

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

Karine Mariele Kunz

**ESTIMATIVA DA ACIDEZ POTENCIAL EM SOLOS UTILIZANDO A  
ESPECTROSCOPIA VIS-NIR**

Santa Maria, RS  
2022

Karine Mariele Kunz

**ESTIMATIVA DA ACIDEZ POTENCIAL EM SOLOS UTILIZANDO A  
ESPECTROSCOPIA VIS-NIR**

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

Orientador: Prof. Dr. Leandro Souza da Silva

Santa Maria, RS  
2022

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Kunz, Karine Mariele  
Estimativa da acidez potencial em solos utilizando a  
espectroscopia VIS-NIR / Karine Mariele Kunz.- 2022.  
52 p.; 30 cm

Orientador: Leandro Souza da Silva  
Coorientador: Jean Michel Moura-Bueno  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós  
Graduação em Ciência do Solo, RS, 2022

1. Acidez potencial do solo 2. Pré-processamento 3.  
Modelos matemáticos I. Silva, Leandro Souza da II. Moura  
Bueno, Jean Michel III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

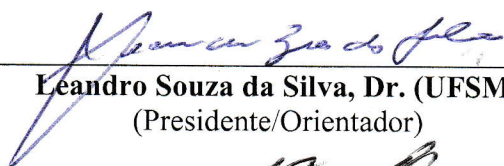
Declaro, KARINE MARIELE KUNZ, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

**Karine Mariele Kunz**


**ESTIMATIVA DA ACIDEZ POTENCIAL EM SOLOS UTILIZANDO A  
ESPECTROSCOPIA VIS-NIR**


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

**Aprovada em: 30 de setembro de 2022**

  
\_\_\_\_\_  
**Leandro Souza da Silva, Dr. (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)

  
\_\_\_\_\_  
**Jean Michel Moura-Bueno, Dr. (UNICRUZ)**  
(Coorientador)

  
\_\_\_\_\_  
**Fábio Joel Kochem Mallmann, Dr. (UFSM)**

  
\_\_\_\_\_  
**Tales Tiecher, Dr. (UFRGS)**  
(Videoconferência)

Santa Maria, RS  
2022

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Nestor e Mariana, que nunca medem esforços para tornar os meus sonhos e de meu irmão em realidade, são meus exemplos de vida.

Ao meu irmão Kauã, obrigada por sempre estar presente e que além de irmão é um grande amigo com quem sempre posso contar.

Ao Jardel Henrique Passinato, que além de colega de graduação, pós-graduação é meu companheiro de vida. Obrigada por todo o amor, paciência e acima de tudo o companheirismo que sempre tivemos um com o outro, por sempre segurar na minha mão e me lembrar o quanto sou capaz e não me deixar desistir. À nossa pequena Puma, gatinha de estimação, que nos acompanha e alegra nosso dia a dia.

À Universidade Federal de Santa Maria, ao Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo e ao Departamento de Solos, junto ao corpo docente, pela estrutura, aulas e oportunidades ao longo do curso.

Ao meu orientador professor Leandro Souza da Silva, pela orientação, ensinamentos, ajuda e pela paciência em transmitir os conhecimentos e explicações ao longo do curso.

Ao meu coorientador Jean Michel Moura-Bueno, pela coorientação, por toda a ajuda e ensinamentos ao longo do curso.

Ao Laboratório de Análise de Solos (LAS) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), pelas amostras para a execução do trabalho.

À Luana Campagnolo Flores, aluna da graduação, pela ajuda nas análises e também pelos momentos de conversa no laboratório.

À Mariana Rigueira, pela amizade durante o curso.

Ao meu primo Djoney Procknow, à Denise Gazzana e Bruna Piaia, pela amizade, apoio e troca de ideias.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão da bolsa de estudos ao longo de boa parte do curso.

Muito obrigado!

*“Quando tudo parece estar indo contra você,  
lembre-se que o avião decola contra o vento,  
não a favor dele” – Henry Ford.*

## RESUMO

### ESTIMATIVA DA ACIDEZ POTENCIAL EM SOLOS UTILIZANDO A ESPECTROSCOPIA VIS-NIR

AUTORA: Karine Mariele Kunz  
ORIENTADOR: Leandro Souza da Silva

A análise química dos componentes do solo é uma ferramenta que permite boas práticas de recomendação de corretivos e fertilizantes e manejo da fertilidade do solo. Os métodos tradicionais de análise normalmente consomem uma elevada quantidade de reagentes e demandam de muito tempo para preparo das mostras e extrações. Uma alternativa têm sido a espectroscopia na região do visível e infravermelho próximo (Vis-NIR). Contudo, essa ferramenta necessita de validação e calibração de modelos para estimativas confiáveis para diferentes parâmetros do solo. O objetivo deste trabalho foi avaliar a confiabilidade da espectroscopia Vis-NIR para estimar a acidez potencial dos solos tropicais e subtropicais comparado com os valores obtidos pelos métodos tradicionais utilizados em laboratórios de rotina de análise de solo. Foram utilizadas 240 amostras de solos de áreas agrícolas e analisadas no laboratório de rotina da UFSM, 60 amostras de cada classe de argila (classe 1: teor de argila  $\leq 20\%$ ; classe 2: 21-40%; classe 3: 41-60%; classe 4:  $>60\%$ ), sendo estas subdivididas conforme o teor de matéria orgânica (MO) em 20 amostras de classe baixo ( $\leq 2,5\%$ ), 20 amostras da classe médio (2,6-5,0%), e 20 amostras da classe alto ( $>5,0\%$ ). Para a validação dos modelos foram utilizadas 51 amostras desconhecidas, as quais não faziam parte do banco de amostras inicial. A determinação da acidez potencial das amostras se deu pela estimativa com o índice SMP e pelo método de acetato de cálcio. Foram utilizados cinco pré-tratamentos aos espectros: *smoothed* (SMO), *Savitzky-Golay Derivate* (SGD), *Multiplicative Scatter Correction* (MSC), *Continuum Removal* (CRR) e *Standart normalization variate* (SNV). Modelos de predição para o teor de acidez potencial foram desenvolvidos a partir dos dados espectrais brutos e pré-processados. Os modelos testados foram Cubist, Regressão linear múltipla (MLR) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR). A avaliação da precisão das curvas de calibração foi realizada por meio do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e os desvios da raiz quadrada média do erro (RMSE). A validação da curva foi realizada com o modelo que apresentou melhor desempenho na calibração. Os espectros do solo apresentaram feições relacionadas com os constituintes do solo, principalmente nas técnicas SNV, MSC, SGD e CRR. O pré-processamento que obteve o melhor desempenho tanto na etapa de calibração quanto de validação foi o CRR, independentemente do modelo utilizado. Houve uma ampla variação na acurácia do mesmo método multivariado, quando aplicados pré-processamentos diferentes. O modelo Cubist apresentou o melhor desempenho, tanto para validação de amostras analisadas pelo acetato de cálcio ( $R^2=0,86$ ;  $r=0,93$ ) quanto para o índice SMP ( $R^2=0,91$ ;  $r=0,95$ ). Ambos o método de acetato de cálcio e método do índice SMP apresentaram bom ajuste com o modelo ( $R^2=0,55$  e  $R^2=0,53$ , respectivamente). A espectroscopia Vis-NIR possui potencial para estimar a acidez potencial, contudo, são necessários outros estudos e testes para melhor elucidação da técnica até a utilização de curvas em laboratórios de análises de solos.

**Palavras-chave:** Pré-processamento. Modelos matemáticos. Calibração. Validação.

## ABSTRACT

### ESTIMATION OF POTENTIAL ACIDITY IN SOILS USING VIS-NIR SPECTROSCOPY

AUTHOR: Karine Mariele Kunz  
ADVISOR: Leandro Souza da Silva

The chemical analysis of soil components is a tool that allows good practices for correctives and fertilizers recommendation and managing soil fertility. Traditional methods of analysis usually consume a high number of reagents and require a lot of time for sample preparation and extractions. An alternative has been spectroscopy in the visible and near infrared (Vis-NIR) region. However, this tool needs validation and calibration of models for reliable estimates for different soil parameters. The objective of this work was to evaluate the reliability of Vis-NIR spectroscopy to estimate the potential acidity of tropical soils compared with values obtained by traditional methods used in routine soil analysis laboratories. We used 240 soil samples from agricultural areas and analyzed in the UFSM routine laboratory, 60 samples of each clay class (class 1: clay content  $\leq 20$ ; class 2: 21-40; class 3: 41-60; class 4:  $>60$ ), which are subdivided by organic matter (OM) content into 20 samples of low content class (low  $\leq 2.5$ ), 20 samples of the medium class (medium 2.6 - 5.0), 20 samples of the high OM content class (high  $>5.0$ ). For the validation of the models, 51 unknown samples were used, which were not part of the initial sample bank. The determination of the potential acidity of the samples was made by estimating with the SMP index and by the calcium acetate method. Five spectra pretreatments were used: smoothed (SMO), Savitzky-Golay Derivate (SGD), Multiplicative Scatter Correction (MSC), Continuum Removal (CRR) and Standard normalization variate (SNV). Prediction models for the potential acidity content were developed from raw and pre-processed spectral data. The models tested were Cubist, Multiple Linear Regression (MLR) and Partial Least Squares Regression (PLSR). The evaluation of the precision of the calibration curves was performed using the coefficient of determination ( $R^2$ ) and the deviations from the root mean square error (RMSE). Curve validation was performed with the model that presented the best calibration performance. Soil spectra showed features related to soil constituents, mainly in SNV, MSC, SGD and CRR techniques. The pre-processing that obtained the best performance in both the calibration and validation stages was the CRR, regardless of the model used. There was a wide variation in the accuracy of the same multivariate method when different pre-processes were applied. The Cubist model presented the best performance, both for validation of samples analyzed by calcium acetate ( $R^2=0.86$ ;  $r=0.93$ ) and for the SMP index ( $R^2=0.91$ ;  $r=0.95$ ). Both the calcium acetate method and the SMP index method showed good fit with the model ( $R^2=0.55$  and  $R^2=0.53$ , respectively). Vis-NIR spectroscopy has the potential to estimate the potential acidity, however, other studies and tests are needed to better elucidate the technique until the use of curves in soil analysis laboratories.

**Keywords:** Pre-processing. Mathematical models. Calibration. Validation.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema representativo das amostras utilizadas no estudo com as diferentes classes de argila (tons de cinza) e de matéria orgânica (tons de amarelo).....	28
Figura 2 – Estatística descritiva e histograma dos teores de acidez potencial do banco de amostras pelo acetato de cálcio (a, b, c) e pelo método SMP (d, e, f). Agrupamento dos valores de acidez potencial em relação ao teores de argila (b, e) e em relação a matéria orgânica (c, f).....	33
Figura 3 – Análise de componentes principais do conjunto de amostras de calibração e validação. ....	34
Figura 4 – Assinatura espectral do banco de amostras bruto e com pré-processamentos.....	35
Figura 5 – Importância das bandas espectrais na predição dos modelos para os métodos acetato de cálcio e índice SMP. ....	36
Figura 6 – Correlação entre os valores obtidos para acidez potencial ( $H + Al^{+3}$ ) pelos métodos convencionais (acetato de cálcio e índice SMP) e valores estimados pela espectroscopia VIS-Nir, com as amostras de validação. ....	42

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados da predição dos teores de acidez potencial pelo método do acetato de cálcio 0,05 mol L <sup>-1</sup> a pH 7 com os diferentes modelos multivariados quando sem ou combinados com diferentes métodos de pré-processamentos. ....	38
Tabela 2 – Resultados da predição dos teores de acidez potencial pelo método do índice SMP com os diferentes métodos multivariados quando combinados com diferentes pré-processamentos. ....	41

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MO	Matéria orgânica
Vis-NIR	Regiões do visível ao infravermelho-próximo
Al	Alumínio
RS	Rio Grande do Sul
SC	Santa Catarina
ROLAS-RS/SC	Rede Oficial de Laboratórios de Análise de Solo e de Tecido Vegetal dos Estados do RS e SC
NRS	Núcleo Regional Sul
SBCS	Sociedade Brasileira de Ciência do Solo
pH	Potencial de hidrogênio
$H^+ + Al^{+3}$	Acidez potencial
CTC	Capacidade de troca de cátions
TSM	Tampão Santa Maria
$H^+$	Hidrogênio
-COOH	Carboxila
-OH <sub>2</sub>	Grupo hidroxila
Mn	Manganês
Ca (OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de cálcio
V%	Saturação de bases
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de cálcio
NIR	Infravermelho próximo
R <sup>2</sup>	Coefficiente de determinação
PLSR	Regressão por mínimos quadrados parciais
LS-SVM	Máquinas de vetor de suporte de quadrados mínimos
ELM	Máquinas de aprendizado extremo
Cubist	Modelo de regressão cubista
OH	Hidroxila
SO <sub>4</sub>	Sulfatos
CO <sub>3</sub>	Carbonatos
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
LAS	Laboratório de Análise de Solos

UFSM	Universidade Federal de Santa Maria
Cr <sup>+3</sup>	Cromo trivalente
NaOH	Hidróxido de sódio
W	Watts
SMO	Pré-processamento <i>smoothed</i>
SGD	Pré-processamento <i>Savitzky-Golay Derivate</i>
MSC	Pré-processamento <i>Multiplicative Scatter Correction</i>
CRR	Pré-processamento <i>Continuum Removal</i>
SNV	Pré-processamento <i>Standart normalization variate</i>
MLR	Regressão linear múltipla
RMSE	Desvios da raiz quadrada média do erro (pg26)
ACP	Análise de Componentes Principais
COS	Carbono Orgânico do Solo

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>1.1</b>	<b>HIPÓTESES .....</b>	<b>17</b>
<b>1.2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>18</b>
<b>1.2.1</b>	<b>Objetivo geral.....</b>	<b>18</b>
<b>1.2.2</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>19</b>
<b>2.1</b>	<b>ANÁLISE DE SOLO.....</b>	<b>19</b>
<b>2.1.1</b>	<b>Acidez potencial do solo .....</b>	<b>20</b>
<b>2.2</b>	<b>ESPECTROSCOPIAS DO VISÍVEL E INFRAVERMELHO PRÓXIMO (Vis-NIR) .....</b>	<b>23</b>
<b>2.2.1</b>	<b>Histórico .....</b>	<b>23</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Princípios de funcionamento .....</b>	<b>24</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Uso e aplicações em solos .....</b>	<b>25</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>28</b>
<b>3.1</b>	<b>BANCO DE AMOSTRAS .....</b>	<b>28</b>
<b>3.2</b>	<b>ANÁLISES QUÍMICAS .....</b>	<b>29</b>
<b>3.3</b>	<b>OBTENÇÃO DOS DADOS ESPECTRAIS .....</b>	<b>30</b>
<b>3.4</b>	<b>PRÉ-PROCESSAMENTOS DOS ESPECTROS.....</b>	<b>30</b>
<b>3.5</b>	<b>MODELOS DE CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO .....</b>	<b>31</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>32</b>
<b>4.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DA ACIDEZ POTENCIAL DO BANCO DE AMOSTRAS DE SOLOS.....</b>	<b>32</b>
<b>4.2</b>	<b>PRÉ-PROCESSAMENTO DOS ESPECTROS E MODELOS DE PREDIÇÃO.....</b>	<b>34</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Pré-processamento .....</b>	<b>34</b>
<b>4.2.1.1</b>	<b>Importância das bandas espectrais.....</b>	<b>36</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Desempenho dos modelos para predição dos teores de acidez potencial.....</b>	<b>37</b>
<b>4.2.2.1</b>	<b>Correlação dos valores determinados da acidez potencial com os estimados pelos modelos de predição .....</b>	<b>41</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>44</b>
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>44</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>45</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O solo, composto por matéria mineral, gases, organismos vivos, matéria orgânica (MO) e a água contendo solutos (solução solo), é um meio extremamente heterogêneo (EPSTEIN et al., 2006). Pode ser caracterizado como uma massa porosa, sendo que parte da porosidade é normalmente ocupada por água e outra parte por ar, e se constitui no meio em que as plantas se desenvolvem e as raízes acessam os elementos químicos, principalmente nutrientes e elementos tóxicos (RAIJ, 1983). O solo compõe recurso natural fundamental para sustentação da vida, diversas atividades humanas e desenvolvimento econômico, prestando, portanto, diversos serviços ecossistêmicos (ADHIKARI; HARTEMINK, 2016; JONSSON; DAVIDSDOTTIR, 2016).

O solo pode ser caracterizado empregando-se métodos de análise quantitativas (SILVA et al., 2009). Conhecer as propriedades físicas e químicas do solo permite boas práticas de recomendação e manejo para uso sustentável, dirigindo à maior produtividade e conservação (WALL; NIELSEN, 2012). A análise química dos componentes do solo é uma ferramenta que permite conhecer e determinar, por exemplo, o grau de fertilidade do solo, caracterizando-os por metodologias quantitativas que são interpretadas de modo qualitativo nas tomadas de decisão de recomendação da calagem e da adubação (CARDOSO et al., 2009; SILVA et al., 2009; CQFS-RS/SC, 2016).

Diversos métodos podem ser utilizados para a determinação de vários atributos que indicam a disponibilidade dos nutrientes ou riscos de toxidez às plantas (BISSANI et al., 2004). Os diferentes métodos podem envolver a extração de elementos em uma fração solúvel em água até mesmo o teor total dos elementos químicos, dependendo da finalidade e da forma de interpretação. Um ponto em comum entre a maioria dos métodos de análise química tradicional de solo é que há um elevado consumo de reagentes químicos utilizados para o preparo das soluções extratoras ou de determinação, bem como elevado tempo para o preparo de amostras e extrações, tornando assim o processo de análise moroso (QUEVAUVILLER et al., 1997; VISCARRA ROSSEL et al., 2016). Para alguns métodos, as etapas de preparo de amostras e extração de elementos chegam a levar cerca de 15 a 18 horas para a posterior etapa de determinação (TEDESCO et al., 1995).

Entre os métodos utilizados na análise de solo, alguns necessitam de uma maior atenção, pois apresentam em suas composições reagentes altamente tóxicos, os quais necessitam de um cuidado ao serem descartados. Um exemplo de solução altamente tóxica é a solução SMP utilizada para estimar a acidez potencial dos solos através do índice SMP, pois apresenta em

sua composição os reagentes p-nitrofenol e cromato de potássio, substâncias com elevado potencial de contaminação e seus resíduos necessitam de um tratamento prévio para posterior descarte.

Diante deste contexto, diversas alternativas vêm sendo estudadas nos últimos anos para substituir as metodologias tradicionais em laboratórios de análises químicas de solo por métodos que sejam mais rápidos, sem o uso de reagentes químicos e sem ou baixa geração de resíduos. Uma alternativa a estas metodologias é o uso das técnicas de espectroscopia para estimativa de alguns atributos de solo. O uso dessa técnica na análise de solo, quando comparado com as metodologias tradicionais utilizadas, apresenta diversas vantagens, com destaque para a rapidez na execução e na quase nula geração de resíduos (VISCARRA ROSSEL et al., 2006; ZORNOZA et al., 2008; MOHAMED et al., 2018; McBRIDE, 2022). Entretanto, existe a necessidade de calibração de modelos de predição com base no espectro de solo e nos valores determinados pelos métodos de referência, ou seja, a partir da metodologia tradicional utilizada pelos laboratórios de análise de rotina. Além disso, existe a necessidade de organização de bibliotecas espectrais de solo (BES) representativas de cada país e seus estados (VISCARRA ROSSEL et al., 2016; DEMATTÊ et al., 2019) ou mesmo regiões, com base nas características de solo (MOURA-BUENO et al., 2020).

A técnica da espectroscopia nas regiões do visível ao infravermelho-próximo (Vis-NIR – 350-2500 nm) tem sido avaliada para a estimativa dos teores de argila (VISCARRA ROSSEL et al., 2010; DOTTO et al., 2016; DEMATTÊ et al., 2019) e de matéria orgânica ou carbono orgânico do solo (DOTTO et al., 2018; MOURA-BUENO et al., 2020; SANGOI-SILVA et al., 2022), com desempenho relativamente satisfatório. Esses componentes, juntos ao alumínio (Al) trocável, constituem-se na acidez potencial dos solos. Desse modo, acredita-se que a técnica da espectroscopia Vis-NIR possua potencial para substituir os métodos químicos tradicionais para a estimativa da acidez potencial dos solos.

A relação entre o espectro do solo a partir das leituras de espectroscopia Vis-NIR e seus atributos químicos e físicos é complexa (STEVENS et al., 2013). Portanto, são utilizados banco de dados na calibração do método com uma ampla faixa para a configuração de um modelo robusto que possibilita análises assertivas e precisas de amostras de solo. Assim, o desenvolvimento de novas estratégias para calibração e posterior validação dos modelos são importantes para o uso desta técnica em laboratórios de ensaios de solo com alta capacidade preditiva.

O objetivo deste trabalho foi avaliar se a técnica de espectroscopia Vis-NIR é capaz de estimar a acidez potencial de solos tropicais com acurácia quando comparada com os valores

obtidos pelos métodos tradicionais, como o acetato de cálcio e o índice SMP. Para isso, foram utilizados banco de dados com diferentes classes texturais e conteúdo de MO para calibrar e validar diferentes modelos. Além disso, avaliou-se o potencial de métodos de pré-processamento espectral para reduzir as interferências e realçar feições nos espectros.



## 1.1 HIPÓTESES

A hipótese deste trabalho é que a espectroscopia Vis-NIR é capaz de estimar indiretamente valores de acidez potencial dos solos, visto que trabalhos realizados anteriormente para argila e matéria orgânica demonstraram resultados satisfatórios tendo em vista a relação da acidez potencial com a presença dos argilominerais e da matéria orgânica do solo.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar e desenvolver curvas de calibração com a técnica de espectroscopia na região do visível e infravermelho próximo (Vis-NIR) para estimar a acidez potencial dos solos tropicais e subtropicais com acurácia quando comparado com os valores obtidos pelos métodos analíticos tradicionais, como o acetato de cálcio e o índice SMP.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- (i) Correlacionar os valores estimados de acidez potencial pela espectroscopia Vis-NIR com os obtidos pelos métodos do acetato de cálcio e do índice SMP utilizados nos laboratórios de rotina de solos;
- (ii) Verificar a influência dos teores de argila e MO na estimativa da acidez potencial do solo pela espectroscopia Vis-NIR;
- (iii) Desenvolver uma curva de calibração para quantificar a acidez potencial a partir da espectroscopia Vis-NIR para emprego em laboratórios de rotina de análise de solo;
- (iv) Definir a combinação de método de pré-processamento e multivariado que resulta nas estimativas mais acuradas da acidez potencial.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 ANÁLISE DE SOLO

Muitas das análises realizadas nos laboratórios de solos têm como finalidade caracterizar a fertilidade destes por meio de dados analíticos que representam a composição e a disponibilidade dos nutrientes às plantas. Estas análises são fundamentais para se conhecer as propriedades químicas e físicas do solo antes da semeadura ou plantio, sendo a base para a recomendação de fertilizantes (CARDOSO et al., 2009). A análise de solo é, portanto, considerada uma das etapas do sistema de recomendação de calagem e adubação, onde os resultados analíticos são interpretados e utilizados no sistema de recomendação para indicação das doses de corretivos de acidez ou dos nutrientes necessários para cada cultivo. Os métodos de preparo e análise devem seguir métodos e procedimentos uniformizados nos laboratórios, de acordo com o sistema de recomendação vigente em cada região (CQFS-RS/SC, 2016).

No caso do sistema de recomendação do Rio Grande do Sul (RS) e de Santa Catarina (SC), os métodos empregados estão atrelados a Rede Oficial de Laboratórios de Análise de Solo e de Tecido Vegetal dos Estados do RS e de SC (ROLAS-RS/SC) (CQFS-RS/SC, 2016). A ROLAS foi criada em 1968, sendo, a primeira rede de laboratórios do país. Em 1972 foi iniciado o programa de controle de qualidade e, em 1986, o programa passou a ser conduzido pela EMBRAPA Trigo. Atualmente, é uma organização vinculada à Seção de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, do Núcleo Regional Sul (NRS) da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS), tendo como objetivo a uniformização dos métodos de análise de solo e de planta, e controlar a qualidade das análises realizadas (ROLAS, 2022).

Todos os laboratórios integrantes da ROLAS-RS/SC utilizam os mesmos métodos de análise, permitindo assim um monitoramento da qualidade das análises. O conjunto mínimo de parâmetros de análise é denominado de análise básica do solo, sendo composto pelos seguintes parâmetros: teor de argila, pH em água (relação 1:1); índice SMP; acidez potencial ( $H^+ + Al^{+3}$ ); cálcio, magnésio e alumínio trocáveis (KCl 1 mol L<sup>-1</sup>); capacidade de troca de cátions (CTC) efetiva e potencial (pH 7,0); fósforo e potássio “disponíveis” (Mehlich-1) e MO (CQFS-RS/SC, 2016). Um ponto em comum entre estes métodos de análise de solo é o elevado tempo para o preparo de amostras e as determinações, além do elevado consumo de reagentes utilizados para o preparo das soluções extratoras ou de determinação necessitando de uma maior atenção com a geração de resíduos tóxicos.

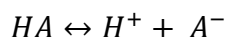
A solução SMP utilizada para a determinação da acidez potencial apresenta em sua composição os reagentes p-nitrofenol e cromato de potássio, substâncias com elevado potencial de contaminação e seus resíduos necessitam de um tratamento prévio para posterior descarte. Atualmente, a solução utilizada pelos laboratórios do RS e SC foi adaptada da solução proposta por Sikora (2006) e é denominada Tampão Santa Maria (TSM) (TOLEDO, 2011). O TSM mimetiza a solução tampão SMP, com a vantagem de não conter substâncias potencialmente tóxicas (CQFS-RS/SC, 2016), entretanto ainda produz resíduos que devem ser descartados. A acidez potencial do solo é estimada por uma equação (equação 1) a partir do valor do índice SMP estabelecido pela reação do solo com a solução TSM.

$$H + Al_{cmolc\ dm^{-3}} = \frac{e^{(10,665 - (1,1483 * SMP))}}{10} /$$

Equação 1: Estimativa da acidez potencial pelo índice SMP

### 2.1.1 Acidez potencial do solo

Ácidos são substâncias que, quando em solução, liberam prótons de hidrogênio ( $H^+$ ), ou seja, quando dissolvido em água libera íons de  $H^+$ , enquanto que bases são substâncias que recebem os prótons (LEE, 1985). Desta maneira, a dissociação de um ácido em solução é representada por:



Os solos formados em regiões de climas tropicais e subtropicais são predominantemente ácidos (SANTOS et al., 2018). São considerados ácidos os solos que apresentam seu pH inferior a 7,0, mas sua importância sob o ponto de vista agrônomo é maior quando os valores de pH são menores do que 5,5. Esta condição condiciona maior disponibilidade de alumínio e manganês, que podem atingir níveis de toxidez, e diminuir a disponibilidade de alguns nutrientes essenciais, e assim, afetar negativamente o crescimento da maioria das plantas cultivadas, reduzindo os rendimentos (VOLKWEISS, 1989; BOHNEN, 1997).

Diferentes fenômenos se combinam para produzir uma concentração de prótons na solução do solo, assim tornando-a ácida. Entretanto, há processos estritamente químicos que são muito importantes e influenciam o pH da solução do solo, que são: dissociação do ácido carbônico, reações ácido-base e reações de intemperismo mineral (SPOSITO, 1989). A acidez do solo é representada de duas maneiras: acidez ativa, a qual é a atividade de íons  $H^+$  que se encontram livres ou dissociados na solução; e acidez potencial, a qual envolve os íons  $H^+$  e  $Al^{+3}$

trocáveis (acidez trocável) e a acidez não trocável (QUAGGIO; RAIJ, 2001; CATANI; GALLO, 1995).

A acidez potencial é referente basicamente ao alumínio trocável que está ligado por força eletrostática a superfície dos coloides. Já a acidez não trocável, refere-se ao hidrogênio ligado covalentemente aos coloides, o  $H^+$  nessa forma não é trocável sendo dissociado somente com a elevação do pH (QUAGGIO, 1983).

Assim, a acidez potencial é composta por ácidos predominantemente fracos, presentes na fase sólida, a partir dos grupos funcionais grupo carboxílico ( $-COOH$ ) e grupo hidroxil ( $-OH$ ) na matéria orgânica (MO), grupos funcionais  $-OH_2$  e  $-OH$  ligados às superfícies das argilas e dos oxi-hidróxidos, além do  $Al^{+3}$  trocável, que está adsorvido às cargas negativas das argilas e da MO. Os íons  $H^+$  adsorvidos eletrostaticamente nas cargas das argilas e da MO são chamados de  $H^+$  trocável, pois assim como o  $Al^{+3}$  trocável, podem ser deslocados para a solução do solo por outros cátions. A soma destes dois componentes ( $H^+$  trocável e  $Al^{+3}$  trocável) é chamada acidez trocável (VOLKWEISS, 1989). Já a acidez não trocável é obtida pela diferença entre a acidez potencial total e a não trocável.

A utilização de produtos para a correção da acidez do solo é de grande importância para a produção agrícola, sendo o calcário agrícola o principal produto utilizado para este fim. Pelo fato da maioria dos solos apresentarem uma acidificação natural, as doses de calcário necessárias para a neutralização são elevadas. A recomendação da calagem para os solos visa proporcionar um ambiente adequado para o crescimento do sistema radicular, diminuindo a atividade de elementos potencialmente tóxicos às plantas cultivadas, como o Al e o Mn, favorecendo assim a disponibilidade dos elementos essenciais (CQFS-RS/SC, 2016).

A tomada de decisão quanto a dose a ser utilizada é baseada em diversos fatores como, a sensibilidade da cultura, grau de acidez do solo e no sistema de produção. Além disto, é importante levar em consideração o pH de referência (pH do solo mais adequado para o desenvolvimento da cultura). Para se manter o potencial de rendimento da cultura desejada, existem diferentes métodos para estimar a dose de calcário necessária, baseado na relação entre a acidez potencial do solo e o pH desejado a atingir com a calagem e na saturação por bases (CQFS-RS/SC, 2016).

Desde o início do século XX tem sido estudado o desenvolvimento de metodologias para estimar a necessidade de calagem dos solos. Wheeler et al (1900) utilizavam um método químico com o emprego do papel tornassol, enquanto que o pesquisador Veitch (1902,1904) desenvolveu um método no qual envolvia o equilíbrio do solo com hidróxido de cálcio ( $Ca(OH)_2$ ), com posterior titulação com fenolfaleína (McLEAN et al., 1966). Atualmente, no

Brasil, são usados basicamente quatro métodos para estimar a dose de calcário a ser utilizada: Através da saturação de bases (V%) (QUAGGIO, 1983); pelo acetato de cálcio 0,5 mol L<sup>-1</sup> a pH 7,0, o qual foi desenvolvida por Vettori (1969) e tem como princípio a estimativa da H<sup>+</sup> + Al<sup>+3</sup> através do equilíbrio entre o solo e a solução tamponada (RAIJ et al., 2001; TEIXEIRA et al., 2017); o índice SMP (SHOEMAKER et al., 1961); e a incubação do solo com doses crescentes, geralmente, de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) (RAIJ et al., 2001). Embora esse último procedimento seja pouco utilizado em laboratórios de rotina por ser um método demasiadamente demorado para a obtenção dos resultados, é bastante utilizado em trabalhos de pesquisa e também na calibração de outros métodos.

O índice SMP, bastante utilizado no Brasil, foi desenvolvido por Shoemaker et al. (1961) a partir da solução SMP, cujo método se baseia na variação do pH do solo quando em contato com uma solução tampão pH 7,5 (índice SMP). Tem como princípio a correlação existente entre o índice SMP e a H<sup>+</sup> + Al<sup>+3</sup>. Desta forma, quanto mais baixo o valor do índice SMP maior será a quantidade de H<sup>+</sup> + Al<sup>+3</sup> do solo (MIELNICZUK et al., 1969; TOMÉ, 1997; CQFS-RS/SC, 2016). Os laboratórios de análise química de solos do RS e SC utilizam o valor do índice SMP para a determinação da acidez potencial através de uma equação proposta por Kaminski et al. (2001). A grande vantagem deste método é a simplicidade operacional e a rapidez com que os resultados podem ser obtidos, já que pressupõe apenas a mistura de uma alíquota de solo com a solução tampão e a leitura do pH em potenciômetro (TEDESCO et al., 1995).

Entretanto, a solução SMP apresenta na sua composição substâncias com elevado potencial de contaminação e os resíduos gerados após a análise necessitam de um tratamento prévio para posterior descarte. A partir de 2012, a solução tampão SMP utilizada pelos laboratórios do RS e SC foi substituída pela denominada de Tampão Santa Maria (TSM), desenvolvida por Toledo et al. (2012) a partir de outras soluções tamponadas sem substâncias potencialmente tóxicas (SIKORA, 2006). A solução TSM mimetiza a solução tampão SMP, apresentando vantagens de poder utilizar a mesma equação de conversão do índice SMP em acidez potencial (CQFS-RS/SC, 2016). Apesar de não conter substâncias potencialmente tóxicas, as análises ainda produzem resíduos (solo mais solução TSM) que devem ser descartados pelos laboratórios.

Devido aos problemas ambientais gerados pelas análises químicas, a pesquisa tem buscado métodos alternativos que possam ser utilizados para a determinação de diferentes parâmetros e que garantam elevada acurácia entre as metodologias. Um dos métodos que vem se mostrando com um elevado potencial alternativo às metodologias atuais é a espectroscopia

Vis-NIR, sendo uma alternativa ambientalmente correta, rápida, pouco trabalhosa e de fácil execução (VISCARRA ROSSEL et al., 2016).

## 2.2 ESPECTROSCOPIAS DO VISÍVEL E INFRAVERMELHO PRÓXIMO (Vis-NIR)

### 2.2.1 Histórico

Descoberto em 1800 por Sir William Herschel, a radiação eletromagnética referente à faixa do infravermelho próximo (NIR) foi a primeira parte do espectro eletromagnético não visível a ser identificada (PASQUINI, 2018). Herschel fez a descoberta quando decompôs a luz branca através de um prisma. O trabalho do pesquisador tinha como objetivo descobrir qual era a contribuição individual de cada cor proveniente da decomposição da luz branca no aumento da temperatura, com o auxílio de termômetros de bulbo (MINKINA, 2021). Ao analisar esta radiação além do espectro de comprimento de onda da luz visível, observou que a temperatura continuava aumentando, sendo assim, chamou esta região do espectro eletromagnético de infravermelho (MINKINA, 2021).

Por muito tempo, a espectroscopia foi negligenciada por pesquisadores, embora fosse de conhecimento que os espectros armazenavam várias informações importantes das amostras e, assim, apresentavam um elevado potencial de utilização nos diversos tipos de análises e segmentos de pesquisa. Entretanto, a grande dificuldade era extrair informações relevantes. Após a descoberta por Herschel, passou-se mais de um século para que as primeiras aplicações analíticas com a radiação NIR fossem desenvolvidas (PASQUINI, 2003; PASQUINI, 2018).

Os primeiros trabalhos relacionados à espectroscopia começaram a surgir a partir de 1938. Karl Norris teve grande importância em trabalhos com produtos agrícolas quando avaliava o teor de umidade (PASQUINI, 2003). Os trabalhos pioneiros publicados mostrando o efeito da água do solo, tamanho de partícula e composição química do solo nos espectros Vis-NIR foram dos seguintes pesquisadores: Angström (1925), O'Neal (1927), Carter (1931), Obukhov e Orlov (1964), Bowers e Hanks (1965), Hunt e Salisbury (1970), Al-Abbas et al. (1972), Hunt (1977), Stoner e Baumgardner (1981) e Baumgardner et al. (1985).

A partir destes trabalhos, o interesse pelo estudo do comportamento espectral em solos vem crescendo entre os pesquisadores, com o objetivo de gerar modelos matemáticos para estimar as propriedades do solo (MOURA-BUENO, 2018) sendo uma linha de pesquisa promissora. As pesquisas desenvolvidas têm demonstrado que a aplicação da espectroscopia em solos pode reduzir os custos de amostragem se realizado a leitura a campo com o

equipamento, melhorar ou até mesmo substituir os métodos tradicionais utilizados nos laboratórios de análise de solo (BEN-DOR; BANIN, 1995; VISCARRA ROSSEL et al., 2016; MOURA-BUENO, 2018). A espectroscopia é considerada uma técnica mais rápida e menos onerosa, demonstrando eficiência na obtenção dos resultados (VISCARRA ROSSEL et al., 2010). Algumas das vantagens apresentadas pela técnica é que não há demora no processo de preparo da amostra e nem a utilização de reagentes químicos prejudiciais para o técnico e para o meio ambiente (VISCARRA ROSSEL et al., 2006). Entretanto, ainda necessita de suporte à pesquisa para um melhor entendimento dos efeitos que ocorrem da interação da energia eletromagnética produzida entre os diferentes componentes dos solos (DALMOLIN et al., 2005).

### **2.2.2 Princípios de funcionamento**

O funcionamento da espectroscopia se dá a partir da interação de diferentes formas de radiação com moléculas e átomos, sendo possível obter diferentes dados sobre determinada amostra. A técnica consiste na emissão de um feixe de radiação sobre uma amostra (SANTOS et al., 2010). A espectroscopia está fundamentada no fenômeno de absorção da radiação eletromagnética, de comprimento de onda de 300 a 2500 nm, promovendo o aumento de energia vibracional e ou rotacional das espécies químicas. Deste modo, uma interação entre a radiação e as moléculas ocorre deixando-as em um estado excitado, em que parte desta energia será absorvida e parte será refletida, e ao ser refletida será quantificada por sensores e serão gerados os espectros (SANTOS et al., 2010). Cada material terá uma assinatura espectral exclusiva e isto ocorre devido à vibração característica dos átomos ou grupos de átomos presentes no material em resposta a radiação emitida, gerando um espectro único (CHAGAS, 2006; BROWN et al., 2006).

A utilização da espectroscopia é realizada de forma qualitativa quanto quantitativa, dependendo da finalidade, e em vários setores, como na indústria alimentícia, indústria petroquímica, indústria de polímeros, determinação de hemoglobinas, colesterol e glicose em amostras de sangue, utilizada também no setor agrícola (KRÄMER; EBEL, 2000; CHAGAS, 2006; WU; HE, 2010). No setor agrícola a técnica é utilizada tanto para análise de grãos na quantificação de proteínas e lipídeos (SOUZA et al., 2016), na estimativa rápida e precisa do teor de cinzas em material forrageiro (VAZQUEZ DE ALDANA et al., 1996), como para análise de atributos químicos e físicos do solo (CHAGAS, 2006), por exemplo.



Os solos apresentam características distintas uns dos outros, as quais variam em função da composição mineralógica, teor e qualidade da matéria orgânica, granulometria das partículas e grau de umidade, apresentando também um comportamento único quando submetidos a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) (DEMATTÊ, 2002; BROWN et al., 2006; JUNIOR et al., 2008; SANTOS et al., 2010). A relação entre os espectros de um solo e seus atributos é complexa, pois os solos apresentam grande variabilidade até mesmo em nível local (STEVENS et al., 2013). Contudo, várias pesquisas vêm demonstrando que os espectros podem caracterizar os solos quanto a suas propriedades químicas, físicas e mineralógicas (BEN-DOR; BANIN, 1994; VISCARRA ROSSEL et al., 2016; DEMATTÊ et al., 2019; MOURA-BUENO et al., 2020), desde que com a calibração e validação de modelos adequados. Sabe-se que bandas de absorção são atribuídas aos óxidos de ferro (480-550 nm e 800-1000 nm), podendo indicar a presença de goethita e hematita, ao grupo OH associado à retenção de água residual na matéria orgânica (1400-1900 nm), além de combinações Al-OH e O-H (2200-2500 nm) (VISCARRA ROSSEL et al., 2006; STENBERG et al., 2010).

### 2.2.3 Uso e aplicações em solos

A determinação quantitativa de atributos do solo é feita pela relação entre o espectro do solo e modelos matemáticos. Para uma maior confiabilidade de determinação, há a necessidade de calibração do modelo com um método de referência, o que, muitas vezes, requer um grande número de amostras (NG et al., 2020). Além disso, os desempenhos desses modelos de regressão são dependentes dos métodos de pré-processamento espectral (RINNAN et al., 2009) e do tamanho e representatividade das amostras de calibração (KUANG; MOUAZEN, 2012; NG et al., 2018).

Os espectros obtidos após a leitura de cada amostra pelo NIRS apresentam variações e influências devido à instabilidade do equipamento, a heterogeneidade da amostra, falhas na varredura e ocorrência de ruídos (MILANI, 2016.). Para minimizar estas interferências, existem diferentes métodos de pré-processamentos, como por exemplo *Multiplicative Scatter Correction* (MSC), *Continuum Removed Reflectance* (CRR), *Savitzky-Golay derivative* (SGD), entre outros (RINNAN et al., 2009; DOTTO et al., 2018). Estes pré-processamentos consistem em transformações matemáticas da assinatura espectral das amostras, pois são capazes de remover alguns efeitos do espectro. Eles têm a finalidade de melhorias no desenvolvimento do modelo de calibração e validação (DOTTO et al., 2018).

Diferentes combinações dos métodos de pré-processamento espectral resultarão em vários desempenhos do modelo. Além disso, as técnicas de pré-processamento espectral desenvolvidas para um determinado conjunto de dados podem não funcionar para um conjunto de dados diferente, por isso é importante a validação de modelos para diferentes conjuntos de amostras (NG et al., 2020).

A calibração de modelos de análise com a técnica de espectroscopia é frequente para o teor de carbono e de argila do solo. Essa maior frequência de calibração se deve ao fato destes dois constituintes do solo apresentarem características conhecidas em função do seu comportamento espectral (STENBERG et al., 2010). Silva et al. (2017) determinaram os teores de argila em amostras de solos oriundas dos principais ambientes pedológicos do estado de Roraima, com variações quanto ao uso, ordem, classe textural e mineralogia. O valor obtido de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) pelos autores foi de aproximadamente 82%, resultados próximos aos obtidos por Ferraresi et al. (2012) e Franceschini et al. (2013).

Segundo Lazzaretti et al. (2020), dependendo dos modelos utilizados para a calibração, as estimativas do modelo tendem a superestimar os teores mais baixos e subestimar os teores mais elevados de MO. Isto pode ser explicado pelo tamanho do banco de amostras e a mineralogia das amostras. Em um estudo realizado por Yang et al. (2019), foram avaliados quatro modelos matemáticos sendo eles, regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR), máquinas de vetor de suporte de quadrados mínimos (LS-SVM), máquinas de aprendizado extremo (ELM) e modelo de regressão cubista (Cubist) para prever o conteúdo de MO e pH de solos da planície do Yangtze médio-inferior que inclui Jiangsu, Zhejiang, Jiangxi e Hunan, cultivados com arroz, sendo os melhores resultados obtidos com o modelo ELM.

Outro fator que pode influenciar o espectro é a constituição da MO, pois diferentes grupos químicos apresentam distintos comportamentos quando submetidos a radiação no infravermelho próximo. Isso se deve ao fato de que a MO tem várias regiões de absorção em toda a faixa espectral do Vis-NIR (BEN-DOR; BANIN, 1994) e essas regiões estão associadas aos grupos OH, sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e combinações de água e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) presentes na composição da MO (CLARK, 1999). Diante da necessidade de calibração das metodologias utilizando a espectroscopia, estudos promissores vêm sendo dirigidos, visando uma maior confiabilidade na utilização. Os principais desafios desta área envolvem a padronização de metodologias, identificação de bandas, remoção de *outliers* e construção de modelos de calibração robustos.

Em relação à estimativa da acidez potencial pelo método de espectroscopia Vis-NIR, Terra et al. (2015), ao estimar propriedades físicas, químicas e mineralógicas do solo utilizando

a espectroscopia VIS–Nir (350–2500 nm) e MIR (4000–400  $\text{cm}^{-1}$ ), observaram um  $R^2$  de 0,54 e RPIQ de 2,01 na calibração para acidez potencial em um banco de 1.259 amostras de solo oriundas de quatro estados brasileiros. Esses autores, contudo, não utilizaram pré-processamento nos dados espectrais e os modelos de predição foram implementados com *Support Vector Machine* (SVM) com função linear de Kernel como algoritmo de regressão múltipla.

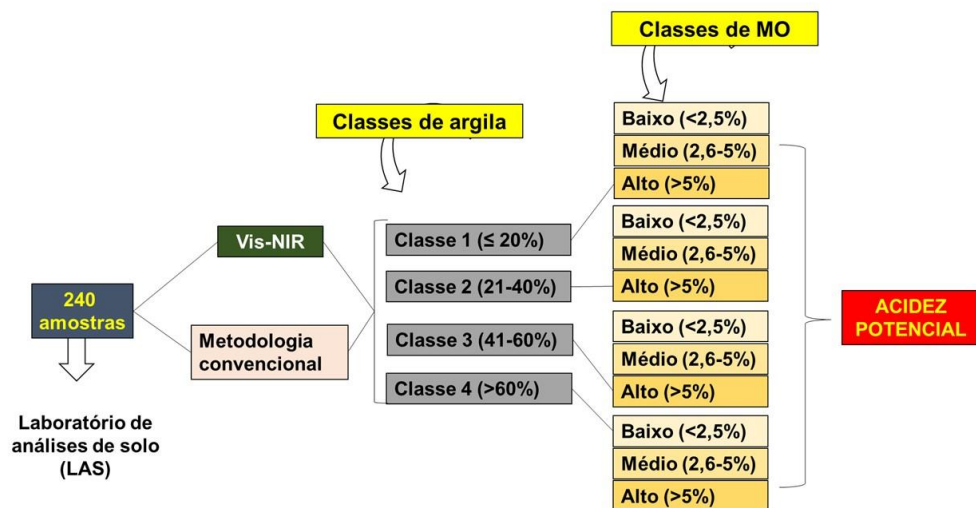
Como já mencionado, a técnica da espectroscopia nas regiões do visível ao infravermelho-próximo (Vis-NIR) tem sido avaliada para a estimativa dos teores de argila (VISCARRA ROSSEL et al., 2010; DOTTO et al., 2016; DEMATTÊ et al., 2019) e de MO ou carbono orgânico do solo (COS) (DOTTO et al., 2018; MOURA-BUENO et al., 2020; SANGOI-SILVA et al., 2022), com desempenho relativamente satisfatório. Contudo, estimativas da acidez potencial são escassas na literatura. Sabe-se que diferentes conteúdos de argila e COS influenciam diretamente no comportamento espectral, uma vez que esses constituintes são os principais componentes ativos do espectro do solo (GALVÃO; VITORELLO, 1998; DALMOLIN et al., 2005; VISCARRA ROSSEL; BEHRENS, 2010). Ambos, juntos com o alumínio (Al) trocável, constituem-se nos principais componentes que determinam a acidez potencial dos solos. Desse modo, acredita-se que a técnica da espectroscopia Vis-NIR possa ser utilizada para substituir os métodos químicos tradicionais para a estimativa da acidez potencial dos solos.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 BANCO DE AMOSTRAS

A composição de um banco de amostras para a condução deste estudo ocorreu a partir da seleção de amostras de solo recebidas no Laboratório de Análise de Solos (LAS) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Totalizaram-se 240 amostras de solos derivadas de áreas agrícolas de regiões tropicais e subtropicais, as quais foram enviadas por produtores rurais ao LAS nos anos 2020 e 2021. O critério de seleção das mesmas era de que o banco de amostras contemplasse representantes de quatro classes de argila e de três classes de MO, conforme discriminado na Figura 1. Estas classes foram definidas conforme o Manual de Calagem e Adubação para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (CQFS-RS/SC, 2016).

Figura 1 – Esquema representativo das amostras utilizadas no estudo com as diferentes classes de argila (tons de cinza) e de matéria orgânica (tons de amarelo).



Fonte: Autor.

Desta forma, o banco de amostras foi composto por 60 amostras de cada classe de argila: classe 1 com teor de argila  $\leq 20\%$ , classe 2 com 21-40%, classe 3 com 41-60%, e classe 4 com  $> 60\%$ . As 60 amostras de cada classe de argila foram subdivididas em função do teor de MO:

20 amostras de classe baixo ( $\leq 2,5\%$ ), 20 amostras da classe médio (2,6-5,0%), e 20 amostras da classe alto ( $>5,0\%$ ).

Para a validação dos modelos preditivos testados neste estudo, foi utilizado um conjunto externo composto de 51 amostras, as quais não faziam parte do banco de amostras inicial. As amostras utilizadas na etapa de validação também foram enviadas ao laboratório pelos agricultores e escolhidas de forma aleatória.

### 3.2 ANÁLISES QUÍMICAS

As 240 amostras do banco de calibração e as 51 amostras de validação foram caracterizadas pelo LAS, o qual segue as metodologias descritas em Tedesco et al. (1995). Para a determinação do teor de argila, foi utilizado o método do densímetro. Para a quantificação do teor de MO o método utilizado foi oxidação da MO do solo por solução sulfocrômica com calor externo e determinação espectrofotométrica do cromo trivalente ( $\text{Cr}^{+3}$ ). O pH do solo foi determinado em água (relação solo:água de 1:1). Foi utilizado um volume de  $12 \text{ cm}^3$  de solo para 12 mL de água destilado, posteriormente, as amostras foram agitadas com o auxílio de um bastão de vidro e, após 30 min de repouso, foi realizada a determinação do pH. Em seguida, realizada a estimativa da acidez potencial, onde a mesma é avaliada pela mudança de pH com uma solução tamponada. Após a determinação do pH é adicionado 6 mL da solução tampão (TSM), agitadas novamente com bastão de vidro e permanecendo em repouso por 20 min, posterior a isto foi realizada a leitura do índice SMP no potenciômetro (TEDESCO et al. 1995).

Além da metodologia do índice SMP, realizada pelo LAS, também foi determinada a acidez potencial pelo método do acetato de cálcio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a pH 7 (TEIXEIRA et al., 2017). Nesta determinação, foram pesados 5 g de solo e alocados em erlenmeyer de 125 mL, adicionando-se 75 mL de solução de acetato de cálcio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0. Posteriormente, submetidos a agitação horizontal durante 10 min. Em seguida, deixados em repouso em um período de aproximadamente 15 horas. Após o tempo de repouso, foi retirado uma alíquota de 25 mL do sobrenadante e transferidos para “copos descartáveis”. Adicionaram-se três gotas da solução indicadora de fenolftaleína e titulou-se a amostra com solução padronizada de  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  de hidróxido de sódio (NaOH) até a solução apresentar uma cor rósea persistente. Por fim, realizaram-se os cálculos para se obter os valores de acidez potencial.

A estatística descritiva (média, valor máximo, valor mínimo, desvio padrão e variância) foi utilizada para caracterizar a acidez potencial do banco de amostras de calibração e validação, tanto para os valores obtidos pelo método de acetato de cálcio quanto pelo índice SMP. Além

disso, as quatro classes de argila e as três classes de MO também foram descritas. Foram construídos histogramas no programa estatístico R (R Core Team, 2021).

### 3.3 OBTENÇÃO DOS DADOS ESPECTRAIS

Em todas as amostras do banco de calibração (n=240) e da validação (n=51) foram realizadas leituras da reflectância espectral das amostras de solo com o uso do espectrorradiômetro FieldSpec 4 (Analytical Spectral Devices, Boulder, USA), com capacidade de amostragem no intervalo de 350 à 2500 nm e resolução espectral de 1 nm. Para a realização da leitura, o solo foi acondicionado em placa de petri. Como fonte de energia foi utilizada uma lâmpada de halogênio de 50 watts com o feixe colimado não-alvo para o plano, posicionado a 35 cm da amostra num ângulo de 30° zênite.

Para a calibração do equipamento, foi usada uma placa branca Spectralon como padrão de referência de 100% de reflectância, em um intervalo de 60 amostras. Os espectros foram obtidos para cada amostra, com um giro de 360° das placas, onde para cada leitura foi calculada a média a partir de 100 leituras em 10 segundos. Para reduzir as interferências nos espectros causadas pela combinação solo-aparelho-fonte de luz-ambiente, as curvas espectrais brutas (originais) foram suavizadas utilizando pré-tratamentos no programa estatístico R (R Core Team, 2021).

A análise de componentes principais (ACP) foi utilizada para investigar a ocorrência de agrupamentos e/ou diferenças entre os dados espectrais das amostras do banco de calibração e validação. A ACP foi realizada com os pacotes *FactoMineR* e *Factoextra* no programa estatístico R (R Core Team, 2021).

### 3.4 PRÉ-PROCESSAMENTOS DOS ESPECTROS

Para reduzir as interferências nos espectros causadas por diferentes fatores, as curvas espectrais foram suavizadas com o *smoothed* (SMO), que consiste na aplicação de uma média móvel a partir de uma função de convolução (STEVENS; RAMIREZ-LOPEZ, 2013); *Savitzky-Golay Derivate* (SGD), com 1ª derivada usando um polinômio de 1ª ordem na qual a 1ª derivada calcula a taxa de mudança da reflectância em taxa de variação em relação ao comprimento de onda, sendo uma técnica bastante utilizada para remover mudanças de linha de base (*baseline shifts*) e realçar as feições espectrais de interesse; *Multiplicative Scatter Correction* (MSC), que é uma técnica de normalização amplamente utilizada, normalmente utilizada para compensar

efeitos de dispersão de luz e mudanças no comprimento do caminho; *Continuum Removal* (CRR), um pré-tratamento utilizado para remover as feições contínuas do espectro por meio da identificação de pontos máximos no espectro, assim realçando os picos de absorção (CLARK; ROUSH, 1984); e, *Standart normalization variate* (SNV), que consiste na subtração da média e divisão pelo desvio padrão da refletância de cada espectro, tendo como finalidade remover as variações indesejadas no espectro causado por ruídos e diferentes tamanhos de partículas (BARNES; DHANOA; LISTER, 1989). Todos os pré-tratamentos foram realizados no programa estatístico R (R Core Team, 2021).

### 3.5 MODELOS DE CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO

Modelos de predição para o teor de acidez potencial foram desenvolvidos a partir dos dados espectrais brutos e pré-processados com os cinco pré-processamentos citados no item 3.4. Os modelos foram calibrados utilizando três métodos multivariados: (i) Cubist, modelo contendo uma ou mais regras, sendo que cada regra é uma conjunção de condições associadas com uma expressão linear e os modelos gerados pelo Cubist são modelos lineares *piecewise*; (ii) Regressão linear múltipla (MLR) (pacote *caret* do R (KUHN, 2016)), caracterizada por ser uma técnica paramétrica, sendo que a mesma descreve as relações lineares entre duas ou mais variáveis preditoras em relação a uma variável resposta; (iii) regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR), pacote *pls* do R (MEVIK; WEHRENS; LILAND, 2016), um modelo linear baseado em uma projeção das variáveis preditoras e a variável resposta em um conjunto de variáveis latentes e escores correspondentes, minimizando a dimensionalidade dos dados, ao mesmo tempo em que maximiza a covariância entre variáveis, sendo o modelo mais utilizado na predição de propriedades do solo a partir de dados espectrais (DOTTO et al., 2018).

Para avaliar a influência das variáveis explicativas nas predições, foi calculada a importância de cada banda na predição (VARIMP), pelo pacote *caret* do software R (KUHN, 2016). A avaliação da acurácia das curvas de calibração foi realizada por meio do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), coeficiente de correlação ( $r$ ), os desvios da raiz quadrada média do erro (RMSE), proporção do erro de predição no intervalo interquartil (RPIQ), desvio sistemático do valor real (BIAS) e erro médio absoluto (MAE). Após, a curva que apresentou melhores resultados foi correlacionada com os valores obtidos pela metodologia convencional (SMP e acetato de cálcio 0,05 mol L<sup>-1</sup> pH 7,0) através de uma correlação de Pearson ( $P < 0,05$ ).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ACIDEZ POTENCIAL DO BANCO DE AMOSTRAS DE SOLOS

O conteúdo médio da acidez potencial das 240 amostras que compõem o banco de amostras usadas na etapa de calibração, quando determinada pelo acetato de cálcio, foi de 5,07  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ , com amplitude de 1,3 a 27,4  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  (Figura 2a). A maior parte das amostras situou-se em um intervalo de frequência entre os valores de 4,0 e 5,0  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ , sendo que o desvio padrão das amostras foi de 3,26  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ . Quando o banco de amostras foi dividido conforme classes de MO e argila, foi observada uma grande variação. Quando as amostras foram agrupadas quanto ao teor de argila (Figura 2b), os valores da variância variaram de 3,90 e 29,96  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  nas classes 1 e 4 de argila, respectivamente, com um aumento no desvio padrão das amostras de 1,97 e 5,47  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ . Comportamento semelhante pôde ser observado quando o banco de amostras foi agrupado em classes de MO, onde apresentou uma variação de 7,64 e 30,17  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  nas classes 1 e 3, respectivamente.

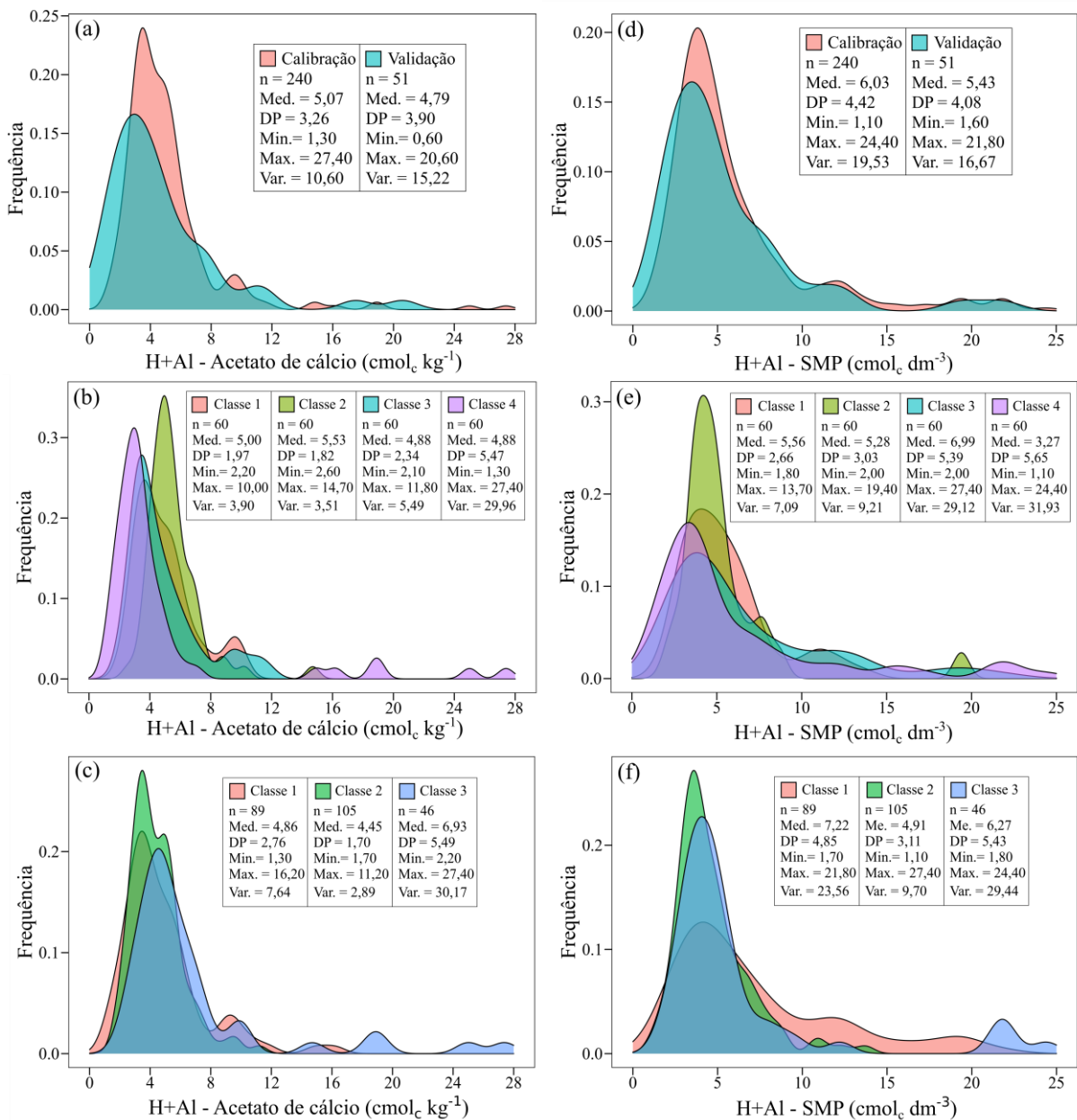
O conteúdo médio da acidez potencial das mesmas amostras do banco de calibração, quando estimada pelo índice SMP, foi de 6,03  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ , com amplitude de 1,1 a 24,4  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$  (Figura 2d). A maior parte das amostras está em um intervalo de frequência entre os valores de 2,0 e 4,0  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ . O desvio padrão das amostras foi de 4,42  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ . Quando o banco de amostras foi estratificado conforme os teores de argila e de MO, o comportamento da variação da acidez potencial determinado pelo índice SMP foi semelhante aos valores determinados pelo acetato de cálcio.

Apesar do número de amostras do banco de calibração (240) ser reduzido quando comparado com outros estudos de escala regional (por exemplo, DEMATTÊ et al., 2019; SILVA et al., 2019; TERRA et al., 2015), ele contempla uma amplitude expressiva do conteúdo de acidez potencial. Conhecer a variabilidade do conjunto amostral é uma etapa importante no desenvolvimento de modelos preditivos mais acurados, principalmente em ambientes complexos como o solo.

Para as 51 amostras do banco de validação, o conteúdo médio de acidez potencial pelo método de acetato de cálcio foi 4,79  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ , com amplitude de 0,60 a 20,60  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  e desvio padrão de 3,90  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ . A média de acidez potencial obtida pelo índice SMP para as 51 amostras do banco de validação foi 5,43  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ , a amplitude foi de 1,60 a 21,80  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$  e o desvio padrão de 4,08  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ .



Figura 2 – Estatística descritiva e histograma dos teores de acidez potencial do banco de amostras pelo acetato de cálcio (a, b, c) e pelo método SMP (d, e, f). Agrupamento dos valores de acidez potencial em relação ao teores de argila (b, e) e em relação a matéria orgânica (c, f).

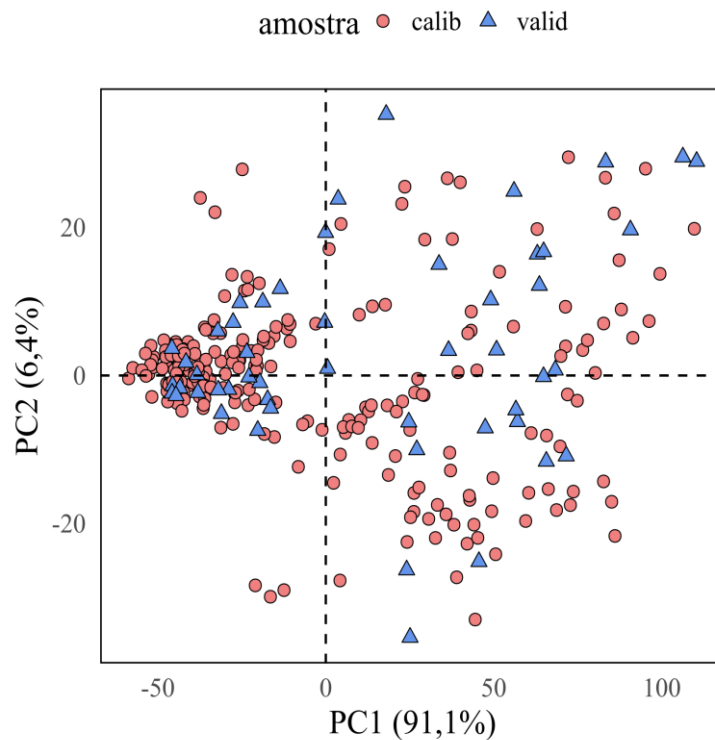


Fonte: Autor. n: número de amostras; Med: mediana; DP: desvio padrão; Min: mínimo; Max: máximo; Var: variância.

No diagrama formado pela análise de componentes principais (ACP) é possível observar que as amostras de ambos os bancos (validação e calibração) estão dispersas de forma homogênea (Figura 3), ou seja, não houve formação de grupos tampouco *outliers*. O primeiro componente principal é responsável por 91,1% da variação total e o segundo componente principal por 6,4%. A ACP permite a detecção de valores atípicos (*outliers*), uma vez que esses

podem prejudicar a construção dos modelos de predição (TERRA et al., 2015). Deste modo, as amostras selecionadas para a calibração e validação foram adequadas.

Figura 3 – Análise de componentes principais do conjunto de amostras de calibração e validação.



Fonte: Autor. PC1:Componente Principal 1; PC2: Componente Principal 2; calib: 240 amostras de calibração; valid: 51 amostras de validação.

## 4.2 PRÉ-PROCESSAMENTO DOS ESPECTROS E MODELOS DE PREDIÇÃO

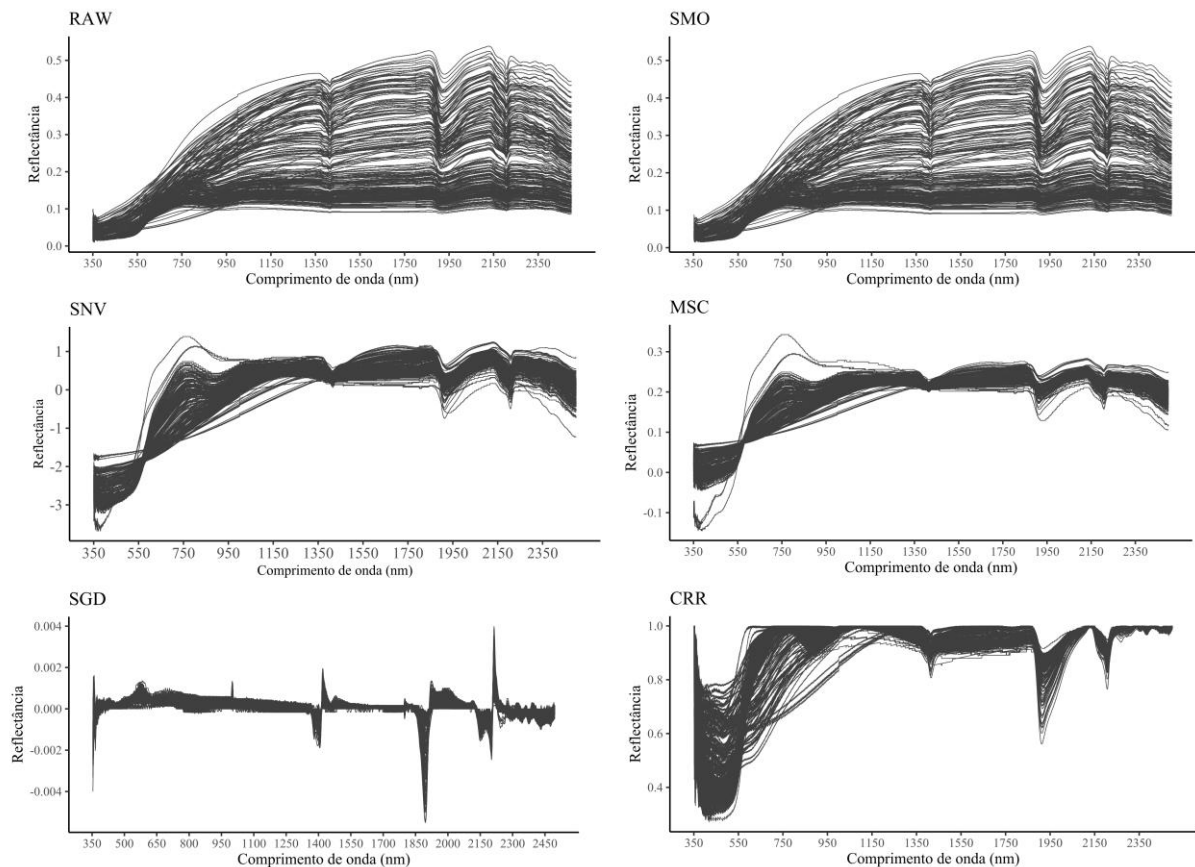
### 4.2.1 Pré-processamento

Na Figura 4 podem ser observadas algumas feições relacionadas com os constituintes do solo, principalmente nos espectros submetidos ao pré-processamento SNV, MSC, SGD e CRR. As bandas de absorção observadas nos espectros Vis-NIR do solo em estudo são semelhantes aos espectros da maioria dos solos brasileiros (DEMATTÊ et al., 2019; CAMARGO et al., 2022).

Características da absorção nas bandas 435, 550 e 850 nm, indicam a presença de óxidos de ferro, podendo assim identificar a presença de goethita e hematita (DALMOLIN et al., 2005; DEMATTÊ; GARCIA, 1999). As feições de absorção observadas entre 1350 e 2300 nm são

produzidas por vibrações moleculares relacionadas aos grupos C-H, C-O, C=O, C-N e N-H, estas estão associadas ao carbono orgânico do solo (COS) (VISCARRA ROSSEL et al., 2006). Também são observadas características de absorção bem definidas na região de 1900 e 2200 nm, sendo estas relacionadas às moléculas de hidroxilas (OH) presentes na estrutura de argilominerais, características de absorção em 2200 nm também estão relacionadas à presença de caulinita (DEMATTE; GARCIA, 1999). Essas mesmas feições espectrais também foram destacadas em estudos que caracterizaram o comportamento espectral de solos da região sul do Brasil (DOTTO et al., 2018; MOURA-BUENO et al., 2019; MOURA-BUENO et al., 2020).

Figura 4 – Assinatura espectral do banco de amostras bruto e com pré-processamentos.

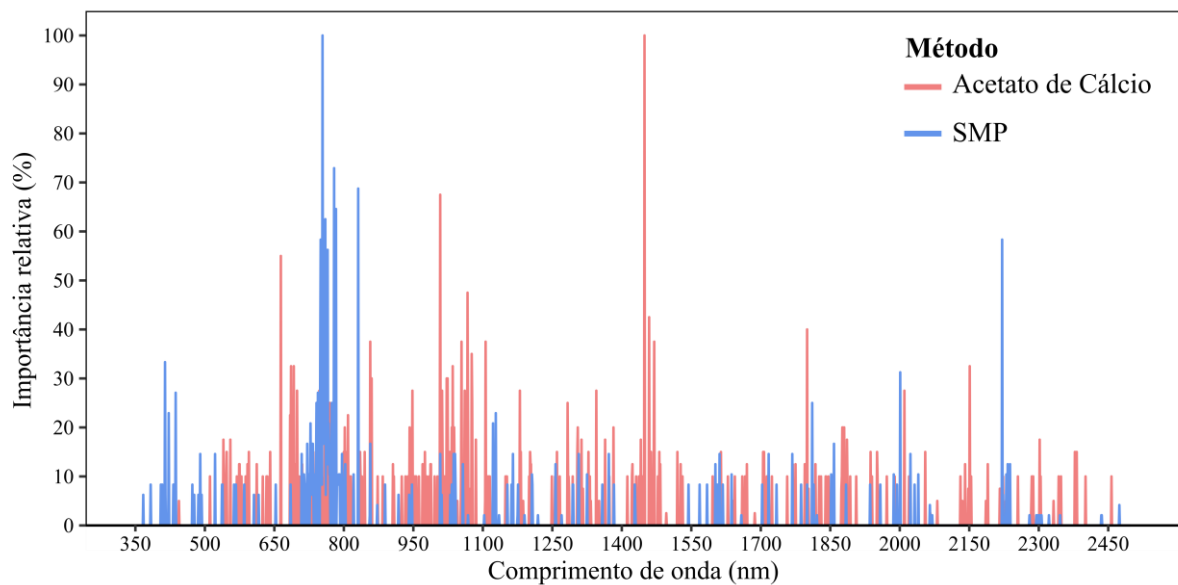


Fonte: Autor. RAW: espectros sem pré-processamento; SMO: suavização utilizando uma janela móvel de 11 nm; SNV: padrão normal variado; MSC: *multiplicative scatter correction*; SGD: savitzky-golay com 1ª derivada usando um polinômio de 1ª ordem com janela de busca de 11 nm; CRR: remoção do contínuo.

#### 4.2.1.1 Importância das bandas espectrais

A importância relativa das bandas dos espectros de solo (Figura 5) na estimativa indireta da acidez potencial pelo método do índice SMP demonstrou características importantes na faixa de bandas em torno de 420, 490, 779, 831 nm. Essas bandas estão relacionadas aos processos de transição eletrônica resultantes da interação entre os óxidos e hidróxidos de Fe (hematita, goethita) (SHERMAN; WAITE, 1985, RICHTER et al., 2009). Outras características nas faixas de banda 2220 a 2260 nm estão associadas ao grupo aluminol dos minerais, interação do hidróxido de Al (gibbsita) (DEMATTÊ et al., 2019).

Figura 5 – Importância das bandas espectrais na predição dos modelos para os métodos acetato de cálcio e índice SMP.



Fonte: Autor.

Para o método do acetato de cálcio, as faixas de banda que se destacaram foram 664 a 686 nm e 790 a 857 nm, picos que estão relacionados as combinações O–H e C–H, sendo esses correlacionados com o COS (VISCARRA ROSSEL et al., 2006). Nas regiões 1008 a 1067, 1459 a 1470 e 2151 nm ocorrem picos bem definidos, os quais estão relacionados a características de absorção de água e moléculas de OH e caulinita (VISCARRA ROSSEL et al., 2009; DEMATTÊ et al. 2017).

Os resultados observados da importância relativa da importância das bandas na estimativa indireta da acidez potencial corroboram com o observado por Santana et al. (2018) na estimativa da capacidade de troca de cátion (CTC) e saturação por bases (V%) e no comportamento espectral observado por Terra et al. (2015) para a estimativa de diversas propriedades do solo. Camargo et al. (2022) também verificaram que os comprimentos de onda que mais influenciam na predição do COS correspondem às bandas relacionadas à absorção de constituintes orgânicos, água e minerais.

A interpretação da importância das bandas espectrais é relevante pois valida e ajuda a entender as previsões obtidas, por meio da identificação da base física das predições (VISCARRA-ROSSEL; BEHRENS, 2010; CAMARGO et al., 2022). Nesse sentido, a acidez potencial é composta por ácidos predominantemente fracos, presentes na fase sólida, a partir dos grupos funcionais grupo carboxílico ( $-\text{COOH}$ ) e grupo hidroxil ( $-\text{OH}$ ) na matéria orgânica (MO), grupos funcionais  $-\text{OH}_2$  e  $-\text{OH}$  ligados às superfícies das argilas e dos oxi-hidróxidos, além do  $\text{Al}^{+3}$  trocável o qual está adsorvido às cargas negativas das argilas e da MO. Portanto, as bandas e comprimentos de onda com maior importância relativa traduzem a acidez potencial do solo.

#### **4.2.2 Desempenho dos modelos para predição dos teores de acidez potencial**

Os resultados de calibração e validação dos modelos com os três métodos multivariados a partir dos espectros sem pré-processamento (RAW) e com os cinco processamentos espectrais para acidez potencial determinada pelo método de acetato de cálcio estão dispostos na Tabela 1. De modo geral, pode-se observar uma ampla variação na acurácia do mesmo modelo multivariado, tanto sem ou quando aplicados métodos de pré-processamentos espectrais diferentes (Tabela 1). Os pré-processamentos e modelos também foram aplicados para as amostras de validação com o intuito de demonstrar como estes se comportam na predição dos resultados para amostras com características diferentes (por exemplo, material de origem, clima, relevo, dinâmica dos nutrientes e microrganismo, entre outros) das que foram utilizadas para a criação dos modelos (calibração).

Tabela 1 – Resultados da predição dos teores de acidez potencial pelo método do acetato de cálcio 0,05 mol L<sup>-1</sup> a pH 7 com os diferentes modelos multivariados quando sem ou combinados com diferentes métodos de pré-processamentos.

PP	Calibração, n= 240					Validação, n= 51				
	R <sup>2</sup>	RMSE	RPIQ	BIAS	MAE	R <sup>2</sup>	RMSE	RPIQ	BIAS	MAE
<b>PLSR</b>										
RAW	0,66	1,89	1,23	0,00	1,27	0,18	3,61	0,91	0,22	2,43
SNV	0,71	1,75	1,33	0,00	1,20	0,17	3,61	0,91	0,09	2,71
SGD	0,62	2,02	1,15	0,00	1,48	0,13	3,91	0,84	-0,03	2,87
MSC	0,68	1,83	1,27	0,00	1,24	0,16	3,76	0,88	0,14	2,89
SMO	0,63	1,99	1,17	0,00	1,33	0,18	3,58	0,92	-0,05	2,35
CRR	0,75	1,94	1,20	0,00	1,30	0,30	3,21	1,02	0,14	2,15
Média	0,67	1,90	1,22	0,00	1,30	0,18	3,61	0,91	0,08	2,55
<b>MLR</b>										
RAW	0,81	1,43	1,62	0,00	1,12	0,02	4,66	0,71	0,93	3,64
SNV	0,74	1,67	1,39	0,00	1,18	0,08	4,25	0,78	-0,05	3,37
SGD	0,72	1,73	1,35	0,00	1,34	0,05	5,39	0,61	-1,02	3,06
MSC	0,76	1,59	1,46	0,00	1,12	0,01	25,41	0,15	5,24	23,52
SMO	0,81	1,43	1,62	0,00	1,07	0,49	3,65	0,90	1,12	3,03
CRR	0,89	1,46	1,59	0,00	1,11	0,22	3,85	0,86	0,58	2,99
Média	0,79	1,55	1,50	0,00	1,16	0,14	7,87	0,67	1,14	6,60
<b>CUBIST</b>										
RAW	0,74	1,70	1,23	-0,23	1,13	0,14	3,62	0,91	0,26	2,50
SNV	0,99	0,11	6,15	0,00	0,10	0,30	3,85	0,86	0,31	2,52
SGD	0,99	0,08	7,01	0,00	0,10	0,23	3,54	1,00	0,24	2,40
MSC	0,95	0,20	6,98	-0,02	0,20	0,01	4,67	0,71	2,65	4,08
SMO	0,64	1,98	1,18	-0,24	1,13	0,21	3,45	0,96	0,21	2,43
CRR	0,86	1,30	1,79	-0,23	0,91	0,23	3,08	1,23	-0,07	2,05
Média	0,86	0,90	4,06	-0,12	0,60	0,18	3,70	0,94	0,6	2,66

Fonte: Autor. PP: Pré-processamento; RAW: espectros sem pré-processamento; SMO: suavização utilizando uma janela móvel de 11 nm; SNV: padrão normal variado; MSC: correção multiplicativa de sinal; SGD: Savitzky Golay com 1ª derivada usando um polinômio de 1ª ordem com janela de busca de 11 nm; CRR: remoção do contínuo; MLR: regressão linear múltipla; PLSR: Regressão por mínimos quadrados parciais; R<sup>2</sup>: coeficiente de determinação; RMSE: raiz do erro quadrático médio em %; RPIQ: proporção do erro de predição no intervalo interquartil; BIAS: desvio sistemático do valor real; MAE: erro médio absoluto.

O modelo Cubist apresentou, com base na média de todos os pré-processamentos empregados, o melhor desempenho em relação aos demais modelos (R<sup>2</sup> = 0,86). Já os modelos PLSR e MLR apresentaram uma menor acurácia, correspondendo a R<sup>2</sup> = 0,67 e R<sup>2</sup> = 0,79 respectivamente. Para estimativa da CTC do solo usando o Vis-NIR em diferentes profundidades, Zhao et al. (2021) também encontraram uma melhor performance do modelo Cubist em relação ao PLSR quando a variabilidade das características das amostras de solo foi aumentada. Isto pode ser relevante para explicar o comportamento do modelo encontrado no presente trabalho, onde foi utilizado um banco de amostras com ampla variação nos teores de argila e de MO. Essas mesmas características de solo foram observadas em estudo de Moura-Bueno et al. (2020), em que os autores observaram o melhor desempenho do método Cubist na predição do conteúdo de COS para região sul do Brasil. Isso indica que esse método é o mais

indicado para predição de propriedades com relação direta com esses constituintes do solo, como a acidez potencial.

O mesmo raciocínio foi apresentado por Clingensmith e Grunwald (2022), trabalho no qual os autores utilizaram 14.000 amostras para prever oito propriedades de solos nos Estados Unidos. Esses autores realizaram a predição do conteúdo carbono orgânico do solo, nitrogênio total, enxofre total, argila, areia, cálcio trocável, capacidade de troca catiônica e pH utilizando os métodos PLSR, *Random Forest* (RF), Cubist e *Multivariable Adaptive Regression Splines* (MARS). Como resultado, verificaram que, dos quatro métodos, o Cubist produziu os modelos mais precisos, enquanto o PLSR produziu modelos de menor performance. Isso pode ser devido às relações complexas entre as propriedades do solo e os espectros, em que o modelo PLSR não conseguiu capturar adequadamente essas relações (CLINGENSMITH; GRUNWALD, 2022).

Entretanto, neste estudo o modelo PLSR apresenta bom desempenho e é frequentemente utilizado para estimativas de propriedades do solo (VISCARRA ROSSEL; BEHRENS, 2010). Dotto et al. (2018) avaliaram nove modelos de calibração e sete métodos de pré-processamento para carbono orgânico do solo com teores entre 0,02 e 6,87% e o modelo PLSR apresentou melhor performance, com  $R^2 = 0,82$  e  $RMSE = 0,48\%$ . Em outro estudo, para predição da textura do solo, o modelo PLSR obteve melhor desempenho para a fração argila em relação a fração areia, com  $R^2 = 0,75$  e  $RMSE = 8,9\%$  (SILVA et al., 2019). O modelo PLSR, com a combinação do pré-processamento de redução de tendências (Det), também foi o melhor para quantificação de carbonatos e matéria orgânica nos espectros Vis-NIR ( $R^2 = 0,74$ ,  $RPD = 2,19$ ,  $RMSE = 6,45$ ;  $R^2 = 0,82$ ,  $RPD = 2,41$ ,  $RMSE = 0,75$ , respectivamente), utilizando 548 amostras de solo (ASGARI et al., 2020).

De maneira geral, a técnica de pré-processamento que obteve o melhor desempenho, tanto para as amostras da etapa de calibração quanto para as amostras da etapa de validação, foi o CRR, independentemente do modelo utilizado. Para o modelo PLSR, este pré-processamento apresentou  $R^2 = 0,75$ , enquanto que no modelo MLR obteve  $R^2 = 0,89$ , e no modelo Cubist teve  $R^2 = 0,86$  na etapa de calibração. Na etapa de validação, os modelos PLSR, MLR e Cubist apresentaram respectivamente  $R^2$  de 0,30, 0,22 e 0,23.

Considerando o desempenho dos modelos multivariados sem pré-processamento (RAW) em relação à utilização das técnicas de pré-processamento dos espectros antes da aplicação do modelo, tanto para o acetato de cálcio quanto para o índice SMP (Tabela 1 e 2), os valores de reflectância espectral sem pré-processamento não foram suficientes para se obter um modelo de estimativa preciso. Isso demonstra a importância da utilização de técnicas de pré-processamento para gerar melhores modelos de previsão para os teores de acidez potencial.

Isso se deve ao comportamento espectral do solo ser influenciado pelos seus constituintes organo-minerais (VISCARRA-ROSSEL; BEHRENS, 2010; DEMATTÊ et al., 2019), os quais tem relação direta com a acidez potencial. Esses resultados corroboram com os encontrados por Franceschini et al. (2013) que verificaram uma maior eficiência de estimativa dos teores de areia de amostras de solo quando utilizados os pré-processamentos. Portanto, diferentes combinações dos modelos com ou sem métodos de pré-processamento espectral poderão resultar em diferentes desempenhos do modelo para um determinado conjunto de dados específicos, que podem não se aplicar da mesma forma para um conjunto de dados diferente (NG et al., 2020).

Na tabela 2 é possível observar os resultados da calibração e validação dos três métodos multivariados e dos pré-processamentos espectrais utilizados, agora a partir dos dados de acidez potencial obtidos com o método analítico do índice SMP. Do mesmo modo que ocorreu para os modelos de predição dos teores de acidez potencial determinados pelo método do acetato de cálcio (Tabela 1), houve ampla variação na acurácia dos modelos sem ou com diferentes pré-processamentos na estimativa da acidez potencial calculada pelo método do índice SMP (Tabela 2). Novamente, o modelo Cubist apresentou o melhor desempenho com base na média de todos os pré-processamentos ( $R^2 = 0,91$ ). O modelo PLSR, assim como ocorreu para a estimativa da acidez potencial pelo método acetato de cálcio, apresentou o pior resultado quando realizada a calibração para a acidez potencial calculada pelo índice SMP, apresentando  $R^2 = 0,71$ . O modelo MLR apresentou resultados intermediários com base na média ( $R^2 = 0,74$ ). Para a determinação da acidez potencial pelo índice SMP, o pré-processamento CRR também obteve o melhor desempenho quando associado com o modelo Cubist, tanto nas amostras da etapa de calibração ( $R^2 = 0,82$ ) quanto nas amostras de validação ( $R^2 = 0,35$ ).

No que se refere à estimativa da acidez potencial a partir da espectroscopia Vis-NIR, Terra et al. (2015) observaram um  $R^2$  de 0,54 e RPIQ de 2,01 na calibração para acidez potencial em um banco de 1.259 amostras de solo oriundas de quatro estados brasileiros. Esses autores visavam estimar propriedades físicas, químicas e mineralógicas do solo utilizando a espectroscopia Vis-NIR (350–2500 nm) e MIR (4000–400  $\text{cm}^{-1}$ ), para a estimativa da acidez potencial não utilizaram nenhum pré-processamento nos dados espectrais e os modelos de predição foram implementados com valores de refletância e utilizaram *Support Vector Machine* (SVM) com função linear de Kernel como algoritmo de regressão múltipla.



Tabela 2 – Resultados da predição dos teores de acidez potencial pelo método do índice SMP com os diferentes métodos multivariados quando combinados com diferentes pré-processamentos.

PP	Calibração, n= 240					Validação, n= 51				
	R <sup>2</sup>	RMSE	RPIQ	BIAS	MAE	R <sup>2</sup>	RMSE	RPIQ	BIAS	MAE
<b>PLSR</b>										
RAW	0,91	1,32	2,57	0,00	0,99	0,32	3,98	0,94	1,73	3,27
SNV	0,65	2,62	1,30	0,00	0,84	0,26	3,79	0,99	1,25	3,00
SGD	0,64	2,66	1,28	0,00	1,97	0,23	4,20	0,89	1,59	3,19
MSC	0,66	2,59	1,31	0,00	1,81	0,21	4,33	0,87	1,72	3,54
SMO	0,68	2,10	1,62	0,00	1,51	0,39	4,08	1,76	0,92	3,46
CRR	0,73	3,32	1,02	0,00	2,24	0,53	3,25	0,99	1,45	2,80
Média	0,71	2,43	1,52	0,00	1,56	0,32	3,94	1,07	1,44	3,21
<b>MLR</b>										
RAW	0,80	1,93	1,76	0,00	1,46	0,15	5,12	0,81	2,01	4,24
SNV	0,72	2,32	1,47	0,00	1,71	0,05	5,52	0,68	1,73	4,45
SGD	0,71	2,38	1,43	0,00	1,81	0,05	5,56	0,67	-0,20	3,81
MSC	0,72	2,33	1,12	0,00	1,71	0,05	73,85	21,79	0,01	32,24
SMO	0,80	1,96	1,74	0,00	1,50	0,45	4,50	0,83	1,54	3,49
CRR	0,70	2,40	1,42	0,00	1,74	0,51	3,73	1,00	1,20	3,00
Média	0,74	2,22	1,49	0,00	1,65	0,21	16,38	4,30	1,05	8,54
<b>CUBIST</b>										
RAW	0,73	2,53	1,34	-0,47	1,66	0,04	4,60	0,82	0,80	2,98
SNV	0,98	0,13	5,55	0,00	0,50	0,31	3,68	1,25	1,21	2,78
SGD	0,99	0,10	6,50	0,00	0,30	0,22	4,03	1,05	1,00	2,95
MSC	0,99	0,14	5,58	0,00	0,35	0,02	10,37	0,50	6,00	16,02
SMO	0,98	0,23	4,55	0,00	0,17	0,01	5,28	0,71	1,45	3,61
CRR	0,82	2,04	1,67	-0,29	1,43	0,53	3,17	1,15	1,29	2,65
Média	0,91	0,86	4,20	-0,12	0,73	0,16	5,30	0,85	1,96	5,16

Fonte: Autor. PP: Pré-processamento; RAW: espectros sem pré-processamento; SMO: suavização utilizando uma janela móvel de 11 nm; SNV: padrão normal variado; MSC: correção multiplicativa de sinal; SGD: Savitzky Golay com 1ª derivada usando um polinômio de 1ª ordem com janela de busca de 11 nm; CRR: remoção do contínuo; MLR: regressão linear múltipla; PLSR: Regressão por mínimos quadrados parciais; R<sup>2</sup>: coeficiente de determinação; RMSE: raiz do erro quadrático médio em %; RPIQ: proporção do erro de predição no intervalo interquartil; BIAS: desvio sistemático do valor real; MAE: erro médio absoluto.

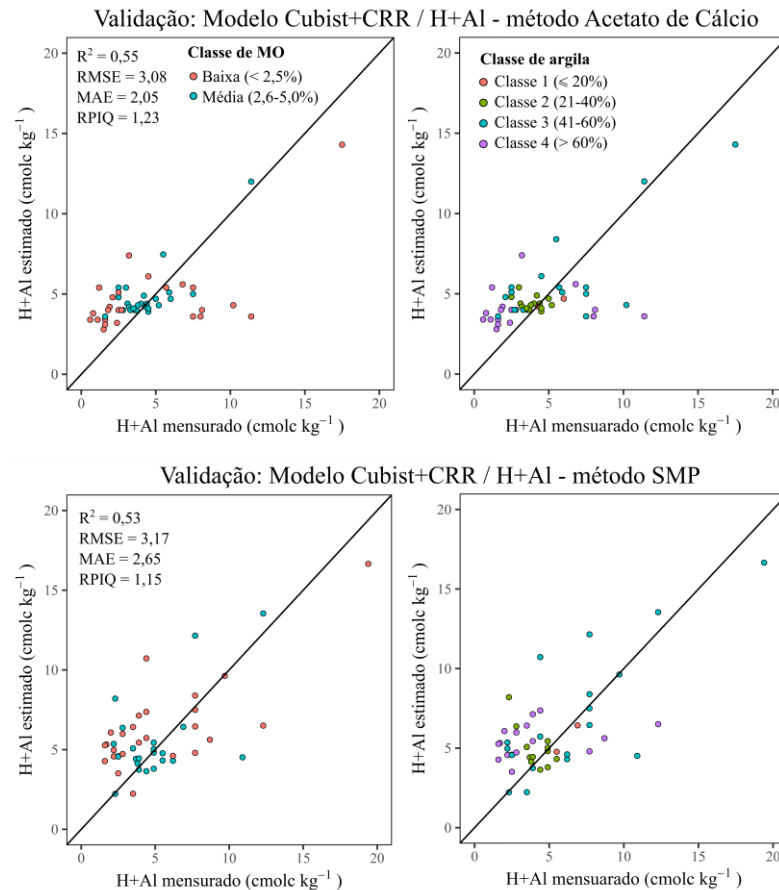
#### 4.2.2.1 Correlação dos valores determinados da acidez potencial com os estimados pelos modelos de predição

Na correlação entre os valores determinados e os estimados pelo modelo cubist, pode-se observar que tanto para o método de acetato de cálcio quanto para o método do índice SMP os resultados estimados foram satisfatórios com o modelo ( $R^2 = 0,55$  e  $R^2 = 0,53$ , respectivamente) (Figura 6).

Os pontos mais dispersos em ambos os gráficos (Figura 6) representam amostras com elevado teor de argila (classe 4: >60%) associados a baixo teor de MO (<2,5%). Há uma evidente relação entre os espectros Vis-NIR e a composição das amostras de solo, em que diferentes conteúdos de argila, óxidos de ferro e MO, por exemplo, influenciam no

comportamento espectral. Esses constituintes são os principais componentes espectrais ativos do solo, tendo influência direta nos espectros (GALVÃO; VITORELLO, 1998; DALMOLIN et al., 2005; VISCARRA ROSSEL; BEHRENS, 2010).

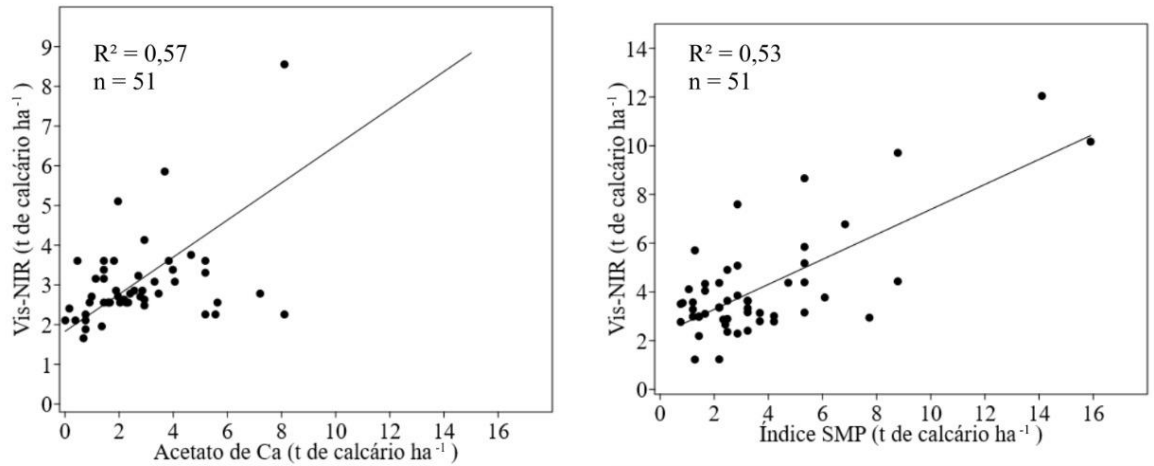
Figura 6 – Correlação entre os valores obtidos para acidez potencial ( $H + Al^{+3}$ ) pelos métodos convencionais (acetato de cálcio e índice SMP) e valores estimados pela espectroscopia VIS-Nir, com as amostras de validação.



Fonte: Autor.

Entretanto, quando analisada a dose recomendada de calcário entre os valores mensurados e os estimados pelos Vis-NIR é possível observar uma variação entre as doses (Figura 7) tanto quando comparado com os valores mensurados pelo acetato de cálcio quando pelo índice SMP, apresentando um  $R^2$  de 0,57 e 0,53, respectivamente.

Figura 7 – Doses de calcário recomendadas para pH 6,0 pela acidez potencial quando mensurada pelo acetato de cálcio (a) e índice SMP (b) em comparação as doses quando estimado pelo Vis-NIR.



Fonte: Autor.

Para a maioria das amostras o valor estimado de  $H + Al^{+3}$  pelo Vis-NIR superestimou a dose de calcário necessária para atingir pH 6,0 no solo, quando comparado com o acetato de cálcio e índice SMP, apresentando em média, respectivamente, 5% e 12% a mais de calcário.

Os resultados observados no presente estudo indicam que a espectroscopia Vis-NIR apresenta potencial para calibração de modelos para estimar a acidez potencial para ambas as metodologias, entretanto sendo necessários mais estudos para validar tal metodologia para este parâmetro.

## 5 CONCLUSÕES

O pré-processamento do espectro que obteve o melhor desempenho tanto na fase de calibração quanto de validação foi o CRR.

O modelo Cubist apresentou o melhor desempenho para estimar a acidez potencial do solo a partir da espectroscopia Vis-NIR.

Ambos os métodos, acetato de cálcio e índice SMP, usados para estimativa da acidez potencial apresentaram potencial ao Vis-NIRS com o modelo Cubist e o pré-processamento CRR.

As doses de calcário para elevar o pH a 6,0 quando recomendadas pelos valores de  $H + Al^{+3}$  estimados pelo Vis-NIR foram superestimadas em relação aos métodos de acetato de cálcio e índice SMP.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo pode ser considerado pioneiro e exploratório na determinação da acidez potencial a partir da espectroscopia Vis-NIR.

Através deste foi possível observar que os modelos e pré-processamentos avaliados indicam que a espectroscopia Vis-NIR apresenta potencial para calibração de modelos para estimar indiretamente a acidez potencial para as técnicas analíticas seguindo os métodos do acetato de cálcio e do índice SMP.

Novos estudos de calibração com diferentes bancos de amostras devem ser realizados com objetivo de aumentar o número de amostras na etapa de calibração. Aumentando assim representatividade de tipos de solos, variação da argila, MO e mineralogia, solos com diferentes características, também avaliar uma ampla faixa de valores de acidez potencial para levar em consideração a influência na curva espectral. Além disso, é necessário aperfeiçoar os modelos para que as doses recomendadas de calcário entre os modelos não apresentem tanta variação.

Além disso, podem ser testadas outras faixas espectrais, como a região do infravermelho médio (MIR – médium infrared) que atua de 2500 a 5000 nm. Com esses avanços, será possível desenvolver protocolos para implementação da espectroscopia Vis-NIR em laboratórios de rotina.

## REFERÊNCIAS

- ADHIKARI, K.; HARTEMINK, A. E. Linking soils to ecosystem services - a global review. **Geoderma**, v. 262, p. 101–111, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2015.08.009>.
- ASGARI, N. *et al.* Carbonates and organic matter in soils characterized by reflected energy from 350–25000 nm wavelength. **Journal of Mountain Science**, v. 17, p. 1636–1651, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11629-019-5789-9>.
- AL-ABBAS, A.H.; SWAIN, P.H.; BAUMGARDNER, M.F. Relating organic matter and clay content to the multispectral radiance of soils. *Soil Science*, v.114, p.477–485, 1972.
- ÅNGSTRÖM, A. The albedo of various surfaces of ground. *Geografiska Annaler*, v.7, p.323–342, 1925.
- BARNES, R. J; DHANOA, M. S.; LISTER, S. J. Standard Normal Variate Transformation and De-trending of Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra. **Applied Spectroscopy**, v. 43, p. 772–777, 1989.
- BAUMGARDNER, M.F. *et al.* Reflectance properties of soils. *Advances in Agronomy*, v.38, p.2–44, 1985.
- BEN-DOR, E.; BANIN, A. Near-infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 59, n. 2, p. 364-372, 1995.
- BEN-DOR, E.; BANIN, A. Visible and near-infrared (0.4–1.1  $\mu\text{m}$ ) analysis of arid and semiarid soils. **Remote Sensing of Environment**, New York, v. 48, n. 3, p. 261- 274, 1994.
- BISSANI, C. A.; GIANELLO, C.; TEDESCO, M. J.; CAMARGO, F. A. O. **Fertilidade dos solos e manejo da adubação de culturas**. 1. ed. Porto Alegre, 2004.
- BOHNEN, H. Acidez do Solo: Origem e Correção. *In: Uso de Corretivos da Acidez do Solo no Plantio Direto*. SBCS- Núcleo Regional Sul. Boletim Técnico Nº 4. Santa Maria, RS. p. 9-19, 1997.
- BOWERS, S.; HANKS, R. Reflection of radiant energy from soils. *Soil Science*, v.100(2), p.130–138, 1965.
- BROWN, D. J. *et al.* Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, v. 132, p. 273-290, 2006.
- CAMARGO, L. A; do AMARAL, L. R.; dos REIS, A. A.; BRASCO, T. L.; MAGALHÃES, P. S. G. Improving soil organic carbon mapping with a field-specific calibration approach through diffuse reflectance spectroscopy and machine learning algorithms. **Soil Use and Management**, v.38, p. 292–303, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1111/sum.12775>
- 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](http://www.cpap.embrapa.br/publicacoes/download.php?arq_pdf=COT79)>. Acesso em: 26 de março de 2020.

CARTER, W.T. Color analysis of soils with spectrophotometer. American Soil Survey Association Bull, B12, 169 –170, 1931.

CATANI, R. A.; GALLO, J. R. Avaliação da exigência em calcário dos solos do Estado de São Paulo, mediante correlação entre o pH e a porcentagem da saturação de bases. **Revista de Agricultura**, Piracicaba, v: 30, p.49-60, 1955.

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.** 2006. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP, 2006.151 p.

CLARK, R. N. Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy. *In*: RENCZ, A. N. (ed.). **Remote sensing for the earth sciences: manual of remote sensing.** New York: John Wiley, 1999. cap. 1, p. 1-50.

CLARK, R. N; ROUSH, T. L. Reflectance spectroscopy: Quantitative analysis techniques for remote sensing applications. **Journal of Geophysical Research: Solid Earth**, v.89, p. 6329–6340, 1984.

CLINGENSMITH, C. M.; GRUNWALD, S. Predicting soil properties and interpreting Vis-NIR models from across continental United States. **Sensors**, Basel, v. 21;22, n. 9, p. 3187, 2022. DOI: 10.3390/s22093187.

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, 2016. 376 p.

DALMOLIN, R. S. D.; GONÇALVES, C. N.; KLAMT, E.; DICK, D. P. Relações entre os constituintes do solo e seu comportamento espectral. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 35, n. 2, p. 481-489, 2005.

DEMATTE, J. A. M. Characterization and discrimination of soil by their reflected electromagnetic energy. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, n.10, p. 1445-1458, 2002.

DEMATTE, J. A. M. *et al.* Chemometric soil analysis on the determination of specific bands for the detection of magnesium and potassium by spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 288, p. 8–22, 2017.

DEMATTE, J. A. M. *et al.* The Brazilian Soil Spectral Library (BSSL): A general view, application and challenges. **Geoderma**, Amsterdam, v. 354, n. 113793, 2019.

DEMATTE, J. A. M.; GARCIA, G. J. Alteration of soil properties through a weathering sequence as evaluated by spectral reflectance. **Soil Science Society America Journal**, v. 63, n. 2, p. 327-342, 1999.

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**, Amsterdam, v.314, p. 262-274, 2018.

DOTTO, A. C.; DALMOLIN, R. S. D.; TEN CATEN A.; MOURA-BUENO, J. M. Potential of spectroradiometry to classify soil clay content. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 40, 0151105, 2016. DOI:10.1590/18069657rbc20151105

EPSTEIN, E.; BLOOM, A. J. **Nutrição mineral de plantas**. Princípios e perspectivas. 2. ed. 2006.

FERRARESI, T. M.; SILVA, W. T. L.; MARTIN-NETO, L.; SILVEIRA, P.M.; MADARI, B. E. Espectroscopia de infravermelho na determinação da textura do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, n. 6, p.1769-1777, 2012.

FRANCESCHINI, M. H. D.; DEMATTÊ, J. A. M; SATO, M. V.; VICENTE, L. E. V.; GREGO, C. R. Abordagens semiquantitativa e quantitativa na avaliação da textura do solo por espectroscopia de refletância bidirecional no VIS-NIR-SWIR. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.48, n.12, p.1569-1582, 2013.

GALVÃO, L. S.; VITORELLO, I. Role of organic matter in obliterating the effects of iron on spectral reflectance and colour of Brazilian tropical soils. **International Journal Remote Sensing**, v.19, n10, p.1969-1979, 1998.

HUNT, G. Spectral signatures of particulate minerals, in the visible and near- infrared. *Geophysics*, v.42, p.501 –513, 1977.

HUNT, G.R.; SALISBURY, J.W., 1970. Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks. I. Silicate minerals. *Modern Geology*, v1, p.283 –300, 1970.

JONSSON, J. O. G.; DAVIDSDOTTIR, B. Classification and valuation of soil ecosystem services. **Agricultural Systems**, v.145, n.24–38, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2016.02.010>.

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**, v. 32, p. 727-738, 2008.

KAMINSKI, J.; RHEINHEIMER, D. S.; BARTZ, H. R. Proposta de nova equação para determinação do valor de H+Al pelo uso do índice SMP em solos do RS e SC. *In.: Reunião anual da ROLAS*, 23, 2001, Frederico Westphalen. Anais. Frederico Westphalen: ROLAS/SBCS, 2001. p 21-26.

KRÄMER, K.; EBEL, S. Application of NIR reflectance spectroscopy for the identification of pharmaceutical excipients. **Analytica Chimica Acta**, v. 420, p. 155-161, 2000.

KUANG, B.; MOUAZEN, A. M.: Influence of the number of samples on prediction error of visible and near infrared spectroscopy of selected soil properties at the farm scale. **European**

**Journal of Soil Science**, v. 63, n. 421–429, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2012.01456.x>

KUHN, M. **Caret**: Classification and Regression Training. R package version 6.0-73, 2016.

LAZZARETTI, B. P.; da SILVA, L. S.; DRESCHER, G. L.; DOTTO, A. C.; BRITZKE, D.; NÖRNBERG, J. L. Prediction of soil organic matter and clay contents by near-infrared spectroscopy – NIRS. **Ciência Rural**, v. 1, n. 50, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20190506>

LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. Tradução da 4ª Edição Inglesa. Traduzido por MAAR, J. H. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo. 1991.

McBRIDE, M. B. Estimating soil chemical properties by diffuse reflectance spectroscopy: Promise versus reality. **European Journal of Soil Science**, v. 73, e13192, 2022.

McLEAN, E. O.; DUMFORD, S. W.; CORONEL, F. A comparison of several methods of determining lime requirements of soils. **Soil Science Society American, Proceedings**, 30:26-30, 1966.

MEVIK, B. H.; WEHRENS, R.; LILAND, K. H. **Partial least squares and principal component regression**. [S.l.]: Packages R CRAN, 2016.

MIELNICZUK, J.; LUDWICK, A. E.; BOHNEN, H. **Recomendações de adubo e calcário para os solos e culturas do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: UFRGS - Faculdade de Agronomia, 1969a. 29p. (Boletim Técnico, 2).

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.

MINKINA, W. How infrared radiation was discovered- Range of This Discovery and Detailed, Unknown Information. **Applied Sciences**, v. 11, 9824, 2021.

MOHAMED, E. S.; SALEH, A. M.; BELAL, A. B.; GAD, A. Application of near-infrared reflectance for quantitative assessment of soil properties. **The Egyptian Journal of Remote Sensing and Space Sciences**, n. 21, p. 1–14, 2018.

MOURA-BUENO, J. M. **Uso de bibliotecas espectrais para a predição de carbono orgânico do solo**. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Centro de Ciências Rurais. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2018.

MOURA-BUENO, J. M.; DALMOLIN, R. S. D.; HORST-HEINEN, T. Z.; TEN CATEN, VASQUES, G. M.; DOTTO, A. C.; GRUNWALD, S. When does stratification of a subtropical soil spectral library improve predictions of soil organic carbon content. **Science of total environment**, n. 737, 139895, 2020.

MOURA-BUENO, J. M.; DALMOLIN, R. S. D.; TEN CATEN, A.; DOTTO, A. C.; DEMATTÊ, J. A. M. Stratification of a local VIS-NIR-SWIR spectral library by homogeneity criteria yields more accurate soil organic carbon predictions. **Geoderma**, v. 337, p. 565–581,



2019.

NG, W.; MINASNY, B.; MALONE, B.; FILIPPI, P.: In search of an optimum sampling algorithm for prediction of soil properties from infrared spectra. **PeerJ**, n.6, e5722, 2018. DOI: <https://doi.org/10.7717/peerj.5722>

NG, W.; MINASNY, B.; MENDES, W. D. S.; DEMATTÊ, J. A. M.: The influence of training sample size on the accuracy of deep learning models for the prediction of soil properties with near-infrared spectroscopy data. **Soil**, v.6, p.565–578, 2020. DOI: <https://doi.org/10.5194/soil-6-565-2020>

OBUKHOV, A.I.; ORLOV, D.S. Spectral reflectivity of the major soil groups and possibility of using diffuse reflection in soil investigations. *Soviet Soil Science*, v.2, p.174 –184, 1964.

O'NEAL, A.M. The effect of moisture on the color of certain Iowa soils. *American Soil Survey Association Bull*, B.8, p.158 –174, 1927.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n. 2, p.198-219, 2003.

PASQUINI, C. Princípios da Espectroscopia no Infravermelho Próximo. *In: Espectroscopia no Infravermelho Próximo para avaliar Indicadores de Qualidade Tecnológica e Contaminantes em grãos*. Editado por: Empresa Brasileiro de Pesquisa Agropecuária. Brasília, DF, ed. 1, cap. 1, 2018.

QUAGGIO, J. A.; RAIJ, B. V. Determinação do pH em Cloreto de Cálcio e da Acidez Total. *In: Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais*. Editado pelo Instituto Agrônomo de Campinas. Campinas, SP. Cap. 10. p. 181-188, 2001.

QUAGGIO, J. A. **Crerios para calagem em solos do estado de São Paulo**. 1983 Dissertaçao (Mestrado) Piracicaba: USP-ESALQ, 1983. 76p.

QUEVAUVILLER, P.; RAURET, G.; RUBIO, R.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F.; URE, A.; BACON, J.; MUNTAU, H. Certified reference materials for the quality control of EDTA- and acetic acid extractable contents of trace elements in sewage sludge amended soils (CRMs 483 and 484). **Fresenius. J. Anal. Chem**, 1997.

R CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing. 2021.

RAIJ, B. V. **Avaliaçao da fertilidade do solo**. Instituto da Potassa & Fosfato. 2. ed. 142p. Piracicaba, 1983.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**. Campinas, Instituto Agrônomo, 285p. 2001.

RICHTER, N.; JARMER, T.; CHABRILLAT, S.; OYONART, C.; HOSTERT, P.; KAUFMANN, H., 2009. Free iron oxide determination in Mediterranean soils using diffuse reflectance spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, n.73, p.72–81, 2009.

RINNAN, Å.; VAN DEN BERG, F.; ENGELSEN, S.B. Review of the most common preprocessing techniques for near-infrared spectra. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, p. 1201–1222, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2009.07.007>.

ROLAS. In: SBCS - **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Núcleo Regional Sul**, 2022. Disponível em : < <https://www.sbcns-nrs.org.br/rolas>>. Acesso em fevereiro de 2022.

SANGOI-SILVA, D.V; HORST, T.Z; MOURA-BUENO, J.M; DALMOLIN, R.S.D; SEBEM, E; GEBLER, L; SANTOS, M.S. Soil organic matter and clay predictions by laboratory spectroscopy: Data spatial correlation. **Geoderma Regional**, v. 28, e00486, 2022.

SANTANA, F. B. DE; SOUZA, A. M. DE; POPPI, R. J. Visible and near infrared spectroscopy coupled to random forest to quantify some soil quality parameters, **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular**, v. 191, p. 454–462, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.10.052>.

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**, v. 26, n.1, p. 100-108, 2010.

SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A.; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A.; ARAUJO FILHO, J. C.; OLIVEIRA, J. B.; CUNHA, T. J. F. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Embrapa, 5. ed. rev. e ampl. Brasília, DF, 2018.

SHERMAN, D. M.; WAITE, T. D. Electronic spectra of Fe<sup>+3</sup> oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. **American Mineralogist**, v. 70, p. 1262-1269, 1985.

SHOEMAKER, H. E; McLEAN, E. O.; PRATT, P. F. Buffer methods for determining lime requirement of soils with appreciable amounts of extractable aluminum. **Soil Science Society of American Proceedings**, v. 25, p. 274-277, 1961.

SIKORA, F. J. A buffer that mimics the SMP buffer for determining lime requirement of soil. **Soil Science Society of American Proceedings**, v. 70, p. 474-486, 2006.

SILVA, E. E.; SILVA, L. M.; WADT, P. G. S.; MARCHÃO, R. L. Espectroscopia de infravermelho próximo na predição de propriedades químicas e físicas de solos de Roraima. **Biota Amazônica**, Open Journal System. Macapá, v. 7, n. 2, p. 31-35, 2017.

SILVA, E.B.; GIASSON, E.; DOTTO, A.C.; CATEN, A.T.; DEMATTÊ, J.A.M.; BACIC, I.L.Z.; VEIGA, M.D. A regional legacy soil dataset for prediction of sand and clay content with Vis-Nir-Swir, in Southern Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.43, e0180174, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1590/18069657rbcns20180174>.

SILVA, F. C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2. ed. 627 p.

Brasília- DF, 2009.

SOUZA, E. d. A. S.; COELHO, L. F. D.; SIMEONE, M. L. F. 2016 **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/Uso-espectroscopia.pdf>>. Acesso em: 01 nov, 2021.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. Oxford University Press. 277 p. New York, 1989.

STENBERG, B. *et al.* Visible and near infrared spectroscopy in soil science. **Advances in Agronomy**, v.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**, v. 8, n. 6, 2013.

STEVENS, A.; RAMIREZ-LOPEZ, L. **An introduction to the prospectr package**. [S.l.: R Package Vignette], 14 Aug. 2013. 22 p.

STONER, E.R.; BAUMGARDNER, M.F. Characteristic variations in reflectance of surface soils. *Soil Science Society America Journal*, v.45, p.1161-1165, 1981.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p. (Boletim Técnico, 5).

TEIXEIRA, P.C. *et al.* **Manual de métodos de análise de solo**, 3. ed. Brasília, DF: EMBRAPA, 2017.

TERRA, F. S.; DEMATTÊ, J. A. M.; VISCARRA ROSSEL, R. A. Spectral libraries for quantitative analyses of tropical Brazilian soils: comparing vis-NIR and mid-IR reflectance data. **Geoderma**, v.255–256, n.81–93, 2015.

TOLEDO, J. A. **Solução Tampão que mimetiza as características ácido-base do tampão em resposta à acidez de solos brasileiros**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2011.

TOMÉ JR., J. B. **Manual para interpretação de análise de solo**. Guaíba: Agropecuária, 1997.

VAZQUEZ de ALDANA, B. R.; GARCIA-CRIADO, B.; GARCIA-CIUDAD, A.; PEREZCORONA, M. E. Non-destructive method for determining ash content in pasture samples: application of near-infrared reflectance spectroscopy. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 27, n. 3–4, p. 795–802, 1996.

VEITCH, F.P. Comparison of methods for the estimation of soil acidity. **Journal of the American chemical Society**, New York, v.26, p.637-662, 1904.

- VEITCH, F.P. The estimation of soil acidity and the lime requirements of soils. **Journal of the American Chemical Society**, New York, v. 24, p. 1120-1126, 1902.
- VETTORI, L. **Métodos de análise do solo**. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 24p. (Boletim técnico, 7), 1969.
- VISCARRA ROSSEL, R. A. *et al.* A global spectral library to characterize the world's soil. **Earth-Science Reviews**, Amsterdam, v. 155, n. Feb., p. 198–230, 2016.
- VISCARRA ROSSEL, R. A. *et al.* In situ measurements of soil colour, mineral composition and clay content by vis-NIR spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 150, n. 3/4, p. 253–266, 2009.
- VISCARRA ROSSEL, R. A. *et al.* Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma**, v. 131, n. 1/2, p. 59–75, 2006.
- VISCARRA ROSSEL, R. A.; BEHRENS, T. Using data mining to model and interpret soil diffuse reflectance spectra. **Geoderma**, v. 158, n. 1/2, p. 46–54, 2010.
- VISCARRA ROSSEL, R. A.; MCBRATNEY, A. B., MINASNY, B. **Proximal soil sensing**. New York: Springer; 2010.
- VOLKWEISS, S. J. Química da acidez dos solos. *In: Corretivos da Acidez do Solo*. Anais do 2º Seminário sobre Corretivos da Acidez do Solo. Editado pela Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, RS. p. 7-38, 1989.
- WALL, D. H.; NIELSEN, U. N. Biodiversity and ecosystem services: is it the same below ground? **Nature Education Knowledge**, v. 3, n.12, p. 8, 2012.
- WHEELER, H. J.; HARTWELL, B. L.; SARGENT, C. L. Chemical methods for ascertaining the lime requirement of soils. **Journal of the American Chemical Society**, New York, v.22, n.3, p. 153-177, 1900.
- WU, G. F; HE, Y. Identification of Varieties of Textile Fibers by Using Vis/NIR Infrared Spectroscopy Technique. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, v.30, p. 331-335, 2010.
- YANG, M.; XU, D.; CHEN, S.; LI, H.; SHI, Z. Evaluation of machine learning approaches to predict soil organic matter and pH using vis-NIR spectra. **Sensors**, v. 19, n. 2, p. 263. 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/s19020263>
- ZHAO, D.; ARSHAD, M.; WANG, J.; TRIANTAFILIS, J. Soil exchangeable cations estimation using Vis-NIR spectroscopy in different depths: Effects of multiple calibration models and spiking. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 182, 2021.
- ZORNOZA, R.; GUERRERO, C.; MATAIX-SOLERA, J.; SCOW, K. M.; ARCENEGUI, V.; MATAIX-BENEYTO, J. Near infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 40, n. 7, p.1923-1930, 2008.