



Ferramentas estatísticas e técnicas espectroscópicas na caracterização de solos e amostras agroindustriais

Statistical tools and spectroscopic techniques in the characterization of soils and agro-industrial samples

Marieli Adão de Brito¹, Thais de Lourdes Soares², Larissa Macedo dos Santos Tonial³

RESUMO

A grande desvantagem das análises tradicionais na quantificação dos teores de C, N, P, e K em amostras de solos está relacionada com a alta demanda de reagentes, o tempo de análise e o volume de resíduos gerados. A espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) se mostra uma ótima alternativa uma vez que é considerada uma técnica que atende aos preceitos da química verde. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar o emprego da espectroscopia NIR em conjunto com ferramentas estatísticas na caracterização de um Cambissolo.

PALAVRAS-CHAVE: Cambissolo, NIR, carbono.

ABSTRACT

The major drawback of traditional analyses in quantifying the levels of C, N, P, and K in soil samples is related to the high demand for reagents, analysis time, and volume of generated waste. Near Infrared Spectroscopy (NIR) proves to be an excellent alternative as it is considered a technique that aligns with the principles of green chemistry. Thus, the aim of this study was to evaluate the use of NIR spectroscopy in conjunction with statistical tools for characterizing a cambisol.

KEYWORDS: Cambisol, NIR, carbon.

INTRODUÇÃO

O solo é considerado um recurso fundamental para o desenvolvimento e a qualidade de vida dos seres vivos, além de ser a base para a evolução agrícola [1]. O Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) até o momento catalogou 13 (treze) classes de solos, dentre estas destaque para os Cambissolos os quais ocupam cerca de 2,5% do território brasileiro, e possuem em geral elevados teores de matéria orgânica e conteúdo de alumínio extraível [2].

A interpretação da qualidade e produtividade do solo é feita a partir de análises laboratoriais de rotina, que determinam o conteúdo de nutrientes presentes no solo, sendo possível avaliar e recomendar corretivos e fertilizantes de acordo com a necessidade de cada cultivo [3-4]. Dentre os parâmetros, os teores de N, P, K e C são de suma importância pois inferem sobre a fertilidade e à saúde do solo.

No Brasil, a maioria dos laboratórios utiliza o método de extração empregando a solução Mehlich⁻¹, para determinação de K e P [5-6]. Para análises de C e N total, o método mais adotado é o de combustão a seco [7]. Entretanto, estas metodologias utilizam grande quantidade de reagentes e conseqüentemente geram um volume

¹ Marieli Adão de Brito. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: marielibrito@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 5889330286610001.

² Thais de Lourdes Soares. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: thais.2004@alunos.utfpr.edu.br.

³ Larissa Macedo dos Santos Tonial, docente no Curso de Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: larissasantos@professores.utfpr.edu.br. ID Lattes: 9439814411927273



significativo de resíduos, demandam de um tempo elevado, o que motiva o desenvolvimento de novas metodologias mais sustentáveis. Neste contexto, surge a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR, do inglês *near infrared*) como uma alternativa sustentável [8-9]. Com isso, o objetivo geral deste trabalho é obter resultados os quais motivem a construção de modelos de calibração e validação para quantificação dos teores de C, N, P e K em solos empregando um espectrômetro de NIR portátil.

MATERIAIS E MÉTODOS

LOCAIS DE COLETA E AMOSTRAGEM

Foram utilizadas 51 amostras de solo classificado como Cambissolo oriundos de cinco localidades diferentes da região sul do Brasil situada nos estados do Paraná e Santa Catarina.

Segundo a classificação climática de Koppen o clima das localidades citadas acima é do tipo Cfb (clima oceânico temperado).

PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Todas as amostras foram submetidas às etapas de secagem e moagem e posteriormente peneiradas em peneira de malha de 2 mm.

ANÁLISES QUÍMICAS

A determinação dos teores de P e K empregou a metodologia descrita no Manual de análise química de solo do Instituto Agrônomo do Paraná- IAPAR [3]. A determinação dos teores de P foi realizada em espectrofotômetro BEL SP 1105, com leituras em 630 nm^{-1} e previamente calibrado (0,0625; 0,125; 0,250; 0,500; 1,00 e 2,00 ppm). A quantificação de K foi realizada em um fotômetro de chama Analyser 910M previamente calibrado.

Os teores de C e N das amostras foram determinados em duplicata pelo método de combustão a seco [7] usando um analisador elementar modelo Flash EA1112, Thermo Electron Corporation, Milão, Itália.

OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DE NIR

Os espectros das amostras de Cambissolos foram obtidos com o auxílio do espectrofotômetro portátil modelo MyNIR da marca Spectral Solutions. A leitura foi realizada em duplicata, empregando 10 cm^3 de amostra em uma placa de Petri. Os espectros foram obtidos na região de $900 \text{ a } 1000 \text{ nm}^{-1}$ a partir do contato do sensor com a amostra. No total, foram obtidos 102 espectros de Cambissolos.

TRATAMENTO QUIMIOMÉTRICO DOS DADOS

A análise de dados foi realizada empregando o modelo de Mínimos Quadrados Parciais (PLS, do inglês *Partial Least Squares*) e a análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Components Analysis*) e foram processados com a utilização do



software Pirouette (versão 4.5, Infometrix Inc., Woodville, WA, EUA). O pré-processamento dos dados foi realizado utilizando técnicas como padronização normal de sinal (SNV), correção de espalhamento multiplicativo (MSC), primeira e segunda derivadas.

RESULTADO E DISCUSSÃO

Na tabela 1, são apresentados os valores mínimo, máximo, médio e coeficiente de K, P, C e N obtidos para as amostras de Cambissolos.

Tabela 1 – Características físico-químicas, pH, teores de P, K, C e N dos Cambissolos

	P (mg dm ⁻³)	K (mg dm ⁻³)	C	N
Mínimo	nd	nd	0,31	0,03
Máximo	500,68	44,5	4,95	0,39
Valor médio ± desvio padrão	8±97	7±8	2±1	0,17±0,08
Coeficiente de Variação (%)	>100	>100	65,2	52,3

Fonte: autoria própria (2023).

n.d. = não detectável

Os teores de P e K mostraram grande variabilidade (Tabela 1). Os maiores teores de P e K foram 543,1 e 44,5 mg dm⁻³, respectivamente. A interpretação das concentrações de P pode ser tanto em função do teor de argila, como do teor de P remanescente [10].

Os Cambissolos apresentam textura média, contendo cerca de 150 - 350 g kg⁻¹ de argila na composição. Para esta classe textural, compreende-se os teores de P como: teor baixo 0 - 7 mg dm⁻³, teor médio 7,1 - 15 mg dm⁻³ e teor alto > 15 mg dm⁻³ [11]. Do total das amostras 31,4 % apresentaram teores baixos, 11,8 % teores médios e 45,1 % teores altos.

Acredita-se que elevada quantidade de amostras com baixos teores de P (31,4%), seja devido a utilização da solução extratora Mehlich-1. Segundo Prezotti e Guarçoni, devido a solução extratora Mehlich-1 ser uma solução ácida (pH próximo de 2,0), pode dissolver formas de P pouco solúveis, e sua capacidade de extração depende da quantidade e qualidade da argila do solo em razão da forte ligação do P com as partículas do solo. Dessa maneira, quanto maior for a quantidade de argila, menor será a capacidade da extração do elemento P e menor serão os valores obtidos [12].

Quanto ao K, no solo, encontra-se nas estruturas dos minerais, em forma não disponível para as plantas, sendo chamado K estrutural. Apenas uma pequena fração encontra-se em formas mais disponíveis, sendo denominado K trocável aquele ligado às cargas negativas das argilas, e K em solução o que permanece livre, na fase líquida do solo [12].

Os valores de K também se apresentaram dispersos, variaram de 0 a 44,5 mg dm⁻³. De acordo com Sobral *et al.*, teores de K abaixo de 30 mg dm⁻³ são característicos de solos intemperizados. Apesar de os Cambissolos serem considerados pouco intemperizados, ainda assim apresentaram valores abaixo da faixa de referência. Do total



de amostras analisadas, 98 % ficaram abaixo de 30 mg dm^{-3} , consideradas como teor baixo e 2 % com teores acima de 40 mg dm^{-3} classificados como teor médio [11].

Os teores de C e N (Tabela 1) mostram significativa variabilidade entre as amostras analisadas. Isso é um bom resultado, pois garante um bom modelo, o qual poderá ser empregado com Cambissolos que apresentem diferentes teores de C e N.

Os teores de N dependem de fatores como temperatura, umidade, aeração, quantidade e natureza do material orgânico depositado no solo [13]. As taxas de decomposição da matéria orgânica podem variar de acordo com a textura do solo, contribuindo para o aumento ou redução da quantidade de C e N ao longo do perfil [14].

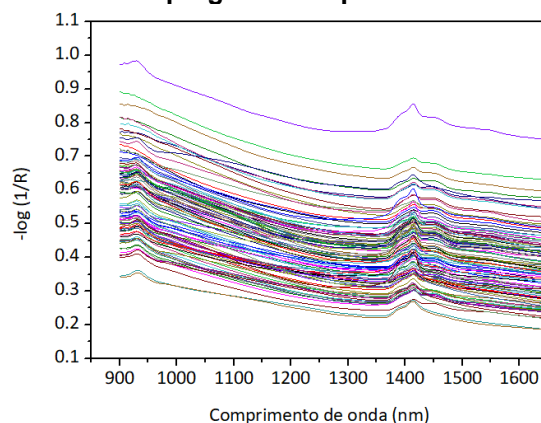
No solo, o N existe na forma orgânica (95%) em uma variedade de compostos ou radicais livres, e é encontrado em pequenas frações instáveis do teor total de N, nas formas de amônio (NH_4^+) e nitratos (NO_3^-) [15]. Segundo pesquisas, o nitrato é uma forma estável de nitrogênio em solos sob condições de oxidação [16], [17].

Nos Cambissolos, os maiores teores de C e N superficial se enquadram no padrão comumente observado na maioria dos solos, que está relacionado à contribuição da vegetação à matéria orgânica [17]. E também, solos menos perturbados por diferentes atividades agrícolas e pecuárias acumulam mais C no solo [15]. O acúmulo de C pode ser relacionado à infertilidade do solo e à presença de elementos tóxicos como o alumínio trocável [18].

Em relação aos espectros de NIR das amostras de Cambissolo, podemos notar uma similaridade nos sinais em torno de 930 e 1400 nm^{-1} (Figura 1).

A NIR fornece informações sobre a composição e estrutura de uma substância através da vibração molecular, sendo ela de estiramento e dobramento (PAVIA *et al.*, 2016). Na região do NIR de 2500 a 800 nm^{-1} (4000 a 12500 cm^{-1}) contém quase exclusivamente absorção de vibrações relacionadas a sobretons e combinações. As bandas vibracionais de absorção de compostos orgânicos geradas por sobretons ocorrem na região de 800 a 2000 nm^{-1} , e as bandas de combinação ocorrem na região de 1800 a 2500 nm^{-1} , envolvendo estiramentos e deformações angulares, referentes às ligações C=O (1900 - 2000 nm^{-1}), C-H (1100 - 1225 nm^{-1} , 1300 - 1420 nm^{-1} , 1620 - 1800 nm^{-1} , 2200 - 2460 nm^{-1}), C-O, N-H (1400 - 1600 nm^{-1} , 2000 - 2200 nm^{-1}), e O-H (1400 - 1600 nm^{-1} , 1900 - 2000 nm^{-1} , 2000 - 2200 nm^{-1}) [20].

Figura 1 - Espectros típicos de absorção das amostras de Cambissolos obtidos com o emprego do NIR portátil.



Fonte: autoria própria (2023).



Deste modo, o sinal de absorção em torno de 1400 nm^{-1} indica a presença de compostos orgânicos, e o sinal identificado em 930 nm^{-1} pode ser relacionado a outro parâmetro indiretamente.

A presença de um sinal de absorção no espectro de NIR e a variabilidade observada por meio das análises de bancada motivam a continuidade deste trabalho e a construção de curvas de calibração e validação.

CONCLUSÃO

Espera-se que com os resultados obtidos, espectros e análises de bancada, seja possível criar um modelo de calibração e validação para a quantificação dos teores de P, K, C e N em Cambissolos empregando o NIR portátil e ferramentas estatísticas, de modo a subsidiar a substituição das metodologias tradicionais de análise.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos de fomento Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação Araucária (Projeto no: PBA2022011000259). À UTFPR campus Pato Branco que através do Laboratório de Qualidade Agroindustrial (LAQUA), Laboratório de Solos (LabSolos) e Central de Análises (CA) os quais permitiram a realização das análises.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

- [1] A. Abdu, F. Laekemariam, G. Gidago, A. Kebede, and L. Getaneh, "Variability analysis of soil properties, mapping, and crop test responses in Southern Ethiopia," *Heliyon*, vol. 9, no. 3, p. e14013, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e14013.
- [2] Embrapa *et al.*, *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*, 5°. Brasília, DF, 2018.
- [3] F. C. da Silva, *Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*, 2ª edição. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2009.
- [4] F. H. T. de Oliveira, J. A. de Arruda, I. de F. da Silva, and J. do C. Alves, "Amostragem para avaliação da fertilidade do solo em função do instrumento de coleta das amostras e de tipos de preparo do solo," *Rev. Bras. Ciência do Solo*, vol. 31, no. 5, pp. 973–983, Oct. 2007, doi: 10.1590/S0100-06832007000500014.
- [5] A. C. de C. Bernardi, C. A. Silva, D. V. Pérez, and N. D. A. Meneguelli, "ANALYTICAL QUALITY PROGRAM OF SOIL FERTILITY LABORATORIES THAT ADOPT EMBRAPA METHODS IN BRAZIL," *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, vol. 33, no. 15–18, pp. 2661–2672, Nov. 2002, doi: 10.1081/CSS-120014471.
- [6] L. Bortolon and C. Gianello, "Simultaneous multielement extraction with the Mehlich-1 solution for Southern Brazilian soils determined by ICP-OES and the effects on the nutrients recommendations to crops," *Rev. Bras. Ciência do Solo*, vol. 34, no. 1, pp. 125–132, Feb. 2010, doi: 10.1590/S0100-06832010000100013.
- [7] D. C. Gordon and W. H. Sutcliffe, "A new dry combustion method for the



- simultaneous determination of total organic carbon and nitrogen in seawater," *Mar. Chem.*, vol. 1, no. 3, pp. 231–244, Sep. 1973, doi: 10.1016/0304-4203(73)90006-6.
- [8] J. B. Reeves, G. W. McCarty, and J. J. Meisinger, "Near Infrared Reflectance Spectroscopy for the Analysis of Agricultural Soils," *J. Near Infrared Spectrosc.*, vol. 7, no. 3, pp. 179–193, Jun. 1999, doi: 10.1255/jnirs.248.
- [9] B. E. Madari, J. B. Reeves, P. L. O. A. Machado, C. M. Guimarães, E. Torres, and G. W. McCarty, "Mid- and near-infrared spectroscopic assessment of soil compositional parameters and structural indices in two Ferralsols," *Geoderma*, vol. 136, no. 1–2, pp. 245–259, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.geoderma.2006.03.026.
- [10] E. A. Araújo, J. de França Silva, and W. C. de Lima Moreira, "Avaliação da Fertilidade do Solo," in *Aspectos relevantes do sistema de produção de culturas agrícolas prioritárias para o município de Cruzeiro do Sul, Acre: ênfase ao manejo da fertilidade dos solos*, 2020, pp. 57–73.
- [11] L. F. Sobral, M. C. de V. Barretto, A. J. da Silva, and J. L. dos Anjos, *Guia prático para interpretação de resultados de análises de solo*, 1°. Aracaju, SE: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2015.
- [12] L. C. Prezotti and A. Guarçoni M, *Guia de interpretação de análise de Solo E Foliar*. 2013. [Online]. Available: www.incaper.es.gov.br
- [13] O. J. P. Rangel, C. A. Silva, P. T. G. Guimarães, L. C. A. Melo, and A. C. de Oliveira Junior, "Carbono orgânico e nitrogênio total do solo e suas relações com os espaçamentos de plantio de cafeeiro," *Rev. Bras. Ciência do Solo*, vol. 32, no. 5, pp. 2051–2059, 2008, doi: 10.1590/s0100-06832008000500026.
- [14] G. C. de Castro, C. R. Vieira, and O. L. dos S. Weber, "CARBONO ORGÂNICO E NITROGÊNIO TOTAL NAS FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS E HÚMICAS EM SOLOS SOB DIFERENTES TEXTURAS," *Nativa*, vol. 6, no. 6, p. 575, Nov. 2018, doi: 10.31413/nativa.v6i6.5378.
- [15] M. W. Begnini, "Teores de carbono e nitrogênio em diferentes sistemas de uso de solo dentro de sub-bacia com suinocultura intensiva," Universidade Federal da Fronteira Sul, 2019.
- [16] O. J. P. Rangel and C. A. Silva, "Estoques de carbono e nitrogênio e frações orgânicas de Latossolo submetido a diferentes sistemas de uso e manejo," *Rev. Bras. Ciência do Solo*, vol. 31, no. 6, pp. 1609–1623, Dec. 2007, doi: 10.1590/S0100-06832007000600037.
- [17] E. dos Santos, "Carbono, nitrogênio e relação C/N em gleissolo e cambissolo sob diferentes tipologias vegetais na área de ocorrência da floresta ombrófila densa, Antonina- PR," Universidade Federal do Paraná, 2011.
- [18] M. C. C. Campos, M. D. R. Soares, M. F. Nascimento, and D. M. P. Silva, "Carbon storage in soil and aggregates of Inceptisols under different land use management systems in southern Amazonas," *Ambient. e Agua - An Interdiscip. J. Appl. Sci.*, vol. 11, no. 2, p. 339, Apr. 2016, doi: 10.4136/ambi-agua.1819.
- [19] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, and J. R. Vyvyan, *Introdução à Espectroscopia*, 5°. 2016. doi: 10.1590/s0100-40422007000700048.
- [20] J. Workman Jr. and L. Weyer, *Practical Guide and Spectral Atlas for Interpretive Near-Infrared Spectroscopy*. CRC Press, 2012. doi: 10.1201/b11894.