

Predição da Textura e Mineralogia de Latossolos do Cerrado Utilizando Espectroscopia de Infravermelho Próximo

ROBÉLIO LEANDRO MARCHÃO⁽¹⁾, PEDRO RODOLFO SIQUEIRA VENDRAME⁽²⁾, DIDIER BRUNET⁽³⁾ & THIERRY BECQUER⁽³⁾

RESUMO – O objetivo deste trabalho foi obter modelos de calibração da espectroscopia NIR com métodos padrões para determinação da textura e mineralogia de Latossolos do Cerrado. 74 amostras de solos foram coletadas nas profundidades de 0,0-0,2 m e 0,6-0,8 m nos trechos de rodovia que ligam os municípios de Goiânia, GO e Barra do Garças, MT e Unaí e Paracatú, MG. Foram determinados os teores de argila, silte, caulinita e gibbsita seguindo métodos padrões recomendados. Foram coletados os espectros de reflectância na faixa do infravermelho próximo de cada amostra para construção do modelo de predição utilizando quimiometria. Os resultados demonstraram que a técnica é viável e permite quantificar de forma indireta os teores de argila e gibbsita do solo.

Palavras-Chave: (Argila; Gibbsita; NIRS; Quimiometria)

Introdução

Uma limitação freqüente que ocorre em pesquisas na ciência do solo deve-se ao elevado número de amostras que são necessárias para caracterização do perfil do solo, sobretudo em estudos de levantamento e classificação de solos. Tradicionalmente, a quantificação dos atributos químicos e da textura dos solos tem sido feita utilizando métodos analíticos [1] que muitas vezes são considerados caros, lentos, e ainda tem como desvantagem a geração de resíduos e gases tóxicos, trazendo problemas de segurança e de contaminação ambiental. Ainda que os métodos analíticos tenham boa acurácia, as várias fontes de erros analíticos além dos problemas de calibração têm prejudicado a precisão e a reprodutibilidade dos resultados. Dessa forma, considerando a importância dos levantamentos de solos para a agricultura e o meio ambiente, é imperativo obter novas metodologias que utilizem dados espectrais [2].

Técnicas espectroscópicas tais como a espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo (NIRS - *Near Infrared Reflectance*

Spectroscopy), estão sendo adaptadas e, desde que modelos de calibração sejam desenvolvidos, tais técnicas podem simultaneamente analisar diversos atributos do solo a partir do seu espectro de reflectância [3,4]. Entre as grandes vantagens desses métodos, estão a rapidez das análises, o baixo custo relativo e a ausência de resíduos após a análise [5]. No Brasil, poucos estudos foram realizados visando à calibração com a textura do solo [6] e ainda não existem informações para aplicação desta técnica para mineralogia dos solos. O objetivo deste trabalho foi desenvolver e avaliar um método de calibração utilizando a espectroscopia na faixa do infravermelho próximo para quantificação dos teores de argila, silte, caulinita e gibbsita em Latossolos da região do Cerrado.

Material e Métodos

A. Amostragem e análises dos solos

Os solos estudados foram coletados em duas sub-regiões do Cerrado, situadas às margens das rodovias GO-060 e BR-154, entre os municípios de Goiânia, GO e Barra do Garças, MT e noroeste de Minas Gerais, compreendendo os municípios de Unaí e Paracatú, MG (Figura 1). A classificação dos solos como Latossolos foi baseada nas observações de campo, considerando a profundidade do horizonte B-latossólico, o conteúdo de minerais primários, assim como algumas determinações analíticas como a distribuição do tamanho de partículas e a relação molecular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ki) (dados não apresentados). As amostras, 74 no total, foram retiradas em duas profundidades (0,0-0,2 m e 0,6-0,8 m). O instrumento utilizado nas coletas foi o trado holandês em material inoxidável, sendo realizadas duas tradagens por ponto de coleta para compor uma amostra composta.

A análise textural foi realizada seguindo-se metodologia descrita em Embrapa [1] pelo “método da pipeta”. Para a análise mineralógica empregou-se a análise termogravimétrica (ATG), utilizando-se aparelho TGA-50 Shimadzu, que permitiu a determinação das quantidades de caulinita e de gibbsita [7].

⁽¹⁾ Primeiro Autor é Pesquisador da Embrapa Cerrados, BR 020, Km 18, Caixa Postal 08223, CEP 73310-970, Planaltina, DF. E-mail: robelio.leandro@cpac.embrapa.br.

⁽²⁾ Segundo Autor é Professor do Departamento de Geociências, Universidade Estadual de Londrina. Rodovia Celso Garcia Cid, PR 445, Km 380, Caixa Postal 6001, CEP 86051-990, Londrina, PR.

⁽³⁾ Terceiro Autor é Engenheiro do Institut de Recherche pour le Développement, UMR 210 Eco&Sols, 2 place Viala, Bâtiment 12, 34060 Montpellier Cedex 1, França.

⁽⁴⁾ Quarto Autor é Pesquisador do Institut de Recherche pour le Développement, UMR 210 Eco&Sols, 2 place Viala, Bâtiment 12, 34060 Montpellier Cedex 1, França.

Apoio financeiro: EMBRAPA e FAP-DF.

B. Obtenção dos espectros NIR

As amostras foram analisadas em um espectrômetro Foss NIRSystems 5000 (Silver Spring, MD, USA) para obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho que compreendeu os comprimentos de ondas entre 1100 e 2500 nm. As amostras de solo de aproximadamente 5 g de terra fina (< 2 mm) foram escaneadas em uma cubeta cilíndrica de 50 mm de diâmetro com uma janela de quartzo. Os dados espectrais foram registrados no modo de reflectância (R) do equipamento para compor um espectro com 700 pontos divididos a cada 2 nm. Os dados obtidos foram expressos em absorbância (A), representados pelo logaritmo do inverso da reflectância ($A = \log [1/R]$).

C. Criação do modelo de predição

Os dados espectrais foram analisados utilizando o software WinISI III v. 1.61e (Foss NIRSystems/Tecator Infrasoft International, LLC, Silver Spring, MD, USA). Uma derivação foi aplicada aos dados para reduzir a variação de base e potencializar as variações ao longo do espectro [8]. A primeira e a segunda derivada foram avaliadas em conjunto com uma transformação normal padrão da variância (SNV) visando reduzir o efeito do tamanho de partículas e retirar o efeito de tendência linear e curvilínea de cada espectro [9]. Uma análise de componentes principais (ACP) foi aplicada no conjunto das 148 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 um valor de H superior a três foram consideradas “outliers” e eliminadas do modelo [10]. Um conjunto de 100 amostras selecionadas como sendo as mais representativas de toda a população, foi utilizado pelo software para construir o modelo de calibração. As demais amostras correspondentes ao conjunto de validação foram utilizadas para avaliação da acurácia de predição do modelo. Uma regressão por quadrados mínimos parciais modificada (mPLS) foi utilizada para correlacionar os valores de referência com os dados espectrais do conjunto de calibração [11]. Um procedimento de validação cruzada foi realizado para determinar o número ótimo de termos no qual o erro de predição para o modelo de regressão é minimizado. Os “outliers” de calibração (i.e. amostras com $t > 2.5$; onde t = teste de Student) foram removidos e outra validação cruzada foi realizada, o procedimento foi repetido duas vezes. A performance do modelo de calibração foi expressa pelo erro padrão da calibração (SEC), pelo coeficiente de determinação da calibração (R^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 da predição (standard error of prediction

- SEP), o R^2 da validação e o coeficiente de variação (CV), que é a relação de SEP com a média dos valores de referência expressa em percentual [12].

Resultados

A. Textura e mineralogia dos solos

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados dos teores médios de argila, silte, caulinita e gibbsita obtidas pelas metodologias padrão para todos os 74 Latossolos amostrados. Os teores de argila e silte variaram entre 140,0 – 820,0 e 0,0 – 220,0 g kg⁻¹, respectivamente. Os Latossolos foram ainda, separados em três grupos texturais segundo o teor de argila: muito argiloso (> 60% de argila), argiloso (35-60 % de argila) e médio (15-35 % de argila). Para a mineralogia, a amplitude observada foi de 106,5 – 553,3 e 6,0 a 353,0 para caulinita e gibbsita.

B. Calibração do modelo de predição

O número de “outliers” espectrais variou entre 4 to 6, representando de 3 a 4% da população total de espectros. O número de “outliers” do conjunto de calibração foi de sete para argila e silte, nove para gibbsita e de seis para caulinita. Os melhores resultados dos modelos de calibração e validação testados estão apresentados na tabela 1. O erro padrão de calibração foi de 52,3, 21,9, 17,4 e 27,9 g kg⁻¹ para argila, silte, gibbsita e caulinita respectivamente, com um coeficiente de determinação correspondente de 0,89, 0,76, 0,94 e 0,89. A taxa de desvio de performance “RPD” foi de 2,4, 1,9, 3,2 e 1,6 para esses constituintes, com um SECV respectivo de 64,8, 23,8, 21,1 e 50,5 g kg⁻¹ (Tabela 1).

Discussão

A. Textura e mineralogia dos solos

Lopes & Cox [13] e Marques et al. [14], relataram amplitudes de textura semelhantes, confirmando os resultados aqui observados para os Latossolos típicos do Cerrado. Reatto et al. [15], estudando a mineralogia de Latossolos nas duas principais superfícies geomórficas da região do Cerrado (Sul-americana e Velhas), encontraram amplitudes mais acentuadas (196 – 645 g kg⁻¹ para gibbsita e 183 – 625 g kg⁻¹ para caulinita) do que as verificadas no presente estudo. Tais resultados se devem, em parte, a não inclusão de Latossolos oriundos da superfície Sul-americana. De acordo com Reatto et al. [16], em escala regional o tempo é o principal fator que influencia a diferenciação mineralógica dos horizontes B-latossólicos já, em escala local, o principal processo passa a ser a oferta de água (hidrólise).

Apesar de apresentar um perfil bastante homogêneo em termos físicos e químicos, os horizontes sub-superficiais dos solos do Cerrado são comumente utilizados em estudos de classificação, como o horizonte B dos Latossolos. Neste horizonte há menor adição de matéria orgânica e então, suas propriedades mineralógicas e químicas lhe conferem razoável reflectância espectral.

Contudo, de acordo com Demattê et al. [17], o diagnóstico utilizando dados espectrais de diferentes horizontes simultaneamente permite uma melhor discriminação entre os tipos de solo, justificando a inclusão do horizonte A neste estudo.

B. Avaliação do modelo de predição

O modelo de calibração foi considerado robusto, pois os valores de RPD estão próximos ou mesmo acima de 2, proposto na literatura como referência [18].

Os valores do coeficiente de determinação da validação R^2 foram relativamente baixos para silte (0,46) e caulinita (0,55) (Figura 2). Para a fração argila dos solos, o coeficiente de determinação foi de 0,74. Brown et al. [19], avaliando o potencial da espectroscopia na faixa do visível e próximo infravermelho (VNIR) na predição da argila de 4184 solos norte americanos, africanos e asiáticos, encontrou valor de R^2 de 0,73, semelhante ao encontrado neste estudo. Para a mineralogia, o melhor coeficiente de determinação foi encontrado para a gibbsita (0,86) (Figura 2), indicando que a espectroscopia NIR é uma ferramenta adequada para sua predição.

A textura e a mineralogia são atributos diagnósticos utilizados na classificação de solos [20]. Nos Latossolos, a textura é utilizada no primeiro nível categórico (Ordem) onde, para caracterizar horizontes B-latossólicos de textura média, a relação silte/argila deve ser inferior a 0,7 e para horizontes B-latossólicos de textura argilosa e muito argilosa abaixo de 0,6. A mineralogia desse horizonte diagnóstico também é um parâmetro chave, uma vez que ela define a quantidade de elementos totais que estão presentes no solo e, a relação molecular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ki) deve estar sempre abaixo de 2,2 para caracterizar horizontes B-latossólicos.

Conclusões

Os resultados obtidos com o modelo de calibração da espectroscopia demonstraram que a técnica é viável e permite quantificar de forma indireta os teores de argila e gibbsita do solo. Considerando que a gibbsita é um parâmetro utilizado para indicar o estágio de intemperismo do solo, a sua predição pela espectroscopia pode agilizar o processo de classificação do solo.

Agradecimentos

À Embrapa, ao IRD-França e a FAP-DF pelo apoio logístico e financeiro.

Referências

- [1] EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de Solos (Rio de Janeiro). Manual de métodos de análises de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- [2] BEN-DOR, E.; IRONS, J.R.; EPEMA, G.F. 1999. Soil reflectance, 3rd ed. In: RENCZ, A.N. (Ed.), Remote Sensing for the Earth Sciences, Manual of Remote Sensing, v. 3, pp. 111–188.
- [3] REEVES III, J.B.; MCCARTY, G.W.; MEISINGER, J.J. 1999. Near infrared reflectance spectroscopy for the analysis of agricultural soils. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 7:179–193.
- [4] VISCARRA ROSSEL, R.A.; WALVOORT, D.J. J.; McBRATNEY, A.B.; JANIK, L.J.; SKJEMSTAD, J.O. 2006. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma*, 131:59–75.
- [5] MADARI, B.E.; REEVES III, J.B.; COELHO, M.R.; MACHADO, P.L.O.A.; DE-POLLI, H. et al. 2005. Mid- and near-infrared spectroscopic determination of carbon in a diverse set of soils from the Brazilian national soil collection. *Spectroscopy Letters*, 38:721–740.
- [6] MADARI, B.E.; REEVES III, J.B.; MACHADO, P.L.O.A.; GUIMARÃES, C.M.; TORRES, E.; MCCARTY, G.W. 2006. Mid- and near-infrared spectroscopic assessment of soil compositional parameters and structural indices in two Ferralsols. *Geoderma*, 136:245–259.
- [7] MELO, V.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. 2001. Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils. *Soil Science Society of America Journal*, 65:1324–1333.
- [8] REEVES III, J.B.; MCCARTY, G.; MIMMO, T. 2002. The potential of diffuse reflectance spectroscopy for the determination of carbon inventories in soils. *Environmental Pollution*, 116:S277–S284.
- [9] BARNES, R.J.; DHANOA, M.S.; LISTER, S.J. 1989. Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra. *Applied Spectroscopy*, 43:772–777.
- [10] SHENK, J.S.; WESTERHAUS, M.O. 1991a. Population definition, sample selection and calibration procedures for near infrared reflectance spectroscopy. *Crop Science*, 31:469–474.
- [11] SHENK, J.S.; WESTERHAUS, M.O.; 1991b. Population structuring of near-infrared spectra and modified partial least-squares regression. *Crop Science*, 31:1548–1555.
- [12] MORRA, M.J.; HALL M.H.; FREEBORN L.L. 1991. Carbon and nitrogen analysis of soil fractions using near infrared reflectance spectroscopy. *Soil Science Society of American Journal*, 55:288–291.
- [13] LOPES, A.S.; COX, F.R. 1977. A survey of the fertility status of surface soils under cerrado vegetation in Brazil. *Soil Science Society of America Journal*, 41:742–747.
- [14] MARQUES, J.J.; SCHULZE, D.G.; CURI, N.; MERTZMAN, A. 2004. Major element geochemistry and geomorphic relationships in Brazilian Cerrado soils. *Geoderma*, 119:179–195.
- [15] REATTO, A.; BRUAND, A.; MARTINS, E.S.; MULLER, F.; SILVA, E. M.; CARVALHO Jr, O.A. et al. 2009. Development and origin of the microgranular structure in latosols of the Brazilian Central Plateau: Significance of texture, mineralogy, and biological activity. *Catena*, 76:122–134.
- [16] REATTO, A.; BRUAND, A.; MARTINS E.S.; MULLER F.; SILVA, E.M.; CARVALHO Jr, O. A. et al. 2008. Variation of the kaolinite and gibbsite content at regional and local scale in Latosols of the Brazilian Central Plateau. *Comptes Rendus de Geoscience*, 340:741–748.
- [17] DEMATTÊ, J.A.M.; CAMPOS, R.C.; ALVES, M.C.; FIORIO, P.R.; NANNI, M.R. 2004. Visible–NIR reflectance: a new approach on soil evaluation. *Geoderma*, 121:95–112.
- [18] CHANG, C.W.; LAIRD, D.A.; MAUSBACH, M.J.; HURBURGH, C.R. 2001. Near infrared reflectance spectroscopy-principal components regression analyses of soil. *Soil Science Society of American Journal*, 65:480–490.
- [19] BROWN, D.J.; SHEPHERD, K.D.; WALSH, M.G.; DEWAYNE MAYS, M.; REINSCH, T.G. 2006. Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma*, 132:273–290.
- [20] EMBRAPA. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 2ª ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306 p.

Tabela 1. Valores médios, desvio padrão e amplitude da textura e mineralogia das 160 amostras e estatísticas de calibração e validação do modelo de predição para os diferentes conjuntos amostrais.

Variáveis (g kg ⁻¹)	Método padrão			Conjunto de calibração					Conjunto de validação			
	Média	DP	Amplitude	n1	SEC	R ²	SECV	RPD	n2	SEP	R ²	CV (%)
Argila	474,3	160,5	140 – 820	93	52,3	0,89	64,8	2,4	42	68,9	0,74	12
Silte	77,8	48,6	0,0 – 220	93	21,9	0,75	23,8	1,9	44	39,7	0,46	49
Caulinita	279,9	90,1	106,5 – 553,3	94	27,9	0,89	50,5	1,6	43	61,2	0,55	20
Gibbsita	113,0	78,7	6,0 – 353	91	17,4	0,93	21,1	3,2	42	31,0	0,86	24

n1 = número de amostras após eliminação dos outliers de calibração; n2 = número de amostras do conjunto de validação; DP = desvio padrão; SEC = erro padrão da calibração; RSQ = coeficiente de determinação da calibração; SECV = erro padrão da validação cruzada; RPD = taxa de desvio de performance (DP/SECV); SEP = erro padrão da predição; CV = relação do SEP com a média dos valores de referência do conjunto de validação.

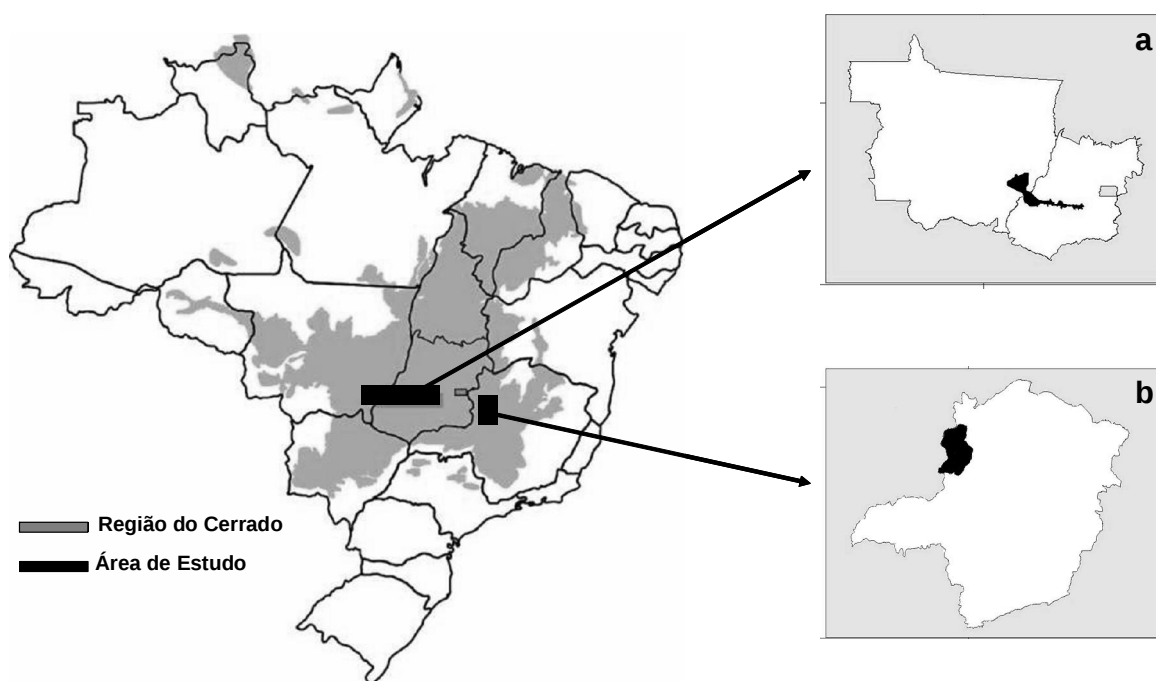


Figura 1. Mapa do Brasil destacando a região do Cerrado e as áreas de estudo: a) Estados de Mato Grosso e Goiás; b) Estado de Minas Gerais (adaptado de Embrapa Cerrados).

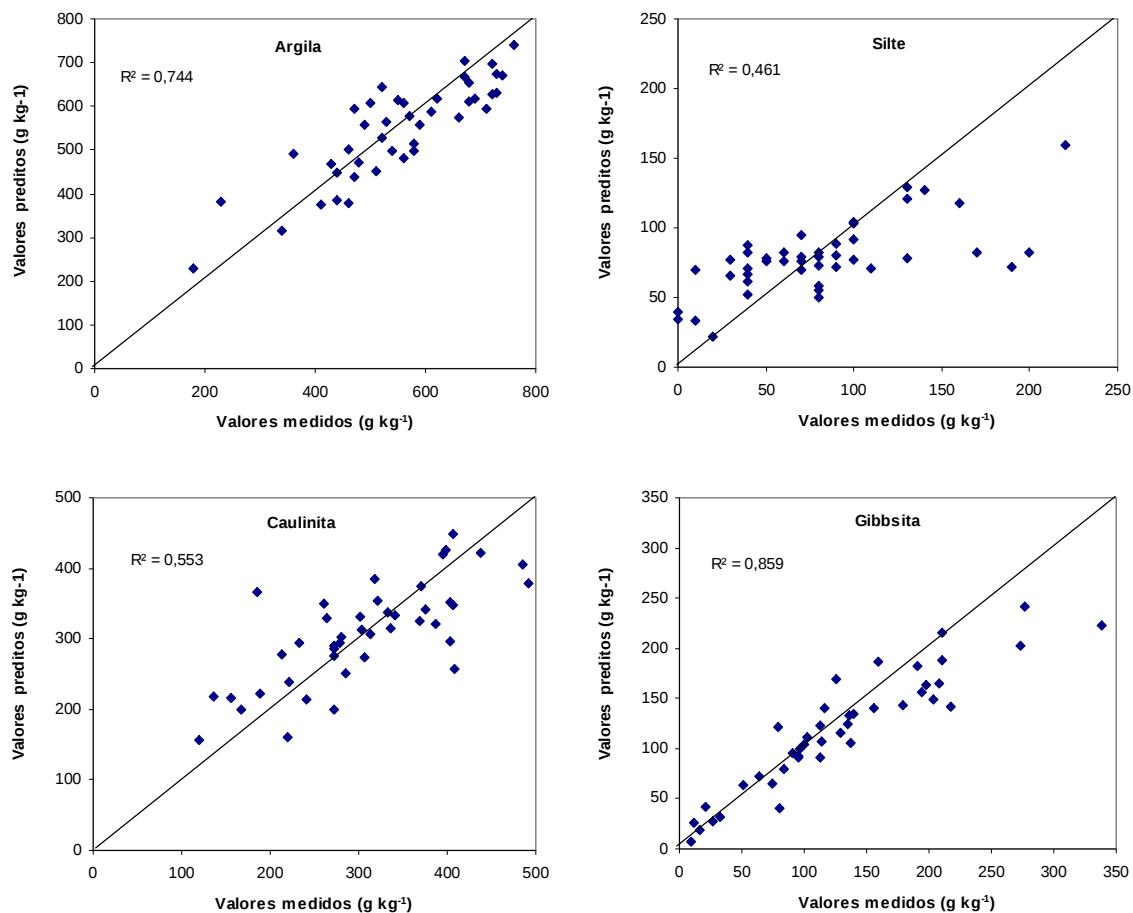


Figura 2. Comparação dos teores de argila, silte, caulinita e gibbsita medidos pelos métodos referência e os valores preditos (conjunto de validação) do modelo gerado a partir da espectroscopia NIR.