



## ESPECTROSCOPIA NIR NA PREDIÇÃO DA MINERALOGIA DE SOLOS DESENVOLVIDOS DE ARENITO E BASALTO NO ESTADO DO PARANÁ

Jaqueline Cazado Felix<sup>1</sup>, Pedro Rodolfo Siqueira Vendrame<sup>2</sup>, Geisi Loures Guerra<sup>3</sup>, Rosana Kostecki de Lima<sup>4</sup>, Thierry Becquer<sup>5</sup>, Maria de Fátima Guimarães<sup>6</sup>

**RESUMO:** O objetivo deste trabalho foi avaliar o emprego da espectroscopia de infravermelho próximo na predição de atributos mineralógicos de solos desenvolvidos de arenito e basalto no Estado do Paraná. No total, foram utilizadas 224 amostras coletadas de 60 - 80 cm. Foram determinados os teores de  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , por ataque sulfúrico, e calculados os teores de caulinita e gibbsita. Além disso, foram coletados os espectros de todas as amostras, nos comprimentos de onda de 1100 – 2500 nm. Modelos lineares de regressão foram construídos e testados para o conjunto de solos, de acordo com o material de origem. Os atributos mineralógicos apresentaram correlação com as bandas de absorção dos espectros. No entanto, os modelos gerados a partir do banco de amostras de solos oriundos de basalto e arenito conjuntamente, não foram satisfatórios.

**PALAVRAS-CHAVE:** Basalto. Arenito, Caulinita. Óxidos de ferro. NIR.

### INTRODUÇÃO

A natureza do mineral e sua concentração determinam propriedades importantes do solo, como a capacidade de troca catiônica, disponibilidade de nutrientes, estrutura, cor, entre outras (Schulze, 2002; Osman, 2013).

O método de determinação da mineralogia mais utilizado é a difração de raios X (DRX), método qualitativo (Whitting e Allardice, 1986), que pode ser considerado lento. Na tentativa de desenvolver um método mais rápido técnicas de espectroscopia de reflectância difusa tem sido empregadas (Terra et al., 2015; Ramarosan et al., 2018). Os minerais do solo absorvem a luz nos comprimentos de onda do UV, Visível, NIR e MIR. As assinaturas espectrais são devido à forte absorção dos grupos OH,  $SO_4$ ,  $CO_3$ , além de combinações fundamentais de  $H_2O$  e  $CO_2$  (White e Roth, 1986).

O objetivo do trabalho foi utilizar a espectroscopia de infravermelho próximo na predição de atributos mineralógicos de solos tropicais.

<sup>1</sup>Doutoranda em Agronomia, Universidade Estadual de Londrina, [jcazfelix@yahoo.com.br](mailto:jcazfelix@yahoo.com.br).

<sup>2</sup>Professor do Departamento de Geociências, Universidade Estadual de Londrina, [vendrame@uel.br](mailto:vendrame@uel.br).

<sup>3</sup>Doutoranda em Ciência Animal, Universidade Estadual de Londrina, [geisi\\_guerra@hotmail.com](mailto:geisi_guerra@hotmail.com).

<sup>4</sup>Mestranda em Geografia, Universidade Estadual de Londrina, [rosanakostecki@hotmail.com](mailto:rosanakostecki@hotmail.com).

<sup>5</sup>Pesquisador do Institut de Recherche pour le Développement – França, [thierry.becquer@ird.fr](mailto:thierry.becquer@ird.fr).

<sup>6</sup>Professora do Departamento de Agronomia, Universidade Estadual de Londrina, [mfatima@uel.br](mailto:mfatima@uel.br).



## **MATERIAL E MÉTODOS**

Em quatro áreas das regiões norte e noroeste do Estado do Paraná, coletou-se 224 amostras de solos desenvolvidos de basalto e de arenito, na camada 60 – 80 cm. As amostras foram secas ao ar, peneiradas a 2,0 mm, antes da realização das análises de referência.

A determinação dos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{as}}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{as}}$ ,  $\text{SiO}_2^{\text{as}}$  foram realizadas por ataque sulfúrico (Teixeira et al., 2017). Os resultados obtidos foram utilizados no cálculo dos teores de caulinita ( $\text{Ct}^{\text{as}}$ ) e gibbsita ( $\text{Gb}^{\text{as}}$ ). Também foram calculadas as razões  $\text{RKGb}^{\text{as}}$ , e as relações moleculares  $\text{Ki}^{\text{as}}$  ( $\text{Ki} = \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ) e  $\text{Kr}^{\text{as}}$  ( $\text{Kr} = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ) (Reatto et al., 2008).

Para a coleta dos espectros, 5,0 g de cada amostra foi colocada em cubeta com lente de quartzo de 0,05 m de diâmetro. As leituras foram realizadas em um espectrometro modelo Foss NIRS System XDS (Foss NIR System, Silver Spring, MD, USA), a cada 2 nm, na região do Vis-NIR, e cada espectro foi constituído pela média de 32 leituras.

Para a construção e validação dos modelos de predição, utilizou-se os comprimentos de onda na faixa do infravermelho próximo, entre 1100 e 2500 nm. Diferentes combinações de transformações dos espectros foram testadas (pré-tratamentos): primeira e segunda derivadas isoladas e combinadas com diferentes polinômios e intervalo de suavização; normalização padronizada do sinal (SNV), com e sem correção de linha de base do espectro (SVND); correção da linha de base isolada (Detrend) (Barnes et al., 1989).

Após a coleta dos espectros, uma análise de componentes principais (ACP) foi utilizada. Na sequência, utilizou-se a distância de Mahalanobis (H) para separar os grupos para a criação dos modelos, com 2/3 das amostras para calibração (150 amostras) e 1/3 para validação (74 amostras).

A regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) foi utilizada para relacionar as respostas espectrais com os teores das análises de referência. O pré-tratamento empregado para a realização da ACP e da PLS foi SNV.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os teores médios de  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{as}}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{as}}$  e  $\text{SiO}_2^{\text{as}}$  foram de 174 g  $\text{kg}^{-1}$ , 183 e 157 g  $\text{kg}^{-1}$ , respectivamente. As elevadas amplitudes para os teores de óxidos totais podem ser atribuídas as diferenças nos materiais de origem (tabela 1).

[Digite texto]

**Tabela 1.** Análise exploratória das características mineralógicas de solos desenvolvidos de basalto e arenito, Estado do Paraná.

<b>Basalto e Arenito (224 amostras)</b>					
<b>Atributos</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Média</b>	<b>Máximo</b>	<b>DP</b>	<b>CV %</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>as</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	58,26	174,82	446,58	82,70	47,30
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>as</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	61,30	183,63	531,51	81,33	44,29
<b>SiO<sub>2</sub><sup>as</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	28,03	157,76	306,56	71,60	45,39
<b>Ct<sup>as</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	60,30	338,87	658,46	153,80	45,39
<b>Gb<sup>as</sup> g kg<sup>-1</sup></b>	0,00	76,22	516,79	58,78	77,12

A caulinita apresentou alta correlação com os espectros NIR. As maiores correlações foram encontradas em 1236 – 1646 nm e 1860 – 2130 nm, corroborando com Ramaroson et al. (2018).

**Tabela 2.** Coeficiente de correlação de Pearson entre os atributos mineralógicos e a intensidade de absorvância nas regiões de absorção para os solos de basalto e arenito.

<b>Atributos</b>	<b>1236 – 1646</b>	<b>1860 - 2128</b>	<b>2130 – 2260</b>	<b>2356 – 2408</b>
	<b>Nm</b>			
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>as</sup></b>	-0,85*	0,92*	0,67*	0,80*
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>as</sup></b>	-0,86*	0,89*	0,71*	0,82*
<b>SiO<sub>2</sub><sup>as</sup></b>	-0,90*	0,91*	0,76*	0,85*
<b>Ct<sup>as</sup></b>	-0,90*	0,91*	0,76*	0,85*
<b>Gb<sup>as</sup></b>	-0,40*	0,46*	0,31*	0,39*

\*Significativo a 5% de probabilidade.

Para a etapa de calibração observou-se bons resultados para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>as</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>as</sup>, SiO<sub>2</sub><sup>as</sup> e Ct<sup>as</sup>, com maiores valores de R<sup>2</sup><sub>c</sub>, menores valores de SEC<sub>c</sub>, e RPD<sub>c</sub> > 2. Os resultados do ataque sulfúrico são amplamente utilizados nos estudos de gênese e mineralogia. Os resultados encontrados para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>as</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>as</sup>, SiO<sub>2</sub><sup>as</sup> na etapa de calibração foram melhores do que os encontrados por Vendrame et al. (2012) e Ramaroson et al. (2018).

**Tabela 3.** Parâmetros da etapa de calibração dos modelos NIRS para características mineralógicas de solos de arenito e basalto, Estado do Paraná.

<b>Atributos</b>	<b>N</b>	<b>SEC<sub>c</sub></b>	<b>RMSEC<sub>c</sub></b>	<b>R<sup>2</sup><sub>c</sub></b>	<b>RPD<sub>c</sub></b>	<b>RER<sub>c</sub></b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>as</sup></b>	149	16,86	16,80	0,95	4,57	14,32
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>as</sup></b>	149	18,94	18,87	0,93	3,89	11,40
<b>SiO<sub>2</sub><sup>as</sup></b>	149	26,94	26,85	0,85	2,62	9,07
<b>Ct<sup>as</sup></b>	149	57,87	57,68	0,85	2,62	9,07
<b>Gb<sup>as</sup></b>	149	23,72	23,63	0,69	1,80	7,37



A etapa de validação da predição foi desenvolvida apenas para os atributos com valores de  $R^2_c > 0,70$  na etapa de calibração.

No conjunto total de amostras, não foi possível validar os modelos de predição, devido a utilização conjunta de materiais de origem muito discrepantes. Uma alternativa será a confecção de modelos utilizando os materiais de origem separadamente.

## CONCLUSÕES

Os atributos mineralógicos apresentaram correlação com as bandas de absorção dos espectros, com destaque para  $Fe_2O_3^{as}$ ,  $Al_2O_3^{as}$ ,  $SiO_2^{as}$  e  $Ct^{as}$ .

## REFERÊNCIAS

- Barnes, R.J.; Dhanoa, M.S.; Lister, S.J. Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra. **Appl Spectrosc**, v.43, n.5, p.772-777, 1989. <https://doi.org/10.1366/0003702894202201>
- Osman, K.T. **Soils: principles, properties and management**. New York: Springer, 2013. 271p.
- Ramaroson, V.H.; Becquer, T.; SÁ, S.O.; Razafimahatra, H.; Delarivière, J.L.; Blavet, D.; Vendrame, P.R.S.; Rabeharisoa, L.; Rakotondrazafy, A.F.M. Mineralogical analysis of ferralitic soils in Madagascar using NIR spectroscopy. **Catena**, v.169, p.102-109, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2017.07.016>
- Reatto, A.; Bruand, A.; Martins, E.S.; Muller, F.; Silva, E.M.; Carvalho, O.A. Variation of the kaolinite and gibbsite content at regional and local scale in Latosols of the Brazilian Central Plateau. **C R Geosci**, v.340, p.741 – 748, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2008.07.006>
- Schulze, D.G. An Introduction to Soil Mineralogy. In: DIXON, J.B.; SCHULZE, D.G. **Soil Mineralogy with Environmental Applications**. 7 ed. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA. 2002. p. 1-36.
- Teixeira, P.C.; Campos, D.V.B.; Fontana, A. Ataque Sulfúrico. In: Teixeira, P.C.; Donagemma, G.K.; Fontana, A.; Teixeira, W.G. **Manual de análise de solo**. 3.ed. rev. e ampl. – Brasília, DF: Embrapa, 2017. p.255-257.
- Terra, F.S.; Demattê, J.A.M.; Viscarra Rossel, R.A. Spectra libraries for quantitative analyses of tropical Brazilian soils: Comparing vis-NIR and mid-IR reflectance data. **Geoderma**, v. 255-256, p. 81-93, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.04.017>
- Vendrame, P.R.S.; Marchão, R.L.; Brunet, D.; Becquer, T. The potential of NIR spectroscopy to predict soil texture and mineralogy in Cerrado Latosols. **Eur J Soil Sci**, v.63, p.743-753, 2012. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2012.01483.x>
- White, J. L.; Roth, C. B. Infrared spectroscopy. In: Campbell, G. S.; Jackson, R. D., *et al* (Ed.). **Methods of Soil Analysis, Part. I: Physical and Mineralogical Methods**. 2. Wisconsin, EUA,; Madison, 1986. p.291–326.
- Whitting, L.D.; Allardice, W.R. X-ray diffraction techniques. In: Klute, A., ed. **Methods of soil analysis**. Part 1. Physical and mineralogical methods. 2 ed. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.331-359.