

Artigo

Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Análise de Componentes Principais para Investigação de Solos Submetidos a Diferentes Usos da Terra na Amazônia Oriental Brasileira

Silva, J. C. A.; Signor, D.; Brito, A. M. S. S.;* Cerri, C. E. P.; Camargo, P. B.; Pereira, C. F.

Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (1), 51-62. Data de publicação na Web: 24 de janeiro de 2020

<http://rvq.sbq.org.br>

Near Infrared Spectroscopy and Principal Components Analysis for Investigation of Soils Submitted to Different Land Uses in the Brazilian Eastern Amazon

Abstract: The study of soil is important due to its direct relation to the food supply, and the maintenance and improvement of environmental conditions. In this work, an analytical method was developed based on near infrared spectroscopy (NIR) and principal component analysis (PCA) to study an Oxisol submitted to different land uses (primary forest; secondary forest; fruit growing; horticulture; degraded pasture; improved pasture and annual agriculture.) in the Brazilian Eastern Amazon. The results of PCA using diffuse reflectance spectra showed 97 % of the total variance explained in PC1 and PC2, indicating the formation of four sample groups related to different uses and linked to the physico-chemical attributes (contents of carbon, nitrogen, potassium and density) of the soil. The analytical method developed, based on NIR spectra and PCA, is a promising way to identify soils subjected to different uses.

Keywords: Soil; PCA; infrared; brazilian amazon.

Resumo

O estudo do solo é importante devido à sua relação direta com a oferta de alimentos e a manutenção e melhoria das condições ambientais. Neste trabalho, um método analítico foi desenvolvido com base na espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e análise de componentes principais (PCA) para estudar um Latossolo Amarelo submetido a diferentes usos da terra (floresta primária; floresta secundária; fruticultura; horticultura; pastagem degradada; pastagem melhorada e agricultura anual) na Amazônia Oriental brasileira. Os resultados da PCA usando espectros de refletância difusa, apresentaram 97 % da variância total explicada em PC1 e PC2, indicando a formação de quatro grupos de amostras relacionados a diferentes usos e atributos físico-químicos (quantidade de carbono, nitrogênio, potássio e densidade) do solo. O método analítico desenvolvido, baseado em espectros NIR e PCA, é uma forma promissora para identificar solos submetidos a diferentes usos.

Palavras-chave: Solo; PCA; infravermelho; amazônia brasileira.

* Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica de Serra Talhada, Avenida Gregório Ferraz Nogueira S/N, CEP 56909-535, Serra Talhada - PE, Brasil.

 andrea.monteiros@ufrpe.br
DOI: [10.21577/1984-6835.20200006](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200006)

Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Análise de Componentes Principais para Investigação de Solos Submetidos a Diferentes Usos da Terra na Amazônia Oriental Brasileira

José Cícero Alves Silva,^a Diana Signor,^b Andréa Monteiro Santana Silva Brito,^{c,*} Carlos Eduardo Pellegrino Cerri,^d Plínio Barbosa de Camargo,^e Claudete Fernandes Pereira^f

^a Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Química, Programa de Pós-graduação em Química, Rua Dom Manuel de Medeiros s/n, Dois Irmãos, CEP: 52171-900, Recife - PE, Brasil.

^b Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), Embrapa Semiárido, Rodovia BR 428, km 152, CEP 56302-970, caixa postal 23, Petrolina - PE, Brasil.

^c Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica de Serra Talhada, Avenida Gregório Ferraz Nogueira S/N, CEP 56909-535, Serra Talhada - PE, Brasil.

^d Universidade de São Paulo, Departamento de Ciência do Solo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Avenida Pádua Dias 11, CEP 13418-900, Piracicaba - SP, Brasil.

^e Universidade de São Paulo, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Avenida Centenário 303, CEP 13416-903, Piracicaba - SP, Brasil.

^f Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Química Fundamental, Avenida Anibal Fernandes S/N, CEP 50740-560, Recife - PE, Brasil.

*andrea.monteiros@ufrpe.br

Recebido em 08 de julho de 2019. Aceito para publicação em 12 de dezembro de 2019

1. Introdução

2. Parte Experimental

2.1. Coleta de amostras e análise físico-química

2.2. Análise espectroscópica e tratamento quimiométrico

3. Resultados e Discussão

4. Conclusão

1. Introdução

O solo pode ser visto como o meio natural onde há o desenvolvimento das plantas terrestres e de onde é retirada a maior parte dos alimentos consumidos no mundo.¹ Do ponto de vista ambiental, o solo funciona como uma espécie de filtro para a água e o ar. Além disso, muitos processos diferentes ocorrem nos solos, que

são controlados por fatores físicos, químicos e biológicos que estão inter-relacionados.² Portanto, o estudo dessa matriz complexa é de suma importância para a compreensão desses processos.²⁻⁴ Para conhecer o solo é necessário definir suas características naturais e avaliar a interação entre o uso e ocupação histórica do solo, as atividades de gestão, a composição e estrutura do ecossistema, perturbações naturais ou antrópicas, processos biogeoquímicos, clima

e hidrologia local/regional.^{5,6} Por exemplo, a matéria orgânica que exerce grande influência nas características do solo, é afetada diretamente por mudanças no uso da terra, em particular pela conversão de ecossistemas nativos para áreas de agricultura e pecuária.^{7,8}

Muitas vezes a falta do conhecimento do histórico de uso da terra dificulta a formulação de políticas de conservação e recuperação de áreas degradadas. Em trabalhos anteriores foram observados que as mudanças no uso da terra podem provocar efeitos profundos na estrutura e funcionamento dos ecossistemas terrestres.⁹ Como por exemplo, alterações na complexidade dos sistemas ecológicos,⁹ aumento da erosão e degradação dos solos,⁹⁻¹⁰ implicações nos recursos hídricos¹¹ e mudanças no ciclo bioquímico.⁹ Assim, o estudo do histórico de uso da terra é essencial para tomar decisões mais acertadas a respeito das atividades e conservação do solo.

A classificação dos solos é importante por permitir o enquadramento em grupos cujas características possibilitam determinar a melhor finalidade do uso e o manejo que mais se adequa a um determinado tipo. No Brasil, essa classificação é feita por meio do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, o SiBCS.^{12,13} É importante ressaltar que o SiBCS passa constantemente por modificações, com o propósito de apontar a realidade do solo no País, quer seja com a alteração de conceitos já existentes ou surgimento de novos. Segundo a Embrapa (2013),¹² são seis os níveis de categorização usados de acordo com o SiBCS na classificação de solos brasileiros. Do mais geral para o específico, são eles: Ordens, Subordens, Grandes Grupos, Subgrupos, Famílias e Séries. Segundo esta publicação, a classificação é feita em 13 ordens: Argilossolo, Cambissolo, Chernossolo, Espodossolo, Gleissolo, Latossolo, Luvisolo, Neossolo, Nitossolo, Organossolo, Planossolo, Plintossolo e Vertissolo.^{12,14} Para se efetuar a correta classificação de um determinado solo é necessário conhecer algumas de suas características químicas, físicas e biológicas. Esse conhecimento é obtido por meio da determinação de seus atributos diagnósticos (parâmetros físico-químicos), ou seja, suas características e propriedades.^{1,15} Tais propriedades são também determinadas para avaliar as condições em que se apresenta o solo para definir estratégias de manejo quando necessário. Neste trabalho, o solo estudado é classificado como Latossolo e foi coletado na região

da Amazônia Oriental brasileira,¹⁶ em regiões submetidas a diferentes usos em São Luís, no estado do Maranhão. O município possui altitude média de quatro metros acima do nível do mar, clima tropical, quente e úmido, com temperatura média de 32 °C ao longo do ano e precipitação anual de 2326 mm, distribuída em duas estações bem distintas: o período chuvoso, que vai de janeiro a julho, e o período seco, entre agosto e dezembro.¹⁷ São Luís está localizada sobre duas formações geológicas: a formação de Aluviões Flúvio-marinhos e a formação Itapecuru. A primeira apresenta tendência à formação de Cambissolos e Neossolos, nas áreas de depósitos areno-siltosos, e Vertissolos ou Gleissolos, onde há deposição de argila. A formação Itapecuru, que abrange regiões do Centro-Norte e Centro-Oeste do Maranhão, constitui-se de arenitos finos. As principais classes de solo desta formação são Argissolos, Plintossolos e Latossolos, constituídos de areia fina e silte com baixa capacidade de retenção de cátions.¹⁷

De acordo com o SiBCS¹² existem diversos parâmetros que são investigados para especificar a que ordem uma determinada amostra de solo pertence, bem como inferir sobre suas condições de produtividade. Entre esses podem ser citados os de natureza física, como análise granulométrica, argila dispersa em água, grau de floculação, densidade do solo e das partículas, porosidade, entre outros, e aqueles de natureza química, pH, sódio e potássio trocáveis, acidez trocável, cálcio e magnésio trocáveis, alumínio trocável, carbono, nitrogênio, fósforo, enxofre, entre outros.¹⁸ Pode-se ainda citar a presença de carbono e nitrogênio, sendo esses dois elementos relacionados com a fertilidade dos solos.^{19,20} O conhecimento da presença do carbono no solo é importante na investigação de problemas ambientais, por exemplo, por possuir relação com o efeito estufa e o aquecimento global. Em relação especificamente a qualidade física do solo, alguns trabalhos apontam a importância da avaliação da densidade indicando-a como um fator determinante da compactação do solo, a qual é responsável por diminuir a capacidade de produtividade do mesmo devido a menor aeração e disponibilidade de água, o que acarreta na menor produtividade da cultura presente no solo, entre outros aspectos.^{2, 21-27}

Os métodos normalmente usados em laboratório para determinação dos parâmetros de qualidade do solo são, na sua maioria, laboriosos,

necessitam do uso de reagentes químicos que levam a geração de resíduos, aumentam os custos e requerem a destruição da amostra.^{21,23,28} Alternativamente aos métodos de referência para análise dos solos, tem-se a espectroscopia no infravermelho, sendo considerada uma técnica não destrutiva, econômica, rápida e que não usa reagentes tóxicos.²⁹⁻³² No entanto, os espectros obtidos nas análises espectroscópicas, em particular, na região do infravermelho próximo (NIR) nem sempre são de fácil compreensão, pois existem níveis de energia vibracionais que se sobrepõem, originando bandas de combinação e sobretons. Principalmente em amostras complexas, como as de solo, que devido as muitas características da matriz, como conteúdo de argila, matéria orgânica, mineralogia, nível de umidade e rigidez da superfície, as bandas são dificilmente atribuídas.^{33,34} Para facilitar a interpretação dos dados obtidos, uma técnica utilizada é quimiometria.

A quimiometria pode ser definida como a aplicação de métodos matemáticos e estatísticos na análise de dados de natureza multivariada visando à extração da maior quantidade de informações.^{35,36} Dentro da quimiometria, existem várias ferramentas para análise de dados, entre as quais está a análise de componentes principais (PCA), cujo objetivo é tomar conhecimento da estrutura dos dados buscando visualizar similaridades e diferenças entre um conjunto de amostras em estudo e reduzir a dimensionalidade desses.^{22,35,36}

Para realizar o cálculo da PCA, que visa a redução da dimensionalidade dos dados, as amostras saem de um espaço de muitas dimensões e são reorganizadas, como pontos, em um espaço de dimensões reduzidas definido pelas componentes principais (PCs).²² A PCA, consiste na decomposição da matriz X (matriz de dados) em um produto de outras duas matrizes, T e P, que são os escores e pesos, respectivamente. Além dessas, tem-se ainda nos cálculos a matriz E que é referente aos resíduos deixados pelo modelo. Desse modo a PCA é calculada pela equação abaixo:^{22,36}

$$X = TP^T + E$$

A primeira componente principal, PC1, é traçada de modo a explicar a maior variância dos dados, e as demais são plotadas de modo ortogonal

à primeira permitindo explicar a variância dos dados que não foi explicada na PC1.^{22,36} O número de componentes principais é racionalizado para a construção do modelo de acordo com o percentual de variância explicada.^{35,36}

Nesse sentido, esforços voltados ao desenvolvimento de metodologias para a análise de solos tem sido cada vez mais objeto de interesse por parte de pesquisadores tanto da ciência do solo como das várias áreas correlatas.^{26,28,37,38}

Por exemplo, no trabalho de Oliveira e colaboradores (2013)³⁹ o uso de medidas de reflectância difusa na região VIS-NIR combinada com a análise de componentes principais (PCA) (com apenas duas componentes) foi suficiente para discriminar 11 perfis de solo em quatro topossequências em diferentes Latossolos. Os autores perceberam que as regiões espectrais de 700nm e 2200 a 2300nm sofrem influências devido a matéria orgânica e óxidos de ferro (700nm) e minerais, como caulinita (2200 e 2300 nm). As respostas foram afetadas não apenas pelo conteúdo desses constituintes, mas também pela composição dos minerais. A espectroscopia nas regiões do infravermelho próximo e região do visível também já foi utilizada, como demonstra um estudo realizado por Rossel e Webster (2011).⁴⁰ No trabalho, os autores utilizaram medidas de reflectância para identificação de horizontes de solos australianos, bem como a distinção de diferentes ordens de solo.

Haché e colaboradores (2007)⁴¹ discriminaram práticas agrícolas convencionais e de conservação usando as características espectrais do solo e do trigo. No trabalho desenvolvido, os autores entenderam que os espectros dessas duas matrizes não poderiam ser utilizados independentes para discriminar tratamentos (interações entre fontes de cultivo e nutrientes), a menos que os espectros fossem normalizados e um método como PCA fosse utilizado.

Terra e colaboradores (2018)⁴² utilizaram espectros NIR e PCA para avaliar sua capacidade de separar amostras de solos que possuíssem graus de intemperismo distintos, tendo em vista que este efeito provoca modificações nas características físicas e químicas de um determinado solo, consequentemente essas mudanças se refletiram nas características espectrais para as amostras avaliadas. Obtiveram êxito utilizando duas componentes principais, as quais foram capazes de explicar um total de 80 % da variância dos

dados, e com estas distinguiram as amostras em seis grupos que possuíam características distintas quanto ao grau de intemperismo.

Assim, dentro deste contexto, no presente trabalho, a espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) em conjunto com a análise de componentes principais (PCA) foi utilizada para estudar um Latossolo Amarelo submetido a diferentes usos da terra (floresta primária; floresta secundária; fruticultura; horticultura; pastagem degradada; pastagem melhorada e agricultura anual) na Amazônia Oriental brasileira.

2. Parte Experimental

2.1. Coleta das amostras e análise físico-química

As amostras foram coletadas dentro do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA, campus Maracanã), em São Luís-MA.

Um total de 105 amostras de um Latossolo Amarelo, sob diferentes usos, foram coletadas tendo sido cinco pontos de coleta em três profundidades de amostragem (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm). As amostras de solos usadas neste trabalho foram designadas por códigos, em função do uso no momento da coleta, sendo estes: S1 – floresta primária (vegetação nativa, área de preservação, mesmo uso ao longo dos anos); S2 – floresta secundária (foi desmatada para implantação de culturas perenes (fruticultura). Permanece em pousio há 20 anos, desde a erradicação do pomar); S3 – fruticultura (desmatada no início da década de 1980, para cultivo de café. A partir da metade da década de 1980, o café foi substituído por frutíferas. No momento da coleta das amostras havia cultivo de coco anão, banana, citrus. Recebe irrigação por microaspersão durante o período seco do ano); S4 – horticultura (o cultivo de hortaliças foi iniciado no ano de 2010, após cerca de 10 anos de pousio, período no qual uma vegetação secundária, semelhante à descrita anteriormente, se estabeleceu. Antes de ser mantida em pousio (vegetação secundária), esta área era destinada ao cultivo de espécies perenes (fruticultura), constituindo, portanto, uma cronosequência de usos da terra: vegetação nativa, fruticultura, vegetação secundária, horticultura. A área de horticultura é irrigada na época seca do ano

e recebe frequentes adições de compostos orgânicos.); S5 - pastagem degradada (convertida de vegetação nativa para pastagem há mais de 35 anos. A forrageira é *Brachiaria brizantha* cv. *Marandu* e apresenta elevada infestação por plantas daninhas); S6 - pastagem melhorada (convertida de vegetação nativa para pastagem simultaneamente com a área de pastagem degradada. Há 10 anos, a então pastagem degradada foi substituída e convertida em capineira de *Pennisetum purpureum*, que é irrigada e recebe três cortes anuais, após os quais é feita adubação com 140 kg há⁻¹ de N. No início de cada ano também é feita adubação com 160 kg ha⁻¹ de P₂O₅ e 160 kg ha⁻¹ de K₂O) e S7 - agricultura anual (convertida diretamente de vegetação nativa para o uso atual. Nessa área são feitos cultivos alternados de milho, feijão-caupi, arroz e mandioca, todos em preparo convencional. O plantio é feito na época chuvosa (janeiro a julho) e, após a colheita, a área é deixada em pousio durante a época seca (agosto a dezembro). Após as coletas, as amostras foram secas ao ar e passadas em peneira com malha de 2 mm. Em seguida, foram submetidas as análises para caracterização de atributos físicos e químicos do solo.

A caracterização físico-química das amostras seguiu a metodologia padrão da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.^{12,18,43} Vale ressaltar, que o foco deste trabalho não foi realizar as análises físico-químicas, mas usar as amostras em parceria com Signor *et al.* (2018)⁴³ para associar os agrupamentos observados na análise de componentes principais, de acordo com os diferentes usos do solo.

2.2. Análise espectroscópica e tratamento quimiométrico

Inicialmente, todas as amostras de solos foram peneiradas usando peneira com *Mesh* 35 para obtenção da mesma granulometria (0,5 mm). As amostras foram estocadas num dessecador sob as condições de temperatura entre 24 e 28°C e umidade entre 40 % e 60 %. Os espectros NIR das amostras de solos utilizadas neste trabalho foram registrados utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR (Frontier 89064 Perkin Elmer, Beaconsfield, UK), utilizando-se um acessório de reflectância difusa NIRA (L120-0351). Todos os espectros foram registrados na região entre 700 e 2500 nm, resolução de 1,25x10⁶nm e média de 32 varreduras.

A temperatura ambiente foi controlada em $24^{\circ}\text{C} \pm 1$. Para cada amostra, foram registrados quatro espectros rotacionando o frasco de vidro (ângulos de 45°) que contém a amostra, a fim de obter uma melhor amostragem, totalizando 420 espectros.

Para o tratamento quimiométrico dos dados, inicialmente, foram testadas diferentes técnicas de pré-processamento dos dados espectrais: correção multiplicativa de espalhamento (MSC, do inglês *Multiplicative Scatter Correction*), padronização normal de sinal (SNV, do inglês *Standard Normal Variate*), correção de linha de base (*off set*), suavização e primeira derivada com algoritmo *Savitzky-Golay*, polinômio de segunda ordem variando-se o tamanho das janelas entre 3 e 51 pontos. A análise exploratória dos dados foi então realizada utilizando-se a análise de componentes principais (PCA), testando-se diferentes faixas espectrais. Todos os dados foram centrados na média e a validação dos modelos foi realizada utilizando-se o método de validação cruzada total (*full cross validation*). A detecção de amostras anômalas foi realizada utilizando-se os gráficos dos escores e resíduos em função da influência (*leverage*). Todos os cálculos foram realizados usando o pacote quimiométrico The Unscrambler® X, versão 10.2.

3. Resultados e Discussão

A região de 1330 a 2500 nm foi inicialmente escolhida para o presente estudo visto que, as informações espectrais abaixo de 1330 nm não foram informativas, além de se apresentarem bastante ruidosas. A Figura 1 apresenta os espectros NIR de reflectância difusa das 105

amostras, onde é possível observar três regiões (1360 a 1430, 1860 a 2020 e 2140 a 2260 nm, sendo esta última a de maior intensidade). Os principais constituintes dos solos são a matéria orgânica, argilo-minerais, óxidos de ferro e quantidade de umidade.^{33,34,39}

Os espectros apresentam bandas de absorção entre 1300 e 1450 nm, atribuídas ao primeiro sobretom de ligações N–H e primeiro sobretom das bandas de combinação de ligações C–H. Nesta região também são observadas bandas atribuídas a ligações Si–OH (1390 nm). Em torno de 1900 nm, observa-se uma banda larga atribuída ao primeiro sobretom das ligações O–H. Acima de 2000 nm são observadas bandas atribuídas às combinações de vibrações de ligações C–H, O–H e N–H.⁴⁴

Como pode ser observado na Figura 1, há uma variação sistemática da linha de base devido aos efeitos de espalhamento da radiação. Para correção dessa variação, entre as técnicas de pré-processamento que foram testadas, o melhor resultado foi obtido com o uso da primeira derivada com filtro *Savitzky-Golay*, polinômio de segunda ordem e janela de três pontos. O resultado deste pré-processamento é apresentado na Figura 2, sendo esta a melhor condição para obtenção de separação de grupos na PCA.

A PCA realizada com essa região espectral requereu três componentes principais para explicar 98 % da variância total dos dados espectrais. Um exame dos pesos nas três primeiras componentes PC1, PC2 e PC3 (Figura 3) para esta PCA, revelou que para PC1 (90 %) e PC2 (7 %), os maiores pesos são observados para as regiões entre 1330 nm e 1450 nm (primeiro sobretom de N–H e combinações de ligações C–H) e acima

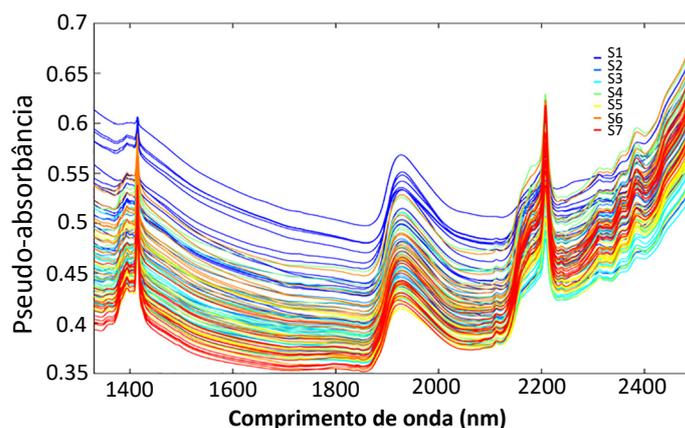


Figura 1. Espectros de pseudo-absorbância (dados brutos) das amostras de solo

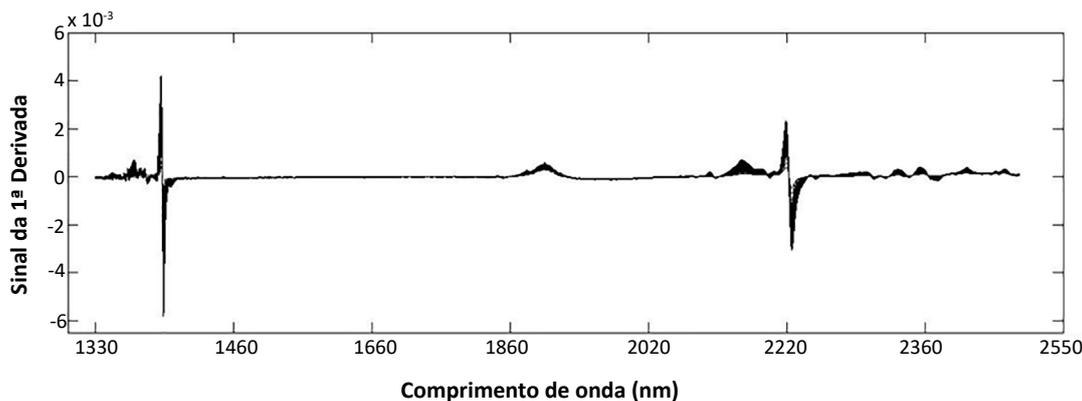


Figura 2. Espectros NIR das amostras de solo pré-processados por 1ª Derivada com suavização por filtro *Savitzky-Golay* e janela de 3 pontos

de 2000 nm (combinação de ligações C–H, O–H e N–H). No caso da PC3, que explica apenas 1 % da variância total dos dados, os maiores pesos são observados para a banda referente às ligações O–H (em torno de 1900 nm). Além disso, como pode ser observado na Figura 3, a região entre 1500 nm e 1800 nm não apresenta informações relevantes em nenhuma das três componentes principais.

Com base nesses resultados, realizou-se uma nova PCA, excluindo-se a região entre 1450 e 2100 nm (área do retângulo na Figura 3), e o resultado obtido é apresentado na Figura 4. Há quatro agrupamentos das amostras de acordo com o tipo de uso dos solos (grupo 1: amostras S2 e S4; grupo 2: amostras S7; grupo 3: amostras S5 e S6 e grupo 4: amostras S1 e S3). A variância explicada por PC1 (90 %) e PC2 (7 %), totaliza 97 % da variância total dos dados espectrais.

Para associação do agrupamento obtido na PCA foram usados alguns parâmetros de qualidade

do solo, seus valores médios com desvio padrão são apresentados na Tabela 1. Vale ressaltar, que para tais parâmetros o presente trabalho não contempla uma discussão aprofundada, tendo em vista que estes foram utilizados apenas para visualização de relações com os agrupamentos observados no tratamento quimiométrico dos dados e que o objetivo deste estudo não foi a caracterização físico-química dos solos usados para a obtenção dos espectros NIR e na análise exploratória por PCA.

É importante ainda frisar, que se tratando de amostras de solo, que é uma matriz complexa, a escolha dos parâmetros indicados na Tabela 1, foi uma tentativa de enfatizar alguns parâmetros mais relacionados ao tipo de uso da terra. Por exemplo, nas amostras S5 e S6 que tiveram como uso a pastagem, o parâmetro densidade é de grande importância, uma vez que o pisoteio intenso de animais em solos causa a compactação, o que conseqüentemente ocasiona severa redução

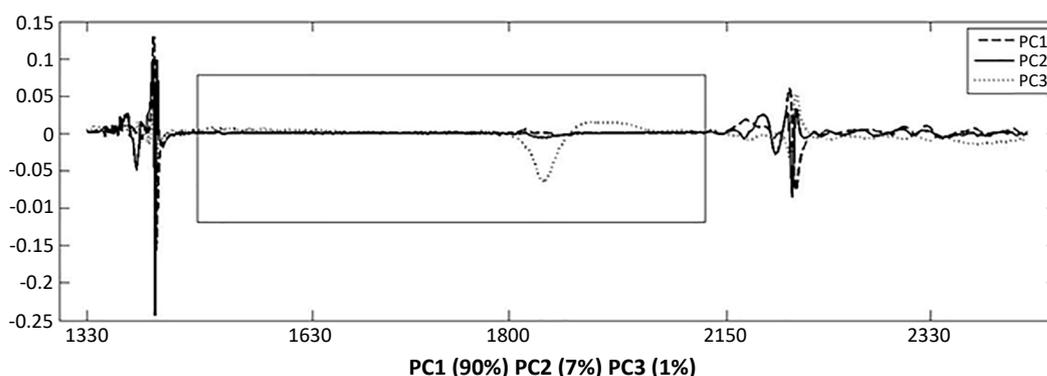


Figura 3. Pesos (*loadings*) para as três primeiras componentes principais. O retângulo ilustra a área excluída (1450 nm a 2100 nm)

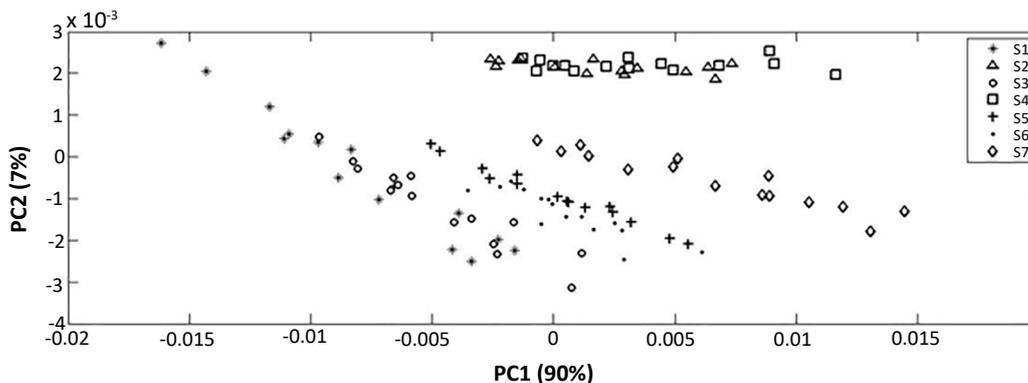


Figura 4. Gráfico dos escores PCA (PC1 x PC2). S1: floresta primária; S2: floresta secundária; S3: fruticultura; S4: horticultura; S5: pastagem degradada; S6: pastagem melhorada; S7: agricultura anual

na macroporosidade, aumento da densidade do solo e redução da infiltração de água nas camadas mais superficiais do solo.⁴⁵ As alterações dependem principalmente do tipo de solo, da textura e do teor de matéria orgânica. A elevada pressão exercida pelos animais sobre o solo se deve ao fato de seu peso se concentrar em uma pequena área do casco.⁴⁶ Então, com base nas características dos grupos formados, escolhemos parâmetros mais relacionados aos diferentes usos, de forma que na tabela 1, não teremos os mesmos parâmetros para os diferentes grupos formados.

Os grupos observados na PCA podem ser explicados pelo fato das amostras serem provenientes de áreas que formam cronossequências,⁴³ ou seja, essas amostras tiveram o mesmo uso em um dado momento ao longo do tempo. As amostras do grupo 1 (S2 e S4), com valores positivos para PC1 e PC2, correspondem a amostras coletadas em áreas de floresta secundária (capoeira) e horticultura, respectivamente. Para as amostras S2,

inicialmente a área era cultivada com fruticultura, após o término deste uso, no entanto, a área permaneceu em pousio por mais de 20 anos e, em seguida, desenvolveu vegetação secundária.

As outras amostras incluídas neste grupo (S4, horticultura) vêm de uma área que foi inicialmente destinada à fruticultura. Após o término desta atividade de cultivo, esta terra permaneceu em pousio por cerca de 10 anos, onde também desenvolveu vegetação secundária. Somente em 2010, o cultivo de hortaliças nessa área foi implementado. Então, essas áreas formam uma cronossequência: floresta nativa, fruticultura, floresta secundária e horticultura.

Assim, as duas áreas que constituem o grupo 1, possuem histórico de uso da terra semelhante, o que justifica seu agrupamento como observado. Os níveis de C e N nessas áreas confirmam a similaridade de suas características. O teor médio de carbono foi de 0,73 % e 0,71 % para S2 e S4, respectivamente, e em relação ao teor de nitrogênio, ambas as áreas tiveram uma média de 0,05 %.

Tabela 1. Atributos do solo (Média ± desvio padrão) usados para avaliar os grupos da PCA.*

Grupo 1		Grupo 2		Grupo 3		Grupo 4	
S2	S4	S7	S5	S6	S1	S3	
		K	DS	DS	DS	DS	
%C	%C	(cmol _c dm ⁻³)	(g cm ⁻³)				
0,73 ± 0,18	0,71 ± 0,23				1,37 ± 0,11	1,43 ± 0,16	
% N	% N	0,06 ± 0,04	1,53 ± 0,05	1,52 ± 0,07	% N	% N	
0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,02				0,06 ± 0,02	0,05 ± 0,01	

DS: densidade do solo; S1: floresta primária; S2: floresta secundária; S3: fruticultura; S4: horticultura; S5: pastagem degradada; S6: pastagem melhorada; S7: agricultura anual.

*Dados fornecidos por Signor e colaboradores

Signor e colaboradores (2018)⁴³ avaliaram a quantidade e a qualidade da matéria orgânica do solo nessas áreas e encontraram características semelhantes em vegetação secundária (S2) e horticulturas (S4), o que pode ser decorrente das práticas de preparo do solo na horticultura, as quais minimizam as perdas de C devido à adição frequente de fertilizantes orgânicos. Além disso, esses autores calcularam o índice de manejo de carbono para todos os usos avaliados no presente estudo e observaram valores similares para as áreas de horticultura, vegetação secundária e vegetação nativa.

O grupo 2 apresentou valores positivos para PC1 e valores negativos para PC2, e é formado pelas amostras S7 da agricultura anual (cultivo convencional). Esse uso é caracterizado pelo plantio de grãos na estação chuvosa (janeiro a julho), que foi o uso da área até o momento da coleta do solo. Ao contrário de outros usos da terra, esta área não passou por vários tipos de cultivo antes da amostragem. Assim, para essas amostras, o solo mudou da vegetação nativa diretamente para uma finalidade agrícola anual. Portanto, suas características não sofreram as mesmas modificações que as demais, justificando sua separação em um grupo isolado das outras amostras. Além disso, as concentrações de K trocável no solo nessas amostras foram de $0,06 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, que foi maior do que em todas as outras áreas. Signor e colaboradores (2018)⁴³ também observaram que esse uso foi muito diferente dos demais avaliados, principalmente nos atributos biológicos, o que indica que os microrganismos do solo estão sob estresse, possivelmente devido à qualidade e / ou quantidade dos resíduos da cultura.

O grupo 3, composto pelas amostras S5 e S6, incluiu pastagem degradada e pastagem melhorada, respectivamente. Ambas as áreas foram convertidas de vegetação nativa para área de pastagem há mais de 35 anos, constituindo-se em outra cronosequência: vegetação nativa, pastagem degradada e pastagem melhorada. Essas amostras foram incluídas no mesmo grupo (Figura 4), devido a essa semelhança suportada pelos valores de densidade do solo, que foram de $1,53 \text{ g cm}^{-3}$ e $1,52 \text{ g cm}^{-3}$, para S5 e S6, respectivamente. Todas essas observações concordam com aquelas apresentadas por Signor e colaboradores (2018)⁴³ que afirmam que a pastagem degradada avaliada está perdendo $0,34 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ de C, enquanto

a pastagem bem manejada tem o estoque de solo C semelhante ao do solo sob vegetação nativa. Além disso, a conversão da vegetação nativa em pastagem degradada reduziu o C adicionado recentemente em 38 % ($0,04 \text{ g kg}^{-1} \text{ ano}^{-1}$), mas a melhoria da pastagem levou à recuperação de C nessa fração ($0,07 \text{ g kg}^{-1} \text{ ano}^{-1}$),⁴³ o que poderia explicar porque a área de S6 (pastagem melhorada) estava mais próxima da vegetação nativa (S1) do que a S5 (pastagem degradada) (Figura 4).

Finalmente, o grupo 4 apresentou valores negativos para PC1 e são formados pelas amostras dos usos S1 e S3 que correspondem às áreas de floresta primária e fruticultura, respectivamente. A formação deste grupo pode ser explicada pelo fato de que a área das amostras S3 sempre foi dedicada ao cultivo de espécies perenes. Assim, não houve grande variação no manejo do solo, principalmente revolvendo-o ao longo do tempo, o que teria levado a uma maior variabilidade de suas características. Nestas amostras, as densidades médias foram de aproximadamente $1,4 \text{ g cm}^{-3}$ para as duas áreas e o teor médio de nitrogênio foi similar, sendo 0,06 % para S1 e 0,05 % para S3. Portanto, o solo da fruticultura permaneceu com características próximas ao da mata nativa. Apesar disso, Signor e colaboradores (2018)⁴³ observaram diferenças na qualidade da matéria orgânica do solo entre as áreas S1 e S3.

4. Conclusão

O presente estudo demonstrou a viabilidade da espectroscopia NIR aliada a análise de componentes principais (PCA) para diferenciar amostras de solos provenientes de áreas submetidas a diferentes usos da terra em um Latossolo Amarelo da Amazônia Oriental brasileira. Os espectros NIR apresentaram informações relevantes para o agrupamento das amostras de solos de acordo com seu tipo de uso e atributos físico-químicos (quantidade de carbono, nitrogênio, potássio e densidade) e a PCA apresentou 97 % da variância total explicada em PC1 e PC2. É importante ressaltar que a união dessas técnicas se apresentou como um modo rápido e não destrutivo de avaliar diferenças provenientes dos atributos dos solos que tem sua constituição modificada por diferentes práticas de

manejo empregadas durante os variados tipos de usos da terra.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), ao Grupo de Instrumentação e Análise Química (GIAQ/UAST/UFRPE), ao Laboratório de Combustíveis (LAC) do Departamento de Engenharia Química (DEQ/UFRPE), ao Laboratório de Ecologia Isotópica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP) e a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), Embrapa Semiárido. FACEPE/NUQAAPE (APQ-0346-1.06/14), CNPq/FAPESP/INCTAA (Proc. Nº 573894/2008, FAPESP 2008/57808-1) e à professora M. F. Pimentel do Departamento de Engenharia Química da UFPE pelo uso dos softwares The Unscrambler X, versão 10.2 (CAMO S.A.) e MATLAB® R2010a 7.10.0.499, MathWorks.

Referências Bibliográficas

- ¹ Coordenação de recursos naturais e estudos ambientais; *Manual técnico de pedologia*, n. 4, 3a ed.; IBGE: Rio de Janeiro, 2015. [Link]
- ² Guedes, E. M. S.; Fernandes, A. R.; Lima, H.V.; Serra, A. P.; Costa, J. R.; Guedes, R.S. Impacts of different management systems on the physical quality an Amazon Oxisol. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* **2012**, *36*, 1269. [CrossRef]
- ³ Wastowski, A.D.; Rosa, G. N.; Cherubin, M. R.; Rigon, J.P.G. Caracterização dos níveis de elementos químicos em solo, submetido a diferentes sistemas de uso e manejo, utilizando espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF). *Química Nova* **2010**, *33*, 1449. [CrossRef]
- ⁴ Vezanni, F. M. Mielniczuk, J. Uma visão sobre qualidade do solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* **2009**, *33*, 743. [CrossRef]
- ⁵ Oertel, C.; Matschullat, J.; Zurba, K.; Zimmermann, F.; Erasmi, S. Greenhouse gas emissions from soils: A review. *Chemie der Erde* **2016**, *76*, 327. [CrossRef]
- ⁶ Nunes, A. N. Changes in landscape and ecosystem services agricultural abandonment and soil organic carbon variation. *Cadernos de Geografia* **2019**, *39*, 7. [CrossRef]
- ⁷ Araújo, R.; Goedert, W. J.; Lacerda, M. P. Qualidade de um solo sob diferentes usos e sob Cerrado nativo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* **2007**, *31*, 1099. [CrossRef]
- ⁸ Matoso, S. C. G.; Silva, A. N.; Pereira, E. C. F.; Colleta, Q. P.; Maia, E. Frações de carbono e nitrogênio de um Latossolo vermelho-amarelo sob diferentes usos na Amazônia brasileira. *Acta Amazonica* **2012**, *42*, 231. [CrossRef]
- ⁹ Walker, B.; Canadell, J.; Ingram, J.; *The terrestrial biosphere and global change. Implications for natural and managed ecosystems*. University Press: Cambridge, 1999.
- ¹⁰ Roxo, M. J.; Mourão, J. M.; Casimiro, P.C. Políticas agrícolas, mudanças de uso do solo e degradação dos recursos naturais – Baixo Alentejo Interior. *Mediterrâneo* **1998**, *12*, 167.
- ¹¹ Van Shaar, J.; Haddeland, I.; Lettenmaier, D. Effects of land-cover changes on the hydrological response of interior Columbia River basin forest catchments. *Hydrological Processes* **2002**, *16*, 2499. [CrossRef]
- ¹² Santos, H. G.; Jacomine, P. K. T.; Anjos, L. H. C.; Oliveira, V. Á.; Oliveira, J. B.; Coelho, M. R.; Almeida, J. A.; Filho, J.C. A.; Lumberras, J. F.; Cunha, T. J. F.; *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*, 5a. ed., rev. e ampl. Embrapa: Brasília, 2018. [Link]
- ¹³ Pontes, M. J. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal da Paraíba, Brasil, 2009. [Link]
- ¹⁴ Deon, D. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2013.
- ¹⁵ Silva, A. K. T.; Guimarães, J. F. T.; Lemos, V. P.; Costa, M. L.; Kern, D. C. Mineralogia e geoquímica de perfis de solo com terra preta arqueológica de Bom Jesus de Toncantins, Sudeste da Amazônia. *Revista Acta Amazonica* **2012**, *42*, 477. [CrossRef]
- ¹⁶ Machado, M. R.; Camara, R.; Sampaio, P. T.B.; Pereira, M. G.; Ferraz, J. B. S. Land cover changes affect soil chemical attributes in the Brazilian Amazon. *Acta Scientiarum* **2017**, *39*, 385. [CrossRef]
- ¹⁷ Moura, M. C. S.; Lopes, A. L. C.; Moita, G. C.; Moita Neto, J. M. Estudo multivariado de solos urbanos da cidade de Teresina. *Química Nova* **2006**, *29*, 429. [CrossRef]
- ¹⁸ Claessen, M. E. C.; *Manual de Métodos de Análise de Solo*, Coord. Téc.: Barreto, W. O., 2a. ed., rev., Embrapa: Rio de Janeiro, 1997.
- ¹⁹ Mendes, F. G.; Melloni, E. G. P.; Melloni, R. Aplicação de atributos físicos do solo no estudo da qualidade de áreas impactadas, em Itajubá/MG. *Cerne* **2006**, *12*, 211.

- ²⁰ Carvalho, J. V. S.; Mendonça, E. S.; Scala Júnior, N. L.; Reis, C.; Reis, E. L.; Schaefer, C. E. G. R. Caracterização potenciométrica de substâncias húmicas extraídas de solos da Antártica Marítima. *Química Nova* **2013**, *36*, 1338. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Cezar, E.; Nanni, M. R.; Demattê, J. A. M.; Chicati, M. L.; Oliveira, R. B. Estimativa de atributos do solo por meio de espectroradiometria difusa. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* **2013**, *37*, 858. [[CrossRef](#)]
- ²² Souza, A. M.; Poppi, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. *Química Nova* **2012**, *35*, 223. [[CrossRef](#)]
- ²³ Grinand, C.; Barthès, B. G.; Brunet, D.; Kouakoua, E.; Arrouays, D.; Jolivet, T.; Caria, G.; Bernoux, M. Prediction of soil organic and inorganic carbon contents at a national scale (France) using MIR-infrared reflectance spectroscopy (MIRS). *European Journal of Soil Science* **2012**, *63*, 141. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Santiago, W. R.; Vasconcelos, S. S.; Kato, O. R.; Bispo, C. J. C.; Rangel-Vasconcelos, L. G. T.; Castalani, D. C. Nitrogênio Mineral e Microbiano em Sistemas Agroflorestais com Palma de Óleo na Amazônia Oriental. *Acta Amazonica* **2013**, *43*, 395. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Godoy, S. G.; Stone, L. F.; Ferreira, E. P. B.; Cobucci, T.; Lacerda, M. C. Physical, chemical and biological soil attributes as impacted by successive rice crops. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2013**, *17*, 1278. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Al-Asadi, R. A.; Mouazen, A. M. Combining frequency domain reflectometry and visible and near infrared spectroscopy for assessment of soil bulk density. *Soil Tillage Research* **2014**, *135*, 60. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Sequeira, C. H.; Wills, S. A.; Seybold, C. A.; West, L. T. Predicting soil bulk density for incomplete datasets. *Geoderma* **2014**, *213*, 64. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Conforti, M.; Buttafuoco, G.; Leone, A. P.; Aucelli, P. P. C.; Robustelli, G.; Scarcigila, F. Studying the relationship between water-induced soil erosion and soil organic matter using Vis-NIR spectroscopy and geomorphological analysis: a case study in southern Italy. *Catena* **2013**, *110*, 44. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Zhang, L.; Yang, X. M.; Drury, C. F.; Chantigny, M.; Gregorich, E.; Miller, J.; Bittman, S.; Reynolds, D.; Yang, J. Infrared spectroscopy prediction of organic carbon and total nitrogen in soil and particulate organic matter from diverse Canadian agricultural regions. *Canadian Journal of Soil Science* **2018**, *98*, 77. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ McDowell, M. L.; Bruland, G. L.; Deenik, J. L.; Grunwald, S.; Knox, N. M. Soil total carbon analysis in Hawaiian soils with visible, near-infrared and mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma* **2012**, *189*, 312. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Bilgili, A. V.; Akbas, F.; Van ES, H. M. Combined use of hyperspectral VNIR reflectance spectroscopy and kriging to predict soil variables spatially. *Precision Agriculture* **2011**, *12*, 395. [[CrossRef](#)]
- ³² Reeves, J. B.; Smith, D. B. The potential of mid-infrared and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for determining major - and trace-element concentration in soils from a geochemical survey of North America. *Applied Geochemistry* **2009**, *24*, 1472. [[CrossRef](#)]
- ³³ Madeira, J.; Bédidi, A.; Pouget, M.; Cerveille, B.; Flay, N. Spectral (MIR) determination of kaolinite and gibbsite contents in lateritic soils. *C. R. Académie des Sciences, Paris* **1995**, *321*, 119. [[Link](#)]
- ³⁴ Jaconi, A.; Vos, C.; Don, A. Near infrared spectroscopy as an easy and precise method to estimate soil texture. *Geoderma* **2019**, *337*, 906. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Wold, S.; Esbensen, K.; Geladi, P.; *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **1987**, *2*, 37. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Beebe, K. R.; Randy, J. P.; Seasholtz, M. B.; *Chemometrics: A practical guide*, Wiley-Interscience: New York, 1998.
- ³⁷ Sarkhot, D.; Grunwald, S.; Ge, Y.; Morgan, C. L. S. Comparison and detection of total and available soil carbon fractions using Visible/NEAR infrared reflectance spectroscopy. *Geoderma* **2011**, *164*, 22. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Kuang, B.; Tekin, Y.; Mouaze, A. M. Comparison between artificial neural network and partial least squares for on-line visible and near-infrared spectroscopy measurement of soil carbon organic, pH and clay content. *Soil Tillage Research* **2015**, *146*, 243. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Oliveira, J. F.; Brossard, M.; Vendrame, P. R. S.; Mayi III, S.; Corazza, E. J.; Marchão, R. L.; Guimarães, M. F. Soil discrimination using diffuse reflectance Vis-NIR spectroscopy in a local toposequence. *C.R. Geoscience* **2013**, *345*, 446. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Rossel, R. A. V. e Webster, R. Predicting Soil Properties from the Australian Soil Visible-Near Infrared Spectroscopic Database. *European Journal of Soil Science* **2012**, *63*, 848. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Hachéa, C.; Shibusawa, S.; Sasao, A.; Suhama, T.; Sah, B.P. Field-derived spectral characteristics to classify conventional and conservation agricultural practices. *Computers and Electronics in Agriculture* **2007**, *57*, 47. [[CrossRef](#)]

⁴² Terra, F. S.; Demattê, J. A.M.; Viscarra Rossel, R. A. Proximal spectral sensing in pedological assessments: VIS–NIR spectra for soil classification based on weathering and pedogenesis. *Geoderma* **2018**, *318*, 123. [[CrossRef](#)]

⁴³ Signor, D.; Deon, M. D.; Camargo, P. B.; Cerri, C. E. P. Quantity and quality of soil organic matter as a sustainability index under different land uses in Eastern Amazon. *Scientia Agricola* **2018**, *75*, 225. [[CrossRef](#)]

⁴⁴ Workman JR., J.; Weyer, L. *Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy*. CRC Press: New York, 2008.

⁴⁵ Flores, J. P. C. Atributos físicos do solo e rendimento de soja em sistema plantio direto em integração lavoura pecuária com diferentes pressões de pastejo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* **2007**, *31*, 771. [[CrossRef](#)]

⁴⁶ Willatt. S.T.; Pullar, D.M. Changes in soil physical properties under grazed pastures. *Australian Journal of Soil Research* **1983**, *22*, 343. [[CrossRef](#)]