

## Correlação espacial entre óxidos de ferro e emissão de CO<sub>2</sub> do solo<sup>(1)</sup>

**Angélica Santos Rabelo de Souza Bahia<sup>(2)</sup>; José Marques Júnior<sup>(3)</sup>; Alan Rodrigo Panosso<sup>(4)</sup>; Livia Arantes Camargo<sup>(5)</sup>; Newton La Scala Júnior<sup>(6)</sup>.**

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos da FAPESP e CNPq.

<sup>(2)</sup> Pós-graduanda (Doutorado); Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Departamento de Solos e Adubos; Jaboticabal, SP; [angelicasantosrabelo@yahoo.com.br](mailto:angelicasantosrabelo@yahoo.com.br); <sup>(3)</sup> Prof. Dr. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Departamento de Solos e Adubos; <sup>(4)</sup> Prof. Dr. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Departamento de Matemática; <sup>(5)</sup> Pós-doutoranda; Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Departamento de Solos e Adubos; <sup>(6)</sup> Prof. Dr. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Departamento de Ciências Exatas.

**RESUMO:** A espectroscopia UV/VIS/NIR é uma técnica muito útil para determinar as propriedades físicas, químicas e mineralógicas do solo. Entendendo que a emissão de CO<sub>2</sub> depende dos atributos do solo, o objetivo deste trabalho foi investigar a relação entre a emissão de CO<sub>2</sub> e as propriedades mineralógicas de um Latossolo utilizado para o cultivo de cana-de-açúcar. As amostras de solo foram coletadas nos pontos de cruzamento de um gradeado irregular, georreferenciadas com distâncias mínimas de 0,5 m, cobrindo uma área total de 50 x 50 m (89 pontos). A respiração do solo foi medida com dois sistemas portáteis LI-8100. Os espectros foram registrados a cada 0,5 nm no intervalo de comprimento de onda de 380 a 730 nm em um espectrofotômetro UV/VIS/NIR. Os atributos apresentam estrutura de dependência espacial. A metodologia pesquisada pode auxiliar nos estudos da variabilidade espacial da respiração do solo e na elaboração de mapas das áreas com maior e menor potencial de emissão de CO<sub>2</sub> do solo.

**Termos de indexação:** hematita, goethita, semivariograma cruzado.

### INTRODUÇÃO

A espectroscopia de reflectância difusa (ERD) tem potencial para substituir grande parte das metodologias convencionais de análise do solo, assegurando a qualidade e especificidade necessárias para estas análises (Viscarra Rossel et al., 2006; Ben-Dor et al., 2008). A vantagem desta técnica em relação aos métodos tradicionais está na análise múltipla de constituintes, rapidez e menor custo, além de não ser poluente por não utilizar produtos químicos ou reagentes.

A ERD fornece informações de maneira mais rápida e prática sobre os atributos físicos, químicos e mineralógicos, e em especial, atributos mineralógicos, quando comparado a outras técnicas,

como a difração de raios-X e a espectroscopia Mossbauer (Tittonel et al., 2008).

La Scala et al. (2000), em estudo sobre a variabilidade espacial da respiração do solo encontraram correlação significativa entre a emissão de CO<sub>2</sub> do solo (FCO<sub>2</sub>) e o teor de carbono orgânico e ferro extraído das argilas, atributos estes fortemente relacionados à reflectância espectral dos solos. Assim, dados adquiridos pela ERD poderiam melhorar as relações com FCO<sub>2</sub> na área.

A aquisição das leituras da respiração do solo, visando inventários das emissões de CO<sub>2</sub> torna-se difícil em áreas grandes, pois o custo e o tempo para realizar essas medições são muitas vezes proibitivos, além do que a respiração do solo apresenta variação espaçotemporal, o que reflete na variabilidade espacial do mapeamento desse solo. Assim, a ERD mostra seu potencial como método alternativo de quantificação indireta dos atributos do solo inclusive da emissão de CO<sub>2</sub>, principalmente em grandes áreas.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi investigar a relação entre a emissão de CO<sub>2</sub> e as propriedades mineralógicas de um Latossolo utilizado para o cultivo de cana-de-açúcar.

### MATERIAL E MÉTODOS

O material geológico da área estudada está na transição arenito/basalto, relacionado aos arenitos do Grupo Bauru, Formação Adamantina e basaltos do Grupo São Bento, Formação Serra Geral. Segundo a classificação proposta pela EMBRAPA (2006), o solo da área é um Latossolo Vermelho Eutroférico, textura muito argilosa (LVef), cultivado com cana-de-açúcar por mais de 30 anos. As amostras de solo foram coletadas nos pontos de cruzamento de um gradeado irregular, georreferenciados com distâncias mínimas de 0,5 m, na profundidade de 0,00-0,20 m, cobrindo uma área total de 50 x 50 m, totalizando 89 pontos.

A emissão de CO<sub>2</sub> do solo (FCO<sub>2</sub>) foi avaliada utilizando-se dois sistemas portáteis LI-8100

fabricado pela companhia LI-COR. O sistema LI-8100 monitorou as variações da concentração de  $\text{CO}_2$  no interior da câmara por meio de espectroscopia de absorção óptica, na região espectral do infravermelho. A câmara de solos é um sistema fechado com volume interno de  $854,2 \text{ cm}^3$  e área circular de  $83,7 \text{ cm}^2$  que foi acoplada sobre um colar de PVC, previamente inserido no solo, em cada um dos pontos amostrais.

Para a obtenção dos espectros de reflectância foi moído aproximadamente 1 g de TFSA ( $< 2,0 \text{ mm}$ ) em um almofariz de ágata até obtenção de coloração constante. Em seguida, o pó triturado foi colocado em um porta-amostra com um espaço cilíndrico de 16 mm de diâmetro. Informações mais detalhadas sobre a utilização deste método são apresentadas por Torrent & Barrón (1993) e Barrón et al. (2000).

Os espectros foram registrados a cada 0,5 nm, com uma velocidade de digitalização de  $145,93 \text{ nm min}^{-1}$  no intervalo de comprimento de onda de 380 a 730 nm em um espectrofotômetro Lambda 950 UV/VIS/NIR da PerkinElmer equipado com uma esfera integradora de 150 mm. O branco (padrão) utilizado como valor de referência foi o spectralon, feito de teflon refletivo da Labsphere. Os dados dos espectros de reflectância salvos em arquivo ASCII foram transformados em CSV e analisados por uma série de programas BASIC-DOS (Barrón, 1998).

Os espectros de reflectância difusa foram transformados em segunda derivada da função Kubelka-Munk [ $f(KM) = (1-R)^2/2R$ ] (Kosmas et al., 1984; Scheinost et al., 1998). Posteriormente, foram determinadas as amplitudes de bandas relacionadas com a goethita ( $A_{Gt}$ ) e com a hematita ( $A_{Hm}$ ), associados aos respectivos comprimentos de onda 425 e 450 nm e de 530 a 575 nm.

Com os valores das amplitudes das bandas de absorção  $A_{Gt}$  e  $A_{Hm}$  foi feita a correlação com a quantidade estimada dos referidos minerais, segundo Scheinost et al. (1998). Com os teores de Hm e Gt estimados pela espectroscopia foi feita uma correlação linear com a respiração do solo ( $\text{FCO}_2$ ), medidos no campo com o sistema portátil LI-8100.

Do total de pontos avaliados ( $N=89$ ), 90% foram utilizados nos procedimentos de modelagem e 10% para a validação externa dos modelos (Cerri et al., 2004). Valores observados e estimados foram utilizados para o cálculo da raiz quadrada do erro médio (RSME) e do erro médio (ME). Este processo confere um maior rigor ao modelo construído, diminuindo a incerteza de sua aplicabilidade em ambientes semelhantes. A caracterização da variabilidade espacial dos atributos estudados foi

realizada por meio da análise geoestatística, com base nos princípios estabelecidos pela hipótese intrínseca, com a modelagem de semivariogramas experimentais simples e cruzados, realizados no programa GS+ Versão 9.0 (Gamma Design Software, LLC, Plainwell, MI, EUA).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram encontradas correlações positivas e significativas entre respiração do solo e os atributos mineralógicos hematita ( $r = 0,64$ ,  $p < 0,01$ ) (**Figura 1a**) e goethita ( $r = 0,65$ ,  $p < 0,01$ ) (**Figura 1c**). Para avaliar se as variações espectrais observadas podem ser relacionadas com os valores de  $\text{FCO}_2$  avaliou-se o gráfico de valores medidos pelo método de referência ( $\text{FCO}_2$  real, medidos no campo) versus valores previstos ( $\text{FCO}_2$  estimado pela reflectância difusa), obtendo-se os gráficos de validação externa, com coeficientes de determinação de 0,93 para a hematita (**Figura 1b**) e 0,92 para teor de goethita (**Figura 1d**). Esses valores indicam que as curvas são válidas e, por isso, podem gerar resultados confiáveis.

Os valores observados de RMSE e ME indicam que os modelos de validação externa gerados apresentaram acurácia e precisão na predição dos valores da  $\text{FCO}_2$  a partir da Hm e Gt (**Figuras 1b e 1d**). Segundo Hengl (2007), valores de RMSE  $< 0,71$  indicam que os modelos captaram mais de 50% da variabilidade dos pontos utilizados para a validação externa. Outro fato que deve ser considerado são os altos valores de coeficiente de determinação e baixos valores de ME, sendo estes indicadores da precisão e viés do modelo produzido (Hengl, 2007).

Buscando correlacionar espacialmente os atributos mineralógicos com a emissão de  $\text{CO}_2$ , foi realizado o estudo de semivariogramas simples e cruzados entre estes atributos (**Figura 2**). O modelo esférico foi ajustado aos semivariogramas simples e cruzados para Gt e Hm, com exceção ao semivariograma simples da Hm (**Figura 2b**), o qual o modelo exponencial representou o melhor ajuste.

Os resultados mostram que a reflectância difusa é uma técnica de quantificação indireta dos atributos do solo que pode ser utilizada com auxílio no levantamento da emissão de  $\text{CO}_2$  do solo, concordando com La Scala et al. (2000), visto que o custo e o tempo envolvidos nessas medições são muitas vezes proibitivos e inviáveis para o monitoramento de grandes áreas para a aplicação na agricultura de precisão, potencial seqüestro de carbono e modelagem em nível de paisagem.

Vários trabalhos foram desenvolvidos no estudo da quantificação indireta dos atributos do solo. Porém, como o solo é um corpo natural e complexo



que apresenta grande variabilidade de seus atributos, é preciso mais informações que elucidem com mais exatidão a aplicabilidade dessas novas técnicas de mapeamento da variabilidade. Esse tipo de informação é de extrema importância, visto que parte da variabilidade da produção agrícola está associada, dentre outros fatores, com os atributos do solo e da paisagem. Notadamente, as relações entre a reflectância e a respiração do solo variam com o local, havendo a necessidade da realização de uma calibração em cada região ou tipo de solo, a fim de se conseguir previsões precisas das propriedades (Barrón et al., 2000).

### CONCLUSÕES

A espectroscopia de reflectância difusa além de ser um método eficiente na identificação de hematita e goethita, foi altamente correlacionada com os valores de respiração do solo medidos no campo. Isso prova que esta técnica é uma alternativa atraente para auxiliar o levantamento das emissões de CO<sub>2</sub> do solo.

### AGRADECIMENTOS

À FAPESP, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro. À Usina São Martinho pela concessão da área de estudo. Ao Prof. Dr. Vidal Barrón e Prof. Dr. Jose Torrent, da Universidade de Córdoba (UCO) pelos ensinamentos.

### REFERÊNCIAS

BARRÓN, V. 1998. Softwares de aplicação para transformação de dados, com base em programas BASIC-DOS. (Comunicação Pessoal).

BARRÓN, V.; MELLO, J.W.V.; TORRENT, J. Caracterização de óxidos de ferro em solos por espectroscopia de reflectância difusa. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V.; SCHAEFER, C.E.G.R., eds. Tópicos em ciência do solo. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. p.139-162.

BEN-DOR, E.; TAYLOR, R.G.; HILL, J.; DEMATTE, J.A.M.; WHITING, M.L.; CHABRILLAT, S.; SOMMER, S. Imaging spectrometry for soil applications. *Advances in Agronomy*, 97:321-392, 2008.

CERRI, C.E.P.; BERNOUX, M.; VOLKOFF, B.; VICTORIA, R.L.; MELILLO, J.M.; PAUSTIAN, K.; CERRI, C.C. Assessment of soil property spatial variation in an Amazon pasture: basis for selecting an agronomic experimental area. *Geoderma*, 123:51-68, 2004.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos.

Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Rio de Janeiro, 2006. 306p.

HENGL, T. A practical guide to geostatistical mapping of environmental variables. JRC Scientific and Technical Reports, Italy, 2007. 165p.

KOSMAS, C.S.; CURI, N.; BRYANT, R.B. Characterization of iron oxide minerals by second-derivative visible spectroscopy. *Soil Science Society American Journal*, 48:401-405, 1984.

LA SCALA, N.; MARQUES JR., J.; PEREIRA, G.T.; CORÁ, J.E. Carbon dioxide emission related to chemical properties of a tropical bare soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 32:1469-1473, 2000.

SCHEINOST, A.C.; CHAVERNAS, 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*, 46:528-536, 1998.

TITTONELL, P.; SHEPHERD, K.D.; VANLAUWE, B.; GILLER, K.E. Unravelling the effects of soil and crop management on maize productivity in smallholder agricultural systems of western Kenya - an application of classification and regression tree analysis. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 123:137-150, 2008.

TORRENT, J. & BARRÓN, V. Laboratory measurement of soil color: theory and practice. In: BIGHAM, J.M. & CIOLKOSZ, E.J., eds. *Soil color*. Soil Science Society American Journal, 1993. p.21-33.

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.

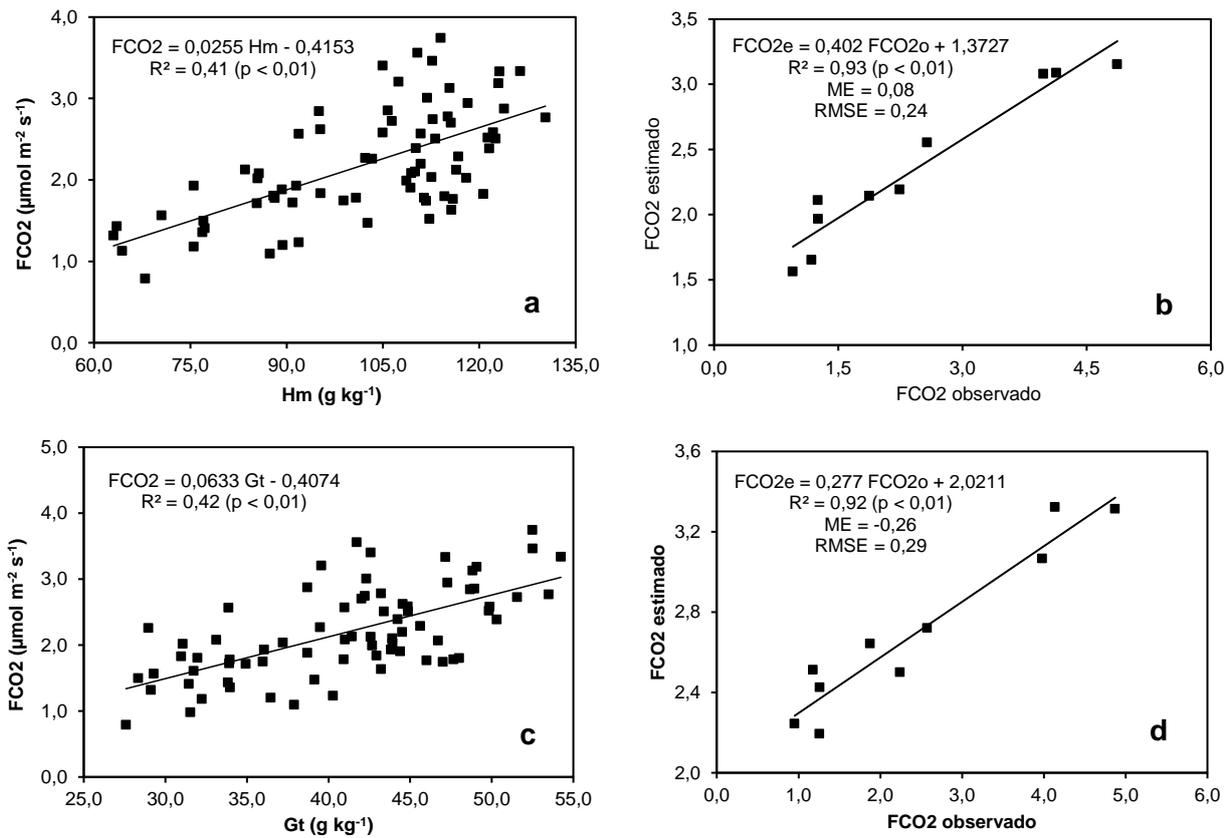


Figura 1 – Modelos de regressão linear entre a emissão de  $\text{CO}_2$  do solo (FCO2) e hematita (a) e goethita (c). Validação externa entre FCO2 observado e FCO2 estimado pela hematita (b) e goethita (d).

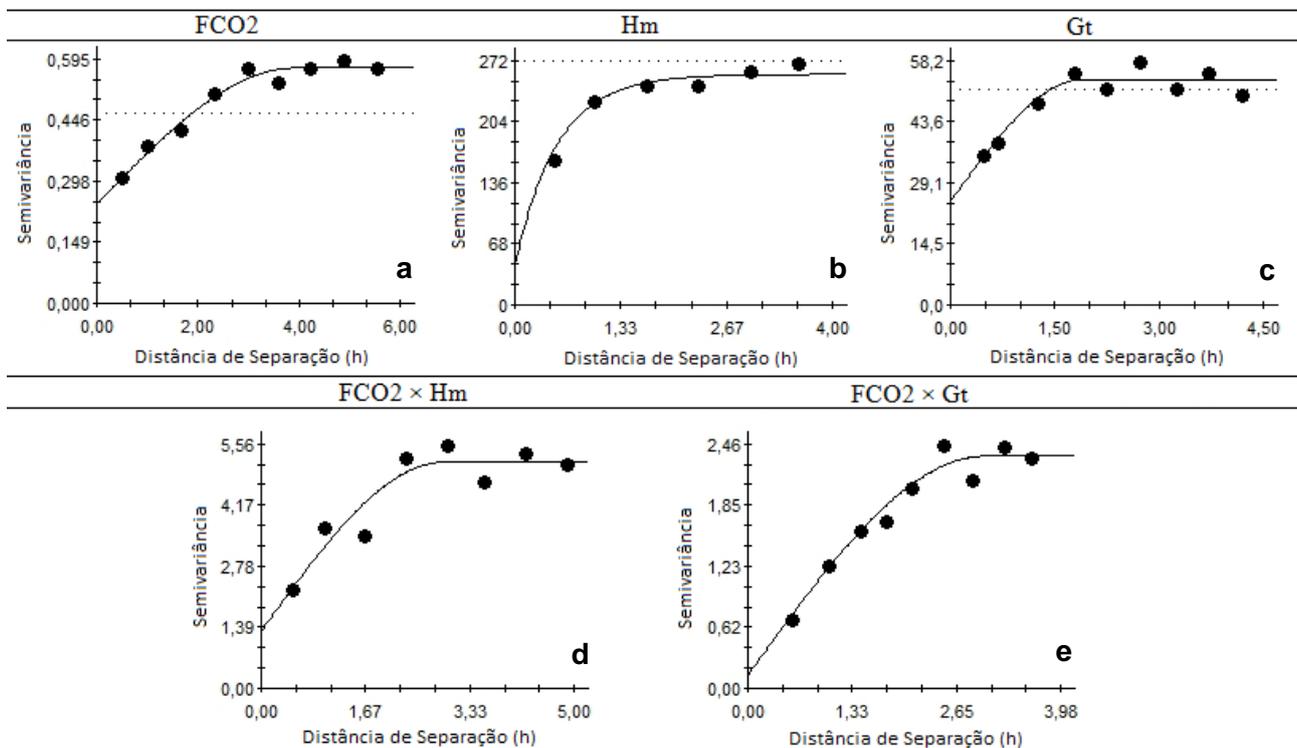


Figura 2 – Semivariogramas simples da emissão de  $\text{CO}_2$  do solo (FCO2) (a), hematita (Hm) (b) e goethita (Gt) (c). Semivariogramas cruzados entre FCO2 e Hm (d) e entre FCO2 e Gt (e).