

## Espectroscopia no infravermelho próximo para a quantificação de carbono em solos da bacia do Acre

Maria de Jesus Mendes Rodrigues<sup>1\*</sup>, Lucielio Manoel da Silva<sup>2</sup>, Robélio Leandro Marchão<sup>3</sup>, André Marcelo de Souza<sup>4</sup>, Paulo Guilherme Salvador Wadt<sup>5</sup>, Luís Cláudio de Oliveira<sup>6</sup>

1. Graduação em Química, Mestre em Ciências, Inovação e Tecnologia para a Amazônia (Universidade Federal do Acre, Brasil). Professora da Secretaria Estadual de Educação do Estado do Acre, Brasil.

2. Agrônomo (Universidade Federal Rural de Pernambuco). Doutorando do Programa de Pós-graduação da Rede Bionorte. Analista de Pesquisa da Embrapa, Acre, Brasil.

3. Agrônomo (Universidade Federal de Goiás). Doutorando em Agronomia (Universidade Federal de Goiás). Pesquisador da Embrapa, Cerrados, Brasil.

4. Graduação em Química, Doutor em Química (Universidade Estadual de Campinas). Analista da Embrapa, Brasil.

5. Engenheiro Agrônomo (Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro). Doutor em Agronomia (Universidade Federal de Viçosa, Brasil). Pesquisador Embrapa, Brasil.

6. Engenheiro Florestal (Universidade Federal de Lavras). Mestre em Ciências de Florestas Tropicais (Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia). Pesquisador Embrapa, Brasil.

\*Autor para correspondência: [mariadejesus2008@bol.com.br](mailto:mariadejesus2008@bol.com.br)

**RESUMO.** Diversas técnicas analíticas podem ser usadas na determinação de carbono do solo, predominando no Brasil métodos baseados na oxidação da matéria orgânica na presença de dicromato de potássio em meio ácido ou na análise elementar. O objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade da estimativa do teor de carbono em solos da bacia do Acre por meio de espectroscopia NIR combinada com calibração por análise multivariada. Foram utilizadas 190 amostras de solos, coletadas em diversas localidades da bacia do Acre, para testar a espectroscopia NIR na determinação de teor de carbono no solo, comparativamente aos métodos de oxidação por dicromato em meio ácido e a análise elementar. Tomando-se como referência o método do analisador elementar, verificou-se que o método da oxidação recuperou, em média, 63,8 % do carbono determinado pelo método de referência. Sugere-se que para determinação do teor total de carbono solo a partir do método da oxidação seja adotado o coeficiente de 1,55 para corrigir os valores para o total de carbono do solo. Quanto ao uso da espectroscopia NIR, o modelo desenvolvido para análise de carbono de solos da bacia do Acre por espectroscopia NIR apresentou classificação boa segundo os valores de  $R^2$  e classificação excelente segundo os valores de RMSEC < RMSEP e RPD, tendo como referência o carbono determinado pelo método da análise elementar.

**Palavras-chave:** matéria orgânica, Amazônia, solos tropicais, métodos analíticos.

### Near infrared spectroscopy for the quantifying carbon in soils Acre basin

**ABSTRACT.** In soil carbon determination various techniques are used, predominating in Brazil methods based on oxidation of organic matter in the presence of potassium dichromate in an acidic medium and the elemental analysis. The objective of this study was to evaluate the technical viability of NIR spectroscopy combined with multivariate calibration analysis to quantify the carbon content of the soil Acre basin. We use 190 soil samples, collected in various locations of Acre basin, in order to test the NIR technique for determining the soil carbon content. We compared the NIR technique, dichromate oxidation in acidic media and elemental analysis methods. The amounts of carbon was obtained by oxidation and elemental analysis methods using the method of elemental analysis as a reference, it is found that the oxidation method recovered an average of 63.8% of carbon determined by the reference method. We suggest to adjust the amount of carbon obtained by the oxidation method should be adopted the coefficient 1.55. Regarding the use of NIR spectroscopy, the model developed for soil carbon analysis Acre basin by NIR spectroscopy showed good classification according to  $R^2$  values and excellent rating under the RMSEC < RMSEP and RPD values, with reference to carbon determined by the elemental analysis method.

**Keywords:** organic matter; Amazon; tropical soils; analytical methods.

## 1. Introdução

O conhecimento da dinâmica do carbono orgânico dos solos tem sido essencial na compreensão dos diversos processos que interagem no solo, como sua estruturação física, capacidade de retenção de água, atividades biológicas, capacidade de troca de cátions e ciclagem geoquímica dos elementos químicos, como também no ciclo de carbono global (MILNE, 2014).

No mesmo sentido, a política brasileira tem incentivado a adoção de práticas agrícolas que proporcionem baixas emissões de carbono para a atmosfera, como o programa ABC (agricultura de baixa emissão de carbono), implicando na necessidade de acompanhamento das variações de carbono no solo (ROCHA et al., 2011). Todavia, a determinação desse elemento no solo requer metodologias aferidas, rápidas e limpas (de acordo com os preceitos da química verde) e, ao mesmo tempo, que ofereçam representatividade para cada região (CARMO, 2012).

Diversas são as técnicas analíticas usadas na determinação de carbono do solo. Porém, 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, com suas respectivas variações e adaptações (EMBRAPA, 2011). Entretanto, os resíduos deste tipo de análise são tóxicos e agressivos ao meio ambiente e a saúde humana, demandando tratamento adequado para o descarte, resultando em custo adicional às análises.

Alternativamente ao método da oxidação com dicromato, pode-se utilizar a análise elementar para a determinação do carbono no solo. Essa consiste em técnicas de cromatografia gasosa que embora menos agressivos ambientalmente, apresentam ainda elevado custo energético (SCHUMACHER, 2002).

Esses métodos, 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). Nestes aspectos pesquisas tem avaliado a viabilidade de técnicas analíticas não destrutivas por espectroscopia difusa (DRS) para

determinação de carbono no solo e estas vêm se mostrando como grande potencial para a substituição dos métodos tradicionais, considerados demorados, onerosos e que usam diversos reagentes químicos (KNOX et al., 2012).

Entre estas técnicas a espectroscopia por infravermelho próximo (NIR) tem apresentado excelentes resultados em análise na quantificação de atributos químicos, físicos e biológicos do solo, especialmente o carbono (CEZAR, 2013). O NIR é uma técnica rápida, de boa precisão nos resultados, de baixos custo operacional, além de ser livre de resíduos indesejáveis por não usar reagentes químicos (GONTIJO NETO et al., 2012).

Sato et al. (2013), em estudo com solos do cerrado brasileiro comprovaram que a técnica NIR, associada à quimiometria apresentou bons resultados em quantificar o carbono no solo. Jaconi et al. (2011), comparando a espectroscopia NIR com métodos analíticos convencionais para determinação de carbono em solos de plantio convencional de cana-de-açúcar em diferentes situações e manejos da colheita, conclui que esta apresenta resultados satisfatórios. Fernandes et al. (2015) e Fuentes (2012) verificando a aplicabilidade do NIR para a determinação do conteúdo de carbono em amostras de solos concluíram que essa técnica pode ser adotada como método usual de análise para carbono em solo.

Mesmo apresentado resultados satisfatórios para estimar o teor de carbono em amostras de solos de diversas regiões, pelo fato de que os solos da bacia do Acre apresentam características químicas e geológicas diferenciadas (ANJOS et al., 2013), faz-se recomendado a validação dessa técnica para as condições locais.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade da estimativa do teor de carbono em solos da bacia do Acre por meio de espectroscopia NIR combinada com calibração por análise multivariada.

## 2. Material e Métodos

Foram utilizadas 190 amostras de solos coletadas de áreas representativas de solos da bacia do Acre. A seleção das amostras foi realizada aleatoriamente sobre o banco de amostras de solos do laboratório de Solos da Embrapa Acre, de modo a incluir a diversidade de classes de solos, textura, características de cor, acidez, atividade de argila, teores de nutrientes e principalmente variações no teor de carbono orgânico. Essas características foram verificadas durante o processo de amostragem preliminar.

As amostras de solos antes do armazenamento no banco de solos haviam sido secas em estufa de circulação de ar forçada a 55-65 °C e passadas em peneira de malha de 2 mm, sendo daqui por diante denominadas de terra fina seca ao ar (TFSA). De cada amostra de TFSA foram tomadas aproximadamente 50 g para análise pelos procedimentos de espectroscopia NIR, e desta amostra, tomou-se uma subamostra de aproximadamente 5 g para as análises de carbono pelos métodos convencionais, devolvendo-se o restante do material ao sistema de armazenagem (aproximadamente 45 g amostra<sup>-1</sup>).

As determinações de carbono pelos métodos convencionais foram realizadas pelo método de oxidação

úmida de Walkley e Black (Carbono-WB) (WALKLEY; BLACK, 1934) e pelo Analisador Elementar (Carbono-CHNS). As análises pelo primeiro método foram realizadas em triplicatas e pelo método elementar em duplicatas, conforme descritos a seguir.

Na determinação do carbono orgânico pelo método WB adotou-se procedimento comum para a maior parte dos laboratórios de fertilidade do solo. Para tanto, macerou-se em almofariz de porcelana aproximadamente 1 g de TFSA, a qual foi depois separada uma fração de 0,5 g para ser transferida para um erlenmeyer de 250 mL, adicionando-se 5 mL da solução de  $K_2Cr_2O_7$  0,166 mol L<sup>-1</sup> e 10 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado. Posteriormente o erlenmeyer foi agitado levemente com o objetivo de misturar o solo aos reagentes e deixado para resfriar em condições ambiente, por aproximadamente 30 a 45 minutos. Após o resfriamento, adicionou 3,0 mL de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) concentrado e 47 mL de água destilada e 10 gotas do indicador difenilamina.

A titulação do excesso de dicromato foi realizada com sulfato ferroso amoniacal [  $(NH_4)_2 Fe (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ] a 0,2 mol L<sup>-1</sup>, titulando a amostras até atingir o ponto de viragem, indicado pela passagem da coloração escura para esverdeada, significando que todo dicromato hexavalente fora reduzido a trivalente.

Para a determinação do carbono orgânico pelo método CHNS, uma amostra de aproximadamente 1 g de TFSA foi macerada em almofariz de ágata e a seguir tomada uma subamostra de aproximadamente 25 mg. A seguir, a subamostra macerada foi submetida a uma temperatura de cerca de 1000 °C na câmara de combustão do CHNS e o dióxido de carbono gerado foi quantificado pelo detector de gás carbônico e convertido para porcentagem de carbono na amostra.

Após os procedimentos laboratoriais, os resultados analíticos dos métodos convencionais foram analisados estatisticamente através da correlação de Pearson com com intercepto no eixo das abscissas usando o software Statistical Analysis System versão 9.2(SAS 2009), considerando o teor de carbono obtido pelo método de determinação elementar como variável independente. O fator de correção do método WB foi calculado, levando em consideração o método CHNS como referência, conforme recomendado por Gatto (2009). O fator foi obtido com base na equação a seguir:  $f = Y/Y_1$ ; onde: f = fator de correção; Y = teor de C do solo determinado pelo método CHNS; e Y<sub>1</sub> = teor de C do solo determinado pelo método WB.

Para a obtenção dos espectros de infravermelho próximo, as amostras de TFSA foram colocadas em cubeta cilíndrica de quartzo de 50 mm de diâmetro. Os espectros de todas as amostras foram retirados em duplicatas com a média de 64 varreduras. O modo de leitura dos espectros foi dado por refletância formando um espectro de 4200 pontos com resolução espectral de 2,0 nm no intervalo de 400 a 2400nm, os quais foram posteriormente convertidos em absorbância (A) pela expressão  $A = \log [1/R]$ , onde A = absorbância e R = refletância.

Para a construção do modelo de calibração os dados espectrais armazenados no log de registro do espectrômetro NIR foram posteriormente transferidos e organizados em planilha eletrônica do software Microsoft Excel e a seguir, importados para o software Unscrambler X, para interpretação dos espectros no laboratório de quimiometria.

No laboratório de quimiometria, os espectros foram tratados com transformação centrada na média, com objetivo de eliminar as variações e os efeitos instrumentais. Posteriormente, foram pré tratados por diferentes métodos de calibração multivariados: variação normal padronizada (SNV) e correlação centrada, derivadas primeira e segunda, método Savitzky-Golay de alisamento, correção de sinal multiplicativo (MSC) e ajuste da linha de base. Estes testes tiveram como objetivo tanto ressaltar as características dos espectros, como verificar e comparar os melhores resultados, para classificação por análise de componentes principais (PCA), visando encontrar similaridade entre as amostras e detectar

amostras anômalas.

Finalmente, foi utilizada a regressão por mínimos quadrados parciais (partial least squares regression, PLS) para detectar tendências nos dados (VALDERRAMA et al., 2009). A validação dos modelos foi dada a partir da avaliação do erro de calibração (root mean squares error of calibration, RMSEC), da exatidão da técnica (root mean squared error of prediction, RMSEP), do erro padrão de previsão (standard error of prediction SEP), testes de bias para erros sistemáticos e da razão para o desvio de previsão (ratio of performance to deviation, RPD).

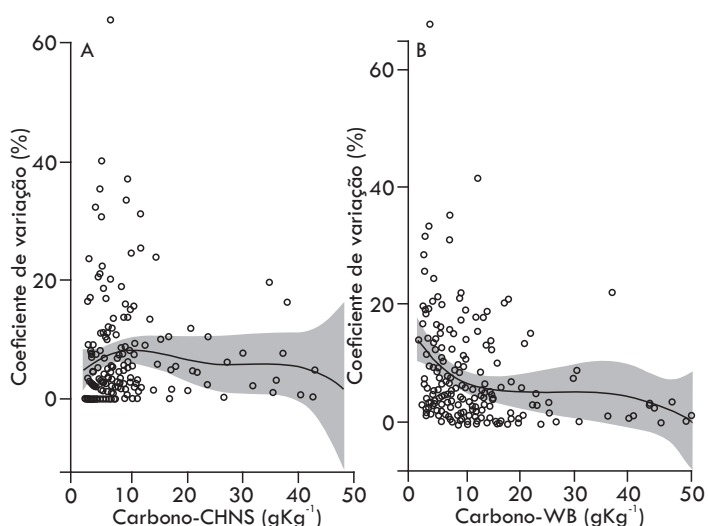
### 3. Resultados e Discussão

Os teores de carbono nas amostras de TFSA, pelo método WB, variaram de 0,33 a 26,28 g kg<sup>-1</sup> com média de 5,93 g kg<sup>-1</sup> (Tabela 1). O coeficiente de variação médio foi 6,35 %. No método CHNS o teor de carbono médio foi de 9,29 g kg<sup>-1</sup>, variando de 1,6 g kg<sup>-1</sup> a 48,90 g kg<sup>-1</sup>. Para este método, o coeficiente de variação médio foi 4,92 % (Tabela 1).

**Tabela 1.** Valores mínimos (mínimo), máximos (Máximo), médios (Média) e desvio padrão (DP) para os teores de carbono orgânico em amostras de solos da bacia do Acre, em g kg<sup>-1</sup>, obtido pelos métodos WB e CHNS. / **Table 1.** Minimum values (mínimo), maximum (máximo), average (média) and standard deviation (DP) to the organic carbon content in the Acre basin soil samples in kg<sup>-1</sup> g, obtained by the WB and CHNS methods.

Métodos	Mínimo	Máximo	Média	DP
Carbono-WB	0,33	26,28	5,93	5,50
Carbono-CHNS	1,60	48,90	9,29	8,84

Em ambos os métodos os valores dos coeficientes de variação médios foram abaixo de 10%, mantendo-se praticamente constante independente do teor de carbono (Figura 1), o que demonstra a baixa variabilidade e boa consistência dos métodos na faixa de teores avaliados.



**Figura 1.** Coeficiente de variação dos dois métodos testados. A: Método de análise elemental (CHNS); B: oxidação por dicromato em meio ácido (WB). / **Figure 1.** Coefficient of variation of the two tested methods. A: elemental analysis method (CHNS); B: dichromate oxidation in acidic media (WB).

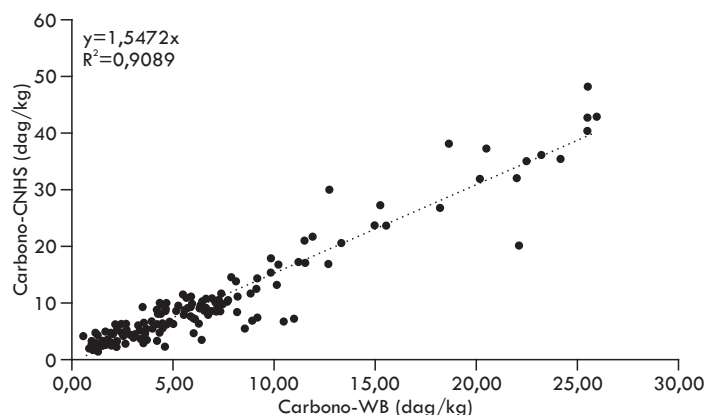
Considerando-se as quantidades de carbono determinadas pelos dois métodos, e tomando-se como referência o método do analisador elemental, verifica-se que o método WB recuperou, em média, 63,8 % do carbono determinado pelo método de referência (CHNS).

Este resultado decorre do fato de que o método WB oxida parcialmente as formas de carbono no solo, porém sendo ineficiente em oxidar o carbono na forma de

carvões e aqueles presentes nos carbonados (CONYERS et al., 2011), o que implica em uma taxa média de recuperação do carbono no solo que varia de 60 a 86%.

Adotando-se o procedimento sugerido por Gatto et al. (2009) para a comparação de métodos de determinação de carbono, constata-se que o fator de correção do teor de carbono presente nos solos da bacia do Acre quando a análise for realizada por WB deveria ser de 1,57. Esse valor é superior ao fator de correção de 1,32 atualmente adotado para as análises de teor de carbono nos solos da região.

Por outro lado, a regressão linear entre os teores de carbono determinados pelos métodos WB e CHNS, com a interseção da regressão na origem das coordenadas, sugere um fator de correção de 1,55 (Figura 2), neste caso muito próximo ao valor de 1,57 obtido seguindo recomendação de Gatto et al. (2009).



**Figura 2.** Correlação de Person, com intercepto no eixo das abscissas, entre os teores de carbono determinados pelo método de WB e o determinado pelo método de CHNS. / **Figure 2.** Linear regression with intercept the x-axis, between the carbon content determined by the WB method and determined by CHNS method.

Portanto, baseado na proporção entre as médias dos teores de carbono no solo, os resultados das análises de carbono no solo pelo procedimento atual adotados em rotina no Estado do Acre deveriam ser corrigidos em 1,17 a 1,18 para que os valores analíticos efetivamente proporcionem uma estimativa de melhor exatidão quanto as quantidades de carbono presente nesses solos, podendo ser adotado o fator de 1,2 para correção das determinações antigas e de 1,55 para a correção de novas determinações feitas pelo método de WB conforme descrito na metodologia deste trabalho.

Na interpretação dos dados espectrais obtidos por espectroscopia do infravermelho próximo, após realizados tratamentos matemáticos nos dados espectrais, os espectros de absorbância de 190 amostras indicaram aderência a Lei de Beer graças ao comportamento linear dos analitos, embora, a presença de grupos OH, CH, NH e CO na matéria orgânica tenham sido responsáveis por vibrações ou estiramento das ligações químicas presentes nos espectros, conforme também constatado por Marchão et al. (2011).

Nos espectros foram observados picos de absorção a 1.400 nm os quais foram relacionados com as vibrações das moléculas de água e de hidroxilas (OH) e picos na faixa de 1.900 nm que foram relacionados a presença de água (MARCHÃO et al., 2011). Houve também picos de maior intensidade na faixa de 2.200 nm a 2.300 nm, os quais foram relacionados a presença de caulinita em 2.200 nm e de gibsitita em 2.265 nm (OLIVEIRA et al., 2011) (Figura 3).

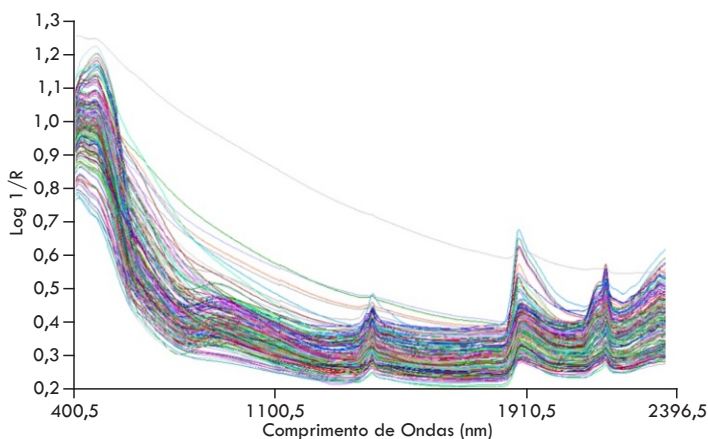


Figura 3. Espectros das 190 amostras de solo da bacia do Acre. / Figure 3. Spectra of 190 soil samples from the Acre basin.

Posteriormente os espectros foram tratados seguindo o método Savitzky e Golay: foram todos centrados na média, submetidos a 1ª e 2ª derivadas, para eliminar

possíveis variações indesejadas, onde a primeira eliminou os desvios constantes das linhas de base e a segunda removeu a variação linear da linha de base oriundas dos espalhamentos de luz. Este tratamento possibilitou eliminar o ruído instrumental (Figura 4).

A Análise de Componentes Principais (ACP), após eliminação da análise de dezesseis amostras consideradas fora da margem do padrão da população pelo critério da elipse de Hotelling a 5%, indicou que os 87% da variabilidade total dos solos analisados foi explicado pelos dois primeiros componentes (PC1 e PC2).

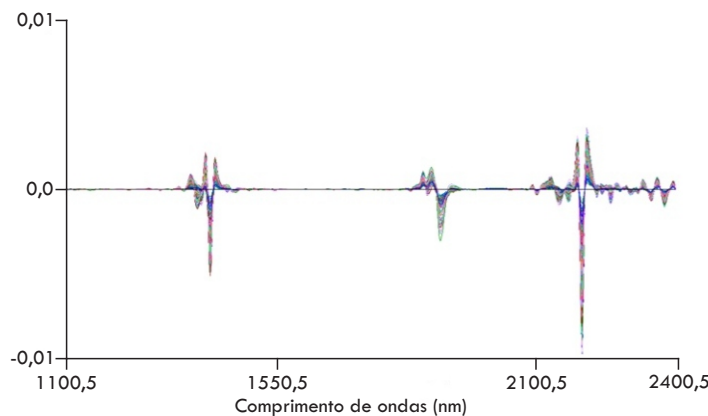


Figura 4. Espectros pré-processados por: 1ª e 2ª derivada de Savitzky-Golay com janela de 15 pontos e polinômio de segunda ordem. / Figure 4. Preprocessed spectra: 1st and 2nd derivative of Savitzky-Golay with 15 points and second-order polynomial window.

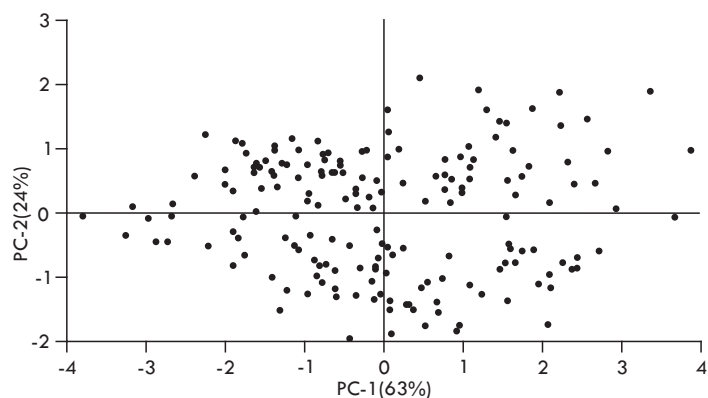


Figura 5. Análise de componentes principais dos dados espectrais para amostras selecionadas após eliminação das amostras fora do padrão. / Figure 5. Main components analysis of spectral data for selected samples after removal of non-standard samples.

A regressão por mínimos quadrados parcial (PLS) adotada para avaliar o teor de carbono do solo indicou que o modelo de maior precisão para estimar os resultados de carbono foi o SNV combinado com Polinômio de segunda ordem, uma vez que este apresentou menores valores de RMSEC, e RMSEP, além de mais coeficientes de determinação ( $R^2$ ) para a calibração (Tabela 2) e a validação (Tabela 3).

Tabela 2. Figuras de mérito para a avaliação do modelo de calibração para estimativa do teor de carbono em solos da bacia do Acre. / Table 2. Figures of merit for the evaluation of the calibration model to estimate the carbon concentration in soils Acre basin.

Metodologias	Calibração			Validação Cruzada			
	n	RMSEC	SEC	$R^2_{cal}$	RMSECV	$R^2_{val}$	BIAS
NIR x Carbono-CHNS	142	3,59	3,61	0,81	4,05	0,76	0,01
NIR x Carbono-WB	133	1,18	1,18	0,94	2,83	0,66	0,04

Onde: n = número de amostras de cada conjunto; RMSEC = erro quadrático médio de calibração; SEC = erro padrão de calibração;  $R^2_{cal}$  = coeficiente de determinação de calibração;  $R^2_{val}$  = coeficiente de determinação de validação Cruzada; BIAS = erros sistemáticos do modelo.

Tabela 3. Figuras de mérito para a avaliação de previsão dos modelos logísticos para estimativa do teor de carbono em solos da bacia do Acre. / Table 3. Figures of merit for evaluating prediction of logistic regression models to estimate the carbon content in the Acre basin soils.

Metodologias	Validação externa				
	n	RMSEP	$R^2_{val}$	SEP	RDP
NIR x Carbono-CHNS	39	4,10	0,85	4,14	2,13
NIR x Carbono-WB	47	3,69	0,76	3,71	1,40

Onde: n = número de amostras de cada conjunto; RMSEP = Erro quadrático médio de previsão; SEP = erro padrão de previsão;  $R^2_{val}$  = coeficiente de determinação de validação; RPD = erro de desvio de performance (DP/SEP ou SECV).

Verifica-se que o método WB forneceu um erro menor na calibração e maior coeficiente de regressão (Tabela 2). Estes resultados podem ser atribuídos, as absorções das ligações dos compostos orgânicos do solo, pelo infravermelho próximo, uma vez que o método B oxida as frações mais simples do carbono Marchão et al. (2011). Por sua vez, isto não ocorre com o método CHNS que recupera até as frações mais complexas de carbono presentes no solo.

Ressalve-se, contudo, que o modelo utilizando o método WB como referência apresentou RPD igual a 1,4, indicando falha no modelo, mesmo que ainda aceitável do ponto de vista analítico (CHANG et al., 2001). Isto sugere a indicação por uma nova calibração, com um número maior e mais diversificados de amostras.

Os resultados obtidos da validação cruzada (Tabela 2) para o modelo em desenvolvimento foram menores quando comparados aos obtidos por Sato (2014), o qual obteve um modelo PLS para determinação de carbono orgânico em solos do cerrado, com  $R^2_{val}$  para os métodos WB e CHNS de 0,76 % e 0,80% respectivamente.

Neste trabalho, os erros padrões de calibração (SEC) foram de  $3,61 \text{ g kg}^{-1}$  para o método Carbono-CHNS e de  $1,18 \text{ g kg}^{-1}$  para o método Carbono-WB, com coeficientes de determinação para a calibração ( $R^2_{cal}$ ) de 0,81 e 0,94 respectivamente.

Tomando-se como base os valores de RPD (Tabela 3), pode-se concluir que o modelo de calibração utilizando a determinação de carbono pelo método CHNS como referência metodológica foi o que apresentou melhor desempenho de acordo com os critérios sugeridos por Dunn et al. (2002) e Chang et al. (2001).

Porém, os valores de  $R^2_{val}$  externa (Tabela 3) encontrados para os métodos de WB e CHNS estavam dentro do limite de valores aceitáveis e bons, respectivamente, (SAYES et al., 2005). Esses autores sugerem que valores de  $R^2$  entre 0,50 e 0,65 indicam a possibilidade de discriminação de altas e baixas concentrações no modelo; valores de  $R^2$  de 0,66 a 0,80 indicam modelos aceitáveis e valores de 0,81 a 0,90 indicam modelos bons e, valores maiores que 0,90 indicam excelentes modelos de predição.

Analisando ainda a ocorrência de “bias”, nota-se que os valores de RMSEP e SEP se aproximam (Tabela 3), indicando que os erros sistemáticos presentes nos modelos foram estatisticamente insignificantes e podem ser desconsiderados, uma vez que ambos os modelos indicaram ausência de tendências sistemáticas nos resultados.

Quando comparamos as curvas de calibração (Figura 6) e de validação (Figura 7) para os teores de carbono pelo método WB, quando previsto pela espectroscopia NIR e PLS, este por sua vez apresenta valores de RMSEP (erro de previsão), superior a RMSEC (erro de calibração, revelando que o modelo global tende a superestimar os resultados (PARISOTTO, 2009).

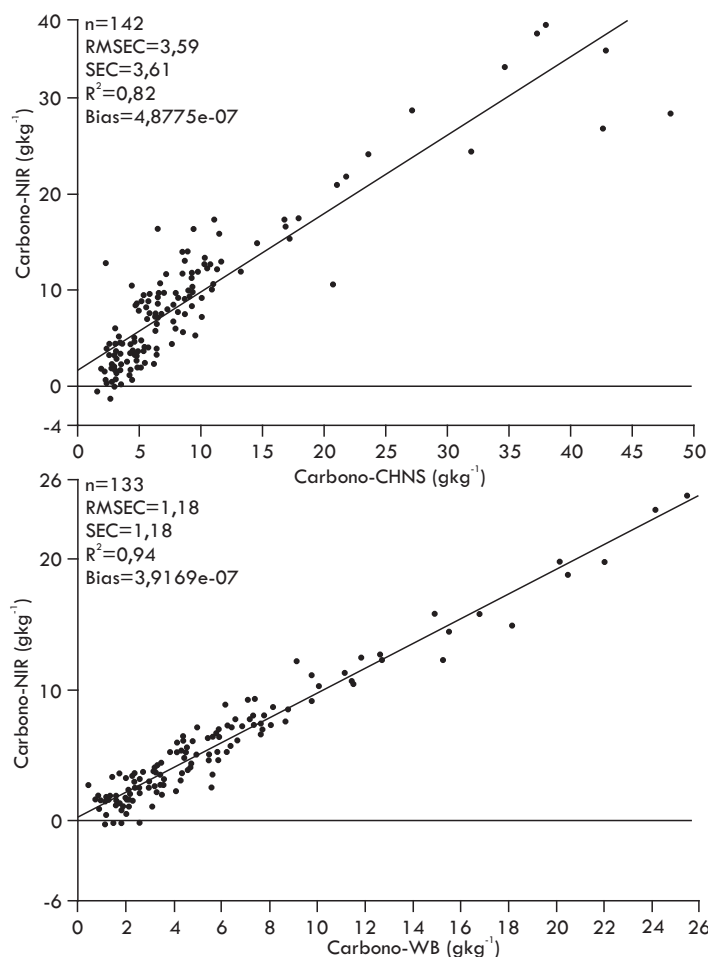


Figura 6. Curvas de Calibração para os modelos do carbono determinado pelos métodos CHNS e pelo método WB. / Figure 6. Calibration curves for the particular carbon models by CHNS and WB methods.

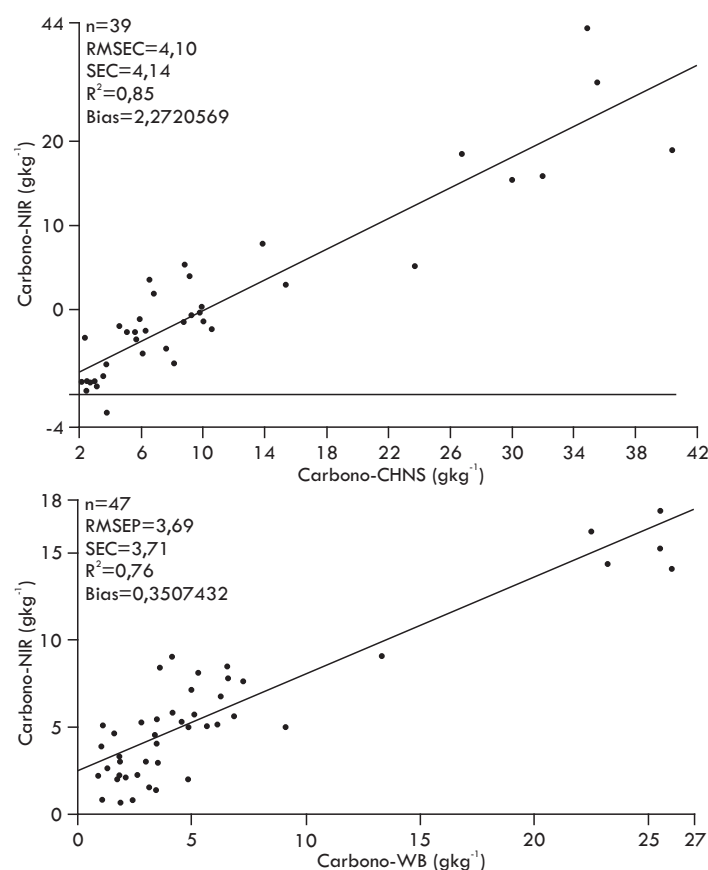


Figura 7. Curvas de validação para os modelos do carbono determinado pelos métodos CHNS e pelo método WB. / Figure 7. Validation curves for the particular carbon models by CHNS and WB methods.

Em contrapartida o valor RMSEC, em relação à RMSEP foi menor e possui pequena diferença quando se utiliza o método de análise elementar como referência (Figuras 6 e 7), o que caracteriza uma coerência ao modelo, uma vez que os modelos não podem fazer previsões maiores que a calibração. Além de caracterizar um modelo com boa exatidão (GUIMARÃES, 2014).

#### 4. Conclusões

a) O modelo desenvolvido para análise de carbono de solos da bacia do Acre por espectroscopia NIR, associada à análise multivariada por PLS utilizando o método de análise elementar como referência apresentou classificação boa segundo os valores de  $R^2$  e classificação excelente segundo os valores de  $RMSEC < RMSEP$  e RPD.

b) O modelo desenvolvido para análise de carbono de solos da bacia do Acre por espectroscopia NIR, associada à análise multivariada por PLS utilizando o método de WB como referência apresentou  $RMSEC > RMSEP$  e um  $RPD = 1,4$ , indicando tendência em superestimar a concentração de carbono, porém, ainda aceitável com base nos valores de  $R^2$  e RPD.

c) ambos os modelos testados não apresentam erros sistemáticos significantes.

#### 5. Referências Bibliográficas

- ANJOS, L. H. C.; JACOMINE, P. K. T.; OLIVEIRA, V. A.; BARDALES, N. G.; ARAÚJO, E. A.; FRANCELINO, M. R.; CALDERANO, S. B. Caracterização morfológica, química, física e classificação dos solos estudados na IX Reunião Brasileira de Classificação e Correlação de Solos. In: ANJOS, L. H. C.; SILVA, L. M.; WADT, P. G. S.; LUMBRERAS, J. F.; PEREIRA, M. G. **Guia de Campo da IX Reunião Brasileira de Classificação e Correlação de Solos**. 1. ed. Rio Branco: Embrapa / SBCS, 2013. p. 147-194.
- CARMO, D. L.; SILVA, C. A. Métodos de quantificação de carbono e matéria orgânica em resíduos orgânicos. **Revista Brasileira de Ciência Solo**, v. 36, p. 1211 - 1220, 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. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 37, p. 858-868, 2013.
- 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**. v. 65, p. 480-490, 2001.
- CONYERS, M. K.; POILE, G. J.; OATES, 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**, v. 49, p. 27-33, 2011.
- DUNN, B.W.; BEECHER, H.G.; BATTEN, G.D.; CIAVARELLA, S. The potential of near-infrared reflectance spectroscopy for soil analysis — a case study from the Riverine Plain of south-eastern Australia. **Australian Journal of Experimental Agriculture**, v. 42, p. 607-614. 2002.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 2a ed. Rio de Janeiro, 2011. 230 p.
- FERNANDES, F.A.; FERNANDES, A.H.B.M.; BUENO SOBRINHO, A.A.; MONTEIRO, H. de C.; SILVA, A.C.G. **Uso de espectrometria de refletância no infravermelho próximo (NIRS) na análise de carbono de Neossolos do Pantanal**. Comunicado Técnico, dezembro 2010. Disponível em: <<http://www.cpap.embrapa.br/publicacoes/online/COT86.pdf>> Acesso em: 17 fev. 2015.
- FLUENTES, HIDALGO, C.; GONZALEZ-MARTIN, I.; HERNANDEZ-HIERRO, J. M.; GOVAERTS, B.; SAYRE, K. D.; ETHEVERS, J. NIR spectroscopy: An alternative for soil analysis. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 43, p.346-356, 2012.
- 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 Ciências do Solo**, v. 33, p. 735-740, 2009.
- GUIMARÃES, E. Aplicação de espectroscopia no infravermelho médio e calibração multivariada para quantificação de adulterantes em biodieséis de óleo de soja e residual e suas misturas com diesel. 2014. 72f. (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2014.
- JACONI, A. **O uso da espectroscopia no infravermelho próximo na quantificação de carbono em solos sob cultivo de cana – de açúcar**. 2011. 52f. Dissertação (Mestrado em Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.
- 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**, v. 23, p. 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: Embrapa Cerrados, 2011, 21 p. (Boletim de pesquisa e desenvolvimento).
- MILNE, E. **Soil organic carbon**. In The encyclopedia of earth. Disponível em: <<http://www.eoearth.org/view/article/156087/>>. Acesso em: 25 jun.2015.
- GONTIJO NETO, M. M.; 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. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2012 (Comunicado Técnico).
- 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: **Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto**, 15, 2011, Curitiba. Anais... São José dos Campos: INPE, 2011, 2011.
- PARISOTTO, G. MARQUES, M.; HERMES, A. L.; FLORES, E. M. M.; FERRÃO, M. Desenvolvimento de metodologias no infravermelho aplicada s para a quantificação de cloridrato de metformina em formulações farmacêuticas. **Orbital**. v. 1, p. 38 - 48, 2009.
- PRADO, A. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**, v. 26, p. 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**, v. 1, p. 1-6, 2011.
- SAS®9.2 Language Reference: Dictionary, Second Edition. Copyright © 2009, SAS. Institute Inc., Cary, NC, USA. ISBN 978-1-60764-189-6. All rights reserved. Produced in the United States of America.
- SATO, J. H.; C. C. D., MARCHÃO, R. L.; MADARI, B. E., BENEDITO, L. E. C.; BUSATO, J. G.; SOUZA, D. M. D. Methods of soil organic carbon determination in Brazilian savannah soils. **Scientia Agricola**. v. 71, p. 302-308, 2014.
- SAYES, W.; MOUAZEN, A.M.; RAMON, H. Potential for onsite and online analysis of pig manure using visible and near infrared reflectance spectroscopy. **Biosystems Engineering**, v. 91, p. 393-402, 2005.
- SCHUMACHER, B.A. **Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments**. United States - Environmental Protection Agency, 2002. Disponível em: <<http://www.epa.gov/esd/amb/research/papers/bs116.pdf>>. Acesso em 26 jun. 2015.
- VALDERRAMA, P.; BRAGA, JEZ W.B; POPPI, R. J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Química Nova**. v. 32, p. 1278 - 1287, 2009.
- WALKLEY, A. & BLACK, I. A. An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, v. 37, p. 29-38, 1934.