

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

Bruno Pedro Lazzaretti

**ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA
ESTIMATIVA DOS TEORES DE ARGILA E DE MATÉRIA
ORGÂNICA EM AMOSTRAS DE SOLO**

Santa Maria, RS

2019

Bruno Pedro Lazzaretti

**ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA ESTIMATIVA DOS
TEORES DE ARGILA E DE MATÉRIA ORGÂNICA EM AMOSTRAS DE SOLO**

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciência do Solo**.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Souza da Silva

Bruno Pedro Lazzaretti

**ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA ESTIMATIVA DOS
TEORES DE ARGILA E DE MATÉRIA ORGÂNICA EM AMOSTRAS DE SOLO**

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciência do Solo**.

Aprovado em 19 julho de 2019:

Leandro Souza da Silva (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Jean Michel Moura Bueno (UFSM)

Tales Tiecher (UFRGS)
(Videoconferência)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que de alguma forma me ajudaram na realização deste trabalho:

A Deus pela vida e pela força diária;

Aos meus pais pela ajuda e pelo apoio em todas as horas e ao meu irmão que, além da ajuda e do apoio, me auxiliou na elaboração da dissertação;

À Paula Rossato Milanesi pelo apoio, incentivo, e pela ajuda prestada durante esta etapa;

Ao Professor Dr. Leandro Souza da Silva pela ajuda e pela orientação durante o período de mestrado;

Ao Gerson Laerson Drescher pela ajuda e pelas dicas de elaboração da dissertação;

À Universidade Federal de Santa Maria pelos recursos e a Capes pelo auxílio financeiro;

E aos demais amigos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

“Coragem não é ausência de medo, e sim avançar, apesar do medo.”
Caio Carneiro

RESUMO

ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA ESTIMATIVA DOS TEORES DE ARGILA E DE MATÉRIA ORGÂNICA EM AMOSTRAS DE SOLO

AUTOR: Bruno Pedro Lazzaretti
ORIENTADOR: Leandro Souza da Silva

Dentre os constituintes do solo, especial atenção é voltada aos teores de argila e de matéria orgânica do solo (MOS), pois, entre outros aspectos, são determinantes para retenção de nutrientes e a formação de agregados no solo, os quais afetam diretamente o potencial produtivo das culturas. Os métodos mais comumente utilizados para quantificação destes constituintes apresentam algumas desvantagens, como o uso de reagentes químicos, a geração de resíduos, a demora na execução das análises, além de serem trabalhosas. Uma alternativa a estes métodos é o uso da espectroscopia no infravermelho próximo (Near Infrared Spectroscopy – NIRS). O objetivo deste trabalho é desenvolver modelos de quantificação dos teores de argila e de matéria orgânica em amostras de solo utilizando dados espectrais por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo - NIRS. Foram utilizadas 400 amostras de solos oriundas do laboratório de rotina da UFSM, 100 para cada classe de argila do solo (classe 1 argila > 60%; classe 2 argila entre 41 e 60%; classe 3 argila entre 21 e 40% e classe 4 argila \leq 20%), para geração de uma curva de calibração. A argila foi determinada pelo método do densímetro e a matéria orgânica por meio da solução sulfocrômica. Para calibração com modelos matemáticos previamente conhecidos, utilizou-se os espectros brutos (absorbância) e com pré-tratamento espectral (Savitzky-Golay derivative) das 400 amostras. Para calibração foram utilizados modelos com quatro algoritmos: Multiple linear regression (MLR), Partial least squares regression (PLSR), Support vector machine (SVM) e Gaussian process regression (GPR). A validação da curva foi realizada com o modelo que apresentou melhor desempenho na calibração (maior R^2 e menor RMSE) e de duas maneiras: com 40 amostras aleatórias (10 de cada classe de argila) utilizadas na calibração e com outras 200 novas amostras (50 de cada classe de argila) desconhecidas oriundas do laboratório de rotina da UFSM. O teor de argila das amostras de solo afeta a capacidade preditiva da curva de calibração da estimativa do teor de MOS pelo NIRS. A validação das curvas apresentou pior desempenho (maior R^2 e menor RMSE) quando feita a partir de amostras desconhecidas, cujo modelo tende a superestimar os teores mais baixos e subestimar os teores mais elevados de argila e MOS. Apesar do potencial do NIRS, para que a predição destes atributos via NIRS seja utilizada em laboratórios de análises de solos, outros estudos de calibração ainda são necessários.

Palavras-chave: calibração, validação, modelos matemáticos, pré-tratamento espectral.

ABSTRACT

NEAR INFRARED SPECTROSCOPY FOR ESTIMATION OF CLAY AND ORGANIC MATTER CONTENTS IN SOIL SAMPLES

AUTHOR: Bruno Pedro Lazzaretti
ADVISOR: Leandro Souza da Silva

Among the constituents of the soil, special attention is given to soil clay and soil organic matter (SOM), since, among other aspects, they are determinant for nutrient retention and for the formation of aggregates, which directly affect the productive potential of crops. The most commonly used methods for quantification of these constituents present some disadvantages, such as the use of chemical reagents and the generation of residues. The Near Infrared Spectroscopy (NIRS) arises as an alternative to such methods. The objective of this work is to develop models for the quantification of clay and organic matter contents in soil samples using spectral data obtained via NIRS. 400 soil samples from the UFSM routine laboratory were used for generating the calibration curve, 100 for each soil clay class (class 1 clay > 60%; class 2 clay between 41 and 60%; class 3 clay between 21 and 40%; and class 4 clay \leq 20). Clay and organic matter contents were determined via densimeter and sulfochromic solution methods, respectively. The untreated spectra (absorbance) and the pretreated spectra (Savitzky-Golay derivative) of the 400 samples were used for calibration purposes with previously known mathematical models. For calibration, we used models with four algorithms: Multiple Linear Regression (MLR), Partial Least Squares Regression (PLSR), Support Vector Machine (SVM), and Gaussian Process Regression (GPR). The validation of the curve was performed with the model that presented the best performance in the calibration (higher R^2 and lower RMSE) and in two ways: with 40 random samples (10 of each clay class) used in the calibration; and with 200 new unknown samples (50 of each class of clay) from the UFSM routine laboratory. The clay content of the soil samples affects the predictive capacity of the calibration curve for the estimation of the SOM content via NIRS. The validation of the curves presented worse performance (higher R^2 and lower RMSE) when carried out on unknown samples. The model tends to overestimate the lower contents and to underestimate the higher contents of clay and SOM. Despite its potential, in order to use the prediction of these attributes via NIRS in soil analysis laboratories, further calibration studies are necessary.

Keywords: calibration, validation, mathematical models, spectral pretreatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectros de diferentes hidrocarbonetos (A) e espectro de membranas de acetato de celulose (B). Extraído de Pasquini (2003) e Baptista et al. (2009), respectivamente.	21
Figura 2. Influência do conteúdo de argila do solo no espectro obtido. Extraído de Madari et al. (2006).	25
Figura 3. Comportamento espectral de diferentes minerais do solo. Adaptado de Stenberg et al. (2010).	26
Figura 4. Influência do conteúdo de carbono do solo no espectro obtido. Extraído de Madari et al. (2006).	27
Figura 5. Correlação entre os teores medidos (LAS-UFSM) e estimados (NIRS) de argila, usando amostras da calibração (a) e amostras desconhecidas (b)..	40
Figura 6. Correlação entre os teores medidos (LAS-UFSM) e estimados (NIRS) de MOS, usando amostras da calibração (a) e amostras desconhecidas (b). .	42
Figura 7. Correlação entre os teores medidos (LAS-UFSM) e estimados (NIRS) de MOS, para solos da classe 1 (a), classe 2 (b), classe 3 (c) e classe 4 (d), usando amostras da calibração.	44
Figura 8. Correlação entre os teores medidos (LAS-UFSM) e estimados (NIRS) de MOS, para solos da classe 1 (a), classe 2 (b), classe 3 (c) e classe 4 (d), usando amostras desconhecidas.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Caracterização das bandas espectrais do ultravioleta, luz visível e infravermelho.....	19
Tabela 2. Distribuição de frequência para os teores de argila e MOS das amostras utilizadas na calibração.	31
Tabela 3. Correlação entre a leitura do densímetro e o teor de argila encontrado para 52 solos do RS. Extraído de Tedesco et al. (1995)	32
Tabela 4. Distribuição de frequência para os teores de argila e MOS das amostras utilizadas na validação.....	35

LISTA DE APÊNDICES

Apêndice 1. Comportamento espectral das amostras (A) sem pré-tratamento e (B) pré-tratadas com Savitzky-Golay derivative	52
---	----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. Análises de solos	15
2.1.1. Quantificação do teor de argila em solos.....	16
2.1.2. Quantificação do teor de matéria orgânica do solo (MOS)	17
2.2. Espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS)	18
2.2.1. Histórico.....	18
2.2.2. Funcionamento do NIRS	20
2.2.3. Primeiros usos e aplicações do NIRS.....	21
2.2.4. Pré-tratamento espectral	23
2.2.5. Modelos matemáticos de calibração e validação do NIRS	23
2.2.6. Uso do NIRS na quantificação de argila do solo	24
2.2.7. Uso do NIRS na quantificação da matéria orgânica do solo (MOS).....	26
3. OBJETIVOS	28
3.1. Objetivo Geral	28
3.2. Objetivos Específicos	28
4. HIPÓTESE	29
5. MATERIAL E MÉTODOS	30
5.1. Obtenção das amostras	30
5.2. Análise química das amostras	Erro! Indicador não definido.
5.3. Obtenção dos espectros pelo NIRS	33
5.3.1. Pré-tratamento dos espectros.....	33
5.3.2. Modelos de calibração e validação.....	33
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
6.1. Modelos de calibração para teores de argila e matéria orgânica do solo (MOS)	36
6.2. Validação do modelo de calibração do NIRS para estimativa dos teores de argila.....	38
6.3. Validação do modelo de calibração do NIRS para estimativa dos teores de MOS.....	40
6.4. Validação do modelo para os teores de MOS por classe de solo	42
7. CONCLUSÃO	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
APÊNDICES	52

1. INTRODUÇÃO

Os solos são constituídos por três fases: sólida (fração orgânica e fração mineral), líquida (solução do solo) e gasosa. Conhecer a composição do solo permite avaliar sua capacidade de uso e os impactos das diversas práticas de manejo agrícola. Dentre os constituintes do solo, especial atenção é voltada aos teores de argila e de matéria orgânica do solo (MOS), pois, entre outros aspectos, são determinantes para retenção de nutrientes e a formação de agregados no solo, os quais afetam diretamente o potencial produtivo das culturas. Esses parâmetros também são utilizados em sistemas de recomendação de adubação, sendo o teor de argila utilizado para interpretação da disponibilidade de fósforo pelo método Mehlich-1 e o teor de MOS como índice para a recomendação da adubação nitrogenada.

Existem diferentes métodos disponíveis à quantificação destes constituintes. Para a argila, os métodos mais utilizados são os da pipeta e o do densímetro. A determinação da MOS, por sua vez, é comumente realizada pelo método da digestão úmida com a quantificação por meio colorimétrico ou por titulação. Estes métodos, embora sejam eficazes para avaliar esses atributos do solo, apresentam algumas desvantagens, como o uso de reagentes químicos (hidróxido de sódio (NaOH); solução sulfocrômica) que põem em risco à saúde do operador, além da geração de resíduos que devem ser descartados de forma adequada para evitar problemas ambientais. Além disso, ambos os métodos são relativamente laboriosos e demorados de serem executados em laboratórios de rotina.

Uma alternativa a estes métodos é o uso da espectroscopia no infravermelho próximo (Near Infrared Spectroscopy – NIRS). Esta técnica possibilita a avaliação de propriedades físicas e químicas de um material a partir da interação dos seus componentes com uma radiação em determinados comprimentos de onda aplicados, cujo espectro é denominado de curva espectral ou assinatura espectral. A assinatura espectral ocorre devido à vibração característica dos átomos ou grupos de átomos em resposta a radiação no espectro de comprimento de ondas na região do infravermelho próximo. No caso de uso em solos, como cada solo apresenta características

intrínsecas que variam em função do material de origem, teor de matéria orgânica, mineralogia, granulometria e umidade, apresentam também um comportamento único quando submetidos ao NIRS.

O uso do NIRS apresenta diversas vantagens, como a possibilidade de execução de análises quantitativas de diferentes parâmetros com o uso do mesmo equipamento (sensor), o que permite a redução na infraestrutura dos laboratórios; facilidade de execução quando comparado com alguns métodos químicos tradicionais; possui baixo custo para execução; reduz em grande escala o uso de resíduos; e é um método rápido de análise. Outra vantagem deste método é a possibilidade de se executar a análise de uma amostra sem um pré-tratamento químico específico e de maneira não destrutiva.

Embora apresente inúmeras vantagens, existe a necessidade de calibração do espectro do NIRS a partir de resultados analíticos de um grande número de amostras avaliadas pelo método de referência utilizado nos laboratórios. Alguns autores também relatam a influência de um parâmetro sobre o outro, como o tamanho das partículas minerais sobre a MOS. Assim, estratégias que visam a calibração e posterior validação desta tecnologia devem ser implementadas, possibilitando o uso desta tecnologia em laboratórios de análises de solos com a maior capacidade preditiva possível.

O objetivo deste trabalho é desenvolver e avaliar modelos de quantificação dos teores de argila e de matéria orgânica em amostras de solo utilizando dados espectrais por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo - NIRS.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Análises de solos

A análise química do solo resulta em dados analíticos que representam sua composição ou a disponibilidade de determinado nutriente. A análise do solo é fundamental para se conhecer suas propriedades químicas e físicas antes da semeadura ou plantio e é a base para recomendações de corretivos e fertilizantes (Cardoso et al., 2009). Por este motivo, conhecer as características químicas de um solo permite planejar adequadamente as etapas de correção e adubação do solo, evita desbalanços nutricionais, minimiza danos ambientais por uso excessivo de fertilizantes e evita gastos desnecessários com aquisição de insumos (Cardoso et al., 2009).

A análise de solo é considerada uma das etapas de um sistema de recomendação de calagem e adubação e cada sistema possui um conjunto de parâmetros que devem ser analisados (CQFS-RS/SC, 2016). Posteriormente, os resultados são interpretados e há a indicação das doses dos nutrientes necessários para cada cultivo. Portanto, a definição do que deve ser analisado depende do sistema em vigor em uma determinada região de abrangência das recomendações.

No Rio Grande do Sul, a primeira proposição de uso da análise de solo para a recomendação de adubação foi feita por Mohr em 1950 (CQFS-RS/SC, 2016). Entretanto, a primeira versão do que pode ser chamado de um sistema de recomendação surgiu em 1967. Posteriormente, com o avanço da agricultura e da pesquisa, novas versões do sistema foram desenvolvidas de modo a aproximar o sistema com a realidade do campo, tanto em relação às práticas de manejo como a diversidade de culturas. Atualmente, está em vigor o que seria uma 11ª versão do Manual de Calagem e Adubação para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina (CQFS-RS/SC, 2016).

Neste sistema, basicamente 4 etapas englobam o processo como um todo, que são: amostragem do solo (ou do tecido vegetal em alguns casos), análise laboratorial, interpretação dos resultados e recomendação dos corretivos e fertilizantes (CQFS-RS/SC, 2016). Devido a importância da análise de solo no processo de recomendação de adubação e calagem, surgiu, em

1968, a Rede Oficial de Laboratórios de Análise de Solo e de Tecido Vegetal dos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina (ROLAS). A ROLAS foi criada com o objetivo de padronizar as técnicas e os métodos de análise de solo e de planta, contribuir para a recomendação de calagem e adubação com base em resultados experimentais, controlar a qualidade das análises realizadas e contribuir com a pesquisa de metodologias para análise de solos, plantas, fertilizantes e corretivos (ROLAS, 2019).

A ROLAS estabelece um conjunto mínimo de parâmetros de análise denominado de análise básica do solo, a qual permite a recomendação da calagem e da adubação para diversas culturas. Esse conjunto é composto pelos seguintes parâmetros: teor de argila; pH do solo; índice SMP; acidez potencial (H+Al); fósforo e potássio disponíveis pelo método Mehlich-1; teor de matéria orgânica; cálcio, magnésio e alumínio trocáveis; capacidade de troca de cátions (CTC) efetiva e potencial (pH7); saturação da CTC_{efetiva} por Al e saturação da CTC_{pH7,0} por bases. Alguns laboratórios determinam também, em uma análise denominada de completa, os teores de cobre, zinco, enxofre, boro, manganês e ferro (CQFS-RS/SC, 2016). Entre os diversos protocolos, àqueles relacionados com a determinação dos teores de argila e de MOS são os mais laboriosos e demorados, além de gerarem resíduos que devem ser apropriadamente descartados.

2.1.1. Quantificação do teor de argila em solos

Existem diferentes métodos que possibilitam quantificar o teor de argila presente em amostras de solo, sendo os métodos do densímetro e da pipeta os mais comumente utilizados. Os procedimentos de preparo e dispersão são semelhantes para as duas metodologias (Teixeira et al., 2017), sendo que a diferença está na determinação final. No método da pipeta, após a separação da areia fina e areia grossa, pipeta-se a suspensão contendo argila e silte, espera-se o tempo de sedimentação e secagem necessário, e, por fim, pipeta-se a suspensão de argila seguindo as correspondentes etapas do método. Já para o método do densímetro, a determinação é feita diretamente na suspensão contendo argila e silte. Neste método, um densímetro é inserido na suspensão e, por diferença de densidade, o teor de argila é estimado (Teixeira et al., 2017).

A metodologia utilizada para análise do teor de argila pelo Laboratório de Análise de Solos da Universidade Federal de Santa Maria, vinculada à ROLAS, é a proposta por Tedesco et al. (1995). O princípio desta metodologia consiste na dispersão do solo através da solução de hidróxido de sódio, seguida por uma determinação via densímetro (Tedesco et al., 1995). Embora seja uma metodologia simples, apresenta alguns pontos negativos. Nesta metodologia se faz necessário o uso de soluções químicas como o hidróxido de sódio (NaOH dissolvido em água) e, além disso, é um procedimento trabalhoso, visto que é necessário fazer agitação nas amostras, requer tempo de repouso, coleta de sobrenadante, entre outros.

2.1.2. Quantificação do teor de matéria orgânica do solo (MOS)

A determinação da MOS pode ser feita via autoanalisador elementar (via seca), que consiste na oxidação do carbono orgânico em alta temperatura, seguido pela quantificação do teor de CO₂ liberado. Atualmente, sua utilização requer equipamentos sofisticados, de custo elevado para aquisição por laboratórios de rotina. Apesar de apresentar um alto custo de análise, este método se caracteriza por ser considerado padrão na determinação de carbono total (Benaci, 2010).

Como alternativa a combustão via seca, existem também métodos mais baratos e acessíveis baseados na oxidação do carbono por dicromato em meio ácido (via úmida), como é o caso do método proposto por Walkley & Black (1934) e por Yeomans & Bremner (1988). Em ambos os casos, o carbono orgânico é oxidado com dicromato, sendo seu excesso não reduzido titulado com sulfato ferroso. Entretanto, no procedimento proposto por Walkley & Black (1934), um fator de correção deve ser aplicado, pois não ocorre a oxidação completa do carbono orgânico da amostra (Gatto et al., 2009). De acordo com Benaci (2010), os métodos baseados na oxidação do dicromato são considerados indiretos, visto que quantifica o teor de carbono orgânico a partir do excesso do agente oxidante utilizado.

No caso dos laboratórios de análises de solos da ROLAS, o método utilizado para esta análise é proposto por Tedesco et al. (1995). O princípio está na oxidação da matéria orgânica do solo por meio de uma solução sulfocrômica, seguida de uma determinação espectrofotométrica em

colorímetro (Tedesco et al., 1995). Segundo estes autores, o método é de fácil execução e apresenta baixo custo. No entanto, esta metodologia requer a preparação da solução sulfocrômica com dicromato de sódio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4). Esta solução, após utilizada, precisa ser descartada de maneira adequada para evitar danos causados pela liberação de cromo no ambiente. Além deste inconveniente, a preparação da amostra para a leitura final é trabalhosa, pois passa por etapas de agitação, repouso, coleta de sobrenadantes, entre outras etapas que podem ocasionar na subestimação ou superestimação do real teor da amostra.

Devido aos inconvenientes das determinações de argila e MOS, a pesquisa tem buscado métodos alternativos que possam ser utilizados em substituição aos métodos originais e garantam acurácia na estimativa destes parâmetros. Entre os métodos de maior potencial se encontra a predição dos teores de argila e de MOS por meio da espectroscopia no infravermelho próximo (Near Infrared Spectroscopy – NIRS), que se apresenta como uma alternativa ambientalmente correta, além de ser rápida, pouco trabalhosa e de fácil execução.

2.2. Espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS)

2.2.1. Histórico

O cientista Frederick William Herschel descobriu a radiação no infravermelho próximo em 1800, quando decompôs a luz branca através de um prisma. Sua ideia tinha como objetivo mensurar a temperatura das diferentes cores oriundas da decomposição da luz branca, com auxílio de termômetros de bulbo. No seu experimento, ao analisar a radiação além do espectro de comprimento de onda da luz visível, descobriu que a temperatura continuava aumentando. A esta região do espectro eletromagnético deu o nome de infravermelho (Chagas, 2006).

Cada banda espectral recebe uma designação de acordo com o comprimento de onda da radiação. De acordo com a ISO 20473:2007 (International Organization for Standardization), a radiação infravermelha ocorre em uma amplitude de comprimento de onda que varia de 780 a 10^6 nm; entretanto, o infravermelho próximo (NIR) é a primeira fração do infravermelho

que ocorre logo após a luz visível, caracterizado por um comprimento de onda entre 780 e 3000 nm, conforme descrito na tabela 1:

Tabela 1. Caracterização das bandas espectrais do ultravioleta, luz visível e infravermelho.

Designação		Sigla		Comprimento de onda λ (nm)
Ultravioleta	UV Extremo	UV	EUV	1 a 100
	UV Vácuo		VUV	100 a 190
	UV Profundo		DUV	190 a 280
	UV Médio		UV-B	280 a 315
	UV Próximo		UV-A	315 a 380
Luz visível		VIS		380 a 780
Infravermelho	IR Próximo	IR	NIR	780 a 3000
	IR Médio		MIR	3000 a 50000
	IR Distante		FIR	50000 a 10 ⁶

Fonte: Adaptado de ISO 20473:2007.

A primeira utilização analítica da técnica da espectroscopia no infravermelho próximo foi realizada em 1938, quando pesquisadores procuraram quantificar o teor de água presente na gelatina (Pasquini, 2003). Karl Norris foi pioneiro a utilizar o NIRS para quantificar a umidade nos produtos agrícolas, sendo seus resultados publicados em 1965. Em 1996, o *Journal of Near Infrared Spectroscopy* republicou os resultados da pesquisa de Karl Norris em uma edição especial (Pasquini, 2003).

Embora estes trabalhos tenham sido pioneiros, outros pesquisadores ganharam destaque por utilizar o NIRS em outras áreas. Barchewitz foi o primeiro pesquisador a utilizar o NIRS na determinação de combustível (Pasquini, 2003). Entretanto, até 1980, haviam poucos trabalhos publicados nesta área. Porém, com o advento da quimiometria (ciência que permite a obtenção de informações químicas relevantes a partir de dados químicos brutos, com auxílio de modelos matemáticos, estatística e informática), a espectroscopia no infravermelho próximo foi impulsionada (Muñiz et al, 2012) e a partir de 1980 passou a ganhar mais aceitação no meio científico (Pasquini, 2003).

2.2.2. Funcionamento do NIRS

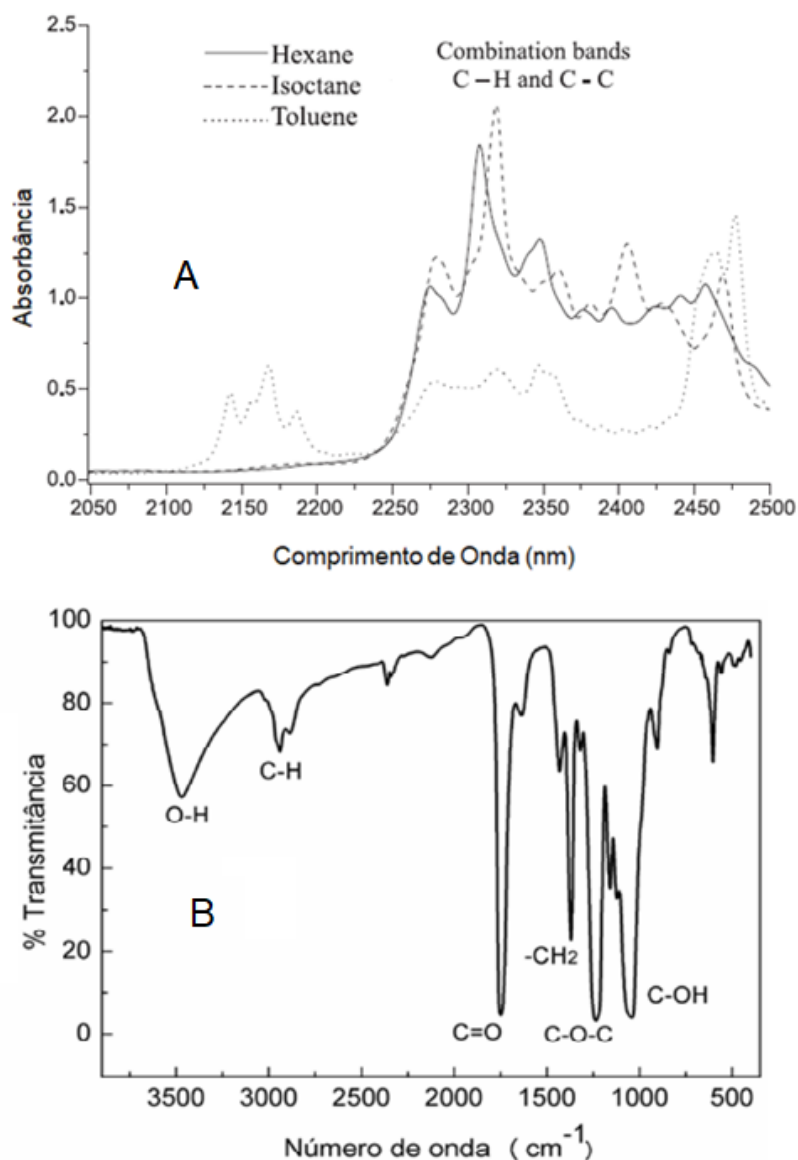
A espectroscopia é uma técnica que possibilita a obtenção de dados a partir da interação de diferentes formas de radiação com moléculas e átomos. No caso do NIRS, a radiação utilizada possui um comprimento de onda que varia entre 1100 a 2500nm. O princípio básico de funcionamento desta técnica consiste na emissão de um feixe de radiação, com comprimento de onda conhecido, sobre uma amostra. Esta radiação irá interagir com as moléculas, deixando-as em um estado excitado. Parte desta energia será absorvida e parte refletida. Esta energia refletida será quantificada por sensores para a obtenção do espectro (Santos et al., 2010).

A intensidade de radiação provoca excitação das moléculas promovendo vibrações nas ligações químicas, como C-H, N-H, S-H ou O-H, alterando o comprimento e os ângulos destas ligações (Chagas, 2006). Estas vibrações variam em quantidade e em intensidade de acordo com o número e os tipos de ligações presente no material a ser analisado. A representação desta variação em absorbância ou transmitância é denominada de comportamento espectral, ou ainda, assinatura espectral (Figura 1).

A assinatura espectral varia em função da refletância (ou absorbância, por diferença) do material, enquanto a intensidade da refletância varia em função do comprimento de onda (Brown et al., 2006). No caso das análises realizadas com amostras de solos, a refletância pode variar de acordo com o teor de argila, teor e tipo de material orgânico presente e material de origem do solo. Além destes fatores, a presença de óxidos de ferro, a umidade do solo e a distribuição granulométrica, também influenciam no comportamento espectral do solo (Santos et al., 2010; Junior et al., 2008; Brown et al., 2006). Estes fatores são intrínsecos de cada solo e, por este motivo, cada amostra de solo apresentará sua própria assinatura espectral (Demattê et al., 2002).

Cada espectro traz consigo diversos dados que podem ser analisados para gerar informações de maneira qualitativa, visando identificação de diferentes grupos químicos no decorrer do espectro, ou ainda de maneira quantitativa, visando a predição da quantidade de algum constituinte da amostra.

Figura 1. Espectros de diferentes hidrocarbonetos (A) e espectro de membranas de acetato de celulose (B).



Fonte: Figura A, Pasquini (2003) e figura B, Baptista et al. (2009).

2.2.3. Primeiros usos e aplicações do NIRS

A análise com uso do NIRS passou a ser aplicada em diversas áreas, tanto de forma qualitativa quanto quantitativa. Na agricultura, para análise de atributos químicos e físicos do solo; na indústria alimentícia, para análise de gordura; na indústria petroquímica, para análise dos componentes do petróleo; na indústria de polímeros, para identificar e quantificar compostos e ramificações de cadeias (Chagas, 2006). A espectroscopia no infravermelho também é utilizada para análise de sangue, na determinação de hemoglobinas,

colesterol e glicose (Shepherd e Walsh, 2007), na análise de grãos, para quantificar proteína e lipídeos (Souza et al., 2016), na indústria alimentícia, para analisar a qualidade dos produtos, bem como presença de bactérias, fungos (Horn, 2013), agrotóxicos, entre outros.

Em análise de tecido vegetal, esta técnica também apresenta resultados satisfatórios. De acordo com Shepherd e Walsh (2007), isto ocorre pois, em plantas, um grande número de constituintes pode ser detectado; dentre eles, teores de lignina (Santos et al., 2009), proteína, carboidrato e umidade. O uso do NIRS vem ganhando espaço em muitos laboratórios, pois apresenta inúmeras vantagens, tais como: rapidez na execução da análise, facilidade no preparo das amostras, bem como, requer pequena quantidade de amostra para realização da leitura Ferraresi et al. (2012). Além disso, é um método rápido de análise e menos prejudicial ao meio ambiente quando comparado com as metodologias comumente utilizadas, visto que utiliza extratores químicos apenas nas amostras usadas para a calibração dos modelos. Esta técnica viabiliza, também, a leitura de um maior número de amostras, visto que, além de rápida, é de baixo custo Shepherd e Walsh (2007).

Embora o NIRS apresente inúmeras vantagens e potencialidade de uso em análises de solo, Vuuren et al. (2006) destacam a principal desvantagem deste método: a necessidade de calibração com um método de referência requer um grande número de amostras para que o método seja eficaz. No caso das análises de solos, por exemplo, as amostras que irão compor este banco de dados devem ser de diferentes locais. Esta amplitude se faz necessária para que se tenha uma calibração que abranja o maior número de solos possível, seja para análise qualitativa ou quantitativa. Isto irá permitir uma análise mais assertiva e mais precisa da amostra a ser conhecida. De acordo com Stevens et al. (2013), a relação entre o espectro de um solo e seus atributos é complexa. Isto deve-se pelo fato dos solos apresentarem grande variabilidade até mesmo em uma área semelhante. Como consequência desta heterogeneidade, um grande número de amostras deve ser coletado para que seja possível obter uma calibração mais ampla e, conseqüentemente, um ajuste mais preciso dos modelos.

A calibração do modelo de análise via NIRS é mais frequente para o teor de carbono (ou MOS) e de argila do solo. Esta maior frequência de calibração é

justificada pelo fato destes dois constituintes do solo apresentarem características conhecidas em função do seu comportamento espectral Stenberg et al. (2010). Entretanto, pode ser necessário aplicar algum tipo de pré-tratamento nos espectros a fim de reduzir os ruídos e ressaltar os picos espectrais de maior interesse para a predição, por exemplo.

2.2.4. Pré-tratamento espectral

Os espectros obtidos após a leitura de cada amostra pelo NIRS são ditos como espectros brutos. Neste tipo de espectro, variações oriundas da instabilidade do equipamento, da heterogeneidade da amostra, falhas na varredura, ocorrência de ruídos, entre outras influências, interferem na obtenção da real assinatura espectral da amostra (Milani, 2016.). Como alternativa para minimizar estas influências, existem diferentes pré-tratamentos aos quais são submetidos os espectros, como exemplo pode-se citar o *Savitzky-Golay derivative (SGD)*, comumente utilizado. Estes tratamentos consistem em transformações matemáticas da assinatura espectral das amostras, que visam melhorias no desenvolvimento do modelo de calibração e validação, uma vez que possuem a capacidade de remover alguns efeitos nos espectros (Dotto et al., 2018).

2.2.5. Modelos matemáticos de calibração e validação do NIRS

A obtenção da relação quantitativa entre o espectro do solo e o valor do atributo pode ser feita a partir de modelos matemáticos. Existem diferentes métodos estatísticos que possibilitam esse processamento de dados, dentre eles, tem-se: *Multiple Linear Regression (MLR)*, *Partial Least Squares Regression (PLSR)*, *Support Vector Machine (SVM)* e *Gaussian Process Regression (GPR)*, os quais serão brevemente abordados a seguir:

a) *Multiple linear regression (MLR)*

Este método estatístico baseia-se em uma equação linear que descreve a relação entre as variáveis dependentes e variáveis independentes. Alguns parâmetros deste método podem ser ajustados pelo usuário, como o método de reamostragem, o número de reamostragem de interações, o número de repetições e o intervalo de banda (Dotto et al., 2018). Outro pressuposto deste método é a ausência de multicolinearidade (variáveis independentes com

relações lineares de elevado coeficiente de determinação), isso implica na possibilidade de se obter previsões robustas a partir de um método relativamente simples (Dotto et al., 2018).

b) *Partial last squares regression (PLSR)*

O PLSR é um método estatístico de calibração multivariada. De acordo com Milani (2016), é o algoritmo quimiométrico mais utilizado para criação de modelos de calibração. Neste método, matrizes X (que compreendem os dados espectrais) e matrizes Y (que compreendem os analitos) são correlacionados para obtenção de uma relação linear. No entanto, pequenas rotações das variáveis presentes nas matrizes X e Y, permitem ao algoritmo a obtenção da melhor relação linear possível (Alves, 2012). É o método de calibração multivariada mais utilizado em análises quantitativas, para espectros obtidos via NIRS (Santana et al., 2019).

c) *Support vector machine (SVM)*

Este método tem por princípio elevar a dimensionalidade dos dados, através de uma função kernel, onde uma relação não-linear de dados pode ser modelada de forma linear. Isto ocorre a partir da separação linear de dados não-lineares. Tal função permite que os pontos amostrais não lineares sejam agrupados de maneira radial (através do *Radial Kernel*) ou agrupados de maneira linear (através do *Linear Kernel*). Por este motivo, que este algoritmo tem a capacidade de tratar tanto dados lineares como dados não-lineares (Alves, 2012). Este método também permite alguns ajustes como método de reamostragem, número de reamostragem de interações, número de repetições e ainda, kernel radial ou linear (Dotto et al., 2018).

d) *Gaussian process regression (GPR)*

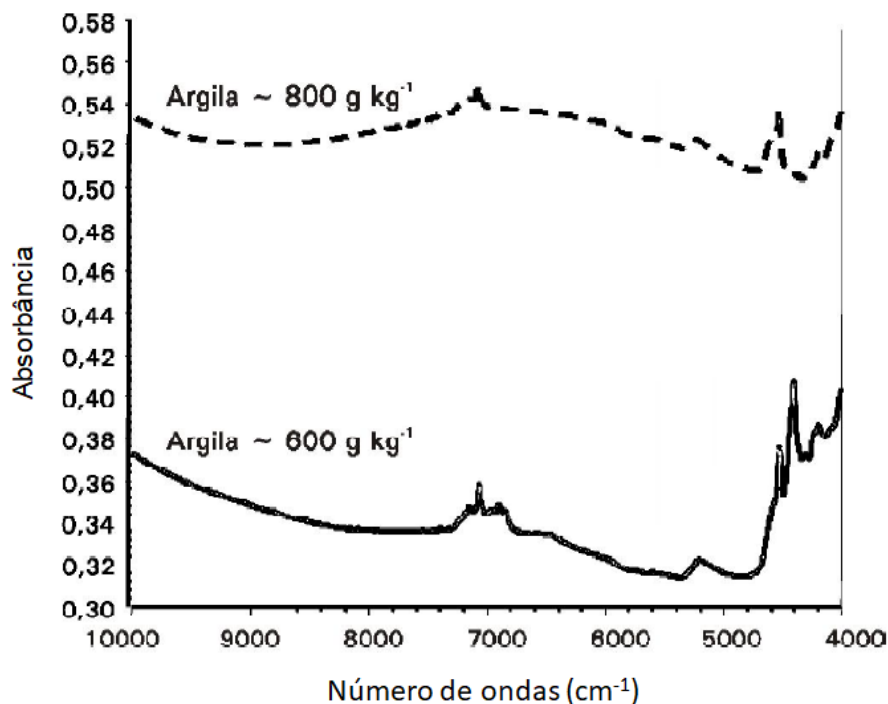
Os processos gaussianos permitem a obtenção de regressões não paramétricas (Dotto et al., 2018). Neste caso, a função kernel (linear ou radial) é aplicada para cada conjunto de dados, tanto na calibração quanto na validação do modelo.

2.2.6. Uso do NIRS na quantificação do teor de argila do solo

Há uma relação direta entre o teor de argila do solo com a espectroscopia no infravermelho próximo. Solos com maior teor de argila em sua constituição tendem a apresentar maior absorvância da radiação emitida.

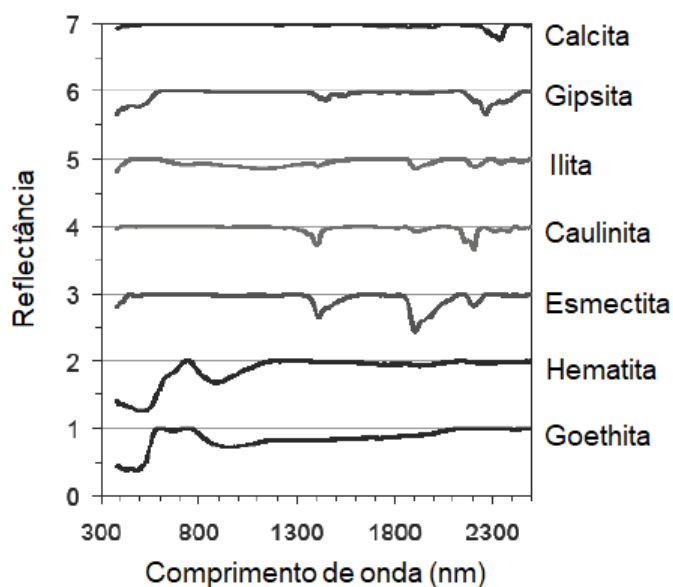
Por outro lado, solos mais arenosos apresentam comportamento inverso, devido a maior presença de quartzo na amostra (Junior et al., 2008). Além do teor de argila presente na amostra (figura 2), o tipo do mineral também influencia no espectro obtido (figura 3). De acordo com Dalmolin et al. (2005), a presença de diferentes teores de nontronita, caulinita e ilita, por exemplo, pode influenciar no albedo representado pelas curvas espectrais. Isto ocorre porque estes minerais apresentam diferentes refletâncias de acordo com o comprimento de onda usado. Esta é a razão de se poder utilizar o NIRS para análise qualitativa da composição mineralógica do solo, pois cada componente reage de uma forma diferente quando é submetido à radiação. A mesma justificativa é válida quando se trata da análise qualitativa da matéria orgânica do solo.

Figura 2. Influência do conteúdo de argila do solo no espectro obtido.



Fonte: Madari et al. (2006).

Figura 3. Comportamento espectral de diferentes minerais do solo.



Fonte: Adaptado de Stenberg et al. (2010).

2.2.7. Uso do NIRS na quantificação da matéria orgânica do solo (MOS)

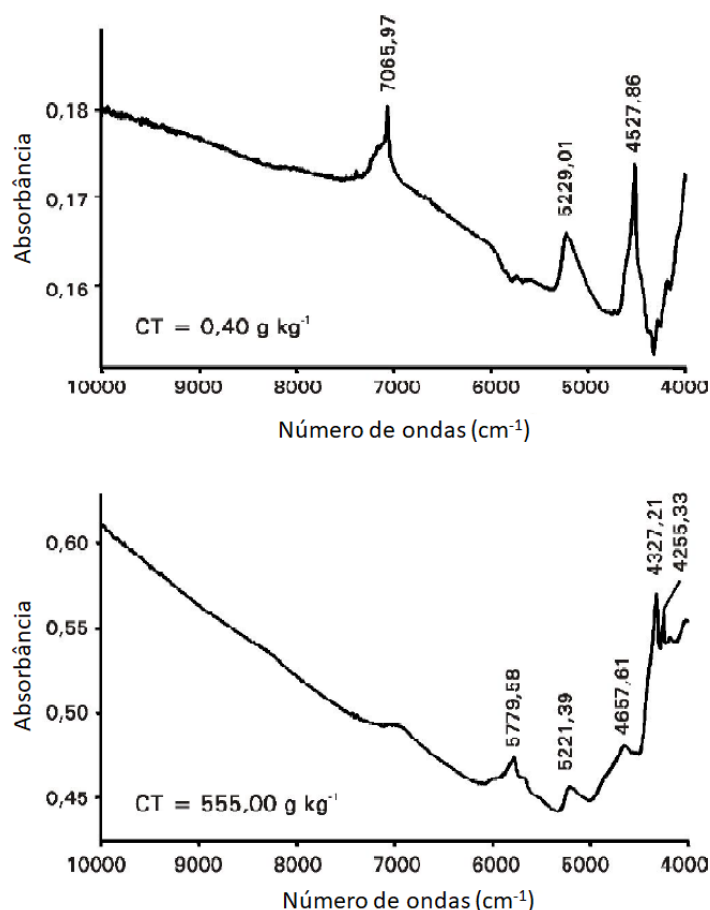
A presença de MOS, além de alterar as propriedades físicas e químicas, é responsável também por influenciar na coloração do solo. Solos com maior teor de MOS tendem a ser mais escuros, enquanto solos com menor teor de tendem a apresentar cores mais claras e menos intensas. De acordo com Junior et al. (2008), a MOS e a refletância do solo apresentam relação estreita, visto que solos mais escuros tendem a absorver grande parte da radiação emitida. Este comportamento permite que a técnica NIRS se torne uma ferramenta eficaz na quantificação dos complexos orgânicos (McCarty et al., 2002). Além da coloração imposta ao solo pela matéria orgânica, os constituintes orgânicos também influenciam no comportamento espectral (figura 4). Conforme descrito por Dalmolin et al. (2005), as diferentes substâncias orgânicas apresentam comportamentos distintos quanto à refletância. Além disso, a relação C/N da matéria orgânica também pode alterar o comportamento espectral das amostras, uma vez que está diretamente relacionada com a qualidade da matéria orgânica presente na amostra.

Análises realizadas via NIRS possibilitam a predição de atributos de solos em diferentes tipos de amostra com base em uma calibração a partir de banco de dados. A utilização do NIRS em análise de solos visa a substituição

de métodos ditos tradicionais nos laboratórios de solos, uma vez que apresenta inúmeras vantagens e grande potencial de utilização.

A “química verde” está em ascensão (Prado, 2003). Seus princípios baseiam-se na manutenção da qualidade de vida e nos cuidados com o ambiente, por meio da redução do uso e/ou produção de substâncias tóxicas. Um dos primeiros desafios quando se trata de química verde é o desenvolvimento de novas tecnologias (limpas) para substituição das atuais. Neste contexto, a espectrometria no infravermelho próximo se apresenta como uma tecnologia promissora, principalmente por apresentar eficiência e rapidez nas análises, além de ser ambientalmente mais adequada. Neste aspecto, é importante que novos trabalhos tragam avanços científicos nesta área, permitindo que tecnologias sustentáveis sejam utilizadas sempre que possível.

Figura 4. Influência do conteúdo de carbono do solo no espectro obtido.



Fonte: Madari et al. (2006).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Desenvolver e avaliar curvas de calibração para quantificação dos teores de argila e matéria orgânica do solo determinados por métodos de rotina em laboratórios de análises de solos utilizando dados espectrais de espectroscopia no infravermelho próximo - NIRS.

3.2. Objetivos Específicos

- Desenvolver uma curva de calibração para quantificação dos teores de argila e de matéria orgânica pelo NIRS;
- Avaliar a influência dos teores de argila sobre a curva de calibração e capacidade preditiva da matéria orgânica do solo pelo NIRS;
- Validar as curvas de calibração do NIRS em amostras de solo desconhecidas.

4. HIPÓTESE

O teor de argila das amostras de solo apresenta elevada acurácia quando estimado pelo NIRS e afeta a capacidade preditiva da curva de calibração da estimativa do teor de MOS pelo NIRS, sendo mais efetiva quando a curva for gerada para diferentes classes de argila do solo.

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1. Obtenção das amostras

O presente trabalho foi realizado com amostras do Laboratório de Análise de Solos (LAS) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Ao total, foram utilizadas 400 amostras de solos recebidas pelo laboratório de forma que o banco de amostras fosse composto por representantes das quatro classes de argila definidas pelo Manual de calagem e adubação para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina (CQFS-RS/SC, 2016). Desta forma, o banco de amostras foi composto por 100 amostras da classe 1 (teor de argila > 60%); 100 amostras da classe 2 (teor de argila entre 41 e 60%); 100 amostras da classe 3 (teor de argila entre 21 e 40%) e 100 amostras da classe 4 (teor de argila ≤ 20%). As amostras foram oriundas das seguintes cidades: Alegrete, Almirante Tamandaré do Sul, Augusto Pestana, Bagé, Bela União, Butiá, Cacequi, Cachoeira do Sul, Carazinho, Catuípe, Caxias do Sul, Dilermando de Aguiar, Dom Pedrito, Estrela, Faxinal do Soturno, Formigueiro, Ijuí, Independência, Itaara, Itaqui, Jaguarí, Jari, Jóia, Júlio de Castilhos, Minas do Leão, Palmeira das Missões, Passa Sete, Passo Fundo, Pelotas, Porto Xavier, Quaraí, Quevedos, Restinga Seca, Riação das Neves, Rosário do Sul, Santa Bárbara do Sul, Santa Maria, Santa Rosa, Santana do Livramento, Santo Ângelo, Santo Augusto, São Borja, São Francisco de Assis, São Gabriel, São Martinho da Serra, São Pedro do Butiá, São Sepé, São Vicente do Sul, Senador Salgado Filho, Silveira Martins, Tapes, Tupanciretã, Uruguiana e Vila Nova do Sul, sendo os teores de argila e MOS distribuídos conforme tabela 2.

5.2. Análise química das amostras

As 400 amostras foram caracterizadas quimicamente pelo LAS-UFSM de acordo com os procedimentos analíticos descritos em Tedesco et al., (1995). No caso da argila, o LAS-UFSM utiliza o método do densímetro, cujo princípio é a dispersão do solo com utilização de solução de hidróxido de sódio e posterior determinação do teor de argila por meio de um densímetro. Inicialmente, 15 mL de NaOH 0,167M L⁻¹ (6,68 g de NaOH dissolvidos a 1 L de água destilada) foram adicionados em um “snap-cap” de 90 mL. Em seguida,

10 mL de solo previamente seco em estufa de circulação forçada a 40-45°C, moído e peneirado (peneira de 2 mm) foram adicionados ao frasco. A solução formada por NaOH e solo permaneceu em repouso por um período de 15 a 18 horas. Após este repouso, colocou-se no frasco uma bolita de nylon e 50 mL de água destilada. Em seguida, os frascos foram levados para agitação, a qual teve duração de 2 horas, com uma frequência de 120 oscilações por minuto. Após esta etapa, a mistura de solo e a solução de NaOH foram transferidas para tubos de leitura (canos de PVC, com 275 mm de altura e 20 mm de diâmetro) os quais foram mantidos em repouso por 2:30 horas, na posição vertical. Por fim, determinou-se a densidade com o auxílio de um densímetro de referência 5882.4.1 da Incoterm, obtendo assim o teor de argila a partir da tabela 2.

Tabela 2. Distribuição de frequência para os teores de argila e MOS das amostras utilizadas na calibração.

Teor de argila (%)	Frequência (%)	Teor de MOS (%)	Frequência (%)
< 10	2,5%	< 1,0	0,0%
10-20	22,5%	≥ 1 e ≤ 1,5	1,8%
21-30	16,3%	≥ 1,6 e ≤ 2,0	3,5%
31-40	8,8%	≥ 2,1 e ≤ 2,5	0,0%
41-50	13,8%	≥ 2,6 e ≤ 3,0	2,5%
51-60	11,3%	≥ 3,1 e ≤ 3,5	0,0%
61-70	16,0%	≥ 3,6 e ≤ 4,0	2,5%
71-80	6,0%	≥ 4,1 e ≤ 4,6	0,0%
> 80	3,0%	> 4,6	0,3%

Fonte: autor.

Para quantificação da MOS, o método utilizado pelo LAS-UFSM se baseia na determinação espectrofotométrica do Cr^{3+} após oxidação da MOS por meio da solução sulfocrômica e calor externo (Tedesco et al., 1995). Inicialmente 1,5 mL de solo (devidamente seco, moído e peneirado, idem ao efetuado para argila) foram alocados em erlenmayer de 50 mL. Nestes frascos, foram colocados 15 mL de solução sulfocrômica ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 15% em H_2SO_4 5,0 mol L^{-1}) e aquecidos em banho-maria por 30 minutos à temperatura entre 75°C. Em seguida, os frascos foram agitados por 5 minutos, em agitador orbital com frequência de 120 rpm e colocados em repouso por 15 a 18 horas. Por fim, 3,0

mL do sobrenadante foi pipetado para copos descartáveis, posteriormente adicionados 4 ml de água destilada e em seguida determinou-se a concentração ou percentagem da matéria orgânica do solo a 645 nm. Este método de análise traz como resultado um valor de concentração, logo, para obter-se o valor de matéria orgânica do solo, um solo com teor de matéria orgânica conhecida é usado como padrão, não havendo necessidade de curva de calibração no aparelho.

Tabela 3. Correlação entre a leitura do densímetro e o teor de argila encontrado para 52 solos do RS. Extraído de Tedesco et al. (1995)

Leitura do Densímetro	% de Argila	Leitura do Densímetro	% de Argila	Leitura do Densímetro	% de Argila
0	3	23	27	46	56
1	4	24	28	47	57
2	5	25	29	48	59
3	6	26	30	49	60
4	7	27	31	50	62
5	8	28	32	51	64
6	9	29	33	52	65
7	10	30	34	53	67
8	12	31	35	54	69
9	13	32	36	55	70
10	14	33	38	56	72
11	15	34	39	57	74
12	16	35	40	58	75
13	17	36	42	59	77
14	18	37	43	60	79
15	19	38	44	61	81
16	20	39	46	62	83
17	21	40	47	63	85
18	22	41	48	64	86
19	23	42	50	65	88
20	24	43	51	66	90
21	25	44	53	67	91
22	26	45	54		

Observação: se a temperatura da água utilizada estiver entre 15,5 e 20,5°C, não há necessidade de se usar fator de correção; para temperatura entre 20,6 e 25,5°C, somar uma unidade; e para temperatura entre 25,6 e 30,5°C, somar duas unidades.

5.3. Obtenção dos espectros pelo NIRS

A análise espectroscópica das amostras do banco foi realizada em um espectrofotômetro NIRSystem 5000 (Foss NIRSystem® Inc., Silver Spring, MD, USA), acoplado a um computador com software Vision®. As leituras foram realizadas no modo refletância, sendo os dados armazenados como absorvância (log 1/refletância). As amostras de solo, devidamente secas, moídas e peneiradas conforme descrito para argila foram acondicionadas em células próprias do equipamento e submetidas para análise, a qual foi feita em duplicata, com leituras a cada 2 nm numa amplitude de comprimento de onda de 1100 a 2500 nm. Em seguida, os espectros foram importados e analisados com o programa R (R Core Team, 2018), utilizando a interface gráfica de usuário denominada de AlradSpectra (Dotto et al., 2017).

5.3.1. Pré-tratamento dos espectros

Os espectros originais do solo, ou seja, sem tratamento, foram fornecidos em absorvância. O mesmo conjunto de espectros foi submetido ao tratamento *Savitzky-Golay derivative (SGD)*, utilizando-se cinco pontos de suavização, com ordem polinomial e ordem derivativa, ambas de primeiro grau (exemplo de espectros brutos e espectros pré-tratados na figura 1 do apêndice). A descrição matemática deste modelo é feita pela seguinte equação:

$$\bar{x}_j = \frac{1}{N} \sum_{-m}^m c_h x_{j+m}$$

onde, \bar{x}_j é o novo valor, N é o coeficiente de normalização, m são os valores vizinhos de j , e c_h são coeficientes pré-computados que dependem da escolha polinomial e ordem derivativa.

5.3.2. Modelos de calibração e validação

Para calibração dos modelos, utilizou-se os espectros brutos (absorvância) e com pré-tratamento espectral (*Savitzky-Golay derivative*) das 400 amostras. Para os modelos de calibração foram utilizados quatro algoritmos: *Multiple linear regression (MLR)*, *Partial least squares regression (PLSR)*, *Support vector machine (SVM)* e *Gaussian process regression (GPR)*.

A avaliação das curvas de calibração se deu a partir da comparação entre os coeficientes de determinação (R^2) e os desvios da raiz quadrada média do erro (RMSE).

Os parâmetros de ajustes de cada modelo foram mantidos conforme predefinição presente na interface AlradSpectra, que são:

a) *Multiple linear regression (MLR)*: método de reamostragem: validação cruzada; número de reamostragem de interações: 10; número de repetições: 3; intervalo de banda: 25.

b) *Partial least squares regression (PLSR)*: método de reamostragem: validação cruzada; número de reamostragem de interações: 10; número de repetições: 3; número de componentes a serem incluídos no modelo: 30.

c) *Support vector Machine com linear kernel (SVML)*: método de reamostragem: validação cruzada; número de reamostragem de interações: 10; número de repetições: 3; parâmetros de kernel: *Support Vector Machine com Linear Kernel*.

d) *Support vector machine com radial kernel (SVMR)*: método de reamostragem: validação cruzada; número de reamostragem de interações: 10; número de repetições: 3; parâmetros de kernel: *Support Vector Machine com Radial Kernel*.

e) *Gaussian process regression com linear kernel (GPRL)*: método de reamostragem: validação cruzada; número de reamostragem de interações: 10; número de repetições: 3; função de kernel usada na calibração e na validação: *Linear Kernel*.

f) *Gaussian process regression com radial kernel (GPRR)*: método de reamostragem: validação cruzada; número de reamostragem de interações: 10; número de repetições: 3; função de kernel usada na calibração e na validação: *Radial Kernel*.

A validação do modelo foi realizada com a curva que apresentou melhor desempenho na calibração (maior R^2 e menor RMSE) e de duas maneiras. Primeiro, efetuou-se a correlação entre os valores determinados pelo método de referência e os estimados pelo modelo calibrado no NIRS de 40 amostras, sendo 10 de cada classe textural de solo, escolhidas aleatoriamente do banco de amostras da calibração (como cada amostra foi lida duas vezes, o $n=80$).

Posteriormente, efetuou-se a correlação entre os valores determinados pelo método de referência e os estimados pelo modelo calibrado no NIRS de 200 novas amostras desconhecidas e aleatoriamente fornecidas pelo LAS-UFSM, sendo 50 para cada classe textural de solo (como cada amostra foi lida duas vezes, o n=400), avaliando o valor do coeficiente de correção (r). A distribuição de frequência das amostras utilizadas na validação está descrita na tabela 3.

Tabela 4. Distribuição de frequência para os teores de argila e MOS das amostras utilizadas na validação.

Amostras conhecidas			
Teor de argila (%)	Frequência (%)	Teor de MOS (%)	Frequência (%)
< 10	0	< 1,0	0,1
10 - 20	0,25	≥ 1 e ≤ 1,5	0,15
21 - 30	0,175	≥ 1,6 e ≤ 2,0	0,1
31 - 40	0,075	≥ 2,1 e ≤ 2,5	0,2
41 - 50	0,125	≥ 2,6 e ≤ 3,0	0,1
51 - 60	0,125	≥ 3,1 e ≤ 3,5	0,075
61 - 70	0,2	≥ 3,6 e ≤ 4,0	0,15
71 - 80	0,025	≥ 4,1 e ≤ 4,6	0,1
> 80	0,025	> 4,6	0,025

Amostras desconhecidas			
Teor de argila (%)	Frequência (%)	Teor de MOS (%)	Frequência (%)
< 10	1,0	< 1,0	4,5
10 - 20	24,0	≥ 1 e ≤ 1,5	12,5
21 - 30	19,0	≥ 1,6 e ≤ 2,0	13,5
31 - 40	6,0	≥ 2,1 e ≤ 2,5	15,0
41 - 50	9,0	≥ 2,6 e ≤ 3,0	15,0
51 - 60	16,0	≥ 3,1 e ≤ 3,5	15,0
61 - 70	22,5	≥ 3,6 e ≤ 4,0	15,0
71 - 80	2,0	≥ 4,1 e ≤ 4,6	5,5
> 80	0,5	> 4,6	4,0

Fonte: autor.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Modelos de calibração para teores de argila e matéria orgânica do solo (MOS)

Os espectros do NIRS brutos e pré-tratados com o procedimento *Savitzky-Golay derivative* (SGD) das 400 amostras de solo foram associados aos teores de argila e de MOS por meio de vários modelos matemáticos de calibração (Tabela 2). De maneira geral, os melhores resultados para argila e MOS foram obtidos quando se realizou a calibração a partir de espectros pré-tratados.

Para os teores de argila, o modelo *Support vector machine* com *radial kernel* (SVMR) com espectros pré-tratados apresentou o melhor ajuste na calibração, com $R^2= 0,99$ e $RMSE= 2,01\%$. Silva et al (2017), trabalhando com 84 amostras e utilizando a regressão por mínimos quadrados parciais (*partial least squares regression* - PLSR) como modelo matemático, encontrou R^2 de 0,84 enquanto o valor de RMSE foi superior, chegando a 8,63%.

Para os teores de MOS o modelo SVMR também apresentou o melhor resultado, com $R^2= 0,99$ e $RMSE= 0,12\%$. Resultados semelhantes foram encontrados por Sá et al. (2010) para carbono orgânico, os quais obtiveram $R^2= 0,920$ e $RMSE= 0,14\%$ na calibração utilizando o modelo SVM. Rodrigues et al. (2016), utilizando o modelo PLSR na calibração com solos da bacia do Acre, obtiveram $R^2= 0,94$ e $RMSE=1,18\%$, corroborando com os resultados encontrados por Silva et al. (2017) e Sato et al. (2013), os quais obtiveram $R^2= 0,90$ e $0,87$ e $RMSE= 0,178\%$ e $0,32\%$, respectivamente.

Com o intuito de verificar a influência do teor de argila na calibração dos modelos matemáticos na predição de MOS, avaliou-se o desempenho de cada modelo dentro de cada classe textural (Tabela 3). Os melhores resultados também foram obtidos com o modelo SVMR utilizando-se espectros pré-tratados, nos quais se obteve $R^2= 1,00$, $0,99$, $0,99$ e $0,99$ e $RMSE= 0,08\%$, $0,14\%$, $0,10\%$ e $0,09\%$ para a classe 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Utilizando o pré-tratamento *Savitzky-Golay derivative* e o modelo *Partial last squares regression*, Felix et al. (2016) encontraram para amostras peneiradas a 2,0 mm, R^2 de 0,57 e erro padrão da calibração de 3,63%, enquanto que, para amostras peneiradas a 0,2 mm, encontraram para R^2 o valor de 0,86 e 2,09%

para o erro padrão da calibração. Tal divergência de resultado permite compreender também que a granulometria das amostras influencia no comportamento espectral do solo (Junior et al., 2008), influenciando desta forma, o desempenho dos modelos de predição.

Tabela 5. Valores de R² e RMSE obtidos na calibração de cada modelo

Modelos		Parâmetros					
		Argila	MOS	MOS - C1	MOS - C2	MOS - C3	MOS - C4
sem pré-tratamento dos espectros							
MLR	R ²	0,86	0,67	0,87	0,81	0,69	0,84
	RMSE	8,13	0,68	0,31	0,49	0,57	0,40
PLSR	R ²	0,91	0,76	0,98	0,87	0,68	0,86
	RMSE	6,38	0,58	0,12	0,40	0,58	0,38
SVM Linear	R ²	0,85	0,68	0,65	0,79	0,66	0,76
	RMSE	8,40	0,67	0,52	0,54	0,60	0,50
SVM Radial	R ²	0,86	0,68	0,76	0,71	0,83	0,90
	RMSE	8,06	0,67	0,43	0,64	0,43	0,32
GPR Linear	R ²	0,79	0,60	0,67	0,55	0,61	0,71
	RMSE	9,91	0,75	0,50	0,78	0,66	0,55
GPR Radial	R ²	0,80	0,64	0,42	0,60	0,79	0,67
	RMSE	9,65	0,74	0,73	0,76	0,62	0,62
com pré-tratamento dos espectros (<i>Savitzky-Golay derivative</i>)							
MLR	R ²	0,81	0,67	0,82	0,82	0,69	0,84
	RMSE	9,49	0,68	0,37	0,48	0,57	0,40
PLSR	R ²	0,93	0,77	0,99	0,84	0,66	0,92
	RMSE	5,86	0,57	0,09	0,46	0,60	0,29
SVM Linear	R ²	0,95	0,91	0,99	0,99	0,98	0,99
	RMSE	4,71	0,36	0,08	0,11	0,14	0,10
SVM Radial	R ²	0,99	0,99	1,00	0,99	0,99	0,99
	RMSE	2,01	0,12	0,08	0,14	0,10	0,09
GPR Linear	R ²	0,94	0,90	0,99	0,97	0,96	0,98
	RMSE	5,08	0,38	0,09	0,20	0,21	0,16
GPR Radial	R ²	0,93	0,86	0,91	0,86	0,91	0,91
	RMSE	6,18	0,50	0,37	0,56	0,48	0,42

MLR: multiple linear regression, PLSR: partial last squares regression, SVM: support vector machine e GPR: gaussian process regression; MOS: matéria orgânica do solo, MOS – C1: amostras com teor de argila > 60 %, MOS – C2: amostras com teor de argila entre 60 e 40 %, MOS – C3: amostras com teor de argila entre 40 e 21 %, MOS – C4: amostras com teor de argila ≤ 20 %.

Fonte: autor.

D acordo com os dados de R^2 e RMSE encontrados no presente trabalho, o modelo SVMR foi o que apresentou melhor desempenho no processo de calibração, tanto para os teores de argila e MOS, quanto para os teores de MOS calibrados dentro de cada classe textural de solo. Desta forma, este modelo foi selecionado e usado como padrão para a execução da etapa de validação.

6.2. Validação do modelo de calibração do NIRS para estimativa dos teores de argila

Houve alta correlação ($r = 0,95$) entre os valores de argila determinados pelo densímetro e os estimados pelo NIRS quando se utilizou um grupo de espectros das mesmas amostras utilizadas para geração da curva de calibração (Figura 5a). A inclinação da relação entre as variáveis também ficou muito próxima da ideal. Este resultado permite afirmar que o modelo teve uma alta capacidade de quantificar os teores de argila das amostras que faziam parte do banco de amostras que geraram a curva, o que era esperado dado ao ajuste do modelo. Este comportamento pode ser muito importante quando se realizam levantamentos de solos em que podem ser analisadas uma parte das amostras do levantamento para gerar uma curva de calibração específica para o grupo de amostras da área do levantamento e o restante das amostras ser estimada pelo NIRS, economizando tempo e recursos com as análises.

O modelo escolhido apresentou resultados positivos para a predição de argila, similar aos resultados encontrados por Jaconi et al. (2019), os quais concluíram que a predição do teor de argila foi superior à predição dos teores de silte e areia, confirmando a maior influência da argila nas propriedades espectrais das amostras na faixa do infravermelho próximo. Resultados similares foram encontrados por Araujo et al. (2014) em trabalho visando a predição de argila em espectroscopia no Vis-NIRS com o modelo *Support Vector Machine*. Utilizando 5.169 amostras na calibração e 2.003 amostras na validação oriundas dos estados de Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul e São Paulo, a autora encontrou $R^2 = 0,81$ e $RMSE = 11,00\%$. Estes valores corroboram com os dados encontrados por Silva et al. (2017) trabalhando com solos de Roraima, que embora os autores tenham usado PLSR para

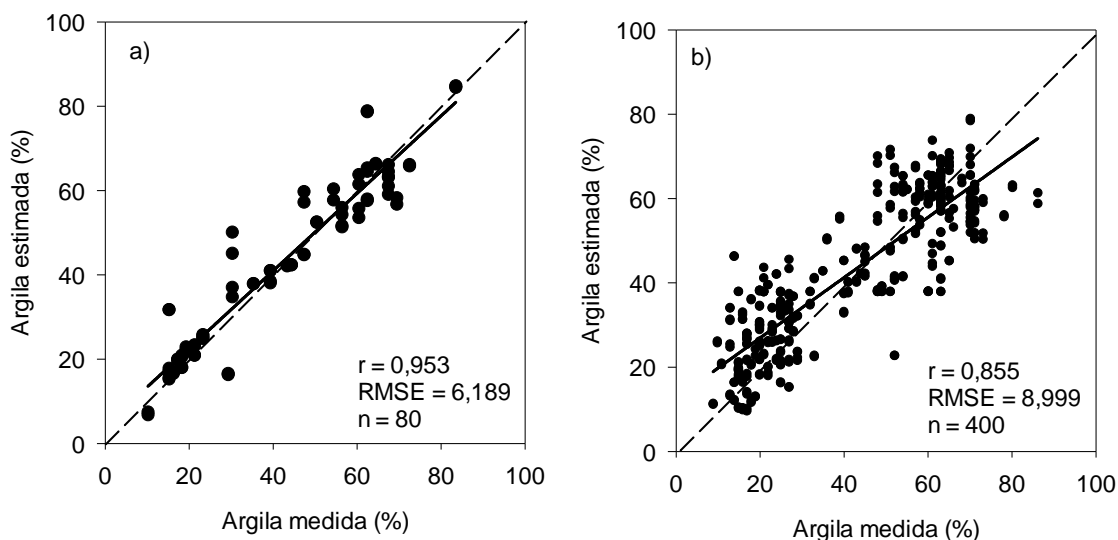
construção do modelo, encontraram $R^2= 0,84$ e $RMSE= 8,633\%$ para a predição de argila.

Entretanto, algumas amostras apresentaram um desvio relevante entre os valores medidos e estimados. Este desvio, mensurado pelo RMSE, indica que algumas amostras podem apresentar um erro médio de $\pm 6,189$ pontos percentuais. Ou seja, embora o modelo tenha uma alta acurácia, as amostras que estão mais afastadas da reta podem apresentar grande discrepância entre os valores medidos e estimados, comprometendo o resultado final destas amostras.

Quando a estimativa foi feita para as amostras desconhecidas (que não foram utilizadas no processo de calibração), a correlação apresentou um $r= 0,855$ (figura 5b), que, embora menor, pode ser considerado estatisticamente elevado. Entretanto, há uma inclinação diferente da ideal, superestimando teores mais baixos de argila e subestimando teores mais elevados. Da mesma forma, quando considerado o desvio que algumas amostras podem apresentar, os valores podem mascarar a real classe de solo da amostra em questão.

Como exemplo, tem-se as amostras com teor de argila medida igual a 20%, as quais foram superestimadas, com resultados da estimativa pelo NIRS variando de 23,0 a 43,7%. Desta forma, um solo classificado como classe 4 poderia ser classificado como classe 3 devido ao erro de predição. Já para amostras de solo com teor de argila medida igual a 70%, por exemplo, os valores foram subestimados, com resultados da estimativa variando entre 50,5 e 63,4%. Isto significa que solos de classe 1 poderiam ser classificados como classe 2 devido ao erro de predição pelo NIRS. Quando se utilizaram as amostras desconhecidas, significa que podem ter sido oriundas de qualquer local do Brasil determinado pelo usuário do laboratório de rotina da UFSM. Conseqüentemente, pode ser originada de um solo com características químicas e mineralógicas completamente distintas daquelas utilizadas para a geração das curvas de calibração pelo NIRS. Neste caso, seu uso requer banco de amostras para calibração suficientemente robustos para cobrir uma amplitude muito grande de amostras de solos, ou estabelecimento de curvas regionais, desde que se saiba a origem das amostras a serem analisadas.

Figura 5. Correlação entre os teores medidos (LAS-UFSM) e estimados (NIRS) de argila, usando amostras da calibração (a) e amostras desconhecidas (b).



Fonte: autor.

6.3. Validação do modelo de calibração do NIRS para estimativa dos teores de MOS

Houve elevada correlação ($r = 0,816$) entre os valores de MOS determinados pelo método de rotina e os estimados pelo NIRS quando se utilizou um grupo das mesmas amostras utilizadas para geração da curva de calibração (Figura 6a). A inclinação da relação entre as variáveis não é ideal, indicando que o modelo levemente superestima os teores mais baixos e subestima os teores mais elevados.

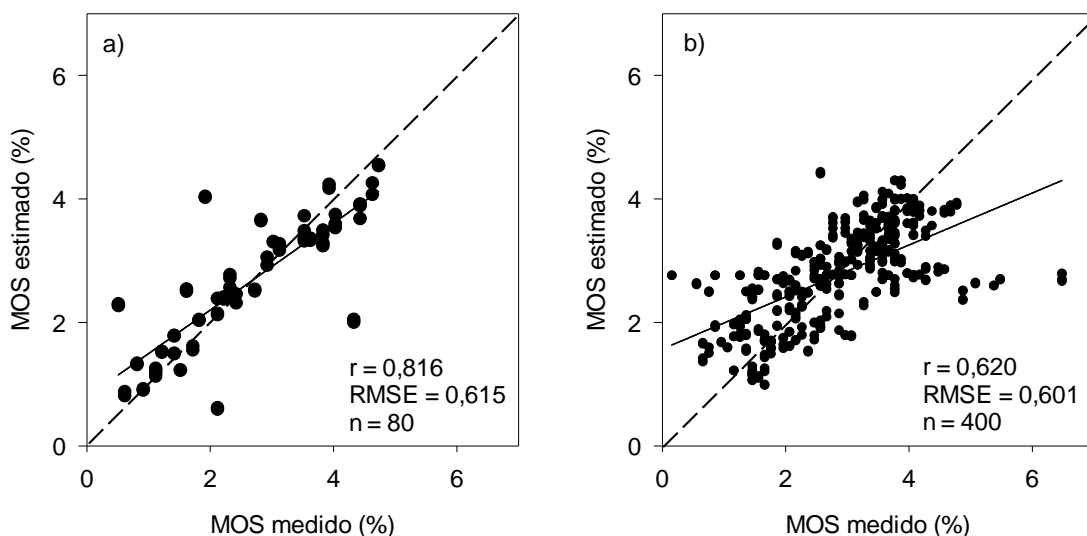
Quando a estimativa foi feita para as amostras desconhecidas (que não foram utilizadas no processo de calibração), a correlação apresentou um $r = 0,620$ (figura 6b). Neste caso, a inclinação da reta também se afasta da ideal, superestimando mais ainda os teores mais baixos e subestimando mais ainda os teores mais elevados, e com maior dispersão. Embora o RMSE obtido para amostras desconhecidas seja de 0,601, para amostras com teor de MOS distante da média a amplitude do erro foi elevada. Para amostras com teor de MOS igual a 1,5% por exemplo, o teor estimado pelo modelo do NIRS variou de 1,1 a 2,8%, enquanto que para amostras com teor de MOS igual a 4,0%, o teor estimado variou de 2,7 a 4,0%. Esta discrepância no valor do teor medido *versus* teor estimado possui impacto direto no manejo de adubação

nitrogenada de gramíneas por exemplo, uma vez que a adubação nitrogenada destas culturas é recomendada de acordo com o teor de matéria orgânica do solo.

Na região do infravermelho próximo, as absorções estão diretamente ligadas à vibração molecular e a rotação dos grupos funcionais orgânicos (Guo, et al., 2019), podendo mitigar o efeito da presença ou não, de algumas substâncias, como por exemplo, as substâncias húmicas, taninos, óxidos de ferro, etc., impactando assim no desempenho do modelo de predição. Entretanto, no comprimento de onda do NIRS, inúmeras bandas são importantes no processo de predição de MOS (Hong et al., 2019). Por este motivo, o modelo escolhido também apresentou correlação alta para a predição de MOS com amostras conhecidas.

Resultado semelhante foi encontrado por Sato et al. (2013) trabalhando com predição de carbono com o mesmo comprimento de onda; entretanto, com modelo PLSR. Neste trabalho, os autores encontraram $R^2= 0,80$ e $RMSE= 0,370$. Araujo (2013), usando espectros da região do Vis-NIRS, encontrou $R^2= 0,55$ e $RMSE= 0,62$. Entretanto, Felix et al. (2016), na validação do modelo para predição de carbono orgânico, trabalhando apenas com partículas menores que 0,2 mm, encontraram valor de $R^2= 0,71$ e erro-padrão de predição de 2,89. Embora o tamanho de partícula das amostras seja homogêneo, o modelo escolhido pode ter influenciado negativamente o desempenho da predição. Silva et al (2017) utilizando solos de Roraima encontraram $R^2= 0,89$ e $RMSE= 2,43$ para predições feitas com PLSR, e Rodrigues et al. (2016), trabalhando com solos da bacia do Acre e utilizando o mesmo modelo, encontraram para R^2 e $RMSE$ valores de 0,76 e 3,69 respectivamente, corroborando assim com os dados encontrados por Felix et al. (2016).

Figura 6. Correlação entre os teores medidos (LAS-UFSM) e estimados (NIRS) de MOS, usando amostras da calibração (a) e amostras desconhecidas (b).



Fonte: autor.

6.4. Validação do modelo para os teores de MOS por classe textural de solo

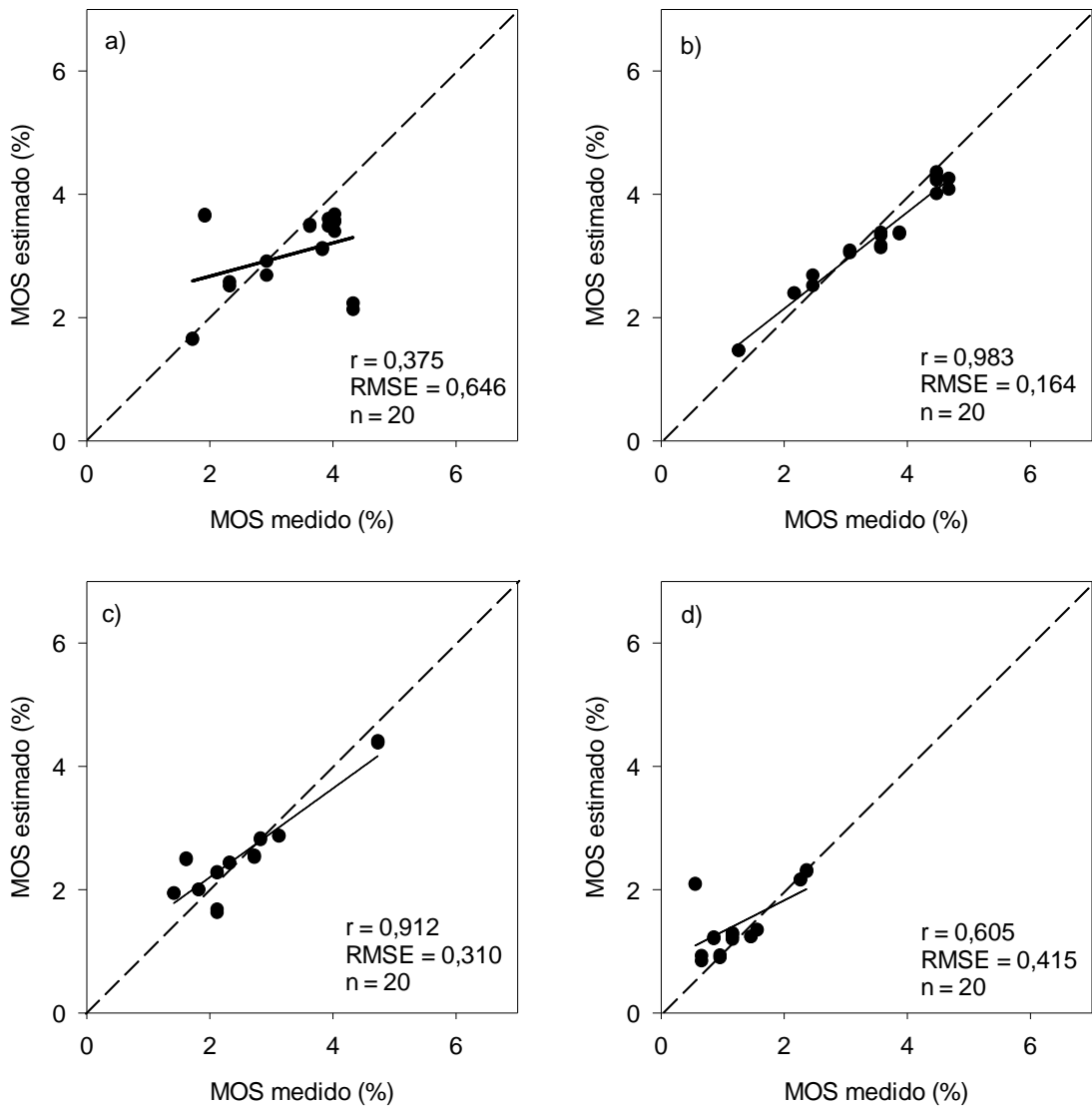
Com o intuito de otimizar a capacidade preditiva do modelo e sabendo que a granulometria interfere na assinatura espectral das amostras, testou-se o desempenho do modelo para predição de MOS para cada classe de solo. Semelhante ao comportamento descrito anteriormente nos itens 6.2 e 6.3, a predição de MOS por classe de solo apresentou melhores resultados quando se utilizou as amostras da calibração (figura 7). Os valores de R encontrados foram de 0,375, 0,983, 0,912 e 0,615, e para RMSE de 0,646, 0,164, 0,310 e 0,415, ambos para as classes 1, 2, 3 e 4, respectivamente, com resultados razoáveis, exceto para a classe 1. Entretanto, com amostras desconhecidas (figura 8), a capacidade preditiva do modelo não apresentou resultados satisfatórios para nenhuma das classes. Para R os valores variaram entre 0,292 e 0,357, enquanto que para RMSE os valores variaram entre 0,195 e 0,460.

De maneira geral, os modelos tendem a superestimar os teores mais baixos e subestimar os teores mais elevados, dentro da mesma classe. Tal comportamento pode ser decorrente do tamanho do banco amostral e a

mineralogia das amostras, que, embora tenham sido classificadas por classe, a variação de mineralogia dentro da mesma classe pode influenciar significativamente os resultados. Além disso, outro fator que pode influenciar é a constituição da matéria orgânica (Dalmolin et al., 2005), uma vez que diferentes grupos químicos apresentam diferentes comportamentos quando submetidos a radiação no infravermelho próximo.

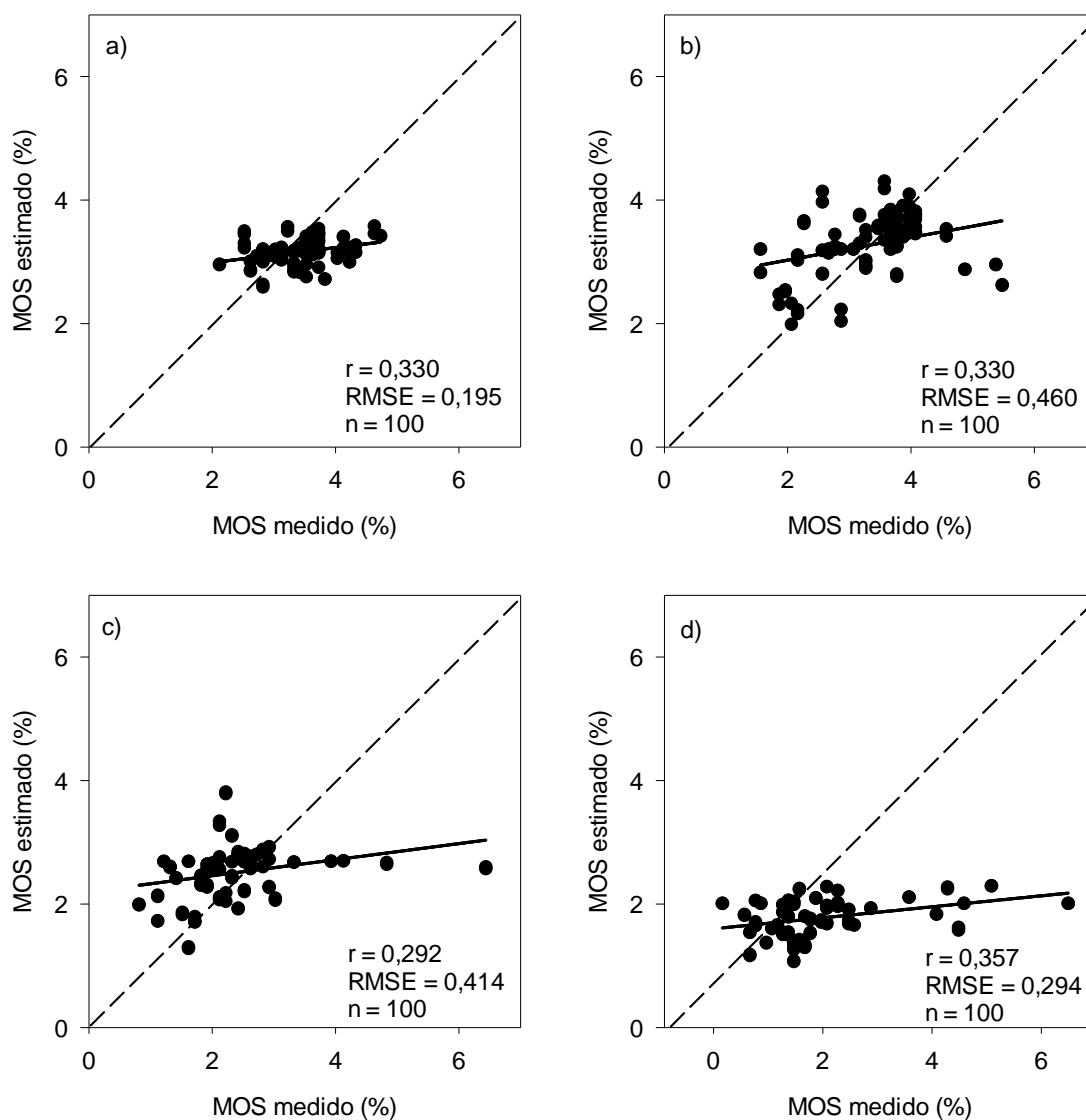
Considerando-se a alta correlação existente entre os valores obtidos pelo LAS-UFSM e os valores estimados pelo modelo utilizado, pode-se afirmar que a técnica de análise via NIRS apresenta grande potencial de utilização. Entretanto, considerando-se que o modelo apresentou erros na estimativa dos teores, novos estudos devem ser realizados, adotando-se diferentes estratégias (como a utilização de um maior número de amostras para a geração da curva, por exemplo), com o intuito de melhorar o desempenho do modelo de predição. Embora os modelos possam não estimar com a mesma eficácia os teores de argila e MOS das amostras, deve-se pensar na finalidade da análise. Análises realizadas com o intuito de servirem como uma referência de seus níveis de fertilidade, por exemplo, não exigem um resultado exato destes atributos para que seja feita uma recomendação de adubação. Outras finalidades, como as que exigem enquadramentos legais ou de penalização, exigem resultados altamente precisos em relação ao método de referência. Desta forma, avanços ainda devem ser obtidos para que esta técnica de análise seja utilizada em laboratórios de análises de solo de rotina, contribuindo com uma menor produção de resíduos e reduzindo os riscos de contaminação laboratorial devido ao manuseio de reagentes químicos.

Figura 7. Correlação entre os teores medidos (LAS-UFSM) e estimados (NIRS) de MOS, para solos da classe 1 (a), classe 2 (b), classe 3 (c) e classe 4 (d), usando amostras da calibração.



Fonte: autor.

Figura 8. Correlação entre os teores medidos (LAS-UFSM) e estimados (NIRS) de MOS, para solos da classe 1 (a), classe 2 (b), classe 3 (c) e classe 4 (d), usando amostras desconhecidas.



Fonte: autor.

7. CONCLUSÃO

O modelo SVMR foi o que apresentou melhor desempenho no processo de calibração, tanto para os teores de argila e MOS, quando para os teores de MOS calibrados dentro de cada classe textural de solo.

O teor de argila das amostras de solo afeta a capacidade preditiva da curva de calibração da estimativa do teor de MOS pelo NIRS em amostras determinados pelo LAS-UFSM.

A validação das curvas apresentou, em relação as amostras do próprio banco que gerou a calibração, pior desempenho (menor R^2 e maior RMSE) quando feita a partir de amostras desconhecidas, cujo modelo tende a superestimar os teores mais baixos e subestimar os teores mais elevados de argila e MOS.

Apesar do potencial do NIRS, para que a predição destes atributos via NIRS seja utilizada em laboratórios de análises de solos, outros estudos de calibração ainda são necessários.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, J. C. L. **Máquina de vetores de suporte aplicada a dados de espectroscopia NIR de combustíveis e lubrificantes para o desenvolvimento de modelos de regressão e classificação**. 2012, 272 p. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2012.

ARAÚJO, S. R. **Reflectance spectroscopy vis-NIR and mid-IR applied for soil studies**. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, SP, 2013.

BAPTISTA, A. C.; BORGES, J.P.; FERREIRA, I. **Produção de biobaterias a partir de membranas obtidas pela técnica de electrofiação**. Ciência e Tecnologia dos Materiais, Vol. 22, Nº ½, 2010.

BENACI, V. **Avaliação de métodos de análise para carbono orgânico em amostras de interesse agrônomo**. 2010. 63 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) – Instituto Agrônomo de Campinas, Campinas, SP, 2010.

BROW, D. J. et al. **Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy**. Geoderma, Vol. 132, p. 273-290, 2006.

CARDOSO, E. L., FERNANDES, A. H. B. M.; FERNANDES, F. A. **Análise de solos: finalidade e procedimentos de amostragem**. Corumbá: Embrapa Pantanal, 2009. 5 p. (Embrapa Pantanal. Comunicado Técnico, 79. Disponível em:
<http://www.cpap.embrapa.br/publicacoes/download.php?arq_pdf=COT79>.
Acesso em: 12 julho, 2018.

CHAGAS, I. P. **Desenvolvimento de um Fotômetro Portátil NIR Para Determinação do Teor de Água no Álcool Combustível e do Teor de Etanol na Gasolina**. 2007. 151 p. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP, 2006.

Comissão de Química e Fertilidade do Solo – RS/SC. **Manual de calagem e adubação para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina / Sociedade Brasileira de Ciência do Solo – Núcleo Regional Sul. – [s. l.], 2016. 376 p.**

DALMOLIN, R. S. D. et al. **Relação entre os constituintes do solo e seu comportamento espectral**. Ciência Rural, Vol. 35, Nº 2, p. 481-489, Santa Maria, RS, 2005.

DEMATTÊ, J. A. M. **Characterization and discrimination of soil by their reflected electromagnetic energy**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Vol. 37, Nº 10, p. 1445-1458, 2002.

DOTTO, A. C. et al. A systematic study on the application of scatter-corrective and spectral-derivative preprocessing for multivariate prediction of soil organic carbon by Vis-NIR spectra. Geoderma, Vol. 314, p. 262-274, 2018.

DOTTO, A. C. et al. Two preprocessing techniques to reduce model covariables in soil property predictions by Vis-NIR spectroscopy. Soil & Tillage Research, Vol. 172, p. 59-68, 2017.

FELIX, J. C. et al. Predição de fósforo, carbono e nitrogênio em solos de basalto, por meio de espectroscopia NIR. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Vol. 51, Nº 9, p. 1405-1416, 2016.

FERRARESI, T. M. et al. Espectroscopia de infravermelho na determinação da textura do solo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Vol. 36, p. 1769-1777, 2012.

GATTO, A. et al. Comparação de métodos de determinação do carbono orgânico em solos cultivados com eucalipto. Revista Brasileira de Ciência do Solo, vol. 33, núm. 3, p. 735-740, Viçosa, Brasil, 2009.

GUO, L. et al. Prediction of soil organic carbon stock by laboratory spectral data and airborne hyperspectral images. Geoderma, Vol. 337, p. 32-41, 2019.

HONG, Y. et al. Combination of fractional order derivative and memory-based learning algorithm to improve the estimation accuracy of soil organic matter by visible and near-infrared spectroscopy. Catena, Vol. 174, p. 104-116, 2019.

HORN, M. B. Micotoxias em silagens de milho do sul do Brasil e metodologia analítica para aflatoxinas por espectroscopia de infravermelho próximo em milho. 2013. 122 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2013.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. (2007). Optics and photonics – Spectral bands. ISO Standard Nº 20473:2007(E), 2007.

JACONI, A.; VOS, C.; DON, A. Near infrared spectroscopy as an easy and precise method to estimate soil texture. Geoderma, Vol. 337, p. 906-913, 2019.

JUNIOR, J. G. d. A. S.; DEMATTÊ, J. A. M.; GENÚ, A. M. Comportamento espectral dos solos na paisagem a partir de dados coletados por sensores terrestre e orbital. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Vol. 32, p. 727-738, 2008.

JACONI, A.; VOS, C.; DON, A.; Near infrared spectroscopy as an easy and precise method to estimate soil texture. Geoderma, Vol. 337, p. 906-913, 2019.

MADARI, B. E. et al. **Espectroscopia infravermelha para a determinação de carbono do solo: Perspectiva de um método economicamente viável e ambientalmente seguro**. Comunicado Técnico, Nº 126, 6 p. Embrapa, Santo Antônio de Goiás, GO, 2006.

McCARTY, G. W. et al. **Mid-Infrared and Near-Infrared Difusse Reflectance Spectroscopy for Soil Carbon Measurement**. Soil Science Society of America Journal, Vol. 66, p. 640-646, 2002.

MILANI, M. P. **Modelos de classificação de sistemas de produção de leite e quantificação de ácidos graxos por espectroscopia NIR**. 2013, 137 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2016.

MUÑIZ, d. B. et al. **Fundamentos e estado da arte da espectroscopia no infravermelho próximo no setor de base florestal**. Ciência Florestal, Vol. 22, Nº 4, p. 865-875, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Brasil, 2012.

PASQUINI, C. **Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications**. Journal of the Brazilian Chemical Society. Vol. 14, Nº. 2, p. 198-21, 2003.

PRADO, A. G. S. **Química verde, os desafios da química do novo milênio**. Química Nova, Vol. 26, Nº 5, p. 738-744, 2003.

R CORE TEAM. **R: A Language and Environment for Statistical Computing**. R Foundation for Statistical Computing. Vienna, Austria. 2018. Disponível em: < <https://www.r-project.org/>>. Acessado em: 10 janeiro, 2019.

RODRIGUES, M. d. J. M. et al. **Espectroscopia no infravermelho próximo para a quantificação de carbono em solos da bacia do Acre**. Biota Amazônia, Vol. 6, Nº 1, p. 119-124, 2016.

ROLAS. In: SBCS – **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Núcleo Regional Sul**. Universidade do Oeste de Santa Catarina Unoesc/Xanxerê, Xanxerê – SC, 2019. Disponível em: < <http://www.sbcs-nrs.org.br/index.php?secao=rolas>>. Acesso em: 10 fev. 2019.

SÁ, S. O. et al. **Application of LS-SVM-NIR spectroscopy for carbono and nitrogen prediction in soils under sugarcane**. 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World. Conference paper, p. 1-6, Brisbane, Australia, 2010.

SANTANA, F. B. d. et al. **Removing the moisture effect in soil organix matter determination using NIR spectroscopy and PLSR with external parameter orthogonalization**. Microchemical Journal, Vol. 145, p. 1094-1101, 2019.

SANTOS, G. A.; PEREIRA, A. B.; KORNDÖRFER, G. H. **Uso do sistema de análise por infravermelho próximo (NIR) para análises de matéria orgânica e fração argila em solos e teores foliares de silício e nitrogênio em cana-de-açúcar.** Bioscience Journal, Vol. 26, Nº 1, p. 100-108, 2010.

SANTOS, R. B. d.; GOMIDE, J. L.; SOUSA, L. C. d. **Predição de qualidade da madeira e da polpa celulósica por técnica de espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS).** Revista Árvore, Vol. 33, Nº 4, p. 759-767, 2009.

SATO, J. H.; FIGUEIREDO, C. C. d.; MARCHÃO, R. L. **Potencial da espectroscopia NIR na predição de carbono em solos do Cerrado.** XXXIV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Florianópolis, SC, 2013.

SHEPHERD, K. D.; WALSH, M. G. **Infrared spectroscopy – enabling an evidence-based diagnostic surveillance approach to agricultural and environmental management in developing countries.** Journal of Near Infrared Spectroscopy. Vol. 15, p. 1-19, 2007.

SILVA, E. E. d. et al. **Espectroscopia de infravermelho próximo na predição de propriedades químicas e físicas de solos de Roraima.** Biota Amazônia, Vol. 7, Nº 2, p. 31-35, 2017.

SOUZA, E. d. A. S.; COELHO, L. F. D.; SIMEONE, M. L. F. **Uso da espectroscopia no infravermelho próximo para avaliar os teores de proteína e óleo em milho.** Embrapa Milho e Sorgo, disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/153589/1/Usos-espectroscopia.pdf>>. Acesso em: 01 agosto, 2018.

STENBERG, B. et al. **Visible and Near Infrared Spectroscopy in Soil Science.** Advances in Agronomy, Vol. 107, p. 163-215, 2010.

STEVENS, A. et al. **Prediction of Soil Organic Carbon at the European Scale by Visible and Near InfraRed Reflectance Spectroscopy.** Plos One, Vol. 8, Issue 6, 2013.

TEDESCO, M. J. et al. **Análises de solo, plantas e outros materiais.** Boletim técnico nº 5. 2ª edição revisada e ampliada. Porto Alegre, 1995.

TEIXEIRA, P. C. et al. **Manual de Métodos de Análise de Solo.** 3ª edição revisada e ampliada. Embrapa Solos. Brasília, DF. 2017.

VANDRAME, P. R. S. et al. **Predição da Granulometria e Mineralogia de Latossolos do Cerrado Utilizando Espectroscopia de Infravermelho Próximo.** Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, Nº 326, 25 p. Embrapa Cerrados, Planaltina, DF, 2015.

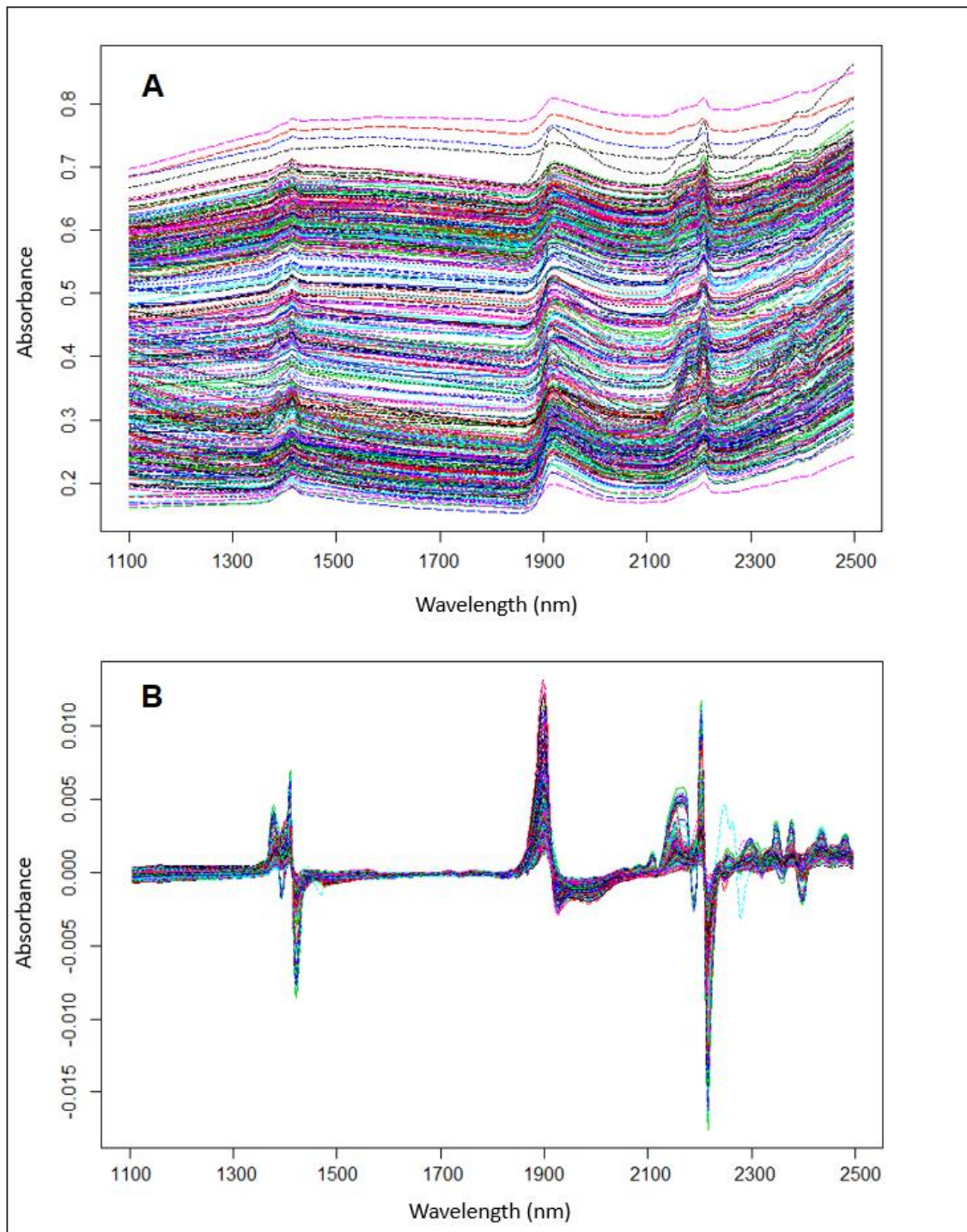
VUUREN, J. A. J. v.; MEYER, J.; CLAASSENS, A. **Potential Use of Near Infrared Reflectance Monitoring in Precision Agriculture.** Communications in Soil Science and Plant Analysis. Vol. 37, Issue 15-20, p. 2171-2184, 2006.

WALKLEY, A.; BLACK, I.A. **An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method.** Soil Science, Vol. 37, p. 29-38, 1934.

YEOMANS, J.C. & BREMNER, J.M. **A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil.** Communications in Soil Science and Plant Analysis, Vol. 19, p. 1467-1476, 1988.

APÊNDICES

Apêndice 1. Comportamento espectral das amostras (A) sem pré-tratamento e (B) pré-tratadas com *Savitzky-Golay derivative*



Fonte: autor.