

Potencial da espectroscopia NIR na predição de carbono em solos do Cerrado⁽¹⁾.

Juliana Hiromi Sato⁽²⁾; Cícero Célio de Figueiredo⁽³⁾; Robélio Leandro Marchão⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ Parte da dissertação de Mestrado do primeiro autor.

⁽²⁾ Aluna de Doutorado em Agronomia; Universidade de Brasília; Brasília, DF email: jh.sato@yahoo.com.br; ⁽³⁾ Professor da Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária; Universidade de Brasília; Brasília, DF; ⁽⁴⁾ Pesquisador; Embrapa Cerrados; Planaltina, DF.

RESUMO: A espectroscopia infravermelho próximo (NIRS) tem sido empregada associada a quimiometria, sendo utilizada na quantificação de atributos químicos e físicos. Essa técnica tem se mostrado uma ferramenta adequada para quantificação de carbono em amostras de solo, e apresenta como vantagens o baixo custo e praticidade. O objetivo desse trabalho foi avaliar o potencial do NIRS na predição do teor de carbono orgânico em amostras de solos do bioma Cerrado, por meio da construção de modelos de regressão multivariada. Foram coletadas amostras de 0-20 cm em áreas representativas do bioma Cerrado. Os espectros foram coletados de 1.100 a 2.500 nm. Foi utilizada a regressão pelo método de mínimos quadrados parciais (PLS) para desenvolver os modelos de calibração. As análises de referências foram realizadas usando o método padrão (CHNS/O) e o método Walkley & Black (WB). Os modelos de predição de carbono se mostraram satisfatórios apresentando R² de calibração de 87% para ao CHNS/O e 88% para o WB.

Termos de indexação: matéria orgânica, análise elementar, Walkley & Black

INTRODUÇÃO

A conversão de áreas sob vegetação natural de Cerrado ao processo produtivo promovem alterações no solo, normalmente associada a perdas de matéria orgânica do solo (MOS), com emissão de gases de efeito estufa. Com o aumento das emissões de gás carbônico para a atmosfera, pesquisas para avaliar o papel dos ecossistemas terrestres no ciclo global do carbono tem sido realizadas (Mc Carty et al., 2010). Dessa forma, a necessidade de monitoramento dos estoques de carbono tem aumentado, exigindo a busca por metodologias de quantificação de carbono mais simples, de rápida reprodutibilidade e sem geração de resíduos sólidos, como ocorre com os métodos mais utilizados em laboratórios de rotina que utilizam ácido sulfúrico e dicromato de sódio.

Atualmente há uma tendência em se optar por métodos automatizados, como a análise elementar (Mc Carty et al., 2010; Conyers et al., 2011), entretanto o custo elevado se torna um fator

limitante para sua adoção em larga escala. Nesse contexto, a espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIRS) tem sido cada vez mais estudada para caracterizar diversos atributos de solos por ser um método rápido, de baixo custo e não utilizar reagentes tóxicos (Viscarra-Rossel et al., 2006).

O objetivo deste estudo foi avaliar o potencial da espectroscopia NIR para predição do teor de carbono orgânico em amostras de diferentes regiões do bioma Cerrado, por meio da construção de modelos de regressão multivariada entre os espectros e os teores de C medidos pelo método de referência (análise elementar) e pelo método mais utilizado em laboratórios de rotina (Walkley & Black).

MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas 64 amostras na camada de 0-20 cm em diversas áreas localizadas dentro do bioma Cerrado (**Figura 1**). Os solos coletados variaram quanto à classe, textura e uso. As amostras foram submetidas a secagem ao ar e peneiradas em peneira de 2,00 mm para sua utilização conforme as metodologias a seguir.

Análise de carbono pelo método de referência

Análise Elementar (CHNS/O): Foram pesados aproximadamente 30 mg de solo macerado, passados em peneira de 0,150 mm. As amostras foram colocadas em cápsulas de estanho e a digestão do material foi feita em câmara de combustão em temperatura de aproximadamente 975°C. Os gases foram detectados por um sensor de termocondutividade e convertidos em porcentagem de carbono, em um analisador automático modelo PE 2400 Series II CHNS/O (Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA).

Walkley & Black (WB): Quinhentos miligramas de amostra de solo passados em peneira de 0,5 mm foram pesados e colocados em erlenmeyer de 500 ml. Foram adicionados 10 ml de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) 0,167 mol L⁻¹ e 20 ml de ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado, agitando bem para

garantir a mistura do solo com os reagentes. Após o repouso de 30 minutos adicionaram-se 200 ml de água destilada, 10 ml de H_3PO_4 concentrado e 1 ml de difenilamina 0,16%. A titulação foi feita com sulfato ferroso amoniacal $[(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ 1 mol L^{-1} , também chamado de Sal de Mohr.

Obtenção dos espectros NIR

As amostras foram analisadas em um espectrômetro Foss NIRSystem II 5000 (Silver Spring, MD, USA) para obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho próximo que compreendeu os comprimentos de ondas entre 1.100 nm e 2.500 nm. Cerca de 5 g de terra fina seca ao ar passados em peneira de 2 mm foram colocados em cubetas cilíndricas de quartzo de 50 mm de diâmetro e escaneadas utilizando 32 leituras para compor um único espectro. A coleta de espectros foi realizada em duas repetições. Os dados espectrais foram registrados em modo de reflectância (R) e compõem um espectro de 700 pontos com resolução de 2nm. Os dados foram convertidos para absorbância (A), sendo $A = \log [1/R]$.

Criação do modelo de calibração

Os espectros foram exportados do software ISIScan e analisados no software Unscrambler® Versão 10.2. Para a construção do modelo de calibração utilizou-se a regressão por quadrados mínimos parciais (PLS) sem nenhum tipo de pré-tratamento espectral. Um procedimento de validação cruzada foi utilizado para a predição dos teores de carbono das mesmas amostras a partir de seus próprios espectros. O desempenho do modelo de calibração foi expresso pelo erro padrão da calibração (standart error of calibration – SEC), pelo coeficiente de calibração ($R^2 \text{ cal}$) e validação ($R^2 \text{ Val}$), pelo erro padrão da validação cruzada (standart error of cross validation – SECV) e ainda pela taxa de desvio de performance (ratio performance deviation – RPD), que expressa a relação entre o desvio padrão dos valores preditos e o valor de SECV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros das 64 amostras de solo foram coletados na faixa de 1100 a 2500 nm ($9090,91 \text{ a } 4000 \text{ cm}^{-1}$) e são apresentados na **Figura 2**, onde observam-se picos referentes a água em 1400 e 1900 nm, de caulinita a 2200 nm e gibbsita a 2600 nm. (Hunt et al., 1971; Hlavay et al., 1977; Ferraresi, 2010).

Os teores de carbono para o bioma Cerrado apresentaram média de $22,49 \text{ g kg}^{-1}$ pelo método de referência (CHNS/O) e $15,54 \text{ g kg}^{-1}$ para o Walkley & Black, com amplitudes variando de 3,62 a $54,00 \text{ g kg}^{-1}$.

Os erros padrões de calibração (SEC) do modelo para a análise elementar foi de $3,25 \text{ g kg}^{-1}$ e $2,85 \text{ g kg}^{-1}$ para o WB, com coeficientes de determinação para a calibração de 0,87 e para o WB de 0,88 (**Figura 3**). Os valores de calibração de carbono orgânico obtidos nesse estudo são relativamente maiores do que os obtidos por Madari et al. (2005) ($R^2 \text{ cal} = 0,81$) e próximos à média obtida por Brunet et al.(2007) ($R^2 \text{ cal} = 0,83$), que também analisaram solos do Brasil.

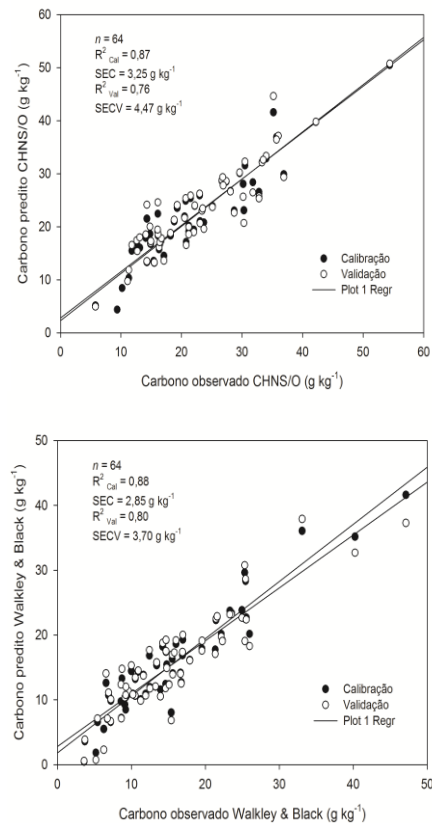


Figura 3 - Modelos de calibração para carbono orgânico – análise elementar (A) e Walkley & Black (B).

O modelos de calibração foram considerados satisfatórios para o WB (RPD = 2,06) e com falha para a análise elementar (RPD = 1,91), de acordo com a classificação de Chang et al., (2001), demonstrando que novos modelos de calibração devem ser realizados com um maior número de amostras.



Observa-se que o modelo de calibração que apresentou uma melhor relação e menores erros padrões foi o modelo utilizando o Walkley & Black como referência. Como se sabe, o infravermelho próximo absorve maior energia nos compostos orgânicos do solo, apresentando um comportamento semelhante ao método Walkley & Black que determina as frações de carbono do solo facilmente oxidáveis, enquanto que a análise elementar determina o carbono total do solo, incluindo carbonatos e outros compostos inorgânicos que apresentam carbono em sua composição.

CONCLUSÕES

Os modelos de predição de carbono são considerados satisfatórios, sendo o uso da técnica da espectroscopia NIR, aliada a quimiometria, uma técnica alternativa para análise do teor de carbono em solos do Cerrado.

O modelo de predição utilizando o Walkley & Black foi o que melhor apresentou resultados de predição de carbono em virtude da semelhança do comportamento do método em relação a análise NIRS.

Visando propor um modelo global de predição para os solos do Cerrado, a utilização de um maior número de amostras é necessária para assegurar a confiança e precisão dos modelos de calibração e validação, garantindo a abrangência da heterogeneidade dos solos desse bioma.

AGRADECIMENTOS

À Embrapa Cerrados pelo apoio nas análises.

REFERÊNCIAS

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*, 139:106-117, 2007.

CHANG, C.W.; LAIRD, D.A.; MAUSBACH, M.J. & HURBURGH, C.R.J. Near-infrared reflectance spectroscopy – Principal components regression analyses of soil properties. *Soil Science Society of America Journal*, 65:480-490, 2001.

CONYERS, M.K.; POILE, G.J.; OAETES, A.A.; WATERS, D. & CHAN, K.Y. Comparison of three carbon determination methods on naturally occurring substrates and the implication for the quantification of 'soil carbon'. *Soil Research*, 49:27–33, 2011.

FERRARESI, T.M. Espectroscopias de infravermelho próximo e médio na quantificação de atributos do solo, com ênfase na matéria orgânica e na biomassa microbiana. 2010. 120f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

HLAVAY, H.; JONAS, K.; ELEK, S. & INCZEDY, J. Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by infrared spectrophotometry and other instrumental methods. I. Investigation on clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, 25:451-456, 1977.

HUNT, G. R.; SALISBURY, J. W. & LENHOFF, C. J. Visible and near infrared spectra of minerals and rocks: III. Oxides and hydroxides. *Modern Geology*, 2:195-205, 1971.

MADARI, B.E.; REEVES III, J.B.; COELHO, M.R.; MACHADO, P.L.O.A.; DE-POLLI, H.; BENITES, V.M.; SOUZA, L.F. & MCCARTY, G.W. Mid and near infrared spectroscopic determination of carbon in diverse set of soil from the Brazilian National Soil Collection. *Spectroscopy Letters*, 38:721-740, 2005.

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*, 5:2169-2177, 2010.

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

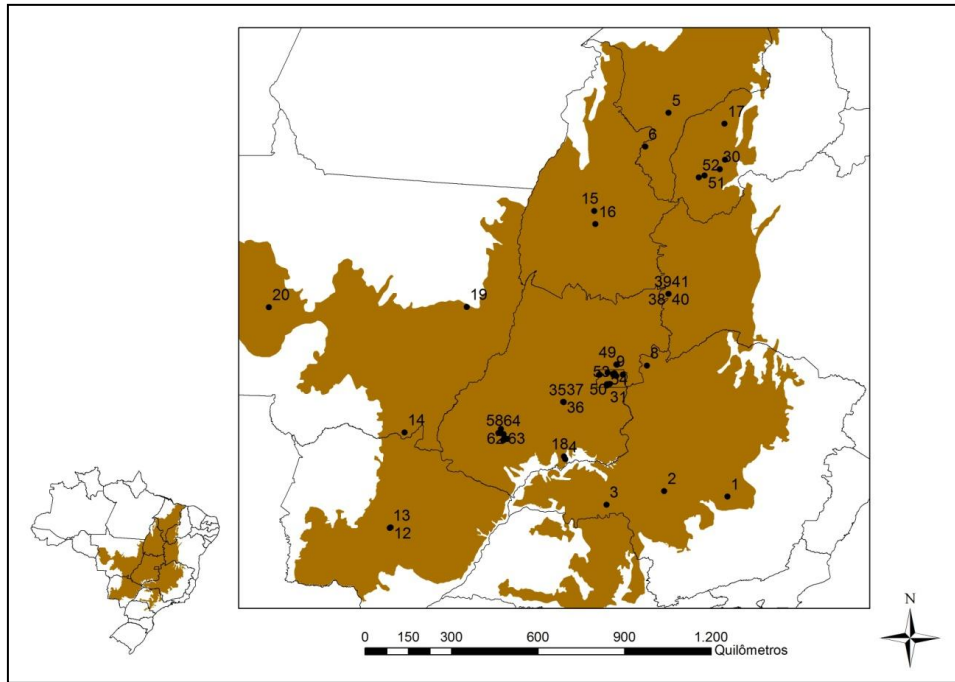


Figura 1 - Pontos de coleta de amostras de solo representativos do bioma Cerrado

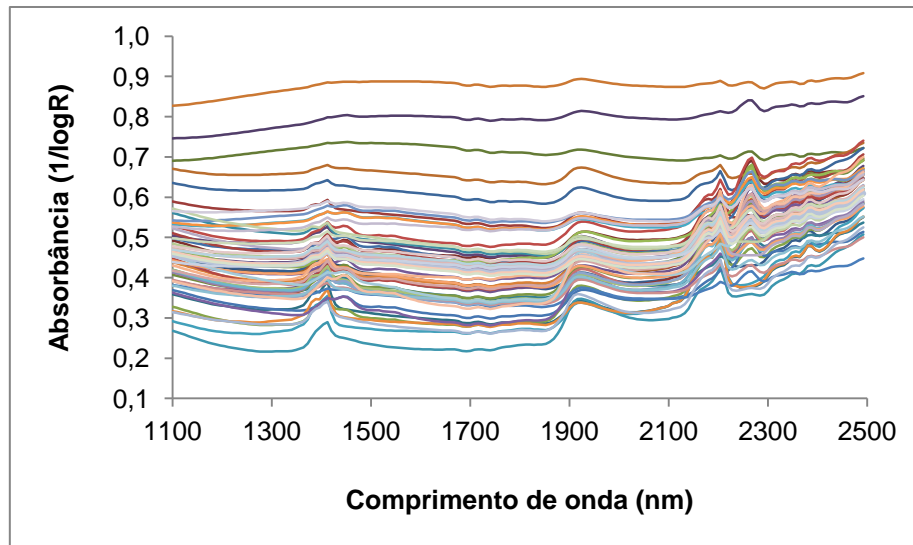


Figura 2 - Espectros das amostras de diferentes classes de solo.