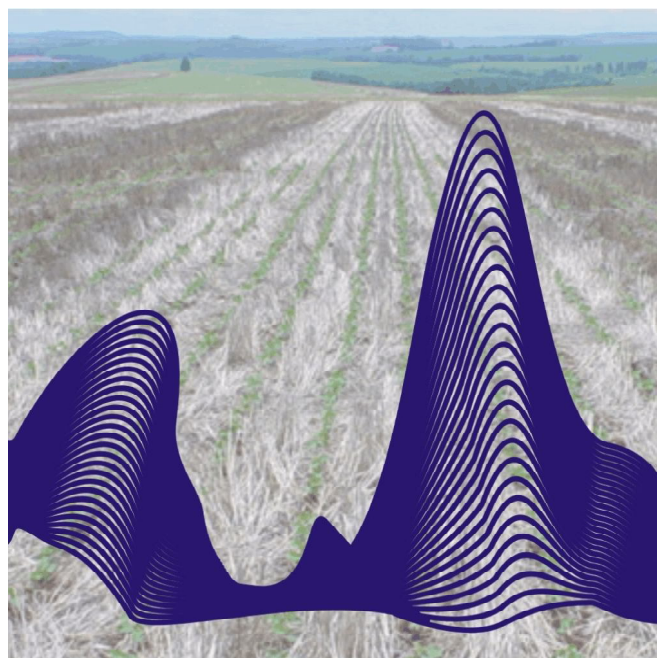


Comunicado Técnico 126

ISSN 1678-961X
Santo Antônio de
Goiás, GO
Dezembro, 2006

Espectroscopia infravermelha para a determinação de carbono do solo: Perspectiva de um método economicamente viável e ambientalmente seguro

Beáta Emöke Madari¹
James B. Reeves, III²
Maurício Rizzato Coelho³
Pedro Luiz Oliveira de Almeida Machado⁴
Helmécio De-Polli⁵
Ricardo Marques Coelho⁶
Vinicius de Melo Benites⁷
Lucas Fernandes de Souza⁸
Gregory W. McCarty⁹

Durante as últimas décadas a espectroscopia em infravermelho próxima (NIRS) se tornou um dos métodos dominantes para a análise de produtos agrícolas como forragens e grãos, nas quais grande número de amostras deve ser analisado (Mittelmann et al., 2005). Mais recentemente, a espectroscopia em infravermelho média, transformada de Fourier com reflectância difusa (DRIFTS) também tem sido considerada útil em análises quantitativas de tais produtos (Reeves & Delwiche, 1997). Comparado com a NIRS, a razão para não considerar o DRIFTS como um método para a análise quantitativa de produtos agrícolas foi que a determinação em amostras sólidas sem a diluição em brometo de potássio (KBr) era considerada impossível devido às distorções causadas pela absorção mais forte nesta região do infravermelho (Reeves, 2003). Embora tais distorções ocorram no espectro de DRIFTS de produtos agrícolas e inclusive de solos (Reeves, 2003), por meio do uso de métodos de calibração multivariada como a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) é possível superar os problemas causados pelas distorções

(Beebe et al., 1998; Williams & Norris, 2001; Naes et al., 2002).

Embora o uso dessas técnicas espectroscópicas para a análise de, por exemplo, fibras e proteínas em forragens e grãos tenha sido estudado há décadas, o interesse em aplicá-las para estudos quantitativos de características e propriedades dos solos é bastante recente (McCarty et al., 2002; Madari et al., 2006). Isto se deve provavelmente à implementação, em 2008, do Protocolo de Quioto (Kyoto Protocol..., 2004) que vem estimulando a construção de inventários nacionais de carbono do solo e motivando a implementação de projetos que promovam o acúmulo de carbono (C) em ecossistemas terrestres (Machado, 2002). Futuras políticas para promover o sequestro de C na agricultura resultarão inexoravelmente na necessidade de medições de C (total ou de diferentes frações de C) no solo pelo menos no início e no final de um projeto e em diversos locais de amostragem para verificar acúmulo adicional de C e, em caso afirmativo, quanto foi o adicional no

¹ Engenheira Agrônoma, Ph.D. em Ciência do Solo e Nutrição de Plantas, Embrapa Arroz e Feijão, Rod. GO 462, Km 12 65375-000 Santo Antônio de Goiás-GO. madari@cnpaf.embrapa.br.

² Pesquisador, PhD, EMBUL, ANRI, BARC, ARS, USDA, Bldg 306, Rm 101, BARC East, Beltsville, MD 20705 USA, jreeves@anri.barc.usda.gov

³ Engenheiro Agrônomo, Mestre em Levantamento de Solos, Embrapa Solos, Rua Jardim Botânico, 1024, 22460-000 Rio de Janeiro – RJ, mrcoelho@cnpas.embrapa.br

⁴ Engenheiro Agrônomo, PhD em Solos e Nutrição de Plantas, Embrapa Arroz e Feijão, pmachado@cnpaf.embrapa.br

⁵ Engenheiro Agrônomo, PhD. em Manejo Orgânico de Solo, Embrapa Agrobiologia, Rod. BR-465, Km 7, 23851-970 Seropédica – RJ, depolli@cnpab.embrapa.br

⁶ Pesquisador, Instituto Agronômico de Campinas - IAC, Caixa postal 28, 13020-902 Campinas-SP, rmcoelho@iac.sp.gov.br

⁷ Engenheiro Agrônomo, Doutor em Matéria Orgânica do Solo, Embrapa Solos. vinicius@cnpas.embrapa.br

⁸ Estudante de Graduação, Bolsista CNPq/PIBIC, Embrapa Solos, lucasfernandessf@bol.com.br

⁹ Pesquisador, PhD, HRSL, ARS, USDA, Bldg 007, Rm 202, BARC West, Beltsville, MD 20705 USA, mccartyg@ba.ars.usda.gov

período considerado (Smith, 2004). Considerando-se que a área de solo sob uso econômico no Brasil (ex. lavouras, pastagens e florestas) é de 236,1 milhões de hectares (Manzatto et al., 2002), as quantidades estimadas de amostras de solos a serem analisadas demandam um método para a determinação de C do solo que seja rápido, de baixo custo e, ao mesmo tempo, de alta acurácia e precisão. Métodos de análises convencionais de carbono do solo como combustão por via seca e oxidação com dicromato de potássio (Nelson & Sommers, 1996; Embrapa, 1997; Watson et al., 2000) são caros, lentos ou ambos. Embora a acurácia do combustão por via seca seja considerada satisfatória sua manutenção é cara. A oxidação com dicromato de potássio determina somente parte do C orgânico, é impreciso por utilizar fatores adicionais de correção e produz resíduos laboratoriais tóxicos contendo cobre. O método da mufla (ou perda de peso por ignição) é relativamente rápido mas também apresenta problemas de acurácia por causa da decomposição de algumas frações minerais juntamente com a matéria orgânica. (Nelson & Sommers, 1996; Watson et al., 2000; Lal et al., 2001). Esse problema é bastante comum no Brasil que possui solos tropicais altamente intemperizados, contendo grandes quantidades de caulinita e aluminossilicatos hidratados como gibsita e goetita na sua matriz. Estes materiais minerais perdem peso a temperaturas mais baixas que a decomposição da matéria orgânica precisa (600-650° C), gerando, assim, valores superestimados (Tabatabai, 1996). Finalmente, todos estes métodos requerem mais de uma determinação para obter informação sobre C orgânico e inorgânico (carbonatos) e métodos adicionais são necessários para determinar outras formas de C, como C solúvel, lignina, C pirogênico etc. Por outro lado, as técnicas espectroscópicas como a DRIFTS e NIRS podem, simultaneamente, determinar qualquer número de variáveis de um único espectro uma vez que as calibrações tenham sido realizadas previamente (Reeves et al., 1999).

O objetivo deste trabalho foi apresentar a utilidade das técnicas DRIFTS e NIRS na determinação quantitativa de carbono total (CT) determinado por combustão via seca e carbono orgânico (CORG) determinado por oxidação com dicromato de potássio, usando uma série heterogênea e representativa de solos do Brasil. Calibrações foram feitas para o número total das amostras e para as sub-populações de amostras com base no teor de C, classe de solo e grupo textural.

Os solos

A partir da Soloteca da Embrapa Solos e do IAC-Campinas, 367 perfis de solo foram selecionados buscando-se representatividade para os biomas e para as classes de solo do Brasil. A distribuição dos perfis de solos selecionados é apresentada pela Figura 1. Em cada perfil, horizontes diagnósticos foram selecionados (média de três por perfil), resultando em 1135 amostras para a determinação de CT por combustão via seca e 1014 para a determinação CORG por oxidação com dicromato de potássio.

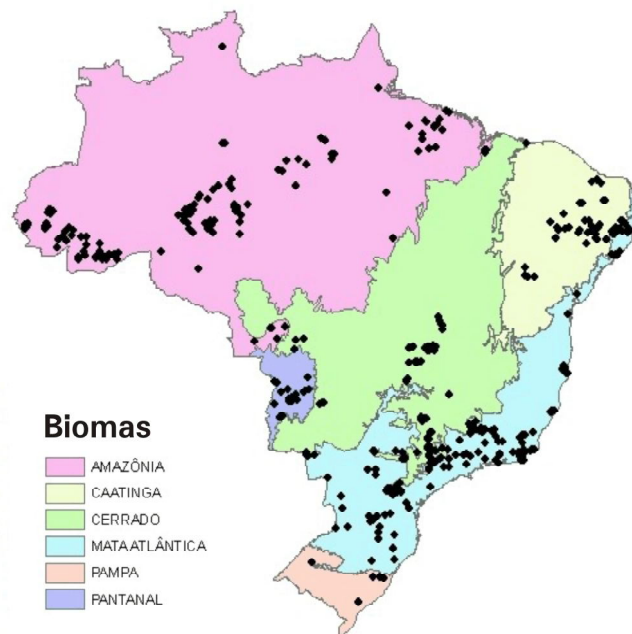


Fig.1. Distribuição dos perfis de solo pelos biomas principais do Brasil.

Análises convencionais de carbono do solo

Carbono total (CT)

O material de solo (terra fina seca ao ar – TFSA) de cada amostra selecionada foi seco a 65° C e moído para passar numa peneira de 80 mesh (0,177 mm). O teor de CT das amostras foi determinado por combustão a 925° C (Nelson & Sommers, 1996) utilizando o equipamento Perkin Elmer CHNS/O Series II 2400 Analyzer (Perkin Elmer Life and Analytical Sciences, Inc. Boston, MA, EUA). O coeficiente de variação do método foi 3%.

Carbono orgânico (CORG)

Trata-se do método mais comumente usado em laboratórios de solo no Brasil para a determinação de carbono no solo com diversas variações do método Walkley-Black. O método é preferido devido à reação ácida dos solos e às altas taxas de lixiviação que predominam sob clima tropical. Conseqüentemente, a maior parte do CT está em forma orgânica e, na maioria dos casos, a parte predominante do CORG pode ser medida via oxidação com dicromato de potássio. No caso deste estudo o mais alto teor de carbono inorgânico encontrado nos solos foi menor que 50 g kg⁻¹ (equivalente a CaCO₃). Neste trabalho, o carbono determinado via oxidação com dicromato de potássio foi denominado como Carbono Walkley-Black. O procedimento analítico é o sugerido por Embrapa (1997) que envolve a oxidação de compostos orgânicos em amostras de TFSA com solução de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇, 0,4M + H₂SO₄ concentrado) e uso de aquecimento externo por 5 minutos em chapa aquecedora. Após, a suspensão ficou em repouso para resfriar e água deionizada foi adicionada. Em seguida, a suspensão foi titulada com sulfato ferroso amoniacal (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O, 0,1M) na presença de ácido fosfórico concentrado (H₃PO₄, 85%) usando difenilamina como indicador.

Estes métodos foram utilizados como referência para as calibrações das técnicas DRIFTS e NIRS.

Análise de carbono por espectroscopia no infravermelho

Espectroscopia no infravermelho médio por transformada de Fourier com reflectância difusa (DRIFTS)

As amostras foram medidas usando um equipamento Digilab (Bio-Rad, Randolph, MA) FTS-7000 espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier, equipada com *beamsplitter* de KBr e com detector DTGS. Os espectros foram coletados na região 4000 - 400 cm^{-1} (2500 - 25,000 nm) com resolução de 4 cm^{-1} e 64 verraduras co-adicionadas por espectro. As amostras de solo foram moidas, passadas conforme descrito para CT e os espectros foram obtidos sem diluição em KBr (Reeves, 2003). Utilizou-se o acessório "Pike Autodiff" para reflectância difusa que permite a medição automática de 60 amostras. Como referência basal foi utilizado brometo de potássio (KBr).

Espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS)

As amostras foram medidas usando o equipamento Digilab (Bio-Rad, Randolph, MA) FTS-7000 espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier, equipada com *beamsplitter* de quartzo e detector InSb refrigerado com nitrogênio líquido. As amostras foram escaneadas na região 9091 - 4000 cm^{-1} (1100 - 2500 nm) com resolução de 4 cm^{-1} e 64 verraduras co-adicionadas por espectro. As amostras de solo foram moidas e passadas em peneira conforme descrito para CT e os espectros foram obtidos usando o acessório "Pike Autodiff" para reflectância. Como referência basal foi utilizado enxofre (S).

Análise estatística e Quimiometria

Estatística descritiva e análise de correlação foi feita usando programa SAS (SAS Institute, 1988) PROC Means e FREQ versão 8.

Foram feitas calibrações por meio de programa computacional desenvolvido no SAS (Reeves & Delwiche, 2003, 2004) usando PLS. Foram feitos testes iniciais utilizando diferentes regiões espectrais e médias de diferentes números de pontos espectrais para definir a melhor região espectral para a calibração final. Calibrações finais foram feitas com as regiões espectrais inteiras e com a média de 4 pontos espectrais tanto para a DRIFTS quanto para a NIRS. As calibrações foram feitas usando o procedimento de validação chamado "one-out cross" com e sem um conjunto de amostras independentes. As calibrações foram também avaliadas utilizando-se o programa GRAMS PLSPlus V2.1G (PLSplus, 2004).

Conjuntos de dados para calibração

No total, 1135 amostras de solo foram analisadas para quantificar CT e 1014 amostras para quantificar CORG. As amostras foram divididas em conjuntos de dados para calibração com base no teor de C, classe de solo e grupo textural. No total, 17 conjuntos de dados foram criados. Os números de amostras e os teores de CT e CORG para cada conjunto de dados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Estatística descritiva dos conjuntos de dados para calibração.

N ^o	Conjuntos de dados	¹ N	² Média	³ DP	² Mínimo	² Máximo
(g kg ⁻¹)						
Conjuntos de dados com base no teor de carbono						
1	CARBON01	1135	30,52	67,04	0,40	555,00
2	CARBON02	1045	16,69	15,46	0,40	99,10
3	CARBON03	970	13,48	9,62	0,40	39,90
4	CARBON04	88	191,92	158,86	0,80	555,00
5	CARBON05	1014	19,16	42,46	0,20	401,90
6	CARBON06	963	10,61	9,76	0,20	66,00
7	CARBON07	911	8,91	6,55	0,20	30,00
Conjuntos de dados com base na classe de solo						
8	CLASSE1	367	17,65	14,65	2,00	85,10
9	CLASSE2	189	14,92	15,00	1,70	91,60
10	CLASSE3	355	17,48	14,72	2,00	85,10
11	CLASSE4	184	14,36	14,56	1,70	91,60
Conjuntos de dados com base na textura						
12	TEXTURA1	153	21,90	32,65	1,70	254,80
13	TEXTURA2	487	20,23	27,42	0,40	308,50
14	TEXTURA3	351	18,50	17,50	0,40	115,50
15	TEXTURA4	136	17,27	29,29	0,90	222,00
16	TEXTURA5	445	14,38	24,40	0,20	287,00
17	TEXTURA6	330	11,22	9,76	0,50	99,70

¹Número de amostras; ²Os valores para Média, Mínimo e Máximo referem-se a CT ou CORG, respectivamente ao conjunto de dados; ³Desvio padrão; Os conjuntos de calibração CARBON01 a 4 foram criados com base no teor de carbono total (CT) das amostras, CARBON05 a 7 com base no teor de carbono orgânico (CORG); CLASSE1 e 2, e 3 e 4 com base na classe de solo para calibração de CT e CORG, respectivamente, CLASSE1 e 3 são Latossolos e CLASSE2 e 4 são Argissolos; TEXTURA1 a 3 e 4 a 6 com base na textura para calibração de CT e CORG, respectivamente, TEXTURA1 e 4 são grupos de solos muito argilosos, TEXTURA2 e 5 argilosos, e TEXTURA3 e 6 de textura média.

Resultados e Discussão

Os espectros

As Figuras 2 e 3 apresentam exemplos de espectros obtidos com NIRS e DRIFTS. Em solos, os espectros obtidos com NIRS são pouco característicos. Na Figura 2 os picos de absorção em torno de 7066 cm^{-1} e 5220 cm^{-1} representam ligações O-H de água livre e o pico em torno de 4528 cm^{-1} representam os minerais de argila. Apesar disso, espectros de NIRS, usando técnicas de análise multivariada, foram utilizados com sucesso para análise quantitativa.

Por outro lado, os espectros obtidos com DRIFTS, em geral, são mais específicos, inclusive para o carbono orgânico. Na Figura 3, são apresentados os espectros dos solos com o maior (555,0 g kg^{-1}) e o menor (0,4 g kg^{-1}) teor de CT. O espectro da amostra com o maior teor de CT é de solo orgânico (Organossolo). Este espectro reflete bem o alto teor de C orgânico, principalmente, na região entre 2900 e

2940 cm⁻¹ que é característico para ligação C-H de estruturas alifáticas (Stevenson, 1994). A fase mineral deste solo contribui com menos de 50% para a matriz do solo. Conseqüentemente, a contribuição da silica no espectro é menor que no espectro do solo com baixa concentração de C (Figura 3), no qual as três bandas de absorção entre 2000 e 1800 cm⁻¹ são correspondentes à silica.

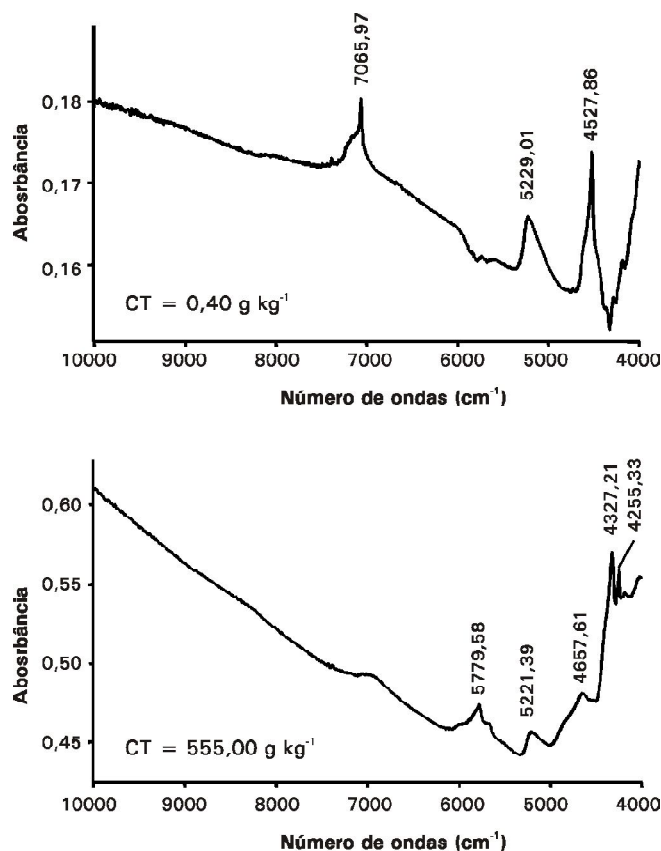


Fig. 2. Espectros das amostras de solos obtidos com NIRS contendo a concentração mais baixa (0,4 g kg⁻¹) e mais alta (555,0 g kg⁻¹) de carbono total (CT) entre os solos examinados.

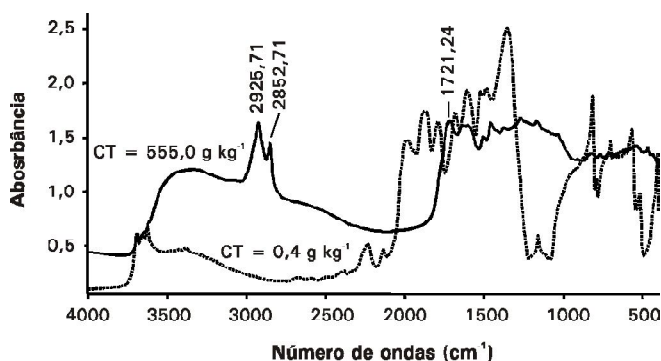


Fig. 3. Espectros das amostras de solos com o menor (0,4 g kg⁻¹) e o maior (555,0 g kg⁻¹) teor de carbono total (CT) obtidos com DRIFTS.

Calibração

Todos os resultados de calibração são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados de calibração usando espectroscopia na infravermelha média (DRIFTS) e próxima (NIRS).

Conjuntos de dados*	¹ MSC	Derivado	² GAP	³ Nº de Fatores	R ²	⁴ RMSE	⁵ RD
DRIFTS, Carbono total (CT)							
CARBON01	Sim	Primeiro	4	13	0,947	15,38	0,504
CARBON02	Sim	Primeiro	8	12	0,856	5,87	0,352
CARBON03	Sim	Primeiro	16	11	0,811	4,18	0,312
CARBON04	Não	Segundo	4	4	0,948	36,14	0,188
DRIFTS, Carbono orgânico (CORG)							
CARBON05	Sim	Primeiro	8	13	0,934	10,88	0,568
CARBON06	Sim	Primeiro	4	12	0,810	4,24	0,400
CARBON07	Não	Primeiro	6	11	0,840	2,62	0,294
NIRS, Carbono total (CT)							
CARBON01	Não	Segundo	8	15	0,931	17,66	0,574
CARBON02	Não	Primeiro	16	13	0,739	7,90	0,473
CARBON03	Não	Primeiro	8	12	0,750	4,80	0,356
CARBON04	Não	Segundo	4	4	0,952	34,56	0,180
NIRS, Carbono orgânico (CORG)							
CARBON05	Não	Primeiro	16	13	0,809	18,55	0,968
CARBON06	Não	Segundo	8	10	0,712	5,23	0,478
CARBON07	Não	Segundo	8	9	0,726	3,43	0,385
DRIFTS, Classe de solo, Carbono total (CT)							
CLASSE1	Não	Primeiro	4	10	0,861	5,44	0,308
CLASSE2	Sim	Primeiro	8	11	0,914	4,40	0,295
DRIFTS, Classe de solo, Carbono orgânico (CORG)							
CLASSE3	Não	Primeiro	4	10	0,862	5,45	0,312
CLASSE4	Sim	Segundo	16	10	0,905	4,49	0,313
NIRS, Classe de solo, Carbono total (CT)							
CLASSE1	Não	Primeiro	16	9	0,725	7,65	0,433
CLASSE2	Não	Segundo	4	5	0,854	5,72	0,383
NIRS, Classe de solo, Carbono orgânico (CORG)							
CLASSE3	Não	Primeiro	16	9	0,725	7,70	0,440
CLASSE4	Não	Segundo	4	4	0,784	6,75	0,470
DRIFTS, Textura, Carbono total (CT)							
TEXTURA1	Sim	Primeiro	16	5	0,953	7,05	0,322
TEXTURA2	Sim	Primeiro	4	12	0,954	5,89	0,291
TEXTURA3	Sim	Primeiro	8	12	0,905	5,39	0,291
DRIFTS, Textura, Carbono orgânico (CORG)							
TEXTURA4	Sim	Segundo	32	7	0,967	6,19	0,358
TEXTURA5	Sim	Primeiro	4	12	0,962	5,52	0,384
TEXTURA6	Sim	Primeiro	8	13	0,917	5,11	0,455
NIRS, Textura, Carbono total (CT)							
TEXTURA1	Não	Primeiro	8	10	0,961	6,42	0,293
TEXTURA2	Não	Primeiro	8	12	0,930	7,26	0,359
TEXTURA3	Não	Segundo	32	8	0,866	6,39	0,345
NIRS, Textura, Carbono orgânico (CORG)							
TEXTURA4	Não	Segundo	4	8	0,975	5,33	0,309
TEXTURA5	Não	Primeiro	8	12	0,938	7,00	0,487
TEXTURA6	Não	Segundo	32	8	0,871	6,37	0,568

¹"Multiplicative Scatter Correction" corrige ruídos e efeitos nos espectros que causam deslocamento na linha basal; ²O número de pontos espectrais não considerados no cálculo dos derivados; ³O número de fatores da Regressão por Mínimos Quadrados Parciais PLS; ⁴Desvio Padrão; ⁵Diferença relativa; *Conjuntos de dados para calibração CARBON01 a 4 correspondem ao teor de carbono total (CT) das amostras de solo (0,4 ≤ C1 ≤ 555,0; 0,4 ≤ C2 ≤ 99,1; 0,4 ≤ C3 39,9 e 0,8 ≤ C4 555,0 g kg⁻¹, respectivamente); CARBON05 a 7 correspondem ao teor de Carbono orgânico (CORG) (0,2 ≤ C5 ≤ 401,9; 0,2 ≤ C6 ≤ 66,0 e 0,2 ≤ C7 ≤ 30,0 g kg⁻¹, respectivamente); CLASSE1 e 2 e 3 e 4 se referem à classe de solo (Latossolos: 1 e 3 para CT e CORG, respectivamente e; Argissolos: 2 e 4 para CT e CORG, respectivamente); TEXTURA1 e 4, 2 e 5 e 3 e 6 correspondem à textura das amostras de solo (muito argiloso: 1 e 4; argiloso: 2 e 5 e; textura média: 3 e 6 para a calibração de CT e CORG, respectivamente).

A acurácia (R²) de todas as calibrações foi maior que 0,712 e, em geral, as calibrações obtidas com DRIFTS resultaram em maior acurácia. A calibração usando os dados e espectros de todos os solos (1135 para CT e 1014 para CORG) resultou em R² = 0,947 e 0,934 para CT e CORG, respectivamente, usando DRIFTS. As calibrações feitas usando espectros da NIRS resultaram em R² mais baixos, 0,931 e 0,809 para CT e CORG, respectivamente.

A criação de conjuntos de dados adequados para a calibração foi um fator importante para poder obter os melhores resultados de calibração. Entre os agrupamentos de amostras, aqueles embasados no teor de C não geraram melhor acurácia. A acurácia da calibração diminuiu com a diminuição da faixa do teor de CT ou CORG.

O agrupamento das amostras por classe de solo (Latossolos e Argissolos) também não resultou em melhor acurácia se comparada com as calibrações feitas com conjuntos de dados contendo todas as amostras.

A criação de grupos de amostras por classe textural, entretanto, resultou em acurácia superior a 0,9 para todos os conjuntos (textura muito argilosa, argilosa e média) e acima de 0,95 para os conjuntos muito argiloso e argiloso, usando os espectros da DRIFTS. As calibrações com os espectros da NIRS propiciaram também bons resultados no caso do grupo textural muito argiloso. Entretanto, para o grupo argiloso e textura média a acurácia das calibrações com NIRS ficaram abaixo daquelas feitas com DRIFTS.

Com base nesses resultados provavelmente a bondade da calibração é influenciada pelo grupo textural independentemente da faixa de CT ou CORG ou da classe de solo de origem das amostras dos conjuntos de calibração. A explicação do efeito da distribuição de partículas por tamanho (granulometria) das amostras está na própria natureza dos métodos espectroscópicos. A Figura 4 demonstra o deslocamento da linha base na NIRS dependendo da granulometria das amostras.

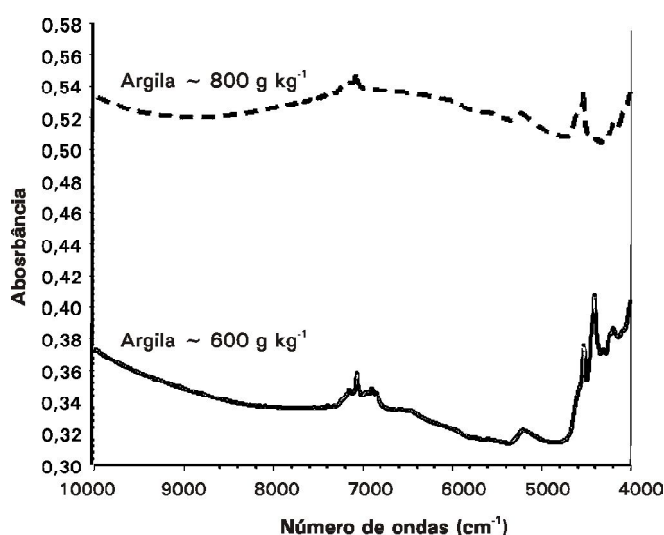


Fig. 4. Deslocamento da linha base na NIRS em função da granulometria (distribuição do tamanho de partículas) das amostras de solos.

A NIRS, particularmente, é altamente sensível à homogeneidade do tamanho das partículas das amostras. O grupo textural muito argiloso é o grupo mais homogêneo nesse sentido pois consiste de amostras que contém 60% de partículas do tamanho $< 0,002$ mm de diâmetro. As

amostras dos grupos texturais argiloso e, principalmente, do grupo de textura média contém uma mistura de partículas de variados tamanhos. Assim, usando conjuntos de amostras mais homogêneas, melhores resultados de calibração podem ser obtidos. Usando NIRS, as calibrações feitas para o grupo muito argiloso resultaram em $R^2 = 0,961$ e $0,975$ para CT e CORG, respectivamente, gerando resultados sensivelmente melhores que a DRIFTS. Por outro lado, em comparação com a DRIFTS, usando NIRS para o grupo de textura média, a acurácia das calibrações diminuiu drasticamente para $R^2 = 0,866$ e $0,871$ para CT e CORG, respectivamente. Para os grupos de textura média, a DRIFTS se mostrou menos sensível ao efeito de distribuição de partículas por tamanho alcançando valores de $R^2 = 0,905$ e $0,917$ para CT e CORG, respectivamente.

O efeito da granulometria é também a razão mais provável de que, usando espectros da DRIFTS, melhores resultados de calibração foram obtidos tanto para os conjuntos de amostras por teor de CT ou CORG quanto para os conjuntos por classe de solo.

Considerações Finais e Conclusões

Os resultados demonstraram que a NIRS e DRIFTS são técnicas promissoras para o desenvolvimento de calibrações para análise quantitativa de propriedades dos solos. Examinando as calibrações feitas para carbono total determinado por combustão a alta temperatura (CT) e carbono orgânico determinado por oxidação com dicromato de potássio (CORG), em diversos solos brasileiros, foi demonstrado que os espectros da NIRS e da DRIFTS podem ser utilizados até no caso de conjuntos muito diversos de amostras de solo. Isto possibilita a determinação de C numa faixa muito larga de concentração de C. Entretanto, para se obter predições de maior confiança, o uso de conjuntos de amostras altamente diversas não é o procedimento mais adequado. A criação de sub-grupamentos de amostras com base no grupo textural mostrou-se ser um caminho promissor, especialmente para as calibrações desenvolvidas usando espectros obtidos com DRIFTS que foram menos influenciados pela distribuição de partículas por tamanho. O uso de espectros obtidos com NIRS resultou em ótimas calibrações somente no caso de populações muito homogêneas de amostras em termos de distribuição de tamanho de partículas. Assim, para a calibração para CT ou CORG de solos, pelos resultados acima apresentados, o procedimento mais adequado é o agrupamento das amostras por grupo textural e o uso de espectros obtidos com DRIFTS.

Vale ressaltar, que a espectroscopia infravermelha combinada com quimiometria não é uma técnica independente para a análise de C no solo, mas a sua acurácia depende, parcialmente, da acurácia do método padrão (CT ou CORG) que é utilizado para a obtenção de dados referência para o desenvolvimento da calibração.

Finalmente, é necessário o desenvolvimento de bancos de dados de solos e correspondentes bancos espectrais, para que métodos utilizando as técnicas DRIFTS e NIRS possam ser usados no futuro como rotina.

Agradecimentos

À Embrapa Labex-EUA, Ronaldo Pereira de Oliveira (Embrapa Solos), Barry Francis (EMBRUL, BARC East, USDA, Beltsville, MD, EUA), Felipe S. dos Santos e Paula Silva Pinto (estudantes de graduação da PUC-Rio e Universidade Federal Fluminense). (Projeto Embrapa 03.02.5.40).

Referências Bibliográficas

- BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. **Chemometrics: a practical guide**. New York: J. Wiley, 1998. p. 46-47.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro, 1997. p. 47-49.
- KYOTO Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, 1997. Disponível em: <<http://www.un.org/millennium/law/xxvii-23.htm>>. Acesso em: 21 out. 2004.
- LAL, R.; KIMBLE, J. M.; FOLLETT, R. F.; STEWART, B. S. (Ed.). **Assessment methods for soil carbon**. Boca Raton: Lewis, 2001. 676 p.
- MACHADO, P. L. O. de A. **Mecanismo de desenvolvimento limpo (MDL): funcionamento, pontos críticos e possibilidades para alguns sistemas agrícolas no Brasil**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2002. 28 p. (Embrapa Solos. Documentos, 41).
- MADARI, B. E.; REEVES, J. B. III; MACHADO, P. L. O. A.; GUIMARÃES, C. M.; TORRES, E.; MCCARTY, G.W. Mid- and near-infrared spectroscopic assessment of soil compositional parameters and structural indices in two Ferralsols. **Geoderma**, Amsterdam, v. 136, n. 1/2, p. 245-259, Dec. 2006.
- MANZATTO, C. V.; RAMALHO FILHO, A.; COSTA, T. C. e C. da; SANTOS, M. de L. M.; COELHO, M. R.; SILVA, E. F. da; OLIVEIRA, R. P. de. Potencial de uso e uso atual das terras. In: MANZATTO, C. V.; FREITAS JUNIOR, E.; PERES, J. R. R. (Ed.). **Uso agrícola dos solos brasileiros**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2002. p. 13-21.
- MCCARTY, G. W.; REEVES, J. B., III; REEVES, V. B.; FOLLETT, R. F.; KIMBLE, J. M. Mid-infrared and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil carbon measurement. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 66, n. 2, p. 640-646, Mar./Apr. 2002.
- MITTELMANN, A.; SOUZA SOBRINHO, F. de; OLIVEIRA, J. S. e; FERNANDES, S. B. V.; LAJÚS, C. A.; MIRANDA, M.; ZANATTA, J. C.; MOLETTA, J. L. Avaliação de híbridos comerciais de milho para utilização como silagem na Região Sul do Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 35, n. 3, p. 684-690, maio/jun. 2005.
- NAES, T.; ISAKSSON, T.; FEARN, T.; DAVIES, T. **A user friendly guide to multivariate calibration and classification**. Chichester: NIR Publications, 2002. 352 p.
- NELSON, D. W.; SOMMERS, L. E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: SPARKS, D. L.; PAGE, A. L.; HELMIKE, P. A.; LOEPPERT, R. H.; SOFTANPOUR, P. N.; TABATABAI, M. A.; JOHNSTON, C. T.; SUMMER, M. E. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: Soil Science Society of America, 1996. v. 3, p. 997-983.
- PLSplus V2.1G. Salem: Galactic Industries, 2004.
- REEVES, J. B. Mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy: is sample dilution with KBr necessary, and if so, when? **American Laboratory**, Greens Farms, v. 35, n. 8, p. 24-28, Apr. 2003.
- REEVES, J. B.; DELWICHE, S. R. Determination of protein in ground wheat samples by mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, Baltimore, v. 51, n. 8, p. 1200-1204, Aug. 1997.
- REEVES, J. B.; DELWICHE, S. R. SAS partial least squares regression for analysis of spectroscopic data. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 11, n. 6, p. 415-431, 2003.
- REEVES, J. B.; DELWICHE, S. R. Using SAS for PLS calibrations of spectroscopic data. **NIRS News**, Beltsville, v. 15, n. 3, p. 10-15, June 2004.
- REEVES, J. B., III; MCCARTY, G. V.; MEISENGER, J. J. Near infrared reflectance spectroscopy for the analysis of agricultural soils. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 7, n. 3, p. 179-193, 1999.
- SAS INSTITUTE. **SAS user's guide: release 6.03 edition**. Cary, 1988. 331 p.
- SMITH, P. Monitoring and verification of soil carbon changes under Article 3.4 of the Kyoto Protocol. **Soil Use and Management**, Oxford, v. 20, p. 264-270, June 2004. Suplemento.
- STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2nd ed. New York: J. Wiley, 1994. 496 p.
- TABATABAI, M. A. Soil organic matter testing: an overview. In: MAGDOFF, F. R.; TABATABAI, M. A.; HANLON JUNIOR, E. A. (Ed.). **Soil organic matter: analysis and interpretation**. Madison: Soil Science Society of America, 1996. p. 1-9. (SSA. Special Publication, 46).
- WATSON, R. T.; NOBLE, I. R.; BOLIN, B.; RAVINDRANATH, N. H.; VERARDO, D. J.; DOKKEN, D. J. **Land use, land-use change, and forestry: a special report of the IPCC**. Cambridge: Cambridge University Press, 2000. p. 53-126.
- WILLIAMS, P.; NORRIS, K. **Near-infrared technology in the agricultural and food industries**. 2nd ed. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, 2001. 296 p.

Comunicado Técnico, 126



Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento



Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:

Embrapa Arroz e Feijão

Rodovia GO 462 Km 12 Zona Rural
Caixa Postal 179
75375-000 Santo Antônio de Goiás, GO
Fone: (62) 3533 2123
Fax: (62) 3533 2100
E-mail: sac@cnpaf.embrapa.br

1^a edição

1^a impressão (2006): 1.000 exemplares

Comitê de publicações

Presidente: *Carlos Agustín Rava*
Secretário-Executivo: *Luiz Roberto R. da Silva*

Expediente

Supervisor editorial: *Marina A. Souza de Oliveira*
Revisão de texto: *Marina A. Souza de Oliveira*
Normalização bibliográfica: *Ana Lúcia D. de Faria*
Editoração eletrônica: *Fabiano Severino*