



Predição de ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato e fosfato adsorvido utilizando espectroscopia de reflectância difusa⁽¹⁾.

Livia Arantes Camargo⁽²⁾; José Marques Júnior⁽³⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)

⁽²⁾ Pós-Doutoranda (Bolsista FAPESP) do Dept. de Solos e Adubos da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da UNESP, Campus de Jaboticabal, Jaboticabal-SP, li_arantes@yahoo.com.br; ⁽³⁾ Prof. Dr. do Dept. de Solos e Adubos da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da UNESP, Campus de Jaboticabal

RESUMO: A espectroscopia de reflectância difusa é considerada uma técnica de quantificação de atributos do solo de forma indireta e possui inúmeras vantagens em relação aos métodos tradicionais como, por exemplo, realizar análises rápidas, não destrutivas e de baixo custo. O objetivo do presente trabalho foi avaliar o uso da espectroscopia de reflectância difusa na caracterização do ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato e do fosfato adsorvido bem como o desempenho de dois equipamentos, um de bancada e um portátil, para a realização destas análises. Foram realizadas análises de espectroscopia de reflectância difusa no intervalo do visível e infravermelho próximo (380 a 2500 nm) em equipamento portátil e em equipamento de bancada em 100 amostras de solos coletadas em uma transeção. Os espectros obtidos foram utilizados para a predição do ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato e do fosfato adsorvido. A predição dos atributos utilizando os espectros foi realizada por quimiometria. A espectroscopia de reflectância difusa permite a calibração de modelos de predição do ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato e do fosfato adsorvido com alta acurácia (RPD maior que 2). O espectrômetro Labspec 4 ASD apresenta a calibração de modelos de predição dos atributos estudados com menor acurácia em relação ao espectrômetro Lambda 950 porém, com RPD maior que 2, principalmente na faixa do VIS+NIR.

Termos de indexação: óxidos de ferro, quimiometria, mapeamento de solo.

INTRODUÇÃO

A espectroscopia de reflectância difusa (ERD) é uma técnica alternativa e de eficiência comprovada para avaliação dos atributos do solo, de custo e impactos ambientais relativamente baixos. O interesse na ERD como metodologia de quantificação de atributos de forma indireta deve-se ao fato desta técnica apresentar inúmeras vantagens em relação aos métodos tradicionais. A análise espectral consiste em uma análise rápida, econômica, e sem uso de reagentes químico e destruição das amostras. O objetivo do presente

trabalho foi avaliar o uso da espectroscopia de reflectância difusa na caracterização do ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato e do fosfato adsorvido bem como o desempenho de dois equipamentos, um de bancada e um portátil, para a realização destas análises.

MATERIAL E MÉTODOS

A escolha da área foi norteada pela presença de uma vertente representativa da região do nordeste do Estado de São Paulo no município de Guariba. A partir do alto topográfico foi escolhido o direcionamento de uma transeção seguindo o espigão da vertente no sentido das cotas mais baixas, numa distância aproximada de 2.500 metros. Ao longo da transeção, o terreno foi estaqueado a intervalos regulares de 25 metros nos quais foram coletadas amostras de solo com o trado na profundidade de 0,0 a 20 cm, num total de 100 amostras. Na área os solos foram classificados como Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico e Latossolo Vermelho distrófico (Embrapa, 2006).

Os óxidos de ferro livre (Fed) foram extraídos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB), segundo metodologia de Mehra & Jackson (1960). O fosfato adsorvido (Pads) foi avaliado segundo Fassbender & Igue (1967). A análise granulométrica foi realizada utilizando uma solução de NaOH 0,1 N como dispersante químico e agitação com aparato de baixa rotação (Day, 1965). A argila foi determinada pelo método da pipeta, a areia grossa e fina foram separadas por tamisação e o silte foi calculado por diferença.

As análises de ERD foram realizadas em todas as amostras coletadas nos seguintes equipamentos: (1) Espectrômetro Labspec 4 ASD® Vis-NIR. Os valores dos espectros foram adquiridos com resolução de 1 nm na faixa 400 a 2500 nm. Este é um equipamento portátil e possui forma de absorção do espectro diferenciada em relação aos espectrômetros de bancada. (2) Espectrômetro Perkin Elmer Lambda 950 equipado com esfera integradora. Os valores dos espectros foram adquiridos a cada 0,5 nm, fazendo uma varredura

no intervalo de 380 a 2.500 nm.

As calibrações e validações quimiométricas dos modelos de predição (usando a cross-validação "leave-one-out") foram realizadas após a conversão dos valores de reflectância em absorbância [$\log_{10}(1/\text{Reflectância})$]. Após a conversão foram empregados pré-tratamentos adequados. Regressões por mínimos quadrados parciais (PLSR) foram realizadas utilizando o software Parles® (Viscarra Rossel, 2008) pra relacionar os espectros e os atributos do solo. A validação da calibração foi avaliada pelo coeficiente de determinação ajustado (R^2_{aju}), raiz quadrada do erro médio (RMSE) e pelo desvio residual da predição (RPD) calculado pela razão entre desvio padrão (SD) e o RMSE dos dados originais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de argila variaram de 285 a 569 g kg⁻¹ e os teores de Fed variaram de 26,9 a 100,2 g kg⁻¹. O Pads variou de 338 a 759 mg kg⁻¹. As **tabelas 1 e 2** apresentam os resultados da validação cruzada dos modelos calibrados para a predição do Fed e do Pads obtida pela PLSR no intervalo do VIS e VIS + NIR utilizando o espectrômetro Lambda 950 e espectrômetro Labspec 4 ASD respectivamente.

Os ajustes para os atributos estudados foram obtidos, com melhor acurácia, pelo espectrômetro Lambda 950. O Fed apresentou maiores valores dos parâmetros da validação cruzada na faixa do VIS ($R^2_{\text{aju}} = 0,83$, RMSE= 6,92 g kg⁻¹ e RPD =2,45).

Observou-se que, para o Fed os valores dos parâmetros da validação cruzada demonstraram maior acurácia do modelo calibrado em relação ao modelo calibrado por Cañaveras et al. (2010) na mesma faixa de espectro. Estes autores encontraram modelo com maior acurácia para este atributo somente quando adicionaram a faixa do infravermelho longo (MIR) aos comprimentos de onda na faixa do VIS+NIR, o que acarretaria um aumento no custo das predições.

Para o atributo Pads o maior valor de R^2_{aju} da validação cruzada foi obtido na faixa do VIS+NIR (0,80) com um RMSE de 46,4 mg kg⁻¹ e um RPD de 2,3. Estes parâmetros revelaram maior acurácia do modelo calibrado no presente estudo do que aqueles calibrados na faixa do VIS+NIR presente nos estudos de Maleki et al. (2006) para a predição de P disponível em solos com diferentes teores de argila na Bélgica utilizando PLSR e concordaram com os estudos de Kodaira & Shibusawa (2013) que apresentaram RPD >2 para a calibração do modelo de predição do coeficiente de adsorção de P

utilizando a faixa de espectro de 350 a 1700 nm e diferentes pré-tratamentos em solo Aluvial.

Entretanto, o valores de RPD da calibração dos modelos obtida com os espectros medidos no espectrômetro Labspec 4 ASD foram maiores que 2, principalmente na faixa do VIS+NIR indicando que, segundo Chang et al. (2001), a calibração é excelente e indica alta acurácia na predição do atributo em questão.

Estes resultados indicaram a viabilidade do uso do equipamento portátil, pois mesmo com maiores valores de RMSE e menores de R^2_{aju} e RPD em relação ao equipamento de bancada, os modelos calibrados possuem boa acurácia da predição. O equipamento portátil torna-se uma alternativa vantajosa quando se almeja a análise de ERD em um grande número de amostras de solo para fins de mapeamento. Esta análise pode ser realizada no campo com maior rapidez e agilidade otimizando o tempo e os custos desses mapeamentos.

CONCLUSÕES

A espectroscopia de reflectância difusa permite a calibração de modelos de predição do ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato e do fosfato adsorvido com alta acurácia (RPD maior que 2).

O espectrômetro Labspec 4 ASD apresenta a calibração de modelos de predição dos atributos estudados com menor acurácia em relação ao espectrômetro Lambda 950 porém, com RPD maior que 2, principalmente na faixa do VIS+NIR.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pela concessão da bolsa de Pós-Doutorado à primeira autora, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pela concessão da Bolsa de Produtividade em Pesquisa ao segundo autor e à Usina São Martinho pela concessão da área de estudo.

REFERÊNCIAS

- Cañasveras, J.C., Barrón, V., del Campillo, M.C., Torrent, J., Gómez, J.A. Estimation of aggregate stability indices in Mediterranean soils by diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma*, 158:78-84, 2010.
- Chang, C.W., Laird, D.A., Mausbach, M.J., Hurburgh, C.R. Near-infrared reflectance spectroscopy-principal components regression analyses of soil properties. *Soil Science Society of America Journal*, 65:480–490, 2001.
- Day, P.R. Particle fraction and particle fractionation and particle-size analysis. In: Black, C.A., ed.



Methods of soil analysis. Madison, American Society of Agronomy, 1965, p. 545-566.

Embrapa - Empresa brasileira de pesquisa agropecuária. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2006. 306p.

Fassbender, H., Igue, Y. Comparación de radiométricos y colorimétricos em estúdios sobre retención y transformación de fosfatos em el suelo. Turrialba, 17:284-287, 1967.

Kodaira, M., Shibusawa, S. Using a mobile real-time soil visible-near infrared sensor for high resolution soil property mapping. Geoderma, 199:64-79, 2013.

Mehra , O.P., Jackson, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: Swineford, ADA, ed. National Conference On Clays And Clay Mineral, Washington, Proceedings Pergamon Press, 1960. p. 317-342.

Viscarra-Rossel, R.A. ParLeS: Software for chemometric analysis of spectroscopic data. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 90:72-83, 2008.

Tabela 1. Resumo dos resultados obtidos através da PLSR dos atributos estudados.

	VIS (380-800 nm)					VIS+NIR (380-2300 nm)				
	F ^a	Validação cruzada				F ^a	Validação cruzada			
		R ² aju	SDE	RMSE	RPD		R ² aju	SDE	RMSE	RPD
Fed (g kg ⁻¹)	7	0.83	6.9	6.8	2.4	9	0.80	7.4	7.3	2.3
Pads (mg kg ⁻¹)	7	0.78	49.8	49.5	2.2	9	0.80	46.7	46.4	2.3

¹Número de fatores do PLSR usados no modelo; R²adj = coeficiente de determinação ajustado; SDE = erro do desvio padrão; RPD = desvio residual da predição; RMSE = raiz quadrada do erro médio.

Tabela 2. Resumo dos resultados obtidos através da PLSR (espectros obtidos pelo equipamento portátil) dos atributos estudados.

	VIS (380-800 nm)					VIS+NIR (380-2300 nm)				
	F ^a	Cross-validation				F ^a	Cross-validation			
		R ² adj	SDE	RMSE	RPD		R ² adj	SDE	RMSE	RPD
Fed (g kg ⁻¹)	8	0.77	7.3	7.2	2.0	9	0.78	7.1	7.0	2.1
Pads (mg kg ⁻¹)	9	0.72	55.4	55.0	1.9	6	0.79	47.2	46.9	2.2

¹Número de fatores do PLSR usados no modelo; R²adj = coeficiente de determinação ajustado; SDE = erro do desvio padrão; RPD = desvio residual da predição; RMSE = raiz quadrada do erro médio.