



## DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES DO SOLO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO

A. Segnini<sup>1</sup>, W.T.L. da Silva<sup>1</sup>, N.L. Aissa<sup>1</sup>, P.L. Otaviani-Junior<sup>1</sup>, P.P.A. Oliveira<sup>2</sup>,  
L. Martin Neto<sup>1</sup>, D.M.B.P. Milori<sup>1</sup>

- (1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, alinesegnini@gmail.com, wilson.lopes-silva@embrapa.br, natalia.aissa@outlook.com, pedrootaviani@hotmail.com, ladislau.martin@embrapa.br, debora.milori@embrapa.br  
(2) Embrapa Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luiz, Km 234 s/n, 13560-970, São Carlos, SP, patricia.anchao-oliveira@embrapa.br

**Resumo:** O objetivo deste trabalho foi estimar propriedades do solo utilizando amostras deformadas e indeformadas por Espectroscopia de Infravermelho próximo (NIRS). Técnicas de referência foram utilizadas para a validação dos modelos propostos. O efeito da umidade também foi avaliado em análises espectrais obtidas a partir de amostras indeformadas. As amostras de solo utilizadas são pertencentes a sistemas de pastagens e mata nativa localizados na Embrapa Pecuária Sudeste, em São Carlos. Teores de carbono estimados pelo modelo ajustado pelo método de regressão multivariado (PLS) apresentaram um coeficiente de Pearson  $R=0,87$  e erro médio absoluto relativo de 16%, utilizando amostras moídas e homogeneizadas de solo. As predições da densidade do solo e do teor de areia em amostras indeformadas apresentaram, respectivamente,  $R=0,80$  e  $0,94$ , ao comparar análises utilizando NIRS, com baixos erros relativos (7 e 4%), mostrando grande potencial da técnica para estas propriedades. A técnica apresenta algumas vantagens como a realização de análises de baixo custo, sem a geração de resíduos e com potencial para portabilidade, além do pouco preparo das amostras, entretanto remete à necessidade de um conjunto de amostras de referência relativamente grande e com valores determinados por métodos precisos e exatos, para construção do modelo de regressão multivariada. Em relação às análises *in situ*, há ainda a necessidade de mais estudos para garantir modelos robustos, principalmente tendo a umidade do solo como atributo a ser considerado.

**Palavras-chave:** propriedades do solo, região do infravermelho próximo, amostras indeformadas, análise multivariada.

### DETERMINATION OF SOIL PROPERTIES USING NEAR INFRARED SPECTROSCOPY

**Abstract:** The aim of this study was to estimate soil properties using disturbed and undisturbed soil samples using Near Infrared Spectroscopy (NIRS). Reference techniques were used to validate the proposed models. The effect of moisture in the spectral analysis was also evaluated. The study was performed at Southeast Livestock Research Center of Embrapa, located in São Carlos, Brazil. The area covers livestock systems and native forest. Carbon amounts were estimated using multivariate regression (PLS) and presented a Pearson correlation coefficient  $R=0.87$  and mean absolute relative error of 16%, using ground and homogenized soil samples. Predictions of soil bulk density and sand content in undisturbed samples presented, respectively,  $R=0.80$  and  $0.94$ , when comparing analyzes using NIRS, with low errors (7 and 4%), showing great potential of the technique for these properties. The technique has some advantages such as low cost analyses, minimum residues generation and potential for portability, associated with reduction of sample preparation. There is still a need for more soil samples and reference values obtained with precise and accurate methods. In addition, more studies are necessary taking into account field analyses to ensure robust models, mainly taking soil moisture as an attribute to be considered.

**Keywords:** soil properties, near infrared region, undisturbed samples, multivariate analysis.

### 1. Introdução

A busca por novas metodologias, mais rápidas, com custos mais acessíveis, sem a geração de resíduos e com a possibilidade de análise *in situ* tem tornado os métodos espectroscópicos eficazes e com boa resposta de análise, quando comparados com métodos tradicionais da literatura. Quando devidamente calibrados, instrumentos que operam na região do infravermelho próximo (NIR) (700-2500 nm) podem ser utilizados na estimativa de parâmetros intrínsecos ao solo. Resultados promissores mostram que a Espectroscopia de Infravermelho próximo (NIRS) pode ser utilizada em determinações de carbono e nitrogênio no solo (CHANG e LARD, 2002; MADARI et al., 2006), incluindo aplicações em campo (SHEPHERD e WALSH, 2007). Madari et al. (2006) utilizaram NIRS

na determinação quantitativa do carbono total e do nitrogênio em amostras de solos e estimaram o mecanismo de acúmulo de carbono afetado pela dinâmica estrutural do solo em sistemas de manejo convencional e conservacionista e em florestas naturais secundárias. A NIRS também pode ser avaliada na estimativa de parâmetros físicos do solo (SORENSEN e DALSGAARD, 2005), bem como na determinação da densidade do solo (MOREIRA et al., 2009) e na distribuição do tamanho de partícula do solo e agregação (FERRARESI et al., 2012).

Poucos estudos são encontrados na literatura sobre o uso de espectrometria em campo para realizar mensurações das propriedades do solo, principalmente porque o efeito da umidade do solo é um parâmetro que precisa ser avaliado já que este exerce grande influência sobre a reflexão da radiação nas superfícies de solo nas regiões visível (VIS) e NIR do espectro (LOBELL e ASNER, 2002). Com isso, o objetivo deste trabalho foi estimar propriedades do solo utilizando amostras deformadas e indeformadas por NIRS. As propriedades avaliadas foram teores de carbono, argila, areia e silte, e a densidade do solo e técnicas de referência foram utilizadas para a validação dos modelos propostos. O efeito da umidade também foi investigado nas análises espectrais obtidas a partir de amostras indeformadas.

## 2. Materiais e Métodos

As amostras de solo utilizadas, pertencentes a sistemas de pastagens representativos e destinados à pecuária bovina, e de uma área de vegetação natural, a Mata Atlântica, foram coletadas na Embrapa Pecuária Sudeste, em São Carlos. As texturas desses solos variam de argiloso a arenoso e as profundidades de 0 a 100 cm. Parte das amostras analisadas foram coletadas, secas, homogeneizadas e moídas para passagem em peneira < 0,150 mm (amostras em pó) (Figura 1a). Para a obtenção dos espectros as amostras foram analisadas em espectrômetro de NIR (10000 a 2500nm ou 10000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ), com resolução de 16  $\text{cm}^{-1}$  e acumulação de 64 varreduras por espectro. Foram obtidos espectros de reflectância, que foram transformados para absorbância. O equipamento de NIRS com reflectância difusa é da Perkin-Elmer, modelo Spectrum 100N. Como técnica de referência, utilizou-se um analisador elementar (CHNS), da Perkin-Elmer, modelo 2400, que analisa a amostra por combustão a seco.

A calibração do modelo de quantificação de carbono em solos por NIRS foi realizada pelo software Spectrum Quant+, adicionando os espectros obtidos por NIRS e os teores de carbono referência, ajustado pela ferramenta estatística PLS (Partial Least Squares). Para isso, foram utilizadas aleatoriamente 65% das amostras (dois terços do total de amostras,  $n=240$ ). O restante, ou seja, 35% das amostras, foram utilizadas para a validação do modelo de regressão multivariada.

Amostras indeformadas foram utilizadas para estimativa de cinco propriedades (silte, argila, areia, densidade e carbono) do solo. As amostras, coletadas em cilindros de alumínio (anéis de kopeck), com 5 cm de diâmetro por 5 cm de altura, foram extraídas nos diferentes sistemas de pastagens e mata, em diferentes profundidades. As duas faces das amostras indeformadas foram analisadas no equipamento de NIRS (faces superior e inferior) (Figura 1b). As faces foram alisadas pelo contato com lixa fina sobre uma superfície plana. Após as análises, 90% do total ( $n=50$ ) foi utilizado para calibração do modelo e 10% para predição. O método da pipeta foi utilizado como referência na determinação de argila, silte e areia do solo e o método do anel volumétrico foi utilizado como referência na determinação da densidade do solo.

Para investigar o efeito da umidade do solo como interferente na medida com NIRS, as mesmas amostras indeformadas foram utilizadas. Após a aquisição de NIRS com as amostras secas (sem a interferência da umidade), as amostras foram umedecidas em 10% da sua massa.

## 3. Resultados e Discussão

O espectro de NIR é constituído de bandas fracas de acoplamentos e combinações das bandas de vibração de C-H, N-H e O-H que ocorrem na região do infravermelho médio, sendo, por esse motivo, não muito seletivo e pouco utilizado para a interpretação e elucidação de estruturas moleculares (WESTAD et al., 2008). Contudo, a análise multivariada pode ser aplicada e modelos de quantificação podem ser obtidos a partir da NIRS.



Figura 1. Análises de amostras de solos (a) em pó e (b) indeformada em equipamento de NIRS utilizado no experimento (Perkin-Elmer, modelo Spectrum 100N, utilizando o acessório NIRA).

O modelo de calibração de NIRS, para estimativa do carbono no solo, apresentou um coeficiente de correlação  $R^2= 99,98\%$ , sendo utilizadas 15 componentes principais (PCs), e duas amostras *outliers* removidas. Os teores do carbono dessas amostras foram determinados previamente pela técnica de referência, com valores de 0,5 a 3,5%. Os valores de carbono estimados pelo modelo de regressão apresentaram um coeficiente de Pearson  $R= 0,87$  ( $p$ -valor  $< 0,05$ ) e erro médio absoluto relativo de 16% (Figura 2), utilizando cerca de 35% das amostras restantes no modelo.

Os teores de argila, areia, silte, densidade e carbono do solo foram estimados em amostras indeformadas. Os modelos de calibração de NIRS para as 5 propriedades, utilizando cerca de 90% das amostras, apresentaram  $R^2= 99,98\%$ , sendo removido um *outlier* e utilizando 15 PCs.

A Tabela 1 apresenta as correlações e erros médios absolutos relativos referentes às estimativas das propriedades avaliadas. As predições da densidade do solo e do teor de areia em amostras indeformadas apresentaram bons coeficientes de Pearson, ao comparar análises utilizando NIRS com as técnicas tradicionais de análises, com baixos erros relativos (Tabela 1), mostrando grande potencial da técnica para estas propriedades.

As outras propriedades investigadas, nas mesmas amostras indeformadas, não apresentaram boas correlações. De uma forma geral, grande parte do erro associado ao silte pode estar no fato desta fração não ser quantificada, e sim, obtida a partir da diferença dos teores de areia e argila. Nossos resultados para silte e argila corroboram com os resultados obtidos por Ferraresi et al. (2012), com correlações baixas. Sorensen e Dalsgaard (2005) avaliaram a potencialidade da NIRS na determinação de argila e outras propriedades do solo, com resultados promissores, principalmente para a fração argila, com erros de predição menores que 5%. Os erros obtidos foram baixos, porém os autores não consideraram amostras indeformadas nas análises das propriedades do solo. A predição do carbono via amostra intacta também apresentou correlação baixa, tendo a necessidade de um conjunto maior de amostras e futuramente a avaliação de solos em campo (*in situ*).

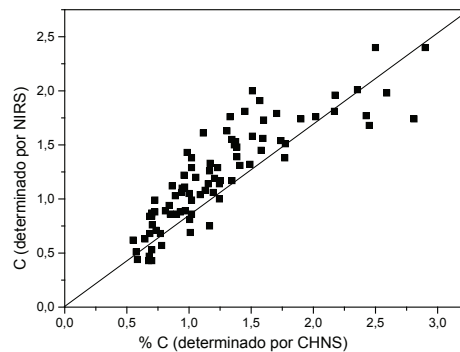


Figura 2. Gráfico da predição de carbono do modelo NIRS.

Tabela 1. Coeficientes de Pearson e erros médios absolutos relativos avaliados em relação às predições de propriedades do solo em amostras indeformadas de solo utilizando NIRS.

Propriedade estimada	Coefficiente de Pearson (R)	Erros médios (%)
Densidade do solo ( $\text{g cm}^{-3}$ )	0,80	7
Areia ( $\text{g kg}^{-1}$ )	0,94	4
Argila ( $\text{g kg}^{-1}$ )	0,63	38
Silte ( $\text{g kg}^{-1}$ )	0,10	>100
Carbono (%)	0,22	15

O efeito da umidade do solo na estimativa da propriedade densidade do solo foi investigado. Foi obtida diferença no valor da densidade estimado de até 25% ao relacionar a amostra indeformada seca e úmida em 10% de sua massa. As diferenças foram maiores em amostras argilosas, entretanto para amostras arenosas, a diferença obtida foi de até 14%.

A Figura 3 compara espectros de amostras secas com os de amostras úmidas em relação à densidade do solo, para três texturas de solos. A partir dos espectros de absorvância, pode-se observar diferença espectral entre amostra úmida e seca, mostrando que a umidade é um atributo que interfere na reflectância espectral e, conseqüentemente, nas características de absorção. Observa-se que as principais regiões que são interferidas pela umidade estão compreendidas entre  $5500$  a  $4700 \text{ cm}^{-1}$  e  $7000$  e  $6500 \text{ cm}^{-1}$ . Geralmente, a primeira região descrita anteriormente é usada na determinação da umidade em diferentes matrizes por ser atribuída a ligações do tipo O-H e C-H. Segundo Lobell e Asner (2002), é fundamental que se conheça a relação entre esses parâmetros para que haja ferramentas que auxiliem na minimização do efeito em diferentes tipos de solos. O desenvolvimento de algoritmos operacionais que relacionam propriedades físicas do solo faz com que haja maior proximidade com a medida *in situ*.

#### 4. Conclusões

A partir dos resultados obtidos, a técnica de NIRS confirma o uso para estimar o teor de carbono no solo, bem como mostra grande potencial em análises de amostras indeformadas para parâmetros como densidade e conteúdo de areia. A estimativa da densidade e da areia foi realizada em amostras indeformadas, com o intuito do uso futuro da técnica em análises *in situ*. Há algumas vantagens de se utilizar a NIRS como a realização de análises de baixo custo, sem a geração de resíduos e com potencial para portabilidade, além do pouco preparo das amostras, entretanto remete à necessidade de um conjunto de amostras de referência relativamente grande e com valores determinados por métodos precisos e exatos, para construção do modelo de regressão multivariada. Em relação às análises *in situ*, há ainda a necessidade de mais estudos para garantir modelos robustos, principalmente tendo a umidade do solo como atributo a ser considerado.

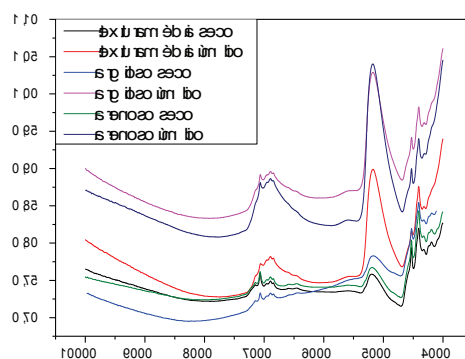


Figura 3. Diferenças espectrais obtidas em amostras indeformadas secas e úmidas, para os três tipos de solos avaliados.

#### Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp (projeto nº 2010/09211-6 e CEPOF - projeto nº 2013/07276-1), à CAPES e à Embrapa (projetos nº 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro. Também agradecemos à Rede Pecuária e à Embrapa Pecuária Sudeste pelo auxílio com a área experimental e algumas análises de solos.

#### Referências

- CHANG, C.W.; LAIRD, D.A. Near-infrared reflectance spectroscopic analysis of soil C and N. *Soil Science*, v. 167, n.2, p.110-116, 2002.
- Ferraesi, T.M.; Silva, W.T.L.; Martin-Neto, L.; Silveira P.M.; Madari, B.E. Infrared spectroscopy in determination of soil texture. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 36, p. 1769-1777, 2002.
- Lobell, D. B.; Asner, G. P. Moisture Effects on Soil Reflectance. *Soil Science Society of America Journal*, v. 66, p. 722-727, 2002.
- Madari, B.E.; Reeves III, J.B.; Machado, P.L.O.A.; Guimarães, C.M.; Torres, E.; McCarty, G.W. Mid- and near-infrared spectroscopic assessment of soil compositional parameters and structural indices in two Ferralsols. *Geoderma*, v. 136, p.245-259, 2006.
- Moreira, C.S.; Brunet, D.; Verneyre, L.; Sa, S.M.O.; Galdos, M.V.; Cerri, C.C.; Bernoux, M. Near infrared spectroscopy for soil bulk density assessment. *European Journal of Soil Science* v. 60, p. 785-791, 2009.
- Shepherd, K.D., Walsh, M.G. Infrared spectroscopy – enabling an evidence – based diagnostic surveillance approach to agricultural and environmental management in developing countries. *Near Infrared Spectroscopy*, v. 15, p.1-19, 2007.
- SOrensen, L. K.; Dalsgaard, S. Determination of Clay and Other Soil Properties by Near Infrared Spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, v.69, n.1, p. 159-167, 2005.
- WESTAD, F.; SCHMIDT, A.; KERMIT, M. Incorporating band-assignment in near infrared spectroscopy regression models. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, v. 16, p. 265-273, 2008.