

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
JOSÉ LUCAS SAFANELLI

**CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO DE LATOSSOLOS DA  
BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO MAROMBAS**

Curitibanos, janeiro de 2016

**JOSÉ LUCAS SAFANELLI**

**CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO DE LATOSSOLOS DA  
BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO MAROMBAS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Agronomia, do Campus Curitibanos da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do título de Bacharel em Agronomia.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre ten Caten

Curitibanos, janeiro de 2016



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
Coordenação do Curso de Graduação em Agronomia  
Rodovia Ulysses Gaboardi km3  
CP: 101 CEP: 89520-000 - Curitibanos - SC  
TELEFONE (048) 3721-2178 E-mail: agronomia.cbs@contato.ufsc.br.

---

JOSÉ LUCAS SAFANELLI

## Caracterização de Óxidos de Ferro de Latossolos da Bacia Hidrográfica do Rio Marombas

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado ao Colegiado do Curso de Agronomia, do Campus Curitibanos da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Agronomia.

**Orientador: Prof Dr. Alexandre ten Caten**

Data da defesa: 02 de fevereiro de 2016

**MEMBROS COMPONENTES DA BANCA EXAMINADORA:**

---

**Presidente e Orientador: Prof. Dr. Alexandre ten Caten**  
Universidade Federal de Santa Catarina campus Curitibanos

---

**Membro Titular: Prof. Dr. Eduardo Leonel Bottega**  
Universidade Federal de Santa Catarina campus Curitibanos

---

**Membro Titular: Prof. Dr. Roberto Fabris Goerl**  
Universidade Federal de Santa Catarina campus Curitibanos

**Local:** Universidade Federal de Santa Catarina  
Campus de Curitibanos  
Coordenação do Curso de Graduação em Agronomia

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Safanelli, José Lucas

Caracterização de óxidos de ferro de Latossolos da bacia  
hidrográfica do rio Marombas / José Lucas Safanelli ;  
orientador, Alexandre ten Caten - Curitibanos, SC, 2015.  
38 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -  
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus  
Curitibanos. Graduação em Agronomia.

Inclui referências

1. Agronomia. 2. Ciência do Solo. 3. Pedologia. I. ten  
Caten, Alexandre. II. Universidade Federal de Santa  
Catarina. Graduação em Agronomia. III. Título.

## RESUMO

Os óxidos de ferro são considerados indicadores pedoambientais. A quantificação indireta é feita pela extração de diferentes formas de ferro, enquanto que os minerais de estrutura cristalina são identificados diretamente via Difractometria de Raio X (DRX). A Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD) também tem sido utilizada para semiquantificação de minerais óxidos de ferro. O objetivo do trabalho foi de caracterizar os Latossolos da bacia hidrográfica do rio Marombas quanto ao conteúdo de óxidos de ferro utilizando diferentes métodos de quantificação. Dez perfis foram descritos morfologicamente e classificados pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Análises químicas, granulométricas, DRX e espectrais foram feitas nos horizontes pedogenéticos dos perfis. Foram identificados os minerais hematita, goetita e maghemita nos Latossolos da bacia hidrográfica do rio Marombas. Os resultados demonstraram que a ERD foi ineficiente para a estimativa da relação hematita/(hematita+goetita) quando comparada com a DRX.

**Palavras-chave:** Pedologia. Espectroscopia de Reflectância Difusa. Morfometria Digital do Solo.

## ABSTRACT

The iron oxides are considered soil indicators. Their indirect quantification is done by extracting different forms of iron, while the X-ray diffraction (XRD) is used to directly quantify crystal structured minerals. The Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS) has been used for directly identification of iron oxides minerals. The aim of this study was to characterize Oxisoils from Marombas river's watershed regarding its iron oxides content evaluated by different approaches. Ten soil profiles were morphologically described and classified by the Brazilian System of Soil Classification. Chemical, particle size, XRD and spectrum analysis were made in the pedogenetic horizons of the profiles. It was identified hematite, goethite and maghemite in the Oxisoils of Marombas river's watershed. The results evidenced that DRS was inefficient for estimating hematite/(hematite+goethite) ratio when compared to XRD.

**Keywords:** Pedology. Diffuse Reflectance Spectroscopy. Digital Soil Morphometrics.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Posição do valor mínimo das bandas de transição eletrônica de diferentes óxidos de ferro no espectro de segunda derivada.....	17
<b>Figura 2</b> - Localização da bacia hidrográfica do rio Marombas em Santa Catarina..	18
<b>Figura 3</b> - Configuração do espectrorradiômetro para leitura espectral do solo. ....	22
<b>Figura 4</b> – Histograma das variáveis antes e depois das transformações utilizadas. .....	29
<b>Figura 5</b> - Gráfico de dispersão entre as relações $H/(H+G)$ via RX e $H/(H+G)$ via ERD antes e depois da transformação dos dados.....	30

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Classificação dos solos quanto ao teor de óxido de ferro. Adaptado de Empresa Brasileira De Pesquisa Agropecuária (2013). .....	14
<b>Tabela 2</b> – Descrição dos perfis amostrados na bacia hidrográfica do rio Marombas. ....	20
<b>Tabela 3</b> – Atributos químicos e granulométricos dos horizontes superficiais e subsuperficiais utilizados na classificação dos Latossolos da bacia hidrográfica do rio Marombas. ....	25
<b>Tabela 4</b> - Teores de ferro e mineralogia de óxidos de ferro <sup>1</sup> dos horizontes superficiais e subsuperficiais de Latossolos da bacia hidrográfica do rio Marombas. ....	26
<b>Tabela 5</b> - Parâmetros descritivos das variáveis utilizadas na modelagem linear entre H/(H+G) via DRX e H/(H+G) via ERD. ....	28

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	10
1.1	JUSTIFICATIVA.....	11
1.2	OBJETIVOS.....	12
1.2.1	<b>Objetivo geral</b> .....	12
1.2.2	<b>Objetivos específicos</b> .....	12
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	13
2.1	IMPORTÂNCIA DO SOLO.....	13
2.2	ÓXIDOS DE FERRO DO SOLO .....	14
2.3	QUANTIFICAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO DO SOLO .....	15
2.4	ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA .....	16
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	18
3.1	ÁREA DE ESTUDO E COLETA DAS AMOSTRAS .....	18
3.2	ANÁLISE QUÍMICA E GRANULOMÉTRICA .....	20
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO.....	21
3.4	ANÁLISE RADIOMÉTRICA .....	22
3.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	23
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	25
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	31
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	32
	<b>ANEXOS</b> .....	35
	<b>Anexo 1 – Código utilizado na modelagem dos dados espectrais dos Latossolos da bacia hidrográfica do rio Marombas na linguagem de programação R.</b> .....	35

## 1 INTRODUÇÃO

Informações detalhadas e atualizadas do solo são demandadas por diversos setores da sociedade. Agricultura de precisão, levantamentos edafoclimáticos e planejamento da ocupação urbana, por exemplo, são serviços que constantemente requerem informação do ambiente pedogênico. A adaptação e desenvolvimento de novas técnicas para quantificação do solo acarretou no surgimento de novas abordagens dentro da ciência do solo. Tanto o Mapeamento Digital do Solo quanto a Morfometria Digital do Solo foram idealizados recentemente na comunidade científica para englobar o uso de técnicas, processos e tecnologias para a quantificação de atributos e propriedades do solo visando cumprir a alta demanda dessas informações (HARTEMINK; MINASMY, 2014; MCBRATNEY et al., 2003).

O sensoriamento proximal do solo tem sido destacado na caracterização espacial e temporal do ambiente pedogênico através do uso de sensores eletromagnéticos, espectrais, mecânicos, etc. (ADAMCHUCK; VISCARRA-ROSSEL, 2013). Aliado a isso, novos procedimentos estatísticos, e.g. análises multivariadas, têm sido explorados para interpretação e correlação desses dados com propriedades de interesse, como granulometria, carbono e atributos químicos, por exemplo, que influenciam diretamente na capacidade de uso do solo.

Dentro do sensoriamento proximal, a Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD) é considerada uma das mais promissoras. A energia eletromagnética emitida por uma fonte luminosa, como o sol ou uma lâmpada, é capaz de interagir com determinado objeto de diferentes formas, gerando fenômenos associados à sua estrutura e composição molecular. Assim, a ERD tem sido explorada para identificar sua relação com os diferentes atributos físicos, químicos e biológicos do solo, (ZORNOZA et al., 2008)

Os óxidos de ferro são considerados indicadores pedoambientais porque estão intrinsicamente relacionados com propriedades influenciadas pelo ambiente e manejo. A caracterização desses minerais, utilizando a ERD, auxiliaria na classificação dos diferentes tipos de solo visando adequá-los conforme os níveis de capacidade e tolerância aos processos de degradação.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

A coloração, estrutura, formação de agregados, capacidade de troca aniônica e catiônica, sorção de elementos, são exemplos de atributos influenciados pelos óxidos de ferro (CORREA et al., 2008). A caracterização desses minerais possibilita resgatar o histórico de formação dos Latossolos formados na bacia hidrográfica do rio Marombas. A dinâmica desses minerais é influenciada pelas condições ambientais durante a pedogênese, permitindo inferir os processos que aconteceram no pretérito da região.

Além disso, o uso de técnicas mais rápidas de caracterização do solo contribui para a geração de informações referente ao ambiente pedogênico. Informações do solo estão sendo demandas por serviços de agricultura de precisão, por exemplo, para auxiliar no aumento da eficiência produtiva do setor agropecuário. Métodos mais automatizados de amostragem estão sendo investigados para fornecer o maior detalhamento espacial e temporal do solo (HARTEMINK; MINASMY, 2014; MCBRATNEY et al., 2003)

A Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD) tem sido destacada por diferentes pesquisadores como método alternativo de semiquantificação do conteúdo de óxidos de ferro, principalmente dos minerais hematita e goetita (CAMARGO et al., 2015; SCHEINOST et al., 1998; SELLITO et al., 2009; TORRENT; BARRÓN, 2008). Embora ainda incipiente nas metodologias brasileiras de quantificação mineralógica (BAHIA et al., 2015), a ERD é considerada um método válido de semiquantificação de acordo com o *Methods of Soil Analysis – Mineralogical Methods*, da *Soil Science Society of America*, sendo utilizada até mesmo em estudos mineralógicos de solos do planeta Marte (TORRENT; BARRÓN, 2008).

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo geral

Caracterizar os Latossolos da bacia hidrográfica do rio Marombas quanto ao conteúdo de óxidos de ferro utilizando diferentes métodos de quantificação.

### 1.2.2 Objetivos específicos

Avaliar a aplicação da espectroscopia de reflectância difusa para semiquantificação de óxidos de ferro.

Desenvolver procedimentos estatísticos para análise do conteúdo de óxidos de ferro na linguagem de programação R.

Disponibilizar a rotina desenvolvida no R para semiquantificação de hematita e goetita utilizando a espectroscopia de reflectância difusa.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 IMPORTÂNCIA DO SOLO

O solo tem papel fundamental nos ecossistemas terrestres. A matriz edáfica participa nos diferentes processos biogeoquímicos da biosfera, como ciclagem da água, carbono e nitrogênio. Além disso, dentre os mais variados usos e ocupações da terra, o solo é essencial para a produção de alimentos, biocombustíveis e energia. É considerado também um dos recursos naturais mais vulneráveis, e por consequência, tem sido um dos mais impactados pelas ações do homem nos últimos anos (GOUDIE, 2013).

De acordo com o *Status of the World's Soil Resources* (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 2015), entre 20-30% do território brasileiro está degradado ou em processo de degradação. Esse cenário tem se intensificado nos últimos anos devido, principalmente, às perdas de solo ocasionada por erosão, mudança do uso da terra associada à perda dos estoques de carbono, e salinização do solo decorrente da irrigação mal manejada. Essas estimativas são bastante alarmantes, visto que o país demanda uma grande quantidade de área para as produções agropecuárias, que se destaca entre as principais do mundo.

A tendência de crescimento da produção agropecuária nos próximos anos no Brasil, associada ainda ao aumento da demanda por alimentos, biocombustíveis e energia no mundo inteiro, implica na reflexão dos atuais modelos de produção agropecuários. O uso de técnicas mais conservacionistas e sustentáveis deverão ser prioritariamente difundidas a fim de contornar esse cenário de degradação do solo (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 2015).

Visando sensibilizar a sociedade acerca de sua importância, a FAO declarou o ano de 2015 como o ano internacional do solo. Diversas ações foram realizadas e ainda continuam sendo feitas para difundir a essencialidade desse recurso natural. Atividades acadêmicas, vídeos promocionais, oficinas, cursos de capacitação e atividades difusoras de conhecimento à cerca do solo foram desenvolvidas no decorrer do ano por diversas instituições que se engajaram com o tema (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2015).

## 2.2 ÓXIDOS DE FERRO DO SOLO

Entender as particularidades e distribuição do solo permite que o processo de uso do mesmo seja eficiente e ambientalmente adequado. A demanda por informações detalhadas e atualizadas do ambiente edáfico é requerida por diversos serviços, como agricultura de precisão e zoneamento edafoclimático. Dentre os diferentes atributos físicos, químicos e mineralógicos que caracterizam o solo, os minerais óxidos de ferro são considerados indicadores pedoambientais sensíveis (SILVA NETO et al., 2008).

A estruturação e formação de agregados está intimamente relacionada ao conteúdo de óxidos de ferro, principalmente dos minerais hematita e goetita, conferindo características como maior permeabilidade à água e resistência à erosão. Além disso, estão vinculados com a capacidade de troca catiônica e aniônica, sorção de elementos como fósforo e metais pesados, dentre outras propriedades (CORREA et al., 2008).

A cor do solo também é afetada diretamente pela composição dos óxidos de ferro. Essa característica morfológica é utilizada no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2013), sendo utilizada para classificação no nível subordem. Além disso, os teores de óxidos de ferro obtidos pela extração com ataque sulfúrico (Fes) são utilizados na diferenciação no nível de grande grupo (Tabela 1).

**Tabela 1** – Classificação dos solos quanto ao teor de óxido de ferro.

<b>Teor de óxido de ferro no solo (g kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Classificação</b>
< 80	Hipoférricos
80 – 180	Mesoférricos
180 - 360	Férricos
> 360	Perférricos

Fonte: Adaptado de Empresa Brasileira De Pesquisa Agropecuária (2013).

Sabe-se, também, que os óxidos de ferro podem ser influenciados pelo sistema de cultivo devido aos mecanismos de dissolução e remobilização que acontecem no ambiente pedogênico, cuja intensidades são dependentes também, de fatores meteorológicos como chuva e temperatura. No estudo conduzido por Silva Neto et al. (2008), os pesquisadores constataram que em uma área consolidada por anos sob sistema de plantio direto no ambiente cerrado, houve uma distribuição diferenciada

das formas e relações entre os minerais de ferro em profundidade devido ao acúmulo de carbono nas camadas superficiais. Eles sugeriram que a distribuição diferenciada aconteceu possivelmente pela dissolução redutiva da hematita e maghemita nas camadas superficiais, com neoformação de ferridrita nas camadas mais profundas, favorecidos pelas condições climáticas e pela modificação do sistema de cultivo.

### 2.3 QUANTIFICAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO DO SOLO

O conteúdo de óxidos de ferro é estimado pelas formas extraíveis de ferro em amostras de solo ou da fração argila. A extração com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio permite dissolver os óxidos de ferro com estrutura cristalina definida, como hematita e goetita, além de alguns menos cristalinos. Na identificação de óxidos com forma menos ordenada, como por exemplo, a ferridrita e certas lepidocrocitas, utiliza-se a extração com oxalato ácido de amônio. Existe também a extração por ácido forte, como a digestão por ácido sulfúrico, que é representada como ferro do ataque sulfúrico. Nesta última extração, incluem-se tanto os óxidos de ferro quanto uma quantidade parcial de minerais silicatados que possuem ferro em sua estrutura (PEREIRA; ANJOS, 1999).

A relação entre óxidos de ferro com estrutura cristalina definida e os óxidos extraídos por ácido forte permite indicar a reserva de ferro em outros grupos minerais. Assim, é possível estimar a quantidade de óxidos que podem ser liberados das estruturas cristalinas dos silicatados por ação do intemperismo. Já a relação entre os óxidos com forma menos ordenada e os óxidos com estrutura cristalina definida permite estimar qualitativamente o grau de cristalinidade desses minerais no solo. A formação de óxidos de ferro é influenciada por diversos fatores ambientais, como temperatura, umidade, teor de matéria orgânica, pH, entre outros, sendo que as diferenças de cristalização dos minerais se dá sob influência desses fatores durante a pedogênese (PEREIRA; ANJOS, 1999).

A Difração por Raio X (DRX) é uma das principais técnicas microestruturais utilizada na caracterização direta de óxidos de ferro cristalinos. A DRX é utilizada para a caracterização de óxidos de ferro como hematita e goetita. No entanto, possui como desvantagem a laboriosidade, a grande quantidade de tempo requerida para semiquantificação e a grande quantidade de reagentes químicos utilizada nos

procedimentos de concentração, tornando-a onerosa (BAHIA et al., 2015). Em contrapartida, diferentes estudos sugerem que medidas espectrais, obtidas por Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD), podem ser utilizadas na semiquantificação de hematita e goetita, sendo que estes óxidos de ferro são os principais encontrados nas regiões tropicais e subtropicais (CAMARGO et al., 2015; SCHEINOST et al., 1998; TORRENT; BARRÓN, 2008;).

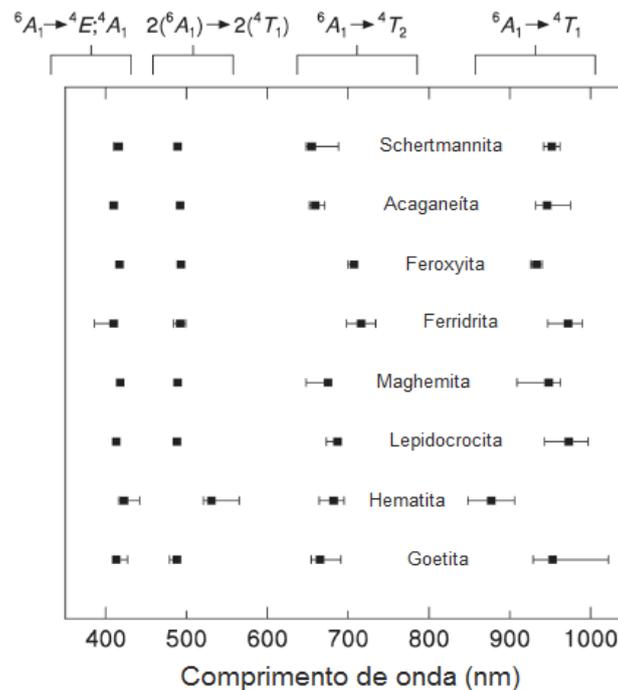
## 2.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA

Embora tenha sido incorporada recentemente pela ciência do solo e sua aplicação no Brasil ainda seja incipiente, a ERD é considerada uma metodologia válida para semiquantificação de hematita e goetita, de acordo com *Methods of Soil Analysis – Mineralogical Methods*, da *Soil Science Society of America* (TORRENT; BARRÓN, 2008). A ERD é considerada também uma das técnicas mais promissoras na Morfometria Digital do Solo, que engloba o uso de técnicas e ferramentas para a mensuração de propriedades de perfis do solo, derivando-as em profundidade por funções contínuas (HARTEMINK; MINASMY, 2014).

A semiquantificação de hematita e goetita, principais óxidos de ferro encontrados em solos tropicais e subtropicais, é realizada pela leitura das bandas de absorção do espectro eletromagnético. Essas bandas são identificadas em espectros de absorção derivadas em segunda ordem, originadas pelas interações da energia com o elemento ferro presente no solo. As bandas de absorção são produzidas pela transição de elétrons do Fe (III) com a energia incidente, e são classificadas em quatro regiões (SCHEINOST et al., 1998): transições de um único elétron para as bandas  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ ,  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$  e  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E, {}^4A_1$ , e uma banda de transição de pares de elétrons  $2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1)$ , como apresentado na figura 1.

A amplitude dos valores máximo e mínimo do espectro de absorção possui relação direta com o conteúdo de óxidos de ferro do solo. No entanto, em solos que apresentam mistura de diferentes óxidos dificilmente são quantificados os valores absolutos dos minerais devido à sobreposição das bandas (SCHEINOST et al., 1998). Para hematita e goetita, Scheinost et al. (1998) e Torrent e Barrón (2008) utilizaram a relação hematita/(hematita+goetita) (H/(H+G)) como forma de semiquantificar esses minerais. As regiões do espectro eletromagnético utilizadas nas leituras foram: ~415

nm, valor mínimo, e ~445 nm, valor máximo para goetita; ~535 nm, valor mínimo, e ~580 nm, valor máximo para hematita. Para isso, os autores utilizaram os valores da segunda derivada dos espectros de absorção transformados pela equação Kubelka-Munk.



**Figura 1** - Posição do valor mínimo das bandas de transição eletrônica de diferentes óxidos de ferro no espectro de segunda derivada. Fonte: Adaptado de Torrent e Barrón (2008).

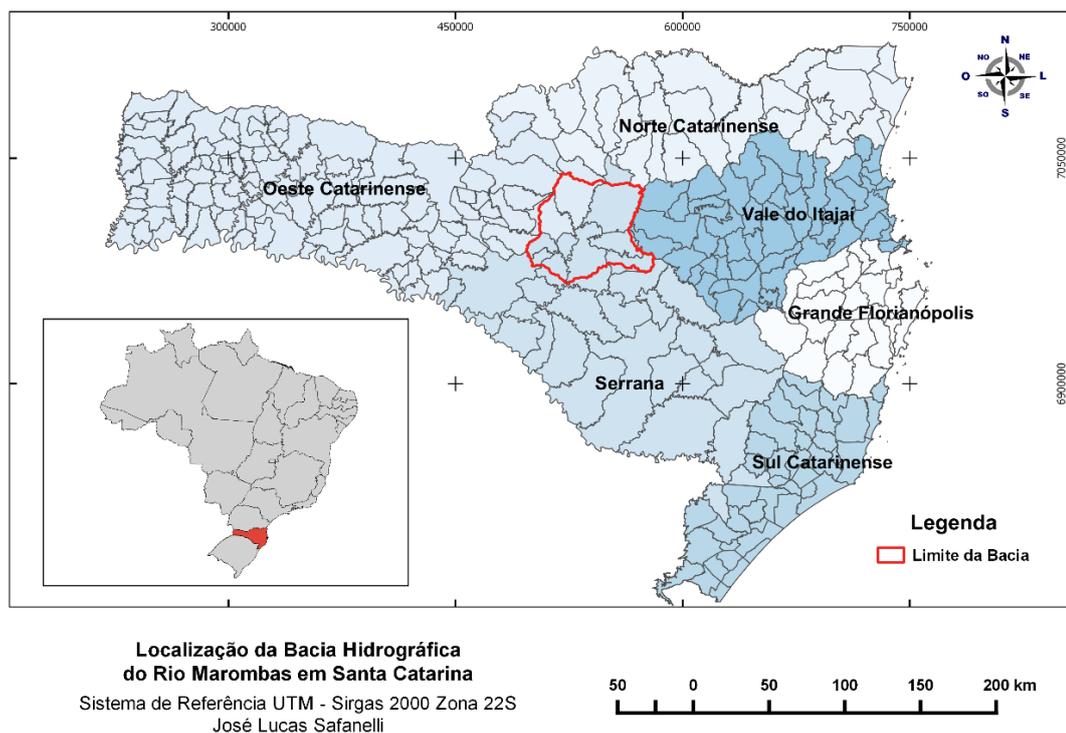
A relação  $H/(H+G)$  via DRX e  $H/(H+G)$  via ERD analisada por regressão linear simples apresentou coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,91 no trabalho de Scheinost et al. (1998). Em amostras de Latossolos do estado de São Paulo, Bahia et al. (2015) obtiveram  $R^2$  de 0,81 para a relação entre  $H/(H+G)$  via DRX e  $H/(H+G)$  via ERD. Os autores também obtiveram excelentes correlações quando comparam isoladamente hematita e goetita via ERD e DRX, obtendo, respectivamente, valores de 0,99 e 0,89.

No estudo desenvolvido por Bahia et al. (2015), os pesquisadores comprovaram que a utilização da ERD foi igualmente eficiente e muito mais rápida que a DRX na semiquantificação de hematita e goetita. Foi constatado também que o tempo médio de estimativa dos minerais utilizando a ERD variou de 20 min a 7 h 25 min, conforme o processamento estatístico, enquanto que com a DRX o tempo médio de análise por amostra foi de 55 h 30 min.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 ÁREA DE ESTUDO E COLETA DAS AMOSTRAS

Amostras de solo foram coletadas em horizontes pedogenéticos de 10 perfis da bacia hidrográfica do rio Marombas, localizada na mesorregião Serrana do Estado de Santa Catarina (Figura 2). O clima da região é temperado – mesotérmico úmido com verão ameno (Cfb), de acordo com a classificação de Köeppen. A temperatura média anual é de 15,7°C, com temperatura média mensal mais fria e quente de 11,5°C e 20,1°C, para julho e janeiro respectivamente. A precipitação média anual é de aproximadamente 1800 mm, com período mais chuvoso concentrado na primavera e verão (ALVARES et al., 2013).



**Figura 2** - Localização da bacia hidrográfica do rio Marombas em Santa Catarina. Fonte: Autor.

A fisionomia ecológica natural da região pertence à Floresta Ombrófila Mista, com a predominância de espécies florestais do gênero *Araucaria* e *Ocotea*, além de locais com a ocorrência de campos de planalto (INSTITUTO BRASILEIRO DE

GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2012). A altitude da região varia de 800 a 1200 metros, com relevo suave ondulado à fortemente ondulado.

O material de origem predominante é o basalto não básico, originado de rochas ígneas extrusivas. A textura argilosa e muito argilosa desses solos é decorrente da contribuição de plagioclásicos cálcicos e piroxênios, que intemperizaram totalmente e formaram argilominerais através da hidrólise (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2004).

Buscou-se, preliminarmente, a ocorrência de Latossolos em diferentes cidades e localidades existentes na bacia. Esta classe que pertence ao SiBCS é compreendida por solos bastante intemperizados, profundos e drenados, apresentando altos teores de óxidos de ferro responsáveis pela coloração avermelhada (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2013). A ocorrência dessa classe de solos se dá na forma de associações com Nitossolos e Cambissolos, conforme o mapa de Solos do Estado de Santa Catarina (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2004). Os Latossolos são utilizados intensivamente nas atividades agrosilvipastoris da região, principalmente nos cultivos anuais de soja, milho, alho e nos cultivos florestais de pinus. Decorrente disso, essa classe de solos tem sido constantemente exposta à processos degradativos como a erosão, a qual é ocasionada pela ausência ou ineficiência de medidas conservativas do solo nos sistemas de produção.

Os perfis foram caracterizados e descritos em barrancos situados em locais representativos da paisagem. A classificação se deu até o quarto nível categórico (Subgrupo) do SiBCS. Foi utilizado o “Manual de descrição e coleta de solos no campo” para orientar e padronizar a descrição morfológica dos horizontes (SANTOS et al., 2005), bem como o SiBCS para a classificação dos perfis (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2013). Em cada horizonte pedogenético foi coletada uma amostra de solo para posterior análise granulométrica, química e radiométrica. A localização dos perfis e as principais características descritivas da coleta estão apresentados na tabela 2.

**Tabela 2** – Descrição dos perfis amostrados na bacia hidrográfica do rio Marombas.

Perfil	Latitude	Longitude	Altitude (m)	Uso da terra	Relevo
1	27°19'36.89"S	50°46'28.93"O	855	Mata nativa	Suave ondulado
2	27°20'17.97"S	50°46'6.72"O	880	Agricultura	Suave ondulado
3	27°19'15.97"S	50°50'2.57"O	-	Agricultura	Ondulado
4	27°18'44.17"S	50°35'28.46"O	1000	Campo	Ondulado
5	27°18'27.51"S	50°34'46.93"O	980	Pinus	Suave ondulado
6	27°20'47.11"S	50°46'0.47"O	880	Agricultura	Ondulado
7	27°23'43.35"S	27°23'43.35"S	900	Agricultura	Ondulado
8	27°25'2.37"S	50°46'33.69"O	860	Agricultura	Ondulado
9	27°10'48.95"S	50°48'49.69"O	920	Campo	Ondulado
10	27°11'0.49"S	50°46'18.45"O	900	Campo	Ondulado

Fonte: Autor.

### 3.2 ANÁLISE QUÍMICA E GRANULOMÉTRICA

Todas as amostras foram previamente secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm. Adicionalmente, as mesmas foram maceradas em almofariz de ágata para serem homogeneizadas e tamisadas em partículas e/ou agregados <0,4 mm de diâmetro para leitura radiométrica. As análises granulométricas e químicas foram realizadas no Laboratório de Pedologia da Universidade Federal de Santa Maria. O manual de métodos de análise de solo foi utilizado como referencial metodológico na análise das composições granulométricas argila, silte e areia, pelo método da proveta (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 1997).

O pH do solo foi determinado em água. Os teores de cálcio e magnésio foram determinados por espectroscopia de absorção atômica após extração com KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Já o potássio trocável foi extraído com solução de HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,025 mol L<sup>-1</sup> e determinado por fotometria de chama. A acidez potencial foi mensurada via acetato de cálcio 1,0 mol L<sup>-1</sup> a pH 7 e titulada com NaOH 0,0606 mol L<sup>-1</sup>. O alumínio trocável foi extraído com solução de KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> e titulado com NaOH 0,025 mol L<sup>-1</sup> (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 1997). O teor de carbono orgânico foi determinado pelo método Mébius no bloco de digestão, utilizando-se solução de dicromato de potássio 0,067 mol L<sup>-1</sup> em presença de ácido sulfúrico concentrado, com posterior titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,2 mol L<sup>-1</sup> (YEOMANS; BREMNER, 1988).

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO

Os teores de óxidos de ferro pedogênicos (Fed) foram obtidos por meio da extração utilizando a solução ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), com três extrações sucessivas. Os teores de óxidos de ferro amorfos (Feo) foram obtidos através de extração em meio escuro com solução de oxalato ácido de amônio a pH 3,0. Teores de ferro total (Fes) foram obtidos utilizando-se digestão com elevada temperatura ( $\pm 170^{\circ}\text{C}$ ), com ácido sulfúrico na concentração 1:1. Essas metodologias estão descritas em Donagema et al. (2011).

Nas amostras do horizonte superficial (A) e subsuperficial (Bw1) de cada perfil foram realizadas a análise mineralógica da fração concentrada dos óxidos de ferro, utilizando-se um difratômetro de raio X Philips modelo PW 3710 (DRX), dotado de tubo de cobre. As amostras em pó foram previamente secas em estufa a  $50^{\circ}\text{C}$  e moídas em almofariz de ágata. Nessas amostras foi realizada a concentração de óxidos de Fe com NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> (NORRISH; TAYLOR, 1961, modificado por KÄMPF; SCHWERTMANN, 1982).

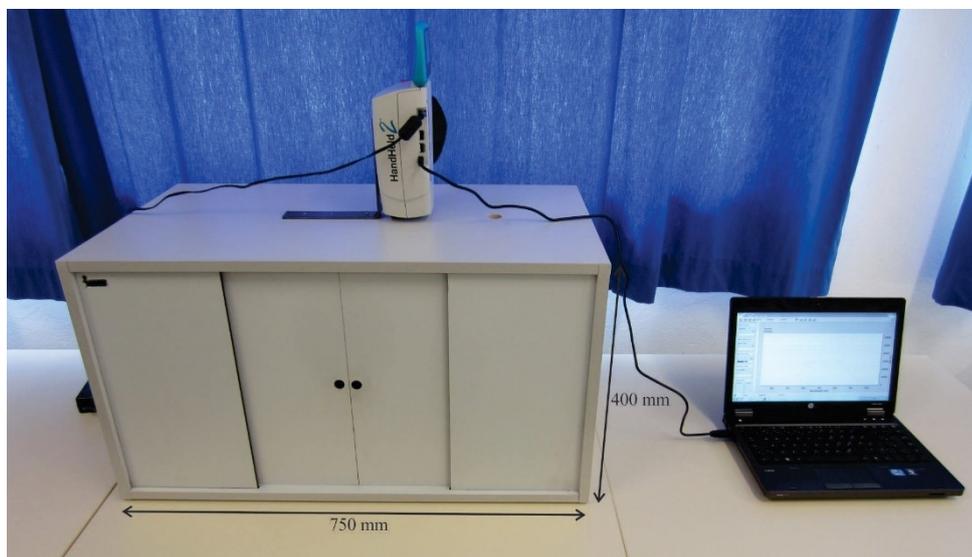
Na leitura das amostras com Fe concentrado, a variação angular foi de  $15$  a  $45^{\circ}2\theta$  para a caracterização da Gt, Hm e Mgh, com uma velocidade angular de  $0,5^{\circ}2\theta/\text{minuto}$ , em modo por passos (*step*), com tempo de leitura de 1 segundo por passo. Para interpretação dos resultados utilizou-se o programa X PertHigh Score Plus versão 3.0, da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), campus Lages. Foram identificados os principais reflexos, largura à meia altura (LMA) e a área dos reflexos. Assim, foi possível estimar semiquantitativamente, a participação relativa de hematita, goetita e maghemita nas amostras, através de uma relação percentual da área de cada um em relação à área total obtida da soma das áreas individuais de todos os minerais.

A caracterização mineralógica por DRX também foi feita em alguns horizontes adjacentes para composição de um banco de dados. Esse conjunto amostral foi utilizado na comparação entre DRX e ERD para semiquantificação mineralógica. A grande quantidade de tempo demanda para análise via DRX possibilitou a formação de um conjunto amostral contendo 36 amostras.

### 3.4 ANÁLISE RADIOMÉTRICA

As amostras de solos dos horizontes pedogenéticos foram analisadas pelo espectrorradiômetro Field Spec Hand Held 2 ASD Inc., do Laboratório de Geomática da Universidade Federal de Santa Catarina campus Curitibanos. A faixa espectral analisada pelo aparelho compreendeu a região de 325 a 1075 nm (visível e infravermelho próximo), com acurácia de 1 nm e resolução espectral <3 nm em 700 nm. O aparelho possui preço médio de mercado de aproximadamente \$ 10.000,00, sendo considerado mais acessível que outros modelos. Apresenta, no entanto, limitação para análise do espectro eletromagnético.

O aparelho ficou posicionado em uma caixa escura de madeira, com seu sensor mirado sobre a amostra (Figura 3). A distância entre a lente do sensor e a superfície da amostra foi de 35 cm, com abertura da lente de  $10^\circ$  para a formação do campo de visão cônico de aproximadamente 4 cm. Dentro da caixa escura, utilizada para controle da iluminação externa, uma lâmpada halógena de 70 W com refletor integrado ficou posicionada a uma distância de 40 cm da amostra.



**Figura 3** - Configuração do espectrorradiômetro para leitura espectral do solo. Fonte: Autor.

O solo ficou acondicionado em uma placa de Petri de  $40,7 \text{ cm}^2$ , formando uma camada de 1,5 cm de espessura. Cada amostra foi analisada individualmente após a média de 100 leituras calculadas sistematicamente pelo aparelho em 32 ms.

Entretanto, cada amostra foi rotacionada quatro vezes em 90° para formar um conjunto de 4 replicatas para análise de todos os quadrantes sob iluminação, sendo que o Fator de Reflectância Bidirecional (FRB) final foi calculado pela média de suas replicatas. O aparelho foi calibrado a cada cinco amostras com o uso da placa Spectralon®.

### 3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados das análises químicas, granulométricas e mineralógicas dos horizontes superficiais e subsuperficiais foram utilizadas na descrição dos Latossolos da bacia hidrográfica do rio Marombas, bem como para a classificação dos perfis pelo SiBCS (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2013).

A radiometria foi processada previamente por métodos estatísticos. A suavização dos FRB foi realizada com uma média móvel de uma função polinomial Savitzky-Golay, que é ajustada automaticamente pelo algoritmo através do método quadrados mínimos lineares (SAVITZKY; GOLAY, 1964). Após a suavização, a transformação Kubelka-Munk (K-M) foi utilizada para a representar as absorções típicas do espectro (TORRENT; BARRÓN, 2008). A equação 1 apresenta o cálculo utilizado para a transformação Kubelka-Munk, onde FRB é o fator de reflectância bidirecional do solo após o procedimento de suavização.

$$f(FRB) = \frac{1 - FRB^2}{2 * FRB} \quad (1)$$

Em seguida, os espectros de absorção K-M foram submetidos ao cálculo da segunda derivada por uma função polinomial Savitzky-Golay de terceira ordem, com o emprego de uma janela móvel de 15 nm (SCHEINOST et al., 1998). Uma rotina de programação foi criada para a leitura das amplitudes de hematita e goetita no espectro de segunda derivada. As amplitudes de hematita e goetita foram calculadas pela diferença dos valores mínimo e máximo, nas posições de 480 a 650 nm e 400 a 460 nm respectivamente.

A relação H/(H+G) foi calculada pela massa na fração argila obtido pelo ferro extraído em DCB e analisado via DRX. Essa relação foi utilizada para modelagem

linear simples com a relação  $H/(H+G)$  obtida pelas amplitudes espectrais do solo, conforme Scheinost et al. (1998) e Torrent e Barrón (2008). A mistura dos minerais hematita e goetita encontradas no solo dificulta a estimativa absoluta dos mesmos devido a sobreposição das bandas espectrais, justificando o uso da relação (TORRENT; BARRÓN, 2008).

Os modelos foram avaliados pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ). A normalidade dos resíduos foi conferida pelo teste Shapiro-Wilk, sendo considerado distribuição normal valor de  $p$  superior a 0,05. A transformação das variáveis foi empregada quando diagnosticado o não cumprimento desse pressuposto. As transformações foram consideradas adequadas quando as variáveis apresentaram histograma típico de distribuição normal, quando também os resíduos do novo modelo apresentaram valor  $p$  do teste Shapiro-Wilk maior que 0,05. Todos os procedimentos estatísticos foram realizados na linguagem de programação R (R CORE TEAM, 2014). O processamento espectral dos dados se deu com o uso do pacote “*prospectr*” (STEVENS; RAMIREZ-LOPEZ, 2013).

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os perfis foram classificados como LATOSSOLO VERMELHO Distroférico típico (Tabela 3). Na classificação, foram utilizados os horizontes subsuperficiais diagnósticos e superficiais, no entanto, cada perfil teve em média, de quatro a cinco horizontes descritos (dados não apresentados na tabela 3). Os horizontes subsuperficiais tiveram matiz avermelhada de pelo menos 2,5YR em condição úmida. Os teores de óxidos de ferro variaram entre 167,62 a 271,92 g kg<sup>-1</sup>, e que, associada a baixa saturação de bases (<50%), designaram o caráter distroférico. Cabe salientar que o horizonte subsuperficial diagnóstico do perfil 9, que apresentou 167,62 g kg<sup>-1</sup>, foi classificado como férrico porque os horizontes subsuperficiais adjacentes, inclusive AB, apresentarem teores maiores que 180 g kg<sup>-1</sup> de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sendo assim, para fins de classificação, foi utilizada a média entre eles (226,60 g kg<sup>-1</sup>). Além disso, todos os perfis apresentaram características centrais da classe (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2013).

**Tabela 3** – Atributos químicos e granulométricos dos horizontes superficiais e subsuperficiais utilizados na classificação dos Latossolos da bacia hidrográfica do rio Marombas.

Perfil	Horizonte	Profundidade cm	Cor úmido Munsell	----- g kg <sup>-1</sup> -----			CO	pH H <sub>2</sub> O	CTC cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	V --- % ---	m
				Areia	Silte	Argila					
1	A1	0-5	2,5 YR 3/6	40,7	277,2	682,1	20,3	4,4	16,1	8,0	75,3
	Bw	65-115	2,5 YR 4/6	33,4	236,9	729,7	2,9	5,3	4,1	30,9	26,2
2	Ap	0-15	5 YR 3/3	71,4	304,2	624,4	23,2	5,4	15,7	57,0	2,2
	Bw	100-200+	2,5 YR 4/4	45,2	194,1	760,8	7,0	5,0	4,6	15,2	68,1
3	Ap	0-10	5 YR 3/3	36,0	354,0	610,0	23,8	4,3	16,2	14,5	64,7
	Bw	75-125	2,5 YR 4/6	15,6	256,6	727,8	10,4	4,5	7,7	11,2	78,2
4	A	0-25	5 YR 4/4	39,0	341,0	619,0	20,9	4,4	6,5	15,8	80,2
	Bw1	55-105	2,5 YR 4/4	19,3	256,7	724,0	7,0	4,8	10,6	3,7	87,4
5	A	0-30	5 YR 3/3	53,1	314,5	632,5	17,4	4,3	16,0	8,1	78,0
	Bw1	80-100	2,5 YR 3/6	40,0	212,2	747,8	7,5	4,8	8,2	10,8	73,8
6	A1	0-20	5 YR 3/4	101,1	342,5	556,4	20,3	6,0	18,6	68,6	0
	Bw1	55-135	2,5 YR 3/4	76,2	245,0	678,8	15,7	4,6	13,5	8,5	74,1
7	A	0-40	2,5 YR 3/4	155,0	283,1	561,9	20,9	4,6	22,0	16,2	39,3
	Bw	70-150	2,5 YR 3/6	121,1	177,0	701,9	9,3	4,6	10,5	9,4	73,8
8	A	0-30	5 YR 3/3	108,8	242,2	649,0	22,6	5,1	19,6	39,4	4,9
	Bw1	80-155	2,5 YR 3/4	77,5	194,7	727,7	13,9	4,4	14,5	7,6	77,0
9	A	0-35	5 YR 3/3	32,7	330,0	637,3	20,9	4,6	16,2	22,5	29,1
	Bw1	60-105	2,5 YR 3/4	17,6	205,3	777,1	11,6	5,0	9,4	15,7	54,9
10	A	0-20	2,5 YR 4/4	31,0	267,4	701,6	16,8	4,4	15,2	8,4	72,1
	Bw1	40-70	2,5 YR 4/6	23,4	217,7	758,8	11,0	4,7	9,8	2,8	76,9

Fonte: Autor.

Foi constatado a ocorrência de maiores valores de capacidade de troca de cátions (CTC) nos horizontes superficiais (Tabela 3). Adicionalmente, os conteúdos de carbono orgânico (CO) foram maiores nessas porções dos perfis. A contribuição do carbono sob diferentes frações de matéria orgânica é essencial para a formação da CTC, pois o carbono possui a capacidade de fornecer, em média, 4,5 cmol<sub>c</sub> para cada 1% presente no solo (ALMEIDA et al., 2000).

Aliada a isso, os altos teores de saturação por alumínio e de argila em ambos os horizontes estão associados aos efeitos do intemperismo. Esses resultados são similares com aqueles encontrados por Almeida et al. (2000). Naquela ocasião, os pesquisadores constataram valores baixos de CTC e alta saturação por alumínio como indicativo de intemperismo avançado para os Nitossolos avaliados na região de Lages.

Os resultados da extração do ferro, apresentados na tabela 4, permitiram identificar a predominância de óxidos de ferro nos horizontes subsuperficiais. Além disso, algumas particularidades encontradas nesses resultados demonstraram estar associadas às condições climáticas da bacia hidrográfica do rio Marombas. Embora ocorra a predominância de Fed sobre os teores de Feo, a relação entre as duas formas de ferro extraído ( $0,15 < \text{Feo}/\text{Fed} > 0,51$ ) sugere que a pedoformação ocorreu sob efeito do clima temperado (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

**Tabela 4** - Teores de ferro e mineralogia de óxidos de ferro<sup>1</sup> dos horizontes superficiais e subsuperficiais de Latossolos da bacia hidrográfica do rio Marombas.

Perfil	Hor. <sup>2</sup>	g kg <sup>-1</sup>					g kg <sup>-1</sup> de argila			
		Feo	Fed	Fes	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Feo/Fed	Fed/Fes	Hem <sup>3</sup>	Goe <sup>4</sup>	Mag <sup>5</sup>
1	A	2,36	8,47	174,92	249,89	0,28	0,05	0,58	7,49	0,40
	Bw	1,74	4,70	176,43	252,04	0,37	0,03	0,38	4,11	0,20
2	Ap	2,44	6,82	130,51	186,45	0,36	0,05	0,12	6,62	0,08
	Bw	1,41	4,10	135,38	193,41	0,34	0,03	0,08	3,94	0,09
3	Ap	2,50	8,60	161,56	230,80	0,29	0,05	0,33	8,05	0,21
	Bw	1,23	7,94	155,83	222,62	0,16	0,05	0,09	6,76	1,09
4	A	1,99	3,90	157,94	225,63	0,51	0,02	0,39	3,36	0,15
	Bw1	1,39	4,90	157,79	225,41	0,28	0,03	0,00	4,82	0,08
5	A	1,85	5,23	137,65	196,64	0,35	0,04	0,58	4,57	0,07
	Bw1	1,32	9,10	166,78	238,25	0,15	0,05	0,06	8,09	0,95
6	A1	2,44	8,82	104,23	148,89	0,28	0,08	0,32	8,34	0,16
	Bw1	1,85	8,11	180,93	258,48	0,23	0,04	0,13	6,78	1,22
7	A	2,37	9,62	137,57	196,52	0,25	0,07	0,16	7,83	1,64
	Bw	1,48	8,69	190,34	271,92	0,17	0,05	0,29	8,26	0,14
8	A	2,16	7,91	141,95	202,79	0,27	0,06	0,30	7,42	0,20
	Bw1	1,53	9,49	170,21	243,16	0,16	0,06	0,65	6,73	2,11
9	A	2,45	8,23	126,33	180,47	0,30	0,07	0,16	6,94	1,14
	Bw1	1,67	8,65	117,41	167,72	0,19	0,07	0,17	7,86	0,63
10	A	2,19	8,80	172,47	246,38	0,25	0,05	0,09	7,68	1,04
	Bw1	1,97	9,11	171,24	244,63	0,22	0,05	0,22	7,81	1,08

<sup>1</sup>Considerando os espectros do DRX e ferro extraído via DCB; <sup>2</sup>Horizonte; <sup>3</sup>Hematita; <sup>4</sup>Goetita; <sup>5</sup>Maghemita.  
Fonte: Autor.

A predominância de relações Feo/Fed > 0,15 pode estar associada a condições redutoras no perfil, propiciando a dissolução de óxidos de ferro cristalinos com posterior precipitação em formas menos estáveis, principalmente ferridrita (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996). Entretanto, esse indicativo não pôde ser

corroborado com os resultados mineralógicos da tabela 4, pois a DRX permitiu analisar somente estruturas cristalinas de óxidos de ferro (hematita, goetita e maghemita).

Já a relação Fed/Fes possibilitou identificar a proporção de ferro liberado pelo intemperismo por minerais primários que precipitaram na forma de óxidos de ferro pedogênicos (óxidos de ferro cristalinos). De acordo com Inda Junior (2002), a relação Fed/Fes geralmente encontrada para a classe de Latossolos é maior que 0,8. Os valores encontrados para os Latossolos desse estudo podem ser considerados atípicos, visto que variaram de 0,02 a 0,05 nos horizontes superficiais e subsuperficiais. As relações baixas indicam a existência de grandes quantidades de ferro nas estruturas de argilominerais, alumino-silicatos primários ou óxidos de ferro litogênicos com potencial de se transformarem em óxidos de ferro pedogênicos (INDA JUNIOR, 2002).

Assim, pode-se inferir que o clima temperado da região proporcionou uma pedogênese lenta, e que esses Latossolos podem estar ainda sob efeito do intemperismo, indicando formação recente ou taxa de intemperismo lenta. No entanto, não se descarta a possibilidade de terem ocorrido problemas nas extrações de ferro ou inadequação dos métodos utilizados, visto que existem diferenças metodológicas para extração do ferro pelo método DCB (INDA JUNIOR, 2003).

A análise mineralógica evidenciou a predominância de Hematita sobre os demais óxidos de ferro de alta cristalinidade (Tabela 4). A hematita e goetita são os principais minerais encontrados nos solos intemperizados, sendo que ambos conferem, respectivamente, a coloração avermelhada e amarelada do solo (CORREA et al., 2008). A ocorrência de maghemita nas amostras pode estar vinculada a uma possível condição redutora do solo, visto que esse fenômeno pode desencadear a redução de hematita e goetita em maghemita. Nos resultados da análise mineralógica, observou-se a presença de consideráveis teores de maghemita associada, na maioria dos casos, a baixos valores de goetita.

O conjunto amostral utilizado para avaliação entre  $H/(H+G)$  via DRX e  $H/(H+G)$  via ERD foi composto pelas amostras de horizontes que tiveram a caracterização mineralógica realizada, pois o custo e a demanda de tempo impossibilitaram a análise total das amostras via DRX. Os picos identificados nos espectros do DRX foram dos minerais hematita, goetita e maghemita. Na avaliação da estimativa mineralógica por

ERD, somente o conteúdo de hematita e goetita foram utilizados. Decorrente da sobreposição das bandas de diferentes óxidos de ferro nos espectros de reflectância, a relação H/H+G foi utilizada para avaliação da ERD (TORRENT; BARRÓN, 2008).

Na tabela 5 estão apresentados os parâmetros descritivos do conjunto amostral utilizado para modelagem. Ficou evidenciada a discrepância entre as relações obtidas pelos dois métodos, diferentemente do que foi proposto por Torrent e Barrón (2008). As diferenças metodológicas desse trabalho e daquele desenvolvido pelos autores supracitados se referem ao aparelho utilizado, que abrangeu uma maior região do espectro eletromagnético e utilizou de uma esfera integradora para mensuração da reflectância do solo. A preparação, suavização, transformação, derivação e leitura das amplitudes das amostras foram rigorosamente semelhantes.

**Tabela 5** - Parâmetros descritivos das variáveis utilizadas na modelagem linear entre H/(H+G) via DRX e H/(H+G) via ERD.

<b>Parâmetro estatístico</b>	<b>H/(H+G) via DRX</b>	<b>H/(H+G) via ERD</b>
Tamanho amostral	36	36
Valor mínimo	0,8596	0,0247
Média	0,9610	0,0743
Mediana	0,9729	0,0698
Valor máximo	0,9994	0,1527
Desvio padrão	0,0326	0,0296
Coefficiente de variação (%)	3,39	39,92

Fonte: Autor.

O modelo ajustado entre as duas relações H/(JH+G) não apresentou distribuição normal de seus resíduos. Assim, os valores das duas relações precisaram ser transformados para o ajuste de um novo modelo. A variável H/(H+G) via DRX foi transformada pelo arco-seno dos valores, enquanto que os valores da variável H/(H+G) via ERD foi transformada pelo logaritmo natural (Figura 4). As variáveis apresentaram curvas de distribuição normal aparente após a transformação. Entretanto, o método foi considerado válido quando o novo modelo apresentou seus resíduos com distribuição normal.

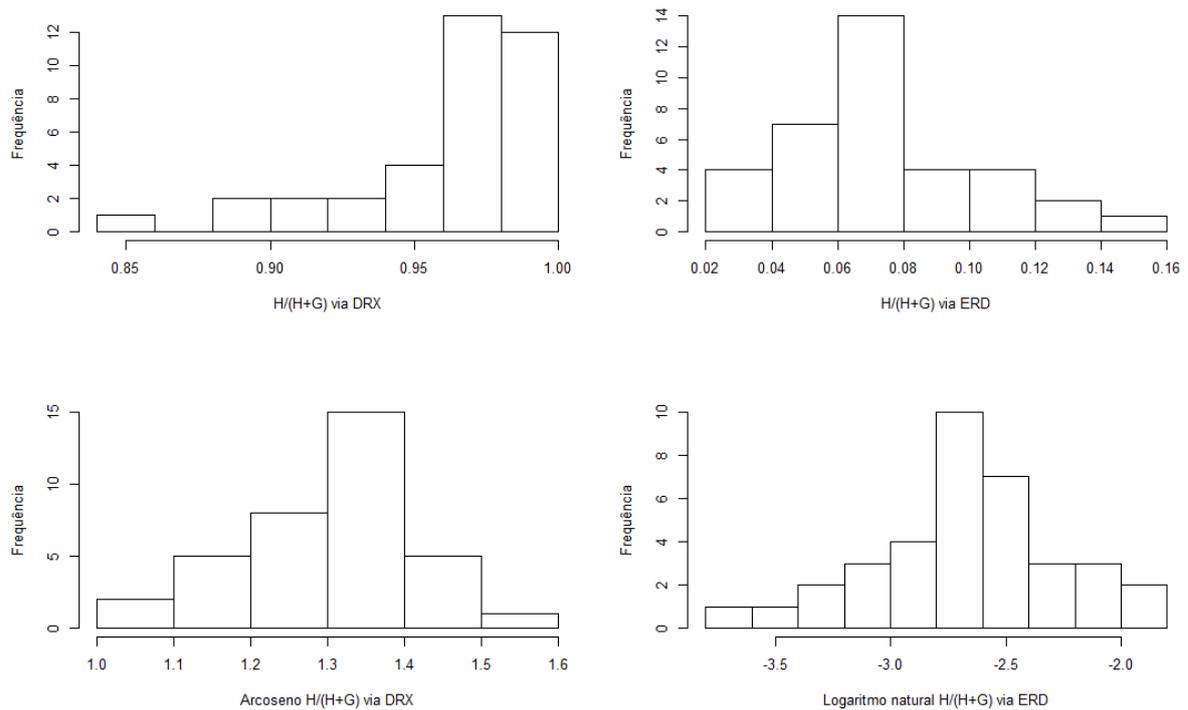
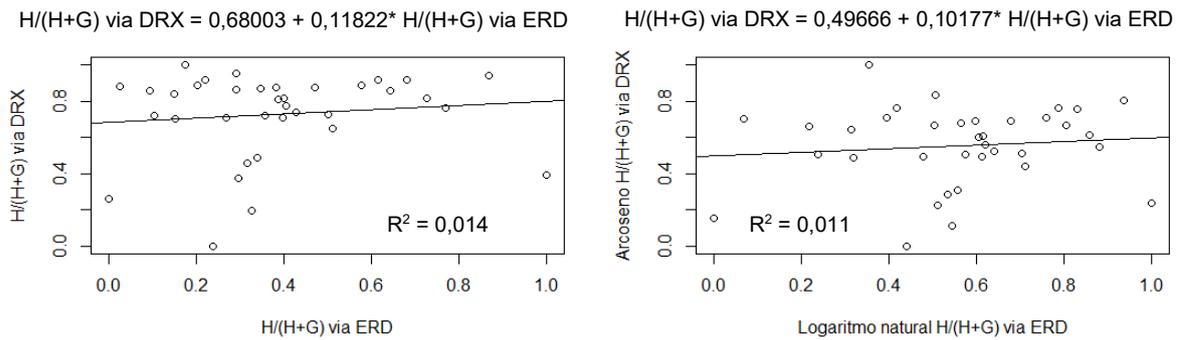


Figura 4 – Histograma das variáveis antes e depois das transformações utilizadas. Fonte: Autor.

Dessa forma, os resíduos do ajuste do modelo apresentaram valor  $p$  de 0,06 no teste de normalidade Shapiro-Wilk. Os gráficos de dispersão entre  $H/(H+G)$  via DRX e  $H/(H+G)$  via ERD, antes e depois da transformação e normalizados entre valores de 0 e 1 estão apresentados na figura 5. Os resultados obtidos com a ERD não foram compatíveis com aqueles encontrados em Bahia et al. (2015), que naquela ocasião foi demonstrada a viabilidade da ERD para semiquantificação de hematita e goetita. Entretanto, tanto no estudo supracitado quanto nos procedimentos de Torrent e Barrón (2008), presente no *Methods of soil analysis: Mineralogical Methods*, os pesquisadores utilizaram de equipamentos com acessórios diferentes dos utilizados neste estudo, principalmente em relação ao uso de uma esfera integradora para mensuração da reflectância do solo.



**Figura 5** - Gráfico de dispersão entre as relações  $H/(H+G)$  via RX e  $H/(H+G)$  via ERD antes e depois da transformação dos dados. Fonte: Autor.

A esfera integradora controla de forma eficiente a influência de fatores externos como a entrada de luz/energia externa, a influência de aerossóis durante a amostragem e a relação sensor/amostra durante a coleta. No estudo de Sellito et al. (2009), os pesquisadores compararam a amostragem radiométrica pelo fator de reflectância bidirecional (que não utiliza a esfera integradora, semelhante a este estudo) e pelo fator de reflectância difusa (que utiliza a esfera integradora). Os pesquisadores encontraram altas correlações entre os dois métodos de estimativa. A relação  $H/(H+G)$  obteve resultados similares em ambos os métodos, no entanto, as estimativas absolutas de hematita foram qualitativamente melhores que as de goetita. As diferenças observadas entre a metodologia de Sellito et al. (2009) e deste trabalho estão associadas à capacidade de leitura do espectrorradiômetro (maior faixa do espectro analisada) e ao conjunto iluminação/amostra/sensor. Naquela ocasião, os autores utilizaram duas lâmpadas halógenas de 100W e efetuaram somente uma leitura padrão do FRB, sem o uso de replicatas.

Acredita-se, então, que esses fatores podem estar associados aos resultados da semiquantificação via ERD. Entretanto, a configuração de amostragem utilizada neste estudo já foi comprovadamente eficiente para a modelagem de outras propriedades do solo, como carbono orgânico e atributos texturais, utilizando também de outros métodos estatísticos (TEN CATEN et al., 2014). Mesmo apresentando limitações de uso, o espectrorradiômetro utilizado neste trabalho demonstrou eficiência operacional em estudos de campo com a cultura da soja e alho, além de mapeamentos com agricultura de precisão (SAFANELLI et al., 2014; SAFANELLI et al. 2015; SAFANELLI et al., 2015b).

## 5 CONCLUSÃO

Foram identificados os minerais hematita, goetita e maghemita nos Latossolos da bacia hidrográfica do rio Marombas. A ocorrência desses minerais está associada às condições de pedogênese e às condições climáticas da região.

A ERD demonstrou ser ineficiente para a estimativa da relação hematita/(hematita+goetita) diante das configurações utilizadas neste estudo. A configuração iluminação/amostra/sensor influenciou nos resultados obtidos via ERD.

Os procedimentos estatísticos foram totalmente desenvolvidos na linguagem de programação R e estão disponibilizados em anexo.

## REFERÊNCIAS

- ADAMCHUCK, V.; VISCARRA-ROSSEL, R. A. Special issue on proximal soil sensing. **Geoderma**, v. 199, 2013.
- ALMEIDA, J.; MAÇANEIRO, K. C.; KLAMT, E. Mineralogia da fração argila de solos vermelhos com horizontes superficiais brunados do planalto de lages (SC). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 24, p. 815-828, 2000.
- ALVARES, C. A. et al. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, p. 711-728, 2013.
- BAHIA, A. S. R. S. et al. Procedures using diffuse reflectance spectroscopy for estimating hematite and goethite in Oxisols of São Paulo, Brazil. **Geoderma**. v. 5, p. 150-156. 2015.
- CAMARGO, L. A. et al. Mapping of clay, iron oxide and adsorbed phosphate in Oxisols using diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**. v. 251-252. p. 124-132. 2015.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**: structure, properties, reactions, occurrence and uses. New York: VCH Publishers, 1996. 573 p.
- CORREA, M. M. et al. Caracterização de óxidos de ferro de solos do ambiente tabuleiros costeiros. **Revista Brasileiro de Ciência do Solo**. v. 32, p. 1017-1031. 2008.
- DONAGEMMA, G. K et al. **Manual de métodos de análises de solos**. Dados eletrônicos. 2. ed. rev. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230 p. Documento 132.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solo. **Manual e métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Solos do Estado de Santa Catarina**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2004.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3. ed. rev. ampl. Brasília, DF: Embrapa, 2013. 353 p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **2015: Ano Internacional dos Solos**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/ano-internacional-dos-solos>> Acesso em: 15 jan. 2016.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Status of the World's Soil Resources (SWSR) – Main Report**. Rome, Italy: Food and Agriculture Organization of the United Nations and Intergovernmental Technical Panel on Soils. 2015.

GOUDIE, A. S. **The human impact on the natural environment: past, present and future**. 7. ed. Wiley-Blackwell. 2013. 424 p.

HARTEMINK, A. E.; MINASNY, B. Towards digital soil morphometrics. **Geoderma**, v. 230-231, p. 305–317, out. 2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Manual Técnico da Vegetação Brasileira**. Arquivo PDF. 2. ed. rev. ampl. Rio de Janeiro: IBGE. 2012. 275 p.

INDA JUNIOR, A. V. **Caracterização de goethita e hematita em solos poligenéticos**. 2002. 123 f. Tese (Doutorado) - Programa de pós-graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2002.

INDA JUNIOR, A. V.; KAMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 27. p. 1139-1147. 2003.

KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5 M NaOH concentration treatment for iron oxides in solis. **Clays and Clay Minerals**, v. 30, n. 6, p. 401-408, 1982.

MCBRATNEY, A.; MENDONÇA SANTOS, M.; MINASNY, B. On digital soil mapping. **Geoderma**, v. 117, n. 1-2, p. 3–52, nov. 2003.

NORRISH, K. & TAYLOR, M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. **Journal of Soil Science**, v. 12, p. 294-306, 1961.

PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C. Formas extraíveis de ferro em solos do estado do Rio de Janeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 23, p. 371-382. 1999

R CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. Disponível em: <<http://www.R-project.org/>>. 2014.

SAFANELLI, J. L. et al. Diferenciação de *Euphorbia heterophylla* L. em lavoura de soja utilizando espectrorradiometria. In: **XXVI CONGRESSO BRASILEIRO DE CARTOGRAFIA**, 2014, Gramado. Mapas conectando o Brasil e a América do Sul, 2014. p. 1-6.

SAFANELLI, J. L. et al. Estabelecimento de zonas de manejo a partir da resposta espectral do solo relacionada ao teor de matéria orgânica. In: **XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO**, João Pessoa - PB. 2015.

SAFANELLI, J. L. et al. Sensoriamento proximal para caracterização e diferenciação espectral in situ de cultivares de alho. In: **XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO**, João Pessoa - PB. 2015b.

SANTOS, H. G. et al. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 5. ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. 100 p.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M.J.E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. **Analytical Chemistry**, v. 36 n. 8, p. 1627–39. 1964.

SCHEINOST, A. C et al. Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxide minerals in soils. **Clays and Clay Minerals**, v. 46, n. 5, p. 528-536, 1998.

SELLITO, V. M. Comparing two different spectroscopy techniques for the characterization of soil iron oxides: Diffuse versus bi-directional reflectance. **Geoderma**. v. 149, p. 2-9. 2009.

SILVA NETO, L. de F. et al. Óxidos de ferro em latossolos tropicais e subtropicais brasileiros em plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 32, p. 1873-1881. 2008.

STEVENS, A.; RAMIREZ-LOPEZ, L. **An introduction to the prospectr package**. R package Vignette R package version 0.1.3. 2013.

TEN CATEN, A. et al. Digital soil morphometrics via a low-cost radiometer for estimating soil organic carbon and texture. In: **Proceedings 6th Global Workshop on Digital Soil Mapping**, Nanjing, 11-14 November 2014. Zhang, G.-L., Brus, D., Liu, F., Song, X.-D., Lagacherie, P. (Eds.), Cap.20, p249-257, ISBN 978-981-10-0414-8, No prelo.

TORRENT, J.; BARRÓN, V. Diffuse reflectance spectroscopy. In: Soil Science Society of America. **Methods of soil analysis - Part 5: Mineralogical Methods**. Madison, WI: Soil Science Society of America. 2008. p. 367:385.

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

ZORNOZA, R. et al. Near infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 40, p. 1923-1930, 2008.

## ANEXOS

### Anexo 1 – Códigos utilizados na modelagem dos dados espectrais dos Latossolos da bacia hidrográfica do rio Marombas na linguagem de programação R.

```
##### IMPORTAÇÃO E PRÉ-TRATAMENTOS #####

#Importação dos dados
radoxidos_moido =
read.csv("Radiometria_oxidos_moido.csv",
  sep = ";", header = TRUE, dec = ".")
atributos =
read.csv("Oxidos.csv", sep = ";", header = TRUE, dec = ",")

#Pacote de processamento
require("prospectr")

#Suavização
radoxidos_moido_suav =
savitzkyGolay(data.matrix(radoxidos_moido[,-1]), 0, 3, 25)
matplot(seq(400,1000,by=1), t(radoxidos_moido_suav[,64:664]), type = "l")

#Transformação Kubelka-Munk
radoxidos_moido_trans =
((1-radoxidos_moido_suav)^2)/(2*radoxidos_moido_suav)
matplot(seq(400,1000,by=1), t(radoxidos_moido_trans[,64:664]), type =
"l")

#Segunda Derivada (m=2)
#Função polinomial de segunda ordem (p=3) e janela de 15 nm (w=15)
radoxidos_moido_2der =
savitzkyGolay(radoxidos_moido_trans,p=3, m=2, w=15)
matplot(seq(400,1000,by=1), t(radoxidos_moido_2der[,57:657]), type = "l")

#Função para amostragem das amostras
vp = function(amostra){
  pico = NULL
  vale = NULL
  for(i in 2:(length(amostra)-1))
  {
    if(amostra[i+1] < amostra[i] & amostra[i-1] < amostra[i])
    {
      p = amostra[i]
      pico = rbind(pico, p)
    }
    if(amostra[i+1] > amostra[i] & amostra[i-1] > amostra[i])
    {
      v = amostra[i]
      vale = rbind(vale, v)
    }
  }
  return(rbind(pico, vale))
}

##### GOETITA #####

#Amostr1
```

```

matplot(seq(400,460,by=1), radoxidos_moido_2der[1,57:117], xlab =
"Wavelength (nm)",
        ylab = '2-Derivative', type = "l", main = "2-derivada-moido -
Amostra 1")
amostra = radoxidos_moido_2der[1,57:117]
wavelength = seq(400, 460, by=1)
dados = data.frame(wavelength, amostra)
selecao = vp(amostra)
selecao_dados = dados[c(match(selecao, dados$amostra)),]
selecao_dados$ID = seq(1:nrow(selecao_dados))
selecao_dados
points(selecao_dados, pch = 19, col = 'red')
goe1 = (abs(selecao_dados[12,2])+selecao_dados[6,2])

##### HEMATITA #####

#Amostr1
matplot(seq(480,650,by=1), radoxidos_moido_2der[1,138:308], xlab =
"Wavelength (nm)",
        ylab = '2-Derivative', type = "l", main = "2-derivada-moido -
Amostra 1")
axis(side=1, at=seq(480, 650, by=10))
amostra = radoxidos_moido_2der[1,138:308]
wavelength = seq(480, 650, by=1)
dados = data.frame(wavelength, amostra)
selecao = vp(amostra)
selecao_dados = dados[c(match(selecao, dados$amostra)),]
selecao_dados$ID = seq(1:nrow(selecao_dados))
selecao_dados
points(selecao_dados, pch = 19, col = 'red')
hem1 = (abs(selecao_dados[17,2])+selecao_dados[8,2])

##### MODELAGEM #####

attach(atributos)

XRD_amp = hematita.g.kg/(hematita.g.kg+goetita.g.kg)
goetita_amp = c(goe1, goe2, goe3, goe4, goe5, goe6, goe7, goe8, goe9,
goe10, goe11, goe12, goe13, goe14, goe15, goe16, goe17, goe18, goe19,
goe20, goe21, goe22, goe23, goe24, goe25, goe26, goe27, goe28, goe29,
goe30, goe31, goe32, goe33, goe34, goe35, goe36)

hematita_amp = c(hem1, hem2, hem3, hem4, hem5, hem6, hem7, hem8, hem9,
hem10, hem11, hem12, hem13, hem14, hem15, hem16, hem17, hem18, hem19,
hem20, hem21, hem22, hem23, hem24, hem25, hem26, hem27, hem28, hem29,
hem30, hem31, hem32, hem33, hem34, hem35, hem36)

Oxidos_amp = hematita_amp/(hematita_amp+goetita_amp)

#Estatistica descritiva
summary(XRD_amp)
a=mean(XRD_amp)
b=sd(XRD_amp)
b
CV_XRD_amp=(b/a)*100
CV_XRD_amp

summary(Oxidos_amp)
a = mean(Oxidos_amp)

```

```

b = sd(Oxidos_amp)
b
CV_Oxidos_amp = (b/a)*100
CV_Oxidos_amp

modelo = lm(XRD_amp ~ Oxidos_amp)
summary(modelo)
plot(Oxidos_amp, XRD_amp, , xlab = "H/(H+G) via ERD", ylab = "H/(H+G) via
DRX")
abline(modelo)
shapiro.test(rstudent(modelo))
plot(modelo)

opar = par(no.readonly = TRUE)
par(mfrow = c(2,1))
hist(XRD_amp)
hist(Oxidos_amp)
par(opar)

opar = par(no.readonly = TRUE)
par(mfrow = c(2,1))
XRD_trans = asin(XRD_amp)
hist(XRD_trans)
Oxidos_trans = log(Oxidos_amp)
hist(Oxidos_trans)
par(opar)

modelo2 = lm (XRD_trans ~ Oxidos_trans)
summary(modelo2)
plot(Oxidos_trans, XRD_trans, xlab = "H/(H+G) via ERD", ylab = "H/(H+G)
via DRX")
abline(modelo2)
shapiro.test(rstudent(modelo2))

opar = par(no.readonly = TRUE)
par(mfrow = c(1,2))
plot(Oxidos_amp, XRD_amp, , xlab = "H/(H+G) via ERD", ylab = "H/(H+G) via
DRX")
abline(modelo)
plot(Oxidos_trans, XRD_trans, xlab = "H/(H+G) via ERD transformada", ylab =
"H/(H+G) via DRX transformada")
abline(modelo2)
par(opar)

## TRIANGULO TEXTURAL ##

require(soiltexture)

atributos = read.csv("Dados_totais_TCC.csv", sep = ";", header = TRUE,
dec = ".")
atributos = atributos[1:44,]

proportions = data.frame(
  "CLAY" = c(atributos[1:44,5]),
  "SILT" = c(atributos[1:44,6]),
  "SAND" = c(atributos[1:44,4]))
proportions = proportions/10

```

```
TT.plot(class.sys="SiBCS13.TT", tri.data = proportions, cex = 1.5, col =  
"blue", lang = "pt", main = "Triangulo Textural", grid.col = "white",  
frame.bg.col = "white", lwd.axis = 2, class.lab.col = "black", pch = 20)  
  
TT.classes.tbl(class.sys="SiBCS13.TT", collapse = NULL)
```