



Avaliação do potencial da Espectroscopia no Infravermelho Próximo na determinação do teor de carbono para os solos do Estado do Acre⁽¹⁾

Paulo Guilherme Salvador Wadt⁽²⁾; Maria de Jesus Mendes Rodrigues⁽³⁾; Lucielio Manoel da Silva⁽⁴⁾; Robelio Leandro Marchão⁽²⁾.

⁽¹⁾ Trabalho realizado com recursos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) ⁽²⁾ Pesquisador da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa Rondônia. Rod. BR 364, KM 5,4, Porto Velho, RO; paulo.wadt@embrapa.br; ⁽³⁾ Licenciada em Química, mestranda do curso de Pós-Graduação Ciência, Inovação e Tecnologia para a Amazônia; da Universidade Federal do Acre ⁽⁴⁾ Analista da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária; ⁽²⁾ Pesquisador da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.

RESUMO: Nos últimos anos pesquisas tem demonstrado o potencial da Espectroscopia no Infravermelho Próximo para avaliar teores de diversos atributos de solo. O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial do NIR para determinar teor de carbono orgânico em solos do estado do Acre. Para este estudo usou-se 190 amostras de solos com representatividade de todo o Estado. O teor de carbono foi determinado pelo método convencional Walkley e Black e os espectros foram coletados no intervalo de 400 a 2500 nm. O método de regressão utilizado na construção do modelo de calibração utilizado foi o dos mínimos quadrados parciais. O modelo apresentou baixo erro de calibração de 1,18. Na validação o método apresentou R^2 0,76 e exatidão da técnica de 3,69. Esses resultados estão dentro dos limites aceitáveis comprovando que o método de Espectroscopia no Infravermelho Próximo pode ser usado para avaliar o teor de carbono nos solos do Estado do Acre.

Termos de indexação: espectroscopia NIR, análise elementar, Walkley e Black.

INTRODUÇÃO

No Brasil a grande maioria dos laboratórios ainda utilizam métodos de análises baseados na oxidação da matéria orgânica na presença de dicromato de potássio em meio intensamente ácido. Este utiliza diversos produtos químicos que são nocivos à saúde e ao meio ambiente e a análise gera resíduos que necessita de tratamento prévio antes do descarte.

Esse método, portanto, caminham no sentido contrário às tendências da Química Moderna: a chamada Química Verde, que se preocupa com o desenvolvimento de tecnologias, métodos e processos incapazes de causar poluição (Prado, 2003).

Diferentes pesquisas têm sido desenvolvidas para avaliar o potencial da espectroscopia por infravermelho próximo (Near-infrared spectroscopy - NIR) visando quantificar os teores de carbono em amostras de solos.

O NIR é uma técnica rápida, de boa precisão nos resultados, baixos custos, além de ser livre de resíduos indesejáveis por não usar reagentes químicos (Neto et. al., 2012).

Assim o objetivo desse trabalho avaliar o potencial da técnica NIR na predição do teor de carbono em amostras de solos do Estado do Acre.

MATERIAL E MÉTODOS

No estudo foram utilizadas 190 amostras provenientes de todas as regiões do Estado do Acre. Os solos coletados variaram quanto a textura, classe de solo, mineralogia e uso e manejo do solo.

O método convencional para determinação do teor de carbono utilizado foi de Walkley e Black (1934) (WB), sendo as análises realizadas em triplicatas. Os perfis espectrais foram adquiridos em um espectrofotômetro de infravermelho próximo modelo Foss NIRSystems DS2500 (Hillerød, DK, Dinamarca), no intervalo de 400 nm a 2500 nm., utilizando aproximadamente 50g de solos pulverizados. As amostras foram digitalizadas em cubeta cilíndrica de quartzo com 50mm de diâmetro. Cada espectro obtido era a média de 64 varreduras, com duas repetições. O modo de leitura dos espectros foi dado por refletância (R), formando um espectro de 4200 pontos com resolução espectral de 2,0 nm. Posteriormente convertidos em absorbância (A), sendo $A = \log [1/R]$.

Os dados espectrais armazenados no ISIScan 4.5 foram posteriormente transferidos e organizados no Microsoft Excel (2010) e importados para software Unscrambler X (Camo, Noruega, NO). Para construção do modelo de calibração utilizou-se o a regressão por quadrado mínimo parciais (PLS). Para predição do teor de carbono usou procedimento de validação cruzada com os espectros das amostras que não haviam sido incluídas na calibração.

A avaliação do modelo foi dada a partir das seguintes figuras de mérito: Erro de calibração (Root Mean Squares Error of Calibration, Rmsec), Exatidão da técnica (Root Mean Squared Error of Prediction, Rmsepp), Razão para o desvio de



previsão (Ratio of Performance to Deviation, RPD). Além dos coeficientes de determinação R^2 .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de carbono pelo método de WB variaram de 0,33 a 26,28 g kg⁻¹ com média de 5,93 g kg⁻¹.

Na figura 1 são apresentados o comportamento espectral das 190 amostras usadas no estudo.

O modelo utilizando, Walkley e Black como referência apresentou RMSEC = 1,18 e RMSEP = 3,69, e um RPD= 1,4 e $R^2 = 0,76$, figura (2a e 2b), assim, de acordo com os valores de calibração e previsão o modelo pode superestimar a concentração dos analitos.

Em relação aos valores de R^2 e RPD, o modelo pode ser considerado bom e aceitável. Além disso, este valor previsão (R^2) foi melhor que aquele obtido por Mouazen et al., (2007) ($R^2= 0,74$) e próximo da média ($R^2= 0,77$) da maior parte dos trabalhos que utilizaram PLS como método de calibração multivariada (Minasny et al., 2011; Summers et al., 2011; Sarkhot et al., 2011; Cambule et al., 2012;).

CONCLUSÕES

O modelo de previsão utilizando NIR combinado a um método de calibração multivariado foi eficiente para analisar carbono orgânico nos solos acreanos, sendo considerado viável para substituir com precisão o método convencional baseado na oxidação da matéria orgânica por dicromato.

REFERÊNCIAS

CAMBULE, A. H.; ROSSITER, D.G.; STOOBVOGEL, J.J.; SMALING, E.M. A. Building a near infrared spectral library for soil organic carbon estimation in the Limpopo National Park, Mozambique. *Geoderma*. 183-184, 41-48, 2012.

CEZAR, E.; NANNI, M. R.; DEMATTÊ, J.A. M.; CHICAT, M. L.; OLIVEIRA, R. B. Estimativa de atributos do solo por meio de espectrorradiometria difusa. 37:858-868, 2013.

CORSI, S.; FRIEDRICH, T.; KASSAM, A.; PISANTE, M.; SÁ, J.M. Soil organic carbon accumulation and carbon budget in conservation agriculture: a literature review. *Integrated Crop Management*, 16:1:41,2012.

DIAS, L. M. S.; PINHEIRO, E. A. R.; ROCHA, G. C.; DUARTE, S.J. Comportamento espectral de solos da Região de Piracicaba com base em amostras naturais e preparadas em Laboratório. In: Universidade Federal de Alfenas em anais de congresso (ALICE). In: SIMPÓSIO MINEIRO DE GEOGRAFIA, I., 2014. Minas Gerais. Anais... Alfenas: INPE, 2014, 2014.

GATTO, A.; BARROS, N.F.; NOVAIS, R.F.; SILVA, I.R.; SÁ MENDONÇA, E. & VILLANI, E.M.A. Comparação de métodos de determinação do carbono orgânico em solos cultivados com eucalipto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33:735-740, 2009.

KNOX, N. M.; McDOWELL, M. L.; BRULAND, G. L.; DEENIK, J. L. KONZEN, P. H. D. A.; FURTADO, J. C.; CARVALHO, C. W.; FERRÃO, M. F.; MOLZ, R. F.; BASSANI, I. A.; HÜNING, S. L. Otimização de métodos de controle de qualidade de fármacos usando algoritmo genético e busca tabu. *Pesquisa operacional*, 23: 189-207 2003.

MARCHÃO, R.L.; BECQUER, T.; BRUNET, D. Predição dos teores de carbono e nitrogênio do solo utilizando espectroscopia de infravermelho próximo. *Planaltina, DF: Embrapa Cerrados*, 2011, 21 p. — (Boletim de pesquisa e desenvolvimento / Embrapa Cerrados. ISSN 1676-918X, ISSN online 2176-509X; 304).

MINASNY, B.; MCBRATNEY, A.B.; BELLON-MAUREL, V.; ROGER, J.-M.; GOBRECHT, A.; FERRAND, L., JOALLAND, S. Removing the effect of soil moisture from NIR diffuse reflectance spectra for the prediction of soil organic carbon. *Geoderma*, 167:118-124, 2011

MOUAZEN, A.; MALEKI, M.R.; BAERDEMAEKER, J.; RAMON, H. On-line measurement of some selected soil properties using a VIS-NIR sensor. *Soil Tillage Res.* 93:13-27, 2007.

NETO, M. M. G.; SIMEONE, M. L. F.; GUIMARÃES C. C.; ANDRADE, H. M.; QUEIROZ, L. R. SIMÃO, E. P. Predição do Teor de Carbono Total em Solos de Áreas Experimentais de integração de lavouras-Pecuária por Meio da Espectroscopia NIR. Minas Gerais. Comunicado Técnico, Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2012. Disponível em: <www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/953275/1/1ct201.pdf> Acesso em 25 junho 2014.

OLIVEIRA, C. F.; DE JESUS, T. B.; BORGES, E. F.; CUNHA, T. J. F. Comportamento espectral do solo da Caatinga em diferentes tipos de manejos. In: Embrapa Semiárido-Artigo em anais de congresso (ALICE). In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 15, 2011, Curitiba. Anais... São José dos Campos: INPE, 2011. 2011.

PRADO, A. Química verde, os desafios da química do novo milênio. *Química Nova*, 26: 738-744, 2003.

ROCHA, G. C.; Li H.; HANG, X. Caracterização e Compartimentos do Carbono Orgânico em Latossolos da Região de Juiz de Fora, *Revista de Geografia*, 1:1-6, 2011.

RODRIGUES, M. A.; FERREIRA, M. C. Zoneamento ecológico-econômico, ordenamento territorial e dinâmica espacial do desmatamento da Amazônia brasileira entre 1999 e 2010: análise dos efeitos de instrumentos de política pública de meio ambiente no estado do Acre. In: 14ª ENCUENTRO DE GEOGRAFOS DA AMÉRICA LATINA. Lima, 2013. Anais. Disponível em <http://www.egal2013.pe/wpcontent/uploads/2013/07/Tra_Marco-Marcos.pdf> Acesso em 27 jun. 2014.

SARKHOT, D.V.; GRUNWALD, S.; GE, Y.; MORGAN, C.L.S. Comparison and detection of total and available

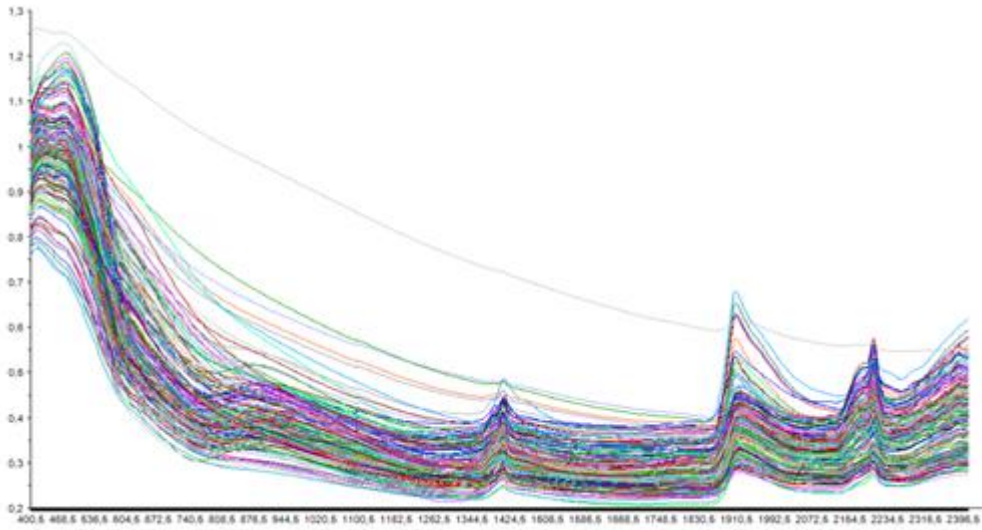


soil carbon fractions using visible/near infrared diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma* 164: 22–32, 2011.

SUMMERS, D.; LEWIS, M.; OSTENDORF, B.; CHITTLEBOROUGH, D. Visible near-infrared reflectance spectroscopy as a predictive indicator of soil properties. *Ecol. Indic.* 11: 123– 131, 2011

VALDERRAMA, P.; BRAGA, JEZ W.B; POPPI, R. J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. *Química Nova*. 32:1278-1287, 2009.

WALKLEY, A. & BLACK. I.A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37:29-38, 1934.



Comprimento de onda em (nm)

Figura 1 - Espectros das 190 amostras das diferentes classes de solo do Acre

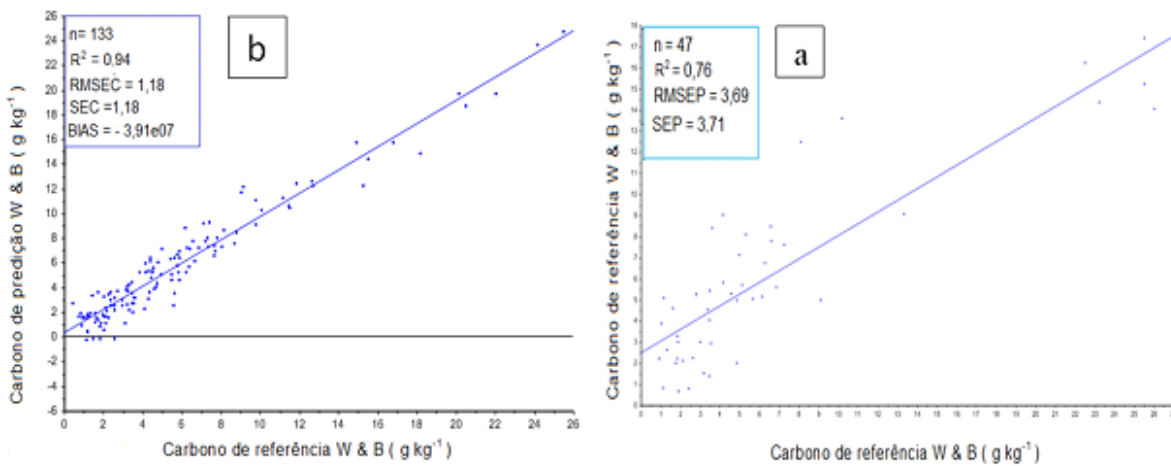


Figura 2 - (a) Curva de Calibração; (b) Curva de Validação do Walkley e Black x NIR