



## Uso da Espectroscopia de Infravermelho Próximo para a predição do carbono em solos de basalto<sup>(1)</sup>.

**Jaqueline Cazado Felix<sup>(2)</sup>; Pedro Rodolfo Siqueira Vendrame<sup>(3)</sup>; Maria de Fátima Guimarães<sup>(4)</sup>; Robélio Leandro Marchão<sup>(5)</sup>; Michel Brossard<sup>(6)</sup>; Osmar Rodrigues Brito<sup>(7)</sup>**

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos da Fundação Araucária.

<sup>(2)</sup> Pós-graduanda em Agronomia; Universidade Estadual de Londrina; Londrina, Paraná; jcazfelix@yahoo.com.br; <sup>(3)</sup> Professor do Departamento de Geociências; Universidade Estadual de Londrina; <sup>(4)</sup> Professor do Departamento de Agronomia; Universidade Estadual de Londrina; <sup>(5)</sup> Pesquisador Embrapa Cerrados; Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária; <sup>(6)</sup> Pesquisador do IRD; Institut de Recherche pour Le Développement – França; <sup>(7)</sup> Professor do Departamento de Agronomia; Universidade Estadual de Londrina.

**RESUMO:** Nas últimas décadas o uso da espectroscopia de infravermelho próximo vem sendo estudada para a predição das propriedades químicas do solo. Diante disso, o objetivo do trabalho foi avaliar o uso da espectroscopia de infravermelho próximo para a determinação de carbono em solos derivados de basalto. Foram coletadas 213 de amostras de Latossolos e Nitossolos de textura muito argilosa em duas profundidades 0-20 cm e 60-80 cm, essas amostras foram tamisadas em peneiras de 2mm e 0,2mm para a realização das análises de carbono e coleta dos espectros. Para o carbono orgânico total foi utilizado o método Walkley e Black e para o carbono total foi utilizado o métodos de via combustão a seco (CHN), ao mesmo tempo as amostras foram escaneadas em um espectrômetro de infravermelho próximo para a obtenção dos espectros com banda de reflectância entre 400 e 2500 nm, uma vez obtidos os espectros de todas amostras foi feita a seleção para utilizar neste estudo apenas os espectros da faixa do NIR de 1100 – 2500 nm. Os dados obtidos foram utilizados para a calibração e validação do emprego desta técnica para a predição do carbono no solo. Tanto para o carbono total quanto para o carbono orgânico os resultados da validação foram satisfatórios apenas para partículas de 0,2 mm. A adoção da técnica de espectroscopia de infravermelho próximo para substituir os métodos analíticos ainda deve ser mais estudada em solos derivados do basalto.

**Termos de indexação:** NIRS, Carbono total, Carbono orgânico.

### INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas técnicas como a espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) vem sendo consideradas promissora para predizer as propriedades químicas do solo (Viscarra Rossel et al., 2006) e principalmente para o conteúdo de carbono orgânico do solo (Madari et al., 2005). De

acordo com Chang et al., (2005) essa técnica é considerada rápida, não destrutiva e pode ser utilizadas amostras sólidas e líquidas sem nenhum pré-tratamento das amostras.

Entre as propriedades químicas mais estudadas com o emprego dessa técnica se destaca o carbono do solo. Picos de carbono podem ser encontrados por toda a extensão dos espectros, que são determinados pelas vibrações das ligações químicas específicas dos grupos CH, CO, CN, das bandas de absorção (Reeves & Smith, 2009).

Segundo Erthen et al., (2010) diferentes tipos de carbono pode ser identificado na avaliação dos espectros, devido as diferenças de reflectância associadas às formas químicas e proporções deste elemento nos compostos contidos nas amostras.

Com base no exposto, o objetivo do trabalho foi avaliar o uso da espectroscopia de infravermelho próximo para a determinação de carbono em solos derivados de basalto.

### MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de solo estudadas foram coletadas em três áreas da região Norte do Paraná. Uma área de sucessão soja/milho, a segunda uma área de mata nativa preservada sem ação antrópica e a terceira uma pastagem sem exploração. As duas primeiras estão situadas no município de Bela Vista do Paraíso – Pr, e a terceira está localizada no distrito de São Luís, no município de Londrina – Pr. Os solos dessas áreas foram classificados como Latossolos e Nitossolos vermelhos de textura muito argilosa.

Foram utilizadas 213 amostras de solo coletadas nas camadas de 0-20 cm e 60-80 cm. Foi utilizado caminhamento aleatório a cada 50 m para coletar as amostras mais representativas de cada área. As amostras foram secas ao ar e tamisadas em peneiras de 2 mm (TFSA) e 0,2, para a realização das análises químicas e coleta dos espectros em um espectrômetro. Para a coletada dos espectros



as amostras foram colocadas em estufa de secagem e mantidas em temperatura constante de 40°C por 12 horas, para a uniformização dos teores de umidade.

Os métodos químicos utilizados para a determinação do carbono orgânico total foi o método Walkley e Black (C-WB) modificado (Pavan et al., 1992) e o carbono total (C-CHN) foi determinado via combustão a seco (Swift, 1996), utilizando um analisador elementar Flash 2000 Organic Elemental Analyzer (NC Soil Analyzer).

As amostras de solo tamisadas em 2 mm e 0,2 mm, também foram escaneadas em um espectrômetro de emissão de raios infravermelhos próximo, modelo FOSS NIR SYSTEM XDS (Foss NIRSystems, Silver Spring, MD, USA), com banda de reflectância entre 400 e 2500 nm, uma vez obtidos os espectros de todas amostras foi feita a seleção para utilizar neste estudo apenas os espectros da faixa do NIR de 1100 – 2500 nm.

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 (Foss NIRSystems/Tecator Infrasoft International, LC, Silver Spring, MD, USA) e Unscrambler X, v.10.2 (CAMO Software AS).

Para obter melhores resultados foram utilizados pré-tratamentos matemáticos, como a primeira derivada de Savitzky Golay foi utilizada visando reduzir o efeito do tamanho de partículas e da variação de base, bem como retirar o efeito de tendência linear e curvilínea de cada espectro nas amostras de 2 mm, já nas amostra de 0,2 mm foi utilizada a segunda derivada isolada. A análise de componentes principais (ACP) foi aplicada ao conjunto de 209 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 valor de H superior a 3,0 foram consideradas "outliers" e eliminadas do modelo. Utilizando o software WinISI IV, selecionou-se um conjunto das 160 amostras mais representativas de toda a população para construir a curva de calibração e um conjunto de 49 amostras foram utilizadas para avaliação da acurácia de predição do modelo. Uma regressão por mínimos quadrados parciais (mPLS) foi utilizada para correlacionar os valores de referência com os dados espectrais do conjunto de calibração (Shenk & Westerhaus, 1991). O procedimento de validação cruzada foi realizado para determinar o número ótimo de termos para minimizar o erro de predição para o modelo de regressão.

A performance do modelo de calibração foi expressa pelo erro padrão da calibração (SEC), pelo coeficiente de determinação da calibração ( $R_c^2$ ), pelo erro padrão da validação cruzada (SECV) e ainda pela taxa de desvio de performance (RPD), que expressa a relação entre o desvio padrão e o valor de SECV. Posteriormente, a acurácia do modelo foi avaliada por meio do conjunto de validação, utilizando o erro padrão de predição (SEP).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados na **Tabela 1** foram obtidos sem a utilização dos pré-tratamentos. Já os obtidos utilizando os pré-tratamentos estão apresentados na **Tabela 2**. Com a utilização dos pré-tratamentos aumentou os valores dos coeficientes de determinação das regressões de calibração ( $R_c^2$ ) tanto para amostras com partículas  $\leq 2$  mm ou  $\leq 0,2$  mm. Foram testados vários pré-tratamentos, porém apenas aqueles que apresentaram valores de  $R_c^2 \geq 0,70$  e menores valores de SEC foram selecionados para validação de modelo.

Sob estas condições todos os valores de  $R_c^2$  para amostras com partículas  $\leq 2$  mm foram considerados baixos e inadequados para prosseguir com a etapa de validação. Por fim, a validação de modelos foi realizada apenas para amostras com partículas  $\leq 0,2$  mm, que apresentaram coeficientes de correlação superiores a 0,70 indicando maior acurácia necessária e a possibilidade de gerar uma validação mais segura, precisa e confiável.

Os maiores valores de  $R_c^2$  para amostras com partículas  $\leq 0,2$  mm podem ser justificados, uma vez além do tamanho, estes valores dependem também do formato e da orientação das partículas contidas na amostra. Quanto menores são as partículas, maior a uniformidade das mesmas, minimizando o espaço livre entre elas. Com isso haverá grande redução da interferência da porosidade da amostra na reflectância da luz incidente o que realça e evidencia com mais clareza os picos de absorção (Liu et al., 2011).

Nesse caso a validação do modelo de predição para carbono total (C-CHNS) foi obtida com  $R^2_v = 0,745$  e  $SEP_v = 3,296$  (**Figura 1 A**), valores que indicam uma boa qualidade do modelo construído, superando os valores  $R^2_v = 0,69$  e  $SEP_v = 3,0$  obtidos por Vendrame et al., (2012) que trabalharam com amostras peneiradas a 2 mm. Por outro lado os valores obtidos ficaram abaixo daqueles apresentados por Brunet et al., (2007) ( $R^2_v = 0,86$  e  $SEP_v = 2,30$ ) que também trabalharam com amostras moída a 0,2 mm e com solos do cerrado brasileiro.



O modelo de construído para predição do carbono total pode ser considerado adequado uma vez que o valor obtido para o  $R^2v= 0,745$  está dentro de uma amplitude resultados apresentados em diversos trabalhos, que variam de 0,66 a 0,87 (Sørensen & Dalsgaard, 2006).

Na validação do modelo NIRS de predição para carbono orgânico (C-WB) a correlação entre os valores observados e preditos foi obtido  $R^2v = 0,706$  (**Figura 1 B**) que é considerado bom.

O menor de  $R^2v$  para carbono orgânico (C-WB) em relação ao carbono total (C-CHNS) é explicada pelo fato de o método Walkley & Black, não oxidar totalmente as formas de C do solo (Conceição et al., 1999), ao contrário do que ocorre com a avaliação do carbono total (C-CHNS). Apesar disso, sabe-se que o método Walkley & Black está mais próximo das avaliações espectroscópicas na faixa do NIR uma vez que essa técnica é mais precisa na avaliação de frações orgânicas do solo. De acordo com vários autores (Bellon-Maurel & McBratney, 2011) na avaliação do carbono total pela metodologia CHN determina-se todas as formas de carbono do solo, incluindo o C contido em carbonatos e outros compostos inorgânicos dos solos.

## CONCLUSÕES

Os valores dos coeficientes de determinação tanto para calibração como para validação foram maiores para amostras de solos com partículas menores que 0,2 mm do que para amostras peneiradas a 2,0mm.

Os modelos foram satisfatórios para a predição de carbono total e carbono orgânico.

## AGRADECIMENTOS

À fundação araucária pelo apoio financeiro para realização do trabalho

## REFERÊNCIAS

BELLON-MAUREL, V.; McBRATNEY, A. Near-infrared (NIR) and mid-infrared (MIR) spectroscopic techniques for assessing the amount of carbon stock in soils – Critical review and research perspectives. *Soil Biology & Biochemistry*, 43:1398-1410, 2011.

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.; YOU, C.F.; HUANG, C.Y.; LEE, T.Q. Determination of chemical and physical properties in marine sediments using a near-infrared reflectance spectroscopic technique. *Applied Geochemistry*, 20:1637-1647, 2005.

ERTLEN, D.; SCHWARTZ, D.; TRAUTMANN, M.; WEBSTER, R.; BRUNET, D. Discriminating between organic matter in soil from grass and forest by near-infrared spectroscopy. *European Journal of Soil Science*, 61:207-216, 2010.

LIU, Q.S.; TORRENT, J.; BARRÓN, V.; DUAN, Z.Q.; BLOEMENTAL, J. Quantification of hometite from the visible diffuse reflectance spectrum: effects of aluminium substitution and grain morphology. *Clay Minerals*, 46:137-147, 2011.

MADARI, B.E.; REEVES III, J.B.; COELHO, M.R.; MACHADO, P.L.O.A.; DE-POLLI, H.; COELHO, R.M.; BENITES, V.M.; SOUZA, L.F.; McCARTY, G.W. Mid And Near-Infrared Spectroscopic Determination of Carbon in a Diverse Set of Soils from the Brazilian National Soil Collection. *Taylor & Francis*, 38:721-740, 2005.

PAVAN, M.A.; BLOCH, M.F.; ZEMPULSKI, H.C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D.C. Manual de análise química de solo e controle de qualidade. Londrina, IAPAR, 1992. 40p.

REEVES, J.B. & SMITH, D.B. The potential of mid- and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for determining major - and trace-element concentrations in soils from a geochemical survey of North America. *Applied Geochemistry*, 24:1472-1481, 2009.

SHENK, J. & WESTERHAUS, M. New standardization and calibration procedure for NIR analytical systems. *Crop Science*, 31:1694-1692, 1991.

SØRENSEN, L.K. & DALSGAARD, S. Determinations of clay and other soil properties by near infrared spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, 69:159-167, 2005.

SWIFT, R. S. Organic Matter Characterization. In: *Methods of Soil Analysis Part 3. Chemical Methods-SSSA Book Series nº 5*. Madison: Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, 1996. p. 1011-1069.

VENDRAME, P.R.S.; MARCHÃO, R.L.; BRUNET, D.; BECQUER, T. The potential of NIR spectroscopy to predict soil texture and mineralogy in Cerrado Latosols. *European Journal of Soil Science*, 63:743-753, 2012.

VISCARRA ROSSEL, R.A.; MCGLYNN, R.N.; MCBRATNEY, A.B. Determining the composition of mineral organic mixes using UV-VIS-NIR diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma*, 37:70-82, 2006.

**Tabela 1.** Parâmetros da calibração dos modelos NIRS, sem pré-tratamento para diferentes características químicas e texturais dos solos da região norte do PR, derivados do basalto, utilizando amostras com partículas menores que 2,0 e 0,2 mm.

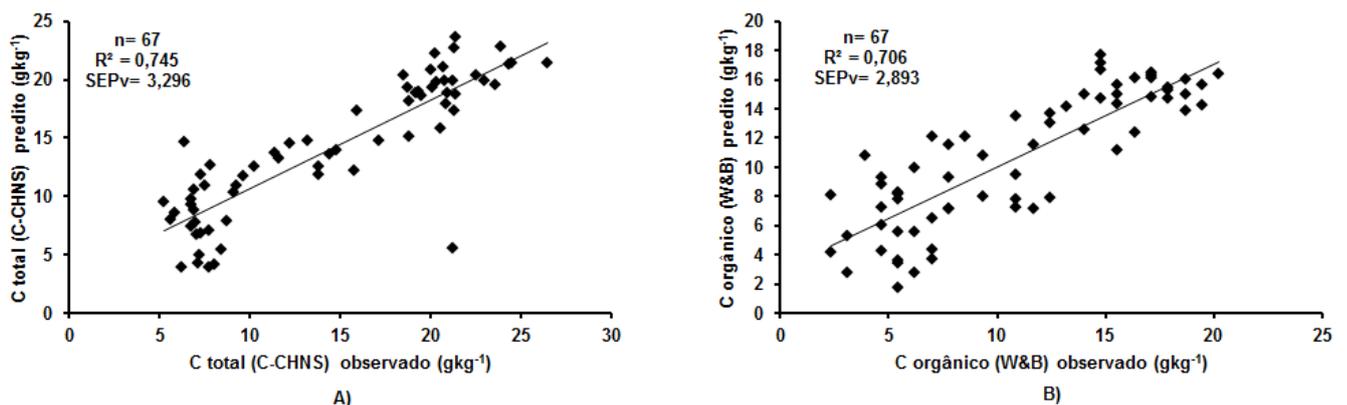
Características	Tamanho de Partículas			
	2,0 mm		0,2 mm	
	SEC	R <sup>2</sup> <sub>c</sub>	SEC	R <sup>2</sup> <sub>c</sub>
<b>C-CHN (g kg<sup>-1</sup>)</b>	4,25	0,60	2,68	0,85
<b>C-WB (g kg<sup>-1</sup>)</b>	3,69	0,55	2,86	0,74

Set de calibração = 140 amostras mais representativas.  
 SEC= erro padrão da calibração; R<sup>2</sup><sub>c</sub>= coeficientes de determinação da calibração.

**Tabela 2.** Parâmetros da calibração dos modelos NIRS com os pré-tratamentos selecionados para diferentes características químicas de amostras de solos derivados do basalto da região norte do PR, com partículas menores que 2,0 e 0,2 mm.

Características	Tamanho de Partículas					
	2,0 mm			0,2 mm		
	Pré-trat	SEC	R <sup>2</sup> <sub>c</sub>	Pré-trat	SEC	R <sup>2</sup> <sub>c</sub>
<b>C-CHN (g kg<sup>-1</sup>)</b>	SG 1_2_1_1	4,13	0,62	2_1_1	1,44	0,95
<b>C-WB (g kg<sup>-1</sup>)</b>	SG 1_2_1_1	3,63	0,57	SNVD 2_1_1	2,09	0,86

Set de calibração = 140 amostras mais representativas. SEC= erro padrão da calibração; R<sup>2</sup><sub>c</sub>= coeficientes de determinação da calibração.  
 Pré-tratamentos: SG 1\_2\_1\_1= Savitzky Golay derivada de 1ª ordem, polinômio de 2ª ordem, 1\_1 Smooth; 2\_1\_1= derivada de 2ª ordem, gap 1, smooth 1; SNVD 2\_1\_1= transformação normal padrão da variância com de-trending, derivada de 2ª ordem, gap 1, smooth 1.



**Figura 1.** A) Resultados da etapa de validação do modelo de predição para carbono total (C-CHNS) em amostras de solos derivados do basalto, com partículas menores que 0,20 mm. B) Resultados da etapa de validação do modelo de predição para carbono orgânico em amostras de solos derivados do basalto, com partículas menores que 0,2 mm, determinado pelo método Walkley & Black.