2.5	ESTIMATIVA DA DISPONIBILIDADE DE FÓSFORO NOS SOLOS .....	24
2.6	SOLUÇÃO EXTRATORA MEHLICH-1 .....	26
2.7	RESINA TROCADORA DE ÂNIONS (RTA) .....	27
2.8	CÁLCIO, MAGNÉSIO E POTÁSSIO NO SOLO .....	29
2.9	CÁLCIO, MAGNÉSIO E POTÁSSIO NA PLANTA .....	31
2.10	ALUMÍNIO TROCÁVEL ( $Al^{3+}$ ) E ACIDEZ POTENCIAL ( $H^+ + Al^{3+}$ ) .....	33
2.11	DETERMINAÇÃO DO CÁLCIO, MAGNÉSIO, POTÁSSIO E ALUMÍNIO DO SOLO .....	35
2.12	CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA (CTC), SOMA DE BASES (SB) E SATURAÇÃO POR BASES (V%) .....	37
<b>3</b>	<b>ARTIGO A</b> .....	<b>40</b>
	<b>ESPECTROSCOPIA Vis-NIR PARA PREDIÇÃO DE ATRIBUTOS QUÍMICOS DE AMOSTRAS DE SOLOS DERIVADOS DO BASALTO</b>	
3.1	RESUMO.....	40
3.2	ABSTRACT .....	41
3.3	INTRODUÇÃO .....	41
3.4	MATERIAL E MÉTODOS .....	42
3.4.1	Áreas de Estudo .....	42

3.4.2	Coleta e Preparo das Amostras.....	43
3.4.3	Análises Químicas de Referência.....	44
3.4.3.1	Fósforo .....	44
3.4.3.1.1	<i>Pré-condicionamento</i> .....	44
3.4.3.1.2	<i>Tratamento da resina para o uso</i> .....	45
3.4.3.1.3	<i>Extração do fósforo</i> .....	45
3.4.3.1.4	<i>Determinação do fósforo extraído</i> .....	46
3.4.3.1.5	<i>Recuperação da resina</i> .....	46
3.4.3.2	Bases do solo, alumínio e acidez potencial .....	47
3.4.3.3	Soma de bases (SB), capacidade de troca catiônica (CTC) e saturação por bases (V%) .....	47
3.4.4	Coleta dos Espectros Vis-NIR .....	47
3.4.5	Seleção das Amostras e Pré-tratamento dos Dados Espectrais .....	48
3.4.6	Calibração e Validação dos Modelos.....	49
3.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	50
3.5.1	Análises de Referência.....	50
3.5.2	Dados Espectrais.....	54
3.5.3	Calibração dos Modelos .....	57
3.5.4	Validação dos Modelos.....	60
3.6	CONCLUSÕES .....	64
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>65</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os macronutrientes fósforo, cálcio, magnésio e potássio são essenciais às plantas, pois desempenham diversas funções metabólicas vitais. Por este motivo, o suprimento destes deve ser adequado para que as culturas agrícolas possam finalizar os seus ciclos com produtividades satisfatórias. Ao contrário dos nutrientes, o alumínio e o hidrogênio podem prejudicar o desenvolvimento vegetal quando presentes em altas concentrações no solo. Para estimar a disponibilidade e a capacidade do solo em fornecê-los para as plantas e assim tomar medidas corretivas para melhorar a fertilidade do solo, torna-se necessário a realização de análises químicas das áreas onde as culturas serão instaladas.

No Brasil as metodologias para determinação do fósforo disponível mais comuns utilizam a solução extratora Mehlich-1 (M-1) ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,0125 mol L<sup>-1</sup> e HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>) e a resina trocadora de ânions (RTA). Ambas apresentam vantagens e desvantagens que devem ser consideradas antes da escolha do método a ser utilizado.

A metodologia M-1 é de simples execução e demanda pouca quantidade de reagentes, operadores e tempo, tornando-se um método de fácil aplicação às rotinas dos laboratórios de análises químicas de solos, além de apresentar custo operacional mais baixo em comparação a RTA. Entretanto, há na literatura, diversos resultados de pesquisa que indicam que as quantidades de fósforo extraído com a solução Mehlich-1 podem não corresponder à real biodisponibilidade do elemento para as plantas, já que a extração é feita com solução ácida que dissolve vários compostos que contém o nutriente, podendo superestimar as concentrações do mesmo no solo, principalmente em áreas que receberam aplicações de fosfatos naturais. Além disso, em solos argilosos, pode haver perda no poder de extração de fósforo pela solução extratora, devido a readsorção do elemento nos colóides do solo, tornando o método sensível as variações texturais das amostras analisadas.

Os teores de fósforo do solo avaliados com a RTA apresentam maior correlação com a sua absorção pelas plantas e, por isto, é uma metodologia considerada mais adequada para avaliação da disponibilidade do nutriente. Isto é atribuído ao fato da extração do fósforo ser feita com água, além da resina simular de forma mais adequada o comportamento das raízes no processo de absorção de

nutrientes pelas plantas. No entanto, essa metodologia é considerada onerosa e demorada, pois demanda elevado tempo de execução e utilização da resina, que é um material que nem sempre está disponível no mercado de produtos para laboratórios. Além disto, exige também maiores quantidades de reagentes e mão de obra em comparação a outros métodos.

Para a obtenção dos teores de cálcio, magnésio e alumínio normalmente são empregadas soluções extratoras de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e determinação por titulação complexométrica ou espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) que apresenta maior exatidão nos resultados, porém não elimina a utilização de reagentes. O potássio é extraído do solo, na maior parte dos laboratórios de rotina, pela solução Mehlich-1 e, em algumas regiões pelas soluções Acetato de Amônio  $1 \text{ mol L}^{-1}$  a pH 7,0 e Mehlich-3, com determinação por fotômetro de chama ou ICP.

A acidez potencial (H + Al) pode ser determinada pela solução de acetato de cálcio a pH 7,0 e titulação com NaOH ou por meio da solução tampão SMP (trietanolamina + p-nitrofenol + cromato de potássio + acetato de cálcio anidro + cloreto de cálcio di-hidratado). Devido a simplicidade do método que emprega a solução SMP para estimar a acidez potencial do solo, este tem sido o mais utilizado na maioria dos laboratórios brasileiros para a avaliação do atributo. Entretanto, estudos mostram que o p-nitrofenol e cromato de potássio presentes nesta solução, são potencialmente perigosos para a saúde humana e ao meio ambiente.

Todas as metodologias de análise química do solo mencionadas apresentam consideráveis problemas, pois o emprego destas implica na utilização de grandes quantidades de reagentes, mão-de-obra especializada, equipamentos, vidrarias e elevado tempo de execução. Além disto, parte da precisão e acurácia dos resultados pode ser perdida ao se utilizar formas de determinações visuais, como por exemplo aquelas em que se utiliza a titulometria com indicadores.

Mesmo que estas adversidades estejam sendo amenizadas com automatização dos laboratórios, a precisão, acurácia e dinamicidade das metodologias atuais necessitam ser aprimoradas, pois grande parte dos inconvenientes resultantes da utilização das mesmas, ainda são mantidos nas análises de rotina. Diante do exposto há uma necessidade latente de novas tecnologias de análise química do solo, que eliminem os principais problemas apresentados e que sejam de maior acessibilidade aos produtores inseridos nos

novos modelos de produção agrícola, focados na sustentabilidade dos sistemas produtivos.

Como alternativa, alguns estudos estão sendo realizados para a avaliação da espectroscopia na região do visível e infravermelho próximo (Vis-NIR) para predição de atributos químicos do solo, baseando-se na correlação entre dados espectrais e aqueles obtidos por métodos analíticos convencionais. Utilizando-se de modelos matemáticos e estatísticos adequados pode-se obter equações que estimam com precisão e acurácia os teores dos nutrientes do solo, eliminando grande parte dos inconvenientes das metodologias utilizadas nos laboratórios brasileiros.

A espectroscopia apresenta como vantagens menor demanda de mão-de-obra e tempo, maior acurácia, eliminação do uso de reagentes químicos, não geração de resíduos poluentes e facilidade de execução, visto que o técnico deve apenas ter conhecimentos básicos de informática para operar o equipamento. Além disto, apresenta a possibilidade de realização de análises químicas de solos no próprio campo por existirem atualmente modelos portáteis de espectrômetros, o que permite a obtenção de resultados imediatos, reduzindo os custos das análises e tornando suas utilizações mais acessíveis aos produtores.

Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar a eficiência da espectroscopia Vis-NIR para a predição de atributos químicos de solos da região norte do estado do Paraná, desenvolvidos a partir de rochas basálticas.



## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 ESPECTROSCOPIA NO VISÍVEL E INFRAVERMELHO PRÓXIMO (VIS-NIR)

#### 2.1.1 Aspectos Gerais

Com a modernização dos sistemas produtivos por meio da agricultura de precisão, torna-se necessário o monitoramento específico de áreas cultivadas com a elaboração de mapas de fertilidade (MEYER, 2000). Tal procedimento protege o ambiente ao evitar as variações espaciais e temporais dos fatores que limitam a produtividade agrícola, pois se aplica apenas a dose necessária, sem excessos ou deficiências (SANTOS; PEREIRA; KORNDÖRFER, 2010).

Para atender a demanda desses sistemas são requeridas grandes quantidades de análises de solo e tecidos vegetais, buscando-se principalmente rapidez, precisão e redução de custos para os produtores. Assim, o sistema de análises por espectroscopia no visível e infravermelho próximo (Vis-NIR), mesmo sendo ainda dependente de alguns métodos tradicionais para a sua calibração, pode vir a substituir as metodologias convencionais, garantindo a qualidade e as especificações necessárias para cada análise (SANTOS; PEREIRA; KORNDÖRFER, 2010).

Os métodos analíticos espectroscópicos Vis-NIR são de rápida execução, precisos e tem ampla aplicação em análises químicas e de controle de qualidade de produtos agrícolas e alimentares (OSBORNE; FEAM, 1986), na indústria farmacêutica (BRAGA; POPPI, 2004) e química (SANTOS; LIMA; PINTO, 1999; ROMÃO et al., 2004; FARIA JÚNIOR. et al., 2009). As principais vantagens em relação aos métodos convencionais estão na análise múltipla dos constituintes, na rapidez de execução, menor necessidade de mão-de-obra e, portanto, menor custo, além de não gerar passivos poluentes por não utilizar produtos químicos ou reagentes (AMORIM, 1996; FUENTES et al., 2012).

A radiação eletromagnética na região do infravermelho próximo localizada entre  $13.300$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  ou  $700$  a  $2500\text{ nm}$ , foi descoberta por Frederick William Herschel em 1800. Entretanto, esta faixa do espectro eletromagnético, caracterizada por bandas de absorção sobrepostas e fracas, foi ignorada por

químicos analíticos e espectroscopistas até a metade do século XX (PASQUINI, 2003).

O emprego da espectroscopia no visível e infravermelho próximo (Vis-NIR) foi consagrado na agronomia a partir do início da década de sessenta do século passado, quando Hart, Norris e Golumbic (1962), apresentaram uma metodologia para determinar a umidade de sementes, utilizando a referida técnica (CHANG et al., 2001). Outras aplicações são descritas por Watson (1977), onde a radiação no infravermelho próximo é utilizada na análise de produtos agrícolas.

De acordo com Blanco e Villarroya (2002) a espectroscopia de reflectância Vis-NIR desenvolveu-se rapidamente a partir do ano de 1980 para se tornar um método rápido e robusto para análises de produtos agrícolas, farmacêuticos e alimentícios.

No Brasil o interesse dos pesquisadores pelo estudo do comportamento espectral dos solos começou a crescer também, nesta mesma época e, por este motivo esta linha de pesquisa pode ser considerada relativamente recente e ainda necessita de mais estudos para uma melhor compreensão da interação da energia eletromagnética com os diferentes componentes do solo (DALMOLIN et al., 2005). Entretanto, Fuentes et al. (2012) afirmam que na literatura existe um grande número de registros de calibrações NIR que podem ser utilizadas em substituição às análises convencionais de atributos químicos e físicos do solo.

As técnicas de espectroscopia no visível e infravermelho próximo (Vis-NIR) estão sendo cada vez mais utilizadas em estudos de solos para predições do carbono orgânico, capacidade de troca catiônica, pH, mineralogia, condutividade elétrica, nitrogênio total, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, umidade e granulometria (BEN-DOR; BANIN, 1995; SHEPHERD; WALSH, 2002; ISLAM; SINGH; McBRATNEY, 2003; CHODAK et al, 2004; FONTÁN et al. 2010). Vários autores têm demonstrado a eficácia da espectroscopia Vis-NIR para estimativas de propriedades físicas (STENBERG; NORDKVIST; SALOMONSSON, 1995; COZZOLINO; MORÓN, 2003; SORENSEN; DALSGAARD, 2005), conteúdo de macro e micronutrientes (DUNN et al., 2002;. MALLEY; YESMIN; EILERS, 2002;. COZZOLINO; MORÓN, 2003; ISLAM; SINGH; McBRATNEY, 2003) e propriedades bioquímicas dos solos (PALMBORG; NORDGREN,1993; REEVES; MCCARTY; MEISINGER, 2000; CHANG et al., 2001; COÛTEAUX; BERG; ROVIRA, 2003; COHEN et al., 2005).

Segundo Islam, Singh e McBratney (2006) a técnica é menos precisa que as análises químicas convencionais, porém considerando suas vantagens como rapidez, facilidade de execução, não geração de poluentes ambientais e baixo custo operacional, compensam a perda de parte da precisão analítica.

### 2.1.2 Princípio da Espectroscopia no Visível e Infravermelho Próximo

A radiação na região do infravermelho está compreendida na faixa de comprimentos de onda de 780 a 1.000.000 nm e é dividida em três sub-regiões: infravermelho próximo - NIR (780 – 2.500 nm), infravermelho médio - MIR (2.500 – 50.000 nm) e infravermelho distante - FAR (50.000 – 1.000.000 nm) (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2009).

A radiação infravermelha causa alterações nos modos rotacionais e vibracionais das moléculas (BARBOSA, 2008). Portanto, é uma técnica que se limita para espécies moleculares com pequenas diferenças de energia entre os seus diversos estados de vibração e rotação (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2009; EWING, 2011).

Para que uma molécula absorva a radiação infravermelha ela deve possuir uma variação no momento de dipolo, durante seu movimento rotacional ou vibracional (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2009). Nessas circunstâncias, a radiação infravermelha pode interagir com a molécula e ocasionar variações na amplitude de um de seus movimentos, permitindo através de técnicas adequadas, a estimativa das concentrações.

O princípio da espectroscopia Vis-NIR consiste na aplicação das radiações compreendidas entre a faixa do visível e infravermelho próximo ( $\lambda=400 - 2.500$  nm) em amostras nas quais se deseja determinar a concentração ou presença de algum componente. Baseado nas diferentes características de absorção e dispersão da luz pode-se avaliar de forma quantitativa e qualitativa, os componentes moleculares desta amostra (LIMA; BAKKER, 2011).

Os principais constituintes dos solos que influenciam seu comportamento espectral são: a matéria orgânica, os argilo-minerais, os óxidos de ferro, a distribuição granulométrica e a umidade (DALMOLIN et al., 2005). A razão entre a radiação refletida (radiância) e a radiação incidente (irradiância) de amostras

de solos, corresponde à medida de suas reflectâncias ( $\rho$ ) que podem ser captadas por sensores (PONZONI; SHIMABUKURO (2007). Em conjunto com equipamentos de computação, estas medidas fornecem gráficos conhecidos como curvas espectrais que podem predizer, de maneira rápida, confiável e não invasiva, várias características químicas e físicas do solo (DALMOLIN et al., 2005).

Na região do visível e infravermelho próximo, a radiação é absorvida por diferentes ligações químicas, tais como C-H, N-H, S-H, C=O e O-H de quaisquer compostos químicos presentes em uma determinada amostra (AMORIM, 1996). Assim, o elemento a ser analisado deve conter ou estar associado a compostos que contenham pelo menos uma dessas ligações (CÉCILLON et al., 2009). Além disso, a quantidade de radiação absorvida nestas ligações é proporcional ao conteúdo ou concentração destes compostos na amostra. Desta forma, os espectros de refletância Vis-NIR contêm basicamente informações sobre os componentes orgânicos do solo (ZORNOZA et al, 2008).

Alguns minerais apresentam distintas absorções nesta região, como aqueles que contêm grupos OH, SO<sub>4</sub> e CO<sub>3</sub>, assim como outros elementos como ferro, alumínio, magnésio e silício. Estes elementos estão fortemente relacionados com o teor de argila e com a superfície específica das partículas do solo, e, ambas são espectralmente ativas (DALMOLIN et al., 2005). Uma importante fonte de variação espectral está relacionada com o material de origem dos solos, pois o produto do intemperismo das rochas apresenta diferentes características de absorção. A hematita apresenta região de absorção por volta de 877, 682, 531 e 423 nm, a goetita por volta de 953, 665, 488 e 413 nm, a magnetita por volta de 948, 675, 489 e 418 nm e a lepidocrosita por volta de 973, 687, 488 e 413 nm (SCHEINOST et al., 1998).

### 2.1.3 Análises Quimiométricas

Devido a problemas característicos do uso desta metodologia, como sobreposição de picos, espalhamento da radiação, ruídos instrumentais e caráter multivariado, a interpretação dos espectros NIR não é imediata, necessitando para isto a combinação com métodos quimiométricos (PASQUINI, 2003), que por meio de modelos estatísticos de correlação promove a análise multivariada dos dados, permitindo a obtenção de grande quantidade de informações (SENA et al., 2000). O

estudo das correlações dos dados espectrais com os dados obtidos com métodos analíticos de referência permite a calibração e validação de modelos preditivos de diversas propriedades dos solos (MORGANO et al., 2007).

As análises quimiométricas se propõem a solucionar questões de origem química por meio de ferramentas de trabalho que utilizam a matemática, a estatística e a computação (BEEBE; PELL; SEASHOLTZ, 1998; FERREIRA et al., 1999). As abordagens da quimiometria envolvem principalmente o planejamento e otimização de experimentos, pré-processamento de dados espectrais, reconhecimento de padrões, seleção de variáveis e amostras, calibração multivariada e transferência de calibração ou validação (BEEBE; PELL; SEASHOLTZ, 1998).

A calibração Vis-NIR requer tempo, cuidado e conhecimentos básicos de estatística e informática (CALDEIRA et al., 2007), já que a maior parte das análises feitas pelo equipamento é de natureza multivariada, ou seja, duas ou mais respostas instrumentais são relacionadas com a propriedade de interesse. De acordo com Ferreira et al. (1999) a calibração pode ser definida como um procedimento usado para encontrar um modelo ou algoritmo matemático que identifica variáveis de interesse a partir dos resultados registrados pelo instrumento.

A análise quantitativa com auxílio de grande parte dos métodos espectroscópicos somente se tornou possível após o desenvolvimento das técnicas de calibração multivariada. A natureza complexa do espectro, somada ao avanço computacional e ao aumento da qualidade dos espectrofotômetros, permitiu a obtenção de até milhões de dados por segundo. Esse fato, sem dúvida, constitui um fator positivo para o monitoramento e o controle dos processos químicos, que, não seriam possíveis sem a construção e validação dos modelos de calibração adequados (SANTOS et al., 2005).

Na calibração univariada é estabelecida uma relação matemática entre uma única variável dependente ( $y$ ) e uma única variável independente ( $x$ ). Nas análises espectrais,  $x$  normalmente é a absorção em um comprimento de onda especificado e  $y$  é uma concentração. Quando a relação é estabelecida entre mais de duas variáveis, denomina-se o processo de calibração multivariada (NUNES, 2008). Nestas situações,  $x$  normalmente é um vetor de absorções em vários comprimentos de ondas e  $y$  é um vetor de concentrações de um ou mais componentes.

Existem várias técnicas de calibração para tratamento de dados espectrais envolvendo a espectroscopia Vis-NIR. Dentre as mais conhecidas destacam-se a MLR (Regressão Linear Múltipla), a PCA (Análises de Componentes Principais), a PCR (regressão por Componentes Principais), a CLS (Mínimos Quadrados Clássicos) e a PLS (Mínimos Quadrados Parciais) (BRERETON, 2000; SENA et al., 2000;).

Os espectros originais (sem quaisquer pré-tratamentos) podem apresentar alterações indesejadas, tais como ruídos instrumentais, intensidade com magnitudes diferentes e variação da linha de base que podem ser removidas dos modelos multivariados por meio de técnicas de pré-processamento (BUENO, 2011). Os principais motivos pelos quais se torna necessária a utilização destes artifícios, podem ser atribuídos à falta de estabilidade dos instrumentos, ao espalhamento da radiação durante a realização das medidas ou à variabilidade das propriedades físicas da amostra (BEEBE; PELL; SEASHOLTZ, 1998).

As técnicas de pré-processamento mais utilizadas são: normalização, ponderação, suavização e correção da linha de base (BEEBE; PELL; SEASHOLTZ, 1998).

Na normalização cada variável é dividida por uma constante. Na ponderação são atribuídos pesos proporcionais, para as amostras mais importantes, multiplicando-se cada elemento do vetor amostra pelo seu peso. A técnica de suavização de ruído é usada para aumentar a relação sinal/ruído. Com esta finalidade podem ser utilizados os seguintes filtros digitais: Savitzky-Golay (SAVITZKY; GOLAY, 1964), transformada de Fourier (CERQUEIRA; POPPI; KUBOTA, 2000) e transformada Wavelet (GALVÃO et al., 2001).

As variações sistemáticas não relacionadas com as propriedades de interesse são descritas como feições da linha de base que podem dominar a análise, caso não sejam removidas. Como artifícios de correção destas variações sistemáticas podem-se usar técnicas de derivação e de correção multiplicativa de sinais (MSC) (BEEBE; PELL; SEASHOLTZ, 1998).

## 2.2 SOLOS DERIVADOS DO BASALTO

Os solos existentes na paisagem são formados pela ação conjunta de cinco fatores (material de origem, clima, relevo, tempo e organismos) e quatro

processos (adição, remoção, translocação e transformação). Fenômenos físicos e químicos diferenciados atuam no material de origem, motivando progressivas transformações e determinando as características morfológicas, físicas, químicas e mineralógicas dos solos formados (GHIDIN et al. 2006).

No processo de formação do solo, o material de origem pode assumir papel fundamental, tendo grande importância no que diz respeito à gênese do solo, visto que as propriedades e características deste, tais como textura, cor, composição química e mineralógica dependem, em primeiro lugar, da composição da rocha mãe (VIEIRA, 1975).

A região norte do Paraná é formada por solos de origem basáltica e sedimentar denominado arenito caiué. Os solos originários do basalto classificam-se predominantemente como Terra Roxa Estruturada (TER) e Latossolo Roxo e caracterizam-se por possuírem textura argilosa e altas concentrações de cátions, tais como o cálcio, magnésio e potássio (RAMOS et al., 2002). Globalmente os solos originados do basalto ocupam uma área substancial, estimada em mais de  $6,8 \times 10^6$  km<sup>2</sup>, correspondendo a 5% da área terrestre (DESSERT et al., 2003).

O basalto é uma rocha vulcânica extrusiva, resultante da cristalização rápida do magma em superfície, possui granulação fina e textura afanítica onde a maior parte dos cristais são invisíveis a olho nu (SANTOS, 1976).

As rochas basálticas são básicas, devido ao baixo teor relativo de sílica (SiO<sub>2</sub>), e apresentam minerais facilmente intemperizáveis e ricos em cátions, destacando-se os feldspatos calco-sódicos e piroxênios (RESENDE et al. 2002). A ação de elementos atmosféricos pode alterar a composição desses minerais, originando solos que tendem a ser potencialmente eutróficos, com elevada concentração de bases e fertilidade natural alta (RESENDE et al., 2002). Entretanto, sob condições de forte fluxo lixiviante e maior tempo de exposição da rocha à ação do intemperismo, em superfícies mais estáveis, também podem ser formados solos profundos e com baixa fertilidade natural. O intemperismo do basalto normalmente inclui uma rápida e substancial perda de cátions não hidrolizáveis (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>) e preservação de Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup> e Fe<sup>3+</sup> na fase cristalina (CHOROVER et al., 2004).

As rochas de derramamentos basálticos são homogêneas, ou seja, possuem pequena variação na proporção de seus constituintes minerais, tendo predominância dos feldspatos, plagioclásios, piroxênios, olivinas, quartzo, mica do

tipo biotita e eventualmente presença de anfibólio representado pela hornblenda (ALLEN; HAJEK, 1989; HUANG, 1989).

Quanto à cristalinidade os basaltos podem ser microcristalinos ou vítreo-cristalinos, que é quando parte dos minerais é formada por cristais e o restante é formado por minerais vítreos, os quais não possuem forma cristalina (SARTORI; GOMES, 1980).

### 2.3 FÓSFORO NO SOLO

O fósforo é um elemento que apresenta elevada interação com as partículas coloidais do solo, principalmente naqueles de textura argilosa e intemperizados (VILAR et al., 2010). Esta característica associada a sua deficiência na maior parte dos solos do território brasileiro (CARNEIRO et al., 2008) faz com que este seja o nutriente mais importante no estabelecimento dos programas de adubação de culturas comerciais (BROGGI et al., 2011).

O fósforo encontra-se localizado preferencialmente nos horizontes superficiais do solo (ROCHA et al., 2005) e, por apresentar baixa mobilidade no perfil (COSTA et al., 2009) é frequentemente considerado como o nutriente que mais restringe o crescimento das plantas (HINSINGER, 2001).

As formas de ocorrência do fósforo no solo podem ser agrupadas em duas categorias: fósforo inorgânico (Pi) e fósforo orgânico (Po), dependendo da natureza do composto a que está ligado. A primeira compreende as formas de fósforo dos minerais primários, o fósforo adsorvido aos colóides do solo com diferentes graus de estabilidade (SANTOS; GATIBONILL; KAMINSKIL, 2008), como em ligações com Fe, Al, Ca, argilas silicatadas e óxidos de Fe e Al (JUNIOR. et al., 2012) e o fósforo presente na solução do solo que pode ocorrer nas seguintes formas: ácido ortofosfórico ( $H_3PO_4$ ), quando o pH for menor que 2,1; dihidrogenofosfato ( $H_2PO_4^-$ ), para a faixa de pH entre 2,1 e 7,2; hidrogenofosfato ( $HPO_4^{2-}$ ), para a faixa de pH entre 7,2 e 12 e fosfato ( $PO_4^{3-}$ ) quando o pH do solo estiver acima de 12 (RAIJ, 2011).

O fósforo orgânico tem origem nos organismos vivos e nos resíduos vegetais adicionados ao solo, bem como nos produtos da sua decomposição (MARTINAZZO et al., 2007). As principais formas já identificadas são os fosfatos de inusitol (10 a 80% do fósforo orgânico total), fosfolipídeos (0,5 a 7%), ácidos



nucléicos (aproximadamente 3%) e outros ésteres fosfatos (>5%) (SANTOS; GATIBONILL; KAMINSKIL, 2008). O fósforo orgânico representa de 5 a 80 % do fósforo total do solo e, nos solos tropicais, são fontes importantes para atender a demanda dos vegetais, devendo por isto, serem levados em consideração em estudos da sua dinâmica e biodisponibilidade (RHEINHEIMER; ANGHINONI, 2003).

Do ponto de vista da fertilidade química do solo, o fósforo pode ser classificado de acordo com a sua solubilidade em formas lábeis, moderadamente lábeis e não lábeis. A fração lábil é representada pelos compostos fosfatados capazes de repor rapidamente o fósforo removido da solução do solo, quando ele é absorvido por plantas ou microorganismos. As outras formas englobam os compostos com energia crescente de estabilização que tornam o fósforo menos solúvel e pouco disponível para as plantas (SANTOS; GATIBONILL; KAMINSKIL, 2008). Os fosfatos dos solos tropicais e subtropicais encontram-se naturalmente adsorvidos aos colóides por meio de ligações de alta energia e, conseqüentemente, são muito pouco solúveis (BERWANGER; CERETTA; SANTOS, 2008), confirmando observações de que solos com elevada adsorção de fósforo apresentaram baixa disponibilidade desse nutriente para as plantas (NOVAIS, SMITH; NUNES, 2007).

O transporte do íon fosfato na solução do solo até a superfície das raízes ocorre preferencialmente por difusão, razão pela qual a absorção do nutriente depende diretamente da textura, do conteúdo volumétrico de água no meio e do volume de solo explorado pelas raízes. Uma vez absorvido pelas plantas, o fosfato é incorporado a compostos orgânicos incluindo açúcares fosfatados, fosfolipídios e nucleotídeos (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997).

## 2.4 FÓSFORO NA PLANTA

As funções do fósforo como nutriente para as plantas são reconhecidas há muito tempo, uma vez que o mesmo faz parte de moléculas ou compostos de alta energia, como ATP, derivados do inositol (fitinas), fosfolipídios e outros ésteres (TREVIZAN; SILVA; MURAOKA, 2013). É responsável pelo bom desenvolvimento das raízes e da parte aérea das plântulas, contribuindo para o aumento da resistência ao frio e o uso eficiente da água, resistência às doenças, além de ser importante também para a colheita e qualidade dos produtos agrícolas (MALAVOLTA, 2006).

Nas plantas em desenvolvimento, os teores mais altos de fósforo são encontrados nos pontos de crescimento, pois devido a sua elevada mobilidade, as partes novas são supridas não só pelo fosfato absorvido pelas raízes, mas também pelo fosfato translocado das partes mais velhas, que são as primeiras a apresentar os sintomas visuais de deficiência (PRADO, 2008).

A baixa disponibilidade do fósforo no solo faz com que as plantas apresentem um mecanismo de absorção muito eficiente, permitindo que as mesmas o acumulem internamente contra um elevado gradiente de concentração (VILAR; VILAR, 2013). Para que ocorra essa absorção há necessidade de um gradiente eletroquímico que possibilite superar a baixa disponibilidade e o efeito das cargas negativas do interior das células (SMITH, 2002). Segundo Vilar e Vilar (2013) esse potencial é gerado por meio de bombas de extrusão de prótons presentes nas membranas celulares.

As duas principais formas iônicas que as plantas absorvem o fósforo da solução do solo são o  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e o  $\text{HPO}_4^{2-}$  (MONTEIRO; TORRENT, 2011) que de acordo com Fernandes (2006) após serem absorvidas podem ter os seguintes destinos: a) participar do metabolismo celular para formação das moléculas de ATP; b) participar das vias de biosíntese de fosfolipídios, DNA e RNA; c) ser perdido por efluxo, dependendo das condições internas das células; d) acumular na forma de P inorgânico (Pi) no vacúolo e participar da regulação homeostática da célula; e) ser transportado simplásticamente até o xilema e depois liberado no apoplasto para o transporte a longas distâncias dentro das plantas. No interior dos vegetais o fósforo é transportado majoritariamente na sua forma inorgânica (Pi), mas especialmente no caso dos vasos que constituem o floema é possível observar o seu transporte nas formas de nucleotídeos, ATP e hexoses fosfatos (BIELESKI, 1973). A redistribuição deste nutriente na planta ocorre mais pelo requerimento de carboidratos do dreno (órgão ou parte da planta para onde o P é transportado) do que pelo requerimento de fósforo (VILAR; VILAR, 2013).

## 2.5 ESTIMATIVA DA DISPONIBILIDADE DE FÓSFORO DOS SOLOS

A avaliação do fósforo disponível é realizada por meio de soluções extratoras ou agentes de troca iônica, que tem por objetivo quantificar as formas capazes de repô-lo à solução após a sua absorção pelas plantas. Os modelos de

determinação do fósforo consideram que há no solo dois compartimentos interligados: a solução do solo, que constitui o fator intensidade (I) e, a fase sólida, onde as diferentes formas de Pi encontram-se adsorvidas com diferentes energias de ligação e representam o fator quantidade (Q). A maior ou menor habilidade da fase sólida em abastecer a solução do solo com Pi é denominada fator capacidade (C) ou poder tampão dos solos para o fósforo (SANTOS; GATIBONILL; KAMINSKIL, 2008). Para uma adequada avaliação do fósforo disponível no solo, todos estes fatores devem ser levados em consideração (GUNARY; SUTTON, 1987).

A maior parte dos extratores químicos extrai o P da fase sólida (P não-lábil + P lábil) e dissolve principalmente o P adsorvido ou próximo da superfície das partículas de solo. Independente da labilidade, o que determina maior ou menor dissolução é a capacidade do reagente em dissolver as diferentes formas de P presentes no solo. Assim, os extratores ácidos são mais eficientes na dissolução de fosfatos de cálcio (SANTOS; GATIBONILL; KAMINSKIL, 2008). Como indicado por Raij e Quaggio (1990) o fator mais importante da análise química do fósforo é a determinação da sua disponibilidade às plantas e, nesse sentido se deseja que o extrator retire do solo apenas as formas lábeis (P-lábil) desse nutriente (RAIJ, 2004).

Considerando o modo de ação das soluções extratoras de fósforo do solo, KAMPRATH e WATSON (1980) classificaram as principais reações da seguinte forma:

- a) **Ação solvente de ácidos:** quando se empregam ácidos fortes diluídos ou ácidos fracos, que promovem a dissolução parcial dos colóides, sendo extraídas, em ordem decrescente de efetividade, as formas de fósforo ligadas a cálcio (P-Ca), alumínio (P-Al) e ferro (P-Fe).
- b) **Substituição de ânions:** quando os fosfatos adsorvidos à superfície das partículas do solo são substituídos por ânions como sulfato, lactato, bicarbonato, citrato e acetato da solução extratora, por meio de troca de ligações, não havendo extração preferencial de formas de P. Neste caso o princípio mais importante é a energia de ligação com o colóide e não a capacidade de dissolução ou extração do extrator. Como a seletividade de adsorção do fósforo é maior do que a dos ânions da solução extratora, o processo de troca de ligantes não é dominante na extração.
- c) **Complexação de cátions combinados com o fósforo:** neste tipo de reação os extratores agem complexando os cátions (metal) do grupo funcional dos

colóides. Como exemplo tem-se o fluoreto e alguns ânions orgânicos (citrato e lactato) que complexam o alumínio, extraíndo do solo as formas de P-Al. Da mesma forma, o bicarbonato complexa o cálcio, extraíndo o fósforo das formas P-Ca.

- d) **Hidrólise de cátions combinados com fósforo:** a solução extratora promove a hidrólise dos cátions em solução com pH alto. O fenômeno ocorre devido à adição de ânions hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) na solução que dissolvem os compostos P-Al e P-Fe pela hidrólise dos cátions de ferro e alumínio da superfície dos colóides (SILVA; RAIJI, 1999).

Dentre os extratores de fósforo existentes, os laboratórios de análise de solo do Brasil, utilizam com maior frequência a solução extratora Mehlich-1 e a Resina Trocadora de Ânions (RTA) (RAIJ, 2004).

## 2.6 SOLUÇÃO EXTRATORA MEHLICH-1

A solução extratora Mehlich-1, utilizada para extrair o fósforo disponível (P-dis) ou P-extraível (P-ext) de amostras de solo é composta pela mistura de ácidos fortes em baixas concentrações ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,0125 mol  $\text{L}^{-1}$  e HCl 0,05 mol  $\text{L}^{-1}$ ), com pH entre 2 e 3, que tem como princípio a dissolução ácida dos minerais fosfatados, ocorrendo maior dissolução dos fosfatos de cálcio, seguidos dos fosfatos de alumínio e por último dos fosfatos de ferro. Ocorre também a troca iônica, como efeito secundário do extrator, pois os ânions  $\text{SO}_4^{2-}$ , gerados pela ionização do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , são capazes de deslocar o P retido nos sítios de retenção (SANTOS; GATIBONILL; KAMINSKIL, 2008).

Para quantificar o fósforo extraído é utilizada a técnica da espectrometria de absorção molecular (colorimetria), que tem sua base na reação de íons ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) com o molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) em meio fortemente ácido, formando o heteropoliácido 12-molibdofosfórico (SANTOS; SILVA; GRIEBELER, 2014), que posteriormente é reduzido pela ação do ácido ascórbico, gerando a coloração denominada de azul de molibdênio, cuja intensidade é proporcional à concentração de íons fosfato presentes na amostra (MASINI, 2008). Empregando a espectrofotometria no ultravioleta/visível (UV/VIS) em comprimento de onda específico, quantifica-se o fósforo extraído (HOLLER; SKOOG; STANLEY, 2009).

A extração de P utilizando a solução Mehlich-1 apresenta como vantagens a obtenção de extratos límpidos que dispensa a filtração (RAIJ; FEITOSA; SILVA, 1984), a facilidade de execução e o baixo custo da análise (SANTOS; GATIBONILL, KAMINSKIL, 2008). No entanto, há a desvantagem de superestimar os teores de P disponíveis em solos que apresentam na sua composição minerais primários ricos em P e naqueles que receberam adubação com fosfatos naturais (GATIBONI, 2003). Os ácidos presentes na solução extratora dissolvem minerais como apatita que naturalmente liberariam o P para a solução somente a médio e longo prazo. Outra desvantagem é que em solos argilosos ou mais intemperizados a solução Mehlich-1 tem menor força de extração do que em solos arenosos, resultando em menores quantidades de P extraído (NOVAIS; SMYTH, 1999). Com o aumento do teor de argila (maior poder tampão), há um aumento do consumo de íons hidrogênio e sulfato do extrator pelos grupos funcionais não ocupados pelo fósforo dos colóides inorgânicos e, também uma possível readsorção de P durante a extração, resultando em uma baixa capacidade extrativa do método para este grupo de solos (CAJUSTE; KUSSOW, 1974). Assim, devido a essa sensibilidade ao poder tampão do solo, para se efetuar a recomendação de adubação fosfatada é necessário relacioná-lo com o teor de argila obtido na análise (SOUZA; LOBATO, 2002).

## 2.7 RESINA TROCADORA DE ÂNIONS (RTA)

A resina trocadora de ânions (RTA) foi proposta por Amer et al. (1955) como tentativa de reproduzir em laboratório o processo de absorção de fósforo (P) pelas raízes das plantas. A resina é um material sintético, poroso, com estrutura matricial tridimensional, que contém grupos químicos com cargas positivas que adsorvem os ânions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$  da solução aquosa que foram extraídas da amostra de solo durante a fase de agitação com a mistura de resina e água (RAIJ, 2004).

O método faz parte do grupo dos agentes de troca iônica, cujo princípio da extração é a remoção contínua do fósforo da solução pela troca com o bicarbonato ou cloreto da resina, gerando um gradiente de concentração que promove a saída dos íons fosfato da superfície dos colóides, até que seja atingido o

equilíbrio eletroquímico entre o solo e a RTA (SANTOS; PEREIRA; KORNDÖRFER, 2010).

De acordo com Silva e Raij (1999) o uso da RTA como extrator de fósforo é eficiente para a determinação do fator quantidade de P (Q) e apresenta vantagens em relação aos demais métodos ou extratores porque o processo de extração é semelhante ao mecanismo de absorção do nutriente pelas raízes das plantas. Além disso, diferente do extrator Mehlich-1, nas análises de P disponível com RTA não há perda de força de extração em solos argilosos e o seu uso não provoca a dissolução química de constituintes do solo, evitando assim, a superestimação do nutriente em solos que receberam adubação com fosfatos naturais. Porém, de acordo com Rheinheimer e Anghinoni (2003) e Schlindwein e Gianello (2008) a RTA extrai mais fósforo em solos argilosos e menos nos arenosos, comprovando que o método também é sensível à textura do solo.

Em uma revisão bibliográfica elaborada por Raij (1978), os autores relatam que o método RTA é mais eficiente em relação a outros métodos, na extração do P em uma ampla variação de solos e condições de manejo. Büll et al. (1998), obtiveram boa predição da disponibilidade do nutriente para diversas culturas utilizando o método. Raij, Feitosa e Silva (1984) fazendo a comparação do método RTA com os métodos IAC, Bray I modificado e Olsen, por meio da correlação entre os teores de P no solo e as respostas à adubação fosfatada para as culturas do milho e algodão, observaram superioridade do método da resina. Silva e Raij (1999), em estudo comparativo de métodos que incluíram 72 artigos publicados em periódicos científicos, concluíram que a resina trocadora de íons foi superior aos demais, considerando a correlação entre o P absorvido pelas plantas e o P extraído do solo.

A determinação do fósforo disponível com RTA além de apresentar maior correlação com o P absorvido pelas plantas, apresenta também a grande vantagem da extração ser realizada com água (COOKE; HISLOP, 1982), não incluindo nenhum agente químico de ação específica sobre os fosfatos do solo (RAIJ; FEITOSA e SILVA, 1984). Entretanto, deve-se considerar como desvantagens do método o elevado tempo de extração (16 horas), preparação e recuperação da resina e a relativa dificuldade de aquisição da mesma que é de comercialização restrita.

Diante do exposto fica evidente a necessidade de realizar avaliações de novas metodologias que eliminem estas dificuldades e tornem a análise do fósforo disponível do solo mais prática, rápida e econômica.

## 2.8 CÁLCIO, MAGNÉSIO E POTÁSSIO NO SOLO

As interações entre os cátions presentes nos sítios de adsorção e a concentração de íons na solução do solo são fatores que influenciam diretamente a nutrição das plantas e a produção das culturas, pois o processo de absorção de nutrientes pelos vegetais depende das interações destes com o meio ou substrato de crescimento das plantas (KHASAWNEH, 1971). Portanto, conforme Bull (1986) a taxa de absorção de nutrientes, depende do equilíbrio entre os cátions dissolvidos na solução e aqueles que se encontram adsorvido ao complexo de troca do solo. Além disso, a absorção de cátions pelas plantas é influenciada pelas suas valências, raio iônico e outros fatores que os caracterizam (TISDALE; NELSON; BEATON, 1985).

Na avaliação da fertilidade do solo, devem ser consideradas as relações entre cátions para cada cultura, devido à ocorrência de interações competitivas entre os mesmos que podem influenciar as suas disponibilidades e a capacidade de absorção pelas raízes (EPSTEIN, 1975).

O cálcio (Ca), de maneira geral, é o nutriente mais exigido pelas plantas, depois do nitrogênio e do potássio (SANTANA, et al. 2004) e, em solos ácidos como os brasileiros, normalmente é encontrado em baixas concentrações (MARSCHNER, 1995; WHITE, 1998). É classificado como macronutriente secundário, porém apresenta elevada importância agrônômica, pois além de ser essencial como nutriente, também atua no processo de correção da acidez do solo, que promove aumentos na disponibilidade de fósforo e outros nutrientes, a redução da toxicidade do alumínio, ferro e manganês e melhora o ambiente para o crescimento do sistema radicular das plantas (THIAGO et al., 2014). Quando adicionado ao solo por meio da calagem, o cálcio desloca o hidrogênio da superfície das partículas, contribuindo para aumentar a densidade de cargas negativas, a soma de bases e a CTC dos solos. Além disso, a presença do cálcio favorece a mineralização dos resíduos orgânicos e, promove a estruturação e a capacidade de

retenção de água dos solos. O cálcio influencia também o processo de fixação do nitrogênio atmosférico pelas bactérias do gênero *Rhizobium* (LOPES, 1984).

No solo o cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), apresenta baixa mobilidade quando aplicado como carbonato e outras bases (GARGANTINI et al., 1982), por isso, existem recomendações para utilização de fontes mais solúveis que promovam o movimento descendente do cálcio no solo, como é o caso do sulfato de cálcio ou gesso agrícola, que mesmo sendo utilizado com finalidade diferente (complexação do  $\text{Al}^{3+}$ ), pode aumentar os teores do nutriente em camadas mais profundas do solo (SUMNER et al., 1986). Tal procedimento proporciona melhorias do ambiente radicular para o crescimento das raízes, mesmo em regiões com baixa pluviosidade (McLAY et al., 1994).

Em estudos de química do solo a relação entre nutrientes, mais discutida e conhecida do ponto de vista agrônomo, é a relação entre o cálcio e o magnésio (Ca:Mg). Ela é importante porque existe uma competição entre ambos pelos sítios de adsorção no solo (MOREIRA; CARVALHO; EVANGELISTA, 1999), que pode influenciar o desenvolvimento das plantas. De acordo com Yadare e Girdhar (1981) o cálcio apresenta maior preferência em relação ao magnésio pelos sítios de adsorção do solo. Ambos possuem propriedades químicas muito semelhantes, como valência e mobilidade, o que explica a competição entre os mesmos pelas cargas negativas do complexo de troca do solo e pela absorção pelas raízes das plantas. Como consequência, a presença excessiva de um pode prejudicar os processos de adsorção e absorção do outro (ORLANDO FILHO et al., 1996). Entretanto, deve-se salientar que não existe uma relação específica entre ambos os nutrientes, pois o cálcio e o magnésio são absorvidos em quantidades variadas pelas diferentes culturas (NOVAIS et al., 2007).

O magnésio é absorvido pelos vegetais na forma iônica  $\text{Mg}^{2+}$  e é acessado pelas raízes principalmente pelos mecanismos de fluxo de massa e interceptação radicular. A absorção do nutriente está condicionada às suas relações de equilíbrio com o cálcio e potássio na solução do solo (NOVAIS et al., 2007). A calagem ou adubações feitas com aplicações de calcário dolomítico ou magnesiano, sulfato de magnésio, termofosfato magnesiano ou sulfato duplo de potássio e magnésio são alternativas para suprir as culturas com este nutriente (NOVAIS et al., 2007).



O potássio do solo é representado pelas suas frações presentes na solução (K-solúvel), nos sítios de troca (K-trocável), o não trocável (K-fixado) e o potássio estrutural (K-mineral). O suprimento do nutriente para as plantas advém do potássio presente na solução e nos sítios de troca dos colóides do solo, que estão em equilíbrio com as formas não trocáveis e com as formas estruturais dos minerais (SPARKS; HUANG, 1985).

O potássio adicionado ao solo por meio da adubação pode ser intensamente lixiviado no perfil de solos tropicais (oxídicos), dependendo da quantidade de chuva, da dose de nutriente aplicado e da textura do solo, entre outros fatores, o que faz com que o manejo da adubação potássica seja importante, do ponto de vista econômico e ambiental (ROSELEM et al., 2006).

## 2.9 CÁLCIO, MAGNÉSIO E POTÁSSIO NA PLANTA

O cálcio é um nutriente imóvel dentro das plantas e tem funções estruturais, de regulação osmótica e de mensageiro citoplasmático (MARSCHENER, 1995; WHITE, 1998). Os íons cálcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ) são utilizados na síntese de novas paredes celulares, em particular, a lamela média que separa células em divisão (TAIZ; ZEIGER, 2009). Assim, sua presença no metabolismo vegetal é essencial para manter a integridade estrutural das membranas e da parede celular (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997).

O suprimento inadequado de cálcio associado ao aumento da acidez e ao excesso de alumínio, resultam em baixo crescimento do sistema radicular, com conseqüente redução no volume de solo explorado pelas plantas, levando a baixa captação de nutrientes e água, o que torna as culturas sujeitas a deficiências minerais e susceptíveis a déficits hídricos (MARIA et al., 1993).

A deficiência de cálcio nos tecidos das plantas é caracterizada por um aspecto gelatinoso visível na ponta das folhas e nos pontos de crescimento, o que se deve à ausência dos pectatos de cálcio para a formação da parede celular (FERNANDES, 2006). Segundo Malavolta (2006) são sintomas visíveis da deficiência de Ca: amarelecimento da margem das folhas mais novas; crescimento não uniforme da folha, do qual resultam formas tortas, às vezes com gancho na ponta; murchamento e morte das gemas terminais; dormência das gemas laterais; deformação de tubérculos acompanhada de desintegração interna; manchas

necróticas internervais; murchamento das folhas; colapso do pecíolo; raízes com aparência gelatinosa nas pontas, pelos inchados; cessação do crescimento apical; pequena frutificação ou produção de frutos anormais e produção pequena ou nula de sementes, mesmo com flores normais.

Entre os nutrientes essenciais, um dos menos estudados é o magnésio (Mg) (CAKMAK; YAZICI, 2010), que desempenha papéis-chave na fotossíntese e como ativador enzimático, estando envolvido em vários processos bioquímicos e fisiológicos das plantas (CAKMAK; KIRKBY, 2008). O mesmo ocupa a posição central na molécula da clorofila e funciona como ativador de muitas enzimas e ponte entre o ATP e compostos orgânicos, como açúcares, que serão transformados por enzimas (MALAVOLTA; PIMENTEL-GOMES; ALCARDE, 2002). Portanto, sua deficiência afeta a produtividade e a qualidade das plantas, interferindo no crescimento e desenvolvimento vegetal (HERMANS et al., 2004).

De acordo com Malavolta (2006) o magnésio ao contrário do cálcio é móvel dentro dos vasos condutores das plantas (xilema e floema) e, por isto, os sintomas de deficiências do nutriente geralmente aparecem primeiro nas folhas mais velhas. Isso acontece porque o magnésio é redistribuído na planta. A deficiência aparece como coloração amarelada, bronzeada ou avermelhada nas áreas foliares entre nervuras, enquanto as nervuras permanecem verdes. O desequilíbrio entre cálcio e magnésio no solo pode acentuar a deficiência de magnésio, uma vez que, que se a relação for muito alta a planta absorverá menos magnésio (FERNANDES, 2006).

O potássio é um nutriente importante para a manutenção da água no metabolismo vegetal, pois a absorção desta pela célula e pelos tecidos é consequência da absorção ativa do potássio. Por ser um elemento que não forma qualquer composto orgânico nas plantas, permanece livre, em sua forma iônica  $K^+$ , agindo de forma a regular alguns processos essenciais, incluindo ativação enzimática, fotossíntese e sínteses de amido e proteína (MALAVOLTA, 1996).

O mecanismo de abertura e fechamento dos estômatos que promove a saída de água e a entrada de  $CO_2$  depende inteiramente do fluxo de potássio nas células estomáticas, o que promove o uso mais eficiente de ambos. Além disso, está envolvido na síntese da enzima ribulose 1,5-bifosfato carboxilase oxigenase e na ativação de fito-hormônios que proporcionam o crescimento de tecidos meristemáticos (TAIZ; ZIEGER, 2009). O nutriente age também promovendo a

translocação de fotoassimilados recém-produzidos e também daqueles estocados nos tecidos de reserva das plantas (KOCH; MENGEL, 1977).

Em plantas com deficiência de potássio inicialmente, observa-se que as folhas mais velhas secam as pontas e posteriormente, surgem áreas com necrose na superfície com o desenvolvimento de pintas amarelo-pálidas características. Em casos de deficiências mais acentuadas, as pintas apresentam manchas amarelas, algumas delas, vermelho-brilhante (MANICA, 1999). Segundo este autor quando a deficiência se torna mais aguda, as folhas velhas tornam-se marrons e secam, sendo que as novas passam para uma cor marrom avermelhada, com acentuada queimadura nos ápices, podendo ficar pendentes na planta devido à quebra do tecido de sustentação. Segundo Malézieux e Bartholomew (2003), durante estágios preliminares de deficiência de K, as folhas são verde-escuras e estreitas, mas, se a deficiência for prolongada as folhas se tornam amarelas.

## 2.10 ALUMÍNIO TROCÁVEL ( $Al^{3+}$ ) E ACIDEZ POTENCIAL ( $H^+ + Al^{3+}$ )

A determinação da acidez potencial tem como finalidade avaliar a fertilidade dos solos e é realizada na maioria dos laboratórios de análise química de solo no Brasil. Por meio dela, é possível aferir o poder tampão do solo, calcular indiretamente a capacidade de troca catiônica ( $T = SB + (H + Al)$ ) e, ainda, recomendar doses adequadas de corretivo (GAMA; PROCHNOW; GAMA, 2002).

Um dos fatores que causam maiores problemas de toxicidade em solos ácidos (pH abaixo de 5,0) é a elevada concentração de alumínio trocável ( $Al^{3+}$ ) adsorvido aos colóides e na solução do solo que constitui um fator limitante ao crescimento das plantas. A presença do  $Al^{3+}$  no solo reduz o crescimento e o desenvolvimento das raízes e diminui a absorção de nutrientes. Tal fenômeno pode influenciar negativamente a produção das culturas uma vez que as mesmas necessitam de substratos que possibilitem o desenvolvimento das raízes sem obstáculos químicos (ECHART; CAVALLI-MOLINA, 2001).

A acidez potencial é constituída pelos íons  $H^+$  e  $Al^{3+}$  adsorvidos nos colóides do solo e pode ser avaliada por meio de extrações com soluções de sais tamponantes ou misturas de sais neutros com soluções tampão (PEECH, 1965). Um dos métodos utilizados na maioria dos laboratórios brasileiros utiliza a solução de acetato de cálcio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  ajustada para pH 7,0 para extração, seguida de

titulação do extrato com NaOH 0,025 mol L<sup>-1</sup>. Freitas et al. (1968), trabalhando com solos do estado de São Paulo, observaram que as quantidades de corretivo calculadas a partir do valor de H + Al, obtido através do acetato, foram similares às obtidas com curva de neutralização dos solos. Pavan et al. (1996) ressaltaram a importância desse método, uma vez que inclui não apenas a acidez ativa e trocável, mas também a de reserva ou dependente de pH.

A determinação da acidez potencial (H + Al) do solo por meio do acetato de cálcio, apesar de sua rotineira utilização em todo o país, tem apresentado alguns inconvenientes. Dentre eles, destacam-se o custo operacional, maior tempo de execução, presença de acetato de cálcio de baixa qualidade no mercado, preparo diário de soluções de acetato e problemas de nitidez no ponto de viragem das titulações, quando os solos são ricos em matéria orgânica (QUAGGIO; RAIJ; MALAVOLTA, 1985; RAIJ et al., 1987; PAVAN et al., 1996). De acordo com Raij (1991), apesar da presença do ânion acetato e do pH ajustado a 7,0, visando extrair a maior parte do H + Al (VETTORI, 1969), existe uma baixa eficiência tamponante dessa solução na faixa de pH entre 6,5 e 7,0, condição que subestimaria os valores da acidez potencial.

A solução tampão SMP (trietanolamina + p-nitrofenol + cromato de potássio + acetato de cálcio anidro + cloreto de cálcio di-hidratado) é muito utilizada em vários países e em alguns estados do Brasil para a estimativa da necessidade de calagem. Entretanto, em virtude de sua simplicidade, rapidez na determinação e eficiência no controle do pH, Tran e Lierop (1982) e McLEAN, Dunford e Coronel (1966), ressaltaram que o método poderia tornar-se um procedimento regular para determinação dos teores de H + Al ou acidez potencial. Raij, Cantarella e Zullo (1979) observaram estreita correlação entre os valores do pH SMP e os teores de H + Al determinados pela extração com acetato de cálcio e recomendaram a sua utilização como método para determinar a acidez potencial para o estado de São Paulo. Desde então, este método tem sido utilizado para estimar a acidez potencial em alguns estados do Brasil (QUAGGIO, 1983; MAEDA et al., 1997; PEREIRA et al., 1998; ESCOSTEGUY; BISSANI, 1999), em substituição ao método padrão que emprega a solução de acetato de cálcio a pH 7,0.

Entretanto, a estimativa da acidez potencial mediante o uso do pH SMP apresenta alguns aspectos negativos como a necessidade de equações de predição calibradas regionalmente, que expressem essa relação de modo

satisfatório em virtude das variações de solo de cada região (PEREIRA et al., 1998 e ESCOSTEGUY; BISSANI, 1999) e a presença de p-nitrofenol e cromato de potássio na solução tampão SMP, que são substâncias classificadas como resíduos perigosos e capazes de ocasionar o desenvolvimento de neoplasias e meta-hemoglobinemia em seus manipuladores, como consequência da exposição continuada (TOLEDO et al., 2012).

Diante do exposto, fica evidente a necessidade de avaliação de métodos alternativos que possam substituir com precisão as metodologias convencionais de análise da acidez potencial utilizadas nos laboratórios brasileiros e que apresentem baixo custo e geração de resíduos poluentes.

## 2.11 DETERMINAÇÃO DO CÁLCIO, MAGNÉSIO, POTÁSSIO E ALUMÍNIO DO SOLO

A determinação dos teores trocáveis de cálcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{+2}$ ), potássio ( $\text{K}^{+}$ ) e alumínio ( $\text{Al}^{+3}$ ) é uma prática de rotina em todos os laboratórios que se dedicam à análise de solos, em virtude da importância desses elementos tanto para a nutrição vegetal quanto para o conhecimento das propriedades químicas do solo.

A solução extratora mais utilizada para a extração de cátions trocáveis do solo, como o  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{Al}^{+3}$ , é o KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. A determinação de Ca e Mg é realizada geralmente por titulação complexométrica com EDTA, na presença dos indicadores metalo-crômicos calcon para o Ca e o negro de eriocromo T para o Ca + Mg, sendo que o Mg é obtido por diferença. Para o Al trocável a determinação é feita com titulação de neutralização com hidróxido de sódio na presença de indicador de azul de bromotimol (BERNARDI et al., 2002).

A espectrofotometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado ICP – OES também pode ser utilizada para a determinação do Ca, Mg e Al (BARNHISEL; BERTSCH, 1982) com vantagens sobre as titulações, por ser mais exata, precisa, sensível e rápida, além de possibilitar a detecção dos elementos de forma simultânea e em uma ampla faixa de concentração (CAMPOS; SOARES; ESCALERA, 2003).

O principal aspecto negativo da espectrofotometria é a desvitrificação na extremidade da tocha, causada pela solução extratora de KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> que apresenta alto teor de sólidos dissolvidos. O fenômeno compromete a estabilidade

de formação do plasma e a determinação dos elementos, devido à redução crescente de sua área de formação e janela de observação. Além disto, ocorre uma diminuição considerável da vida útil da chama, ocasionando interrupções nas análises e substituições prematuras que aumentam os custos de manutenção do equipamento (BERNARDI; SOARES; ESCALERA, 2003).

A maioria dos laboratórios brasileiros de análises químicas de solo utiliza a solução Mehlich-1 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,0125 mol  $\text{L}^{-1}$  + HCl 0,05 mol  $\text{L}^{-1}$ ) para extração do potássio (K) de amostras de solo (BORTOLON; SCHLINDWEIN; GIANELLO 2009). No entanto existem outros extratores como o acetato de amônio 1 mol  $\text{L}^{-1}$  a pH 7,0 ( $\text{AcNH}_4$ ) (METSON, 1956), que também podem ser utilizados para extração simultânea de K, Ca e Mg. O método que emprega este extrator é considerado simples, rápido, de baixo custo e de boa precisão (HABY; RUSSELLE; SKOGLEY, 1990). De acordo com Mehlich (1953) os teores de K obtidos com a solução Mehlich -1 apesar de um pouco menores, correlacionam-se com os teores de K extraídos com a solução de acetato de amônio, permitindo substituí-lo.

A solução Mehlich-3, proposto por Mehlich (1984), também pode ser utilizada na extração de K do solo e ainda possibilita a extração simultânea de P, Ca, Mg, Mn, Cu e Zn, aumentando a eficiência dos laboratórios.

No estado de São Paulo a resina trocadora de cátions (RTC), proposta por Amer et al. (1955), é utilizada a muitos anos na extração de K (RAIJ et al., 1986). De acordo com Kroth (1998) o método da resina apresenta a desvantagem de extrair menos K em solos com elevados teores do elemento, devido à rápida saturação da resina.

Normalmente o K é determinado por fotometria de chama (BORTOLON; SCHLINDWEIN; GIANELLO 2009), porém assim como utilizado para a determinação do Ca, Mg e Al, a espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) também pode ser empregada na determinação do K, sendo esta a forma preferida pelos laboratórios por apresentar a possibilidade de análises multi-elementares e com maior precisão (BORTOLON; GIANELLO; SHLINDWEIN, 2010).

Apesar da existência de um significativo número de métodos de análise química do solo, um dos problemas mais frequentes em laboratórios é a seleção daqueles que sejam de rápida execução, exatos e de baixos custos. Muitos trabalhos têm sido feitos no Brasil com este intuito, porém o constante

aprimoramento dos equipamentos e dos métodos analíticos faz com que este assunto seja constantemente revisto e reavaliado (BERNARDI; SOARES; ESCALERA, 2003).

## 2.12 CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA (CTC), SOMA DE BASES (SB) E SATURAÇÃO POR BASES (V%)

A capacidade de troca catiônica (CTC) quantifica as cargas elétricas negativas disponíveis na superfície das partículas do solo para a retenção de água e cátions. Os valores da CTC de um solo dependem de sua classe textural, composição mineralógica e teor de matéria orgânica (BRADY, 1989). A fração argila, cujas partículas são menores que 2,0  $\mu\text{m}$ , apresentam grande área superficial por unidade de massa (SPOSITO, 1989). Desta forma, desde que mantidas constantes os teores de matéria orgânica do solo, os mais argilosos apresentam maior CTC do que solos arenosos (BRADY, 1989).

Tratando-se da mineralogia dos solos, aqueles com predominância de argilas silicatadas, como a caulinita, montmorilonita e vermiculita, tendem a apresentar maior CTC do que solos com predominância de óxidos de ferro e alumínio (BOUDOT et al., 1986). Isto ocorre porque as cargas dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio são dependentes do pH, e, como os solos brasileiros normalmente apresentam pH variando de 5 a 7, há predominância de cargas positivas nestes minerais que repelem eletrostaticamente os cátions presentes na solução do solo (SPOSITO, 1989). Assim, nestes valores de pH, minerais como hematita, magnetita, goetita e gibsitita (óxidos e hidróxidos de Fe e Al) apresentam predominância de sítios de retenção de ânions (CTA) em relação aos de retenção de cátions (CTC).

Além dos colóides inorgânicos, a CTC do solo também é dependente da presença dos colóides orgânicos. Estes são formados pela decomposição química e biológica dos materiais orgânicos adicionados ao solo (SPOSITO, 1989). O material resultante da decomposição apresenta coloração escura e uma alta densidade de cargas negativas devido à presença de grande quantidade de grupos carboxílicos, fenólicos, amídicos, imidazólicos e álcoois na superfície das cadeias orgânicas (SPOSITO, 1989). O baixo pH no ponto de carga zero (PCZ) dos colóides orgânicos (SPOSITO, 1989) e a presença de grande

quantidade de cargas na superfície fazem com que estes colóides apresentem importância fundamental na contribuição para o aumento da CTC dos solos de baixa densidade de cargas na fração mineral (SANCHEZ; LOGAN, 1992).

A determinação da CTC dos solos é um parâmetro utilizado para a avaliação não só da composição da fração mineral e da matéria orgânica do solo (GREENLAND et al., 1992), mas também na avaliação do efeito do manejo do solo, condições de oxi-redução, práticas culturais, estabilidade dos agregados em água, alterações na mineralogia dos solos e na separação das classes de solos no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (BRYANT; MACEDO, 1990).

Os métodos adotados para a obtenção do valor da CTC envolvem preparação de diversas soluções, lixiviações, titulações e outras operações que tornam sua determinação relativamente lenta, como o método acetato de amônio ou cloreto de bário (DOHRMANN, 2006). O atributo também pode ser estimado pela soma da quantidade total de cátions adsorvidos à superfície dos colóides ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ ), considerada como CTC pH7, ou ainda pela soma dos cátions sem considerar o íon  $\text{H}^+$ , denominada CTC efetiva (RONQUIM, 2010).

A capacidade de troca iônica dos solos representa, portanto, a medida da capacidade de liberação de vários nutrientes, favorecendo a manutenção da fertilidade por um prolongado período e reduzindo ou evitando a ocorrência de efeitos tóxicos da aplicação de fertilizantes (RONQUIM, 2010).

A soma de bases trocáveis (SB) de um solo representa a soma dos teores de cátions permutáveis, exceto  $\text{H}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$  ( $\text{SB} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+$ ). Denomina-se saturação por bases (V%) o percentual da CTC que é ocupada pelas bases do solo, de acordo com a expressão:  $V\% = \text{CTC pH7} / \text{SB} * 100$ . É um excelente indicativo das condições gerais de fertilidade, utilizada até como complemento na nomenclatura dos solos, que podem ser divididos de acordo com a saturação por bases em: solos eutróficos (férteis) =  $V\% \geq 50\%$  e solos distróficos (pouco férteis) =  $V\% \leq 50\%$  (RONQUIM, 2010).

A saturação por bases também pode ser utilizada para cálculos da necessidade de calagem (PREMAZZI; MATTOS, 2002). Esse critério de correção do solo baseia-se na elevação da soma de bases trocáveis ( $\text{SB} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+$ ), em relação à CTC do solo ( $\text{CTC} = \text{SB} + \text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ ), para um valor adequado para cada cultura. Sabendo-se ainda que existe uma correlação positiva entre o pH e V% (CATANI; GALLO, 1955; RAIJ; SACCHETTO; IGUE 1968), o aumento da saturação



por bases do solo, promovida pela calagem, propicia também aumentos nos valores de pH (RAIJ, 1983).

### 3 ARTIGO A

## ESPECTROSCOPIA Vis-NIR PARA PREDIÇÃO DE ATRIBUTOS QUÍMICOS DE AMOSTRAS DE SOLOS DERIVADOS DO BASALTO

### 3.1 RESUMO

A espectroscopia é uma técnica promissora para predição de atributos físicos e químicos do solo e têm se mostrado com elevado potencial para substituição das análises convencionais. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência da espectroscopia na região do visível e infravermelho próximo (Vis-NIR) para predição de atributos químicos de amostras de solo derivados do basalto e tamisadas a 2,0 e 0,2 mm. Foram utilizadas amostras representativas dos solos da região norte do Paraná, destacando-se o Latossolo Vermelho eutroférico e Nitossolo Vermelho eutroférico de texturas muito argilosa, coletadas nas profundidades de 0-20 e 60-80 cm em áreas de cultivo com soja e milho em sucessão, pastagem e fragmentos de mata nativa. Antes das análises, as amostras foram tamisadas a 2,0 e 0,2 mm para as leituras espectrais. O fósforo disponível (P-res) foi determinado utilizando a metodologia da resina trocadora de ânions (RTA) e as demais características químicas ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , H+Al, SB, CTC e V%) pelas metodologias padronizadas para o estado do Paraná. Para as mesmas amostras de solo foram obtidos espectros na região do Vis-NIR, utilizando um espectrômetro com emissão de luz entre 400 e 2500 nm (Vis-NIR). A correlação dos dados espectrais com os de referência, obtidos pelas análises químicas, foi feita por meio da regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). Os melhores modelos de calibração foram obtidos para as amostras com partículas  $\leq 0,2$  mm. Os picos detectados nos espectros foram nos comprimentos de onda de 500, 900, 1.400, 2.200 e 2.400 nm, sendo o mais pronunciado em 500 nm, constatando a alta presença de óxidos de Fe nos solos avaliados. Não foram obtidos modelos satisfatórios para a predição do Pres,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , H+Al, SB e V%. Somente os modelos gerados para a CTC pH7 e CTC efetiva apresentaram coeficientes de determinação considerados adequados e de boa capacidade preditiva. Novos estudos precisam ser realizados para avaliar de forma mais abrangente as relações dos espectros Vis-NIR com os atributos químicos de solos derivados do basalto.

**Palavras-chave:** análise de solo; quimiometria; radiação eletromagnética.

### 3.2 ABSTRACT

Spectroscopy is a promising technique for prediction of soil chemical attributes, showing high potential to complement conventional analysis. The objective of this study was to evaluate the efficiency of spectroscopy in the visible and near infrared (Vis-NIR) for predicting chemical properties of soil samples derived from basalt and sieved to 2.0 and 0.2 mm. Representative samples of the northern Paraná soils were used, highlighting the Oxisol and Ferrasol, collected at 0-20 and 60-80 cm in cultivation areas with soybeans and corn in succession, pasture and native vegetation fragments. Before determinations, the samples were sieved to 2,0 and 0,2 mm for the spectral readings. Available phosphorus (P-res) was determined using the methodology of exchange resin anion (RTA) and other chemical characteristics ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , H+Al, SB, CEC and V%) by standardized methodologies for the state of Paraná. The same samples were scanned for obtaining Vis-NIR spectra using a spectrophotometer with light emission between 400 and 2500 nm (VIS-NIR). For correlation of the spectral data with the reference, obtained by chemical analysis, was used the partial least squares regression (PLS). The best calibration models were obtained for samples with particle  $\leq 0,2$  mm. The peaks were detected in the spectra at wavelengths of 500, 900, 1,400, 2,200 and 2,400 nm, the most pronounced at 500 nm, noting the high presence of iron oxides in the evaluated soils. There weren't obtained satisfactory models to predict Pres,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , H+Al, SB and V%. Only the models generated for CEC pH7 and effective CEC had considered determination coefficients adequate and good predictive ability. Further studies are needed to evaluate more comprehensively the relations of Vis-NIR spectra with chemical attributes derived from basalt soils.

**Key-words:** soil analysis; chemometrics; electromagnetic radiation.

### 3.3 INTRODUÇÃO

Com a modernização dos sistemas produtivos mediante a adoção da agricultura de precisão tem aumentado significativamente a quantidade de análises químicas de solo para definir com precisão as adubações. Visando atender esta demanda, o emprego da espectroscopia no visível e infravermelho próximo (Vis-NIR) podem vir a substituir ou complementar as metodologias convencionais, garantindo a qualidade e as especificações necessárias para cada análise (SANTOS; PEREIRA; KORNDÖRFER, 2010).

As principais vantagens da espectroscopia Vis-NIR em relação aos métodos tradicionais estão nas análises múltiplas de constituintes da amostra, na rapidez de execução, na menor necessidade de mão-de-obra, além de não gerar passivos poluentes ambientais (AMORIM, 1996; FUENTES et al., 2012).

No Brasil o interesse de pesquisadores pelo estudo do comportamento espectral dos solos começou a crescer somente a partir da década

de 1980 e, por este motivo esta linha de pesquisa pode ser considerada relativamente recente e ainda necessita de mais estudos para uma melhor compreensão da interação da energia eletromagnética com os diferentes componentes do solo (DALMOLIN et al., 2005). Entretanto, Fuentes et al. (2012) afirmam que na literatura existe um significativo número de registros de calibrações Vis-NIR que indicam a possibilidade de serem utilizadas em substituição ou complementação aos métodos convencionais de avaliação de atributos químicos dos solos.

As técnicas de espectroscopia de refletância Vis-NIR estão sendo cada vez mais utilizadas em estudos de solos para medir atributos como, teores de carbono orgânico, capacidade de troca catiônica, pH, mineralogia, condutividade elétrica, nitrogênio total, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, umidade e granulometria (BEN-DOR; BANIN, 1995; SHEPHERD; WALSH, 2002; ISLAM; SINGH; McBRATNEY, 2003; CHODAK et al, 2004; FONTÁN et al. 2010). Vários autores têm demonstrado a eficácia desta técnica para estimativas dos conteúdos de macro e micronutrientes (DUNN et al., 2002; MALLEY; YESMIN; EILERS, 2002; COZZOLINO; MORÓN, 2003; ISLAM; SINGH; McBRATNEY, 2003), de características físicas (STENBERG; NORDKVIST; SALOMONSSON, 1995; COZZOLINO; MORÓN, 2003; SORENSEN; DALSGAARD, 2005) e propriedades bioquímicas dos solos (PALMBORG; NORDGREN, 1993; REEVES; MCCARTY; MEISINGER, 2000; CHANG et al., 2001; COÛTEAUX; BERG; ROVIRA, 2003; COHEN et al., 2005).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência da espectroscopia de refletância Vis-NIR para predição de atributos químicos de amostras de solos desenvolvidos a partir de rochas basálticas e tamisadas a 2,0 e 0,2 mm.

### 3.4 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.4.1 Áreas de Estudo

A coleta de amostras de solo para a realização das análises químicas e espectrais foi realizada em três áreas distintas da região norte do estado do Paraná, sendo duas no município de Bela Vista do Paraíso, com latitude de 22° 59' 48", longitude de 51° 11' 26", altitude de 590 m e precipitação anual média de 1516

mm (IAPAR, 2015a) e uma no município de Londrina, distrito de São Luís com latitude de 23° 18' 37", longitude de 51° 09' 46", altitude de 585 m e precipitação anual média de 1605 mm (IAPAR, 2015b).

As áreas pertencentes ao município de Bela Vista do Paraíso foram selecionadas em locais de semeadura direta por 20 anos em sucessão soja/milho e fragmento de mata nativa sem interferências antrópicas, com solos de textura muito argilosa e classificados como Latossolo Vermelho eutroférico e Nitossolo Vermelho eutroférico, respectivamente (EMBRAPA, 2013). No distrito de São Luís, município de Londrina, a coleta de amostras foi realizada em área de pastagem sem exploração recente, cujo solo foi classificado como Nitossolo Vermelho eutroférico de textura muito argilosa (EMBRAPA, 2013). Os locais de estudo apresentam clima subtropical mesotérmico, com verões quentes, geadas pouco frequentes e tendência de concentração de chuvas nos meses do verão, segundo a classificação climática de Köppen (IAPAR, 2009). Os teores médios de argila, silte e areia encontrados nos solos foram de 671, 154 e 175 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

#### 3.4.2 Coleta e Preparo das Amostras

Para o estudo foram utilizadas 209 amostras de solo, das quais 158 foram coletadas na área de cultivo com soja e milho em sucessão (50 hectares), oito na área de fragmento de mata nativa (1 hectare) e 43 na área de pastagem (8 hectares).

Na coleta das amostras da camada de 0-20 cm de profundidade utilizou-se um trado holandês. Nestes mesmos pontos, com o auxílio de uma broca motorizada, foi removido o solo até a profundidade de 60 cm, para em seguida coletar a amostra da camada de 60-80 cm, utilizando-se o trado holandês novamente. O mesmo procedimento foi repetido em todos os pontos de coleta.

Após a coleta as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos previamente identificados e depois colocadas para secar em temperatura e umidade relativa do ar do ambiente no laboratório de solos da Universidade Estadual de Londrina. Em seguida, o solo foi tamisado em malha de 2,0 mm, obtendo-se assim a terra fina seca ao ar (TFSA). Para cada amostra de TFSA obtida, foi separada uma sub-amostra que foi triturada e tamisada a 0,2 mm, para utilização apenas na coleta dos espectros Vis-NIR.

### 3.4.3 Análises Químicas de Referência

#### 3.4.3.1 Fósforo

A análise do fósforo disponível foi realizada utilizando a metodologia que emprega a resina trocadora de ânions (RTA), de acordo com Rajj e Quaggio (2001).

A resina aniônica Amberlite IRA-400 do tipo esférica, antes de ser utilizada, foi tamisada em malha de 0,5 mm, descartando as partículas finas que passaram pela peneira. Em seguida 2,5 cm<sup>3</sup> de resina foram acondicionadas em saquinhos de malha de poliéster costurados fortemente, evitando com isto a etapa de separação da mesma do solo, o que torna o método mais rápido e de fácil execução, conforme indicado por Rajj, Feitosa e Silva (1984).

##### 3.4.3.1.1 *Pré-condicionamento*

A etapa de pré-condicionamento da resina tem como objetivo promover a expansão da mesma e a saturação dos sítios internos que podem reter íons de maneira irreversível. Para tal, foi adicionado à resina o dobro do seu volume com água deionizada. Para cada 1.000 mL desta mistura foram preparadas soluções contendo 5 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 4 g de CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e 2 g MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, dissolvendo separadamente estes sais no menor volume de água possível. Em seguida e separadamente cada solução foi adicionada à resina, com agitação simultânea. Adicionou-se também 10 mL de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> e a mistura obtida permaneceu em repouso por duas semanas.

Após o repouso e com o auxílio de um béquer, a resina foi lavada cinco vezes com água destilada para a eliminação da maior parte dos sais. Posteriormente, esta foi transferida para uma coluna de percolação onde foi eluída lentamente, de forma a manter uma camada de líquido sobre a massa de resinas, com cinco volumes de água, cinco volumes de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>, cinco volumes de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, 10 volumes de NH<sub>4</sub>Cl 1 mol L<sup>-1</sup> e um volume de água, nesta mesma sequência.

#### 3.4.3.1.2 *Tratamento da resina para o uso*

Antes de ser utilizada para a adsorção do fósforo extraído do solo pela água, a resina foi tratada com uma solução de  $\text{NaHCO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  com pH 8,5 (ajustado com a adição de  $\text{NaOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), na proporção de cinco volumes para cada volume de resina. O procedimento é realizado para saturar os sítios de adsorção da resina com os íons  $\text{HCO}_3^-$ .

Um terço do total da solução de  $\text{NaHCO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  foi colocado em contato com a resina por uma hora e em seguida, esta foi transferida para o painel de eluição, onde o restante do volume da solução foi gotejado sobre a mesma por aproximadamente três horas. Posteriormente 20 volumes de água foram passados lentamente pela resina, por cerca de 14 horas.

#### 3.4.3.1.3 *Extração do fósforo*

Na primeira etapa do processo foi feita a desagregação do solo. Para o procedimento transferiu-se 2,5 g de TFSA em frascos plásticos com capacidade volumétrica de 80 mL e foram acrescentados 25 mL de água deionizada e uma bolinha de vidro de 2,0 cm de diâmetro. O processo foi realizado agitando-se as amostras por 15 minutos a 220 rpm.

Em seguida, para a extração do fósforo do solo a bolinha foi retirada dos frascos e adicionou-se um saquinho de malha de poliéster contendo  $2,5 \text{ cm}^3$  de resina tratada para posterior agitação por 16 horas a 220 rpm.

Após este processo os saquinhos foram lavados cuidadosamente para a eliminação do excesso de argila e transferidos para recipientes plásticos contendo 50 mL da solução  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $0,8 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{HCl}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (solução utilizada para remover o fósforo adsorvido na resina). Em seguida os frascos com a resina foram agitados novamente por uma hora a 220 rpm para a completa remoção dos íons fosfatos.

Os extratos contendo o fósforo removido da resina foram centrifugados a 9.000 rpm por 10 minutos para a obtenção de soluções límpidas e transparentes, livres de partículas que pudessem interferir no resultado das análises de quantificação do fósforo. O procedimento é necessário porque a lavagem dos

saquinhos não é suficiente para remover todas as partículas de argila aderidas à malha de poliéster.

#### 3.4.3.1.4 *Determinação do fósforo extraído*

A determinação ou quantificação do fósforo foi feita por colorimetria, conforme Tedesco et al. (1995), com utilização de solução contendo molibdato de amônio e ácido ascórbico (agente redutor) para desenvolvimento da coloração conhecida como azul de molibdênio. A leitura da absorbância dos extratos foi realizada utilizando um espectrofotômetro calibrado e ajustado para leituras no comprimento de onda de 630 nm.

Transferiu-se 5 mL do extrato centrifugado em tubos de ensaios, adicionou-se 10 mL da solução de trabalho contendo molibdato de amônio e 0,1 mL de solução de ácido ascórbico (agente redutor) na concentração de 50 g L<sup>-1</sup>. Aguardou-se 30 minutos para a formação e estabilização da cor azul e posteriormente foram efetuadas as leituras da absorbância de cada amostra. Utilizando a curva de calibração do espectrofotômetro procederam-se com os cálculos dos teores de P dos extratos que posteriormente foram convertidos para teores de P do solo.

#### 3.4.3.1.5 *Recuperação da resina*

A recuperação das resinas aniônicas presta-se a torná-las aptas para serem reutilizadas. Para isto, percolaram-se lentamente 10 volumes de NH<sub>4</sub>Cl 1 mol L<sup>-1</sup> e em seguida um volume de água sobre a resina.

Após três reutilizações e antes da recuperação, a resina foi tratada com cinco volumes de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>, por cerca de uma hora com agitação esporádica, para eliminação da matéria orgânica. Em seguida a resina foi lavada com cinco volumes de água, cinco volumes de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> e cinco volumes de água novamente, nesta mesma ordem.

A resina recuperada permaneceu armazenada em frasco fechado até o tratamento para um novo uso, sempre realizado imediatamente antes das extrações.



### 3.4.3.2 Bases do solo, alumínio e acidez potencial

As análises químicas para determinação dos teores de cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K), alumínio (Al) e acidez potencial ( $H^+ + Al^{3+}$ ) foram realizadas seguindo as metodologias padronizadas para o estado do Paraná e que se encontram descritas em Pavan et al. (1992).

As extrações do Ca, Mg e Al foram feitas com KCl 1 mol L<sup>-1</sup> e a de K com a solução Mehlich-1. Para as determinações foram feitas leituras em espectrofotômetro de emissão atômica para Ca e Mg, titulação com NaOH para Al<sup>3+</sup>, fotometria de chama para o K e pH SMP para a estimativa da acidez potencial ( $H^+ + Al^{3+}$ ).

### 3.4.3.3 Soma de bases (SB), capacidade de troca catiônica (CTC) e saturação por bases (V%)

A soma de bases (SB) foi obtida pelo somatório dos teores trocáveis de cálcio, magnésio e potássio obtidos em cada amostra ( $SB = Ca + Mg + K$ ).

Para o cálculo da capacidade de troca catiônica do solo a pH7 (CTC pH7), adicionou-se a soma de bases o valor da concentração de H+Al, de acordo com a expressão:  $CTC\ pH7 = SB + (H + Al)$ . Na CTC efetiva somente a concentração de alumínio trocável foi considerada no cálculo, ou seja,  $CTC\ efetiva = SB + Al$ .

A saturação da CTC por bases (V%) foi obtida de acordo com a seguinte equação:  $V\% = CTC\ pH7 / SB \times 100$ .

### 3.4.4 Coleta dos Espectros Vis-NIR

Para a coleta dos espectros utilizaram-se as mesmas amostras de TFSA das análises químicas (partículas  $\leq 2,0$  mm) e suas sub-amostras tamisadas a 0,2 mm. O espectrômetro adotado para as leituras foi o FOSS NIR SYSTEM XDS (Foss NIR Systems, Silver Spring, MD, USA), com banda de reflectância entre 400 a 2500 nm, ajustado para leituras a cada 2,0 nm.

Antes das leituras, as amostras foram secas em estufa a 40°C por 12 horas para evitar interferências de variações dos teores de umidade na obtenção dos espectros. Aproximadamente 5,0 g de solo foram transferidas para cubetas de

quartzo previamente limpas, que em seguida foram acopladas ao espectrômetro para proceder com as coletas dos espectros de reflectância Vis-NIR. O equipamento foi ajustado para realizar 32 leituras por amostra em cada comprimento de onda. Os dados espectrais foram convertidos a logaritmos do inverso da reflectância [ $\log(1/R)$ ] e analisados utilizando os softwares WinISI IV v.4.2 (FossNIRSystems/Tecator Infrasoftware International, LC, Silver Spring, MD, USA) e Unscrambler X, v.10.2 (CAMO Software AS).

#### 3.4.5 Seleção das Amostras e Pré-Tratamentos dos Dados Espectrais

Foi aplicada a análise de componentes principais (ACP) ao conjunto de dados espectrais e, as componentes espectrais resultantes foram utilizadas para calcular o valor “H” denominado distância de Mahalanobis que tem o objetivo de demonstrar a homogeneidade dos dados. Dados espectrais com valores de H superiores a 3,0 foram considerados “outliers” e eliminados (SHENK; WESTERHAUS, 1991), definindo com isto o conjunto de amostras mais representativas para calibração e validação de modelos de uso da técnica NIRS para predição das variáveis analisadas. Do total das 209 amostras utilizadas no estudo, somente seis foram consideradas como outliers, quatro provenientes da área de pastagem localizada no do distrito de São Luiz e duas da área de mata no município de Bela Vista do Paraíso.

Para realização da ACP de acordo com Morron e Cozzolino (2004), foi utilizado o software WinISI IV v.4.2. Por meio do mesmo software, foi feita a separação das amostras para comporem os conjuntos de calibração e de validação. Na sequência, os dados espectrais e de referência foram transferidos para o software Unscrambler X, v.10.2 para a construção dos modelos.

Foi realizada uma calibração prévia dos dados para em seguida aplicar os pré-tratamentos que visam reduzir os efeitos das linhas de base e ruídos, como a rugosidade de superfície, tamanho, formato e organização das partículas das amostras (BUENO, 2011) que podem prejudicar as calibrações, diminuindo a capacidade e a qualidade preditiva dos modelos. Os pré-tratamentos testados foram: a primeira e segunda derivadas combinadas com diferentes polinômios e intervalos de suavização, a normalização padronizada do sinal (SNV) com ou sem a correção da linha de base do espectro (SNVD) e ainda a correção ortogonal (OSC) ou

multiplicativa (MSC) do sinal, visando reduzir a variação da linha de base (VISCARRA ROSSEL et al., 2006). O procedimento de normalização reduz também a variação da inclinação do espectro causada pelo efeito da dispersão e por variações no tamanho de partícula, o que elimina tendências ou desvios curvilíneos (BARNES et al. 1989). Foi testada também a suavização por polinômio móvel (filtro de Savitzky-Golay), buscando-se minimizar o efeito das derivadas na deterioração da relação sinal/ruído (efeito de borda).

A escolha do método mais adequado foi feita levando-se em consideração os maiores valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ). Os pré-tratamentos com os melhores resultados foram a primeira e segunda derivadas isoladas ou em conjunto com a Transformação Normal da Variância (SNV) ou a derivada de Savitzky-Golay. Estes foram representados por uma combinação numérica de três ou quatro dígitos, onde o primeiro representa a ordem da derivada, o segundo a ordem do polinômio ou “gap” e o terceiro ou quarto o intervalo de alisamento (smoothing) aplicado de cada lado do espectro.

#### 3.4.6 Calibração e Validação dos Modelos

Os dados das análises químicas dos solos do conjunto ou SET de calibração foram correlacionados com os dados espectrais utilizando a técnica de regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS). Como critérios de avaliação do desempenho dos modelos de predição dos atributos avaliados foram considerados os coeficientes de determinação da PLS ( $R^2$ ) e o erro padrão da calibração (SEC). Somente os modelos que apresentaram  $R^2 \geq 0,70$  e menor valor para o SEC foram selecionados para a etapa de validação.

Na etapa de validação as equações obtidas na calibração foram testadas correlacionando os valores de referência, medidos com as metodologias convencionais, com os valores preditos, por meio de regressão linear simples, para a obtenção dos coeficientes de determinação da validação ( $R^2_v$ ) e valores do erro padrão de validação ( $SEP_v$ ) que foram os parâmetros utilizados neste trabalho para avaliar a qualidade dos modelos construídos.

### 3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.5.1 Análises de Referência

Os resultados dos atributos químicos apresentaram ampla variação, indicando que as amostras de solo utilizadas neste estudo contemplaram diferentes classes de fertilidade, atendendo assim um dos requisitos de significativa importância para a obtenção de calibrações satisfatórias da espectroscopia para estimativas de atributos do solo.

De acordo com Monteiro (2011) os ambientes de medição devem ser devidamente caracterizados, a fim de que o modelo de predição obtido seja representativo e realize previsões seguras. A representatividade deve ocorrer tanto nas variações químicas quanto nas físicas das amostras (NUNES, 2008). Souza et al. (2011) relata que um grande problema na escolha aleatória de um conjunto de amostras para desenvolvimento de modelos de calibração NIRS reside no fato de muitas vezes as amostras selecionadas não representarem com precisão a variabilidade dos materiais a serem avaliados.

Na tabela 3.5.1.1 estão apresentados os resultados da estatística descritiva dos atributos químicos de referência dos solos avaliados pelos métodos convencionais.

**Tabela 3.5.1.1-** Estatística descritiva dos atributos químicos, avaliados por meio das metodologias de referência, em 209 amostras de solos dos municípios de Bela Vista do Paraíso/PR (área de plantio direto e mata nativa) e Londrina/PR (área de pastagem) nas profundidades de 0-20 e 60-80 cm.

<b>Atributos</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>Média</b>	<b>S</b>	<b>Mediana</b>	<b>Moda</b>	<b>CV%</b>
P-res ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	0,00	73,57	13,78	12,52	9,70	9,70	90,86
H+Al ( $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ )	2,74	9,00	5,40	1,19	5,35	4,96	21,98
Al <sup>3+</sup> ( $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ )	0,00	0,47	0,06	0,05	0,05	0,04	93,84
K <sup>+</sup> ( $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ )	0,00	2,95	0,35	0,35	0,28	0,03	98,70
Ca <sup>2+</sup> ( $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ )	1,34	12,72	6,16	2,07	6,08	8,27	33,67
Mg <sup>2+</sup> ( $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ )	0,24	4,36	1,12	0,64	1,01	1,22	57,01
SB ( $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ )	1,72	16,37	7,64	2,58	7,50	nd	33,73
CTC pH7( $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ )	7,13	20,45	13,03	2,75	13,03	nd	21,12
CTC efetiva ( $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ )	1,82	16,43	7,69	2,56	7,51	nd	33,30
V%	22,04	81,64	57,43	10,40	59,46	nd	18,11

P-res=Fósforo resina; SB=Soma de Bases; V%=Saturação por bases; S=Desvio Padrão; nd=não determinado; CV=Coeficiente de variação.

Os teores de fósforo disponível no solo, avaliados por meio da resina trocadora de ânions (RTA) variaram de 0,0 a 73,57  $\text{mg.kg}^{-1}$  com média de 13,78  $\text{mg.kg}^{-1}$ , demonstrando elevada amplitude de disponibilidade do nutriente para as plantas, porém com uma maior concentração de valores inferiores à média, já que a moda e mediana do conjunto de dados foi de 9,7  $\text{mg.kg}^{-1}$ . Os resultados obtidos corroboram com os apresentados por Schlindwein e Gianello (2008), que estudaram solos do estado do Rio Grande do Sul de diferentes classes texturais e níveis de fertilidade para avaliar o teor crítico para P-res, obtendo teor médio para o nutriente de 14,24  $\text{mg.dm}^{-3}$ . Valores menores de P-res, variando de 0,8 a 13,7,  $\text{mg.dm}^{-3}$ , com média de 5,88  $\text{mg.dm}^{-3}$ , foram encontrados por Rajj, Feitosa e Silva (1984) em estudo de comparação de métodos de extração de fósforo, porém em Latossolo Roxo e Latossolo Vermelho-escuro de textura média, do estado de São Paulo.

Do ponto de vista da avaliação da disponibilidade do fósforo, o teor médio de 13,78  $\text{mg.kg}^{-1}$  obtido neste estudo pode ser classificado como baixo para espécies de plantas anuais, médio para plantas perenes e alto para as florestais de acordo com Rajj et al. (1996).

A acidez potencial do solo (H+Al) variou de 2,4 a 9,0  $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ , com média de 5,4  $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ . A moda e a mediana foram de 4,96 e 5,35  $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ , respectivamente, atestando que a maior parte dos valores encontrados situaram-se próximos da média. Os valores para o atributo em questão foram semelhantes aos apresentados por Pavan et al. (1996) que trabalharam com amostras de solos do estado do Paraná. Os autores encontraram valores de acidez potencial variando de 1,75 a 13,08  $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ , com média de 5,78  $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ .

Os teores de alumínio trocável ( $\text{Al}^{3+}$ ) apresentaram variação de 0,0 a 0,47  $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$  e média de 0,06  $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ . A moda e mediana (0,04 e 0,05  $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ , respectivamente) indicam também que a maior parte das amostras apresentaram teores de  $\text{Al}^{3+}$  próximos a média. Tais resultados foram inferiores aos encontrados por Zambrosi, Alleoni e Caires (2007), cujos teores de  $\text{Al}^{3+}$  variaram de 0,3 a 0,8  $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ , com média de 0,68  $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$  em um Latossolo Vermelho no município de Ponta Grossa – PR, incluindo amostras coletadas nas profundidades de até 80 cm. Após aplicação de gesso os mesmos autores obtiveram valores significativamente mais baixos que variaram de 0,14 a 0,66  $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ , com média de 0,26  $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ , se aproximando da amplitude de resultados encontrada neste trabalho. Corroborando também com os valores máximos e mínimos dos teores de  $\text{Al}^{3+}$  encontrados neste estudo, Rampim (2008) obteve teores de alumínio trocável variando de 0,0 a 0,45  $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ , com média de 0,17  $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$  em um Latossolo Vermelho eutroférico de textura argilosa sob sistema de plantio direto no município de Guaíra-PR.

Os teores de potássio, cálcio e magnésio apresentaram variação de 0,0 a 2,95; 1,34 a 12,72 e 0,24 a 4,36  $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ , respectivamente. Para todos estes elementos a mediana situou-se próxima a média e pode-se constatar que a maior parte dos valores foi intermediária ou mais próxima do valor mínimo das faixas de valores encontradas para cada nutriente.

A soma de bases do solo (SB) variou de 1,72 a 16,37  $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ , com média e mediana de 7,64 e 7,5  $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ , respectivamente. Devido às elevadas diferenças dos valores mínimos e máximos, constatou-se que o conjunto de amostras utilizadas neste estudo contemplou solos com diferentes disponibilidades de bases (Ca, Mg e K) indicando condição adequada para compor o banco de dados para calibração e validação de modelos gerados mediante o uso da espectroscopia Vis-NIR.

Valores de Ca, Mg, K e soma de bases (SB) inferiores aos obtidos neste estudo foram encontrados por Caires et al. (1998) na camada de 0-60 cm de profundidade em um Latossolo Vermelho escuro distrófico de textura média, sob plantio direto no município de Ponta Grossa-PR e por Salvador, Carvalho e Lucchesi (2011) na camada de 0-20 cm de profundidade em um Latossolo Vermelho escuro álico de textura média do município de Arapoti – PR. Essas diferenças de resultados podem ser atribuídas aos diferentes manejos e tempo de adoção de técnicas de correção e adubação dos solos de cada área.

A CTC pH7 e CTC efetiva variaram de 7,13 a 20,45 e 1,82 e 16,43  $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ , respectivamente. A média para o primeiro atributo foi de 13,03  $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$  e para o segundo de 7,69  $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ . Demattê, Garcia e Prochnow (1998) obtiveram CTC pH7 de 12,5  $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$  em um Latossolo Roxo sob plantio direto no município de Formosa D'Oeste – PR em amostras coletadas nas profundidades de 0-60cm. Costa et al. (2003) trabalhando em um Latossolo Bruno em sistema de plantio direto no município de Guarapuava-PR, obtiveram CTC pH7 de 11,5  $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$  em amostras de solo da camada superficial de 0-20 cm. A proximidade dos valores da CTC pH7 encontrados neste trabalho com os obtidos pelos autores, indicam que os resultados estão de acordo com os que normalmente são encontrados em solos derivados do basalto no estado do Paraná.

Entretanto, como os solos brasileiros, de forma geral podem ser considerados intemperizados e com cargas variáveis, os valores de CTC dependem principalmente da quantidade de matéria orgânica presente no solo. Logo, a amplitude de valores para a CTC pH7 depende muito do sistema de manejo adotado pelos agricultores. Exemplo disso são os resultados apresentados por Costa et al. (2003) que encontraram em área sob sistema de plantio convencional em solo do estado do Paraná, CTC pH7 de 9,86  $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$  e CTC efetiva de 3,51  $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ , valores que ficaram abaixo daqueles de ocorrência normal para solos paranaenses do mesmo tipo, com teores de matéria orgânica dentro da faixa normalmente encontrada para solos agrícolas da região.

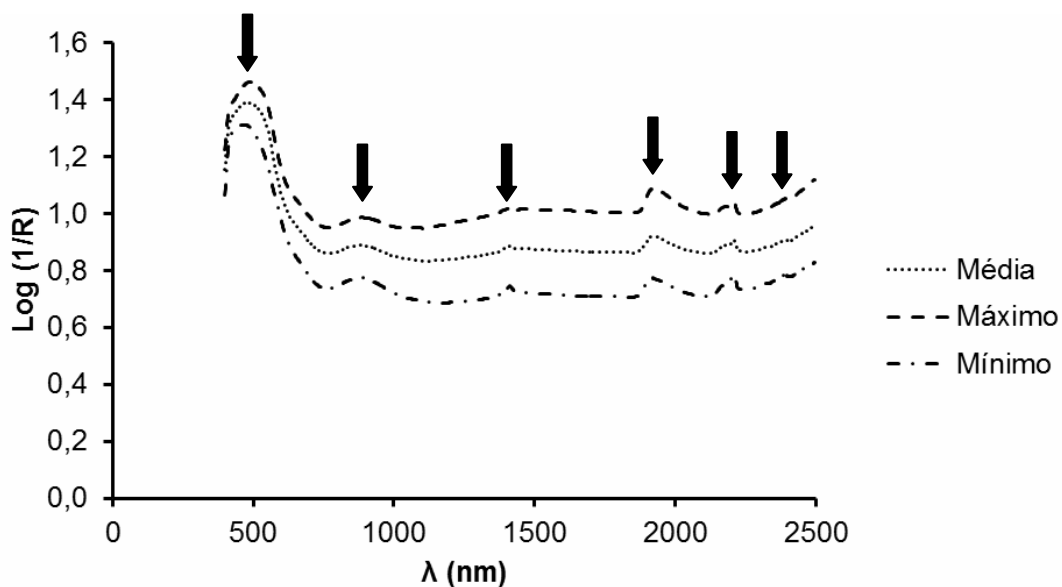
A saturação por bases variou de 22,04 a 81,64%, com média de 57,43% e mediana de 59,46%, comprovando ampla variação de resultados para o atributo, porém com concentração maior de valores próximos a média. Saturação por bases mais baixas, sob condições experimentais semelhantes, foram apresentados por Demattê, Garcia e Prochnow (1998) que obtiveram valor de 37,6%

em Latossolo Roxo e 15,4% em Latossolo Bruno, possivelmente devido ao efeito do manejo adotado ou a falta de correção adequada, uma vez que a saturação por bases é considerada como parâmetro de tomada de decisão quanto ao uso da calagem para correção da acidez dos solos.

### 3.5.2 Dados Espectrais

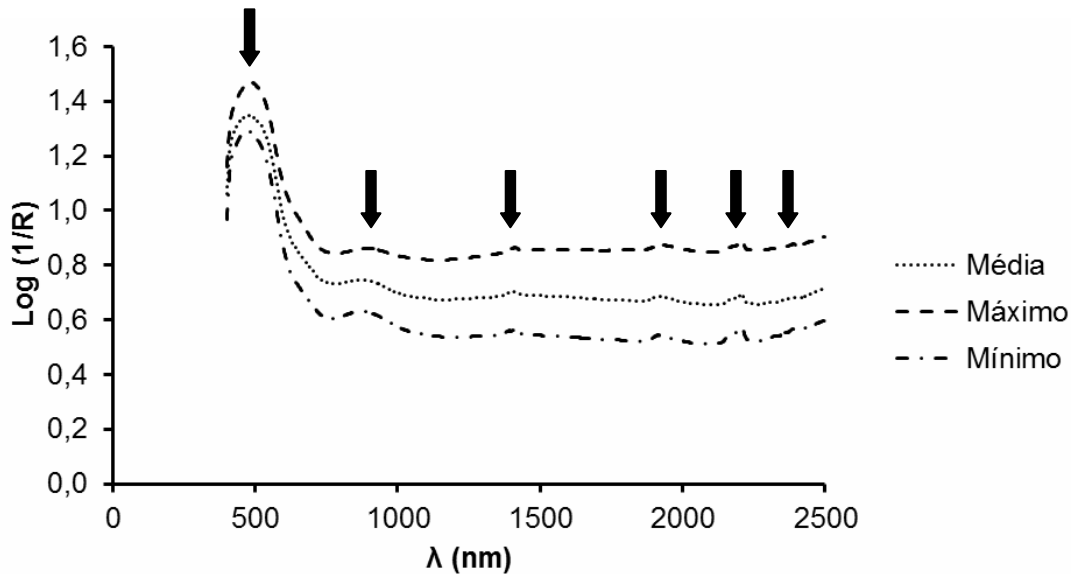
Diversos compostos do solo podem ser avaliados qualitativamente por meio da análise dos seus espectros na região do Vis-NIR (STONER; BAUMGARDNER, 1981; DEMATTÊ, 2002). A identificação dos mesmos se dá por meio da detecção dos picos de absorção de energia eletromagnética que compõem o espectro gerado.

Para este estudo foram utilizadas amostras de solo tamisadas em peneiras com malhas de 2,0 e 0,2 mm de abertura. As amostras contendo partículas menores ou iguais a 2,0 mm apresentaram maior absorbância na região do Vis-NIR (400-2500nm) e picos mais definidos em relação às amostras com partículas menores a 0,2 mm (Figuras 1 e 2).



**Figura 3.5.2.1-**Representação esquemática das curvas espectrais máxima, média e mínima de amostras de solos derivados do basalto, com partículas  $\leq 2,0$  mm.





**Figura 3.5.2.2.** Representação esquemática das curvas espectrais máxima, média e mínima de amostras de solos derivados do basalto, com partículas  $\leq 0,2$  mm.

Foram observados nos dois espectros apresentados picos semelhantes àqueles normalmente obtidos em amostras de solo, com destaque para as regiões de 500, 900, 1.400, 2.200 e 2.400 nm. O pico mais pronunciado foi observado na região de 500 nm. Estes resultados estão de acordo com os apresentados por Islam, Singh e McBratney (2003), Shepherd e Walsh (2002), Zornoza et al. (2008) e OLIVEIRA et al. (2015)

A região espectral próxima a 500 nm caracteriza a presença de óxidos de Fe no solo (CAMARGO et al., 2015; DEMATTÊ, 1999; MATHEWS et al., 1973). Estes minerais estão presentes em grande quantidade em solos intemperizados, como os brasileiros e, por isto, a elevada absorção neste comprimento de onda nas amostras utilizadas neste estudo, já que os solos da região norte do Paraná derivados do basalto, são caracterizados principalmente pelos altos teores de argila e forte coloração vermelha, variando de 5R a 10R, segundo a classificação de Munsell Soil Color Company (1975).

Os óxidos de Fe também podem apresentar feições típicas em 900 nm, que são mais intensas quanto maior for o teor de Fe nas amostras analisadas (MATHEWS et al., 1973; STONER et al., 1980). Além disto, picos neste comprimento de onda podem indicar também altos conteúdos de matéria orgânica no solo (COLEMAN; MONTGOMERY, 1987).

Os picos observados nos espectros no comprimento de onda de 1400 nm estão associados à presença de água adsorvida aos minerais de argila e

vibrações dos grupos OH (DEMATTE, 1999; DALMOLIN et al., 2005; MARCHÃO; BRUNET; BECQUER, 2011). Mesmo mantendo as amostras deste estudo em processo de secagem por 12 horas a 40°C em estufa, para minimizar a interferência das variações de umidade, ainda restam adsorvidas às partículas do solo moléculas de água que podem gerar picos característicos nesta região do espectro, principalmente em função da mineralogia. Além disto, o procedimento não se presta a retirar toda a água presente nas amostras de solo, mas sim padronizá-las quanto ao teor de umidade. Zornoza et al. (2008) relatam que picos em 1400 e 1900 nm estão relacionados com a presença de compostos orgânicos com ligações C-H de cadeias alifáticas e O-H para o primeiro comprimento de onda e ligações N-H (amidas) para o segundo.

Picos bem definidos foram encontrados em 2200 nm tanto para as amostras tamisadas a 2,0 mm como para a 0,2 mm. Para Demattê (1999), Hlavay et al. (1997), Hunt e Salisbury (1970) e Madeira Netto e Baptista (2000) picos nesta região estão relacionados à presença de caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH}_4)$ ) e gibsitita ( $\text{Al}(\text{OH}_3)$ ), devido a detecção das vibrações moleculares de grupos O-H e Al-OH presentes nos minerais. Grupos fenólicos com ligações O-H, N-H (amida), N-H (amina) e C-H (cadeias alifáticas) podem ser diagnosticados nos picos encontrados em 2200 nm (FIDÊNCIO et al., 2002; COZZOLINO; MORÓN, 2003). De acordo com Daasch e Smith (1951) esta região do espectro também pode estar associada com a vibração elementar da ligação do fósforo com hidrocarbonetos e radicais fenil.

Na região situada próxima a 2400 nm picos mal definidos foram encontrados nos espectros das amostras tamisadas tanto a 2,0 mm como a 0,2 mm. Este comprimento de onda está relacionado com a presença de carbonatos nas amostras de solo, devido à presença da ligação C-O da molécula  $\text{CO}_3^{2-}$  (MADEIRA NETTO; BAPTISTA, 2000). Assim, em razão da baixa definição do pico nos espectros, pode-se presumir que as amostras avaliadas apresentaram de baixas a moderadas concentrações deste constituinte.

### 3.5.3 Calibração dos Modelos

Para execução desta etapa foram selecionadas pelo software WinISI IV v.4.2, 135 amostras consideradas como as mais representativas do conjunto total (209 amostras) para constituir o SET de calibração.

Na tabela 3.5.3.1, estão apresentados os valores do erro padrão da calibração ( $SEC_c$ ) e o coeficiente de determinação ( $R^2_c$ ) para cada atributo avaliado das amostras tamisadas a 0,2 e 2,0 mm, antes da aplicação dos pré-tratamentos.

**Tabela 3.5.3.1**–Parâmetros relativos à calibração da espectroscopia Vis-NIR, sem pré-tratamentos, para atributos químicos de solos de origem basáltica do norte do estado do Paraná, com partículas  $\leq 0,2$  mm e  $\leq 2,0$  mm.

Atributos químicos	Tamanho das partículas			
	0,2 mm		2,0 mm	
	$SEC_c$	$R^2_c$	$SEC_c$	$R^2_c$
P-res ( $mg.kg^{-1}$ )	9,09	0,41	10,46	0,30
H+Al ( $cmolc.kg^{-1}$ )	0,89	0,40	0,94	0,35
Al <sup>3+</sup> ( $cmolc.kg^{-1}$ )	0,04	0,48	0,05	0,18
K <sup>+</sup> ( $cmolc.kg^{-1}$ )	0,28	0,49	0,28	0,36
Ca <sup>2+</sup> ( $cmolc.kg^{-1}$ )	1,31	0,58	1,47	0,47
Mg <sup>2+</sup> ( $cmolc.kg^{-1}$ )	0,44	0,46	0,43	0,36
SB ( $cmolc.kg^{-1}$ )	1,57	0,62	1,71	0,51
CTCpH7 ( $cmolc.kg^{-1}$ )	1,59	0,67	1,70	0,55
CTCefetiva ( $cmolc.kg^{-1}$ )	1,61	0,65	1,76	0,53
V%	5,24	0,72	7,58	0,42

P-res=Fósforo resina;  $SEC_c$ =Erro Padrão da Calibração;  $R^2_c$ =Coeficiente de determinação da calibração; SB=Soma de Bases; V%=Saturação da CTC por bases.

As amostras de solo tamisadas a 0,2 mm apresentaram coeficientes de determinação superiores aos das amostras tamisadas a 2,0 mm para todos os atributos químicos avaliados, além de menores erros padrões da calibração ( $SEC_c$ ). Por isto, somente os dados espectrais das amostras de solo com partículas menores ou iguais a 0,2 mm, foram selecionados para a aplicação dos pré-tratamentos.

As melhores correlações entre os diferentes atributos avaliados com os espectros das amostras de solo tamisadas a 0,2 mm se deram possivelmente em função da moagem do solo, que reduz os efeitos de espalhamento da luz. A redução do tamanho das partículas reduz também o espaço livre entre elas, que por sua vez pode interferir na reflectância da luz incidente tornando os picos de absorção dos espectros menos claros e difíceis de serem interpretados. Assim, em decorrência da moagem do solo há melhorias nos modelos de predição ao se incluir a faixa espectral correspondente ao visível e infravermelho próximo (BRUNET et al., 2007; LIU et al., 2011).

Efeitos negativos da moagem do solo podem ser observados em solos arenosos, pois ao fragmentar as partículas de solo correspondentes a fração areia pode haver modificações de alguns atributos físico-químicos que irão prejudicar os modelos, já que estes não irão mais refletir as condições reais do material avaliado (BRUNET et al., 2007). No entanto, neste estudo por terem sido utilizadas apenas amostras de solo de textura muito argilosa (teores médios de argila, silte e areia de 671,20, 153,46 e 175,34 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente), de acordo com a classificação de Santos et al. (2006), tais efeitos não são considerados importantes como interferentes na definição dos picos de absorção da radiação incidente, bem como dos modelos gerados.

Na etapa de calibração prévia (sem aplicação dos pré-tratamentos), os teores de P-res, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> e acidez potencial (H+Al) apresentaram R<sup>2</sup> considerados baixos e sem potencial de apresentar modelos de predições satisfatórios e, por isto, foram excluídos das etapas subsequentes (pré-tratamentos e validação). Saeys, Mouazen e Ramon (2005) relatam que valores de R<sup>2</sup> entre 0,50 e 0,65 indicam modelos não confiáveis, enquanto valores R<sup>2</sup> entre 0,66 a 0,86 e acima de 0,86 indicam modelos quantitativos de predição de atributos químicos do solo bons e excelentes, respectivamente. Assim, para que fossem obtidas apenas calibrações satisfatórias, conforme estipulado pelo autor, selecionou-se apenas os atributos com potencial para expressar na etapa de validação dos modelos, valores de R<sup>2</sup> que permitissem classificá-los como bons ou excelentes, após a aplicação dos pré-tratamentos.

De acordo com Zornosa et al. (2008), atributos químicos, como o fósforo, cálcio, magnésio, potássio, alumínio, CTC e outros, não apresentam resposta primária nas regiões do visível e do infravermelho próximo e, a capacidade

destas regiões do espectro para predizer esses atributos dependem de suas relações com a matéria orgânica e argilas dos solos. Portanto, atributos que não apresentam alta correlação com as propriedades de detecção primária (matéria orgânica e minerais) poderão não ser preditos com confiança pela espectroscopia, como acontece, por exemplo, com o fósforo e o potássio (ZORNOSA et al., 2008).

Os teores de Ca e K, SB, CTC efetiva, CTC pH7 e V% por expressarem potencial de obtenção de modelos satisfatórios, foram selecionados para a aplicação dos pré-tratamentos. Após este procedimento, devido à eliminação de interferentes que reduzem a capacidade preditiva dos modelos (BUENO, 2011), todos os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) tiveram seus valores significativamente aumentados e  $SEC_c$  diminuídos, excetuando-se o potássio (tabela 3.5.3.2.).

**Tabela 3.5.3.2** – Parâmetros relativos à calibração da espectroscopia Vis-NIR, para atributos químicos de solos de origem basáltica, após seleção dos melhores pré-tratamentos aplicados aos dados, em amostras tamisadas a 0,2 mm.

Atributos químicos	Pré-tratamento	Parâmetros estatísticos	
		$SEC_c$	$R^2_c$
Ca <sup>2+</sup> (cmolc.kg <sup>-1</sup> )	SNV 2_2_1_1	0,43	0,95
K <sup>+</sup> (cmolc.kg <sup>-1</sup> )	--	0,28	0,49
SB (cmolc.kg <sup>-1</sup> )	SNV 2_2_1_1	0,50	0,96
CTCpH7 (cmolc.kg <sup>-1</sup> )	SG 2_3_2_2	0,80	0,91
CTCefetiva (cmolc.kg <sup>-1</sup> )	SG 2_3_2_2	0,66	0,94
V%	SG 2_2_1_1	2,03	0,96

$SEC_c$ =Erro Padrão da Calibração;  $R^2_c$ =Coeficiente de determinação da calibração; SB=Soma de Bases; V%=Saturação da CTC por bases; Pré-tratamentos: SNV 2\_2\_1\_1=Transformada Normal da Variância, derivada de 2ª ordem, polinômio de 2ª ordem e smoothing 1\_1; SG 2\_3\_2\_2=Savitzky Golay, derivada de 2ª ordem, polinômio de 3ª ordem e smoothing 2\_2; SG 2\_2\_1\_1= Savitzky Golay, derivada de 2ª ordem, polinômio de 2ª ordem e smoothing 1\_1.

Com exceção da saturação por bases (V%) que apresentou melhor calibração na região do Vis-NIR (400-2500 nm), para todos os demais atributos as melhores correlações foram obtidas considerando apenas a região do infravermelho próximo (NIR), ou seja, para radiação com comprimento de onda variando de 700 a 2500 nm.

Conforme relatado anteriormente, para o potássio não foram obtidas quaisquer melhorias nos valores do erro padrão da calibração ( $SEC_c$ ) e coeficiente de determinação da calibração ( $R^2_c$ ) após a aplicação dos pré-tratamentos e, por

isto, o elemento não foi selecionado para a etapa de validação. Os demais atributos por apresentarem  $R^2$  superiores a 0,7 e baixos valores de  $SEC_c$  foram selecionados para a etapa de validação dos modelos obtidos.

De acordo com Nanni e Demattê (2006) e Kuang et al. (2012) solos tropicais, altamente intemperizados e com baixas concentrações de cálcio são mais difíceis de gerar modelos satisfatórios para a predição do  $K^+$ . Além disso, o potássio, assim como outros atributos químicos, não se correlaciona significativamente com a matéria orgânica do solo, e esta pode ser a razão para não se obter modelos preditivos satisfatórios para os mesmos (ZORNOSA et al., 2008).

### 3.5.4 Validação dos Modelos

Para a validação dos modelos foi utilizado um conjunto de dados (“set” de validação) composto por 74 amostras selecionadas pelo software WinISI IV v.4.2, após a eliminação daquelas consideradas como “outliers”.

A etapa de validação dos modelos consiste em relacionar os dados de referência obtidos por meio das metodologias convencionais com os dados preditos pelos modelos construídos na calibração, tornando possível calcular os coeficientes de determinação ( $R^2_v$ ) e os erros padrões da validação ( $SEP_v$ ) que são parâmetros fundamentais para definir a qualidade dos modelos de predição obtidos.

Os parâmetros estatísticos de avaliação da qualidade dos modelos na validação constam na tabela 3.5.4.1.

**Tabela 3.5.4.1** – Parâmetros relativos à etapa de validação de modelos da espectroscopia Vis-NIR, para atributos químicos de solos de origem basáltica, em amostras com partículas  $\leq 0,2$  mm.

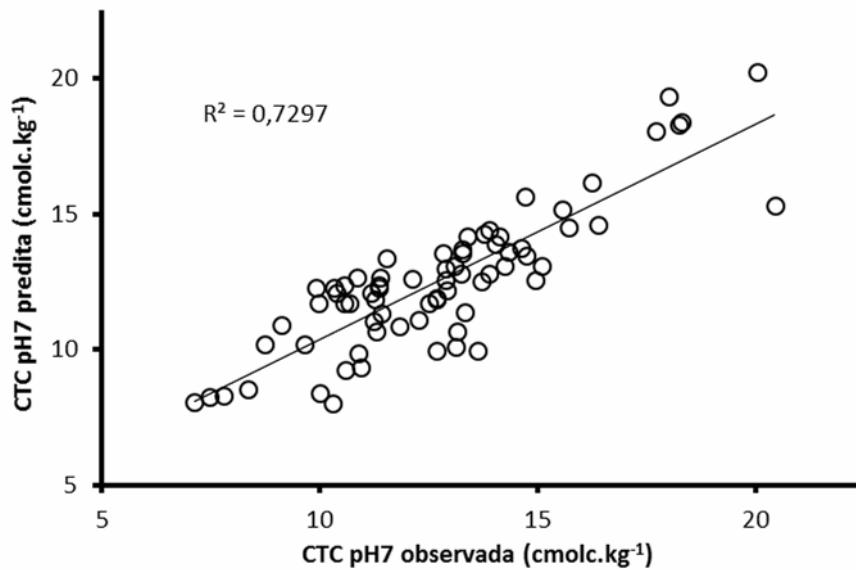
Atributos químicos	Parâmetros estatísticos			
	Vis-NIR		NIR	
	$SEP_v$	$R^2_v$	$SEP_v$	$R^2_v$
$Ca^{2+}$ (cmol <sub>c</sub> .kg <sup>-1</sup> )	--	--	1,79	0,33
SB (cmol <sub>c</sub> .kg <sup>-1</sup> )	--	--	2,02	0,43
CTCpH7 (cmol <sub>c</sub> .kg <sup>-1</sup> )	--	--	1,44	0,73
CTCefetiva (cmol <sub>c</sub> .kg <sup>-1</sup> )	--	--	1,61	0,66
V%	10,11	0,15	--	--

$SEP_v$ =Erro Padrão da validação;  $R^2_v$ =Coeficiente de determinação da validação; SB=Soma de Bases; V%=Saturação da CTC por bases.

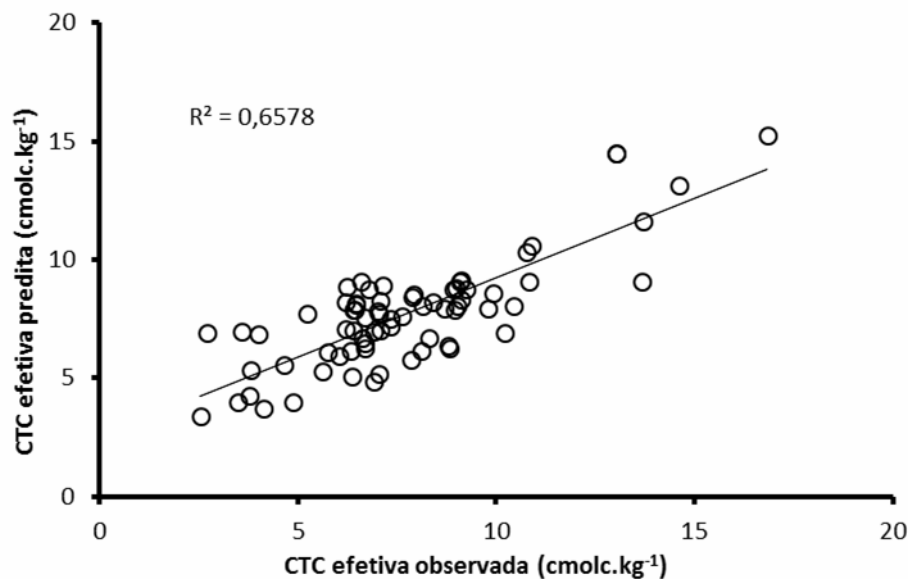
Os modelos elaborados para predição dos atributos químicos do solo só foram satisfatórios para a CTC pH7 e CTC efetiva, que apresentaram coeficientes de determinação da validação ( $R^2_v$ ) de 0,73 e 0,66 e erro padrão da validação ( $SEP_v$ ) de 1,44 e 1,61, respectivamente. Com estes valores os modelos podem ser classificados como de boa capacidade preditiva, de acordo com Saeys, Mouazen e Ramon (2005). Seguindo a mesma classificação destes autores, os modelos gerados para o teor de  $Ca^{2+}$ , SB e V% foram insatisfatórios, uma vez que os valores de  $R^2_v$  foram de 0,33, 0,43, e 0,15, respectivamente.

Existem inúmeros fatores que interferem na qualidade dos modelos gerados nas calibrações e que podem explicar a ineficiência dos que foram elaborados para as predições dos teores de  $Ca^{2+}$ , SB, e V%. Para Demattê e Garcia (1999) as equações matemáticas preditivas dos atributos químicos do solo são geograficamente dependentes, podendo ou não ser aplicadas em áreas diferentes daquelas para as quais foram obtidas. Este fato indica que um bom modelo pode ser obtido quando o conjunto de dados utilizados na calibração contém amostras que representam a área total para a qual os atributos químicos dos solos serão preditos, caso contrário os modelos poderão ser inadequados ou insatisfatórios. É importante salientar que deve existir relação direta destes atributos com aqueles de detecção primária nos solos avaliados, pois caso isto não ocorra, não serão geradas boas predições. Além disto, neste estudo foram utilizadas para a construção dos modelos, amostras coletadas das camadas 0-20 e 60-80 cm de profundidade e, a segunda camada (60-80 cm) por apresentar menores teores de matéria orgânica pode ter contribuído para a redução dos coeficientes de determinação ( $R^2_v$ ).

Os modelos preditivos validados para a CTC pH7 e CTC efetiva (Figuras 3.5.4.1 e 3.5.4.2) indicam a possibilidade de complementação ou até mesmo substituição da metodologia convencional pelo uso da espectroscopia NIR, que é de execução mais rápida, fácil e apresenta a vantagem de não gerar resíduos poluentes (AMORIM, 1996; FUENTES, et al., 2012).



**Figura 3.5.4.1-** Parâmetros da validação do modelo de predição da CTC pH7 de amostras de solos derivados do basalto, com partículas  $\leq 0,2$ mm.



**Figura 3.5.4.2-** Parâmetros da validação do modelo de predição da CTC efetiva de amostras de solos derivados do basalto, com partículas  $\leq 0,2$  mm.

Os coeficientes de determinação da validação para a CTC pH7 e CTC efetiva obtidos neste estudo corroboram com aqueles apresentados por Chang et al. (2001), Islam, Singh e McBrontney (2003), Canasveras et al., (2012) e Demattê e Garcia (1999) que apresentaram valores de  $R^2$  variando de 0,64 a 0,81 em seus trabalhos. Por outro lado, em condições experimentais diferentes, Zornosa et al. (2008), Kodaira e Shibusawa (2013) e Nanni e Demattê (2006) obtiveram modelos



de melhor qualidade para predição da CTC pH7, uma vez que os coeficientes de determinação da validação foram de 0,92, 0,89 e 0,91, respectivamente, caracterizando-os como de excelente predição.

Existem ainda na literatura específica, trabalhos em que os pesquisadores obtiveram resultados que indicam modelos de pior qualidade preditiva para CTC pH7 e CTC efetiva, como os de Viscarra Rossel et al. (2006) que apresentaram para a CTC pH7  $R^2_v$  de 0,16 na região do visível e  $R^2_v$  de 0,13 na região do infravermelho próximo em solos da Austrália e Sato et al. (2013) que obtiveram  $R^2_v$  de 0,53 para este mesmo atributo em Latossolo Vermelho distrófico no Mato Grosso do Sul no Brasil. Demattê e Garcia (1999), que avaliaram o comportamento espectral de um Latossolo Bruno e Terra Roxa Estruturada da região sul do estado do Paraná também encontraram baixo valor para o coeficiente de determinação de validação do modelo preditivo para a CTC efetiva ( $R^2_v=0,17$ ).

Os modelos considerados de boa qualidade obtidos para a CTC pH7 e CTC efetiva estão de acordo com as descrições feitas por Soriano-Disla et al. (2014) que relatam que na maior parte dos trabalhos envolvendo a espectroscopia óptica para a caracterização de atributos químicos do solo, a CTC têm gerado os melhores modelos de predição. De acordo com Chang et al. (2001) a CTC do solo, considerada como um atributo de detecção secundária no NIR, apresenta alta correlação com os propriedades de detecção primária como a matéria orgânica e os minerais da fração argila e, por isto, são obtidos bons modelos preditivos para o atributo nesta região do espectro.

Assim, a capacidade da espectroscopia no Vis-NIR para predição da CTC, pode ocorrer devido à sua forte e direta ligação com a matéria orgânica e minerais da fração argila dos solos que apresentam resposta primária na região do visível e do infravermelho próximo. As propriedades de resposta primária são aquelas que possuem em seus grupos funcionais as ligações que são responsáveis pela absorção da energia eletromagnética incidente na amostra. Deste modo, como a CTC do solo é altamente dependente dos grupos funcionais do material orgânico e das argilas (propriedades primárias), a mesma pode ser satisfatoriamente predita pela espectroscopia NIR (ZORNOSA et al., 2008).

Diante da latente necessidade de desenvolvimento de novas metodologias de rápida execução e que sejam precisas e de baixo custo, novos

estudos devem ser feitos com solos derivados de basalto, visando adaptar a técnica da espectroscopia Vis-NIR para predição de atributos químicos nestes solos.

### 3.6 CONCLUSÕES

Os melhores modelos de calibração no Vis-NIR para predição de atributos químicos de amostras de solos derivados de rochas basálticas foram obtidos para amostras tamisadas a 0,2 mm.

Os picos detectados nos espectros foram nos comprimentos de onda de 500, 900, 1.400, 2.200 e 2.400 nm, sendo o mais pronunciado em 500 nm, constatando a alta presença de óxidos de Fe nos solos avaliados.

Não foram obtidos modelos de predição satisfatórios, na região do Vis-NIR, para os teores de P-res,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , acidez potencial (H+Al), SB e saturação por bases (V%).

Modelos preditivos considerados satisfatórios só foram obtidos para CTC pH7 e CTC efetiva, para a faixa do infravermelho próximo (700-2500 nm).

## REFERÊNCIAS

- ALLEN, B.L.; HAJEK, B. F. Mineral occurrence in soil environments. In: DIXON, J. B.; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. Madison: SSSA, 1989. p.199- 278.
- AMER, F.; BOULDIN, C.A.; BLACK, C.A.Q.; DUCKE, F.R. Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin absorption and P32 equilibration. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.6, p.391-407, 1955.
- AMORIM, H. V. **Manual de Métodos Analíticos para o Controle da Produção de Álcool e Açúcar**. 2. ed. Piracicaba: Editora Fermentec/ Fealq/Esalq-USP, 1996. 230p.
- BARBOSA, L.C. de A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: UFV, 2008. 122p.
- BARNES, R.J.; DHANOA, M.S.; LISTER, S.J. Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra. **Applied Spectroscopy**, v.43, n.5, p.772-777, 1989.
- BARNHISEL, R.; BERTSCH, P. M. Aluminum. In: PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D. R. (Ed.). **Methods of soil analysis, Part 2. Chemical and Microbiological properties**. 2.ed. Madison: Soil Science Society of America, 1982. p. 275-300.
- BEEBE, K.R.; PELL, R.J; SEASHOLTZ, M.B. **Chemometrics A Practical Guide**. New York: John Wiley & Sons, 1998. 360p.
- BEN-DOR, E; BANIN, A. Near infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties. **Soil Science Society of America Journal**, v. 59, n.2, p.364–372,1995.
- BERNARDI, A. C. C. **Programa de análise de qualidade de laboratórios de fertilidade (PAQLF) que usam o método Embrapa: Resultados de 2001**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2002. 12 p. (Embrapa Solos. Comunicado Técnico, 11).
- BERNARDI, A.C.C.; SOARES, R.; ESCALEIRA, V. **Comparação de técnicas analíticas para a determinação de Cálcio, Magnésio e Alumínio trocáveis em amostras de solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. 6 p. (Embrapa Solos. Comunicado Técnico, 21).
- BERWANGER, A. L.; CERETTA, C. A.; SANTOS, D. R. Alterações no teor de fósforo no solo com aplicação de dejetos líquidos de suínos. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, Viçosa, v. 32, n.6, p. 2525-2532, set. 2008.
- BIELESKI, R. L. Phosphate pools, phosphate transport, and phosphate availability. **Annual Review of Plant Physiology**, v.24, p. 225-252, jun. 1973.
- BLANCO, M. VILLARROYA, I. NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool. **Trac-Trends in Analytical Chemistry**, v.21, n.4, p.240–250, 2002.

BORTOLON, L.; SCHLINDWEIN, J.A.; GIANELLO, C. Métodos de extração de fósforo e potássio no solo sob sistema plantio direto. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.39, n. 8, p. 2400-2407, nov. 2009.

BORTOLON, L.; GIANELLO, C.; SCHLINDWEIN, J. A. Disponibilidade de potássio para as plantas em solos do sul do Brasil estimada por métodos multielementares. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n.5, p. 1753-1761, out. 2010.

BOUDOT, J.P.; BEL HADJ, B.A.; CHONE, T.; HADJ, B.A.B. Carbon mineralization in andosols and aluminum-rich highland soils. **Soil Biology & Biochemistry**, v.18, p.457-461, 1986.

BRADY, N.C. **Natureza e propriedades dos solos**. 7 ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989. 898 p.

BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Validação de modelos de calibração multivariada: uma aplicação na determinação de pureza polimórfica de carbamazepina por espectroscopia no infravermelho próximo. **Química Nova**, São Paulo, v.27, n.6, p. 1004-1011, 2004.

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

BROGGI, F.; OLIVERIA, A. C. de; FREIRE, F. J.; FREIRE, M. B. G. dos S.; NASCIMENTO, C. W.A. do. Fator capacidade de fósforo em solos de Pernambuco mineralogicamente diferentes e influência do pH na capacidade máxima de adsorção. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n.1, p.77-83, fev. 2011 .

BRUNET, D.; BARTHES, 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**, Amsterdam, v.139, p.106-117, 2007.

BRYANT, R.B.; MACEDO, J. Differential chemoreductive dissolution of iron oxides in a Brazilian oxisol. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 54, p.819-821, 1990.

BUENO, A. F. **Desenvolvimento de um analisador de processo por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) para precisão de propriedades de derivados de petróleo**. 2011. 264 f. Tese (Doutorado Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

BÜLL, L. T.; FORLI, F.; TECCHIO, M. A.; CORRÊA, J. C. Relações entre fósforo extraído por resina e respostas da cultura do alho vernalizado à adubação fosfatada em cinco solos com e sem adubação orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, n. 3, p. 459- 470, jul. 1998.

CAIRES, E. F. S; CHUEIRI, W. A.; MADRUGA, E. F.; FIGUEIREDO, A. Alterações de características químicas do solo e resposta da soja ao calcário e gesso aplicados

na superfície em sistema de cultivo sem preparo do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.22, p.27-34, 1998.

CAJUSTE, L.; KUSSOW, W. R. Use and limitations of the North Carolina method to predict available phosphorus in some oxisols. **Tropical Agriculture**, Trinidad, v. 51, p. 246-252, 1974.

CAKMAK, I; KIRKBY, E.A. Role of magnesium in carbon partition and alleviating photo oxidative damage. **Physiologia Plantarum**, [S.l.], v.133, n.4, p.692-704, ago.2008.

CAKMAK, I.; YAZICI, M. Magnesium: a forgotten element in crop production. **Better Crops with plant and food**, Norcross, v.94, n.2, p.23-25, 2010.

CALDEIRA, A.F.; ROCHA, A.P.; SANTOS, C.V.C; ALMEIDA, C.; PATELLI, J.E.; CALVOSA, P.S.P; SACON, V. Nir on-line: an innovation in the VCP wood yard. In: Colóquio internacional sobre celulose e eucalipto, 3, 2007, Belo Horizonte, **Anais...**Belo Horizonte: ICEP, 2007, p.1-22.

CAMARGO, L. A.; JÚNIOR, J. M.; BARRÓN, VIDAL; ALLEONI, L. R. F.; BARBOSA, R. S.; PEREIRA, G. T. Mapping of clay, iron oxide and adsorbed phosphate in Oxisols using diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, v.251-252, p.124-132, ago.2015.

CARNEIRO, L.F.; FURTINI NETO, A.E.; REZENDE, A.V.; CURI, N.; SANTOS, J.Z.L.; LAGO, F.J. Fontes, doses e modos de aplicação de fósforo na interação fósforo-zinco em milho. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.32, n.4, p.1133-1141, ago. 2008.

CATANI, R.A., GALLO, J.R. Avaliação da exigência de calcário dos solos do Estado de São Paulo, mediante correlação entre pH e a porcentagem de saturação em bases. **Revista agrícola**, Piracicaba, v.30, n.1/3, p.49-60, 1955.

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.

CERQUEIRA, E. O.; POPPI, R. J.; KUBOTA, L. T., Utilização de filtro de transformada de fourier para a minimização de ruídos em sinais analíticos. **Química Nova**, São Paulo, v.23, n.5, p.690-698, mar. 2000.

CHANG, C.; LAIRD, D.A.; MAUSBACH, M.J.; HURBURGH, C.R. Jr. Near-Infrared Reflectance Spectroscopy-Principal Components Regression Analyses of soil properties. **Soil Science Society of America Journal**, v.65, n.2, p.480–490,mar/abr. 2001.

CHODAK, M.; KHANNA, P.; HORVARTH, B. BEESE, F. Near infrared spectroscopy for determination of total anexchangeable cations in geologically heterogeneous forest soils. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v.12, n.5, p.315–324, 2004.

CHOROVER, J.; AMISTADI, M.K.; CHADWICK, O.A.; 2004. Surface charge evolution of mineral – organic complexes during pedogenesis in Hawaiian basalt. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v.68, n.23, p.4859–4876, 2004.

COHEN, M.J.; PRENGER, J.P.; DEBUSK, W.F. Visible-Near infrared reflectance spectroscopy for rapid, nondestructive assessment of wetland soil quality. **Journal of Environmental Quality**, v.34, n.4, p.1422–1434, 2005.

COLEMAN, T.L.; MONTGOMERY, O.L. Soil moisture, organic matter and iron content effect on the spectral characteristics of selected vertisols and alfisols in Alabama. **Photogrammetric Engineering and Remote Sensing**, Falls Church, v.53, p.1659-1663, 1987.

COOKE, I.; HISLOP, J. Use of anion exchange-resin for assessment of available soil phosphate. **Soil Science**, v.96, p.308-311, 1993.

COSTA, F. S.; ALBUQUERQUE, J. A.; BAYER, C.; FONTOURA, S. M. V.; WOBETO, C. Propriedades físicas de um Latossolo Bruno afetadas pelos sistemas semeadura direta e preparo convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.27, n.3, p.527 – 537, 2003.

COSTA, J. P. V.; BASTOS, A. L.; REIS, L. S.; MARTINS, G. O.; SANTOS, A. F. Difusão de fósforo em solos de Alagoas influenciada por fontes do elemento e pela umidade. **Revista Caatinga**, v.22, n.3, p.229-235, set. 2009.

COÛTEAUX, M.M.; BERG, B. ROVIRA, P. Near infrared reflectance spectroscopy for determination of organic matter fractions including microbial biomass in coniferous forest soils. **Soil Biology & Biochemistry**, v.35, p.1587–1600, 2003.

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

DAASCH, L.W.; SMITH, D.C. Infrared spectra of phosphorus compounds. **Analytical Chemistry**, Whashington, v.23, p.853-868, 1951.

DALMOLIN, R. S. D; GONÇALVES, C. N; KLAMT, E; DICK, D. P. Relações entre os constituintes do solo e seu comportamento espectral. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 35, n. 2, p. 481- 489, abr. 2005.

DEMATTE, J. A. M. Characterization and discrimination of soils by their reflected electromagnetic energy. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.37, n.10, p. 1445- 1458, 2002.

DEMATTE, J. A. M.; GARCIA, G. J. Avaliação de atributos de Latossolo Bruno e de Terra Bruna Estruturada da região de Guarapuava, Paraná, por meio de sua energia refletida. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.23, n.2, p.343-355, 1999.

- DEMATTE, J. A. M.; GARCIA, G. J.; PROCHNOW, L. I. Variações induzidas de atributos químicos e sua influência na reflectância espectral de três solos do estado do paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.22, p.479-490, 1998.
- DESSERT, C.; DUPRE, B.; GAILLARDET, J.; FRANCOIS, L.M.; ALLEGRE, C.J. Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. **Chemical Geology**, v.202, n.3-4, p.257-273, 2003.
- DOHRMANN, R. Cation exchange capacity methodology II: A modified silver thiourea method. **Applied Clay Science**, v.34, n.1-4, p. 38-46, out. 2006.
- DUNN, B.W.; BEECHER, H.G.; BATTEN, G.D.; CIAVARELLA, S. The potential of near-infrared reflectance spectroscopy for soil analysis – a case study from the Riverine Plain of south-eastern Australia. **Australian Journal of Experimental Agriculture**, Melbourne, v.42, n.5, p.607-614, 2002.
- ECHART, C. L.; CAVALLI-MOLINA, S. Fitotoxicidade do alumínio: efeitos, mecanismo de tolerância e seu controle genético. **Revista Ciência Rural**, Santa Maria, v. 31, n. 3, p. 531-541, 2001.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classifica o de solos**. 3.ed. Brasília, 2013. 353p.
- EPSTEIN, E. **Nutri o mineral das plantas**: princípios e perspectivas. São Paulo: EDUSP, 1975. 341p.
- ESCOSTEGUY, P.A.V.; BISSANI, C.A. Estimativa de H + Al pelo pH SMP em solos do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, p.175-179, 1999.
- EWING, G.W. **Métodos instrumentais de análise química**. Tradu o: ALBANESE, A. G.; CAMPOS, J. T. de S. São Paulo: Blucher, 2011. 514p.
- FARIA JÚNIOR, J. M. de; LIMA, E. L.; PINTO, J. C.; MACHADO, F. Monitoramento *In Situ* e em Tempo Real de Variáveis Morfológicas do Poli (cloreto de vinila) Usando Espectroscopia NIR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.19, n.2, p. 95-104, 2009.
- FERNANDES, M. S. **Nutri o mineral de plantas**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006. 432p.
- FERREIRA M. M. C., ANTUNES A. M., MELGO M. S. E VOLPE P. L. O. “Quimiometria I: Calibra o Multivariada, um tutorial”, **Química Nova**, São Paulo, v.22, n.5, p. 724-731, 1999.
- FID NCIO, P.H.; POPPI, R.J.; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. Determination of organic matter in soil using near infrared spectroscopy and partial least squares regression. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. v. 33, p.1607-1615, 2002.
- FONTÁN, J.M.; CALVACHE, S.; LÓPEZ-BELLIDO, R.J.; LÓPEZ-BELLIDO, L. Soil carbon measurement in clods and sieved samples in a Mediterranean Vertisol by

visible and near-infrared reflectance spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v.156, p.93-98, 2010.

FREITAS, L.M.M.; PRATT, P.F.; VETTORI, L. Testes rápidos para estimar as necessidades em calcário de alguns solos de São Paulo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 3, p.159-164, 1968.

FUENTES, M.; HIDALGO, C.; GONZÁLEZ-MARTÍN, I.; HERNÁNDEZ-HIERRO, J.M.; GOVAERTS, B.; SAYRE, K.D.; ETCHEVERS, J. NIR Spectroscopy: an alternative for soil analysis. **Soil Science and plant analysis**, n. 1-2, v.43, p.346-356, 2012.

GALVÃO, R. K. H.; ARAÚJO, M. C. U.; SALDANHA, T. C. B.; VISANI, V.; PIMENTEL, M. F. Estudo comparativo sobre filtragem de sinais instrumentais usando transformadas de Fourier e Wavelet. **Química Nova**, São Paulo, v.24, n.6, 874-884, 2001.

GAMA, M. A. P.; PROCHNOW, L. I.; GAMA, J. R. N. F. Estimativa da acidez potencial pelo método SMP em solos ocorrentes no nordeste paraense. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Piracicaba, v.26, n.4, p.1093-1097, dez. 2002.

GARGANTINI, H.; MELLO, F.A.F.; ARZOELA, S. Efeitos da calagem sobre os teores de cálcio mais magnésio de perfis de solos de cerrado. **Anais da ESALQ**, Piracicaba, v.39, p.1115-1136, 1982.

GATIBONI, L. C. **Disponibilidade de formas de fósforo do solo às plantas**. 2003. 231f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

GHIDIN, A. A.; MELO, V. F.; LIMA, V. C.; LIMA, J. M. J. C. Topossequências de Latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. I - mineralogia da fração argila. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.30, n.2, p.293-306, mar./abr. 2006.

GREENLAND, D.J.; WILD, A.; ADAMS, D. Organic matter dynamics in soils of the tropics-from myth to complex reality. In: LAL, R.; SANCHEZ, P.A. (eds.). **Myths and science of soils of the tropics**. Madison: SSSA Spec., 1992. p.17-34. (Pub. 29).

GUNARY, D.; SUTTON, G.D. Soil factors affecting plant uptake of phosphate. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.18, p. 167-173, 1987.

HABY, V.A.; RUSSELLE, M.P.; SKOGLEY, E.O. Testing soils for potassium, calcium and magnesium. In: WESTWERMANN, R.L., (ed). **Soil testing and plant analysis**. Madison: Wisconsin, SSSA, 1990. p.181-227.

HART, J.R.; NORRIS, K.H.; GOLUMBIC, C. Determination of the Moisture Content of Seeds by Near-Infrared Spectrophotometry of Their Methanol Extracts. **Cereal Chemistry**, Manhattan, v. 39, n.2, p. 94-99, 1962.



HERMANS, C.; JOHNSONS, G.N.; STRASSER, R.J.; VERBRUGGEN, N. Physiological characterization of magnesium deficiency in sugar beet: acclimation to low magnesium differentially affects photosystems I and II. **Planta**, v.220, n.2., p.344-355, set.2004.

HINSINGER, P. Biology availability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: A review. **Plant and Soil**, v.237, p.173-195, fev. 2001.

HLAVAY, H.; JONAS, K.; ELEK, S.; INCZEDY, J. Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by infrared spectrophotometry and other instrumental methods, I. Investigation on clay minerals. **Clay and Clay Minerals**, v.25, n.6, p.451-456, 1977.

HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056 p.

HUANG, P.M. Feldspars, olivines, pyroxenes and amphiboles. In: DIXON, J. B.; WEED, S.B (Ed.). **Minerals in Soil Environments**. Madison: SSSA, 1989. p. 975-1050.

HUNT, G.R.; SALISBURY, J.W. Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks: I. Silicate minerals. **Modern Geology**, New York, v.1, p. 283-300, 1970.

INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ. **Cartas Climáticas, 2009**. Disponível em: <http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=597>. Acesso em: 10 Set. 2015.

INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ. **Monitoramento, médias históricas, 2013 a**. 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: 10 Set. 2015.

INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ. **Monitoramento, médias históricas, 2013 b**. 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: 10 Set. 2015.

ISLAM, K.; SINGH, B.; McBRATNEY, A. Simultaneous estimation of several soil properties by ultra-violet, visible, and near-infrared reflectance spectroscopy. **Australian Journal of Soil Research**, v.41, n.6, p.1101-1114, out. 2003.

KAMPRATH, E.J; WATSON, M.E. Conventional soil and tissue tests for assessing the phosphorus of soils. In: STELLY, M. **The role of phosphorus in agriculture**. 2.ed. Madison: American Society of Agronomy, 1980.p.433-469.

KHASAWNEH, F.E. Solution ion activity on plant growth. **Soil Science Society of America Proceedings**, v.35, n.3, p.426-436, May/June 1971.

KOCH, K.; MENGEL, K. Effect of K on N utilization by spring wheat during grain formation. **Agronomy Journal**, Washington, v. 69, n.3, p.477-480, 1977.

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

KROTH, P.L. **Disponibilidade de fósforo no solo para as plantas e fatores que afetam a extração por resina de troca em membrana**. 1998. 168p. Dissertação (Mestrado em Fertilidade do solo). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

KUANG, B.; MAHMOOD, H.S.; QURAIISHI, M.Z.; HOOGMOED, W.B.; MOUAZEN, A.M.; van HENTENT, E.T. Sensing soil properties in the laboratory, in situ, and on-line: a review. **Advances in Agronomy**, New York, v.114, p.155-223, 2012.

LIMA, A.; BAKKER, J. Espectroscopia no infravermelho próximo para a monitorização da perfusão tecidual. **Revista Brasileira Terapia Intensiva**, v. 23, n.3, p. 341-351, ago. 2011.

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

LOPES, A.S. **Solos sob cerrado: características, propriedades e manejo**. 2.ed. Piracicaba: POTAFOS, 1984. 162p.

MAEDA, S.; KURIHARA, C.H.; HERNANI, C.; FABRÍCIO, A.C.; SILVA, W.M. Estimativa da acidez potencial de solos do Mato Grosso do Sul pelo método do pH SMP. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26, 1997, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1997. (CD-ROM)

MALAVOLTA, E. **Potássio é uma realidade. O potássio é essencial para todas as plantas**. Piracicaba: Potafos, 1996. 2p. Arquivo do Agrônomo, n.10

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de planta**. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 2006. 638p.

MALAVOLTA, E.; PIMENTEL-GOMES, F.; ALCARDE, J. C. **Adubo e Adubações**, São Paulo: Agronômica Ceres, 2002. 200p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2.ed. Piracicaba: Potafos, 1997. 319p.

MALÉZIEUX, E.; BARTHOLOMEW, D.P. The Pineapple - Botany, Production and Uses. In: BARTHOLOMEW, D.P.; PAUL, R.E.; ROHRBACH, K.G (Ed.). **Plant Nutrition**. Honolulu: CABI Publishing, 2003. p.143-165.

MALLEY, D.F.; YESMIN, L.; EILERS, R.G. Rapid analysis of hog manure and manure-amended soils using near-infrared spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.66, p.1677–1686, 2002.

MANICA, I. **Fruticultura Tropical 5. Abacaxi**. Porto Alegre: Cinco Continentes, 1999. 501p.

MARIA, I.C. de; ROSSETTO, R.; AMBROSANO, E.J.; CASTRO, O.M. de. Efeito da adição de diferentes fontes de cálcio no movimento de cátions em colunas de solo. **Sciencia Agrícola**, Piracicaba, v.50, n.1, p.87-98, fev./mai, 1993.

MARCHÃO, R. L.; BRUNET, D.; BECQUER, T. **Predição dos teores de carbono e nitrogênio do solo utilizando espectroscopia de infravermelho próximo**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2011. 21 p. (Embrapa Cerrados. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 304).

MARTINAZZO, R. SANTOS, D. R. dos; GATIBONI, C.; BRUNETO, G.; KAMINSKI, J. Fósforo microbiano do solo sob sistema plantio direto afetado pela adição de fosfato solúvel. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.31, n.3, p.563-568, mar. 2007.

MASINI, J.C. Demonstrando os fundamentos, potencialidades e limitações da análise por injeção sequencial. **Química Nova**, São Paulo, v.31, n.3, p.704-708, mar. 2008.

MATHEWS, H.L.; CUNNINGHAM, R.L.; CIPRA, J.E.; WEST, T.R. Application of multispectral remote sensing to soil survey research in southeastern in Pennsylvania. **Soil Science Society of America**, v.37, n.1, p.88-93, mai.1973.

McLAY, C.D.A.; RITCHIE, G.S.P.; POSTER, W.M.; CRUSE, A. Amerioration of subsurface acidity in sandy soils in low rainfall regions. II. Changes to soil solutions composition following the surface application of gypsum and lime. **Australian Journal of Soil Research**, v.32, p.847-865, 1994

McLEAN, E.O.; DUNFORD, S.W.; CORONEL, F.A. Comparison of several methods of determining lime requirement of soils. **Soil Science Society of America Proceedings**. v.3, p.26-30, 1966.

MEHLICH, A. **Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH<sub>4</sub> by North Carolina soil testing laboratories**. Raleigh: University of North Carolina, 1953. 4p.

MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. **Communications in Soil Science and Plant Analyses**, New York, v.15, n. 12, p.1409- 1416, 1984.

MEYER, J. H. Potential use of near infrared reflectance (NIR) monitoring in sugarcane precision agriculture (PAG). **South African Sugar Association Experiment Station**, KwaZulu-Natal, 2000.

METSON, A.J. **Methods of chemical analysis for survey samples**. Wellington: D.S.I.R., 1956. 207 p. (Soil Bureau Bulletin, 12).

MONTEIRO, A. R. D. **Estudo de aspectos estatísticos da espectroscopia na região do infravermelho próximo**. 2011. 161p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

MONTEIRO, M. C. H.; TORRENT, J. Utilização sustentável do fósforo no solo: o caso português. In Congresso Ibérico de Geoquímica, n.8, 2011, Castelo Branco. **Anais...** Livro de Actas. Castelo Branco: IPCB, 2011.p.401-406.

MOREIRA, A.; CARVALHO, J. G. de; EVANGELISTA, A. R. Influência da relação cálcio:magnésio do corretivo na nodulação, produção e composição mineral da alfafa. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 34, n. 2, p. 249-255, fev.1999.

MORGANO, M. A.; FARIA, C. G. de; FERRÃO, M. F. FERREIRA, M. M. C. Determinação de açúcar total em café cru por espectroscopia no infravermelho próximo e regressão por mínimos quadrados parciais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 346-350, 2007.

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.

MUNSELL SOIL COLOR COMPANY. **Munsell soil color charts**, Baltimore, 1975. 1v. 117p.

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.

NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: UFV, DPS, 1999. 399p.

NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H. V.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. 741p.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J.; NUNES, F. N. Fósforo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H. V. BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F. CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. **Fertilidade do solo**. 2. ed. Viçosa: SBCS, 2007, p. 472-537.

NUNES, P. G. A. **Uma nova técnica para seleção de variáveis em calibração multivariada aplicada às espectrometrias UV-VIS e NIR**. 2008. 106p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

OLIVEIRA, F. de; BROSSARD, M.; CORAZZA, E.J.; MARCHÃO, R.L.; VENDRAME, P.R.S.; BRITO, O.R.; GUIMARÃES, M.F. Vis-nir spectrometry, soil phosphate extraction methods and interactions of soil attributes. **Química Nova**, São Paulo, v.38, n. 3, p.342-350, fev. 2015.

ORLANDO FILHO, J. O.; BITTENCOURT, V.C.; CARMELO, Q.A.C.; BEAUCLAIR, E.G.F. Relações K, Ca e Mg de solo areia quartzosa e produtividade da cana-de-açúcar. **STAB: Açúcar, Álcool e Subprodutos**, Piracicaba, v. 14, n. 5, p. 13-17, 1996.

OSBORNE, B. G.; FEARN, T. Applications of near infrared spectroscopy in food analysis. In: **Near-infrared spectroscopy in food analysis**; Longman Scientific & Technical: Harlow, UK, 1986. 200p.

PALMBORG, C.; NORDGREN, A. Partitioning the variation of microbial measurements in forest soil into heavy metal and substrate quality dependent parts by use of near infrared spectroscopy and multivariate statistics. **Soil Biology & Biochemistry**, v.28, p.711–720,1995.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.14, n. 2, p.198-219, abr. 2003.

PAVAN, M.A.; BLOCH, M.F.; ZEMPULSKI, H.C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D.C. **Manual de análise química do solo e controle de qualidade**. Londrina, Instituto Agrônomo do Paraná, 1992. 38p. (Circular, 76).

PAVAN, M.A.; OLIVEIRA, E.L.; MIYAZAWA, M. Determinação indireta da acidez extraível do solo (H + Al) por potenciometria com a solução-tampão SMP. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v.39, p.307-312, 1996.

PEECH, M. Exchange acidity. In: BLACK, C.A. (ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1965. p.905-913.

PEREIRA, M.G.; VALLADARES, G.S.; SOUZA, J.M.P.F.; PÉREZ, D.V.; ANJOS, L.H.C. Estimativa da acidez potencial pelo método do pH SMP em solos do Estado do Rio de Janeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.22, n.1, p.159-162, 1998.

PONZONI, F. J.; SHIMABUKURO, Y. E. **Sensoriamento Remoto no Estudo da Vegetação**. São José dos Campos: Parêntese, 2007. 127 p.

PRADO, R. M. **Nutrição Mineral de Plantas**. São Paulo: UNESP, 2008. 407p.  
PREMAZZI, L. M.; MATTOS, H. B. de. Saturação por bases como critério para recomendação de calagem em duas espécies de gramíneas tropicais. **Boletim de Indústria Animal**, Nova Odessa, v.59, n.2, p.125-136, 2002.

QUAGGIO, J.A.; RAIJ, B. van.; MALAVOLTA, E. Alternative use of the SMP-buffer solution to determine lime requirement of soils. **Communications in Soil Science and Plant Analyses**, New York, v.16, p.245-260, 1985.

QUAGGIO, J.A. Métodos de laboratório para calagem em solo. In: RAIJ, B. van; BATAGLIA, O.C.; SILVA, N.M.(cords). Acidez e calagem no Brasil. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO, 15. Campinas, 1983. **Anais...** Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1983. p.33-48.

RAIJ, B. van. Seleção de métodos de laboratório para avaliar a disponibilidade de fósforo em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.2, p.1-9, 1978.

RAIJ, B. van. **Avaliação da fertilidade do solo**. 2ed. Piracicaba: Instituto da Potassa, 1983, 142p.

RAIJ, B. Van; FEITOSA, C. T.; SILVA, N. M. da. Comparação de quatro extratores de fósforo de solos. **Bragantia**, Campinas, v.43, n.1, p. 17-29, 1984.

RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba: Ceres Potafos, 1991. 343p.

RAIJ, B. van. **Fósforo na Agricultura Brasileira**. Piracicaba: Ceres Potafos, 2004. 726p.

RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e manejo de nutrientes**. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute, 2011. 420p.

RAIJ, B.van; CANTARELA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. **Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo**. 2.ed. Campinas, Instituto Agrônômico/Fundação IAC, 1996. 285p. (Boletim Técnico, 100)

RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; ZULLO, M.A.T. O método tampão SMP para determinação da necessidade de calagem de solos do estado de São Paulo. **Bragantia**, Campinas, v.38, n.7, p.57-69, 1979.

RAIJ, B. van; FEITOSA, C.T.; SILVA, N. M. da. Comparação de quatro extratores de fósforo de solos. **Bragantia**, Campinas, v.43, n.1, p.17-29, 1984.

RAIJ, B.van; QUAGGIO, J.A.; SILVA, N.M. Extraction of phosphorus, potassium, calcium, and magnesium from soils by an ion-exchange resin procedure. **Communications in Soil Science and Plant Analyses**, New York, v.17, p.547-566, 1986.

RAIJ, B. van.; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E; LOPES, A.S.; BATAGLIA, O.C. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargill, 1987. 170p.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. Extractable phosphorus availability indexes as affected by liming. **Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.21, n.13/16, p.1267-1276, 1990.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. Determinação de fósforo, cálcio, magnésio e potássio extraídos com resina trocadora de ânions. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico de Campinas, 2001.p. 189-195.

RAIJ, B. van. SACCHETTO, MT.D., IGUE, T. Correlações entre pH e grau de saturação em bases nos solos com horizontes B textural e horizonte B latossólico. **Bragantia**, Campinas, v.27, n.17, p.193-200, 1968.

RAMOS, B.M.O.; PINTO, A.P ; KATSUKI, P.A.; GOMES, G.P. ; PODLESKIS, M.R.; FOLKOWSKIS, T.; MOURA FILHO, J. ; SOARES, L.L.P ; MIZUBUTI, I.Y. Composição química de silagens de milho cultivado em dois tipos de solos da região norte do Paraná. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 23, n. 2, p. 239-248, jul./dez. 2002.

RAMPIM, L. **Atributos químicos de um Latossolo Vermelho eutroférico submetido a gessagem e cultivado com trigo e soja em semeadura direta**. 2008. 81p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Oeste do Estado do Paraná, Marechal Cândido Random, 2008.

REEVES, J.B.; MCCARTY, G.W.; MEISINGER, J.J. Near infrared reflectance spectroscopy for the determination of biological activity in agricultural soils. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v.8, n.161–170, 2000.

RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S.B. de; CORREA, G.F. **Pedologia: base para distinção de ambientes**. Viçosa, NEPUT, 2002, 338 p.

RHEINHEIMER, D.S; ANGHINONI, I. Accumulation of soil organic phosphorus by soil tillage and cropping systems in subtropical soils. **Soil Science and Plant Analysis**, v.34, n.15/16, p.2339-2354, 2003.

ROCHA, A. T.; DUDA, G. P.; NASCIMENTO, C. W. A.; RIBEIRO, M. R. Fracionamento de fósforo e avaliação de extratores de P-disponível em solos da ilha de Fernando de Noronha. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.9, n.2, p.178-184, jun. 2005.

ROMÃO, B. M. V.; DINIZ, M. F.; PARDINI, L. C.; DUTRA, R. C. L. Aplicação de FT-MIR e FT-NIR ao Estudo de Reação de Cura de Sistemas Epoxídicos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n.3, p. 142-149, 2004.

RONQUIM, C. C. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais**. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010, 26p. (Embrapa Monitoramento por Satélite. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 8).

SAEYS, W.; MOUAZEN, A.M.; RAMON, H. Potential for onsite and online analysis of pig manure using visible and near infrared reflectance spectroscopy. **Biosystems Engineering**, v.9, p.393-402, 2005.

SALVADOR, J. T.; CARVALHO, T. C.; LUCCHESI, L. A. C. Relações cálcio e magnésio presentes no solo e teores foliares de macronutrientes. **Revista Acadêmica de Ciências Agrárias e Ambientais**, Curitiba, v. 9, n. 1, p. 27-32, jan./mar. 2011.

- SANCHEZ, P.A.; LOGAN T.J. Myths and science about the chemistry and fertility of soils in the tropics. In: LAL, R.; SANCHEZ, P.A. (eds.). **Myths and science of soils of the tropics**. Madison: SSSA Spec. 1992. p.35-46. (Pub. 29).
- SANTANA, M. J. de; CARVALHO, J. A.; FAQUIN, V; QUEIROZ, T. M. de. Produção do pimentão (*Capsicum annuum* L.) irrigado sob diferentes tensões de água no solo e doses de cálcio. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 28, n. 6, p. 1385-1391, nov./dez., 2004.
- SANTOS, A. F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Determinação em linha de tamanho de partículas na polimerização em suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.9, n.4, p.39-45, 1999.
- SANTOS, A. F.; PINTO, J. C.; SILVA, M. F. E.; LENZI, M. K. "Monitoring and Control of Polymerization Reactors using NIR Spectroscopy", **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 44, n.1, p.1-61, 2005.
- SANTOS, A. M. Alguns dados geoquímicos sobre solos do Brasil: uso potencial do pó de pedra como fonte de nutrientes críticos em solos altamente lixiviados. In: CONGRESSO DE GEOLOGIA, 29, 1976, Ouro Preto. **Anais...Ouro Preto: SBG. Boletim de resumos**, 1976. p.160-161.
- SANTOS, D. R. dos; GATIBONILL, L. C.; KAMINSKIL, J. Fatores que afetam a disponibilidade do fósforo e o manejo da adubação fosfatada em solos sob sistema plantio direto. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.38, n.2, p.576-586, mar-abr, 2008.
- SANTOS, G. A.; PEREIRA, A. B.; KORNDÖRFER, G.H. Uso do sistema de análises por Infravermelho Próximo (NIR) para análises de matéria orgânica e fração argila em solos e teores foliares de silício e nitrogênio em cana-de-açúcar. **Bioscience Journal**, Uberlândia, v. 26, n. 1, p. 100-108, Jan/Fev. 2010.
- 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**, 2ed. Embrapa Solos, 2006. 306p.
- SANTOS, L.S; SILVA, L.S. da; GRIEBELER, G. Ácido ascórbico como agente redutor para determinação de fósforo por colorimetria. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.44, n.6, p.1015-1018, jun. 2014.
- SARTORI, P.L.P.; GOMES, C.B. Composição químico-mineralógica das últimas manifestações vulcânicas da região de Santa Maria, Rio Grande do Sul. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v.52, p.125-133, 1980.
- SATO, M. V.; FRANCESCHINI, M. H. D.; DEMATTÊ, J. A. M.; VICENTE, L. E. Aplicação de espectroscopia de reflectância VNIR-SWIR na quantificação de atributos do solo através de estatística multivariada. In: Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto – SBSR, 16, 2013, Foz do Iguaçu. **Anais...São José dos Campos: INPE**, 2013.



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

SCHEINOST, A.C.; CHAVERNAS, S.A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J. Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to nearinfrared range to identify and quantify Fe oxides in soils. **Clays and Clay Minerals**, Chantilly, v. 46, p. 528-536, 1998.

SCHLINDWEIN, J. A.; GIANELLO, C. Nível de suficiência e índice de equivalência entre o fósforo determinado pelos métodos da resina de troca iônica e mehlich-1. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v.14, n.2, p.299-306, abr-jun, 2008.

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

SHEPHERD, K.D.; WALSH, M.G. Development of reflectance spectral libraries for characterization of soil properties. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 66, n.2, p.988–998, mai-jun, 2002.

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

SILVA, F. C.; RAIJ, B. V. Disponibilidade de fósforo em solos avaliada por diferentes extratores. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v 34, n.2, p. 267-288, fev. 1999.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1055 p.

SMITH, F. W. The phosphate uptake mechanism. **Plant Soil**, v. 245, n.1, p.105-114, ago.2002.

SORENSEN, L.K.; DALSGAARD, S. Determination of clay and other soil properties by near infrared spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.69, p.159–167,2003.

SOUZA, D. M.; LOBATO, E. **Cerrado: correção do solo e adubação**. Planaltina, D. F: Embrapa Cerrados, 2002. 416p.

SOUZA JÚNIOR, R. F. de; OLIVEIRA, F. H. T. de; SANTOS, H. C.; FREIRE, F. J.; ARRUDA, J. A. de. Extrações de fósforo inorgânico do solo e suas correlações com o fósforo quantificado por extratores e pelo milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.36, n.1, p.159-169, jan-fev. 2012.

SOUZA, L. C. de; GOMIDE, J. L.; MILAGRES, F. R.; ALMEIDA, D. P. de. Desenvolvimento de modelos de calibração NIRS para minimização das análises de madeiras de *Eucalyptus spp*. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 3, p. 591-599, jul-set., 2011.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York, Oxford University Press, 1989. 345p.

SUMNER, M.E.; SHAHADNDEH, H.; BOUTON, J.; HAMMEL, J. Amelioration of an acid soil profile through deep liming and surface application of gypsum. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.50, p.1254-1258, 1986.

STENBERG, B.; NORDKVIST, E.; SALOMONSSON, L. Use of near infrared reflectance spectra of soils for objective selection of samples. **Soil Science of America Journal**, Madison, v.159, p.109–114, 1995.

STONER, E.R.; BAUMGARDNER, M.F. Characteristic variations in reflectance of surface soils. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v.45, p.1161-1165, 1981.

STONER, E.R.; BAUMGARDNER, M.F.; ROBINSON, B.F.; BIEHL, L.L. **Atlas of soil reflectance properties**. West Lafayette: Purdue University, 1980. 75p.

VIEIRA, L. S. **Manual da ciência do solo: com ênfase aos solos tropicais**. 2. ed. São Paulo: Agronômica Ceres, 1988. 464p.

VILAR, C. C.; COSTA, A. C. S. da; HOEPERS, A.; SOUZA JUNIOR, I. G. de. Capacidade máxima de adsorção de fósforo relacionada a formas de ferro e alumínio em solos subtropicais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n.4, p.1059-1068, jul-ago, 2010.

VILAR, C.C.; VILAR, F. C. M. Comportamento do fósforo em solo e planta. **Revista Ciências Exatas e da Terra e Ciências Agrárias**, Ponta Grossa (PR), v. 8, n. 2, p. 37 - 44, dez, 2013.

VISCARRA ROSSEL, R.A.; T, WALVOORTB, D.J.J.; MCBRATNEYA, A.B.; JANIKC, L.J.; SKJEMSTADC, J.O. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma**, Amsterdam, v.131, p.59-75, jan.2006.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 4.ed. Porto Alegre: Artmed, 2009. 819p

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S.J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 147p. (Boletim Técnico, 5).

THIAGO, N. O. S.; MARANGONI, B.; SEGNINI, A.; OLIVEIRA, P. P. A.; MILORI, D. M. B. P. Caracterização de cálcio em solo por técnica LIBS. In: Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária, 2014, São Carlos. **Anais...** São Carlos: Embrapa Instrumentação, v. 1, 2014. p. 269-272.

TISDALE, S.L.; NELSON, W.L.; BEATON, J.D. **Soil fertility and fertilizers**. 4.ed. New York: MacMilan Publ., 1985. 754p.

TOLEDO, J. A.; KAMINSKI, J.; SANTANNA, M. A.; SANTOS, D. R. dos. Tampão Santa Maria (TSM) como alternativa ao tampão SMP para medição da acidez potencial de solos ácidos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.36, n.2, Mar-Abr., 2012.

TRAN, T.S.; LIEROP, W. Lime requirement determination for attaining pH 5.5 and 6.0 of coarsed-textured soil using buffer pH methods. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.46, p.1008-1014, 1982.

TREVIZAM, A. R.; SILVA, M. L. DE S; MURAOKA, T. Distribuição de fósforo do fertilizante na planta de soja e sua exportação pela cultura. **Ambiência**, Guarapuava, v.9, n.3, p. 475 – 486, Set-Dez., 2013.

VETTORI, L. **Métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24p. (Boletim técnico, 7).

WATSON, C.A. Near-Infrared Reflectance Spectrophotometric Analysis of Agricultural Products. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 49, n.9, p. 835A-840A, 1977.

WHITE, P. J. Calcium channels in the plasma membrane of roots cells. **Annals of Botany**, v.81, p.173-183, 1998.

YADARE, J. S. P.; GIRDHAR, I. K. The effects of different magnesium: calcium ratios and sodium adsorption ratio values fo leaching water on the properties of calcareous versus noncalcareus soils. **Soil Science**, v.131, p.194-198, 1981.

ZAMBROSI, F. C. B.; ALLEONI, L. R. F.; CAIRES, E. F. Teores de alumínio trocável e não trocável após calagem e gessagem em latossolo sob sistema plantio direto. **Bragantia**, Campinas, v.66, n.3, p.487-495, 2007.

ZORNOZA, R; GUERRERO, C; MATAIX-SOLERA, J; SCOW, KM; ARCENEGUI, V; MATAIX-BENEYTO, J. Near infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils. **Soil Biology & Biochemistry**, v.40, n.7, p.1923-1930, 2008.