

## Potencial da Espectroscopia NIR na Predição da Retenção de Fósforo em Solos Tropicais<sup>(1)</sup>.

Ramaroson H.V.<sup>(2,6)</sup>, Brito O.R.<sup>(3)</sup>, Marchão R.L.<sup>(4)</sup>, Vendrame P.R.S.<sup>(5)</sup>,  
Rabeharisoa L.<sup>(6)</sup>, Becquer T.<sup>(6,7)</sup>.

<sup>(1)</sup>Trabalho executado com recursos da CAPES (Brasil) e Fundação Agropolis (França).

<sup>(2)</sup>University of Antananarivo. Faculté des Sciences, Option: Pédologie Appliquée. BP 3383 Route d'Andraisoro. Antananarivo 101, Madagascar.

<sup>(3)</sup> Departamento de Agronomia, Universidade Estadual de Londrina, Caixa Postal 6001, 86051-990 Londrina, PR, Brasil

<sup>(4)</sup> Embrapa Cerrados, BR 020, km 18, Caixa Postal 08223, Planaltina, DF, Brasil.

<sup>(5)</sup> Departamento de Geociências, Universidade Estadual de Londrina, Caixa Postal 6001, 86051-990 Londrina, PR, Brasil

<sup>(6)</sup> Laboratoire des Radiosotopes. BP 3383 Route d'Andraisoro. Antananarivo 101, Madagascar.

<sup>(7)</sup> IRD, UMR 210 Eco&Sols, CIRAD – INRA – SupAgro, 2 place Viala, Bâtiment 12, 34060 Montpellier Cedex 1, França..

**RESUMO:** Nos solos tropicais, os íons fosfato podem estar fortemente adsorvidos aos minerais com cargas positivas, tais como óxidos de Fe e Al. A avaliação dos teores de P remanescente e P disponível nos solos são práticas recomendadas no manejo da fertilização. A avaliação dos atributos químicos do solo por métodos analíticos clássicos são lentos, caros e geram passivos de impacto ambiental. A espectrometria de reflectância tem sido aceita como um método rápido e não-destrutivo para avaliar as propriedades de solo, se tornando uma possível alternativa para substituir os métodos convencionais. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um protocolo para predição dos teores de P remanescente ( $P_{rem}$ ), P total ( $P_{tot}$ ) e P disponível ( $P_{dis}$ ) em amostras de Latossolos do Cerrado brasileiro e dos planaltos de Madagascar. Os modelos testados permitem inferir que houve boa calibração para o  $P_{rem}$  nos solos do Brasil e de Madagascar, embora apenas para os solos brasileiros a etapa de validação do modelo foi considerada satisfatória. Não foi possível estabelecer um protocolo/modelo de calibração e validação para as demais variáveis testadas.

**Termos de indexação:** Fósforo remanescente; Espectrometria infravermelho; Quimiometria.

### INTRODUÇÃO

Comparado aos outros macronutrientes, o fósforo (P) é de longe o menos móvel e disponível para as plantas na maioria das condições do solo. Portanto, ele é muitas vezes o principal fator limitante para o crescimento das plantas (Hinsinger, 2001). Nos solos tropicais, os íons fosfato podem estar fortemente adsorvidos aos minerais com cargas positivas, tais como óxidos de Fe e Al (Fontes & Weed, 1996).

Tradicionalmente, a quantificação dos atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos tem sido

feita utilizando métodos analíticos (Claessen, 1997) que muitas vezes são considerados lentos, caros e geram passivos de impacto ambiental. A espectrometria de reflectância tem sido utilizada como um método rápido e não destrutivo para avaliar as propriedades de solo, se tornando uma possível alternativa para substituir os métodos convencionais de laboratório de análise de solo (McBratney et al., 2006; Viscarra Rossel et al., 2006; Marchão et al., 2011; Vendrame et al. 2012). Atualmente, espectrômetros de visível, infravermelho próximo (NIR) e infravermelho médio (MIR) estão cada vez mais disponíveis nos laboratórios.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e avaliar um protocolo para predição dos teores de P remanescente ( $P_{rem}$ ), P total ( $P_{tot}$ ) e P disponível ( $P_{dis}$ ) em amostras de Latossolos do Cerrado brasileiro e dos planaltos de Madagascar.

### MATERIAL E MÉTODOS

#### Amostragem dos Solo

Os solos brasileiros (130 no total) foram coletados nas camadas 0-20cm e 60-80cm em 65 pontos distribuídos na região do Cerrado entre os municípios de Goiânia, GO e Barra do Garças, MT, e nos municípios de Unaí e Paracatu, noroeste do estado de Minas Gerais. Os solos malgaxes (605 no total) foram coletados nas camadas 0-10, 10-20, 20-30, 50-60 e 80-90 cm em 119 localidades no planalto de Madagascar, denominado "Hautes Terres", às margens das rodovias, entre as cidades de Antananarivo e Fianarantsoa (RN 7), Antsirabe e Betafo (RN 34), Antananarivo e Tsiranomandidy (RN 1) e Antananarivo e Ambatondrazaka (RN 44). A classificação dos solos foi baseada nas observações de campo, considerando a profundidade do horizonte B, o conteúdo de minerais primários, assim como algumas



determinações analíticas como a distribuição do tamanho de partículas e a relação molecular  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ki) (dados não apresentados). Todos os solos brasileiros foram classificados como Latossolos e os solos de Madagascar como Latossolos e Argissolos.

### Analises Convencionais de Solos

As análises convencionais nos solos brasileiros foram realizadas nos laboratórios de solos da Embrapa Cerrados e da Universidade Estadual de Londrina, seguindo métodos propostos por Claessen (1997). Na TFSA foram determinados os teores de P disponível (P-dis) após extração com o reagente Mehlich-1. O P 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  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$ , que continha 60 mg  $\text{L}^{-1}$  de P e decantação por 16 horas (ALVAREZ et al., 2000). Os teores totais de P (P-tot) foram determinados em ICP-AES após extração com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

As análises convencionais nos solos de Madagascar foram realizadas no laboratório de Radioisótopos da Universidade de Antananarivo, seguindo métodos propostos por Claessen (1997). O P total (Ptot) foi determinado por colorimetria após digestão com ácido perclórico e o P disponível foi determinado em ICP-AES após extração com resina trocadora de ânions. O P remanescente (Prem), de acordo com a metodologia de Alvarez et al. (2000), descrita anteriormente.

### Coleta e análise de dados espectrais

A reflectância das amostras de solos foi determinada na região do infravermelho próximo usando um espectrofotômetro Foss NIRSystems 5000 (Silver Spring, MD, USA) para os solos de Madagascar e na região do visível e infravermelho próximo com um espectrofotômetro Foss NIRSystems QSD (Silver Spring, MD, USA) para os solos brasileiros.

Os dados espectrais foram analisados utilizando o software WinISI III v. 4.2 (Foss NIRSystems/Tecator Infracore International, LC, Silver Spring, MD, USA).

Foi aplicada a análise de componentes principais (ACP) nos conjuntos de 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 90 amostras para os solos brasileiros e

110 para os solos de Madagascar, foram selecionados como sendo os mais representativos de toda a população e foram utilizados pelo software para construir os modelos de calibração. As demais amostras, 36 para os solos brasileiros e 39 para os solos de Madagascar, correspondentes ao conjunto de validação, foram utilizadas para avaliação da acurácia de predição dos modelos. Regressões por quadrados mínimos parciais modificadas (mPLS) foram utilizadas para correlacionar os valores de referência com os dados espectrais dos conjuntos 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 dos modelos de calibração foi expressa pelo erro padrão da calibração (SEC), pelo coeficiente de determinação da calibração ( $R^2$ ), 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-tot, P-dis e P-rem para os solos de Madagascar e do Brasil. Os teores de Ptot variaram entre 0,2 e 8,9 g  $\text{kg}^{-1}$  para os solos de Madagascar e entre 0,1 e 3,6 g  $\text{kg}^{-1}$  para os solos do Brasil, com valores médios de 3,2 e 0,9 g  $\text{kg}^{-1}$ , respectivamente. Seguindo a mesma tendência observada para o Ptot, os valores de Pdis apresentaram grande amplitude, variando entre 0,0 e 43,8 mg  $\text{kg}^{-1}$  para os solos de Madagascar e entre 0,0 e 38,2 mg  $\text{kg}^{-1}$  para os solos do Brasil, com valores médios de 2,8 e 1,4 mg  $\text{kg}^{-1}$ , respectivamente. Para o Prem, a amplitude foi de 1,2 e 47,4 mg  $\text{L}^{-1}$  para os solos de Madagascar e de 5,2 e 40,8 mg  $\text{L}^{-1}$  para os solos do Brasil, com valores médios de 23,6 e 23,0 mg  $\text{L}^{-1}$ , respectivamente. A amplitude de variação verificada em todas as formas de P indica que entre as amostras analisadas deve haver uma grande variação na textura e na mineralogia. De acordo com Novais et al. (2007) no caso dos solos tropicais quanto maiores forem os conteúdos de argila e oxidróxidos de ferro e alumínio, maior será a capacidade de adsorção de P e consequentemente apresentarão menores valores de P-rem.

O  $P_{rem}$  foi bem calibrado e validado pelo NIRs nos Latossolos brasileiros ( $R^2_c = 0,89$  e  $R^2_v = 0,92$ ).



Já para os solos de Madagascar, os indicadores da calibração e validação foram inferiores ( $R^2_c = 0,77$ ;  $R^2_v = 0,47$ ), demonstrando que, embora a calibração tenha sido adequada ( $R^2 > 0,7$ ) os modelos testados não apresentaram capacidade de prever os teores de P disponível (Pdis) e o P total foram mal calibrados e previstos tanto para os solos brasileiros ( $R^2_c = 0,34$  e  $0,42$ ;  $R^2_v = 0,02$  e  $0,02$ , respectivamente) quanto para os solos de Madagascar ( $R^2_c = 0,23$  e  $0,21$ ;  $R^2_v = 0,36$  e  $0,20$ , respectivamente) (Figuras 1a e 1b).

### CONCLUSÕES

Os modelos testados permitem inferir que houve uma boa calibração para o P disponível para os Latossolos do Brasil e de Madagascar, embora apenas para os solos brasileiros a etapa de validação do modelo foi considerada satisfatória. Não foi possível estabelecer um protocolo/modelo de calibração e validação para Ptotal e Pdisponível para os solos tropicais testados.

### AGRADECIMENTOS

À CAPES, através do Edital CGCI nº045/2010, e à Fundação Agropolis, através do Edital nº1002-006, pelo apoio financeiro (Programa CAPES-Fundação Agropolis; projeto "InfraRed Spectrometry as a tool to model inorganic and organic phosphorus availability in tropical soils under conservation systems"). A Fundação Agropolis através do Edital nº1001-009, no âmbito do projeto "Ecological services of legumes for nitrogen and phosphorus biogeochemical cycles and C sequestration in cereal cropping systems in Africa and the Mediterranean basin" pela concessão de bolsa ao primeiro autor.

### REFERÊNCIAS

ALVAREZ, V.H. & FONCECA, D.M. Definição de doses de fósforo para determinação da capacidade máxima de adsorção de fosfatos e para ensaios em casa de vegetação. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 25:27-33, 1990.

CLAESSEN, M.E.C. (ORG). Manual de métodos de análise de solo. 2nd ed., Embrapa-CNPS, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1997. 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.

HINSINGER, P. Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. *Plant and Soil*, 237:173-195, 2001.

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

MCBRATNEY, A.B.; MINASNY, B. & VISCARRA ROSSEL, R. Spectral soil analysis and inference systems: A powerful combination for solving the soil data crisis. *Geoderma*, 136:272-278, 2006.

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

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* 63, 743-753, 2012.

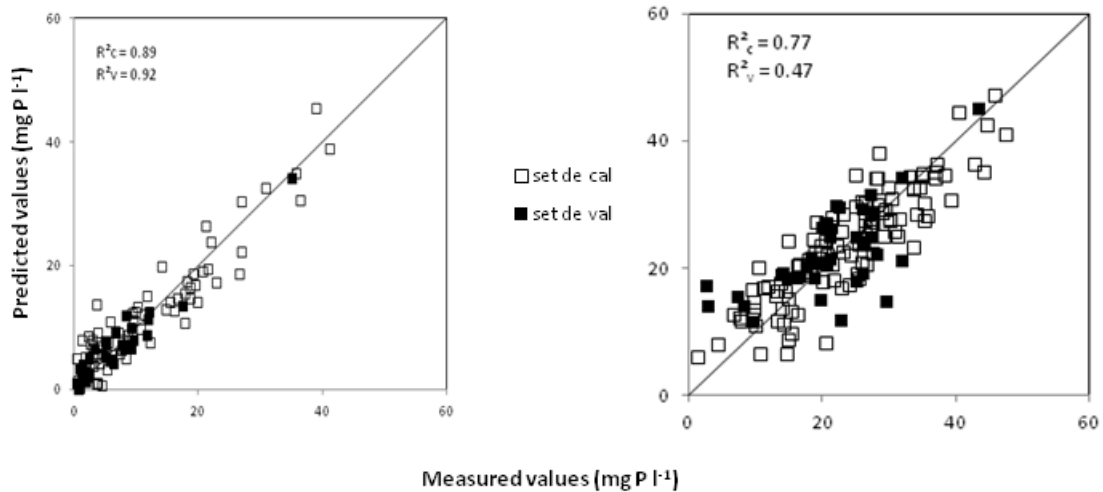
VISCARRA ROSSEL, R.A.; WALVOORT, D.J.J.; MCBARTNEY, A.B.; JANIK, L.J. & SKJEMSTAD, J.O. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectrometry for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma*, 131:59-75, 2006.

**Tabela 1** - Resultados da estatística descritiva das análises de referência.

Variáveis	Média	DP	Mínimo	Máximo
<i>Madagascar</i>				
P <sub>tot</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	3.2	1.9	0.2	8.9
P <sub>dis*</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	2.8	9.5	0.06	43.8
P <sub>rem</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	23.0	9.5	1.2	47.4
<i>Brasil</i>				
P <sub>tot</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	0.9	0.5	0.1	3.6
P <sub>dis**</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	1.4	4.0	0.0	38.2
P <sub>rem</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	23.6	10.7	5.2	40.8

\*extraído com resina trocadora de ânions

\*\*extraído com solução Mehlich-1



**Figura 1** - Resultados obtidos por validação cruzada para o P remanescente. (a) Brasil: o conjunto de calibração (set de cal) foi de 90 amostras e o conjunto de validação (set de val) foi de 36 amostras com o Vis-NIR; (b) Madagascar: o conjunto de calibração (set de cal) foi de 110 amostras e o conjunto de validação (set de val) foi de 39 amostras com o -NIR.