

Potencial da espectroscopia Vis-Nir na Predição de Fósforo disponível, Fósforo Remanescente e Matéria Orgânica em solos de basalto do Paraná¹

Osmar Rodrigues Brito⁽²⁾, Jaqueline Cazado Felix⁽³⁾, Pedro Rodolfo S. Vendrame⁽⁴⁾, Robélio L. Marchão⁽⁵⁾, Maria de Fátima Guimarães⁽²⁾, Thierry Becquer⁽⁶⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com apoio financeiro da Fundação Araucária.

⁽²⁾ Professor do Departamento de Agronomia, Universidade Estadual de Londrina. Londrina, PR. Email: osmar@uel.br.

⁽³⁾ Graduanda do curso de Agronomia da Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR. ⁽⁴⁾ Professor do Departamento de Geociências, Universidade Estadual de Londrina. Londrina, PR. ⁽⁵⁾ Pesquisador da Embrapa Cerrados, Planaltina, DF. ⁽⁶⁾ Pesquisador do Institut de Recherche pour le Développement, UMR 210 Eco&Sols, Montpellier, França.

RESUMO: Técnicas espectroscópicas como a espectroscopia de reflectância do visível e infravermelho próximo (VIS-NIRS) podem ser utilizadas para avaliar de forma simultânea, diversos atributos do solo a partir do seu espectro de reflectância. Este trabalho foi realizado com o objetivo de desenvolver e avaliar um protocolo para predição dos teores de fósforo disponível, fósforo remanescente e matéria orgânica do solo em amostras de Latossolos e Nitossolos desenvolvidos sobre basalto da região norte do estado do Paraná. Foram coletadas 75 amostras de terra da camada 0-20 cm, em uma área de 25 ha, cultivada há vários anos sob a sucessão soja-milho. Foram realizadas as avaliações quimiométricas tradicionais do fósforo disponível, fósforo remanescente e matéria orgânica do solo. Na sequência as mesmas amostras foram escaneadas em um espectrômetro Foss NIRSystems QSD (Silver Spring, MD, USA) para obtenção dos espectros de absorção na região do visível e infravermelho próximo. Utilizando o software WinISI IV v. 4.2 foi possível construir os modelos de predição. Foi possível verificar que o modelo proposto apresentou bons indicadores apenas para a matéria orgânica do solo. Entretanto, maior número de resultados deverá ser inserido nos modelos para testar com mais precisão a validação desta metodologia em solos desenvolvidos de basalto.

Termos de indexação: predição, validação, quimiometria.

INTRODUÇÃO

A quantificação dos atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos tem sido realizada mediante emprego de métodos analíticos que muitas vezes são considerados lentos, caros e geram passivos de impacto ambiental. Ainda que os

métodos analíticos tenham boa acurácia, os erros inerentes ao processo de calibração minimizam a precisão e a reprodutibilidade de resultados. A adoção de técnicas espectroscópicas tais como a espectroscopia de reflectância do visível e infravermelho próximo (sigla em inglês VIS-NIRS) pode contornar estes problemas permitindo avaliar de forma simultânea, diversos atributos do solo a partir do seu espectro de reflectância (Viscarra Rosselet et al., 2006).

Brito et al. (2012) não observaram bons resultados de predição na faixa do NIR para o fósforo disponível (P-dis) em Latossolos do Cerrado, quando utilizaram o extrator Mehlich-1. Estes mesmos autores verificaram ainda excelente predição dos teores de P remanescente (Prem). No caso específico de solos desenvolvidos de basalto, ainda não foram testadas calibrações para P-dis, Prem e matéria orgânica do solo (MOS) utilizando VIS-NIRS.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostragem e Análises Convencionais de Solos

A área de estudo localiza-se no município de Bela Vista do Paraíso, PR, situada a 51° 12' de longitude Oeste e 22° 57' de latitude Sul e aproximadamente 500 m acima do nível do mar. As classes de solos descritas na área correspondem à Latossolos e Nitossolos Vermelhos de textura muito argilosa, com relevo suavemente ondulado. Foram coletadas 75 amostras de solo da camada 0-20 cm, distribuídas em uma área de 25 ha, submetida à sucessão soja - milho. As análises convencionais foram realizadas no laboratório de solos da Universidade Estadual de Londrina, seguindo métodos propostos por Claessen (1997). Os teores de fósforo disponíveis foram determinados após extração com a solução extratora Mehlich-1 (H₂SO₄



0,0125 mol L⁻¹ + HCl 0,050 mol L⁻¹) e fósforo remanescente (P-rem) foi determinado na solução de equilíbrio após agitação de 5,0 g de solo por uma hora, em solução preparada com 50 mL de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, contendo 60 mg L⁻¹ de P e decantação por 16 horas (ALVAREZ et al., 2000). O conteúdo de matéria orgânica foi estimado com base no carbono orgânico total, determinado pelo método da oxidação por dicromato de potássio (Walkley e Black). Os dados obtidos foram submetidos a análises estatísticas descritivas para cálculos dos valores médios, mínimos, máximos e desvio-padrão.

Obtenção dos espectros NIRS

As amostras de solos, 75 no total, foram escaneadas em um espectrômetro Foss NIRSystems QSD (Silver Spring, MD, USA) para obtenção dos espectros de absorção na região do visível e infravermelho próximo, que compreendeu os comprimentos de ondas entre 400 e 2500 nm. Amostras de solo de aproximadamente 5 cm³ de terra fina (< 2 mm) foram colocadas em uma cubeta cilíndrica de 50 mm de diâmetro com uma janela de quartzo para a coleta dos dados espectrais. Os dados espectrais foram registrados no modo de reflectância (R) do equipamento para compor um espectro com 1050 pontos divididos a cada 2nm. Os dados obtidos foram expressos em absorbância (A), representados pelo logaritmo do inverso da reflectância ($A = \log [1/R]$).

Modelo de predição

Os dados espectrais foram analisados utilizando o software WinISI IIIv. 4.2 (FossNIRSystems/TecatorInfrasoftInternational, LLC, Silver Spring, MD, USA). A primeira derivada foi utilizada em conjunto com uma transformação normal padrão da variância (SNVD) visando reduzir o efeito do tamanho de partículas, reduzir a variação de base e retirar o efeito de tendência linear e curvilínea de cada espectro. Uma análise de componentes principais (ACP) foi aplicada no conjunto das 75 amostras e as componentes principais resultantes foram utilizadas para medir a distância de Mahalanobis (H). O valor de H permitiu testar a homogeneidade dos dados e as amostras com um valor de H superior a 3 foram consideradas "outliers" e eliminadas do modelo. Um conjunto de 60 amostras selecionadas como sendo as mais representativas de toda a população foi utilizado pelo software para construir o modelo preliminar de calibração. As demais amostras (15), correspondentes ao conjunto de validação, foram utilizadas para avaliação da acurácia de predição do

modelo. Uma regressão por quadrados mínimos parciais modificada (mPLS) foi utilizada para correlacionar os valores de referência com os dados espectrais do conjunto de calibração (Shenk e Westerhaus, 1991). Um procedimento de validação cruzada foi realizado para determinar o número ótimo de termos no qual o erro de predição para o modelo de regressão é minimizado. A performance do modelo de calibração foi expressa pelo erro padrão da calibração (SEC), pelo coeficiente de determinação da calibração (R²), pelo erro padrão da validação cruzada (SECV) e ainda pela taxa de desvio de performance (RPD), que expressa a relação entre o desvio padrão e o valor de SECV. Posteriormente, a acurácia do modelo foi avaliada por meio do conjunto de validação, utilizando o erro padrão da predição (SEP).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1 estão apresentados os valores de P-dis, Prem e MOS obtidos pelas metodologias padrões. O valor médio de P disponível foi de 16,9 mg/kg³ com amplitude de variação de 2,0 a 69,2 mg/kg. De acordo com informações da Embrapa (2003), pode-se considerar que os teores de P-dis variam entre as classes muito baixo a muito alto. Os valores de Prem apresentaram amplitude entre 11,1 e 27,7 mg.L⁻¹, com valor médio de 16,5 mg.L⁻¹. A amplitude dos valores de Prem para estes solos pode ser considerada pequena se comparada à observada por Brito et al. (2012) para solos do Cerrado, que verificaram valor mínimo de 0,1 e máximo de 41,2 mg.L⁻¹. Esta menor amplitude dos valores de Prem para os solos do basalto pode ser atribuída à homogeneidade da textura e mineralogia, pois, de acordo com Fontes & Weed (1996) quanto maiores os conteúdos de argila e oxidróxidos de ferro e alumínio, maior será a capacidade de adsorção de P e consequentemente menores serão os valores de P-rem. O teor médio de matéria orgânica obtido foi de 38,5 g kg⁻¹ com amplitude de variação de 27,1 a 58,2 g kg⁻¹. O teor médio pode ser considerado adequado para os solos desenvolvidos do basalto. No entanto, quando se avalia a amplitude de variação, verifica-se, em alguns pontos, teores abaixo do nível considerado adequado, demonstrando irregularidade na distribuição da matéria orgânica do solo, provavelmente em função do manejo.

Os coeficientes de determinação das calibrações foram de 0,18, 0,37 e 0,61 e os erros padrões das validações cruzadas (SECV) foram de 10,02 mg.kg⁻¹, 1,87 mg.L⁻¹ e 4,97 g.kg⁻¹ para P-disp, Prem e MOS, respectivamente (tabela 2). Estes



resultados demonstram que o modelo de predição pode ser considerado robusto apenas para a MOS. Brito et al., (2012) também verificaram baixa acurácia na predição de Pdis em solos do Cerrado, mas, por outro lado, quando testaram um modelo para a predição do Prem, verificaram bons indicadores. A baixa acurácia do modelo proposto para a predição do Prem em solos de basalto pode estar ligada a homogeneidade mineralógica destes solos, com baixa amplitude dos valores de Prem, como discutido anteriormente. O valor do coeficiente de determinação (0,49) para a validação dos conteúdos de MOS demonstra certa acurácia da predição do modelo. Estes resultados indicam ainda que o protocolo proposto para a sua predição, baseada na utilização da espectroscopia de reflectância do visível e infravermelho próximo, poderá ser utilizado em substituição parcial às análises convencionais, com a vantagem de se ganhar em agilidade na avaliação da MOS, reduzindo a quantidade de análises de referência necessárias para sua quantificação. Entretanto, um maior número de resultados deverá ser inserido nos modelos para testar com mais acurácia a validação desta metodologia.

CONCLUSÃO

O modelo testado para a predição dos teores de P disponível e P remanescente não apresentou indicadores adequados;

A espectroscopia de reflectância no visível e infravermelho próximo (NIRS) poderá ser utilizada na predição do conteúdo de matéria orgânica;

Maior número de resultados deverá ser inserido nos modelos para testar com mais acurácia a validação desta metodologia para solos desenvolvidos de basalto

Citações 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.

BRITO, O.R.; VENDRAME P.R.S.; MARCHÃO, R.L, SCHNITZER, J.A. GUIMARÃES, M.F. ⁽¹⁾, BRUNET, D.; BECQUER, T. Espectroscopia do Visível e Infravermelho Próximo (Vis-Nir) na Predição de Formas de Fósforo em Latossolos. Fertbio, Maceió, AL. 2012.

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

FONTES, M.P.F. & WEED, S.B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationship with specific surface area and mineralogy. Geoderma, 72:37-51, 1996

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

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.

AGRADECIMENTOS

À Fundação Araucária através do edital 05/2011, projeto intitulado "Uso da espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) como ferramenta para caracterização química e mineralógica de solos da região Norte do Paraná".

Tabela 1. Resultados da estatística descritiva para dados oriundos das análises de referência.

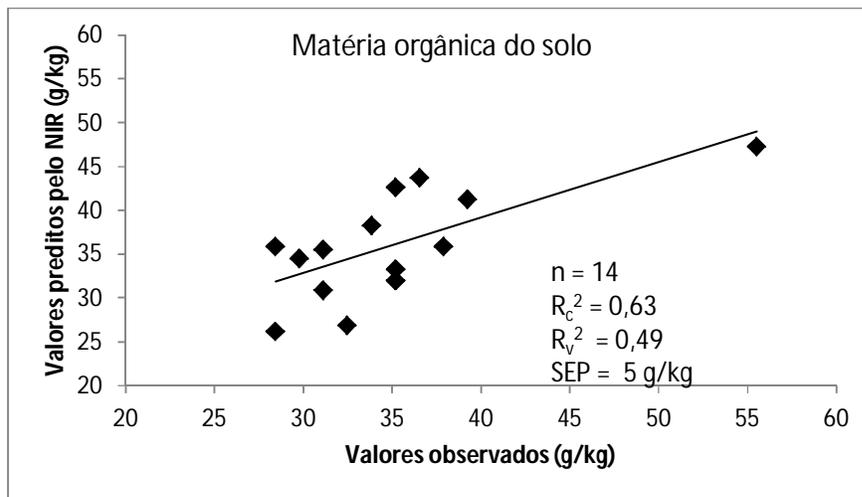
Variável	Média	DP	Mínimo	Máximo
P-disp (mg.kg ⁻¹)	16,93	12,64	2,01	69,16
Prem (mgL ⁻¹)	16,50	2,81	11,13	27,74
MOS (g.kg ⁻¹)	38,65	8,20	27,07	58,21

P-dis: fósforo disponível no extrator Mehlich-1. Prem: Fósforo Remanescente. MOS: matéria orgânica do solo. DP: Desvio padrão

Tabela 2. Estatística de calibração e validação do modelo de predição para as variáveis testadas.

Variável	Tratamento	Etapa de Calibração			Etapa de Validação			
		n1	SECV	R ² _c	n2	SEP	R ² _v	RPD _v
Pdis	SNVD 1441	60	10,02	0,18	14	10,19	0,21	0,41
Prem	SNVD 1441	60	1,87	0,37	14	3,08	0,00	0,48
MOS	SNVD 1441	60	4,97	0,63	14	5,04	0,49	1,24

n1: número de amostras na etapa de calibração após a eliminação de "outliers" ; SECV: erro padrão da validação cruzada, R²_c = Coeficiente de determinação do modelo na etapa de calibração, n2: número de amostras na etapa de validação, SEP = erro padrão da predição na etapa de validação R²_v = Coeficiente de determinação do modelo na etapa de validação, RPD_v = taxa de desvio de performance do modelo na etapa de validação.

**Figura 1.** Correlação entre os teores de Matéria Orgânica medidos pelo método de referência e os valores preditos pelo modelo da espectroscopia NIRS.