



Predição do fósforo, carbono e nitrogênio em solos basálticos utilizando a espectroscopia de infravermelho próximo¹.

Osmar Rodrigues Brito², Jaqueline Feliz Cazado³, Pedro Rodolfo Siqueira Vendrame², Maria de Fátima Guimarães², Robélio Leandro Marchão⁴, Thierry Bécquer⁵.

¹ Trabalho executado com apoio financeiro da Fundação Araucária do Estado do Paraná.

² Docente, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR. osmar@uel.br. ³ Doutoranda, Agronomia, UEL, Londrina, PR. ⁴ Pesquisador. EMBRAPA Cerrados, Brasília, DF. ⁵ Pesquisador, Institut de Recherche pour le Développement (IRD), Montpellier, França.

Resumo: Para avaliação das propriedades do solo são utilizados métodos analíticos convencionais de realização demorada, que são caros e geram passivos ambientais. Atualmente a técnica da espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) vem sendo avaliada com vistas à substituição dos métodos tradicionais de avaliação das propriedades dos solos. Este trabalho foi realizado com o objetivo de desenvolver e avaliar um protocolo para emprego da técnica NIRS na predição dos conteúdos totais de carbono e nitrogênio e os teores de fósforo (disponível e remanescente) em amostras solos desenvolvidos a partir de rochas basálticas. Amostras representativas de Latossolos e Nitossolos Vermelhos de textura muito argilosa de ocorrência comum na região norte do estado do Paraná foram coletadas nas camadas de 0-20 cm e 60-80 cm, em áreas de cultivo comercial (milho, trigo e soja), de pastagem e de vegetação nativa. As amostras foram analisadas empregando métodos químicos convencionais para determinação dos teores de fósforo disponível e remanescente, e os conteúdos totais de carbono e nitrogênio do solo. Os dados obtidos para amostras com partículas menores que 2,0 ou 0,2 mm, foram utilizados para construção, calibração e validação de modelos para predição das propriedades do solo utilizando a técnica NIRS. Valores dos coeficientes de determinação tanto para calibração como para validação foram sempre maiores para amostras de solos com partículas menores que 0,2 mm. Modelos considerados satisfatórios para predição de atributos químicos em amostras de solos derivados de rochas basálticas só foram obtidos para o conteúdo total de carbono ($R_v^2=0,74$) e nitrogênio ($R_v^2=0,73$). Para fósforo disponível não ocorreu calibração, enquanto para o fósforo remanescente o modelo validado ($R_v^2=0,58$) foi considerado não satisfatório, indicando a necessidade de novos estudos.

Palavras-chave: modelos, NIRS, espectroscopia, solos basálticos.

INTRODUÇÃO

Normalmente a quantificação dos atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos é feita utilizando métodos analíticos convencionais (Claessen, 1997) que muitas vezes são considerados lentos, caros e geram resíduos poluentes do ambiente. Apesar dos métodos analíticos apresentarem boa acurácia, os erros inerentes ao processo de calibração diminuem a precisão e dificultam a reprodutibilidade de resultados. A adoção de técnicas como a espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo (NIRS – Near Infrared Reflectance Spectroscopy) pode contornar estes problemas permitindo avaliar de forma simultânea diversos atributos do solo (Reeves et al, 1999; Viscarra Rossel et al., 2006). Na literatura brasileira ainda são escassas as publicações relativas ao emprego da técnica da espectroscopia NIR como ferramenta para predição de atributos químicos do solo, principalmente para formas de fósforo. Entretanto, já existe um razoável número de referências bibliográficas que indicam a possibilidade de utilização da técnica NIRS para estimativa do conteúdo total de carbono e de nitrogênio do solo, baseadas em metodologias de aceitação internacional. Considerando a importância e o interesse pela busca por novas metodologias analíticas que possibilitem a caracterização dos solos de forma mais rápida, eficiente e sem geração de poluente, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e avaliar um protocolo para emprego da técnica NIRS para predição dos conteúdos totais de carbono e



nitrogênio e os teores de fósforo (disponível e remanescente) em amostras de solos da região norte do Paraná, desenvolvidos a partir de rochas basálticas.

MATERIAL E MÉTODOS

Neste estudo foram utilizadas 213 amostras coletadas das camadas 0-20 e 60-80 cm de três áreas de Latossolos e Nitossolos, textura muito argilosa da região Norte do Estado do Paraná. A primeira área foi utilizada nos últimos 20 anos para o cultivo da sucessão soja/milho. A segunda representa um fragmento de mata nativa preservada, e a terceira corresponde a uma área de pastagem degradada. As análises químicas convencionais (Pavan et al. (1992), Alvarez et al. (2000), Swift, (1996)), foram realizadas utilizando amostras de terra fina seca ao ar (TFSA). Amostras tamisadas com peneiras de 2,0 e 0,2 mm de malha foram submetidas a uma nova secagem a 40°C por 12 horas, para uniformização da umidade. Em seguida foram utilizadas para coleta de espectros NIR em um espectrômetro de emissão de raios infravermelhos próximo, modelo FOSS NIRS SYSTEM XDS (Foss NIRSystems, Silver Spring, MD, USA), com banda de reflectância entre 400 e 2500 nm, ajustado para leituras a cada 2,0 nm. Apenas os espectros da faixa do NIR (1100–2500 nm) foram utilizados neste estudo.

Os dados espectrais foram convertidos a logaritmos do inverso da reflectância [$\log(1/R)$] e analisados utilizando os softwares WinISI IV v.4.2 (Foss NIRSystems/Tecator Infracsoft International, LC, Silver Spring, MD, USA) e Unscrambler X, v.10.2 (CAMO Software AS). Empregou-se a análise de componentes principais (ACP) (Morrison e Cozzolino, 2004) para calcular o valor H denominado distância Mahalanobis, que serve para testar a homogeneidade dos dados. Dados com $H > 3,0$ foram considerados “outliers” (6 no total) e eliminados (SHENK; WESTERHAUS, 1991), definindo assim o conjunto de amostras mais representativas para construção dos modelos. Subsequentemente o conjunto de amostras selecionadas foi subdividido em SET de calibração (140 amostras) e SET de validação (67 amostras) que foram analisados empregando o software Unscrambler X, v.10.2 para construção dos modelos.

Antes da calibração dos modelos foram realizados diversos pré-tratamentos com os dados espectrais visando minimizar ou eliminar ruídos espectrais causados por algum interferente. A primeira e a segunda derivadas utilizadas de forma isolada ou em conjunto com a

transformação normal padrão da variância (SNV) e associada ao “de-trending” denominado SNVD, bem como a derivada de Savitzky-Golay foram aplicadas visando reduzir o efeito de variações do tamanho das partículas de cada amostra e da variação de base, bem como para retirar o efeito de tendência linear e curvilínea de cada espectro.

Usando a técnica da regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) foram correlacionados os dados espectrais com os dados de referência (métodos convencionais) para obter os modelos de calibração. Para avaliar o desempenho dos modelos de calibração foram considerados os coeficientes de determinação da PLS (R^2) bem como o erro padrão da calibração (SEC). Somente modelos que apresentaram $R^2 \geq 0,70$ foram selecionados para a etapa de validação. Sob estas condições foram descartados todos os modelos desenvolvidos com amostras que continham partículas $\leq 2,0$ mm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A validação de modelos foi realizada apenas para amostras com partículas $\leq 0,20$ mm, e para atributos químicos que apresentaram modelos de calibração com coeficientes de correlação (R^2_c) superiores a 0,70 e menores valores de SEC (Tabela 1). Estes critérios foram adotados com a finalidade de obter na etapa subsequente modelos de validação de maior acurácia, precisão e confiabilidade.

Tabela 1 – Atributos químicos, pré-tratamentos, erro padrão da calibração (SEC) e coeficientes de determinação da PLS (R^2) de amostras de solos derivados de rochas basálticas da região norte do Paraná com partículas menores que 0,2 mm.

Atributos	Pré-Trat	SEC	R^2_c
C-Tot (gkg^{-1})	2_1_1	1,44	0,959
N -Tot (gkg^{-1})	SNVD 2_1_1	0,10	0,978
P-rem (mgkg^{-1})	SNV	3,98	0,709

Set de calibração = 140 amostras mais representativas. SEC= erro padrão da calibração; R^2_c = coeficientes de determinação da calibração. Pré-tratamentos: 2_1_1= derivada de 2ª ordem, gap 1, smooth 1; SNVD 2_1_1= transformação normal padrão da variância com de-trending, derivada de 2ª ordem, gap 1, smooth 1; SNV= transformação normal padrão da variância.

A validação do modelo de predição para conteúdo de carbono total (C-CHNS) foi obtida com $R^2_v=0,745$ e $SEP_v=3,296$ (Figura 1a). Estes



valores indicam uma boa qualidade do modelo construído, superando os valores $R^2_v=0,69$ e $SEP_v=3,0$ obtidos por Vendrame et al. (2012) que trabalharam com amostras de solos da região do Cerrado peneiradas a 2,0 mm. Por outro lado, os valores obtidos ficaram abaixo daqueles apresentados por Brunet et al. (2007) ($R^2_v=0,86$ e $SEP_v=2,30$) que também trabalharam com amostras de solos do cerrado brasileiro contendo partículas $\leq 0,20$ mm.

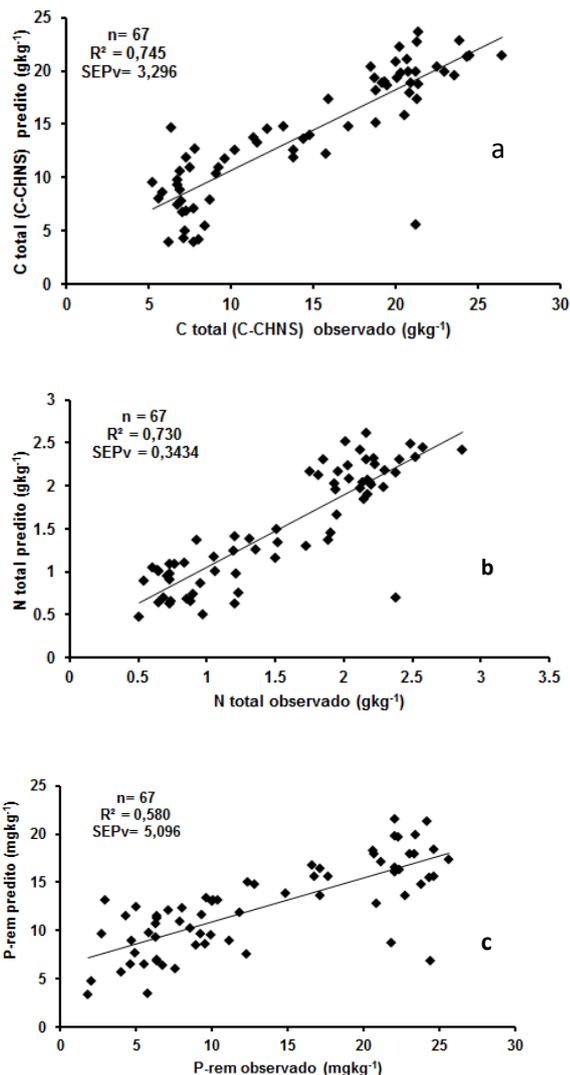


Figura 1. Resultados da etapa de validação dos modelos de predição para C-total (a), N-total (C-CHN) (b) e P-rem (c) em amostras de solos derivados do basalto da região norte do PR. Amostras com partículas menores que 0,2 mm.

Para o conteúdo de nitrogênio total (Figura 1b) o modelo construído apresentou $R^2_v=0,73$ superando o que foi obtido por Marchão, Becquer e Brunet (2011) ($R^2_v=0,58$)

com amostras de solos de cerrado tamisadas a 2,0 mm e ficou muito próximo do $R^2_v=0,78$ apresentado por Brunet et al. (2007) que também trabalharam com amostras de solo de cerrado com partículas $\leq 0,20$ mm. A semelhança entre os últimos valores pode ser um bom indicativo da necessidade de padronização das amostras quanto ao tamanho das partículas, uma vez que foram obtidos com solos de origem e composição diferentes. De acordo com BRUNET et al. (2007) e BARTHÈS et al. (2008) amostras de solo tamisadas a 0,20 mm são mais homogêneas favorecendo a obtenção de modelos de maior acurácia, robustez e precisão.

Na avaliação de formas de fósforo de amostras de solo derivados de rochas basálticas só se obteve ajustes de modelos para o fósforo remanescente (P-rem, Figura 1-c), mesmo assim, o coeficiente de validação ($R^2_v=0,58$). Apesar de superar $R^2_v=0,40$ apresentado por Felix et al. (2014), que também trabalharam como solos derivados de basaltos, o coeficiente de validação obtido neste estudo foi considerado baixo, não podendo indicar o modelo desenvolvido para substituir o método convencional.

Se por um lado essas ocorrências indicam certa dificuldade para o emprego da técnica da espectroscopia em substituição aos métodos tradicionais, por outro, indicam a necessidade de mudança de estratégia quanto à forma de obtenção dos espectros NIR. Poderia em estudos futuros substituir o escaneamento das amostras pela obtenção direta dos espectros da solução de equilíbrio utilizada no método convencional para avaliação do P-rem. De acordo com Xiaobo et al., (2010) o fósforo é considerado componente secundário, para ser detectado pela técnica NIRS precisaria estar ligado a algum constituinte primário como carbono e outras moléculas orgânicas ou à estrutura dos minerais constituintes do solo.

CONCLUSÕES

Os valores dos coeficientes de determinação para calibração e de correlação para validação foram sempre maiores para amostras de solos com partículas menores que 0,20 mm.

Modelos considerados satisfatórios para predição de atributos químicos em amostras de solos basálticos só foram obtidos para o conteúdo total de carbono ($R^2_v=0,74$) e nitrogênio ($R^2_v=0,73$).



Para formas fósforo disponível ou remanescente não foram obtidos modelos preditivos satisfatórios, indicando a necessidade de novos estudos.

Referencias Bibliográficas

ALVAREZ V., V. H.; NOVAIS, R. F.; DIAS, L. E. & OLIVEIRA, J. A. Determinação e uso do fósforo remanescente. B. Inf. SBCS, 25:27-33, 2000.

BARTHÈS, B.G.; BRUNET, D.; HIEN, E.; ENJALRIC, F.; CONCHE, S.; FRESCHET, G.T.; ANNUNZIO, R.; TOUCET-LOURI, J. Determining the distributions of soil carbon and nitrogen in particle size fractions using near-infrared reflectance spectrum of bulk soil samples. Soil Biology & Biochemistry, v.40, p.1533-1537, 2008.

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.

CLAESSEN MEC (ORG). 1997. Manual de métodos de análise de solo. 2nd ed., Embrapa-CNPS, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 212 p.

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

MARCHÃO, R.L.; BECQUER, T.; BRUNET, D. Predição dos Teores de Carbono e Nitrogênio do Solo Utilizando Espectroscopia de Infravermelho Próximo. 1ª

Edição. Planaltina: Boletim de Pesquisa de Desenvolvimento/Embrapa Cerrados, 2011, p.21.

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

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

REEVES III, J.B.; MCCARTY, G.W.; MEISINGER, J.J. Near infrared reflectance spectroscopy for the analysis of agricultural soils. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 7:179- 193. 1999.

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

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

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

VISCARRA ROSSEL, R.A.; WALVOORT, D.J. J.; McBRATNEY, A.B.; JANIK, L.J.; SKJEMSTAD, J.O. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. Geoderma, 131:59-75. 2006.

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.