

PREDIÇÃO DE SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 EM SOLOS DESENVOLVIDOS DE BASALTO, ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA VisNIR⁽¹⁾

Pedro Rodolfo Siqueira Vendrame²; Osmar Rodrigues Brito²; Robélio Leandro Marchão³; Vinícius Salvioni Abade⁴; Jaqueline Cazado Felix⁵; Maria de Fátima Guimarães²

- ⁽¹⁾ Trabalho desenvolvido com recursos dos projetos CAPES-COFECUB n. 823/14 "SPECTROSOLOS" e CNPq, edital universal 2014, projeto N. 455456/2014-3.
- ⁽²⁾ Professor da Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR, vendrame@uel.br; ⁽³⁾ Pesquisador da Embrapa Cerrados, Planaltina, DF; ⁽⁴⁾ Graduando do curso de Agronomia da Universidade Estadual de Londrina; ⁽⁵⁾ Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Estadual de Londrina.

RESUMO: A espectrometria de infravermelho próximo vem sendo cada vez mais utilizada para a predição de atributos do solo, porém poucos estudos foram realizados para estimar os teores de elementos totais nos solos. O objetivo deste trabalho foi utilizar a espectroscopia de infravermelho visível e próximo (Vis_NIR) como ferramenta para a avaliação dos teores de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 em solos desenvolvidos de basalto, na região Norte do Estado do Paraná, Brasil. Foram coletadas 107 amostras da camada 60 – 80 cm em Latossolos e Nitossolos Vermelhos do norte do Estado do Paraná. As análises padrões para a determinação dos elementos totais foi realizada através de ataque sulfúrico, em seguida os dados foram transformados para óxidos totais. As mesmas amostras foram escaneadas utilizando um espectrômetro FOSS NIRS SYSTEM QSD (FossNIRSystems, Silver Spring, MD, USA) para a obtenção do espectros de absorção na região do visível e infravermelho próximo. Em seguida foi utilizado o software WinISI IV v.4.2 e Unscrambler X, v.10.2, para construir os modelos de predição. Foi possível verificar que a espectroscopia Vis-NIR apresenta potencial para a predição dos óxidos de Al e Si em solos desenvolvidos de basalto. Para a predição dos óxidos de Fe, novos tratamentos espectrais deverão ser testados. Um maior número de resultados deverá ser inserido nos modelos para testar com mais precisão a validação desta metodologia em solos da região Norte do Paraná.

Termos de indexação: Espectroscopia, ataque sulfúrico, elementos totais.

INTRODUÇÃO

Os teores de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 são utilizados na ciência do solo para fornecer informações sobre a gênese e o estágio de desenvolvimento dos solos. As relações Ki e Kr, por exemplo, são calculadas com base nas relações moleculares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$,

respectivamente. As metodologias propostas para a determinação dos elementos totais nos solos são baseadas, na maioria das vezes, na digestão com ataque triácido ($\text{HF} + \text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$) ou digestão sulfúrica (H_2SO_4) (Curi & Kämpf, 2012). Essas metodologias são onerosas e resultam na geração de resíduos de alto impacto ambiental (Viscarra Rossel et al., 2006).

O desenvolvimento de ferramentas e técnicas mais rápidas e eficazes que facilitem o conhecimento dos atributos do solo poderá auxiliar nos estudos de caracterização, gênese e mineralogia dos solos.

A espectrometria de reflectância difusa (SRD) é uma espectrometria do tipo vibracional relacionada à energia do fóton. Esta energia é absorvida pela amostra de solo por meio da integração de vários mecanismos que caracterizam um comprimento de onda funcional próprio da amostra (Clark, 1995). Embora a utilização da espectroscopia já tenha eficiência comprovada na determinação de alguns atributos do solo, poucos estudos foram realizados visando a avaliação dos óxidos totais no solo.

O objetivo deste trabalho foi utilizar a espectroscopia de infravermelho visível e próximo (Vis_NIR) como ferramenta para a avaliação dos teores de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 em solos desenvolvidos de basalto, na região Norte do Estado do Paraná, Brasil.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostragens foram realizadas na região Norte do Estado Paraná, nos municípios de Bela Vista do Paraíso e Londrina. Os solos foram classificados como Latossolos e Nitossolos Vermelhos, com textura argilosa a muito argilosa.

Tabela 1. Resultados da estatística descritiva para os dados oriundos das análises de referência. N = 107

Constituinte	Média	DP	g/kg	
			Mínimo	Máximo
SiO ₂	227	28,79	158	307
Al ₂ O ₃	258	21,77	164	313
Fe ₂ O ₃	254	19,86	184	314

Para realização do estudo foram utilizadas 107 amostras coletadas no horizonte subsuperficial (60-80 cm).

Foi realizada a extração de silício, alumínio e ferro nas amostras de TFSA, aquecendo-as até a fervura com H₂SO₄ 1:1 (Volume:Volume), sob refluxo. Após o resfriamento e diluição, promoveu-se a filtragem. No filtrado, determinaram-se os teores de Al e Fe e no resíduo o de Si (EMBRAPA, 1997). Os resultados foram convertidos para a forma de óxidos (SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃).

Todas as amostras foram escaneadas em um espectrômetro Vis-NIR, marca FossNIRSystems XDS (Silver Spring, MD, USA) com o objetivo de comparar os dados espectrais aos dados de referência (ataque sulfúrico). Os dados espectrais obtidos foram convertidos a logaritmos do inverso da reflectância [$\log(1/R)$] e analisados utilizando os softwares WinISI IV v.4.2 (FossNIRSystems/TecatorInfrasoftInternational, LC, Silver Spring, MD, USA) e Unscrambler X, v.10.2. Na etapa de calibração dos modelos foram realizados diversos pré-tratamentos com os dados espectrais visando minimizar ou eliminar ruídos espectrais causados por algum interferente. A primeira e a segunda derivadas utilizadas de forma isolada ou em conjunto com a transformação normal padrão da variância (SNV) e associada ao "de-trending" denominado SNVD, bem como a derivada de Savitzky-Golay foram aplicadas visando reduzir o efeito de variações do tamanho das partículas de cada amostra e da variação de base e retirar o efeito de tendência linear e curvilínea de cada espectro. A análise de componentes principais (ACP) foi aplicada ao conjunto das 107 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 valores H superiores a 3,0 foram consideradas "outliers" e eliminadas do modelo. A performance do modelo de calibração foi expressa pelo erro padrão da calibração (SEC) e pelo coeficiente de determinação da calibração (R²).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 estão apresentados os valores médios, mínimos, máximos e o desvio padrão de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ obtidos pelo ataque sulfúrico. Os valores médios de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ foram de 227, 258 e 254 g kg⁻¹, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com resultados apresentados por Ghidin et al., (2006), e demonstram equilíbrio entre os teores dos óxidos de Si, Al e Fe nesses solos. Tal equilíbrio está relacionado à riqueza em Fe do material de origem e ao nível intermediário a elevado de intemperismo dos Nitossolos e Latossolos utilizados.

Os modelos desenvolvidos para comparar os dados espectrais aos dados do ataque sulfúrico apresentaram coeficientes de determinação (R²) e erros padrões de calibração (SEC) que variaram de acordo com os óxidos e os tratamentos espectrais considerados. Após a obtenção dos resultados, foi possível verificar que os modelos que melhor representaram os dados de referencia foram: MSC 2-1 para SiO₂ e Al₂O₃ e NONE 2-1 para o Fe₂O₃. Em relação à faixa espectral, foi possível constatar que cada óxido se comportou de maneira particular. Para os SiO₂, a faixa que melhor representou os dados de referencia foi a do visível (750 – 1100) nm, enquanto para os Al₂O₃ e Fe₂O₃ foram as faixas Vis-NIR (700-2500 nm) e NIR (1100 – 2500 nm), respectivamente. Esses resultados estão apresentados na figura 1. Nos tratamentos e faixas espectrais citados anteriormente, para o SiO₂, o R² foi 0,79 e o SEC de 1,34, enquanto para o Al₂O₃, o R² e o SEC foram de 0,90 e 0,57, respectivamente (Figura 1a e 1b). Esses indicadores permitem inferir que os modelos testados foram adequados e apresentam potencial para predizer os teores de Al₂O₃ e SiO₂ em solos desenvolvidos do basalto. Já para o Fe₂O₃ os indicadores demonstraram uma menor habilidade da espectrometria em predizer seus teores, pois, mesmo após ter sido selecionado o melhor modelo e faixa espectral, o R² e o SEC foram de 0,57 e 1,25, respectivamente. A baixa acurácia dos modelos para estimativa dos Fe₂O₃ pode estar ligada à homogeneidade mineralógica das rochas basálticas. Vicente e Souza Filho (2011) atribuíram a baixa resposta espectral de solos oriundos de basalto à presença de minerais opacos, como magnetita, ilmenita e hematita, justamente onde os Fe₂O₃ são encontrados.

CONCLUSÕES

A espectroscopia Vis-NIR apresenta potencial para a predição dos óxidos de Al e Si em solos desenvolvidos de basalto. Para a predição dos



óxidos de Fe, novos tratamentos espectrais deverão ser testados.

AGRADECIMENTOS

Ao PROJETO CAPES-COFECUB n. 823/14 "SPECTROSOLOS". Ao CNPq através do edital universal 2014, projeto N. 455456/2014-3.

REFERÊNCIAS

CLARK, R.N. Reflectance Spectra, AGU, Handbook of Physical Constants, 12 p. 1995.

GHIDIN, A.A.; MELO, V.F.; LIMA, V.C.; COSTA LIMA, J.M.J. "Toposseqüências de latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. I: mineralogia da fração argila". Revista Brasileira de Ciência do Solo, 30: 293-306, 2006.

CURI, N.; KÄMPF, N. Caracterização do Solo. In: KER, J.C.; CURI, N.; SCHAEFER, C. E. G. R.; VIDAL-TORRADO, P. (Org.). Pedologia: fundamentos. 1ª edição. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2012, v. 1, p. 147-170.

VICENTE, L.E. & SOUZAFILHO, C.R. Identification of mineral components in tropical soils using reflectance spectroscopy and advanced spaceborne thermal emission and reflection radiometer (ASTER) data. Remote Sensing of Environment. 115: 1824-1836, 2011.

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.

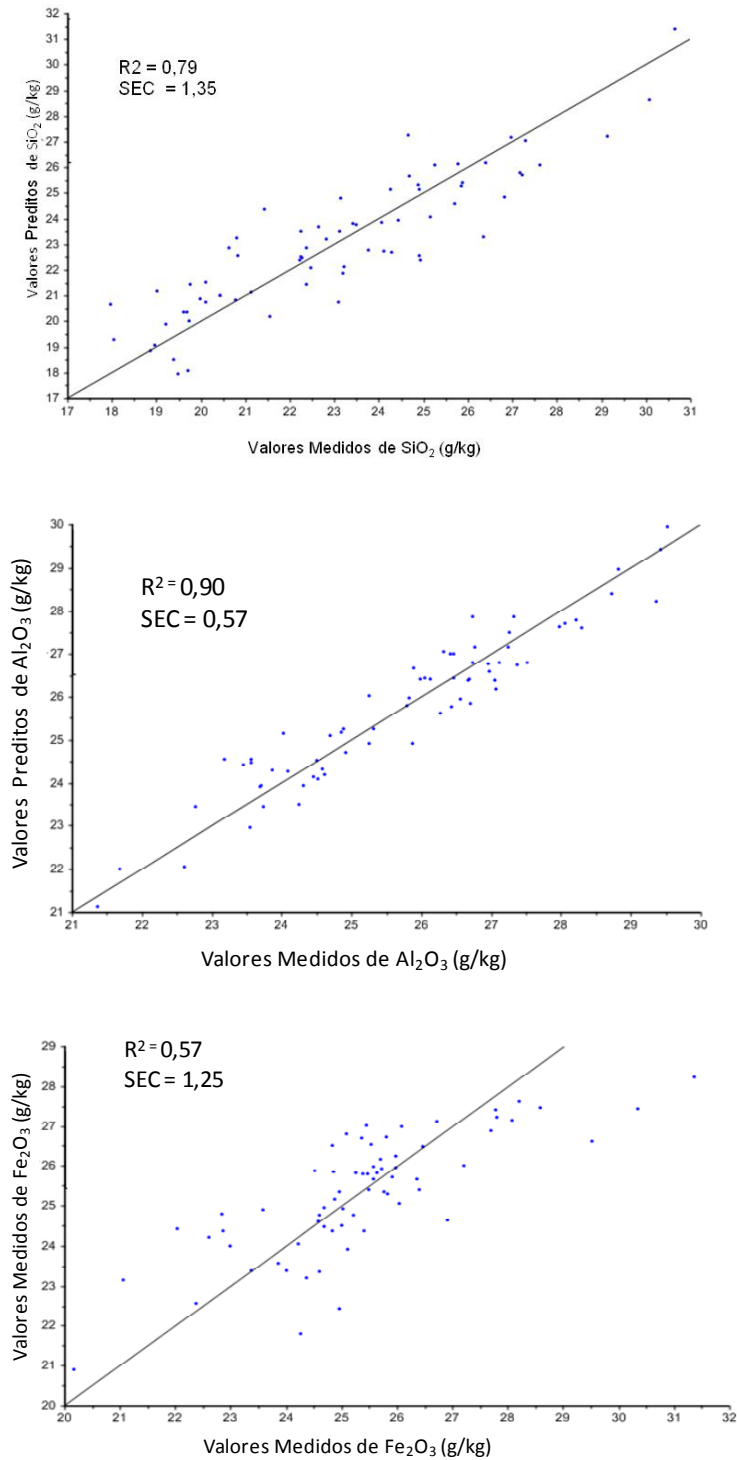


Figura 1. Coeficientes de determinação e erro padrão de calibração entre os teores medidos e preditos de SiO₂ (Figura 1a), Al₂O₃ (Figura 1b) e Fe₂O₃ (Figura 1c) em solos desenvolvidos de basalto, após a aplicação da segunda derivada no tratamento espectral. Faixa espectral do visível (750 – 1100) nm para SiO₂, Vis-NIR (700-2500 nm) para Al₂O₃ e NIR (1100 – 2500 nm) para Fe₂O₃.