

Predição de fósforo, carbono e nitrogênio em solos de basalto, por meio de espectroscopia NIR

Jaqueline Cazado Felix⁽¹⁾, Pedro Rodolfo Siqueira Vendrame⁽¹⁾, Robélio Leandro Marchão⁽²⁾,
José Francirlei de Oliveira⁽³⁾, Maria de Fátima Guimarães⁽¹⁾,
Michel Brossard⁽⁴⁾, Thierry Becquer⁽⁴⁾ e Osmar Rodrigues Brito⁽¹⁾

⁽¹⁾Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Caixa Postal 10011, CEP 86057-970 Londrina, PR, Brasil. E-mail: jcazafelix@yahoo.com.br, vendrame@uel.br, mfatima@uel.br, osmar@uel.br ⁽²⁾Embrapa Cerrados, Caixa Postal 08223, CEP 73310-970 Planaltina, DF, Brasil. E-mail: robelio.marchao@embrapa.br ⁽³⁾Instituto Agronômico do Paraná, Rodovia Celso Garcia Cid, Km 375, CEP 86047-902 Londrina, PR, Brasil. E-mail: jfoliveira79@gmail.com ⁽⁴⁾Institut de Recherche pour le Développement (IRD), UMR 210 Eco&Sols, 34060 Montpellier, CEDEX 2, França. E-mail: michel.brossard@ird.fr, thierry.becquer@ird.fr

Resumo – O objetivo deste trabalho foi avaliar o emprego da espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) para a predição de formas de P, C e N, em solos desenvolvidos de basalto, com uso de modelos multivariados e de amostras com diferentes granulometrias. Amostras de Latossolos e Nitossolos provenientes de áreas de cultivo, pastagem e vegetação nativa foram coletadas nas camadas de 0,0–0,20 e de 0,60–0,80 m, e analisadas quanto aos teores de P disponível, P remanescente, C orgânico, C total e N total. Os espectros na região entre 1.100 e 2.500 nm foram obtidos de amostras com granulometria menor do que 2,0 e 0,2 mm. Modelos multivariados de predição foram construídos e validados a partir dos resultados obtidos pelos métodos de referência e dos espectros. O peneiramento das amostras em malha de 0,2 mm melhorou a relação entre os comprimentos de onda no NIRS e os teores de C orgânico, C total e N total no solo, o que permitiu a obtenção de melhores modelos de calibração e predição para esses atributos. Independentemente do tamanho das partículas, os modelos não apresentam robustez, acurácia e precisão adequadas de predição para o P extraível e o P remanescente.

Termos para indexação: Latossolos, Nitossolos, regressão por mínimos quadrados parciais, tamanho de partícula.

Phosphorus, carbon, and nitrogen prediction in basaltic soils by NIR spectroscopy

Abstract – The objective of this work was to evaluate the use of near-infrared spectroscopy (NIRS) to predict P, C, and N forms in soils developed from basalt, using multivariate models and soil samples with different granulometries. Samples from Oxisols and Alfisols from croplands, pasture, and native vegetation areas were collected at the 0.0–0.20 and 0.60–0.80-m soil layers, and analyzed for contents of available P, remaining P, organic C, total C, and total N. Spectra in the region between 1,100 and 2,500 nm were obtained on samples with granulometry smaller than 2.0 and 0.2 mm. Multivariate prediction models were constructed and validated from the results obtained by the reference methods and spectra. Sample screenings through 0.2 mm mesh improved the relationship between wavelengths in NIRS and the contents of organic C, total C, and total N in the soil, which allowed better calibration and prediction models for these attributes. Irrespectively of particle sizes, the models did not show appropriate robustness, accuracy, and precision for extractable P and remaining P.

Index terms: Oxisols, Alfisols, partial least squares regression, particle size.

Introdução

Técnicas espectroscópicas por reflectância difusa têm-se mostrado promissoras para a predição das propriedades químicas do solo. De acordo com Chang et al. (2005), a espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) por reflectância é uma técnica rápida, não

destrutiva, que pode ser utilizada para a caracterização e quantificação de propriedades em amostras sólidas. Além dessas vantagens, ela dispensa o emprego de reagentes no escopo da química verde.

Entre as propriedades e atributos químicos mais estudados com a técnica NIRS na ciência do solo, podem-se destacar os conteúdos de C total e C orgânico

e N total (Reeves III & Smith, 2009). Em amostras de solos, as regiões de absorção para C e N podem ser observadas por toda a extensão do espectro, pois são determinadas pelas vibrações (sobretons e bandas de combinação) das ligações químicas específicas, principalmente das moléculas contendo C, N, H e O (Pasquini, 2003).

De acordo com Sarkhot et al. (2011), o C total e o C orgânico de amostras de solo, bem como sua fração lábil, podem ser determinados por NIRS, em razão da relativa especificidade das bandas de vibrações desses grupos químicos, assim como pela proporcionalidade que há entre a intensidade de cada banda de absorção e o conteúdo do grupo químico responsável por essa absorção de energia.

Os teores de P remanescente (P-rem) e P extraível (P-ext, Mehlich-1), apesar de não apresentarem bandas vibracionais específicas no NIRS (Stenberg et al., 2010), podem ser preditos por espectroscopia, graças às ligações desse elemento com o C, H e O, sobretudo nas formas P=O; P=O ligado a H; P-fenil; P-OH; íons fosfato (PO_3^{2-} e PO_4^{3-}) com os grupos C-H, C=OH, C-O; P-O; e P=O, presentes nos fosfatos mono e diéster (Murray & Willians, 1987; Wu et al., 2010). Eles também podem ser preditos por meio de vibrações oriundas das ligações P=O e P-OR, em que R = H, Fe e Al (Turner, 2008). Bogrekci & Lee (2006) e Maleki et al. (2006) utilizaram a espectroscopia Vis-NIR para prever a concentração de P obtida pelos métodos Olsen, lactato de amônio e Mehlich-1 em solos de clima temperado, e obtiveram boas correlações. Todavia, Vendrame et al. (2012) e Oliveira et al. (2015), em estudo sobre solos intemperizados da região do Cerrado, não obtiveram resultados satisfatórios para a predição dos teores de P extraível (Mehlich-1) e de P remanescente.

Wu et al. (2009) observaram, ainda, que a espectroscopia NIRS é fortemente dependente do tamanho das partículas, o que pode ocasionar a sobreposição de picos de absorção e dificultar a observação da relação entre os comprimentos de onda e os atributos de interesse (White & Roth, 1986). Brunet et al. (2007) e Barthès et al. (2008) observaram melhores resultados na predição de C e N total do solo em amostras com tamanho de partículas reduzido ($\leq 0,2$ mm). No entanto, uma das vantagens do NIRS é justamente a possibilidade de aplicação em amostras sem preparo, em razão do baixo custo e rapidez das análises (Nocita et al., 2015).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o emprego da espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) para a predição de P, C e N, em amostras de solos desenvolvidos de basalto, com uso de modelos multivariados e de amostras com diferentes granulometrias.

Material e Métodos

As amostras de solos foram coletadas em três áreas da região norte do Estado do Paraná (Tabela 1). A área 1 tem sido cultivada nos últimos 20 anos com sucessão soja/milho; a área 2 constitui-se de um fragmento de mata nativa, de onde as amostras foram coletadas em área de aproximadamente 1 ha, à distância de 100 m da borda da mata; e, a área 3 é uma área de pastagem, com mais de 20 anos de implantação e sem exploração, com predominância de *Paspalum notatum* e *Psidium guajava*. Os solos foram classificados como Latossolo Vermelho eutroférico e Nitossolo Vermelho eutroférico, com textura argilosa a muito argilosa, de acordo com o SiBCS (Santos et al., 2013). A identificação dos solos baseou-se em descrições de campo e determinações analíticas, como a granulometria e a razão molecular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ki), obtida por ataque sulfúrico.

Coletaram-se 214 amostras simples de solo, em “zigue-zague”, com auxílio de um trado holandês (material inoxidável), das quais 162 amostras eram da área 1, 8 da área 2 e 44 da área 3. Do total de amostras, 107 foram coletadas da camada 0–0,20 m, e 107, da camada 0,60–0,80 m. Após a secagem, as amostras foram peneiradas a 2,0 mm, para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA), para realização das análises de referência. Numa segunda etapa, uma fração de cada uma das 214 amostras peneiradas a 2,0 mm foi moída e peneirada a 0,2 mm.

Para a avaliação do teor de C orgânico, utilizou-se o método da oxidação por dicromato de potássio e titulação com sulfato ferroso (Walkley & Black), como descrito em Pavan et al. (1992). Os teores totais de C e N foram determinados via combustão a seco, por meio de um analisador elementar modelo Flash 2000 Organic Elemental Analyzer (NC Soil Analyzer).

Para a determinação dos teores de P-ext, utilizou-se o extrator Mehlich-1 ($0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl} + 0,0125 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$). O P-rem foi determinado por Alvarez V. et al. (2000), por meio de uma solução de CaCl_2 a 10

mmol L⁻¹ que continha 60 mg L⁻¹ de P (solução de equilíbrio), em que o P-rem foi a concentração de P na solução após agitação por uma hora. Os teores de P-ext e P-rem foram obtidos por espectroscopia de absorção molecular a 725 nm, após redução por ácido ascórbico.

Coletaram-se 428 espectros, dos quais 214 são provenientes das amostras peneiradas em malha 2,0 mm, e 214, das amostras peneiradas em malha 0,2 mm. Para a coleta dos espectros, as amostras foram previamente secas em estufa a 40°C por 12 horas, para uniformização dos teores de umidade. Após a padronização da umidade, aproximadamente 5,0 g de terra foram colocadas em cubetas com 0,05 m de diâmetro e lente de quartzo, e as leituras foram obtidas em um espectrômetro Vis-NIR, modelo FOSSNIRS System XDS (Foss NIR Systems, Silver Spring, MD, USA), a cada 2 nm, na região entre 400 e 2.500 nm. Cada espectro foi composto pela média de 32 leituras. Para a construção e validação dos modelos de predição, utilizaram-se os comprimentos de onda na faixa do infravermelho próximo, entre 1.100 e 2.500 nm.

Os dados de absorbância foram expressos pelo logaritmo do inverso da reflectância [$\log(1/R)$] e analisados pelos programas WinISI IV v.4.2 (Foss NIR Systems/Tecator Infrasoft International, LC, Silver Spring, MD, USA) e Unscrambler X, v.10.2 (Camo Software AS).

Uma análise estatística descritiva foi utilizada para caracterizar a variabilidade dos atributos do solo. Após a verificação dos espectros sem nenhum tipo de pré-processamento, foi possível identificar as principais bandas espectrais de absorção. Como os espectros na região do NIR apresentaram muitas variáveis redundantes, uma análise de componentes principais (ACP) foi aplicada a cada conjunto (2,0 mm e 0,2 mm), para reduzir a dimensão dos dados e expressá-los de acordo com sua variabilidade em relação às duas primeiras componentes (variáveis latentes). A partir da

ACP, foi possível identificar possíveis dados espúrios que poderiam prejudicar a construção dos modelos de predição. Procedimento semelhante foi utilizado por Viscarra Rossel & Chen (2011) e Terra et al. (2015). A influência negativa de possíveis espectros destoantes do conjunto de dados foi confirmada a partir do cálculo do valor H, baseado na distância de Mahalanobis, para identificar amostras que apresentaram valores H superiores a 3,0, considerados espúrios em razão de sua heterogeneidade, e com a finalidade de eliminá-los do banco de dados (Shenk & Westerhaus, 1991).

Diferentes combinações de transformações (pré-tratamentos) foram testadas nos espectros dos dois conjuntos de dados (amostras peneiradas em malha 2,0 mm e 0,2 mm). A primeira e a 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/EMSC) do sinal foram aplicadas, para 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 de tamanho de partícula, além de eliminar tendências ou desvios curvilíneos, conforme Barnes et al. (1989). Testou-se, ainda, a suavização por polinômio móvel (filtro de Savitzky-Golay), para minimizar o efeito das derivadas sobre a deterioração da relação sinal/ruído (efeito de borda).

A seleção das amostras para compor os conjuntos de calibração e validação baseou-se na representatividade espectral, para que os dois conjuntos contemplassem a variabilidade dos solos em estudo (Barthès et al., 2006). Das amostras, foram selecionadas aproximadamente 70% (140) para calibração e aproximadamente 30% (67) para validação externa. Esse procedimento foi

Tabela 1. Descrição das áreas de estudo.

Município	Latitude	Longitude	Altitude (m)	N.º de amostras	Área de coleta/total (ha)	Classe do solo predominante ⁽¹⁾	Uso do solo	Saturação por bases na camada 0,60–0,80 m (%)
Área 1, Bela Vista do Paraíso, PR	23°03'55"S	51°13'25"W	500	162	50/100	LVef	Sucessão soja/milho	59,83
Área 2, Bela Vista do Paraíso, PR	23°01'30"S	51°15'33"W	480	8	1/240	LVef	Mata nativa	62,29
Área 3, Londrina, PR	23°18'37"S	51°09'46"W	585	44	8/20	NVef	Pastagem/pousio	54,95

⁽¹⁾LVef, Latossolo Vermelho eutroférico, argiloso a muito argiloso; e NVef, Nitossolo Vermelho eutroférico, argiloso a muito argiloso.

realizado separadamente para o conjunto de espectros das amostras peneiradas em malha 2,0 mm e 0,2 mm.

Utilizou-se a regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS), para relacionar as respostas espectrais dos solos com os teores de C, N e P. Utilizou-se a validação cruzada como critério para determinar o número ótimo de variáveis latentes do modelo, com o objetivo de selecionar aquele que apresentou o menor erro padrão de predição na etapa de calibração (SEC).

A eficiência dos modelos de calibração foi avaliada por meio do SEC, do coeficiente de determinação (R^2_c), da relação de desempenho do desvio (RPD) e da razão de intervalo de erro (RER). Em relação ao RPD, a acurácia do modelo é considerada satisfatória em análises de solos, quando o RPD é maior do que 2 (Chang et al., 2001). A RER é calculada pela divisão da amplitude da faixa de concentração de um dado analítico pelo erro quadrático médio de calibração (RMSECV) do modelo. Modelos com RER menor do que 3 têm pouca utilidade prática; modelos com RER entre 3 e 10 têm utilidade prática limitada; e modelos com RER maior do que 10 têm alta utilidade prática (Williams & Sobering, 1996).

A acurácia da predição foi também mensurada por meio da validação externa dos modelos, que foram avaliados a partir do coeficiente de determinação da etapa de validação (R^2_v), do erro padrão de predição (SEP), do RPD e do RER.

Resultados e Discussão

Os valores médios, a amplitude e o desvio-padrão para os atributos C elementar (C-CNHS), C orgânico (C-W&B), N total, P-ext e P-rem estão apresentados na

Tabela 2. Análise exploratória das características químicas das camadas 0,0–0,20 e 0,60–0,80 m, de solos desenvolvidos de basalto.

Característica	Mínimo	Média	Máximo	DP	CV(%)
C-CHNS (g kg ⁻¹)	5,28	16,30	72,73	8,27	50,73
C-W&B (g kg ⁻¹)	1,56	12,08	31,17	5,80	48,03
N total (g kg ⁻¹)	0,51	1,77	6,22	0,81	45,98
P-extraível (mg kg ⁻¹)	0,06	5,37	54,97	7,52	140,09
P-remanescente (mg kg ⁻¹)	1,75	11,48	25,68	7,51	65,41

C-CHNS, carbono elementar; e C-W&B, carbono orgânico.

Tabela 2. Os teores de C obtidos pela análise elementar variaram de 5,28 a 72,73 g kg⁻¹ e foram superiores aos obtidos pelo método Walkley & Black, que variaram de 1,56 a 31,17 g kg⁻¹. Os teores de N total variaram de 0,51 a 6,22 g kg⁻¹, os de P-ext pelas plantas (Mehlich-1) de 0,06 a 54,97 mg kg⁻¹, e os de P-rem, de 1,75 a 25,68 mg kg⁻¹.

A alta variabilidade dos teores desses atributos – com CV de 45% para o N total até 140% para o P-ext – reflete a grande amplitude de variação existente nos teores desses atributos para as duas classes de solos (Latossolo e Nitossolo) utilizadas no estudo, e contempla, ainda, as diferenças dos teores desses atributos para as camadas superficial (0,0–0,20 m) e subsuperficial (0,60–0,80 m), que compuseram um único banco de dados.

Os maiores teores de C-CHNS se justificam pela oxidação das frações orgânicas e inorgânicas do C presentes nas amostras (McCarty et al., 2010), enquanto a oxidação do C pelo método Walkley & Black não é completa, pois o dicromato de potássio promove a oxidação parcial do C, entre 60 e 86% do total, e não contempla a fração inorgânica do C ou ao C protegido por uma fração mineral (Sato et al., 2014).

A amplitude de variação dos teores de P-ext e P-rem é fortemente influenciada pela junção dos bancos de dados das camadas superficial (0,0–0,20 m) e subsuperficial (0,60–0,80 m). Os máximos teores de P-rem e P-ext são oriundos da camada superficial, influenciados pelo maior teor de C dessa camada em relação à subsuperficial. Os maiores teores de ácidos húmicos e fúlvicos da camada superficial tendem a reduzir a adsorção de fosfato no solo, por meio da competição pelos sítios de troca anônica (Fontana et al., 2008). Em contrapartida, os valores mínimos de P-rem e P-ext representam a camada subsuperficial (0,60–0,80 m), uma vez que o fosfato é adsorvido, principalmente, pelos óxidos de ferro e alumínio (Novais et al., 2007; Donagemma et al., 2008; Eberhardt et al., 2008), e solos desenvolvidos de basalto, comumente, apresentam altos teores desses óxidos, sobretudo os de ferro na forma de hematita.

Para os teores de C (C-CNHS e C-WeB) e N (N total), os modelos gerados a partir dos espectros das amostras peneiradas em malha 0,2 mm apresentaram valores de R^2_c acima de 0,85, de RPD acima de 2 e de RER acima de 10, enquanto nos modelos de calibração com os espectros das amostras a 2,0 mm, o R^2_c foi

inferior a 0,7, os valores de RPD ficaram abaixo de 2 e os de RER abaixo de 10 (Tabela 3). A validação foi realizada para os modelos gerados para C-CNHS, C-WeB e N total, constituídos a partir dos espectros das amostras peneiradas em malha 0,2 mm, uma vez que os outros modelos gerados para C e N, a partir das amostras peneiradas em malha 2,0 mm e para P-ext e P-rem, independentemente do tamanho da partícula, não apresentaram qualidade satisfatória.

Os modelos para a predição dos teores de N total, C-CNHS e C-WeB foram satisfatoriamente calibrados – para o N total ($R^2_c=0,97$, $SEC=0,1 \text{ g kg}^{-1}$, $RDP=7,49$ e $RER=32,09$), para o C-CNHS ($R^2_c=0,95$, $SEC=1,44 \text{ g kg}^{-1}$, $RDP=4,97$ e $RER=21,96$), e, para o C-WeB ($R^2_c=0,86$, $SEC=2,09 \text{ g kg}^{-1}$, $RDP=2,70$ e $RER=10,81$) – e também apresentaram resultados promissores na etapa de validação – para o N total ($R^2_v=0,83$, $SEP=0,28 \text{ g kg}^{-1}$, $RPD=2,38$ e $RER=8,48$), para o C-CNHS ($R^2_v=0,83$, $SEP=2,71 \text{ g kg}^{-1}$, $RPD=2,37$ e $RER=7,70$), e, para o C-WeB ($R^2_v=0,71$, $SEP=2,89 \text{ g kg}^{-1}$, $RPD=1,85$ e $RER=6,19$), embora, nesta etapa, tenha-se verificado a redução da precisão dos valores de predição, com o aumento do SEP em relação ao SEC, e redução da RER, que indicam aumento do resíduo de predição entre os valores determinados e preditos.

Bilgili et al. (2010) avaliaram o potencial do Vis-NIR de prever os teores de N, em solos da Turquia, e observaram que valores de RER próximos de 8, na etapa de validação, não são críticos, considerando-se a variabilidade desse atributo em solos agrícolas.

As relações lineares entre os comprimentos de onda das amostras de solo peneiradas a 0,2 mm e os

teores de C-CNHS, C-WeB e N total preditos estão apresentadas na Figura 1. A distribuição aleatória dos resíduos indica a homocedasticidade da variância e a linearidade entre os fatores envolvidos nas equações. Para os modelos de calibração com as amostras a 2,0 mm, os pré-tratamentos não apresentaram a mesma eficiência, uma vez que a distribuição dos resíduos em torno de zero não é aleatória. Isto indica que a variância não é constante e que não houve linearidade entre os comprimentos de onda e os teores de C e N do solo, o que prejudicou os resultados da calibração dos modelos para a predição dos teores de C (C-CNHS e C-WeB) e N (N total).

Na comparação dos dois conjuntos de espectros (<2,0 e <0,2 mm), é possível observar as quatro seguintes regiões, com distintas características de absorção: primeira, entre 1.350–1.450 nm; segunda, entre 1.850–2.030 nm; terceira, entre 2.160–2.300; e, por último, a região próxima de 2.400 nm (Figura 2).

Os picos de absorção nos comprimentos de onda próximos de 1.400 nm representam o primeiro sobretom de estiramento das ligações O-H, associadas às moléculas de água ou metal hidratado (Viscarra Rossel & Chen, 2011). Da mesma forma, a absorção no comprimento de onda 1.900 nm está relacionada à combinação de estiramentos e flexões das ligações O-H, presentes na molécula H_2O (Clark et al., 1990). Em espectros de solos, os picos de absorção entre 1.350-1.450 e entre 1.850-2.030 nm podem estar relacionados a pequenas diferenças de umidade das amostras, mesmo após a secagem em estufa, na etapa de preparação.

Tabela 3. Parâmetros da calibração dos modelos NIRS, com os pré-tratamentos selecionados quanto a diferentes características químicas de amostras de solos desenvolvidos de basalto, com tamanho de partículas menores de 2,0 e de 0,2 mm⁽¹⁾.

Característica	2,0 mm						0,2 mm					
	Pré-tratamento	SEC	R ² c	RPD	RER	N	Pré-tratamento	SEC	R ² c	RPD	RER	N
C-CHNS (g kg ⁻¹)	SG 121	4,13	0,62	1,73	7,66	7	211	1,44	0,95	4,97	21,96	7
C-W&B (g kg ⁻¹)	SG 121	3,63	0,57	1,55	6,23	7	SNVD 211	2,09	0,86	2,70	10,81	7
N total (g kg ⁻¹)	111	0,39	0,68	1,92	8,23	7	SNVD 211	0,10	0,97	7,49	32,09	7
P-ext (mg kg ⁻¹)	EMSC 211	5,75	0,37	1,26	7,08	7	SNVD 211	4,11	0,55	1,47	9,25	7
P-rem (mg kg ⁻¹)	SNVD 111	5,18	0,55	1,43	4,40	7	SNV	3,98	0,70	1,86	5,73	7

⁽¹⁾Conjunto de calibração com 140 amostras mais representativas. C-CHNS, carbono elementar; e C-W&B, carbono orgânico; SEC, erro padrão da calibração; R²c, coeficientes de determinação da calibração; RPD, relação de desempenho e desvio; RER, razão de intervalo e erro; N, variáveis latentes. Pré-tratamentos: SG 121, SavitzkyGolay 1ª derivada, polinômio de 2ª ordem, smooth1; 111, 1ª derivada, gap 1, smooth 1; EMSC, multiplicativescattercorrection, 2ª derivada, gap 1, smooth 1; SNVD 111, transformação normal padrão da variância com detrending, 1ª derivada, gap 1, smooth 1; 211, 2ª derivada, gap 1, smooth 1; SNVD 211, transformação normal padrão da variância com detrending, 2ª derivada, gap 1, smooth 1; SNV, transformação normal padrão da variância.

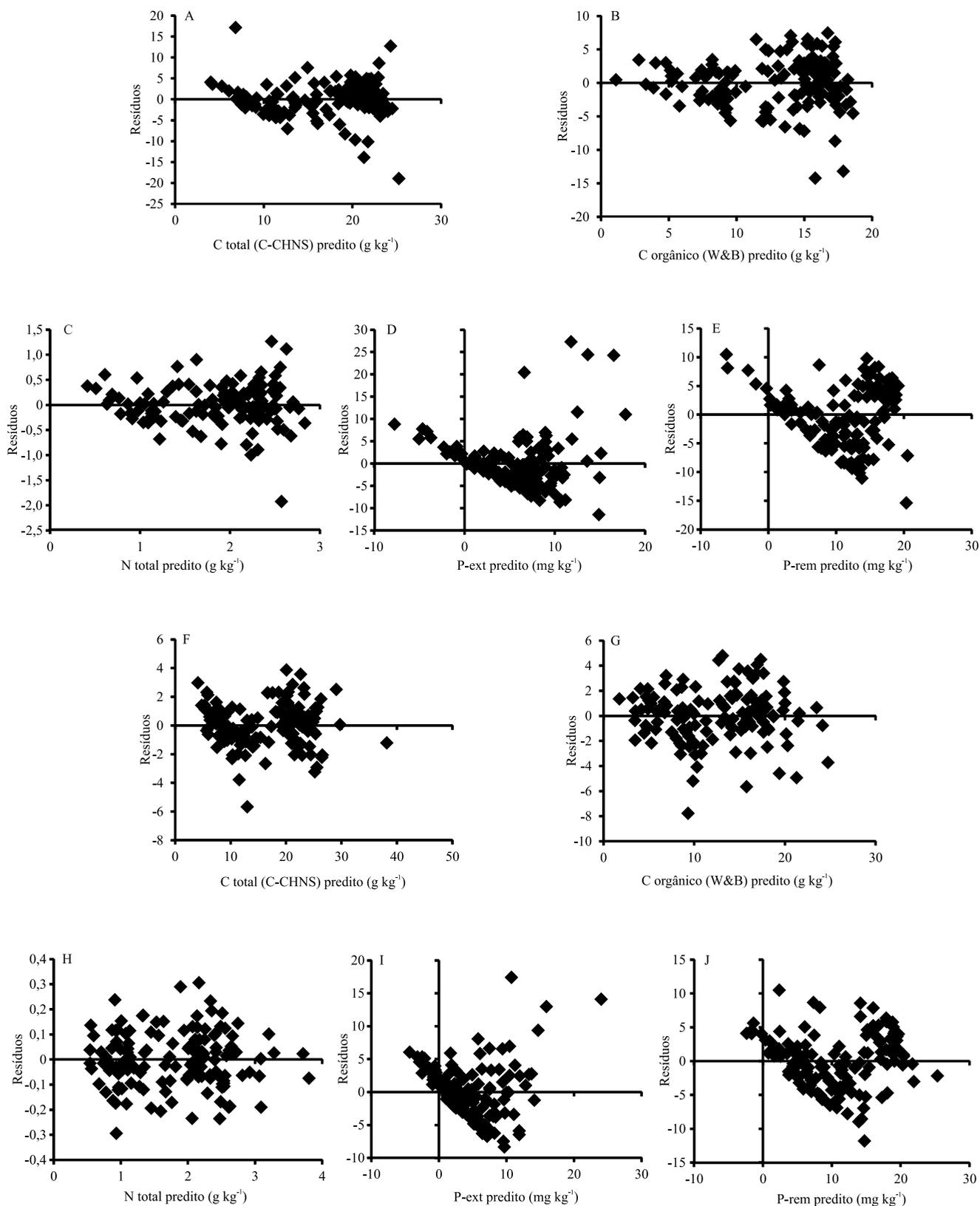


Figura 1. Distribuição dos resíduos para a etapa de calibração de carbono elementar (C-CHNS), carbono orgânico (C-W&B), N total, P-ext e P-rem, para amostras peneiradas a 2,0 mm (A, B, C, D, E) e 0,2 mm (F, G, H, I, J).

A região do espectro entre 1.350–1.450 nm pode indicar diferenças de teores de caulinita das amostras que constituem o banco de dados. Hunt (1977) observou que a absorção nessa região do espectro pode ocorrer em razão do primeiro sobretom de moléculas O-H ligadas à caulinita, que é um dos principais minerais da fração argila dos solos desenvolvidos de basalto. Ghidin et al. (2006) verificaram média de 397 g kg⁻¹ de caulinita, em 16 perfis de Latossolos desenvolvidos de basalto, no Estado do Paraná, com amplitude entre 294 e 574g kg⁻¹.

Conforme Madeira Netto & Baptista (2000), as absorções entre 2.100 e 2.200 nm correspondem a combinações de estiramentos de ligações O-H do C orgânico ou, ainda, podem estar associadas à presença de caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄) ou gibbsita (Al (OH)₃) na amostra. Para a caulinita, o pico está relacionado à camada octaédrica de Al presente na estrutura do mineral. Ainda de acordo com os mesmos autores, essa banda de absorção não possibilita diferenciar a caulinita da gibbsita, em razão da grande semelhança entre as estruturas destes minerais.

As absorções no comprimento de onda 2.400 nm estão relacionadas à presença de ligações

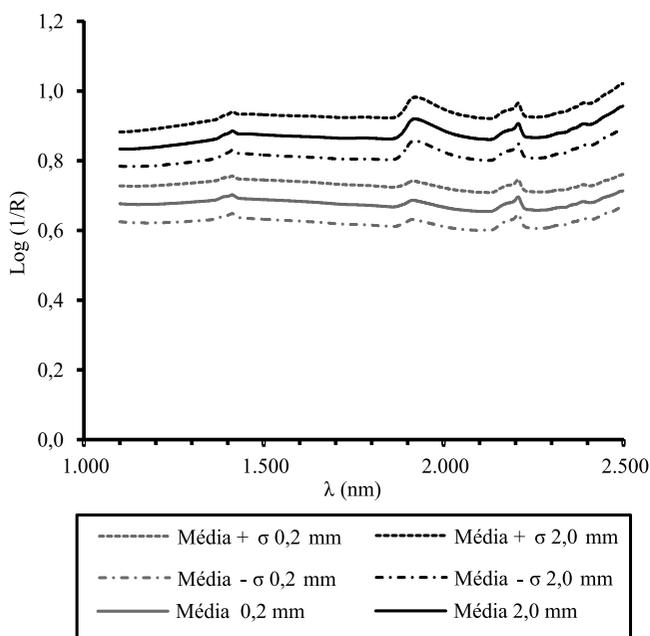


Figura 2. Absorbância do espectro médio, na região NIR (1.100–2.400 nm) das amostras peneiradas em malhas 2,0 e 0,2 mm, das camadas 0–0,20 e 0,60–0,80 m de solos desenvolvidos de basalto.

C-O (Madeira Netto & Baptista, 2000). Mais especificamente, os comprimentos de onda próximos de 2.488 nm correspondem ao terceiro sobretom das moléculas C-H, N-H e R-OH (Xiaobo et al., 2010) e aos sobretoms e combinação de vibrações de grupos orgânicos funcionais de celulose CHalo / CHdef (alo, alongamento e def, deformação), próximo de 2.304 nm, e de celulose CC/CH, em 2.488 nm (Viscarra Rossel & Hicks, 2015).

É importante mencionar, ainda, que a redução do tamanho das partículas para 0,2 mm aumentou a intensidade de absorção das amostras e não alterou a posição dos picos de absorção no espectro. O aumento da absorção com a redução do tamanho das partículas pode ser explicado pela interdependência entre tamanho da partícula, aumento da superfície específica e espalhamento da luz, conforme observaram Bänninger et al. (2006) e Sun et al. (2014).

Na análise das variáveis latentes da ACP, que permite identificar possíveis espectros de amostras considerados espúrios no conjunto de dados, verificou-se que os dois primeiros componentes principais responderam por mais de 98% da variância, em cada conjunto, e foram, portanto utilizados para a análise da dispersão dos escores (Figura 3).

Os espectros das amostras de 2,0 mm apresentaram maior dispersão no quartil inferior esquerdo (Figura 3 A), em que alguns pontos destoaram do conjunto de dados. A influência negativa desses espectros, provenientes de amostras com valores espúrios do conjunto de dados, foi confirmada após o cálculo da distância de Mahalanobis, em que sete espectros das amostras de 2,0 mm apresentaram valores H superiores a 3,0 e, após verificação da origem das amostras (locais amostrados), foram considerados outliers e eliminados do conjunto de espectros (Shenk & Westerhaus, 1991).

O conjunto de escores da população de espectros das amostras de 0,2 mm apresentou menor dispersão, em comparação às duas primeiras componentes, de modo que, após o cálculo de H, nenhuma amostra foi eliminada do banco de dados (Figura 3 B).

Independentemente do tamanho da partícula de solo (<2,0 ou <0,2 mm) (Figura 1), observaram-se os seguintes fatos: a distribuição dos resíduos em torno de zero não é aleatória; a variância não é constante; e não houve linearidade entre os comprimentos de onda e os teores de P-ext e P-rem no solo. Esses

resultados são indicativos de que o peneiramento das amostras, em malha 0,2 mm, melhorou a relação entre os comprimentos de onda no NIR e os teores de C (C-CNHS e C-WeB) e N (N total) no solo, o que explica a obtenção de melhores modelos de calibração para esses atributos. Em princípio, o tamanho das partículas da amostra deve ser menor do que o intervalo de comprimento de onda analisado (White & Roth, 1986), o que faz com que o peneiramento em malha 0,2 mm reduza os múltiplos espalhamentos incoerentes da luz (Chang et al., 2001; Sun et al., 2014). Brunet et al. (2007) também observaram que o peneiramento das amostras em malha 0,2 mm melhorou a relação entre os teores de C total e os comprimentos de onda no NIRS e, conseqüentemente, os modelos de predição.

Para o P-ext e P-rem, os indicadores R^2_c , SEC, RPD e RER foram de 0,54, 4,11, 1,45, 9,25 e de 0,70, 3,98, 1,86, 5,73, respectivamente (Tabela 3), o que indica que o peneiramento das amostras em malha 0,2 mm não melhorou suficientemente a relação dessas frações de P com os comprimentos de onda no NIRS, para constituir bons modelos de calibração.

A baixa eficiência da calibração do NIR para a predição do P-ext, extraído pelo Mehlich-1, pode estar relacionada à solubilização da matéria orgânica

e outras reações químicas, durante o processo de extração pelo Mehlich-1, o que limita as correlações entre os espectros e a quantidade dessa fração de P nos solos (Oliveira et al., 2015).

A maior dispersão entre os valores preditos e os determinados, nas amostras com baixos teores de P, sobretudo naquelas abaixo de 10 mg kg^{-1} (Figura 4), indica que em amostras com baixos teores de P-ext e P-rem, a relação dessas frações de P com os espectros são fortemente influenciadas pela umidade do solo e pelos minerais hidratados, nos comprimentos de onda próximos de 1.400 e 1.900 nm, e pela matéria orgânica e gibbsita, nos comprimentos de onda entre 2.100 e 2.200 e próximos de 2.400 nm. Valores insatisfatórios de calibração para o P-ext também foram encontrados por outros autores, quando avaliaram Latossolos da região do Cerrado (Vendrame et al., 2012).

Observa-se pequena variação dos modelos de validação do C-CNHS e N total, em relação à linha 1:1 (Figura 5), o que é indicativo de boa exatidão dos modelos, em relação ao método de referência. Para o C-WeB, é possível verificar maior variação entre os valores preditos e determinados.

A maior dispersão entre os valores determinados e os preditos do C-WeB pode ter ocorrido sob influência

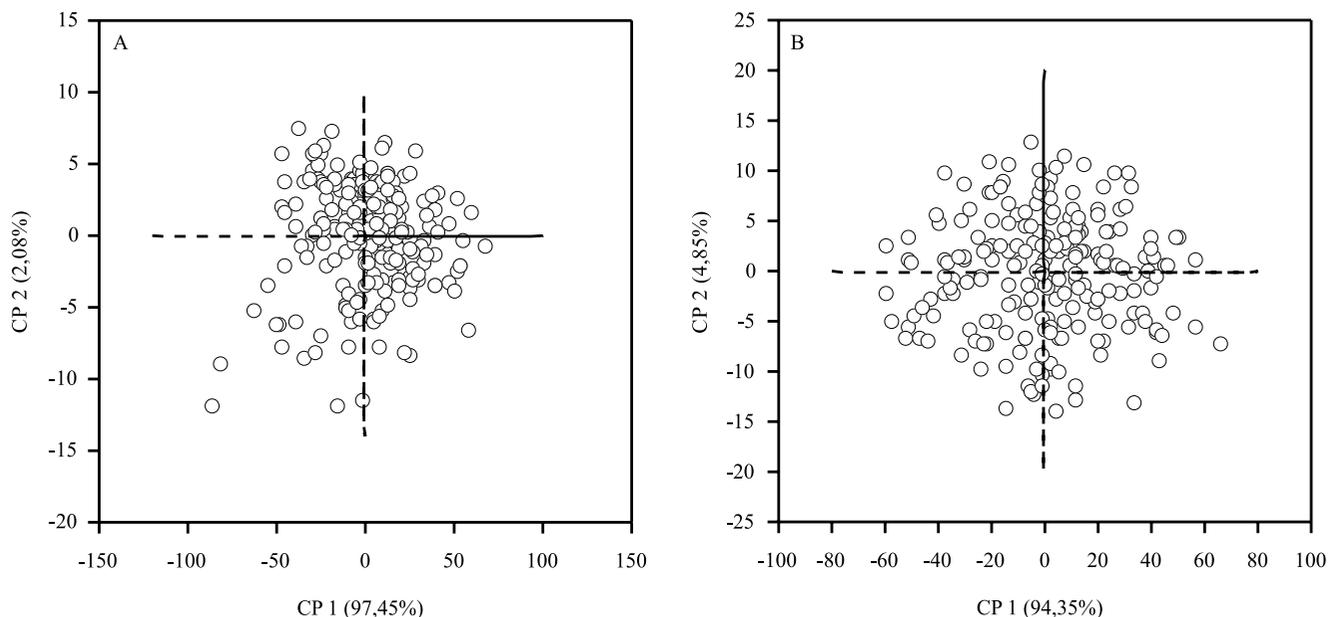


Figura 3. Resultados da ACP, com a distribuição dos espectros do conjunto de solos para as amostras de 2,0 mm (A) e 0,2 mm (B).

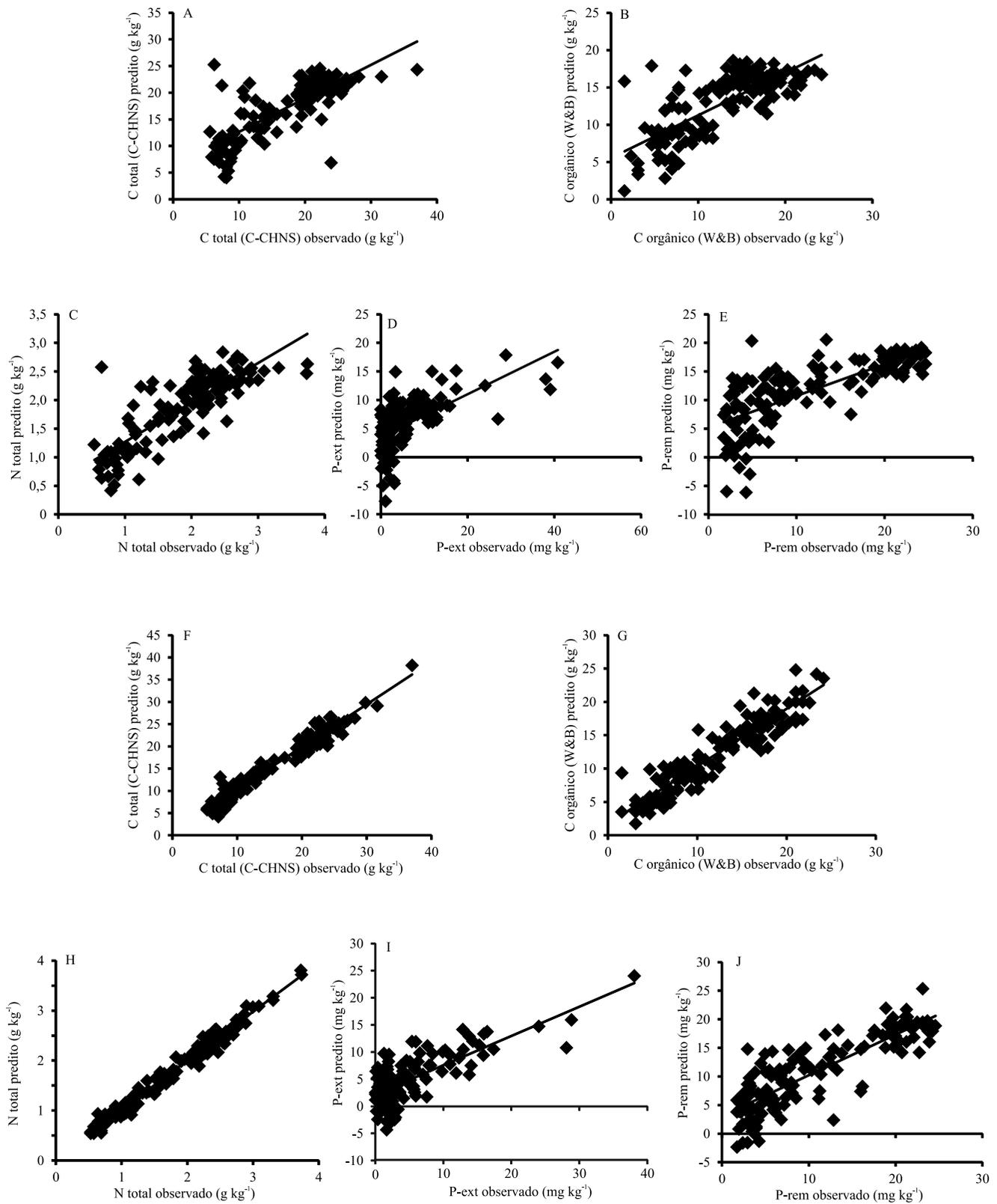


Figura 4. Resultados da etapa de calibração do modelo de predição para carbono elementar (C-CHNS), carbono orgânico (C-W&B), e N total, em amostras de solos desenvolvidos de basalto, com partículas menores do que 2,0 mm (A, B, C, D, E) e 0,2 mm (F, G, H, I, J).

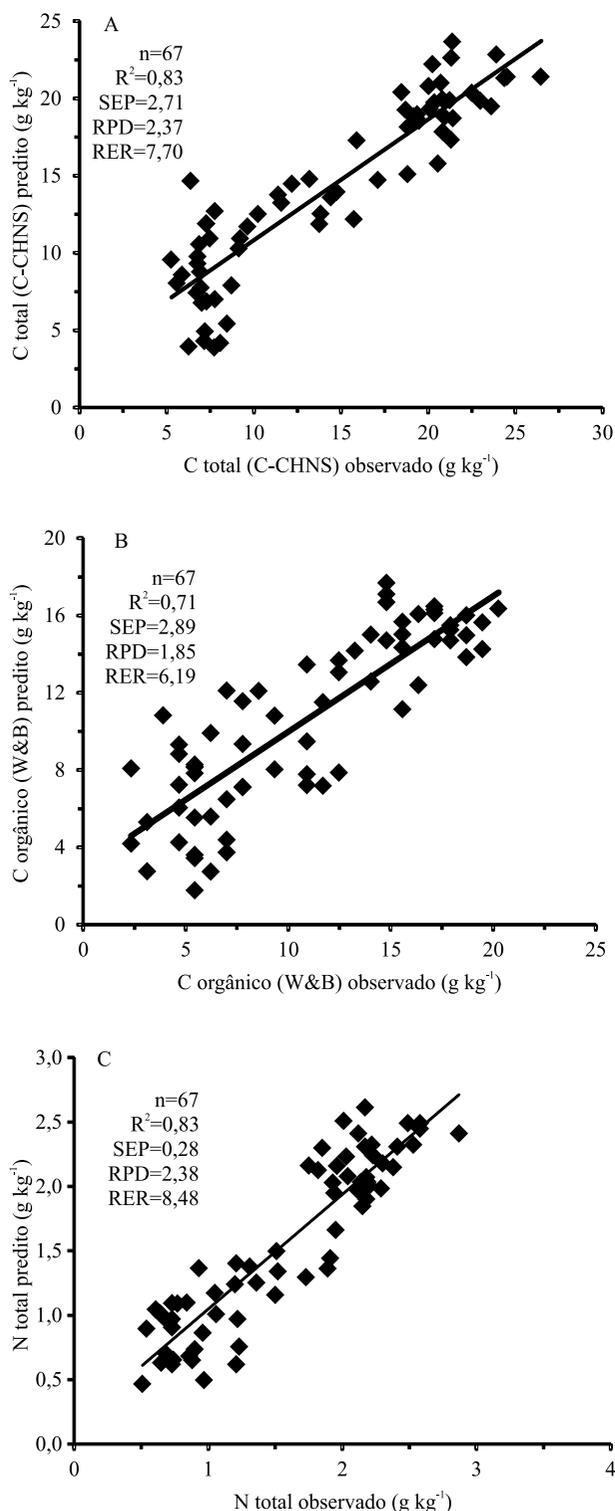


Figura 5. Resultados da etapa de validação do modelo de predição para carbono elementar (C-CHNS) (A), carbono orgânico (C-WeB) (B) e N total (C), em amostras de solos derivados do basalto, com partículas menores que 0,2 mm. SEP, erro-padrão de predição; RPD, relação de desempenho do desvio; RER, razão de intervalo de erro.

da oxidação parcial do C, proporcionada pelo método Walkley & Black (Sato et al., 2014), o que torna a relação dessa fração com os comprimentos de onda mais suscetível à influência da umidade e da mineralogia do solo, nos comprimentos de onda próximos de 1.400, 1.900, entre 2.100 e 2.200, e os próximos de 2.400 nm.

Conclusões

1. O peneiramento das amostras em malha 0,2 mm melhorou a relação entre os comprimentos de onda no NIR e os teores de C orgânico, C total e N total no solo, o que permitiu a obtenção de melhores modelos de calibração e predição para esses atributos.

2. Independentemente do tamanho de partículas, os modelos não foram satisfatórios para a predição de P extraível e P remanescente, em solos desenvolvidos de basalto.

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) e ao Comitê Francês de Avaliação da Cooperação Universitária com o Brasil (Cofecub), pelo financiamento do Projeto 823/14-Spectrosolos; à Rede de Usuários da Espectroscopia no Infravermelho Próximo da Embrapa (NET NIRS), Projeto n.º 05.10.08.002.00.00; e à Fundação Araucária, pelo edital 05/2011.

Referências

- ALVAREZ V, V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E.; OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, p.27-33, 2000.
- BÄNNINGER, D.; LEHMANN, P.; FLÜHLER, H. Modelling the effect of particle size, shape and orientation of light transfer through porous media. **European Journal of Soil Science**, v.57, p.906-915, 2006. DOI: 10.1111/j.1365-2389.2005.00787.x.
- BARNES, R.J.; DHANOA, M.S.; LISTER, S.J. Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra. **Applied Spectroscopy**, v.43, p. 772-777, 1989. DOI: 10.1366/0003702894202201.
- BARTHÈS, B.G.; BRUNET, D.; FERRER, H.; CHOTTE, J.-L.; FELLER, C. Determination of total carbon and nitrogen content in a range of tropical soils using near infrared spectroscopy: influence of replication and sample grinding and drying. **Near Infrared Spectroscopy**, v. 14, p. 341-348, 2006. DOI: 10.1255/jnirs.686.
- BARTHÈS, B.G.; BRUNET, D.; HIEN, E.; ENJALRIC, F.; CONCHE, S.; FRESCHET, G.T.; d'ANNUNZIO, R.; TOUCET-LOURI, J. Determining the distributions of soil carbon and

- nitrogen in particle size fractions using near-infrared reflectance spectrum of bulk soil samples. **Soil Biology and Biochemistry**, v.40, p.1533-1537, 2008. DOI: 10.1016/J.Soilbio.2007.12.023.
- BILGILI, A.V.; ES, H.M. van; AKBAS, F.; DURAK, A.; HIVELEY, W.D. Visible-near infrared reflectance spectroscopy for assessment of soil properties in a semi-arid area of Turkey. **Journal of Arid Environments**, v.74, p.229-238, 2010. DOI: 10.1016/j.jaridenv.2009.08.011.
- BOGREKCI, I.; LEE, W.S. Spectral phosphorus mapping using diffuse reflectance of soils and grass. **Biosystems Engineering**, v.91, p.305-312, 2006. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2005.04.015.
- BRUNET, D.; BARTHÈS, B.G.; CHOTTE, J.-L.; FELLER, C. Determination of carbon and nitrogen contents in Alfisols, Oxisols and Ultisols from Africa and Brazil using NIRS analysis: effects of sample grinding and set heterogeneity. **Geoderma**, v.139, p.106-117, 2007. DOI: 10.1016/j.geoderma.2007.01.007.
- CHANG, C.-W.; LAIRD, D.A.; MAUSBACH, M.J.; HURBURGH JR., C.R. Near-infrared reflectance spectroscopy-principal components regression analyses of soil properties. **Soil Science Society of America Journal**, v.65, p.480-490, 2001. DOI: 10.2136/sssaj2001.652480x.
- CHANG, C.-W.; YOU, C.-F.; HUANG, C.-Y.; LEE, T.-Q. Rapid determination of chemical and physical properties in marine sediments using a near-infrared reflectance spectroscopic technique. **Applied Geochemistry**, v.20, p.1637-1647, 2005. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2005.04.011.
- CLARK, R.N.; KING, T.V.V.; KLEJWA, M.; SWAYZE, G.A.; VERGO, N. High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. **Journal Geophysical Research**, v.95, p.12653-12680, 1990. DOI: 10.1029/jb095ib08p12653.
- DONAGEMA, G.K.; RUIZ, H.A.; ALVAREZ V., V.H.; KER, J.C.; FONTES, M.P.F. Fósforo remanescente em argila e silte retirados de Latossolos após pré-tratamentos na análise textural. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p.1785-1791, 2008. DOI: 10.1590/S0100-06832008000400043.
- EBERHARDT, D.N.; VENDRAME, P.R.S.; BECQUER, T.; GUIMARÃES, M. de F. Influência da granulometria e da mineralogia sobre a retenção do fósforo em Latossolos sob pastagens no Cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p.1009-1016, 2008. DOI: 10.1590/S0100-06832008000300010.
- FONTANA, A.; PEREIRA, M.G.; SALTON, J.C.; LOSS, A.; CUNHA, T.J.F. Fósforo remanescente e correlação com as substâncias húmicas em um Latossolo Vermelho sob diferentes sucessões de cultura em plantio direto. **Revista Brasileira de Agrociência**, v.14, p.161-166, 2008.
- GHIDIN, A.A.; MELO, V. de 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**, v.30, p.293-306, 2006. DOI: 10.1590/S0100-06832006000200010.
- HUNT, G.R. Spectral signatures of particulate minerals in the visible and near infrared. **Geophysics**, v.42, p.501-513, 1977. DOI: 10.1190/1.1440721.
- MADEIRANETTO, J. da S.; BAPTISTA, G.M. de M. **Reflectância espectral de solos**. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2000. p.55. (Embrapa Cerrados. Documentos, 25).
- MALEKI, M.R.; VAN HOLM, L.; RAMON, H.; MERCKX, R.; DE BAERDEMAEKER, J.; MOUAZEN, A.M. Phosphorus sensing for fresh soils using visible and near infrared spectroscopy. **Biosystems Engineering**, v.95, p.425-436, 2006. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2006.07.015.
- MCCARTY, G.W.; REEVES III, J.B.; YOST, R.; DORAISWAMY, P.C.; DOUMBIA, M. Evaluation of methods for measuring soil organic carbon in West African soils. **African Journal of Agricultural Research**, v.5, p.2169-2177, 2010.
- MURRAY, I.; WILLIAMS, P.C. Chemical principles of near-infrared technology. In: WILLIAMS, P.C.; NORRIS, K.H. (Ed.). **Near-infrared technology in the agricultural and food industries**. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, 1987. cap. 2, p.17-34.
- NOCITA, M.; STEVENS, A.; WESEMAEL, B. van; AITKENHEAD, M.; BACHMANN, M.; BARTHÈS, B.; BENDOR, E.; BROWN, D.J.; CLAIROTTE, M.; CSORBA, A.; DARDENNE P.; DEMATTÊ J.A.M.; GENOT, V.; GUERRERO, C.; KNADEL, M.; MONTANARELLA, L.; NOON, C.; RAMIREZ-LOPEZ, L.; ROBERTSON, J.; SAKAI, H.; SORIANO-DISLA, J.M.; SHEPHERD, K.D.; STENBERG, B.; TOWETT, E.K.; VARGAS, R.; WETTERLIND, J. Soil spectroscopy: An alternative to wet chemistry for soil monitoring. In: SPARKS, L.D. (Ed.). **Advances in Agronomy**. San Diego: Academic Press, 2015. v.132, p.139-159.
- NOVAIS, R.F.; SMYTH T.J.; NUNES, F.N. Fósforo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F. de; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Ed.). **Fertilidade do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p.375-470.
- OLIVEIRA, J.F. de; BROSSARD, M.; CORAZZA, E.J.; MARCHÃO, R.L.; VENDRAME, P.R.S.; BRITO, O.R.; GUIMARÃES, M. de F. VIS-NIR spectrometry, soil phosphate extraction methods and interactions of soil attributes. **Química Nova**, v.38, p.342-350, 2015. DOI: 10.5935/0100-4042.20150009.
- PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.14, p.198-219, 2003. DOI: 10.1590/S0103-50532003000200006.
- PAVAN, M.A.; BLOCH, M. de F.; ZEMPULSKI, H. da C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D.C. **Manual de análise química de solo e controle de qualidade**. Londrina: IAPAR, 1992. 40p. (IAPAR. Circular técnica, 76).
- REEVES III, J.B.; SMITH, D.B. The potential of mid-and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for determining major-and trace-element concentrations in soils from a geochemical survey of North America. **Applied Geochemistry**, v.24, p.1472-1481, 2009. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2009.04.017.
- SANTOS, H.G. dos; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C. dos; OLIVEIRA, V.A. de; LUMBRERAS, J.F.; COELHO, M.R.; ALMEIDA, J.A. de; CUNHA, T.J.F.; OLIVEIRA, J.B. de. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3.ed. rev. e ampl. Brasília: Embrapa, 2013. 353p.
- SARKHOT, D.V.; GRUNWALD, S.; GE, Y.; MORGAN, C.L.S. Comparison and detection of total and available soil

- carbon fractions using visible/near infrared diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, v.164, p.22-32, 2011. DOI: 10.1016/j.geoderma.2011.05.006.
- SATO, J.H.; FIGUEIREDO, C.C. de; MARCHÃO, R.L.; MADARI, B.E.; BENEDITO, L.E.C.; BUSATTO, J.G.; SOUZA, D.M. de. Methods of soil organic carbon determination in Brazilian savannah soils. **Scientia Agricola**, v.71, p.302-308, 2014. DOI: 10.1590/0103-9016-2013-0306.
- SHENK, J.S.; WESTERHAUS, M.O. New standardization and calibration procedures for NIRS analytical systems. **Crop Science**, v.31, p.1694-1696, 1991. DOI: 10.2135/cropsci1991.0011183X003100060064x.
- STENBERG, B.; VISCARRA ROSSEL, R.A.; MOUAZEN A.M.; WETTERLIND, J. Visible and near infrared spectroscopy in soil science. In: SPARKS, D.L. (Ed.). **Advances in Agronomy**. San Diego: Academic Press, 2010. v.107, p.163-215. DOI: 10.1016/S0065-2113(10)07005-7.
- SUN, Z.; ZHANG, J.; TONG, Z.; ZHAO, Y. Particle size effects on the reflectance and negative polarization of light backscattered from natural surface particulate medium: soil and sand. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v.133, p.1-12, 2014. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2013.03.013.
- TERRA, F.S.; DEMATTÊ, J.A.M.; VISCARRA ROSSEL, R.A. Spectral libraries for quantitative analyses of tropical Brazilian soils: comparing vis-NIR and mid-IR reflectance data. **Geoderma**, v.255/256, p.81-93, 2015. DOI: 10.1016/j.geoderma.2015.04.017.
- TUNER, B.L. Resource partitioning for soil phosphorus: a hypothesis. **Journal of Ecology**, v.96, p.698-702, 2008. DOI: 10.1111/j.1365-2745.2008.01384.x.
- VENDRAME, P.R.S.; MARCHÃO, R.L.; BRUNET, D.; BECQUER, T. The potential of NIR spectroscopy to predict soil texture and mineralogy in Cerrado Latosols. **European Journal of Soil Science**, v.63, p.743-753, 2012. DOI: 10.1111/j.1365-2389.2012.01483.x.
- VISCARRA ROSSEL, R.A.; CHEN, C. Digitally mapping the information content of visible-near infrared spectra of surficial Australian soils. **Remote Sensing of Environment**, v.115, p.1443-1455, 2011. DOI: 10.1016/j.rse.2011.02.004.
- VISCARRA ROSSEL, R.A.; HICKS, W.S. Soil organic carbon and its fractions estimated by visible-near infrared transfer functions. **European Journal of Soil Science**, v.66, p.438-450, 2015. DOI: 10.1111/ejss.12237.
- VISCARRA ROSSEL, R.A.; MCGLYNN, R.N.; MCBRATNEY, A.B. Determining the composition of mineral-organic mixes using UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, v.137, p.70-82, 2006. DOI: 10.1016/j.geoderma.2006.07.004.
- WHITE, J.L.; ROTH, C.B. Infrared spectrometry, In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis: part 1: physical and mineralogical methods**. 2nd ed. Madison: American Society and Agronomy: Soil Science Society of America, 1986. p.291-330.
- WILLIAMS, P.C.; SOBERING, D.C. How do we do it: a brief summary of the methods we use in developing near-infrared calibrations. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NEAR INFRARED SPECTROSCOPY, 7., 1995, Montreal, Canada. **Near Infrared Spectroscopy: the future waves: Proceedings**. Chichester: NIR Publications, 1996. p.185-188. Edited by A.M.C. Davies and P. Williams.
- WU, C.-Y.; JACOBSON, A.R.; LABA, M.; BAVEYE, P.C. Accounting for surface roughness effects in the near infrared reflectance sensing of soils. **Geoderma**, v.152, p.171-180, 2009. DOI: 10.1016/j.geoderma.2009.06.002.
- WU, C.-Y.; JACOBSON, A.R.; LABA, M.; KIM, B.; BAVEYE, P.C. Surrogate correlations and near-infrared diffuse reflectance sensing of trace metal content in soils. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.209, p.377-390, 2010. DOI: 10.1007/s11270-009-0206-6.
- XIAOBO, Z.; JIEWEN, Z.; POVEY, M.J.W.; HOLMES, M.; HANPIN, M. Variables selection methods in near-infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v.667, p.14-32, 2010. DOI: 10.1016/j.aca.2010.03.048.,

Recebido em 31 de agosto de 2015 e aprovado em 21 de março de 2016