

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP  
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**ESTIMAÇÃO DE ATRIBUTOS DO SOLO POR  
ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA  
E SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA  
NO CONTEXTO DA PAISAGEM**

**Angélica Santos Rabelo de Souza Bahia**

Engenheira Agrônoma

2016

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP  
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**ESTIMAÇÃO DE ATRIBUTOS DO SOLO POR  
ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA  
E SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA  
NO CONTEXTO DA PAISAGEM**

**Angélica Santos Rabelo de Souza Bahia**

**Orientador: Prof. Dr. José Marques Júnior**

**Coorientador: Prof. Dr. Newton La Scala Júnior**

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Unesp, Câmpus de Jaboticabal, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutora em Agronomia (Ciência do Solo)

**2016**

Bahia, Angélica Santos Rabelo de Souza  
B151e Estimação de atributos do solo por espectroscopia de reflectância difusa e suscetibilidade magnética no contexto da paisagem / Angélica Santos Rabelo de Souza Bahia. -- Jaboticabal, 2016  
xv, 133 p. : il. ; 29 cm

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2016

Orientador: José Marques Júnior

Coorientador: Newton La Scala Júnior

Banca examinadora: Antonio Carlos de Azevedo, Zigomar Menezes de Souza, Marcílio Vieira Martins Filho, Glauco de Souza Rolim

Bibliografia

1. Mineralogia da fração argila. 2. Emissão de CO<sub>2</sub> do solo. 3. Relação solo-paisagem. 4. Funções de pedotransferência. 5. Geoestatística. 6. Pedometria. I. Título. II. Jaboticabal-Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias.

CDU 631.4:549

Ficha catalográfica elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação – Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação - UNESP, Câmpus de Jaboticabal.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

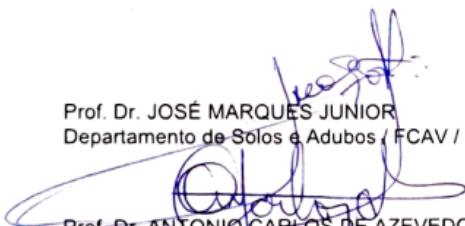
TÍTULO: ESTIMAÇÃO DE ATRIBUTOS DO SOLO POR ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA E SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA NO CONTEXTO DA PAISAGEM

**AUTORA: ANGÉLICA SANTOS RABELO DE SOUZA BAHIA**

**ORIENTADOR: JOSÉ MARQUES JUNIOR**

**COORIENTADOR: NEWTON LA SCALA JUNIOR**

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em AGRONOMIA (CIÊNCIA DO SOLO), pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. JOSÉ MARQUES JUNIOR  
Departamento de Solos e Adubos / FCAV / UNESP - Jaboticabal



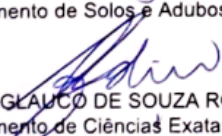
Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DE AZEVEDO  
Departamento de Solos e Adubos / ESALQ/USP - Piracicaba/SP



Prof. Dr. ZIGOMAR MENEZES DE SOUZA  
Departamento de Água e Solo / Universidade Estadual de Campinas - Campinas/SP



Prof. Dr. MARCÍLIO VIEIRA MARTINS FILHO  
Departamento de Solos e Adubos / FCAV / UNESP - Jaboticabal



Prof. Dr. GLAUCO DE SOUZA ROLIM  
Departamento de Ciências Exatas / FCAV / UNESP - Jaboticabal

Jaboticabal, 28 de outubro de 2016.

## **DADOS CURRICULARES DO AUTOR**

**ANGÉLICA SANTOS RABELO DE SOUZA BAHIA** – Filha de Maria Lúcia dos Santos Frazão e Laércio de Araújo Rabelo, nasceu em São Paulo – SP, no dia 17 de fevereiro de 1984. Em março de 2005 ingressou no Curso de Engenharia Agrônômica pela Universidade Estadual Paulista - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias - Campus de Jaboticabal - SP. Foi bolsista de iniciação científica no período de 2005 a 2009. Em julho de 2012 obteve o título de Mestre em Agronomia (Produção Vegetal) pela Universidade Estadual Paulista - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias - Campus de Jaboticabal - SP, com bolsa de estudos pelo Programa FAPESP de Pesquisa sobre Mudanças Climáticas Globais – PFPMCG. Em agosto de 2012 ingressou no Curso de Doutorado em Agronomia (Ciência do Solo) pela Universidade Estadual Paulista - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias - Campus de Jaboticabal - SP, desenvolvendo o Projeto de Pesquisa "Espectroscopia de Reflectância Difusa e Suscetibilidade Magnética na predição e mapeamento dos atributos do solo em diferentes Compartimentos da Paisagem" (FAPESP Proc. nº 2013/17552-6). Atua na área de Agronomia, com ênfase em Gênese, Morfologia e Classificação dos Solos, Pedometria, Agricultura de Precisão e Agricultura Sustentável, trabalhando principalmente nos seguintes temas: mineralogia, relação solo-paisagem, emissão de CO<sub>2</sub> do solo, variabilidade espacial, geoestatística, análise multivariada e mapeamento de zonas de manejo específico com base em técnicas de quantificação indireta (espectroscopia de reflectância difusa e suscetibilidade magnética). Membro ativo do Grupo de Pesquisa Caracterização do Solo para fins de Manejo Específico (CSME) da UNESP Campus de Jaboticabal e do CNPq desde agosto de 2010. No mês de outubro de 2016, submeteu-se à banca para a defesa de Tese, sendo aprovada como Doutora em Agronomia.

E tudo quanto fizerdes, fazei-o de todo o coração, como ao Senhor, e não aos homens, Sabendo que recebereis do Senhor o galardão da herança, porque a Cristo, o Senhor, servis.

**Colossenses 3**

Ora, a fé é o firme fundamento das coisas que se esperam,  
e a prova das coisas que se não vêem.  
Pela fé entendemos que os mundos pela palavra de Deus foram criados;  
de maneira que aquilo que se vê não foi feito do que é aparente.  
Portanto, sem fé é impossível agradar a Deus;  
porque é necessário que aquele que se aproxima dEle  
creia que Ele existe, e que é galardoador dos que o buscam.

**Hebreus 11**

## **Ser Mãe**

Deixei a natureza transformar-me  
Com todas suas leis  
Tive o prazer de sentir um bebê no meu ventre  
Chorei na maternidade,  
Troquei fralda,  
Passei noites acordada,  
Desfrutei a sensação de amamentar,  
Ensinei a comer,  
Ensinei a andar,  
Chorei no primeiro dia de escolinha  
Talvez tenha deixado algumas pessoas de lado,  
Talvez não tivesse tempo para dar atenção para as amigas  
Pode ser que me relaxei um pouco com minha aparência  
Ou quem sabe não tive nem tempo para pensar nisso  
Pode ser que deixei alguns projetos pela metade  
Ou talvez porque não conciliava com meu horário familiar  
Momento algum joguei nada para o alto  
Na verdade segurei com as duas mãos  
Tudo o que vi cair do céu  
Porém permiti  
A mão de Deus me tocar  
Para ser uma verdadeira mãe

**Mara Chan**



## **DEDICO**

Aos homens da minha vida: Eliel de Souza Bahia e Eliel de Souza Bahia Filho

O primeiro me conquistou no começo da minha graduação

Já o segundo foi o melhor presente que recebi na minha vida, já no final do Doutorado

Vocês são a razão da minha vida, e, para vocês é que estão voltados todos os meus esforços

Amo vocês

## **OFEREÇO**

A Deus, porque é fiel

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pelo dom da vida e por ser o meu redentor. Sou imensamente grata por ter-me sido concedida a benção de ser mãe de um menino lindo e abençoado, uma pessoa que mudou minha vida mesmo antes de chegar aos meus braços.

Ao meu amado esposo Eliel de Souza Bahia, que desde quando nos conhecemos aceitou dividir sua vida comigo, me dando suporte em todos os aspectos. Agradeço por toda paciência, dedicação, motivação, carinho e incentivo.

À minha mãe Maria Lúcia dos Santos Frazão, minha vizinha Iracema Pereira dos Santos e meus irmãos Alan Santos Rabelo, Ana Aline Santos da Silva e Antônio Olavo dos Santos Frazão, além das minhas cunhadas Fernanda Alves Rabelo e Franciele Almeida Frazão e sobrinha Lavínia Frazão, por todo amor, dedicação e apoio incondicional.

À minha sogra Florentina do Carmo Basso de Souza Bahia e sogro Eliseu de Souza Bahia, por me aceitarem como uma verdadeira filha. Aos meus cunhados Elias de Souza Bahia e Adriana Beazini de Souza Bahia, Ediel de Souza Bahia e Marciana Munhoz, Ednéia de Souza Bahia Garcia e Glauber Martins Garcia e, meus amados sobrinhos Érick de Souza Bahia e sua esposa Valdivina Alves de Oliveira Bahia (sempre Neta), Érika de Souza Bahia e seu futuro esposo Luiz Fernando Matos, Rafaella de Souza Bahia e Enzo Gabriel Bahia Garcia, por me aceitarem e apoiarem desde que cheguei à Jaboticabal, pelos momentos felizes e por toda ajuda, desde o começo da minha graduação.

Aos meus professores Dr. José Marques Júnior e Dr. Newton La Scala Júnior, meus orientadores, pela confiança nesses anos de orientação, convivência, ensinamentos.

Aos professores membros da Banca de Qualificação, Glauco de Souza Rolim, Carolina Fernandes, Luiz Fabiano Palaretti e Alexandre Barcellos Dalri, cujas críticas e sugestões contribuíram, de forma significativa, para a melhoria do presente estudo.

Aos professores da Banca de Defesa, Glauco de Souza Rolim, Marcílio Vieira Martins Filho, Antonio Carlos de Azevedo e Zigomar Menezes de Souza, que se

disponibilizaram para ajudar nosso estudo, pelas críticas e sugestões que contribuíram para nosso avanço profissional e pessoal.

Ao Pesquisador Carlos Eduardo Pellegrino Cerri, do Laboratório de Matéria Orgânica do Solo, ESALQ/USP, por acreditar e aceitar fazer parte deste trabalho e à dona Eleusa Cecilia Bassi, técnica do Laboratório, pelas análises do carbono e nitrogênio totais.

Aos amigos e companheiros do Grupo de Pesquisa CSME Livia Camargo, Diego Siqueira, Ronny Barbosa, Laércio Silva, Beatriz França, Fábio Leal, Frederico Sianci, Renato Aquino, Rafael Peluco, Danilo Baldo, Ivanildo Amorim, Ludmila Freitas, Mara Moitinho, Milene Moara, Renata Costa, pelo apoio, troca de experiências, histórias e risadas.

Ao meu amigo Daniel De Bortoli Teixeira, que há muitos anos sempre esteve pronto a me ajudar, me socorrendo em momentos difíceis e me encorajando.

À minha nova companheira de pesquisa, Kathleen Lourenço Fernandes por já fazer parte da minha família, como uma filha de coração, e por aceitar os desafios propostos.

Aos meus queridos “filhos adotivos” Vinicius Augusto Filla e Adrien Dorvalino Ferroni, que sempre me ajudaram, desde a coleta das amostras de solo até a finalização deste trabalho, ajudando nas análises e querendo em todo o tempo aprender o por quê das coisas. Vocês sempre estarão no meu coração.

A todos os amigos dentro e fora da universidade, especialmente aos amigos e funcionários do Departamento de Solos e Adubos e Departamento de Ciências Exatas, responsáveis por parte da minha formação pessoal, científica e profissional.

À Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP/FCAV, pela oportunidade de realização dos meus estudos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão da bolsa de estudos (Proc. FAPESP nº 2013/17552-6), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq).

À Usina São Martinho, por todo o apoio logístico e pela concessão da área experimental.

Enfim, obrigada a todos que fizeram parte deste caminho.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>xiv</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>xv</b>
<b>CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS.....</b>	<b>1</b>
1.1 Introdução.....	1
1.2 Revisão de Literatura.....	4
1.2.1 Influência do relevo na diferenciação dos atributos do solo .....	4
1.2.2 Mineralogia da fração argila.....	5
1.2.3 Espectroscopia de reflectância difusa e suscetibilidade magnética.....	6
1.2.4 Importância da quantificação do carbono do solo .....	8
1.2.5 Emissão de CO <sub>2</sub> do solo em áreas agrícolas .....	9
1.2.6 Variabilidade espacial .....	10
1.3 Referências.....	13
<b>CAPÍTULO 2 – VARIABILIDADE ESPACIAL DOS ATRIBUTOS DO SOLO COM BASE EM INFORMAÇÕES GEOLÓGICAS, PEDOLÓGICAS E GEOMORFOLÓGICAS.....</b>	<b>22</b>
2.1 Introdução.....	23
2.2 Material e Métodos .....	25
2.2.1 Localização, caracterização da área e esquema de amostragem .....	25
2.2.2 Análises laboratoriais.....	28
2.2.2.1 Análises granulométricas e químicas .....	28
2.2.2.2 Análises mineralógicas .....	29
2.2.2.3 Espectroscopia de reflectância difusa (ERD) .....	31
2.2.2.4 Suscetibilidade magnética (SM).....	33
2.2.3 Análise estatística e geoestatística dos dados .....	33
2.3 Resultados e Discussão.....	35
2.3.1 Caracterização dos atributos do solo .....	35
2.3.2 Caracterização dos atributos mineralógicos por difração de raios-x (DRX).....	41
2.3.3 Caracterização dos atributos mineralógicos por espectroscopia de reflectância difusa (ERD) .....	46
2.3.4 Avaliação da variabilidade espacial dos atributos estudados.....	51
2.4 Conclusões.....	55
2.5 Referências.....	56
<b>CAPÍTULO 3 – ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA E SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA NA PREDIÇÃO E MAPEAMENTO DO CARBONO, NITROGÊNIO, ARGILA E ÓXIDOS DE FERRO DO SOLO .....</b>	<b>68</b>

3.1 Introdução.....	69
3.2 Material e Métodos .....	71
3.2.1 Localização, caracterização da área e esquema de amostragem .....	71
3.2.2 Análises de laboratório.....	73
3.2.3 Suscetibilidade magnética .....	73
3.2.4 Análises espectrais .....	73
3.2.5 Análises quimiométricas .....	74
3.2.6 Análise estatística e geoestatística .....	74
3.3 Resultados e Discussão.....	77
3.3.1 Atributos do solo .....	77
3.3.2 Características espectrais qualitativas .....	79
3.3.3 Análise quimiométrica e suscetibilidade magnética.....	81
3.4 Conclusões .....	90
3.5 Referências.....	90
<b>CAPÍTULO 4 – ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA E SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA COMO TÉCNICAS AUXILIARES NA CARACTERIZAÇÃO DA EMISSÃO DE CO<sub>2</sub> E ATRIBUTOS DO SOLO.....</b>	<b>97</b>
4.1 Introdução.....	98
4.2 Material e Métodos .....	100
4.2.1 Localização, caracterização da área e esquema de amostragem .....	100
4.2.2 Análises laboratoriais e de campo .....	101
4.2.2.1 Caracterização da emissão de CO <sub>2</sub> e dos atributos do solo.....	101
4.2.2.2 Difractometria de raios-x (DRX) .....	104
4.2.2.3 Espectroscopia de reflectância difusa (ERD) .....	106
4.2.2.4 Análise dos dados.....	107
4.3 Resultados e Discussão.....	108
4.4 Conclusões .....	121
4.5 Referências.....	121
<b>CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>133</b>

## ESTIMAÇÃO DE ATRIBUTOS DO SOLO POR ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA E SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA NO CONTEXTO DA PAISAGEM

**RESUMO** – O presente trabalho tem como objetivos: i) caracterizar a mineralogia da fração argila e estudar a variabilidade espacial dos atributos granulométricos, químicos e mineralógicos do solo com base em informações geológicas, pedológicas e geomorfológicas; ii) avaliar o potencial de utilização da espectroscopia de reflectância difusa (ERD) e suscetibilidade magnética (SM) na estimação dos óxidos de ferro hematita (Hm) e goethita (Gt), atributos granulométricos e químicos do solo nos compartimentos da paisagem; iii) utilizar a ERD e a SM no estudo da quantificação e variabilidade espacial da emissão de CO<sub>2</sub> do solo (FCO<sub>2</sub>) e iv) investigar a eficiência da utilização da SM e dos óxidos de ferro em funções de pedotransferência (FPTs) que sejam capazes de estimar a FCO<sub>2</sub>. A área de estudo, de 870 ha, está localizada no município de Guataparã – São Paulo, e é cultivada com cana-de-açúcar manejada com palha. A área está inserida na província geomorfológica do Planalto Ocidental Paulista, apresentando três materiais de origem relacionados à transição entre Basaltos Serra Geral, Depósito Colúvio Eluvionar e Depósito Aluvionar, quatro tipos de Latossolos e um Neossolo, além de geomorfologia caracterizada por áreas côncavas e convexas. Foram coletadas 372 amostras na profundidade de 0,00-0,25 m para a avaliação dos atributos do solo. Para o estudo da FCO<sub>2</sub> foi delimitada uma área de 90 ha. Para avaliar os métodos indiretos ERD e SM, os dados foram comparados com os resultados de análises químicas, granulométricas e mineralógicas. Todos os dados foram submetidos à análise estatística clássica e geoestatística para avaliar a dependência e variabilidade espacial. A variabilidade de alguns atributos do solo foi estratificada por compartimentos (geologia, pedologia e geomorfologia), com o intuito de entender a influência de cada compartimento na variabilidade dos atributos estudados. A estratificação dos atributos do solo por compartimento geológico, pedológico e geomorfológico é eficaz para o estudo da variação dos atributos estudados. A ERD é uma ferramenta eficaz na caracterização de óxidos de ferro e na identificação das diferentes classes de solos. A SM é útil tanto para melhor detalhamento e readequação das classes de solo, quanto ao conteúdo de ferro e aos intervalos de classe textural, auxiliando na identificação de zonas de manejo. Todos os atributos estudados têm dependência espacial. Os mapas interpolados com base na predição dos atributos por SM e ERD apresentam padrão de variabilidade semelhante aos mapas baseados nos dados observados. No entanto, para solos com altos teores de óxidos de ferro, como os Latossolos férricos, a SM mostrou-se mais indicada para prever os atributos estudados. Dentre os atributos estudados, os óxidos de ferro e a SM foram os principais preditores da FCO<sub>2</sub>, provando a eficiência destes como pedoindicadores dos fatores e processos de formação do solo.

**Palavras-chave:** mineralogia da fração argila, emissão de CO<sub>2</sub> do solo, relação solo-paisagem, funções de pedotransferência, geoestatística, pedometria.

## ESTIMATION OF SOIL ATTRIBUTES BY DIFFUSE REFLECTANCE SPECTROSCOPY AND MAGNETIC SUSCEPTIBILITY IN THE LANDSCAPE CONTEXT

**SUMMARY** – This study aims: i) to characterize the clay mineralogy and study the spatial variability of the granulometric, chemical and mineralogical attributes of the soil based on geological, pedological and geomorphological information; ii) to evaluate the potential of diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and magnetic susceptibility (MS) in the estimation of hematite (Hm) and goethite (Gt) iron oxides, granulometric and chemical attributes in the landscape compartments; iii) to use DRS and MS in the study of the quantification and spatial variability of soil CO<sub>2</sub> emission (FCO<sub>2</sub>); and iv) to investigate the efficiency of the use of MS and iron oxides in pedotransfer functions (PTFs) for estimate the FCO<sub>2</sub>. The study area, 870 ha, is located in the municipality of Guatapar-São Paulo, and is cultivated with sugar cane managed with straw. The area is located in the geomorphological province of Plateau Western Paulista, presenting three materials of origin related to the transition between Serra Geral Basalts, Eluvial-Colluvial Deposit and Alluvial Deposit, four types of Oxisols and one Entisols, besides geomorphology characterized by concave and convex areas. A total of 372 samples were collected at a depth of 0.00-0.25 m for soil attributes. For the FCO<sub>2</sub> study, an area of 90 ha was delimited. In order to evaluate the indirect methods DRS and MS, the data were compared with the results of chemical, granulometric and mineralogical analyzes. All data were submitted to classical and geostatistical statistical analysis to evaluate spatial dependence and variability. The variability of some soil attributes was stratified by compartments (geology, pedology and geomorphology), in order to understand the influence of each compartment on the variability of the attributes studied. The stratification of soil attributes for geological, pedological and geomorphological compartment is effective to study the variation of the attributes. DRS is an effective tool in the characterization of iron oxides and in the identification of different soil classes. MS is useful both for better detailing and re-adjustment of soil classes, iron content and textural class intervals, helping to identify management zones. All attributes studied have spatial dependence. The interpolated maps based on attribute prediction by MS and DRS show pattern of variability similar to maps based on observed data. However, for soils with high levels of iron oxides, such as ferric Oxisols, the MS was more indicated to predict the attributes studied. Among the attributes studied, iron oxides and MS were the main predictors of FCO<sub>2</sub>, proving their efficiency as pedoenvironmental of soil formation factors and processes.

**Keywords:** clay mineralogy, soil CO<sub>2</sub> emission, soil-landscape, pedotransfer functions, geostatistics, pedometrics.

## **CAPÍTULO 1 – Considerações Gerais**

### **1.1 Introdução**

A população mundial, cada vez maior, está prevista chegar a 9,6 bilhões em 2050 (UNITED NATIONS, 2013). Esta enorme pressão demográfica cria grandes desafios globais para os solos ao longo das próximas décadas: dobrar a oferta de alimentos em todo o mundo; dobrar o fornecimento de combustível, incluindo a biomassa renovável; aumentar em mais de 50% a oferta de água limpa; adotar ações de mitigação e adaptação às alterações climáticas e ao declínio da biodiversidade regional e em todo o mundo.

A demanda para a produção de biomassa coloca uma pressão sem precedentes sobre os solos (BANWART, 2011). A expansão de áreas cultivadas obriga que países em desenvolvimento, dentre eles o Brasil, criem planos de desenvolvimento agropecuário. Porém, em muitos casos esta expansão é baseada em informações desatualizadas sobre o solo ou em escalas não satisfatórias. A falta de informações detalhadas sobre os recursos do solo é um dos fatores limitantes para o crescimento de diferentes áreas do conhecimento e setores produtivos.

Nos últimos dez anos, o número de estudos que relatam sobre a necessidade de caracterizar os solos e seus atributos, antes de gerar recomendações de manejo tem sido cada vez maior. Além disso, observa-se a urgente necessidade do desenvolvimento de indicadores detalhados sobre impactos globais do uso e da ocupação do solo (ROCKSTROM et al., 2009), visando o planejamento estratégico (MINASNY; McBRATNEY, 2015). Estes, com certeza, revelam, em grande parte, atitudes antrópicas pouco sustentáveis, provocando a degradação do solo.

Considerando a demanda crescente por informações que auxiliem no processo de tomada de decisão relacionada com a expansão agrícola, e em questões relacionadas com a preservação ambiental, é necessário que maiores áreas sejam cobertas por mapas mais detalhados. No entanto, os custos, o tempo e o trabalho necessários para a realização do levantamento dessas informações tornam a execução do mapeamento detalhado destas áreas mais dificultosa (MARQUES JR., 2009). Dessa maneira, a agricultura atual, visando à



sustentabilidade, necessita de metodologias que promovam a mudança na técnica de quantificação dos atributos do solo, a fim de auxiliar no mapeamento da variabilidade destes atributos de maneira rápida e precisa.

A coleta de amostras é a etapa mais intensiva e onerosa, na avaliação quantitativa dos atributos do solo para o planejamento agrícola (McBRATNEY et al., 2002). Atualmente, funções de pedotransferência (FPTs) têm sido desenvolvidas e utilizadas em ciência do solo para que diminuir o custo na obtenção da informação e compreender melhor o funcionamento dos processos do solo que interferem na resposta das culturas agrícolas. As FPTs são funções matemáticas modeladas e validadas para estimar atributos de difícil obtenção a partir de outros atributos que podem ser mensurados com maior facilidade e baixo custo (McBRATNEY et al., 2002; MINASNY; McBRATNEY, 2007). Embora a maioria das FPTs tenha sido desenvolvida para estimar propriedades hidráulicas do solo, não se restringem a este fim. McBratney et al. (2002) apresentam inúmeras FPTs desenvolvidas para estimar atributos físicos, químicos e biológicos do solo.

A resistividade elétrica e condutividade eletromagnética são os métodos geofísicos mais utilizados como função de pedotransferência para mapear a variabilidade espacial dos atributos do solo de maneira indireta (JOHNSON et al., 2001). Porém, as medições feitas por estas técnicas sofrem variações em função do teor de água no solo. Outros métodos alternativos para estimar atributos do solo são a espectroscopia de reflectância difusa (ERD) (TORRENT; BARRÓN, 1993) e a suscetibilidade magnética (SM) (GRIMLEY; VEPRASKAS, 2000).

Essas ferramentas nos dão informações sobre os atributos físicos, químicos e mineralógicos de maneira mais rápida que os métodos tradicionais, principalmente os atributos mineralógicos, quando comparado com a difratometria de raios-x e a espectroscopia Mossbäuer, por exemplo. Trata-se de técnicas de aquisição quali-quantitativa de dados por meio da transmissão ou absorção da energia radiante incidente em uma amostra (ERD) e por meio da resposta do solo a um campo magnético aplicado (SM). Então, os resultados quantitativos, sofrem um tratamento matemático e novas amostras são estimadas a partir do modelo criado.

Pesquisas vêm sendo realizadas utilizando a ERD e SM na caracterização de diversos atributos covariativos dos óxidos de ferro (CAMARGO et al., 2008;

SIQUEIRA et al., 2010; SIQUEIRA et al., 2014; BAHIA et al., 2014; 2015a,b; AQUINO et al., 2016; CAMARGO et al., 2016). No entanto, mais pesquisas têm de ser desenvolvidas a fim de viabilizar a utilização destes óxidos de ferro no mapeamento de grandes áreas, observando as relações de causa e efeito com a paisagem.

Neste sentido, este trabalho está baseando nas seguintes hipóteses: i) a espectroscopia de reflectância difusa e a suscetibilidade magnética podem ser utilizadas na quantificação indireta dos óxidos de ferro e estes na avaliação de atributos covariativos de importância agronômica, como os granulométricos e químicos, e em especial o carbono e a emissão de CO<sub>2</sub> do solo. Estes óxidos, no contexto das relações solo-paisagem, com auxílio de classificação numérica, podem ser utilizados na identificação de áreas de manejo específico e no mapeamento detalhado de grandes áreas; ii) a paisagem condiciona características pedoambientais, que por sua vez influenciam a mineralogia da fração argila, interferindo no comportamento dos atributos granulométricos e químicos do solo.

Percebe-se nitidamente que o momento atual impõe o reconhecimento de que a humanidade atravessa um período de reavaliação de conceitos e, certamente, mudanças de procedimentos. Nesse contexto, deve-se enfatizar não apenas a importância, como também a necessidade de estudos sobre a avaliação de novos métodos para o levantamento dos solos e desenvolvimento de mapas técnicos que subsidiem um planejamento sustentável. Assim, o conhecimento dos fatores e processos de formação do solo, como geologia e geomorfologia, e a utilização de ferramentas práticas na caracterização dos atributos do solo (ERD e SM) e na espacialização destes (geoestatística), auxiliam no entendimento dos padrões espaciais dos atributos do solo, possibilitando a transferência destes conhecimentos para áreas semelhantes, e respaldam o refinamento de práticas de manejo sustentáveis.

Portanto, o presente trabalho objetivou: i) caracterizar a mineralogia da fração argila e estudar a variabilidade espacial dos atributos granulométricos, químicos e mineralógicos do solo com base em informações geológicas, pedológicas e geomorfológicas; ii) avaliar o potencial de utilização da espectroscopia de reflectância difusa e suscetibilidade magnética na estimação dos óxidos de ferro

hematita e goethita, atributos granulométricos e químicos do solo nos compartimentos da paisagem; iii) utilizar a espectroscopia de reflectância difusa e suscetibilidade magnética no estudo da quantificação e variabilidade espacial da emissão de CO<sub>2</sub> do solo e iv) investigar a eficiência da utilização da suscetibilidade magnética e dos óxidos de ferro em funções de pedotransferência que sejam capazes de estimar a emissão de CO<sub>2</sub> do solo.

## **1.2 Revisão de Literatura**

### **1.2.1 Influência do relevo na diferenciação dos atributos do solo**

As interações dos fatores de formação do solo provocam uma variação nas características do solo ao longo da paisagem. Quanto maior a variação desses fatores, principalmente a do material de origem (geologia) e relevo (geomorfologia), maior será a heterogeneidade dos solos em uma determinada área (SOUZA et al., 2006). O conhecimento do comportamento dessa variação é importante para o refinamento das práticas de manejo e avaliação dos efeitos da agricultura sobre a qualidade ambiental (CAMBARDELLA et al., 1994).

A maneira como características físicas, químicas, morfológicas e mineralógicas dos solos se apresentam variam sistematicamente nas direções vertical e lateral da paisagem (WILDING; DREES 1983), e segundo Beckett e Webster (1971), isso é provavelmente em razão dos fatores de formação do solo e/ou práticas de manejo adotadas no local. Neste sentido, a análise quantitativa do solo com o fim de se compreender melhor os conceitos pedogenéticos ao mesmo tempo em que se compreendem melhor os fatores causais do padrão de distribuição do solo e da evolução da paisagem, ocorre a partir do conhecimento detalhado da variabilidade solo (WILDING; DREES, 1983).

Estudos comprovam a dependência espacial dos óxidos de ferro e alumínio em diferentes formas da paisagem (CUNHA et al., 2005; CAMARGO et al., 2008; BARBIERI et al., 2009; CAMARGO et al., 2013). O estudo da relação entre solo-paisagem tem impacto crucial na acurácia do mapeamento e classificação do solo necessária para o os levantamentos de solo (PARSONS; HERRIMAN, 1976) e na

delimitação de unidade de mapeamento (LEPSCH et al., 1977). Portanto, a utilização de modelos de evolução da paisagem, juntamente com ferramentas matemáticas, como a geoestatística, permite o entendimento das relações solo-geomorfologia, auxiliando no delineamento de áreas homogêneas de manejo (GOOVAERTS, 2001).

### **1.2.2 Mineralogia da fração argila**

Os óxidos de ferro são um dos mais importantes atributos do solo, pois influenciam atributos físicos e químicos (SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985; CORNELL; SCHWERTMANN, 1996; BAHIA et al., 2015a; CAMARGO et al, 2015), mesmo quando estes estão presentes em concentrações muito pequenas. Segundo Kämpf e Curi (2000), os óxidos e hidróxidos de ferro são importantes indicadores pedogenéticos por terem sua formação influenciada pelas condições do ambiente e por persistirem por longo tempo no solo. Esses minerais são considerados diagnósticos, pois refletem o teor de ferro dos solos e não são alterados com o tempo. Consequentemente, os demais atributos são considerados covariativos, pois refletem a variação destes minerais. Portanto, os óxidos de ferro podem ser utilizados no estudo de outros atributos ainda difíceis de caracterizar, como o carbono do solo.

Os minerais da fração argila influenciam os atributos do solo como sua estrutura, cor, adsorção de cátions e ânions importantes na nutrição e contaminação do solo entre outros. Solos tropicais intemperizados possuem mineralogia da fração argila caracterizados pela predominância de argilominerais do tipo 1:1 e de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio. Schwertmann e Taylor (1989) afirmaram que goethita e hematita são os minerais de maior ocorrência em solos intemperizados das regiões tropicais e subtropicais e que, geralmente, estes ocorrem associados. A maior solubilidade do silício em relação ao Fe e ao Al explicam a presença de goethita, hematita, caulinita e gibbsita em grandes quantidades na fração argila de solos altamente intemperizados em detrimento de outros minerais silicatados (SCHAEFER et al., 2008).

Inda e Kämpf (2005), estudando o comportamento de populações de goethitas e hematitas em Latossolos, concluíram que as goethitas se mostraram mais heterogêneas quanto à substituição por  $Al^{+3}$ , morfologia e cristalinidade que a hematita. Segundo esses autores, isso acontece devido à maior especificidade da hematita em relação ao ambiente de formação. Os minerais caulinita (Ct) e gibbsita (Gb) também apresentam variações em seus atributos cristalográficos em pedoambientes específicos (CURI; FRANZMEIER; 1984). Ferreira et al. (1999) relataram que a Ct e Gb são os constituintes mineralógicos com maior influência sobre nos atributos físicos dos Latossolos do sudeste do Brasil.

A caulinita interfere em vários processos físico-químicos do solo, como na formação de agregados, porosidade, retenção de água, drenagem, lixiviação, adsorção de cátions em baixos pH, entre outros (MELO; WYPYCH, 2009). Já, em relação à gibbsita, Resende et al. (2011) citam a presença considerável deste mineral nos Latossolos geomorfologicamente mais velhos do Planalto Central Brasileiro, nas regiões Sul e Sudeste. Assim como a caulinita, a gibbsita também exerce influência significativa nas propriedades dos solos, como na formação de micro agregados estáveis, favorecendo a drenagem do solo.

Portanto, o conhecimento da mineralogia da fração argila é de extrema importância, pois possibilita a predição do comportamento dos atributos do solo e de fenômenos como a respiração do solo. Além de possibilitarem a divisão de áreas homogêneas na paisagem devido à variabilidade espacial desses minerais serem dependente do relevo. Neste sentido, técnicas alternativas de identificação da mineralogia do solo, contribuem para os estudos que buscam entender as relações de causa e efeito entre a paisagem e os atributos do solo.

### **1.2.3 Espectroscopia de reflectância difusa e suscetibilidade magnética**

A espectroscopia de reflectância difusa (ERD) e a suscetibilidade magnética (SM) são técnicas alternativas, e de eficiência comprovada para avaliação dos atributos do solo, de custo e impactos ambientais relativamente baixos (BAHIA et al., 2015b). A ERD tem sido utilizada na pesquisa em Ciências do Solo desde os anos 1950 (BROOKS, 1952). No entanto, apenas por volta dos últimos 20 anos, época

que coincide com o estabelecimento da quimiometria e técnicas de estatística multivariada em química analítica, que a sua utilidade e importância foi mais proeminente. O crescente interesse na ERD como metodologia de quantificação de atributos de forma indireta deve-se ao fato desta técnica apresentar inúmeras vantagens em relação aos métodos tradicionais, podendo ser utilizada para complementar estas análises. A análise espectral consiste em uma análise rápida, econômica, e sem uso de reagentes químicos e destruição das amostras (BROWN et al., 2006; VISCARRA ROSSEL et al., 2006).

A ERD permite a avaliação de propriedades diferentes relacionada à umidade e do teor de matéria orgânica, inclusive de carbono e capacidade de troca catiônica (ISLAM et al, 2003). Vários autores têm mostrado a eficácia da ERD na estimativa de macro e micronutrientes em solos (ISLAM et al, 2003), características físicas (SORENSEN; DALSGAARD, 2005; ARAÚJO et al., 2015), propriedades bioquímicas (COHEN et al., 2005) e óxidos de ferro (BARRÓN; TORRENT, 1986; SCHEINOST et al., 1998; FERNANDES et al., 2004; BAHIA, 2012, BAHIA et al., 2015a,b). Estimativas como estas são possíveis porque a influência das propriedades do solo sobre a absorção e reflexão da energia medida permite relacionar bandas espectrais com os atributos do solo, e, desta forma quantifica-los de maneira indireta. Dessa maneira, a utilização da ERD inova os métodos convencionais de análise do solo.

Outros autores mostram que os atributos do solo, principalmente os físicos, apresentam variabilidade espacial, e que a ERD é uma ferramenta auxiliar no estudo do comportamento espacial do diversos atributos do solo (DEMATTE et al., 2000, 2004; VISCARRA ROSSEL et al., 2006, 2010, 2011; BAHIA, 2012; BAHIA et al., 2014, 2015a; CAMARGO et al., 2016). Portanto, a análise do comportamento espectral dos solos permite a quantificação de diversos atributos como areia, argila, CTC, V%, matéria orgânica, carbono orgânico, fósforo, e entre outros, o que proporciona a possibilidade de utilizar esta ferramenta até o terceiro nível categórico na classificação dos solos.

No presente trabalho, a ERD foi utilizada para estimar os teores de óxidos de ferro (hematita e goethita) por meio de metodologias consagradas (BARRÓN; TORRENT, 1986; SCHEINOST et al., 1998; FERNANDES et al., 2004) para fins de calibrações de funções de pedotransferência de variáveis contínuas como o carbono

e emissão de CO<sub>2</sub>, assim como estimar atributos granulométricos e químicos do solo.

Outra ferramenta que também está sendo utilizada na avaliação indireta dos atributos do solo é a SM, que nada mais é que uma medida da facilidade com que um material é magnetizado na presença de um campo magnético. A SM é dependente das características e concentração dos minerais magnéticos presentes no solo (ÖZDEMİR; DUNLOP, 1997). Segundo Luque (2008), a SM é produzida pela indução de um campo magnético terrestre durante a cristalização do mineral presente na rocha ou no solo, originado das propriedades de rotação de elétrons. E juntamente com a mineralogia da fração argila, tem potencial para prever atributos covariativos, sendo uma importante característica na caracterização e mapeamento de atributos do solo.

O mapeamento da SM vem se destacando como um dos métodos mais utilizados para fins ambientais (GRIMLEY; VEPRASKAS, 2000; CAMARGO et al., 2014; SIQUEIRA et al., 2014). Siqueira et al. (2010) demonstraram a eficácia da SM na quantificação de atributos físicos, químicos e mineralógicos do solo. Ventura et al. (2002) utilizaram as medidas de SM de marcadores compostos pelos óxidos de ferro magnéticos sintéticos para avaliar a erosão de solos. Portanto, as características magnéticas podem ser correlacionadas com diversos atributos do solo, como os óxidos de ferro, carbono e emissão de CO<sub>2</sub> do solo. Neste sentido, estas técnicas vêm ao encontro das necessidades de caracterização dos atributos do solo em grandes áreas para fins de levantamentos em escalas detalhadas.

#### **1.2.4 Importância da quantificação do carbono do solo**

O carbono desempenha um papel fundamental na melhoria das propriedades físicas do solo, aumentando a CTC e a capacidade de retenção de água do solo, melhorando sua estrutura. Portanto, o carbono é considerado importante na avaliação da qualidade do solo. Além disso, a capacidade dos solos em sequestrar o carbono é de grande interesse em pesquisas sobre a mitigação dos gases com efeito de estufa.

A capacidade de armazenamento de carbono pelo solo depende diretamente da mineralogia, textura, manejo, clima e da cobertura vegetal deste solo. Em solos com vegetação natural, a preservação da matéria orgânica do solo tende a ser máxima, pois o revolvimento do solo é mínimo. Já em áreas cultivadas, estes teores tendem a diminuir, uma vez que estas áreas estão expostas ao ataque de microorganismos em função do revolvimento e da desestruturação do solo (CORAZZA et al., 1999). Nas regiões tropicais, onde o clima favorece a atividade biológica, o processo de decomposição é acelerado, podendo reduzir rapidamente os estoques de carbono destes solos.

Tradicionalmente, o carbono do solo pode ser determinado utilizando a oxidação por dicromato (Método via úmida – WALKLEY; BLACK, 1934) e por combustão (Método via seca). No entanto, estas metodologias são consideradas ultrapassadas, caras e geradoras de resíduos. Assim, a ERD e a SM surgem como técnicas inovadoras na quantificação indireta do teor de carbono do solo.

### **1.2.5 Emissão de CO<sub>2</sub> do solo em áreas agrícolas**

De acordo com o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, 2007), o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é o principal gás do efeito estufa adicional, por representar cerca de 60% do total das emissões de GEE, decorrente do aumento desse gás na atmosfera de 270 ppm (pré-industrial) para 379 ppm (2005). As atividades antrópicas são consideradas as principais responsáveis pelo aumento na concentração desse gás na atmosfera, sendo a combustão de combustíveis fósseis e a mudança no uso da terra as principais fontes dessas atividades.

De acordo com Brito et al. (2009), a contribuição de atividades relacionadas à agricultura no Brasil é extremamente significativa, sendo responsável por 75% das emissões de CO<sub>2</sub> do país. No entanto, a importância da agricultura neste cenário não está relacionada apenas aos processos de perda de carbono do solo via respiração, mas também está relacionada ao seu potencial de mitigação do carbono atmosférico (BRITO et al., 2009). Calcula-se que o solo consiga estocar cerca de 1500 Pg de carbono orgânico, mais de duas vezes a quantidade de carbono presente na atmosfera (720 Pg) e cerca de três vezes mais que o carbono da biota



terrestre (LAL, 2001). Dependendo do uso e manejo, os solos agrícolas podem atuar como fontes ou sumidouros de carbono da atmosfera (USSIRI; LAL, 2009).

Práticas de preparo do solo destroem agregados responsáveis por proteger a matéria orgânica da ação dos microrganismos (BAHIA, 2012). Com isso, provocam o aumento da taxa de decomposição e mineralização da matéria orgânica (PANOSSO et al., 2012). As perdas de carbono na forma de CO<sub>2</sub> devido às práticas de preparo e manejo do solo estão intimamente relacionadas com a intensidade do grau de perturbação provocado pelos implementos agrícolas utilizados (BAHIA, 2012). Assim, o sistema de cana crua, onde os resíduos vegetais são mantidos sobre a superfície do solo, favorece o acúmulo de matéria orgânica e reduz a emissão de gases em comparação ao sistema de colheita de cana queimada (LUCA et al., 2008).

La Scala et al. (2000) relatam a correlação significativa entre a emissão de CO<sub>2</sub> do solo (FCO<sub>2</sub>) e o carbono orgânico, capacidade de troca catiônica e o teor de ferro extraído de argilas. Estes autores afirmam ainda que a inclusão das características do solo adquiridas pela espectroscopia de reflectância difusa poderiam melhorar as correlações com a respiração do solo. Bahia (2012) estudando um Latossolo no sudeste do Brasil observou que os teores de óxidos de ferro hematita e goethita, estimados pela ERD, além do ferro ditionito, correlacionaram a FCO<sub>2</sub>. Bahia et al. (2015a) verificaram que estes mesmos minerais apresentaram estrutura de dependência espacial, expressa por meio do ajuste de semivariogramas esféricos e exponenciais. Esse conhecimento, associado ao estudo da variabilidade espacial, por meio da geoestatística, pode gerar mapas do potencial de emissão de CO<sub>2</sub> das áreas agrícolas, auxiliando a elaboração de inventários mais precisos da emissão de gases de efeito estufa.

### **1.2.6 Variabilidade espacial**

A estatística clássica pressupõe que a variabilidade ao redor da média é aleatória e espacialmente independente (DASSELAAR et al., 1998). No entanto, frequentemente observa-se que a variabilidade de diversos atributos do solo é dependente da distância de separação das amostras (TRANGMAR et al., 1985;

ISAAKS & SRIVASTAVA, 1989). Segundo Daniels e Nelson (1987) a estatística univariada é pouco recomendada para estudos ambientais, uma vez que apenas avalia o comportamento das variáveis duas a duas.

A variabilidade do solo depende da interação dos seus fatores de formação (como a geologia e a geomorfologia), assim como da associação desta interação com o manejo (TRANGMAR et al., 1985). Dentre as técnicas de avaliação da variabilidade espacial, a geoestatística se destaca, visto que permite o estudo da estrutura da dependência espacial dos atributos do solo (VIEIRA et al., 1983).

A geoestatística baseia-se na teoria das variáveis regionalizadas (VIEIRA, 2000), ou seja, é uma função espacial numérica que varia de um local para o outro, com uma continuidade aparente e cuja variação não pode ser representada por uma função matemática simples (MATHERON, 1963). Vários autores utilizaram a geoestatística para a avaliação da dependência e variabilidade espacial dos atributos físicos (GREGO; VIERA, 2005; AMARO FILHO et al., 2007), químicos (BERNER et al., 2007; CAMARGO et al., 2012), e mineralógicos (CAMARGO et al., 2008; SOUZA et al., 2009, SILVA JR. et al., 2012; BAHIA et al., 2014, 2015a).

O semivariograma é uma das ferramentas mais utilizadas na geoestatística para medir a dependência espacial, e descreve a continuidade espacial ou dispersão das variáveis como função das distâncias entre duas localizações (DEUTSCH; JOURNEL, 1998). O semivariograma é um gráfico da função variância *versus* distância. A estimativa da variância, em uma dada distância de separação  $h$ , é determinada pela equação:

$$\hat{\gamma}(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [z(x_i) - z(x_i + h)]^2 \quad (1)$$

em que,  $\hat{\gamma}(h)$  é a semivariância experimental para uma distância de separação  $h$ ,  $z(x_i)$  é o valor da propriedade no ponto  $i$ ,  $N(h)$  é o número de pares de pontos separados pela distância  $h$ .

Durante a modelagem do variograma experimental são estimados os coeficientes do modelo: i) efeito pepita ( $C_0$ ), que representa erros na medição ou de variabilidade em pequena escala; ii) patamar ( $C_0+C_1$ ), que é atingido quando a variância dos dados se torna constante com a distância entre as amostras e iii) alcance ( $a$ ), que é o valor de  $h$  no qual  $\hat{\gamma}(h)$  se estabiliza, ou seja, os pontos

localizados numa área de raio até o alcance são mais homogêneos entre si do que aqueles localizados fora dela (VIEIRA, 2000).

Webster (1985) e Webster (2000) relatam que é possível ajustar funções simples a esses pontos. Alguns modelos matemáticos podem ser usados, desde que algumas condições sejam atendidas. Os principais modelos são:

(a) modelo exponencial:

$$\hat{\gamma}(h) = C_0 + C_1 \{1 - \exp[-3(h/a)]\}, \text{ para } 0 < h < d \quad (2)$$

em que,  $d$  é a máxima distância na qual o semivariograma é definido.

(b) modelo esférico:

$$\hat{\gamma}(h) = C_0 + C_1 \left[ \frac{3}{2}(h/a) - \frac{1}{2}(h/a)^3 \right], \text{ para } 0 \leq h \leq a \text{ e} \quad (3)$$

$$\hat{\gamma}(h) = C_0 + C_1, \text{ para } h > a \quad (4)$$

O modelo esférico é obtido, selecionando-se os valores do efeito pepita ( $C_0$ ) e do patamar ( $C_0+C_1$ ), depois passando-se uma reta que intercepte o eixo  $\hat{\gamma}$  em  $C_0$  e seja tangente aos primeiros pontos próximos de  $h = 0$ . Essa reta cruzará o patamar a distância,  $a'=(2/3)a$ . Portanto, o alcance ( $a$ ) será  $a=3a'/2$ . O modelo esférico é linear até aproximadamente  $(1/3)a$  (VIEIRA, 2000), sendo este modelo o mais utilizado para os atributos de solo (TRANGMAR et al., 1985).

Uma diferença fundamental entre o modelo esférico e o exponencial é que este modelo atinge o patamar assintoticamente, com o alcance prático definido como a distância na qual o valor do modelo é 95% do patamar (ISAACS; SRIVASTAVA, 1989). Os parâmetros  $C_0$  e  $C_1$ , para o modelo exponencial, são determinados da mesma maneira que para o esférico (VIEIRA, 2000).

(c) modelo gaussiano:

$$\hat{\gamma}(h) = C_0 + C_1 \left\{ 1 - \exp\left[-3(h/a)^2\right] \right\}, \text{ para } 0 < h < d$$

em que,  $d$  é a máxima distância na qual o semivariograma é definido.

O modelo gaussiano é usado muitas vezes para modelar fenômenos extremamente contínuos. Semelhante ao modelo exponencial, este modelo atinge o patamar assintoticamente, e o parâmetro  $a$  é definido como o alcance prático ou a

distância na qual o valor do modelo é 95% do patamar (ISAACKS; SRIVASTAVA, 1989). O que caracteriza este modelo é seu ponto de inflexão próximo à origem.

Alguns autores relataram a influência da paisagem nos minerais da fração argila, indicando a necessidade do estudo da variabilidade espacial destes atributos (CUNHA et al., 2005; MONTANARI et al., 2005; SOUZA et al., 2006; OLIVEIRA JR et al., 2011). Além disso, a caracterização da variabilidade espacial da FCO<sub>2</sub>, por meio da geoestatística, fornece informações relevantes a respeito da sua distribuição espacial, ajudando a compreender a dinâmica do CO<sub>2</sub> entre o solo e a atmosfera (BRITO et al., 2009). As propriedades envolvidas nos processos de produção e transporte de CO<sub>2</sub>, como porosidade, matéria orgânica e os óxidos de ferro, também possuem grande variabilidade espacial, o que torna complexa a tarefa de explicar as variações espaciais da FCO<sub>2</sub>. Portanto, a geoestatística é uma ferramenta extremamente útil para o mapeamento dos atributos do solo estudados neste trabalho.

### 1.3 Referências

AQUINO, R. E.; MARQUES JR., J.; CAMPOS, M. C. C; OLIVEIRA, I. A.; BAHIA, A. S. R. S.; SANTOS, L. A. C. Characteristics of color and iron oxides of clay fraction in Archeological Dark Earth in Apuí region, southern Amazonas. **Geoderma**, Amsterdam, v. 262, p. 35-44, 2016.

ARAÚJO, S. R.; SÖDERSTRÖM, M.; ERIKSSON, J.; ISENDAHL, C.; STENBORG, P.; DEMATTÊ, J. M. Determining soil properties in Amazonian Dark Earths by reflectance spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 237, p. 308-317, 2015.

BAHIA, A. S. R. S. **Espectroscopia de reflectância difusa como técnica auxiliar na caracterização da emissão de CO<sub>2</sub> e atributos do solo**. 2012. 74 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2012.

BAHIA, A. S. R. S.; MARQUES JR., J.; PANOSSO, A. R.; CAMARGO, L. A.; SIQUEIRA, D. S.; TEIXEIRA, D. D. B.; LA SCALA, N. Field-scale spatial correlation between iron oxides and CO<sub>2</sub> emission in a Oxisol with sugarcane. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 72, n. 2, p. 157-166, 2015a.

BAHIA, A. S. R. S.; MARQUES JR., J.; PANOSSO, A. R.; CAMARGO, L. A.; SIQUEIRA, D. S.; LA SCALA, N. Iron oxides as proxies for characterizing anisotropy in soil CO<sub>2</sub> emission in sugarcane areas under green harvest. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, Amsterdam, v. 192, p. 152-162, 2014.

BAHIA, A. S. R. S.; MARQUES JR., J.; SIQUEIRA, D. S. Procedures using diffuse reflectance spectroscopy for estimating hematite and goethite in Oxisols of São Paulo, Brazil. **Geoderma Regional**, Amsterdam, v. 5, p. 150-156, 2015b.

BANWART, S. A. Save our soils. **Nature**, v. 474, p. 151-152, 2011.

BARBIERI, D. M.; MARQUES JR., J.; ALLEONI, L. R. F.; GARBUIO, F. J.; CAMARGO, L. A. Hillslope curvature, clay mineralogy, and phosphorus adsorption in a.n Alfisol cultivated with sugarcane. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 66, n. 6, p. 819-826, 2009.

BARRÓN, V.; TORRENT, J. Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil colour. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 37, p. 499-510, 1986.

BERNER, P. G. M.; VIEIRA, S. R.; LIMA, E.; ANJOS, L. D. Variabilidade espacial de propriedades físicas e químicas de um Cambissolo sob dois sistemas de manejo de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, n. 05, p. 837-844, 2007.

BRITO, L. F.; MARQUES JR, J.; PEREIRA, G. T.; SOUZA, Z. M.; LA SCALA, N. Soil CO<sub>2</sub> emission of sugarcane fields as affected by topography. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 66, p. 77-83, 2009.

BROOKS, F. A. Atmospheric radiation and its reflection from the ground. **Journal of Meteorology**, v. 9, p. 41-52, 1952.

BROWN, D. J.; SHEPHERD, K. D.; WALSH, M. G.; MAYS, M. D.; REINSCH, T. G. Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 132, n. 3-4, p. 273-290, 2006.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JR., J.; PEREIRA, G. T.; ALLEONI, L. R. F.; BAHIA, A. S. R. S.; TEIXEIRA, D. D. B. Pedotransfer functions to assess adsorbed phosphate using iron oxide content and magnetic susceptibility in an Oxisol. **Soil, Use and Management**, Oxford, v. 32, p. 172-182. 2016.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JR., J.; BARRÓN, V.; ALLEONI, L. R. F.; BARBOSA, R. S.; PEREIRA, G. T. Mapping of clay, iron oxide and adsorbed phosphate in Oxisols using diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 251–252, p. 124–132, 2015.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JR., J.; PEREIRA, G. T., BAHIA, A. S. R. S. Clay mineralogy and magnetic susceptibility of Oxisols from Bauru Group Sandstones in different geomorphic surfaces. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 71, p. 244–256, 2014.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JR., J.; PEREIRA, G. T.; ALLEONI, L. R. F. Spatial correlation between the composition of the clay fraction and contents of available phosphorus of an Oxisol at hillslope scale, **Catena**, Amsterdam, v. 100, p. 100-106, 2013.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JR., J.; PEREIRA, G. T.; HORVAT, R. A. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um Latossolo sob diferentes formas do relevo. I - Mineralogia da fração argila. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 2269-2277, 2008.

CAMBARDELLA, C. A.; MOORMAN, T. B.; NOVAK, J. M.; PARKIN, T. B.; KARLEN, D. L.; TURCO, R. F.; KONOPKA, A. E. Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 58, p. 1501-1511. 1994.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxide**. VCH, New York, 377. 1996.

CUNHA, P.; MARQUES JR., J.; CURI, N.; PEREIRA, G. T.; LEPSCH, I. F. Superfícies geomórficas e atributos de Latossolos em uma seqüência arenítico-basáltica da região de Jaboticabal (SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, p. 81-90. 2005.

CURI, N.; FRANZMEIER, D. P. Toposequence of Oxisols from the central plateau of Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 48, n. 2, p. 341-346, 1984.

DANIELS, R. B.; NELSON, L. A. Soil variability and productivity: future developments, In: BOERSMA, L. L. **Future developments in soil science research**. Madson, Soil Science Society of America, p.279-291, 1987.

DASSELAAR, A. V. P. V.; CORRÉ, W. J.; PRIEMÉ, A.; KLEMEDTSSON, Å. K.; WESLIEN, P.; STEIN, A.; KLEMEDTSSON, L.; OENEMA, O. Spatial variability of methane, nitrous oxide and carbon dioxide emissions from drained grassland. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v. 62, n. 33, p. 810-817, 1998.

DEMATTÊ, J. A. M.; CAMPOS, R. C.; ALVES, M. C. Avaliação espectral de solos desenvolvidos em uma toposeqüência de diabásio e folhelho da região de Piracicaba, SP. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, p. 2447-2460. 2000.

DEUTSCH, C. V.; JOURNAL, A. G., **GSLIB: Geostatistical Software Library and User's Guide**, second ed. Oxford University Press, New York. 1998. 369 p.

FERNANDES, R. B. A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M. P. F. Quantificação de óxidos de ferro de Latossolos Brasileiros por espectroscopia de reflectância difusa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 245-257, 2004.

FERREIRA, M. M.; FERNANDES, B.; CURI, N. Influência da mineralogia da fração argila nas propriedades físicas de Latossolos da região sudeste do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 3, p. 515-524, 1999.

GOOVAERTS, P. Geostatistical modeling of uncertainty in soil science. **Geoderma**, Amsterdam, v. 103, n. 1, p. 3-26, 2001.

GREGO, C. R.; VIERA, S. R. Variabilidade espacial de propriedades físicas do solo em uma parcela experimental. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29 p. 169-177, 1995.

GRIMLEY, D. A.; VEPRASKAS, M. J. Magnetic susceptibility for use in delineating hydric soils. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 64, p. 2174-2180, 2000.

HUNT, C. P.; MOSKOWITZ, B. M.; BANERJEE, S. K. Magnetic properties of rocks and minerals. In: **Rock Physics and Phase Relations: A Handbook of Physical Constants**. American Geophysical Union. Washington, 1995. p. 198-204.

INDA, A. V.; KÄMPF, N. Goethite and hematite variability via reductive dissolution in soils from tropical and subtropical regions. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, n. 6, p. 851-866, 2005.

IPCC. **Climate change 2007: The physical science basis, contribution of working group I, II and III to the fourth assessment report of the IPCC.** Cambridge: University Press IPCC; 2007.

ISAAKS, E. H.; SRIVASTAVA, R. M. **Applied geostatistics.** Oxford University Press, New York. 1989. 561 p.

ISLAM, K.; SINGH, B.; McBRATNEY, A. Simultaneous estimation of several soil properties by ultra-violet, visible, and near-infrared reflectance spectroscopy. **Soil Research**, v. 41, n. 6, p. 1101-1114, 2003.

JOHNSON, C. K.; DORAN, J. W.; DUKE, H. R.; WIENHOLD, B. J.; ESKRIDGE, K. M.; SHANAHAN, J. F. Field-scale electrical conductivity mapping for delineating soil condition. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, p. 1829–1837, 2001.

KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: **Tópicos em Ciência do Solo.** Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. p.107-138.

LA SCALA, N.; MARQUES JR., J.; PEREIRA, G. T.; CORA, J. E. Carbon dioxide emission related to chemical properties of a tropical bare soil. **Soil Biology and Biochemistry**, p. 1459-1462, 2000.

LAL, Rattan. World cropland soils as a source or sink for atmospheric carbon. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 71, p. 145-191, 2001.

LEPSCH, I. F.; BUOL, S. W.; DANIELS, R. B. Soil-landscape relationships in the Occidental Plateau of São Paulo State, Brazil: I. Geomorphic surfaces and soil mapping units. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 41, n. 1, p. 104–109, 1977.

LUCA, E. F. D.; FELLER, C.; CERRI, C. C.; BARTHÈS, B.; CHAPLOT, V.; CAMPOS, D. C.; MANECHINI, C. Avaliação de atributos físicos e estoques de carbono e nitrogênio em solos com queima e sem queima de canavial. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 789-800, 2008.

LUQUE, E.C. **Propiedades magnéticas de los óxidos de hierro en suelos mediterrâneos**, 2008, 179p. Escuela Técnica Superior De Ingenieros Agrónomos y de Montes Universidad de Córdoba, Córdoba, 2008.



MARQUES JR., J. **Caracterização de áreas de manejo específico no contexto das relações solo-relevo**. 2009. 113 f. Tese (Livre-Docência) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2009.

MATHERON, G. Principles of geostatistics. **Economic Geology**, v. 58, p. 1246–1266, 1963.

MCBRATNEY, A.; MYNASNY, B.; STEPHEN, R.; CATTLE, R.; WILLEM V. From pedotransfer functions to soil inference systems. **Geoderma**, Amsterdam, v. 109, p. 41-73. 2002.

MELO, V. F.; WYPYCH, F. Caulinita e haloisita. **Química e mineralogia do solo: conceitos básicos**. Viçosa, MG: **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, p. 427-504, 2009.

MINASNY, J.P.B.; MCBRATNEY, A.B. Using Google's cloud-based platform for digital soil mapping. **Computers & Geosciences**, v. 83, p. 80-88, 2015.

MINASNY, B.; MCBRATNEY, A. B. Estimating the Water Retention Shape Parameter from Sand and Clay Content. **Soil Science Society of America**, Madison, v. 71, n. 4, p. 1.105-1.110, 2007.

MONTANARI, R.; MARQUES JR, J.; PEREIRA, G. T.; SOUZA, Z. M. Forma da paisagem como critério para otimização amostral de Latossolos sob cultivo de cana-deaçúcar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 40, p. 69-77, 2005.

OLIVEIRA JR., J. C.; SOUZA, L. C. P.; MELO, V. F.; ROCHA, H. O. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de solos da formação Guabirotuba, Curitiba (PR). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 35, p. 1481-1490, 2011.

ÖZDEMİR, Ö.; DUNLOP, D. J. Effect of crystal defects and internal stress on the domain structure and magnetic properties of magnetite. **Journal of Geophysical Research-All Series**, v. 102, p. 20, 211-20,224, 1997.

PANOSSO, A. R.; PERILLO, L. I.; FERRAUDO, A. S.; PEREIRA, G. T.; MIRANDA, J. G. V.; LA SCALA JR, N. Fractal dimension and anisotropy of soil CO<sub>2</sub> emission in a mechanically harvested sugarcane production área. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 124, p. 8-16, 2012.

PARSONS, R. B.; HERRIMAN, R. C. Geomorphic surfaces and soil development in the upper Rouge River Valley, Oregon. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 40, n. 6, p. 933-938, 1976.

ROCKSTROM, J. A. Safe operating space for humanity. **Nature**, v. 461, p. 472-475, 2009.

SCHAEFER, C. E. G. R.; FABRIS, J. D.; KER, J. C. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. **Clay Minerals**, London, v. 43, n. 1, p. 137-154, 2008.

SCHWERTMANN, U.; KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of Southern and Central Brazil. **Soil Science**, Baltimore, v. 139, n. 4, p. 344-350, 1985.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. Iron Oxides. In: Dixon, J.B.; Weed, S.B. (Eds). **Minerals in Soil Environments**. second ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 379-438 (Book Series, 1).

SILVA JR., J. F. D., MARQUES JR.; J., CAMARGO, L. A.; TEIXEIRA, D. D. B.; PANOSSO, A. R.; PEREIRA, G. T. Simulação geoestatística na caracterização espacial de óxidos de ferro em diferentes pedoformas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, p. 1690-1703, 2012.

SIQUEIRA, D. S.; MARQUES JR., J.; MATIAS, S. S. R.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; BAFFA, O.; OLIVEIRA, L. C. DE. Predicting the properties of Brazilian Haplustalfs from magnetic susceptibility measurements. **Soil, Use and Management**, Oxford, v. 26, p. 425-431, 2010.

SIQUEIRA, D.S., MARQUES JR., J., PEREIRA, G.T., BARBOSA, R.S., TEIXEIRA, D.D.B., PELUCO, R.G. Sampling density and proportion for the characterization of the variability of Oxisol attributes on different materials. **Geoderma**, Amsterdam, v. 232-234, p. 172–182, 2014.

SORENSEN, L. K.; DALSGAARD, S. Determination of clay and other soil properties by near infrared spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 69, n. 1, p. 159-167, 2005.

SOUZA, Z. M.; BEUTLER, A. N.; PRADO, R. M.; BENTO, M. J. C. Efeito de sistemas de colheita de cana-de-açúcar nos atributos físicos de um Latossolo Vermelho. **Científica**, v. 34, n. 1, p. 31-38, 2006.

SOUZA, Z. M.; MARQUES JR., J.; PEREIRA, G. T. Properties of the soil from the areas with variation in landscape shapes. **Brazilian archives of Biology and Technology**, v. 52, p. 305-316, 2009.

TORRENT, J.; BARRÓN, V. Laboratory measurement of soil color: theory and practice. In: BIGHAM, J. M.; CIOLKOSZ, E. J. (Eds.). **Soil color**. Madison, Soil Science Society American Journal, 1993. p. 21-33. (Special publication, 31).

TRANGMAR, B. B.; YOST, R. S.; UEHARA G. Application of geostatistics to spatial studies of soil properties. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 38, p. 45-94, 1985.

UNITED NATIONS. **World Population Prospects: The 2012 Revision, Key Findings and Advance Tables**. Working Paper No ESA/PWP.227. United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, New York, 2013.

USSIRI, D. A.; LAL, R. Long-term tillage effects on soil carbon storage and carbon dioxide emissions in continuous corn cropping system from an alfisol in Ohio. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 104, n. 1, p. 39-47, 2009.

VERDE, J. R.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; MACÍAS, F. Efecto de las prácticas agrícolas sobre la estabilidad de los complejos organoaluminicos en suelos ándicos de Galicia. **Edafología**, v. 11, p. 319–328, 2004.

VIEIRA, S. R. Geoestatística em estudos de variabilidade espacial do solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. V. H.; SCHAEFER, G. R. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000, v.1, p.1-54.

VIEIRA, S. R.; HATFIELD, J. L.; NIELSEN, D. R.; BIGGAR, J. W. Geostatistical theory and application to variability of some agronomical properties. **Hilgardia**, Berkeley, v. 51, n. 1, p. 1-75, 1983.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; BUI, E. N.; DE CARITAT, P.; MCKENZIE, N. J. **Journal Geophysical Research Earth Surface**, v. 115, p. F04031, 2010.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; WALVOORT, D. J. J.; MCBRATNEY, A. B.; JANIK, L. J.; SKJEMSTAD, J. O. Visible, near-infrared, mid-infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma**, Amsterdam, v. 131, p. 59-75, 2006.

VISCARRA ROSSEL, R.A.; WEBSTER, R. Discrimination of Australian soil horizons and classes from their visible–near infrared spectra. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 62, p. 637-647, 2011.

WALKLEY, A.; BLACK, I. Armstrong. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil science**, Oxford, v. 37, n. 1, p. 29-38, 1934.

WEBSTER R. Is soil variation random? **Geoderma**, Amsterdam, v. 97, n. 3, p. 149-163, 2000.

WEBSTER, R. Quantitative spatial analysis of soil in the field. In: STEWART, B.A. (Ed.). **Advance in soil science**. New York: Springer-Verlag, 1985. v. 3, p. 1-70.

WILDING, L. P.; DREES, L. R. Spatial variability and pedology. In: **Pedogenesis and soil taxonomy**. I concepts and interactions. New York: Elsevier, 1983. p. 83-116.

## **CAPÍTULO 2 - Variabilidade espacial dos atributos do solo com base em informações geológicas, pedológicas e geomorfológicas**

**Resumo** – O conhecimento sobre o solo é extremamente importante para o desenvolvimento de atividades agrícolas sustentáveis, visto que este é um recurso não renovável. Neste sentido, os objetivos deste trabalho foram caracterizar a mineralogia da fração argila e estudar a variabilidade dos atributos granulométricos, químicos e mineralógicos do solo com base em informações geológicas, pedológicas e geomorfológicas. A área de estudo tem 870 ha e está localizada no município de Guatapar, estado de São Paulo. A rea está inserida na província geomorfológica do Planalto Ocidental Paulista e apresenta três materiais de origem relacionados  transição entre Basalto do Grupo São Bento Formação Serra Geral (SG), Depósito Colúvio Eluvionar (DCE) e Depósito Aluvionar (DA). Na rea experimental foi instalada uma malha de amostragem regular contendo 372 pontos (densidade de 2,3 pontos ha<sup>-1</sup>), Foi identificada uma transeção de 4470 m a partir do topo da vertente, seguindo o espigão até o sopé, no sentido do caimento mais suave do declive, onde foram coletadas 74 amostras de solo, em intervalos regulares de 60 metros. As amostras de solo foram utilizadas para análise de difracção de raios-x, a fim de validar a quantificação indireta dos óxidos de ferro por espectroscopia de reflectância difusa (ERD). A estratificação dos atributos do solo por compartimento geológico, pedológico e geomorfológico  eficaz para o estudo da variação dos atributos estudados. A ERD  uma ferramenta eficaz na caracterização de óxidos de ferro e na identificação das diferentes classes de solos. A suscetibilidade magnética pode ser útil para melhor detalhamento e readequação das classes de solo, quanto ao conteúdo de ferro e aos intervalos de classe textural, auxiliando na identificação de zonas de manejo. Todos os atributos estudados têm dependência espacial. Os atributos C, N e Relação C/N apresentam estrutura de variabilidade espacial semelhantes aos teores de ferro ditionito e oxalato, SM e Hm, evidenciando que estes atributos podem ser utilizados como preditores.

**Palavras-chave:** espectroscopia de reflectância difusa, suscetibilidade magnética, mineralogia, variabilidade espacial, relação solo-paisagem.

## 2.1 Introdução

O conhecimento sobre o solo é extremamente importante para o desenvolvimento de atividades agrícolas sustentáveis, visto que este é um recurso não renovável. A aquisição de informações detalhadas ainda é incipiente devido ao elevado custo e à demanda de tempo requerido para a realização dos levantamentos convencionais (McBRATNEY et al., 2003),

Neste contexto, faz-se necessário a utilização de instrumentos de gestão que auxiliem a compreensão da variabilidade espacial dos atributos do solo e sua relação com as diferentes variáveis envolvidas na relação solo-planta (MARTÍN et al., 2005, SIQUEIRA et al., 2010a). Além disso, métodos que utilizem critérios quantitativos para identificar e delimitar áreas com maior homogeneidade dos atributos do solo são necessários no mapeamento a fim de entender o conceito do solo como um corpo natural da pedosfera (HUDSON, 1992).

Estudos mostram a influência da geologia (LIU et al., 2013; SIQUEIRA, et al., 2014), forma da paisagem (MONTANARI et al., 2005; LEGROS, 2006; SOUZA et al., 2009; MARQUES JR., 2009; QUIJANO et al., 2011; SIQUEIRA et al., 2010; VASCONCELOS et al., 2012) e práticas agrícolas de manejo (PANOSSO et al., 2012; BAHIA et al., 2014; LIU et al., 2013) na variabilidade dos atributos do solo. Portanto, estudos que fazem inferência sobre as relações existentes entre os processos pedológicos e geomórficos são necessários, e corroboram uma melhor compreensão dos processos ocorrentes no solo, possibilitando, assim, o planejamento de práticas de manejo mais adequado (YOUNG; HAMMER, 2000; VIDAL-TORRADO et al., 2005).

A geoestatística fornece embasamento para o fornecimento de informações no âmbito gerencial e ambiental de caráter prático, através do mapeamento dos atributos do solo (DIGGLE; RIBEIRO JR, 2007; SILVA et al., 2008). Esta ferramenta pode ser utilizada para diminuir a subjetividade dos modelos conceituais de solo-paisagem e proporcionar maior precisão e exatidão do limite das áreas delineadas. No entanto, o mapeamento de grandes áreas necessita de um grande número de amostras, o que torna oneroso as análises laboratoriais.

Para sanar esse problema, algumas ferramentas como a espectroscopia de reflectância difusa (ERD) e a suscetibilidade magnética (SM) estão sendo utilizadas no auxílio da caracterização dos óxidos de ferro (BARRÓN; TORRENT, 1986; SCHEINOST et al., 1998; FERNANDES et al., 2004; BAHIA, 2012, BAHIA et al., 2013a,b) e outros atributos covariativos, como emissão de CO<sub>2</sub> do solo (BAHIA et al., 2014), fósforo (CAMARGO et al., 2016), entre outros. Porém, estas técnicas ainda não foram utilizadas no sentido de viabilizar o uso dos conceitos dos óxidos de ferro nos levantamentos de solo e nos mapeamentos de atributos covariativos de maneira mais intensa e expressiva, relacionando-os com a geologia e forma da paisagem.

A ERD e SM são técnicas alternativas, e de eficiência comprovada para avaliação indireta dos atributos do solo, de custo e impactos ambientais relativamente baixos. O interesse na ERD como metodologia de quantificação de atributos de forma indireta deve-se ao fato desta técnica apresentar inúmeras vantagens em relação aos métodos tradicionais, como a difração de raios-x (DRX). A análise espectral consiste em uma análise rápida, econômica, e sem uso de reagentes químico e destruição das amostras (BROWN et al., 2006; VISCARRA ROSSEL et al., 2006).

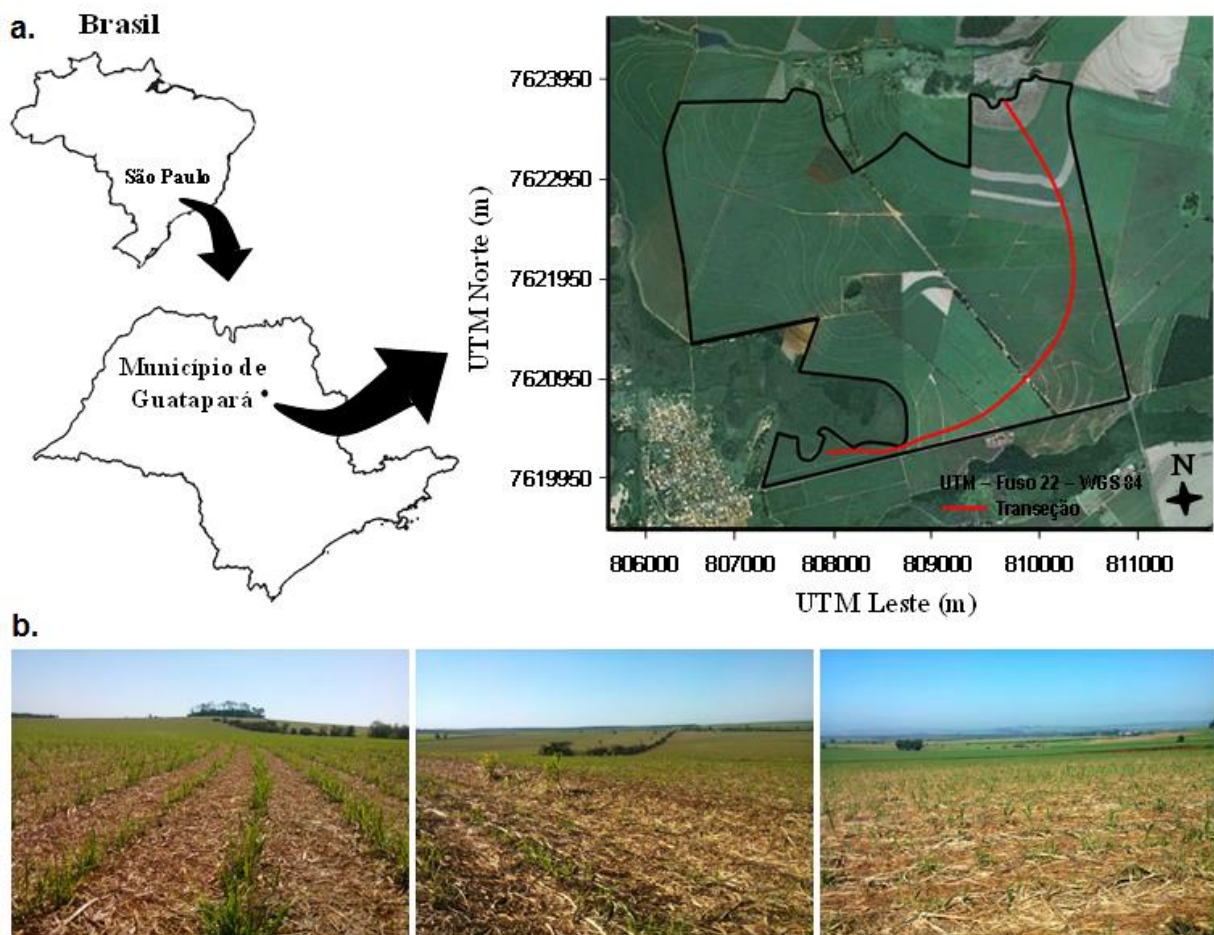
A SM também está sendo utilizada na avaliação indireta dos atributos do solo como foi observado nos estudos de Siqueira et al., 2010. Ventura et al. (2002) e Guzmán et al. (2010) utilizaram as medidas de SM de marcadores compostos pelo óxidos de ferro magnéticos sintéticos para avaliar a erosão de solos. As características magnéticas, portanto, podem ser correlacionados vários atributos do solo, principalmente os diretamente relacionados com os óxidos de ferro.

A utilização de ferramentas práticas na caracterização dos atributos do solo e a espacialização destes, levando em consideração a geomorfologia e a geologia, constitui estudo básico para auxiliar no entendimento dos padrões espaciais dos atributos, tornando possível a transferência desses conhecimentos para áreas semelhantes. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi caracterizar a mineralogia da fração argila e estudar a variabilidade dos atributos do solo granulométricos, químicos e mineralógicos do solo com base em informações geológicas, pedológicas e geomorfológicas.

## 2.2 Material e Métodos

### 2.2.1 Localização, caracterização da área e esquema de amostragem

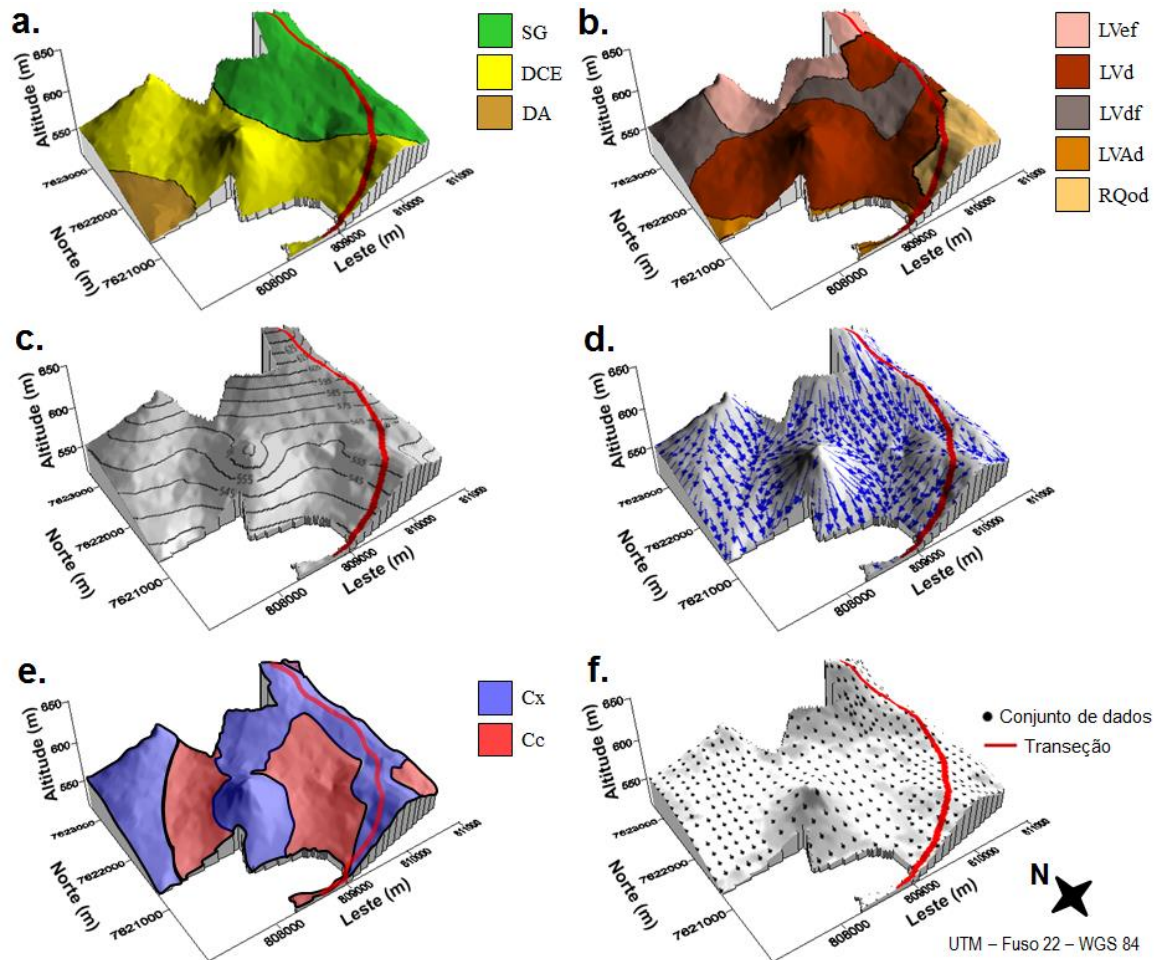
A área de estudo está localizada no município de Guataporá, estado de São Paulo, Brasil (Figura 1). As coordenadas geográficas centrais são  $21^{\circ}28'40''\text{S}$  e  $48^{\circ}01'38''\text{W}$ , e altitude variando de 519 a 649 m. Segundo a classificação de Thornthwaite (1948), o clima local foi definido como B1rB'4a', Tipo Mesotérmico Úmido, com pequena deficiência hídrica, sendo a evapotranspiração de verão menor que 48% da evapotranspiração anual. A vegetação natural local era constituída por floresta tropical subcaducifolia. Atualmente, a área é cultivada com cana-de-açúcar no sistema de colheita mecanizada há mais de 10 anos.



**Figura 1.** Mapa de localização (a) e aspectos gerais da área de estudo (b).



A área está inserida na província geomorfológica do Planalto Ocidental Paulista e apresenta três materiais de origem relacionados à transição entre Basalto do Grupo São Bento Formação Serra Geral (SG), Depósito Colúvio Eluvionar (DCE) e Depósito Aluvionar (DA) (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, IPT, 1981; Geobank, 2014) (Figura 2a).



**Figura 2.** Caracterização da área de estudo. Mapa geológico na escala 1:500000 (SG - Serra Geral; DCE - Depósito Colúvio Eluvionar; DA - Depósito Aluvionar) (a); Mapa pedológico na escala 1:12000 (LVef - Latossolo Vermelho eutrófico textura argilosa; LVd - Latossolo Vermelho distrófico textura média; LVdf - Latossolo Vermelho distroférrico textura argilosa; LVAd - Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico textura média; RQod - Neossolo Quartzarênico órtico distrófico textura arenosa) (b); Modelo digital de elevação com as cotas altimétricas (c); Simulação do fluxo superficial de água (d); Mapa geomorfométrico (Cx - Convexo; Cc - Côncavo) (e); Distribuição espacial das amostras (74 pontos na transeção e 372 pontos na área de 870 ha) (f).

Foram realizadas visitas técnicas na área para comprovar as informações geológicas. O mapa pedológico (escala 1:12000) gerado pelo Centro de Tecnologia Canavieira (CTC) registra a ocorrência das seguintes classes de solo: Latossolo Vermelho eutroférico textura argilosa (LVef); Latossolo Vermelho distrófico textura média (LVd); Latossolo Vermelho distroférico textura argilosa (LVdf); Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico textura média (LVAd); Neossolo Quartzarênico órtico distrófico textura arenosa (RQod) (Figura 2b).

Com o auxílio do modelo digital de elevação (Figura 2c) (MONTGOMERY et al., 2003; HAMMER et al., 1995), simulação do fluxo superficial de água (Figura 2d) e observações de campo (Figura 1b), foi identificada uma transeção de 4470 m a partir do topo da vertente, seguindo o espigão até o sopé, no sentido do caimento mais suave do declive (Figura 2e). Para separação das unidades geomórficas foi investigada a estratigrafia e forma do terreno, considerando os arredores e toda a vertente. Os compartimentos geomorfométricos foram identificados segundo a metodologia proposta por Vasconcelos et al. (2012) (Figura 2e), na qual identificou as áreas apresentando curvaturas horizontais côncavas (Cc) e convexas (Cx). Para a identificação destas curvaturas foram utilizadas informações SRTM com resolução horizontal de 90 metros e precisão vertical da ordem de 5 metros. Inicialmente foi realizado um pré-tratamento (filtro de mediana) nestas informações para a retirada de valores com variação superior a 10 m, sendo posteriormente realizada a interpolação dos dados pelo método Topogrid. A partir dos dados interpolados foi gerada a assinatura geomorfométrica (imagem da curvatura horizontal) (para mais detalhes veja Vasconcelos et al., 2012). Os valores pontuais da assinatura foram normalizados por meio da divisão pelo valor pontual máximo encontrado produzindo valores variando de -1 a 1. Após a padronização, valores positivos foram considerados pertencentes à curvatura convergente (côncava) e negativos pertencentes à curvatura divergente (convexa).

Ao longo da transeção foram coletadas 74 amostras de solo com trado em intervalos regulares de 60 m, na profundidade de 0,00-0,25 m. Estas amostras de solo foram utilizadas para análise de difração de raios-x (DRX), a fim de validar a quantificação indireta dos óxidos de ferro por espectroscopia de reflectância difusa. Na área experimental foi instalada uma malha de amostragem regular contendo 372

pontos (densidade de 0,4 pontos ha<sup>-1</sup>), abrangendo uma área total com cerca de 870 ha. Em cada ponto da malha amostral foram coletadas amostras na profundidade de 0,00-0,25 m para a determinação dos atributos do solo (Figura 2f). A distribuição dos pontos, bem como a área representativa de cada compartimento delimitado está apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1.** Distribuição dos pontos de amostragem e área de cada compartimento geológico, pedológico e geomorfológico.

	----- Geologia -----			----- Pedologia -----					Geomorfologia	
	SG	DCE	DA	LVef	LVd	LVdf	LVAAd	RQod	Cc	Cx
N	149	200	23	62	159	83	16	52	142	230
Área (ha)	353,8	469,8	46,3	134,0	423,7	184,1	23,4	104,9	361,8	508,2
Área (%)	40,7	54,0	5,3	15,4	48,7	21,2	2,7	12,0	41,6	58,4

N = 372. SG- Serra Geral, DCE- Depósito Colúvio Eluvionar, DA- Depósito Aluvionar, LVef- Latossolo Vermelho eutroférico, LVd- Latossolo Vermelho distrófico, LVdf- Latossolo Vermelho distroférico, LVAAd- Latossolo Vermelho Amarelo distrófico, RQod- Neossolo Quartzarênico órtico distrófico, Cc- côncavo, Cx- convexo.

## 2.2.2 Análises laboratoriais

### 2.2.2.1 Análises granulométricas e químicas

A análise granulométrica foi realizada, utilizando uma solução de NaOH 0,1 N como dispersante químico e agitação mecânica em aparato de baixa rotação por 16 horas, seguindo metodologia preconizada pela EMBRAPA (1997). A argila foi determinada pelo método da pipeta, a areia foi separada por tamisação e o silte foi calculado por diferença.

O pH foi determinado potenciometricamente utilizando-se relação 1:2,5 de solo: CaCl<sub>2</sub> 1N (EMBRAPA, 1997). A saturação por bases (V%) foi calculada a partir da soma dos valores de Ca, Mg, K, extraídos pelo método da resina trocadora de íons (RAIJ, 2001), bem como o fósforo disponível (Pdis), H+Al e matéria orgânica do solo (MO), sendo a acidez trocável (Al<sup>3+</sup>) determinada segundo Raij e Zullo (1977). A soma de bases (SB) e a capacidade de retenção de cátions do solo (CTC) foram calculadas a partir dos valores das bases e H+Al.

Os teores totais de carbono e nitrogênio do solo foram determinados por combustão via seca, no equipamento LECO Truspec (LECO Corporation, St Joseph, MI, USA). As amostras de solo (TFSA) foram passadas por peneira de 100 mesh e

oxidadas a altas temperaturas (forno a 1350 °C), com auxílio de oxigênio 2.8 ultrapuro, onde são medidos os teores de carbono e nitrogênio totais nas amostras.

### 2.2.2.2 Análises mineralógicas

Para fins de caracterização do solo, foram selecionadas três amostras aleatórias em cada tipo de solo para determinação dos teores de óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MnO}$ ) por ataque com ácido sulfúrico (EMBRAPA, 1997). Posteriormente, foram calculados os índices  $k_i$  e  $k_r$  (EMBRAPA, 1997). Estes índices indicam o estágio de desenvolvimento de solos. Assim, quanto menor o valor de  $K_i$ , mais intemperizado é o solo, devido aos processos de perda de sílica e acúmulo de óxidos de ferro e alumínio.

A determinação dos teores de ferro relativo à totalidade dos óxidos de ferro pedogenéticos extraídos por solução de ditionito-citrato-bicarbonato ( $\text{Fe}_d$ ) seguiu a metodologia de Mehra e Jackson (1960) e a determinação dos teores de ferro referentes aos óxidos de ferro pedogenéticos de baixa cristalinidade foram extraídos por solução de oxalato de amônio ( $\text{Fe}_o$ ), segundo metodologia citada por Camargo et al. (1986).

A argila para a análise de difratometria de raios-x (DRX) foi separada da amostra de solo pelo método de centrifugação (JACKSON, 1985). Os minerais da fração argila hematita (Hm), goethita (Gt), caulinita (Ct) e gibbsita (Gb) foram caracterizados em lâminas confeccionadas com material sem orientação (em pó).

A caracterização da Hm e da Gt ocorreu após o tratamento da fração argila com  $\text{NaOH}$  5 mol  $\text{L}^{-1}$  (1g argila 100mL<sup>-1</sup> solução), para a concentração dos mesmos, segundo método de Norrish e Taylor (1961), modificado por Kämpf e Schwertmann (1982). Para a manutenção de concentração mínima de ácido silícico na solução de  $\text{NaOH}$  5 mol  $\text{L}^{-1}$  foram adicionados 10% em peso de sílica gel moída, evitando mudanças na substituição em alumínio e cristalinidade da goethita (KÄMPF; SCHWERTMANN, 1982). Para evitar que a leitura dos difratogramas fosse dificultada pela sodalita, as amostras foram lavadas com solução de  $\text{HCl}$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , em agitação por 4 horas. A correção dos desvios no posicionamento (d) dos reflexos estudados foi feita acrescentando às amostras 10% em peso de cloreto de sódio moído e peneirado em malha 0,10 mm, antes de serem difratados.

Para a realização da difração de raios-x utilizou-se o método desenvolvido por Schulze (1981; 1982). Desta forma, foram obtidas as principais reflexões dos óxidos de ferro (hematite e goethita) das amostras concentradas. A relação entre as áreas das reflexões 104, 012 e 110 da hematita e 110, 130 e 111 da goethita foram comparados com curvas padrão, para assim, estimar a concentração de hematita.

Para a obtenção das estimativas do teor de Hm ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), o teor de ferro cristalino foi multiplicado pela razão  $\text{Hm}/(\text{Hm}+\text{Gt})$  e por 1,43. Já para a Gt ( $\text{FeOOH}$ ), multiplicou-se o teor de ferro cristalino por 1,59, após ser subtraído deste valor a quantidade de ferro correspondente à Hm, conforme as equações:

$$[(\text{Hm}/\text{Hm}+\text{Gt})/100] \times (\text{Fe}_d\%-\text{Fe}_o\%) = \text{Fe}\%\text{Hm} \quad (1)$$

$$\text{Fe}\%\text{Hm} \times 1,43 = \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Hm}\% \quad (2)$$

$$\text{Gt}\% = \text{FeOOH} = 1,59 \times [\text{Fe}_d\%-\text{Fe}_o\% - (\text{Hm}\%/1,43)] \quad (3)$$

Na caracterização da Ct e da Gb, a fração argila foi submetida à eliminação dos óxidos de ferro pelo método ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), segundo Mehra e Jackson (1960), e peneirada em malha de 0,10 mm. A razão  $\text{Ct}/(\text{Ct}+\text{Gb})$  foi calculada empregando-se as áreas dos reflexos da Ct (001) e da Gb (002) dos difratogramas.

O diâmetro médio do cristal (DMC) da Hm e Gt foi calculado a partir da largura à meia altura (LMA) e da posição dos reflexos dos minerais Hm (110) e Gt (110) e o DMC da Ct e Gb foi calculado a partir da LMA e da posição dos reflexos dos minerais Ct (001) e Gb (002). Foi utilizada a equação de Scherrer (KLUG; ALEXANDER, 1974) para o cálculo do DMC:

$$\text{DMC} (\text{Å}) = (k\lambda 57,3)/(\beta \cdot \cos(\theta)) \quad (4)$$

em que DMC (Å) é a distância perpendicular ao plano basal do reflexo (hkl) em angstrom; k é a constante de forma;  $\lambda$  é o comprimento de onda conforme o cátodo usado; 57,3 é a conversão de graus para radiano ( $180/\pi$ );  $\theta$  é o ângulo de incidência;  $\beta = B - b$ , onde  $\beta$  é a LMA corrigida, B a LMA da amostra e b o LMA padrão em graus  $2\theta$ .

No cálculo do teor de substituição isomórfica do ferro pelo alumínio na Gt, foram utilizados os procedimentos sugeridos por Schulze (1984), que propõe a seguinte equação:

$$\text{molAl}\% = 1730-572 c \quad (5)$$

em que,  $c = 1/(1/d_{111}^2 - 1/d_{110}^2)^{1/2}$ .

Já, para o cálculo do teor de substituição isomórfica do ferro pelo alumínio na Hm, foi utilizada a equação proposta por Schwertmann et al. (1979):

$$\text{molAl}\% = 3098,8 - 615,12 a_0 \quad (6)$$

em que,  $a_0 = 2 d_{110}$ .

A área de superfície específica da goethita [ASE(Gt)] foi estimada em  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , como (SCHULZE; SCHWERTMANN, 1984):

$$\text{ASE(Gt)} = (1049/\text{DMC}_{100})^{-5} \quad (7)$$

em que,  $\text{DMC}_{100} = 0,42 \text{ DMC}_{\text{Gt}110}$ , expresso em nm (KÄMPF, 1981).

Quanto a área da superfície específica da hematita, [ASE(Hm)], em  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , esta foi determinada como:

$$\text{ASE(Hm)} = 2 (r+h) d \quad (8)$$

em que,  $r = (0,71/2) \text{ DMC}_{\text{Hm}110}$ ;  $h = 0,59 \text{ DMC}_{\text{Hm}012}$  e  $d = 5,26 \text{ g cm}^{-3}$  (SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985).

O difratômetro utilizado foi o Mini-Flex II da empresa Rigaku, empregando-se cátodo de cobre com filtro de níquel e radiação  $\text{K}\alpha$  (20mA, 30Kv). A velocidade de varredura empregada foi de  $1^\circ 2\theta/\text{minuto}$  com amplitude de  $23$  a  $49^\circ 2\theta$  para a caracterização da Hm e Gt, e de  $11$  a  $19^\circ 2\theta$  para a caracterização da Ct e Gb.

### 2.2.2.3 Espectroscopia de reflectância difusa (ERD)

Para a obtenção dos espectros de reflectância difusa, foi moído aproximadamente 1 g de TFSA em almofariz de ágata até obtenção de coloração constante e o conteúdo foi colocado em porta-amostras com espaço cilíndrico de 16 mm de diâmetro. Os valores de reflectância foram determinados em espectrofotômetro Lambda 950 UV/Vis/NIR acoplado com uma esfera integradora de 150 mm de diâmetro. Os espectros foram registrados em intervalos de 0,5 nm, com tempo de integração de  $2,43 \text{ nm s}^{-1}$  ao longo do intervalo de 380 a 780 nm (visível). Os teores dos óxidos de ferro Hm e Gt foram estimados a partir da segunda derivada da função de Kubelka-Munk (KUBELKA; MUNK, 1931). Nas curvas da segunda derivada, foram identificadas as bandas de absorção características aos óxidos de ferro (KOSMAS et al., 1984; SCHEINOST; SCHWERTMANN, 1999). A razão para a utilização das curvas da segunda derivada foi sua facilidade em

identificar os distintos máximos e mínimos e a amplitude destes que indicam as bandas de absorção dos minerais (KOSMAS et al, 1984). Para a identificação da goethita, foram utilizados os intervalos mínimos de 415-425 nm e máximos de 440-450 nm, e para a hematita, intervalos mínimos de 530-545 nm e máximos de 575-590 nm. Com o valor das amplitudes (distância entre o mínimo e o máximo) das bandas de absorção características à Gt e à Hm se obteve o parâmetro  $R$ :

$$R = A_{Hm}/A_{Hm} + A_{Gt} \quad (9)$$

em que  $A_{Hm}$  é a amplitude da banda da hematita e  $A_{Gt}$  da amplitude da banda da goethita.

A partir desta relação, utilizou-se uma curva padrão para calcular a razão  $Hm/(Hm+Gt)$  representada pelo fator  $K$ :

$$K = 0,0192 + 0,9732 R \quad (10)$$

A partir do fator  $K$  foi realizado o cálculo da proporção de hematita ( $Hm$ ):

$$Hm\% = 2,274 (Fe_d\% - Fe_o\%)/1,59 + 1,43 (1-K/K) \quad (11)$$

em que  $Fe_d$  é o ferro extraído com citrato-bicarbonato-ditionito e  $Fe_o$  é o ferro extraído com oxalato de amônio.

A proporção de goethita ( $Gt$ ) foi obtida pela seguinte equação:

$$Gt\% = 1,59 [Fe_d\% - Fe_o\% - (Hm\%/1,43)] \quad (12)$$

Posteriormente, foi realizada a correlação dos teores estimados pela ERD com os valores determinados por DRX, como sugerido por Scheinost et al. (1998), confirmando a correlação positiva entre os resultados destes dois métodos para hematita ( $r = 0,90$ ;  $p < 0,01$ ) e goethita ( $r = 0,88$ ;  $p < 0,01$ ). Segundo Kosmas et al. (1984), amostras de solo podem ser analisadas pela ERD sem pré-tratamento algum, utilizando a segunda derivada, pois, segundo estes autores, o resultado da análise é uma propriedade do próprio solo e não um produto de um pré-tratamento.

Os espectros de reflectância também foram utilizados para determinar os valores de triestímulos XYZ definidos pela Comisión Internacional de L'Eclairage - CIE (WYSZECKI; STILES, 1982). A partir das coordenadas XYZ foram deduzidos os valores Munsell do matiz, croma e valor, utilizando o programa Munsell Conversion, versão 6.4, conforme Barrón et al (2000) e Viscarra Rossel e Webster, 2011. Com base nos valores de matiz, valor e croma foram calculados os índices de

avermelhamento (IAV), conforme Torrent et al. (1980) e Barrón (1982) e o fator de avermelhamento (FV), conforme Santana (1984).

#### 2.2.2.4 Suscetibilidade magnética (SM)

A suscetibilidade magnética na terra fina seca ao ar (TFSA) foi determinada no equipamento Bartington MS2, acoplado ao sensor Bartington MS2B. A avaliação foi realizada em baixa frequência (0,47 kHz) (DEARING, 1994; COSTA et al., 1999). Segundo estes autores, as medições de dupla frequência (alta – 4,7 kHz e baixa) devem ser utilizadas em estudo de caráter qualitativo para indicar a presença de minerais magnéticos de domínio simples e múltiplos. No caso de única leitura, para obtenção de resultados mais precisos, é indicado o uso da baixa frequência (BARTINGTON, 2013).

#### 2.2.3 Análise estatística e geoestatística dos dados

Os atributos foram preliminarmente submetidos à análise exploratória de dados, a fim de calcular a média, mediana, mínimo, máximo, desvio padrão, coeficiente de variação, coeficientes de assimetria e de curtose, e para verificar a hipótese de normalidade foi realizado o Teste de Anderson-Darling. A análise de regressão foi realizada entre os teores de goethita e hematita, calculados pelo método de DRX e ERD.

A caracterização da variabilidade espacial dos atributos estudados foi realizada por meio da análise geoestatística (VIEIRA et al., 1983; ISAAKS; SRIVASTAVA, 1989; WEBSTER; OLIVER, 1990), com base nos princípios estabelecidos pela hipótese intrínseca, com a modelagem de variogramas experimentais. A estimativa da variância, em uma dada distância de separação  $h$ , foi determinada pela fórmula:

$$\hat{\gamma}(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [z(x_i) - z(x_i + h)]^2 \quad (13)$$

em que,  $\hat{\gamma}(h)$  é a semivariância experimental para uma distância de separação  $h$ ,  $z(x_i)$  é o valor da propriedade no ponto  $i$ ,  $N(h)$  é o número de pares de pontos separados pela distância  $h$ . Durante a modelagem do variograma experimental são



estimados os coeficientes do modelo: efeito pepita ( $C_0$ ), patamar ( $C_0+C_1$ ) e alcance (a). O variograma descreve a continuidade espacial ou dispersão das variáveis como função das distâncias entre duas localizações (DEUTSCH; JOURNAL, 1998).

Neste estudo foram testados modelos esféricos, exponenciais e gaussianos. A escolha do melhor modelo ajustado aos variogramas utilizados baseou-se na validação cruzada, coeficiente linear e angular da regressão entre valores observados e estimados, e soma de quadrado dos resíduos (SQR) obtidos para o ajuste do modelo.

A estacionariedade necessária ao uso da geoestatística foi avaliada por meio das análises de tendência utilizando regressões linear e quadrática, para os eixos da Latitude, Longitude e suas interações. Assim, para os atributos em que foi identificada a presença de tendência, a modelagem do variograma foi conduzida nos valores do resíduo da análise de regressão. O resíduo foi calculado pela diferença entre o valor medido e o valor estimado pelo polinômio (DAVIS, 1986).

Após a modelagem do variograma, foi conduzido o procedimento de interpolação por meio da krigagem ordinária. Esta metodologia consiste na realização de uma média ponderada das amostras vizinhas (Equação 6), sendo os pesos ( $\lambda_i$ ) de cada amostra vizinha determinada por meio da semivariância  $\hat{\gamma}(h)$  em função de  $h$  (Equação 5), resultando em uma estimativa de variância mínima (ISAAKS; SRIVASTAVA, 1989).

$$\hat{z}(x_0) = \sum_{i=1}^N \lambda_i z(x_i) \quad (14)$$

em que,  $\hat{z}(x_0)$  é o valor estimado da propriedade no ponto 0,  $N$  é o número de valores utilizados na predição,  $\lambda_i$  é a ponderação associada a cada valor e  $z(x_i)$  é o valor observado no ponto  $i$ . Os cálculos da semivariância e os subsequentes ajustes dos modelos aos semivariogramas experimentais foram realizados no software GS+ (versão 9.0; Gamma Design Software, LLC, Plainwell, MI, EUA). A estatística descritiva foi realizada utilizando o software SAS (versão 9.0; SAS Institute, Cary, NC, EUA).

## 2.3 Resultados e Discussão

### 2.3.1 Caracterização dos atributos do solo

Os teores de óxidos de silício ( $\text{SiO}_2$ ), óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), bem como de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) extraídos pelo ataque sulfúrico variaram de 9 a 135  $\text{g kg}^{-1}$ , 3,80 a 204,10  $\text{g kg}^{-1}$  e 8,20 a 202,60  $\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente, para os solos encontrados na área (Tabela 2). Observa-se que os teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aumentaram na seguinte ordem: LVef > LVdf > LVd > LVAd > RQod, parecendo com o comportamento do teor de argila. Isso acontece devido às diferentes classes de solos da área, mais argiloso no topo (LVef) com aumento do teor de areia nas cotas mais baixas (RQod) (Figura 2b). Na área do presente estudo, os maiores teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aliado à transição do LVef (> 180  $\text{g kg}^{-1}$ ) para RQod (3,80  $\text{g kg}^{-1}$ ) são indícios da grande influência da geologia e forma da paisagem, justificando estudos neste aspecto. Os outros óxidos ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{MnO}$ ) apresentam baixos teores, refletindo a pobreza do material de origem nesses elementos.

**Tabela 2.** Características mineralógicas da camada de 0,00-0,25 m dos solos estudados.

$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{MnO}$	ki	kr	$\text{Fe}_d$	$\text{Fe}_o$	$\text{Fe}_o/\text{Fe}_d$	$\text{Fe}_d/\text{Fe}_2\text{O}_3$
----- $\text{g kg}^{-1}$ -----					---- $\text{g kg}^{-1}$ ---					
Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico – LVAd										
91,00	38,10	85,70	37,00	0,10	1,81	1,48	12,64	0,08	0,01	0,33
Latossolo Vermelho distrófico – LVd										
85,00	73,10	99,50	41,50	0,30	1,45	1,04	47,86	2,50	0,05	0,65
Latossolo Vermelho distroférico – LVdf										
96,00	84,20	124,50	56,10	0,40	1,31	0,96	60,50	2,73	0,05	0,72
Latossolo Vermelho eutroférico – LVef										
135,00	204,10	202,60	105,60	1,40	1,13	0,73	114,14	5,74	0,05	0,56
Neossolo Quartzarênico órtico distrófico – RQod										
9,00	3,80	8,20	2,30	0,10	1,87	1,52	2,53	0,05	0,02	0,67

N=3. Teores de óxidos totais no extrato sulfúrico ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MnO}$ ), ki- Relações moleculares sílica/alumínio ( $\text{ki} = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \times 1,75$ ), kr- Relações moleculares sílica/óxidos de ferro e alumínio ( $\text{kr} = \text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ),  $\text{Fe}_d$ - ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato,  $\text{Fe}_o$ - ferro extraído por oxalato de amônio.

Em relação aos valores da relação sílica/alumina (índice ki), observa-se um aumento dos valores na seguinte sequência: RQod > LVAd > LVd > LVdf > LVef,

que indicaria maior dessilicatização relativa no solo LVef, considerado o mais intemperizado (CURI; FRANZMEIER, 1987). Os valores do índice  $k_r$  foram superiores a 0,75 para todos os solos, com exceção do LVef, indicando que estes sejam enquadrados na categoria de solos cauliníticos (EMBRAPA, 2006), fato que se confirma com a análise mineralógica, que será discutida posteriormente. O LVef apresentou predomínio da mineralogia oxidica ( $k_r < 0,75$ ).

Os teores  $Fe_d$  e  $Fe_o$  apresentaram amplitude de 2,53 a 114,14 g kg<sup>-1</sup> e de 0,05 a 5,74 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Os teores mais elevados de  $Fe_d$  em relação ao  $Fe_o$  indicam que a maior parte dos óxidos de ferro está na forma mais cristalina, condições também evidenciadas pela relação  $Fe_o/Fe_d$ , que foi baixa para todos os solos (Tabela 2).

A relação  $Fe_o/Fe_d$  é considerada como uma medida do grau de desenvolvimento de certos solos e de sua idade, bem como uma medida do grau de cristalinidade dos óxidos de ferro (BLUME; SCHWERTMANN, 1969; FINE; SINGER, 1989). Segundo Ghidin et al. (2006), a relação  $Fe_o/Fe_d$  é uma importante característica para a descrição do ambiente de formação do solo, em que maiores valores da relação indicam baixa intensidade dos fatores pedogenéticos, condições de alta umidade ou altos teores de matéria orgânica. Geralmente, uma maior cristalinidade indica um maior desenvolvimento dos solos, ou seja, avançado estágio de intemperismo, e como consequência, um menor valor dessa relação (BLUME; SCHWERTMANN, 1969). De acordo com Kämpf et al. (1995), quanto maior o valor dessa relação, menor o grau de cristalinidade dos compostos de ferro e, portanto, menos evoluído é o solo. Luque (2008), trabalhando com solos mediterrâneos, encontrou valores semelhantes da relação  $Fe_o/Fe_d$  (0,07), indicando a predominância de óxidos de ferro cristalinos em relação aos amorfos e conseqüentemente, alto grau de intemperismo dos solos estudados. A relação  $Fe_d/Fe_2O_3$ , que variou entre 0,33 a 0,72, na sequência LVAd > LVef > LVd > RQod > LVdf permite observar a estimativa de ferro (Fe) em minerais secundários, em relação ao ferro (Fe) em minerais primários.

Os resultados da análise estatística dos atributos granulométricos e químicos da área total podem se observados na Tabela 3. O valor médio encontrado para a argila (344,51 g kg<sup>-1</sup>) demonstram que em geral os solos possuem textura média, ou

seja, compreende solos com menos de  $350 \text{ g kg}^{-1}$  de argila e mais de  $150 \text{ g kg}^{-1}$  de areia, excluídas as classes texturais areia e areia-franca (Manual Técnico de Pedologia). No entanto, este valor não representa a variabilidade das classes de solos, pois na área de estudos são encontrados desde Neossolo Quartzarênico, que apresentam textura arenosa até os Latossolos Vermelhos férricos, que apresentam textura muito argilosa (teor de argila  $> 600 \text{ g kg}^{-1}$ ), necessitando realizar, portanto, uma análise estratificada do teor de argila pelas classes de solo.

O teor de carbono das amostras variou de  $3,10$  a  $31,60 \text{ g kg}^{-1}$ , enquanto o nitrogênio variou de  $0,07$  a  $2,22 \text{ g kg}^{-1}$ . Estes valores não estão muito distantes dos encontrados por Luca et al. (2008), estudando Latossolos e Neossolos em áreas com cultivo de cana-de-açúcar sem queima, onde o teor de carbono variou de  $7,3$  a  $22,7 \text{ g kg}^{-1}$  e o nitrogênio de  $0,35$  a  $1,45 \text{ g kg}^{-1}$ . Os valores da relação C/N variaram de  $4,50$  a  $15,59$ . Valores elevados, referentes à relação C/N, são uma característica dos solos tropicais, podendo ser atribuídos à forte acidez do solo, que limita a decomposição da matéria orgânica com elevada relação C/N.

A suscetibilidade magnética (SM) variou de  $14 \times 10^{-8}$  a  $7458 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ , com média de  $2414 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ . Os altos valores de SM devem-se ao fato destes pertencerem ao material de origem Serra Geral, da qual foi formado a partir do derramamento de magma com altas concentrações de Fe sob alta temperatura, favorecendo a formação de magnetita (PREETZ et al., 2009). Observa-se que, 3 dos 5 solos foram classificados como distróficos (Figura 2b), porém, o V% apresentou valor médio maior que 50. Estes resultados demonstram que os valores médios não representam a variabilidade de classes de solo presente na área de estudo.

Adotando-se a classificação de Warrick e Nielsen (1980), todos os atributos granulométricos e químicos apresentaram valores altos de CV ( $\text{CV} \geq 24\%$ ), com exceção do pH, que apresentou baixo valor de CV ( $\leq 12\%$ ). Os atributos silte, Pdis e SM foram os atributos que apresentaram os maiores CVs ( $> 70\%$ ). Este resultado reflete a variação textural, química e mineralógica na área de estudo, devido à grande diversidade de solos encontrados. Foi observado, por ocasião da coleta das amostras de solo, que nos primeiros pontos coletados (LVef, Figura 2b) o solo era altamente pedregoso, com textura um pouco mais arenosa, comparado com a região inferior do mapa (LVd), justificando os altos CVs dos atributos granulométricos.

**Tabela 3.** Estatística descritiva dos atributos granulométricos, químicos e suscetibilidade magnética da área estudada.

Atributo	Média	Mín.	Máx.	DP	CV	Assim.	Curt.	AD ( $p$ )
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	344,51	49,00	695,00	176,06	51,10	0,11	-1,28	<0,005
Silte (g kg <sup>-1</sup> )	95,01	0,50	403,12	92,55	97,41	0,91	-0,14	<0,005
Areia Total (g kg <sup>-1</sup> )	560,20	97,80	945,10	256,60	45,69	-0,28	-1,29	<0,005
C (g kg <sup>-1</sup> )	12,21	3,10	31,60	5,21	42,66	0,45	-0,34	<0,005
N (g kg <sup>-1</sup> )	1,20	0,07	2,22	0,29	24,46	0,15	1,38	<0,005
Relação C/N	9,69	4,50	15,59	2,35	24,23	-0,15	-0,95	<0,005
MO (g dm <sup>-3</sup> )	25,02	11,81	50,00	6,89	27,57	0,30	-0,39	<0,005
pH	5,30	4,20	6,80	0,49	9,33	0,49	-0,26	<0,005
Pdis (mg dm <sup>-3</sup> )	23,51	4,00	120,00	18,33	77,64	2,56	8,27	<0,005
H+Al (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	2,81	0,87	7,20	1,17	41,67	0,69	0,08	<0,005
SB	3,72	0,53	18,47	1,92	51,66	2,28	10,84	<0,005
CTC	6,54	2,35	19,94	2,32	35,43	1,18	3,16	<0,005
V%	55,75	14,26	92,60	13,59	24,37	-0,21	-0,08	0,471
SM (10 <sup>-8</sup> m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> )	2414	14	7458	2105	87,20	0,57	-0,98	<0,005

N= 372. Mín.- mínimo, Máx.- máximo, DP- desvio padrão, CV- coeficiente de variação (%), Assim.- assimetria, Curt.- curtose, Teste de normalidade Anderson-Darling ( $p > 0,05$  distribuição normal dos dados), MO- matéria orgânica, Pdis.- fósforo disponível, SB- soma de bases, CTC- capacidade de retenção de cátions, V%- saturação por bases, SM- suscetibilidade magnética.

A estimativa do CV auxilia a avaliação da variabilidade dos atributos como na técnica que se utiliza a determinação do número mínimo de amostragem (MONTANARI et al. 2005). Porém, não permite a avaliação da dependência espacial dos atributos que é verificada, entre outras técnicas, por meio de técnicas geoestatísticas. Os valores médios dos atributos estudados, quando comparados com os valores apresentados na literatura, não são discrepantes daqueles encontrados nos principais Latossolos brasileiros. Porém, observa-se grande amplitude entre valores máximo e mínimo. Tal fato pode ser assumido como um alerta para a necessidade do aprofundamento do estudo da variabilidade espacial com o auxílio da geoestatística de uma análise de variabilidade espacial dos atributos estudados. A existência de uma maior amplitude entre valores desses atributos indica que as suas médias não representam o que ocorre espacialmente na área. Este aspecto é importante no planejamento do manejo localizado do solo.

A variabilidade de alguns atributos do solo (argila, C, N, MO, SB, V% e SM) foi estratificada por compartimentos (geologia, pedologia e geomorfologia) (Tabela 4). O intuito dessa estratificação é entender a influência de cada compartimento na variabilidade dos atributos estudados. Neste estudo, a pedologia e a geomorfologia

apresentam influência sobre os teores de argila. Embora o material de origem (geologia) demonstre forte influência na textura do solo (SIQUEIRA et al., 2014), o que pode ser notado pelos diferentes valores médios para os três materiais de origem (Tabela 4), é esperado melhor resultado na estratificação utilizando as classes de solo devido ao teor de argila ser considerado como atributo diagnóstico na identificação de classes de solo (EMBRAPA, 2006). Além disso, percebe-se que os maiores teores de argila encontram-se na área convexa (Cx) (Tabela 4), devido à maior profundidade dos solos nessa superfície, indicando uma alta variabilidade (CV = 88%), muito maior que na superfície côncava (Cc) (47%). Os teores médios de argila estratificados pelo tipo de solo apresentaram a seguinte sequência: LVef > LVdf > LVd > LVAd > RQod. Nota-se que a classificação dos solos segundo sua textura (argilosa, média e arenosa) é respeitada pela diferenciação entre os solos.

**Tabela 4.** Média e coeficiente de variação (%) para os atributos do solo em função dos compartimentos estratificadores.

	Argila		C		N		MO		SB		V%		SM	
	Média	CV	Média	CV	Média	CV	Média	CV	Média	CV	Média	CV	Média	CV
Geologia														
SG	375	53	14	41	1	25	25	25	4	52	58	23	3131	76
DCE	323	49	11	44	1	22	25	30	3	50	54	24	1980	90
DA	339	23	11	28	1	16	25	16	4	39	55	21	1544	55
Pedologia														
LVAd	257	24	10	28	1	15	22	21	3	36	57	24	390	99
LVd	306	48	10	36	1	17	23	21	3	36	55	21	1705	79
LVdf	440	25	15	25	1	14	29	17	4	45	58	28	3664	32
LVef	536	20	18	23	1	16	32	17	5	43	53	25	4943	30
RQod	110	36	6	30	1	11	16	15	3	92	59	24	194	104
Geomorfologia														
Cc	318	47	11	37	1	18	24	25	3	38	55	24	1917	98
Cx	360	88	13	43	1	25	26	28	4	55	56	24	2721	80

SG- Serra Geral, DCE- Depósito Colúvio Eluvionar, DA- Depósito Aluvionar, LVAd- Latossolo Vermelho Amarelo distrófico textura média, LVd- Latossolo Vermelho distrófico textura média, LVdf- Latossolo Vermelho distroférico textura argilosa, LVef- Latossolo Vermelho eutroférico textura argilosa, RQod- Neossolo Quartzarênico órtico distrófico textura arenosa, Cc- côncava, Cx- convexa, Argila, C e N ( $\text{g kg}^{-1}$ ), MO- matéria orgânica ( $\text{g dm}^{-3}$ ), SB- soma de bases ( $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ), V%- saturação por bases, SM- suscetibilidade magnética ( $\times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ).

Em relação aos teores de C, MO e SM, apenas as classes de solo apresentam influência sobre estes atributos, uma vez que a média destes não difere muito em relação aos compartimentos geológicos e geomorfológicos. Este resultado mostra a forte influência dos solos na variabilidade destes atributos. Além disso, por meio dos valores de CV (Tabela 4), nota-se uma discrepância significativa dos atributos referente aos tipos de solo, indicativa da heterogeneidade devido à este

compartimento. Em relação ao carbono do solo, os teores médios estratificados apresentam a seguinte sequência:  $LV_{ef} > LV_{df} > LV_d = LV_{Ad} > RQ_{od}$ , comportamento parecido ao dos teores de  $Fe_2O_3$ , indicando influência da mineralogia no carbono do solo, concordando com Bahia et al. (2014).

Para os valores de N, SB e V%, os resultados indicam que não houve influência da geologia, pedologia e geomorfologia. Isso é explicado pelo manejo intensivo e semelhante do solo ao longo dos ciclos de cultivo da cana-de-açúcar, o que pode levar a uma relativa homogeneização da área, principalmente nos primeiros centímetros de profundidade do solo (camada arável), diminuindo a influência dos fatores e processos intrínsecos ao solo nos atributos químicos. Este resultado discorda de Campos et al. (2008), que relatam que a ação antrópica não é capaz de homogeneizar a variabilidade intrínseca do solo, principalmente em transições geológicas arenito-basalto, como neste estudo. No entanto, Panosso et al. (2012) verificaram uma alta influência antrópica na variabilidade dos atributos químicos do solo em áreas de cana-de-açúcar.

A média dos valores de SM na área total ( $2414 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ) (Tabela 3) diferiu muito dos valores médios após estratificação pelos compartimentos (Tabela 4), indicando influência destes sobre os valores de SM. Em relação aos materiais de origem, os altos valores médios de SM foram encontrados na SG ( $3131 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ), devido à grande concentração de minerais ferrimagnéticos, como magnetita e maghemita. Solos advindos de basalto apresentam elevada concentração de minerais magnéticos primários que são resistentes ao intemperismo (magnetita) e também de minerais magnéticos secundários (maghemita), proporcionando elevados valores de SM.

Os materiais DCE e DA apresentaram valores médios próximos ( $1980 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  e  $1544 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ , respectivamente), mas menores que do basalto (SG). Esses materiais de origem foram formados por depósitos de sedimentos de diversos tamanhos, principalmente ao longo de vertentes e cursos d'água, o que reflete em uma SM menor. No entanto, como essa região faz parte de uma transição com o basalto, é de se esperar que partículas magnéticas sejam transportadas e depositadas, promovendo variação na SM, principalmente nos DCE (14 a  $6305 \times 10^{-8}$

$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ ). Isso pode ser verificado também pelo valor do CV (90%) dessa região transicional, indicando a sensibilidade deste atributo aos processos geológicos.

Utilizando as classes de solos encontradas na área como estratificadores, observam-se maiores valores de SM na seguinte ordem: LVef > LVdf > LVd > LVAd > RQod. Este comportamento é semelhante ao do teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Tabela 2), ou seja, solos com elevados teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresentaram os maiores valores de SM (LVef,  $4943 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ; LVdf,  $3664 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ). Além disso, observa-se também que os CVs captaram essa heterogeneidade, variando menos para os solos férricos e mais para o RQod (104%). Este resultado indica que a SM pode ser utilizada como indicadora de compartimentos com diferentes teores de ferro (SIQUEIRA et al., 2014), auxiliando na identificação de zonas homogêneas de manejo (MARQUES JR. et al., 2014).

Considerando a geomorfologia como estratificadora, verificaram-se maiores valores de SM na forma da paisagem convexa (Cx) ( $2721 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ) em relação à forma côncava (Cc) ( $1917 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ) (Tabela 4), com valores variando de 14 a  $7458 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  para a superfície Cx e de 20 a  $6830 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  para a Cc. Já o maior CV foi encontrado na superfície Cc (98%), indicando a alta heterogeneidade desta superfície. A paisagem influencia nos valores de SM porque esta é responsável pelo transporte de partículas, tanto horizontalmente, através do arraste fluvial (MATIAS et al., 2014), quanto verticalmente, pelo processo de lessivagem (HANESCH; SCHOLGER, 2005). Regiões de transição geológica, o principal coordenador que influencia a SM é o material de origem, uma vez que controla o conteúdo de minerais magnéticos resistentes ao intemperismo e que permanecem no solo, como a magnetita (TEIXEIRA, 2015). Portanto, a SM é uma boa indicadora de mudanças dos processos e fatores de formação do solo.

### **2.3.2 Caracterização dos atributos mineralógicos por difração de raios-x (DRX)**

Os difratogramas da fração argila dos solos revelaram a presença de goethita (Gt), hematita (Hm), caulinita (Ct) e gibbsita (Gb) (Figuras 3 e 4) em todas as amostras, confirmando os estudos de Schwertmann e Taylor (1989). Foi observado também o reflexo do NaCl que foi utilizado como padrão interno para correção dos



desvios no posicionamento (d), que ocorrem em aparelhos quando se difratam óxidos de ferro.

Entre os óxidos de ferro, a Hm apresentou o menor valor médio de largura a meia altura (LMA) (0,34 °2θ) e o maior de diâmetro médio do cristal (DMC) (64,06 nm), apresentando relativamente maior grau de cristalinidade que a Gt (Tabela 5), concordando com Fontes e Weed (1991), que afirmam que a Hm tem uma tendência de possuir maior grau de cristalinidade que a Gt. A Gb foi o mineral que apresentou, relativamente, o maior grau de cristalinidade entre os minerais estudados, pois apresentou o maior valor médio de DMC (64,28 nm) (FITZPATRICK; SCHWERTMANN, 1982) e o menor de LMA (0,13 °2θ). A Ct apresentou o menor grau de cristalinidade entre os minerais.

**Tabela 5.** Estatística descritiva dos atributos cristalográficos e dos teores dos óxidos de ferro da fração argila dos solos da transeção da área estudada.

Atributo	Média	Mínimo	Máximo	DP	CV	Assim.	Curt.	AD (p)
LMA <sub>Hm110</sub>	0,34	0,11	0,86	0,18	51,88	1,35	1,14	<0,005
LMA <sub>Hm012</sub>	0,40	0,02	1,29	0,24	58,39	1,70	4,06	<0,005
LMA <sub>Gt110</sub>	0,46	0,06	1,30	0,26	56,17	1,53	2,52	<0,005
LMA <sub>Gt111</sub>	0,52	0,12	1,09	0,26	47,13	0,50	-0,79	<0,005
LMA <sub>Ct</sub>	0,56	0,28	0,82	0,09	20,04	1,24	2,65	<0,005
LMA <sub>Gb</sub>	0,13	0,01	0,35	0,06	50,93	1,24	1,97	<0,005
DMC <sub>Hm110</sub>	32,20	10,23	82,73	14,44	44,81	0,99	1,95	0,022
DMC <sub>Hm012</sub>	64,06	14,46	510,90	28,86	60,47	4,47	25,37	<0,005
DMC <sub>Gt110</sub>	24,84	6,48	137,87	10,87	47,24	4,18	24,73	0,013
DMC <sub>Gt111</sub>	21,78	7,64	94,60	14,04	64,65	2,57	10,69	<0,005
DMC <sub>Ct</sub>	18,62	10,12	29,39	3,36	18,06	0,15	0,63	0,811
DMC <sub>Gb</sub>	64,28	24,13	97,39	20,29	31,61	-0,09	-0,98	0,270
ASE <sub>Hm</sub>	57,48	14,00	138,00	27,94	48,62	1,06	0,46	<0,005
ASE <sub>Gt</sub>	130,29	13,00	380,00	76,00	58,34	1,55	2,55	<0,005
SI <sub>Hm</sub>	7,57	0,32	18,09	4,92	64,97	0,32	-0,89	0,058
SI <sub>Gt</sub>	22,48	3,00	35,69	9,72	43,23	-0,48	-0,93	<0,005
Hm/(Hm+Gt)	0,68	0,02	0,94	0,22	31,77	-1,44	1,73	<0,005
Ct/(Ct+Gb)	0,74	0,28	0,95	0,17	23,82	-0,93	-0,15	<0,005
Hm	37,61	0,81	131,76	36,87	106,66	1,12	0,08	<0,005
Gt	18,67	0,39	84,17	20,81	123,65	1,63	1,91	<0,005
Fe <sub>d</sub>	55,72	1,99	184,75	40,93	73,44	0,63	-0,41	<0,005
Fe <sub>o</sub>	2,12	0,04	7,44	1,48	69,41	0,48	-0,10	<0,005

N=74. DP- desvio padrão, CV- coeficiente de variação (%), Assim.- assimetria, Curt.- curtose, Teste de normalidade Anderson-Darling ( $p > 0,05$  distribuição normal dos dados), LMA- largura à Meia Altura (°2θ), DMC- Diâmetro Médio do Cristal (nm), ASE- área de superfície específica (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), Fe<sub>d</sub>- ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato (g kg<sup>-1</sup>), Fe<sub>o</sub>- ferro extraído por oxalato de amônio (g kg<sup>-1</sup>), Hm- teor de hematita (g kg<sup>-1</sup>), Gt- teor de goethita (g kg<sup>-1</sup>).

Estudos feitos por Montanari et al. (2010) em Latossolos mostram que o DMC da Hm varia entre 51 e 92 nm e que o DMC da Gt de 17 a 50 nm, valores próximos aos encontrados no presente trabalho, indicando a tendência da Hm em formar minerais com maior cristalinidade que a Gt. Já Ghidin et al. (2006) encontraram valores de DMC variando de 19 a 39 nm para Hm para diversos tipos de Latossolos brasileiros. Alguns autores afirmam que mudanças no tipo de manejo da cultura da cana-de-açúcar vêm provocando alterações nos minerais de argila dos Latossolos (INDA; KÄMPF, 2005; SILVA et al., 2008), sendo que estas modificações podem alterar outros atributos do solo, covariativos a estes minerais.

A proporção de Hm e de Gt no solo é dependente do ambiente de formação destes dois óxidos de ferro, independente das reações químicas de formação de ambos. Assim, a amplitude dos valores para estes minerais reflete a variabilidade do ambiente de formação ao longo da área estudada. Schwertmann e Carlson (1994) relatam que a variação do DMC nos óxidos de ferro é função das diferenças em seus ambientes de formação, taxa de formação dos óxidos de ferro, inibidores de cristalização, como a matéria orgânica e idade do mineral. Kämpf e Curi (2000) relatam que a formação dos óxidos de Fe requer condições específicas, como temperatura, umidade, pH e matéria orgânica.

Em relação aos valores do CV, observa-se que a maior variabilidade dos resultados de DMC foram encontrados para a Gt em relação a Hm, concordando com os valores encontrados por Camargo et al. (2008, 2013, 2014), encontrando esta mesma tendência em solos de origens basálticas e areníticas, também na região sudeste do Estado de São Paulo, sugerindo que a Hm apresenta menor sensibilidade às mudanças do meio do que a Gt.

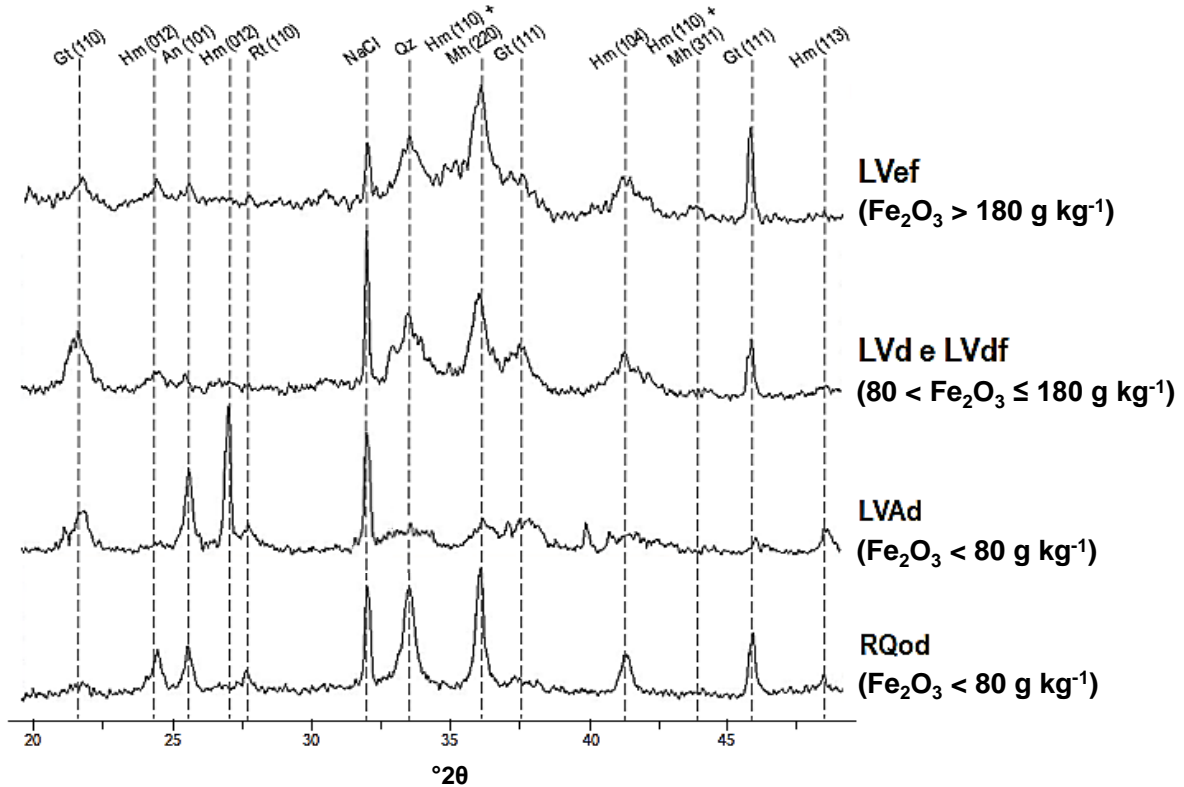
O valor médio alto da razão  $Hm/(Hm+Gt)$  indica a predominância de ambientes com maior proporção de Hm, o que pode-se observar pelo valor máximo de 0,94 (Tabela 5). Solos originados de basalto apresentam, em média, maiores proporções de Hm [ $Hm/(Hm+Gt) > 0,75$ ], devido ao maior teor de ferro presente na rocha, favorecendo a formação de Hm (CURI; FRANZMEIER, 1984; BARRÓN; TORRENT, 2002). No caso do presente trabalho, observa-se uma variação dos valores de  $Hm/(Hm+Gt)$ , por causa dos diversos materiais de origem e dos solos encontrados na área. Assim, os altos valores estão relacionados aos Latossolos

férricos, mais vermelhos (ricos em óxidos de ferro) e os valores mais baixos aos solos amarelados, como o LVAd e arenosos, como o RQod.

Em relação à razão  $Ct/(Ct+Gb)$ , observa-se um valor médio de 0,74, com variação de 0,28 a 0,95 (Tabela 5). Os solos originados dos materiais sedimentares apresentam baixa concentração de gibbsita [ $Ct/(Ct+Gb) \approx 1$ ], o que foi observado no RQod (0,95) e LVAd (0,80). Estes solos são de textura arenosa, constituídos principalmente por quartzo ( $SiO_2$ ) nas frações areia e silte (Tabela 2), o que pode ter sido o fator limitante à formação da Gb. Durante a pedogênese, o quartzo é dissolvido, fornecendo sílica para o meio, impedindo a formação da Gb (LEPSCH et al., 1977; FURIAN et al., 2002). Além disso, o silício presente na solução do solo se reorganiza com o alumínio, formando Ct em detrimento a Gb (VIDAL-TORRADO, 2003). Silva (2016), estudando solos do Planalto Ocidental Paulista, encontraram valores médios da relação  $Ct/(Ct+Gb)$  de 0,64 para solos de basalto e de 0,97, para solos de arenito, concordando com os valores encontrados para os solos da área de estudo, concluindo que regiões de basalto, a relação  $Ct/(Ct+Gb)$  tem a tendência de ser menor que aos encontrados em áreas com material de origem sedimentar.

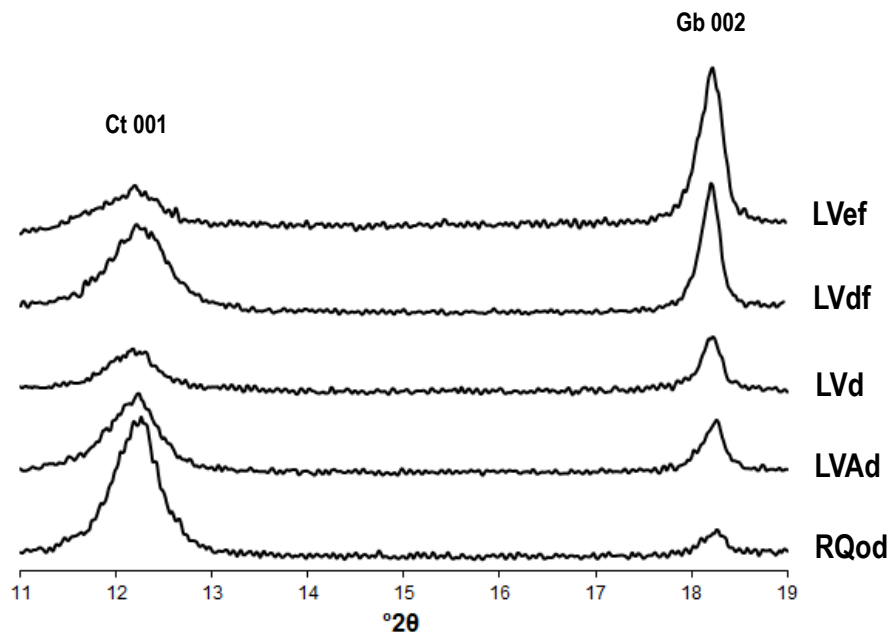
Os teores de Hm variaram de 0,81 a 131,76  $g\ kg^{-1}$ , com teor médio de 34,57  $g\ kg^{-1}$  e os teores de Gt variaram de 0,39 a 84,17  $g\ kg^{-1}$ , com teor médio de 16,83  $g\ kg^{-1}$ . Já os teores de ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato ( $Fe_d$ ), relativo à totalidade dos óxidos de ferro pedogenéticos, ou seja, ferro encontrado nos compostos cristalinos variaram de 1,99 a 184,75  $g\ kg^{-1}$ , com valor médio de 55,72  $g\ kg^{-1}$ . Os teores de ferro extraído por oxalato de amônio ( $Fe_o$ ), relativo aos óxidos de ferro pedogenéticos de baixa cristalinidade (ferro encontrado nos compostos amorfos e em formas orgânicas), variaram entre 0,04 e 7,44  $g\ kg^{-1}$ , com valor médio de 2,12  $g\ kg^{-1}$ . Na região dos basaltos (Serra Geral), os maiores teores de ferro do material de origem associados ao maior grau de intemperismo e boas condições de drenagem interna do solo, características deste ambiente, favorecem a formação da Hm. Por outro lado, os solos com baixos teores de Fe, principalmente  $Fe_d$ , e menos intemperizados condicionaram a formação da Gt, principalmente no LVAd, pois está localizado nas margens de um rio (Figura 2b), condições redutoras que favorecem a formação da Gt (FITZPATRICK; SCHWERTMANN, 1982; CORNELL; SCHWERTMANN, 2003), o que proporcionou um solo mais raso e amarelado.

Nas Figuras 3 e 4 estão apresentados, respectivamente, os difratogramas dos óxidos e ferro e da Ct e Gb, característicos das cinco classes de solos da área de estudo. Observa-se que solos com altos teores de ferro, como o LVef, os tamanhos dos picos característicos dos óxidos de ferro Hm e Gt são bem proeminentes.



**Figura 3.** Difratogramas de raios-x dos óxidos de ferro concentrados da fração argila dos solos da transeção da área estudada. Gt, goethita; Hm, hematita; An, anatásio; Qz, quartzo; Rt, rutilo; Mh, maghemita.

A variação do tamanho dos cristais nos óxidos de ferro, segundo Schwertmann e Carlson (1994), é influenciada principalmente pelos ambientes de formação destes minerais. Gualberto (1984) encontrou cristais de goethita maiores nos Latossolos da Amazônia comparando com os Latossolos goetíticos do Brasil Central. Siqueira (2013) trabalhando em uma região com transição geológica igual à deste trabalho, observou que a razão  $\text{Ct}/(\text{Ct}+\text{Gb})$  e os DMC da Hm e Gt aumentaram das áreas mais altas para as mais baixas, indicando maior teor de Ct no sopé de deposição. Resende (1976) e Dick (1986) relatam que o ambiente pedogenético preferencial da caulinita é aquele com menor teor de ferro, concordando com o presente trabalho.



**Figura 4.** Difratogramas de raios-x da caulinita (Ct) e gibbsita (Gb) da fração argila após a remoção dos óxidos de ferro dos solos da transeção da área estudada.

A grande amplitude de valores da cristalinidade destes minerais afeta sua superfície específica, capacidade de troca de ânions e, conseqüentemente, adsorção de fósforo, dentre outros fenômenos de superfície. Assim, como o teor e a proporção destes minerais, a forma e o tamanho do cristal também são influenciados pelo ambiente de formação. A relação entre o ambiente e as propriedades da Hm e Gt refletem, portanto, as variações das condições ambientais justificando o caráter indicador pedoambiental dos óxidos de ferro (Schwertmann, 1985; Kämpf; Curi, 2000).

### 2.3.3 Caracterização dos atributos mineralógicos por espectroscopia de reflectância difusa (ERD)

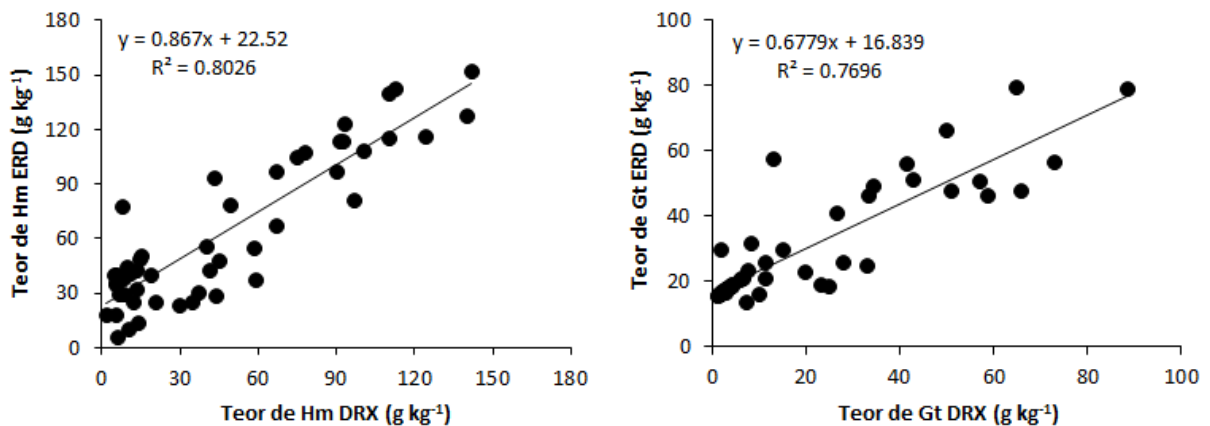
Os teores de ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato ( $Fe_d$ ) variaram de 1,99 a 184,75 g  $kg^{-1}$ , com valor médio de 55,75 g  $kg^{-1}$ . Os teores de ferro extraído por oxalato de amônio ( $Fe_o$ ) variaram entre 0,04 e 7,44 g  $kg^{-1}$ , com média de 2,14 g  $kg^{-1}$ . Já os teores de Hm variaram de 0,34 a 136,00 g  $kg^{-1}$ , com teor médio de 51,68 g  $kg^{-1}$  e os teores de Gt variaram de 0,59 a 43,30 g  $kg^{-1}$ , com média de 18,64 g  $kg^{-1}$  (Tabela 6).

**Tabela 6.** Estatística descritiva dos teores de ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato ( $Fe_d$ ), ferro extraído por oxalato de amônio ( $Fe_o$ ) e hematita (Hm) e goethita (Gt) estimados por espectroscopia de reflectância difusa (ERD).

Atributo	Média	Mín.	Máx.	DP	CV	Assim.	Curt.	AD ( $p$ )
$Fe_d$ ( $g\ kg^{-1}$ )	55,94	1,99	184,75	40,93	73,44	0,63	-0,41	<0,005
$Fe_o$ ( $g\ kg^{-1}$ )	2,13	0,04	7,44	1,48	69,41	0,48	-0,10	<0,005
$Hm_{ERD}$ ( $g\ kg^{-1}$ )	55,01	1,30	201,60	42,21	76,57	0,77	0,08	<0,005
$Gt_{ERD}$ ( $g\ kg^{-1}$ )	24,54	0,20	99,60	19,73	80,69	1,16	1,18	<0,005

N = 372. Mín.- mínimo, Máx.- máximo, DP- desvio padrão, CV- coeficiente de variação (%), Assim.- assimetria, Curt.- curtose, Teste de normalidade Anderson-Darling ( $p > 0,05$  distribuição normal dos dados), Hm- teor de hematita, Gt- teor de goethita,  $Fe_d$ - ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato,  $Fe_o$ - ferro extraído por oxalato de amônio.

Com o intuito de testar o poder de predição da ERD, os teores dos óxidos de ferro Hm e Gt foram estimados a partir da segunda derivada da função de Kubelka-Munk (KUBELKA; MUNK, 1931) dos espectros de reflectância para toda a área. A análise de regressão entre os óxidos de ferro obtidos por DRX e por ERD (Figura 5), obtidos em 50 amostras, confirmaram a correlação positiva entre estas duas técnicas para a obtenção da Hm ( $R^2 = 0,80$ ,  $p < 0,01$ ) e da Gt ( $R^2 = 0,77$ ,  $p < 0,01$ ).



**Figura 5.** Modelos de regressão entre os teores de hematita (Hm) e goethita (Gt) obtidos por difração de raios-x (DRX) e espectroscopia de reflectância difusa (ERD).

Estes resultados são concordantes os obtidos por Fernandes et al. (2004), que encontraram correlações positivas entre os teores de Hm e Gt obtidos por DRX, e os teores destes óxidos calculados a partir da amplitude dos picos da segunda derivada da função Kubelka-Munk, em Latossolos brasileiros. Uma vez que a estimativa dos teores de Gt e Hm utilizando a ERD ocorre de forma mais rápida e

precisa (SCHEINOST et al., 1998), este método torna-se importante na avaliação e na quantificação destes óxidos em grande número de amostras. Este aspecto viabiliza o uso dos óxidos de ferro em levantamentos de solo, uma vez que os mesmos são indicadores pedoambientais (KÄMPF; CURI, 2000), possuem dependência espacial (CUNHA et al., 2005; CAMARGO et al., 2008) e influenciam os atributos físicos e químicos do solo (CAMARGO et al., 2013).

Todos os atributos mineralógicos apresentaram altos valores de CV ( $\geq 24\%$ ), indicando a alta variação mineralógica na área de estudo. Por esta razão, optou-se em estratificar estes atributos também por compartimentos (geologia, pedologia e geomorfologia) (Tabela 7). Neste estudo, todos os compartimentos influenciaram os teores dos óxidos de ferro, principalmente a geologia e a pedologia. O basalto (SG) apresentou os maiores teores Hm, Gt,  $Fe_d$  e  $Fe_o$  em relação aos outros materiais de origem, indicando que a rocha rica em ferro, associado ao maior grau de intemperismo, favorece a formação destes óxidos.

**Tabela 7.** Média e coeficiente de variação (%) para os atributos mineralógicos em função dos compartimentos estratificadores.

	Hm ( $g\ kg^{-1}$ )		Gt ( $g\ kg^{-1}$ )		$Fe_d$ ( $g\ kg^{-1}$ )		$Fe_o$ ( $g\ kg^{-1}$ )	
	Média	CV	Média	CV	Média	CV	Média	CV
Geologia								
SG	64.4	71.4	29.2	79.1	65.8	68.4	2.6	62.4
DCE	49.1	81.2	21.1	80.7	49.4	76.4	1.8	73.6
DA	44.9	56.0	23.7	48.8	48.3	49.7	2.0	25.7
Pedologia								
LVA <sub>d</sub>	14.8	95.5	12.9	38.9	18.9	58.2	0.7	132.8
LV <sub>d</sub>	42.8	79.3	13.4	79.1	44.0	74.4	1.9	60.2
LV <sub>df</sub>	81.9	34.9	32.9	40.2	80.3	31.3	2.9	32.0
LV <sub>ef</sub>	100.2	32.7	46.3	48.7	102.9	29.0	3.7	31.7
RQ <sub>od</sub>	9.2	70.4	5.1	75.2	9.9	63.2	0.2	142.5
Geomorfologia								
C <sub>c</sub>	48.1	79.1	21.6	70.5	48.8	72.5	1.8	67.5
C <sub>x</sub>	59.3	74.9	26.3	83.6	60.4	72.0	2.3	68.4

SG- Serra Geral, DCE- Depósito Colúvio Eluvionar, DA- Depósito Aluvionar, LVA<sub>d</sub>- Latossolo Vermelho Amarelo distrófico textura média, LV<sub>d</sub>- Latossolo Vermelho distrófico textura média, LV<sub>df</sub>- Latossolo Vermelho distroférico textura argilosa, LV<sub>ef</sub>- Latossolo Vermelho eutroférico textura argilosa, RQ<sub>od</sub>- Neossolo Quartzarênico órtico distrófico textura arenosa, C<sub>c</sub>- côncava, C<sub>x</sub>- convexa,  $Fe_d$ - ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato,  $Fe_o$ - ferro extraído por oxalato de amônio, Hm- teor de hematita, Gt- teor de goethita.

Em relação à pedologia, os atributos em questão apresentaram o mesmo comportamento, com variação na seguinte ordem: LV<sub>ef</sub> > LV<sub>df</sub> > LV<sub>d</sub> > LVA<sub>d</sub> > RQ<sub>od</sub>. Este comportamento também foi verificado com os teores de  $Fe_2O_3$ , argila, C, MO e SM, evidenciando a relação estreita entre estes atributos do solo com os

óxidos de ferro. Além disso, essa variação também foi verificada pela técnica DRX, obtendo-se valores maiores de Hm e Gt nos solos férricos, como o LVef, comprovando o importante caráter de indicador pedoambiental destes óxidos. Todos estes resultados indicam que a ERD pode ser útil como metodologia alternativa para avaliação dos atributos do solo, principalmente os covariativos aos óxidos de ferro.

A Tabela 8 mostra os resultados referentes à cor dos solos estudados. Os matizes observados no campo variaram de 4,27 a 7,84 YR, extremos associados, respectivamente, às amostras correspondentes ao LVdf e LVAd. Esta variação de matizes é coerente com a amplitude normalmente verificada nas distintas classes de Latossolos reconhecidas no Brasil. O solo mais amarelo (LVAd), devido à presença do mineral Gt, apresentou matiz elevado (7,84 YR). Este mesmo solo apresentou o menor valor da relação Hm/(Hm+Gt), evidenciando realmente a maior quantidade do mineral Gt em relação à Hm em sua composição. Em contrapartida, os solos LVdf, LVd e LVef apresentaram os maiores teores de hematita, devido ao alto valor da relação Hm/(Hm+Gt). Além destes solos, o RQod demonstrou predomínio de Hm sobre Gt ( $Hm/(Hm+Gt) = 0,63$ ), mesmo em menor concentração que os Latossolos. Assim, a ERD pode ser utilizada na readequação dos limites dos mapas de solos elaborados com base nas informações dos espectros de reflectância, como a cor.

**Tabela 8.** Estatística descritiva dos atributos referentes à cor.

Amostras	Matiz	Valor	Croma	IAV1	IAV2	FV	Hm/(Hm+Gt)
LVAd	7,84 YR	3,91	4,71	2,60	0,01	3,36	0,34
LVd	5,51 YR	3,29	5,83	7,96	0,16	6,26	0,75
LVdf	4,27 YR	2,97	6,57	12,68	0,42	7,94	0,76
LVef	4,70 YR	3,24	6,49	10,62	0,30	7,30	0,71
RQod	5,88 YR	3,58	5,15	5,93	0,10	5,56	0,63

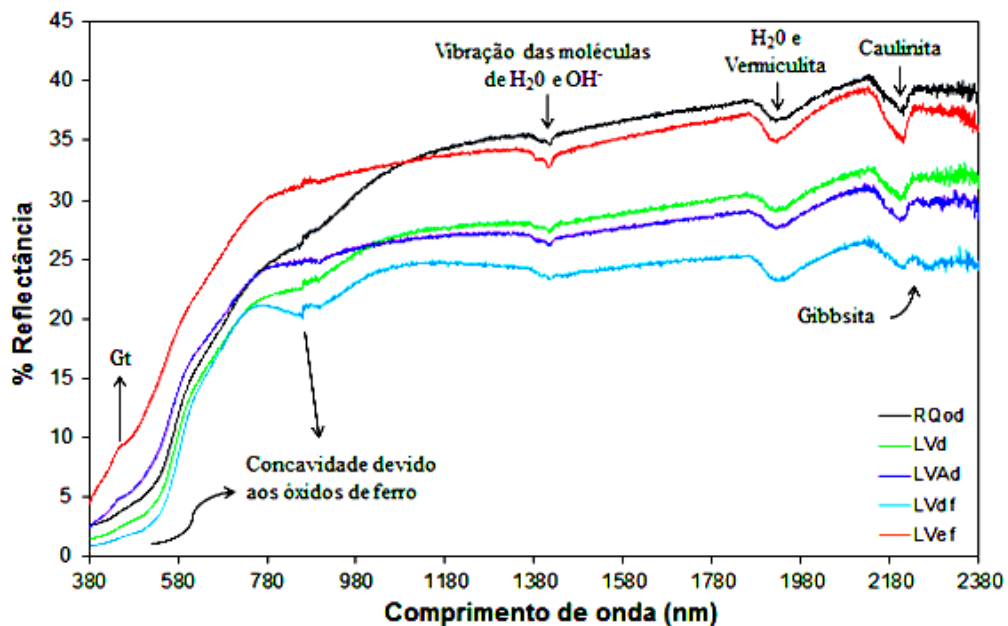
LVAd- Latossolo Vermelho Amarelo distrófico textura média, LVd- Latossolo Vermelho distrófico textura média, LVdf- Latossolo Vermelho distroférico textura argilosa, LVef- Latossolo Vermelho eutroférico textura argilosa, RQod- Neossolo Quartzarênico órtico distrófico textura arenosa, IAV1- índice de avermelhamento =  $[(10-M^*) \times (C/V)]$  (Torrent et al., 1980), IAV2 =  $[(10-M^*)^3 \times (C \times 10^3)] / (V \times 10^6)$  (Barrón, 1982), FV- fator de avermelhamento =  $[(10-M^*) + (C/V)]$  (Santana, 1984), M- matiz em escala YR (2,5 Y=12,5; 10 YR=10; 7,5 YR=7,5; 5 YR=5; 2,5 YR = 2,5), C- croma, V- valor, Hm- hematita, Gt- goethita.

A classificação dada a estes solos está de acordo com os critérios recomendados pela EMBRAPA (2006), na qual classificaram os solos da seguinte forma:  $IAV \leq 1,8$  = solos amarelos;  $1,9 \leq IAV \leq 3,3$  = solos vermelho-amarelos; e  $IAV \geq 3,4$  = solos vermelhos. Observa-se grande variação entre os índices de avermelhamento IAV1 e IAV2, mas estes seguem uma proporcionalidade entre si. Já



o fator de avermelhamento diferiu dos IAVs porque o cálculo proporciona maior peso ao matiz, em comparação com o valor e croma (SANTANA, 1984).

A resposta espectral do solo também varia significativamente com o tipo e a quantidade relativa de óxido de ferro. Estes fatores afetam a cor dos solos que, conseqüentemente, corresponde à diminuição ou ao aumento da reflectância (EPIPHANIO et al., 1992). Assim, a Figura 6 ilustra as cinco curvas espectrais referentes aos solos estudados. Por estas curvas verifica-se que os óxidos de ferro tiveram influência nos solos LVe f e LVdf, nas faixas espectrais de 400 a 550 nm e 800 a 900 nm, concordando com Epiphanio et al (1992). Quanto maior a concavidade dessas regiões espectrais, maior o teor de óxidos de ferro destes solos. Além disso, os teores de argila e óxidos de ferro elevados proporcionam uma reflectância menor a estes solos.



**Figura 6.** Curvas espectrais dos solos estudados, evidenciando as áreas de influência de seus constituintes. RQod- Neossolo Quartzarênico órtico distrófico, LVd- Latossolo Vermelho distrófico, LVAd- Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico, LVdf- Latossolo Vermelho distroférico, LVe f- Latossolo Vermelho eutroférico.

Nas faixas de 1400 e 1900 nm pode-se verificar a influência da água e das hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) na absorção da radiação. Entretanto, os solos com baixos valores de reflectância, como os Latossolos vermelhos apresentam estas bandas de absorção com pouca profundidade e baixa expressão. Verifica-se em todos os solos,

na faixa entre 2100 e 2200 nm, uma forte absorção pela caulinita. Isto ocorre devido às vibrações das hidroxilas de sua rede cristalina. Nos solos com menores teores de óxidos de ferro (RQod e LVAd) esta característica foi bem marcante. Além disso, de acordo com a curva espectral do solo RQod, pode-se dizer que este é um solo arenoso, visto que a presença de areia (quartzo) no solo aumenta a reflectância em todo o espectro estudado. Associado a isto, os baixos teores de matéria orgânica deste solo ( $16 \text{ g kg}^{-1}$ ) diminui a absorção, aumentando assim a reflectância (EPIPHANIO et al., 1992). Os solos LVdf e LVef apresentaram claramente feições do mineral gibbsita, vistas na faixa de 2300 nm, concordando com Epiphanio et al. (1992) e Demattê et al. (2000).

A espectroscopia de reflectância difusa é uma técnica alternativa com eficiência comprovada para avaliação dos atributos do solo (BARRÓN; TORRENT, 1986; BROWN et al., 2006; VISCARRA ROSSEL et al., 2006, 2010; BAHIA et al., 2014; 2015a, b; CAMARGO et al., 2015, 2016). O grande interesse na ERD como metodologia de quantificação indireta de atributos do solo deve-se ao fato desta técnica apresentar inúmeras vantagens em relação aos métodos tradicionais. A análise espectral consiste em uma análise rápida, econômica, e sem uso de reagentes químicos e destruição de amostras, o que pode ser muito prático na predição de banco de dados com grande número de amostras, visando o mapeamento dos atributos do solo em grandes áreas.

#### **2.3.4 Avaliação da variabilidade espacial dos atributos estudados**

O resultado da análise geoestatística mostrou que todos os atributos analisados apresentaram dependência espacial, expressa por meio dos ajustes dos variogramas (VIEIRA, 2000). Na Tabela 9 são apresentados os parâmetros dos modelos de variogramas ajustados e na Figura 7 estão os mapas de distribuição espacial para os dados do solo.

O modelo esférico foi ajustado para todos os atributos, com exceção para pH e CTC. Para estes atributos, o modelo exponencial foi o que apresentou o melhor ajuste aos variogramas. O modelo esférico se ajusta a atributos que apresentam variações abruptas ao longo da paisagem (CAMBARDELLA et al., 1994; VIEIRA, 2000). Estas variações podem estar relacionadas aos tipos de material de origem

(RAUCH, 2011), relevo (SIQUEIRA et al., 2010; CAMARGO et al., 2013), solo (MONTANARI et al., 2012). Estas observações são o primeiro indício de uma possível relação entre estes fatores e a caracterização detalhada da variabilidade espacial e a definição de unidades de mapeamento (VIDAL-TORRADO et al., 2005).

**Tabela 9.** Modelos e parâmetros dos semivariogramas simples ajustados aos dados.

Propriedade	Modelo	C <sub>0</sub>	C <sub>0</sub> +C <sub>1</sub>	GDE (%)	A (m)	R <sup>2</sup>	SQR	Validação Cruzada	
								a	b
Argila	Esférico	21,5	137,5	15,64	1261,62	0,89	889,0	-0,02	1,03
Silte	Esférico	12,96	39,04	33,20	1598,17	0,94	31,80	0,01	1,08
Areia Total	Esférico	31,38	260,60	12,04	1418,85	0,93	2493,0	0,03	1,03
C	Esférico	0,4	1,5	26,66	1463,95	0,97	2,2×10 <sup>-4</sup>	0,00	1,04
N	Esférico	0,001	0,004	25,00	1484,47	0,98	1,2×10 <sup>9</sup>	0,00	1,02
Relação CN	Esférico	0,98	3,41	28,74	1193,81	0,88	4,9×10 <sup>-1</sup>	0,00	1,03
MO	Exponencial	2,65	20,48	12,94	750,00	0,97	4,72	0,00	0,98
pH	Exponencial	0,13	0,24	54,16	1830,00	0,97	1,7×10 <sup>-4</sup>	0,16	0,97
Pdis	Esférico	0,26	0,37	70,27	477,35	0,50	6,6×10 <sup>-3</sup>	7,38	0,82
H+Al	Esférico	0,42	0,85	49,41	1579,16	0,99	7,9×10 <sup>-4</sup>	0,01	0,98
SB	Esférico	1,77	2,82	62,77	838,91	0,93	0,05	0,02	0,92
CTC	Exponencial	1,25	3,08	40,58	1860,00	0,99	0,02	0,03	0,98
V%	Esférico	107,58	181,00	59,44	589,01	0,95	70,80	6,85	0,87
SM	Esférico	246000	2024000	12,15	1413,00	0,98	4,8×10 <sup>10</sup>	1,04	1,08
Hm	Esférico	103,62	328,00	31,59	937,00	0,99	2,2×10 <sup>2</sup>	0,06	1,05
Gt	Esférico	21,28	97,80	21,75	1472,08	0,96	1,5×10 <sup>2</sup>	0,02	1,06
Fe <sub>d</sub>	Esférico	207,36	736,03	28,17	1054,09	0,89	16,9×10 <sup>3</sup>	0,04	1,07
Fe <sub>o</sub>	Esférico	0,29	0,98	29,59	1737,74	0,97	0,01	0,00	1,06

C<sub>0</sub>- efeito pepita, C<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>- patamar, GDE- grau de dependência espacial  $[C_0/(C_0+C_1)]*100$ , A- alcance, R<sup>2</sup>- coeficiente de determinação do modelo ajustado, RSS- soma dos quadrados dos resíduos, a- coeficiente linear da regressão, b- coeficiente angular da regressão, MO- matéria orgânica, Pdis.- fósforo disponível, SB- soma de bases, CTC- capacidade de retenção de cátions, V%- saturação por bases, SM- suscetibilidade magnética, Hm- teor de hematita, Gt- teor de goethita, Fe<sub>d</sub>- ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato, Fe<sub>o</sub>- ferro extraído por oxalato de amônio.

Os atributos que apresentaram grau de dependência espacial forte (GDE ≤ 25%) (CAMPARDELLA et al., 1994) foram: N, Gt, SM, MO, argila e areia total. Já os demais atributos C, Relação C/N, Hm, Fe<sub>d</sub>, Fe<sub>o</sub>, silte, pH, Pdis, H+Al, SB, CTC e V% apresentaram GDE moderado (25% < GDE ≤ 75%). Verificou-se que os atributos estudados apresentaram diferentes alcances, sendo o menor deles para Pdis (477,35 m). Os demais atributos apresentaram alcances acima de 589 m, indicando a maior continuidade da distribuição espacial dos atributos. Oliveira Jr. et al. (2011), estudando a variabilidade espacial de atributos mineralógicos da fração argila de solos da Formação Guabirotuba, encontraram um alcance inferior ao presente estudo para teores de Hm (77,70 m) e Gt (28,90 m), estimados por técnica de difração de raios-x, em uma área amostral de 12,88 ha.

No presente estudo, os valores de alcances encontrados, tanto para Hm (937 m) quanto para Gt (1472,08 m), foram elevados. Nota-se que o alcance para goethita foi superior que o da hematita, mostrando uma maior homogeneidade desse atributo. Todos os atributos, com exceção Pdis, apresentaram elevados coeficientes de determinação ( $R^2$ ), acima de 0,88, indicando que 88% da variabilidade espacial são explicados pelos modelos ajustados (Tabela 9). O menor valor de  $R^2$  foi obtido para Pdis (0,50), indicando que este atributo é influenciado pelo manejo da cultura, basicamente devido ao tipo de manejo da cana (com presença de palha) e também aos óxidos de ferro presentes no solo, que influenciam diretamente a adsorção de P aos colóides do solo.

Os resultados da validação cruzada são comumente expressos em termos de coeficiente linear (a) e angular (b), obtidos a partir de uma regressão entre os valores observados e os preditos pelos variogramas ajustados (Vieira et al., 2010). Apenas SM (1,04), Pdis (7,38) e V% (6,85) apresentaram desvios no coeficiente linear, sendo que, entre estes, a SM ficou mais próxima do coeficiente linear ideal (zero). Todos os atributos apresentaram bons ajustes dos coeficientes angulares (próximos a 1).

Observa-se forte influência da paisagem na variabilidade espacial dos atributos do solo, como pode ser visto na região de transição entre os materiais de origem Depósitos Aluvionar e Colúvio Eluvionar, uma vez que esta é mais suave que a transição entre Serra Geral e Depósito Colúvio Eluvionar, devido à semelhança entre os materiais de origem (Figura 2a). Nestes locais, os maiores valores dos atributos granulométricos, principalmente o teor de argila, podem ser atribuídos ao arraste de partículas do solo das áreas convexas para as áreas côncavas (TROEH, 1965). Assim, o carregamento de partículas contendo minerais magnéticos (maghemita e magnetita) das cotas mais altas para as mais baixas do terreno reflete na variabilidade dos óxidos de ferro e da SM, evidenciando a influência do relevo na variabilidade espacial dos atributos granulométricos e mineralógicos do solo (SOUZA, 2004).

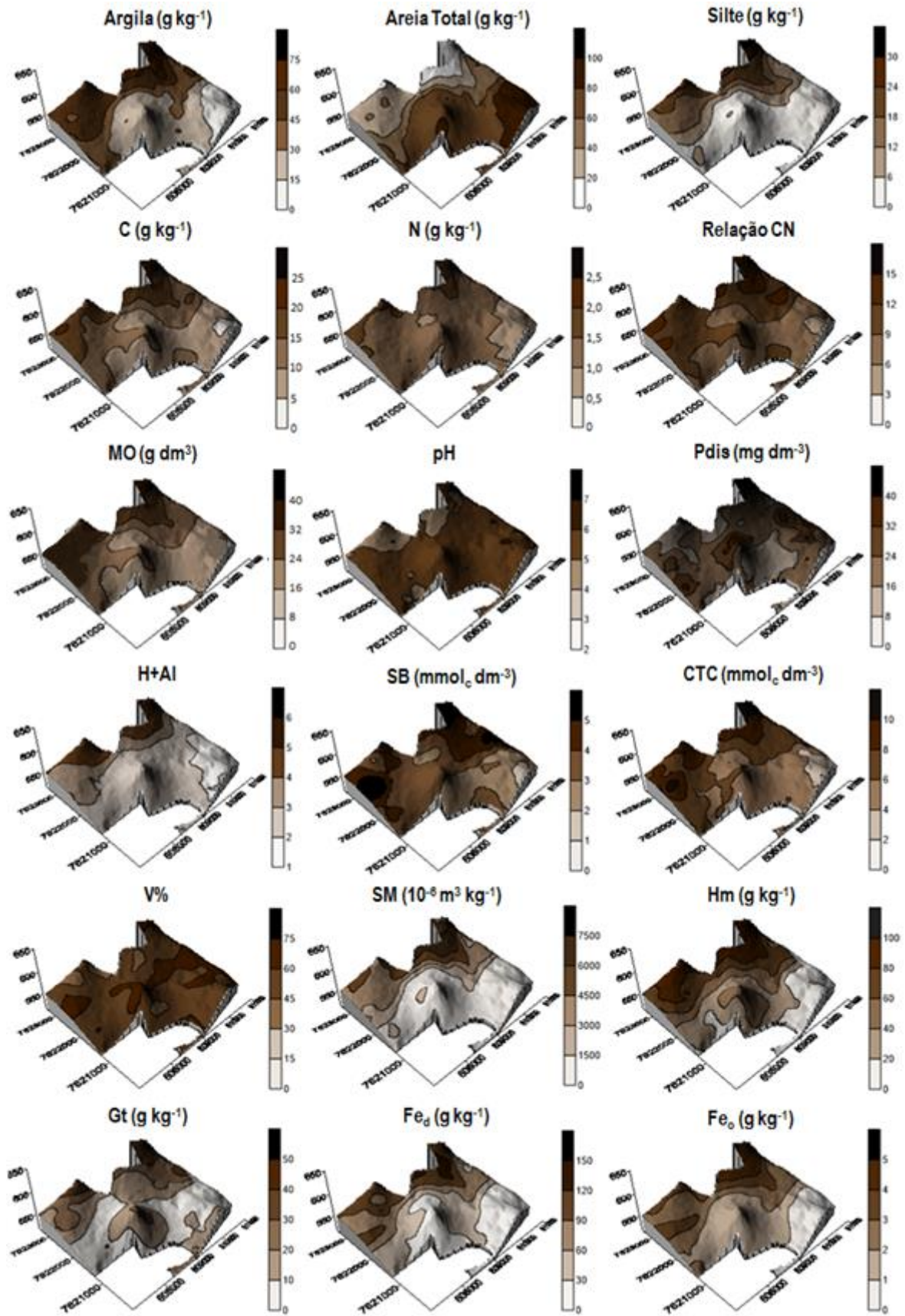


Figura 7. Mapas de distribuição espacial dos atributos do solo estudados.

Estes resultados são interessantes, pois confirmam as vantagens do uso da SM juntamente com o conceito da relação solo-paisagem na identificação de áreas com variabilidade espacial parecida no campo. A SM medida no solo foi relatada por Goluchowska (2001) como um atributo que depende da variabilidade do material de origem e dos processos pedogenéticos. Becegato e Ferreira (2005) identificaram limites entre classes de solos com o auxílio da SM, concluindo ser uma ferramenta importante na análise e descrição detalhada de áreas homogêneas, permitindo o entendimento entre o processo geomorfológico e os atributos do solo. Assim, estudos sobre a influência de minerais magnéticos (maghemita e magnetita) na SM dos solos irão facilitar o entendimento das relações de causa e efeito, e juntamente com a ERD, ferramenta prática e de grande interesse nas pesquisas em ciência do solo, entender o comportamento dos diversos atributos do solo com os fatores importantes da formação dos solos, como o material de origem e o relevo.

## **2.4 Conclusões**

A estratificação dos atributos do solo por compartimentos geológico, pedológico e geomorfológico é eficaz para o estudo da variação dos atributos estudados.

A espectroscopia de reflectância difusa (ERD) é uma ferramenta eficaz na caracterização de óxidos de ferro e no reconhecimento das diferentes classes de solos.

A suscetibilidade magnética (SM) pode ser útil para melhor detalhamento e readequação das classes de solo, quanto ao conteúdo de ferro e aos intervalos de classe textural, auxiliando na identificação de zonas de manejo .

Todos os atributos estudados têm estrutura de dependência espacial, expressa por meio dos ajustes dos variogramas esféricos e exponenciais. Os atributos C, N e Relação C/N apresentam estrutura de variabilidade espacial semelhantes aos teores de ferro ditionito e oxalato, SM e Hm, evidenciando que estes atributos podem ser utilizados como preditores.

## 2.5 Referências

BAHIA, A. S. R. S. **Espectroscopia de reflectância difusa como técnica auxiliar na caracterização da emissão de CO<sub>2</sub> e atributos do solo**. 2012. 74 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2012.

BAHIA, A. S. R. S.; MARQUES JR., J.; PANOSSO, A. R.; CAMARGO, L. A.; SIQUEIRA, D. S.; TEIXEIRA, D. D. B.; LA SCALA, N. Field-scale spatial correlation between iron oxides and CO<sub>2</sub> emission in a Oxisol with sugarcane. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 72, n. 2, p. 157-166, 2015a.

BAHIA, A. S. R. S.; MARQUES JR., J.; PANOSSO, A. R.; CAMARGO, L. A.; SIQUEIRA, D. S.; LA SCALA, N. Iron oxides as proxies for characterizing anisotropy in soil CO<sub>2</sub> emission in sugarcane areas under green harvest. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, Amsterdam, v. 192, p. 152-162, 2014.

BAHIA, A. S. R. S.; MARQUES JR., J.; SIQUEIRA, D. S. Procedures using diffuse reflectance spectroscopy for estimating hematite and goethite in Oxisols of São Paulo, Brazil. **Geoderma Regional**, Amsterdam, v. 5, p. 150-156, 2015b.

BARBIERI, D. M.; MARQUES JR., J.; ALLEONI, L. R. F.; GARBUIO, F. J.; CAMARGO, L. A. Hillslope curvature, clay mineralogy, and phosphorus adsorption in a.n Alfisol cultivated with sugarcane. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 66, n. 6, p. 819-826, 2009.

BARRÓN, V.; TORRENT, J. Evidence for a simple pathway to maghemite in earth and mars soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 66, n. 15, p.2801–2806, 2002.

BARRÓN, V.; TORRENT, J. Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil colour. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 37, p. 499-510, 1986.

BARTINGTON. **Operation Manual for MS2 Magnetic Susceptibility System**. Disponível em: <<http://www.bartington.com/Literaturepdf/Operation%20Manuals/om0408%20MS2.pdf>>; Acesso em: 24 set. 2015.

BECEGATO, V. A.; FERREIRA, F. J. F. Gamaespectrometria, resistividade elétrica e suscetibilidade magnética de solos agrícolas no noroeste do Estado do Paraná. **Revista Brasileira de Geofísica**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 371-405, 2005.

BECKETT, P. H. T.; WEBSTER, R. Soil variability: a review. **Soils and fertilizers**, v. 34, n. 1, p. 1-15, 1971.

BLUME, H. P.; SCHWERTMANN, U. Genetic evaluation of profile distribution of aluminum, iron, and manganese oxides. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 33, p. 438-444. 1969.

BROWN, D. J.; SHEPHERD, K. D.; WALSH, M. G.; MAYS, M. D.; REINSCH, T. G. Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 132, n. 3-4, p. 273-290, 2006.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JR, J.; BARRÓN, V.; ALLEONI, L. R. F.; BARBOSA, R. S.; PEREIRA, G. T. Mapping of clay, iron oxide and adsorbed phosphate in Oxisols using diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 251–252, p. 124–132, 2015.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JR, J.; PEREIRA, G. T.; ALLEONI, L. R. F. Spatial correlation between the composition of the clay fraction and contents of available phosphorus of an Oxisol at hillslope scale, **Catena**, Amsterdam, v. 100, p. 100-106, 2013.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JR, J.; PEREIRA, G. T.; HORVAT, R. A. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um Latossolo sob diferentes formas do relevo. I - Mineralogia da fração argila. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 2269-2277, 2008.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JR., J.; PEREIRA, G. T.; ALLEONI, L. R. F.; BAHIA, A. S. R. S.; TEIXEIRA, D. D. B. Pedotransfer functions to assess adsorbed phosphate using iron oxide content and magnetic susceptibility in an Oxisol. **Soil, Use and Management**, Oxford, v. 32, p. 172-182. 2016.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JR., J.; PEREIRA, G. T., BAHIA, A. S. R. S. Clay mineralogy and magnetic susceptibility of Oxisols from Bauru Group Sandstones in different geomorphic surfaces. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 71, p. 244–256, 2014.

CAMBARDELLA, C. A.; MOORMAN, T. B.; NOVAK, J. M.; PARKIN, T. B.; KARLEN, D. L.; TURCO, R. F.; KONOPKA, A. E. Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 58, p. 1501-1511. 1994.



CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxide**. VCH, New York, 377. 1996.

COSTA, A. C. S.; BIGHAM, J. M.; RHOTON, F. E.; TRAINA, S. J. Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, n. 4, p. 466-473, 1999.

CUNHA, P.; MARQUES JR, J.; CURI, N.; PEREIRA, G. T.; LEPSCH, I. F. Superfícies geomórficas e atributos de Latossolos em uma sequência arenítico-basáltica da região de Jaboticabal (SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, p. 81-90. 2005.

CURI, N.; FRANZMEIER, D. P. Toposequence of Oxisols from the central plateau of Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 48, n. 2, p. 341-346, 1984.

DAVIS, J.C. **Statistics and data analysis in geology**. second ed. John Wiley, New York. 1986.

DEARING, J. A. **Environmental magnetic susceptibility**. Using the Bartington MS2 System, British Library, England , 104 pp., 1994.

DEMATTÊ, J.A.M.; CAMPOS, R. C.; ALVES, M. C. Avaliação espectral de solos desenvolvidos em uma toposseqüência de diabásio e folhelho da região de Piracicaba, SP. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, p. 2447-2460, 2000.

DEUTSCH, C. V.; JOURNAL, A. G., **GSLIB: Geostatistical Software Library and User's Guide**, second ed. Oxford University Press, New York. 1998. 369 p.

DICK, D. P. **Caracterização de óxidos de ferro e adsorção de fósforo na fração argila de horizontes B Latossólicos**. 1986. 196p. Dissertação (Mestrado em Solos) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1986.

DIGGLE, P. J.; RIBEIRO JR, P. J. **Model-based geostatistics**. New York, Springer Series in Statistics, 228p., 2007.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, 2006. 412 p.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**, segunda edição. Brasília, 1997. 212 p.

EIPHANIO, J. C. N.; FORMAGGIO, A. R.; VALERIANO, M. D. M.; OLIVEIRA, J. D. **Comportamento espectral de solos do Estado de São Paulo**. São José dos Campos: INPE; 1992.

FERNANDES, R. B. A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M. P. F. Quantificação de óxidos de ferro de Latossolos Brasileiros por espectroscopia de reflectância difusa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 245-257, 2004.

FITZPATRICK, R. W.; SCHWERTMANN, U. Al-substituted goethite-an indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. **Geoderma**, Amsterdam, v. 27, n. 4, p. 335-347, 1982.

FONTES, M. P. F.; WEED, S. B. Iron oxides in selected Brazilian oxisols: I. Mineralogy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 55, p. 1143-1149, 1991.

FURIAN, S.; BARBIERO, L.; BOULET, R.; CURMI, P.; GRIMALDI, M.; GRIMALDI, C. Distribution and dynamics of gibbsite and kaolinite in an Oxisol of Serra do Mar, southeastern Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 106, n. 1-2, p. 83-100, 2002.

GEOBANK. **Serviço Geológico do Brasil - CPRM**. Disponível em: <http://geobank.sa.cprm.gov.br/>; Acesso em: 5 nov. 2014.

GHIDIN, A. A.; MELO, V. F.; LIMA, V. C.; LIMA, J. M. J. C. Topossequências de Latossolos originados de rochas balsáticas no Paraná. I - Mineralogia da fração argila. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v. 30, n. 2, p. 293-306, 2006.

GOLUCHOWSKA, B. J. Some factors affecting an increase in magnetic susceptibility of cement dusts. **Journal of Applied Geophysics**, Amsterdam, v. 48, n. 1, p. 103-112, 2001.

GUALBERTO, V. **Caracterização física, química e mineralógica de alguns Latossolos, com altos teores de ferro, da Amazônia e do Planalto Central**. 1984. 67 f. Dissertação (Mestrado em solos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1984.

GUZMÁN, G.; BARRÓN, V.; GÓMEZ, J. A. Evaluation of magnetic iron oxides as sediment tracers in water erosion experiments. **Catena**, Amsterdam, v. 82, n. 2, p. 126-133, 2010.

HAMMER, R. D.; YOUNG, N. C.; WOLENHAUPT, T. L.; BARNEY T. L.; HAITHCOATE, T. W. Slope Class Maps Form Soil Survey and Digital Elevation Models. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 59, p. 509-519, 1995.

HANESCH, M.; SCHOLGER, R. The influence of soil type on the magnetic susceptibility measured throughout soil profiles. **Geophysical Journal International**, v. 161, n. 1, p. 50-56, 2005.

HUDSON, B. D. The soil survey as a paradigm-based science. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 56, p. 836-841, 1992.

HUNT, C. P.; MOSKOWITZ, B. M.; BANERJEE, S. K. Magnetic properties of rocks and minerals. In: **Rock Physics and Phase Relations: A Handbook of Physical Constants**. American Geophysical Union. Washington, 1995. p. 198-204.

INDA, A. V.; KÄMPF, N. Goethite and hematite variability via reductive dissolution in soils from tropical and subtropical regions. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, n. 6, p. 851-866, 2005.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLOGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (IPT). **Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo**, 94 pp., 1981.

ISAAKS, E. H.; SRIVASTAVA, R. M. **Applied geostatistics**. Oxford University Press, New York. 1989. 561 p.

JACKSON, M.L. **Soil Chemical Analysis**, 2nd edition., Madison, 1985. 930 p.

KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: Indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000, v.1, p.107-138.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequência in Southern Brazil and their application in classification of kaolinitic Soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 29, n. 1, p. 27-39,1982.

KOSMAS, C. S.; CURI, N.; BRYANT, R. B. Characterization of iron oxide minerals by second-derivative visible spectroscopy. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 48, p. 401-405, 1984.

KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein beitrage zur optik der farbanstriche. **Zeitschrift für technische Physik**, v. 12, p. 593–620, 1931.

LEÃO, M. G. A.; MARQUES JR., J.; SOUZA, Z. M.; PEREIRA, G. T. Variabilidade espacial da textura de um Latossolo sob cultivo de citros. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 34, n. 1, p. 121-131, 2010.

LEGROS, J. P. **Mapping of the soil**. Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2006. 411 p.

LEPSCH, I. F.; BUOL, S. W.; DANIELS, R. B. Soil-landscape relationships in the Occidental Plateau of São Paulo State, Brazil: I. Geomorphic surfaces and soil mapping units. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 41, n. 1, p. 104–109, 1977.

LIU, Y.; LV, J.; ZHANG, B.; BI, J. Spatial multi-scale variability of soil nutrients in relation to environmental factors in a typical agricultural region, Eastern China. **Science of the Total Environment**, v. 450, p. 108-119, 2013.

LUCA, E. F. D.; FELLER, C.; CERRI, C. C.; BARTHÈS, B.; CHAPLOT, V.; CAMPOS, D. C.; MANECHINI, C. Avaliação de atributos físicos e estoques de carbono e nitrogênio em solos com queima e sem queima de canavial. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 789-800. 2008.

LUQUE, E.C. **Propiedades magnéticas de los óxidos de hierro en suelos mediterrâneos**, 2008, 179p. Escuela Técnica Superior De Ingenieros Agrónomos y de Montes Universidad de Córdoba, Córdoba, 2008.

MARQUES JR., J. **Caracterização de áreas de manejo específico no contexto das relações solo-relevo**. 2009. 113 f. Tese (Livre-Docência) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2009.

MARQUES JR., J.; SIQUEIRA, D. S.; CAMARGO, L. A.; TEIXEIRA, D. D. B.; BARRON, V.; TORRENT, J. Magnetic susceptibility and diffuse reflectance spectroscopy to characterize the spatial variability of soil properties in a Brazilian Haplustalf. **Geoderma**, Amsterdam, v. 219-220, p. 63-71. 2014.

MARTÍN, N. F.; BOLLERO, G.;A.; BULLOCK, D.G. Associations between field characteristics and soybean plant performance using canonical correlation analysis. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 273, p. 39–55. 2005.

MATIAS, S. S. R.; MARQUES JR., J.; SIQUEIRA, D. S.; PEREIRA, G. T. Outlining precision boundaries among areas with different variability standards using magnetic susceptibility and geomorphic surfaces. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 34, n. 4, p. 695-706, 2014.

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

MEHRA, O. P; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: SWINEFORD, A. D. A. (ed.). **National conference on clays and clay mineral**. Washington; 1960. p. 317-342.

MONTANARI, R.; MARQUES JR, J.; PEREIRA, G. T.; SOUZA, Z. M. Forma da paisagem como critério para otimização amostral de Latossolos sob cultivo de cana-deaçúcar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 40, p. 69-77, 2005.

MONTANARI, R.; MARQUES JR., J.; CAMPOS, M. C. C.; SOUZA, Z. M.; CAMARGO, L. A. Caracterização mineralógica de Latossolos em diferentes feições do relevo na região de Jaboticabal, SP. **Revista Ciência Agrônômica**, Fortaleza, v. 41, n. 2, p. 191–199, 2010.

MONTANARI, R.; SOUZA, G. S. A.; PEREIRA, G. T.; MARQUES JR., J.; SIQUEIRA, D. S.; SIQUEIRA, G. M. The use of scaled semivariograms to plan soil sampling in sugarcane fields. **Precision Agriculture**, v. 13, n. 5, p. 542-552, 2012.

MONTGOMERY, D. R. Predicting landscape scale erosion rates using digital elevation models. **Comptes Rendus Geoscience**, Paris, v. 335, p. 1121–1130, 2003.

NORRISH, K.; TAYLOR, R. M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. **Journal of soil science**, Oxford, v. 12, n. 2, p. 294-306, 1961.

OLIVEIRA JR., J. C.; SOUZA, L. C. P.; MELO, V. F.; ROCHA, H. O. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de solos da formação Guabirotuba, Curitiba (PR). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 35, p. 1481-1490, 2011.

PANOSSO, A. R.; PERILLO, L. I.; FERRAUDO, A. S.; PEREIRA, G. T.; MIRANDA, J. G. V.; LA SCALA JR, N. Fractal dimension and anisotropy of soil CO<sub>2</sub> emission in a mechanically harvested sugarcane production area. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 124, p. 8-16, 2012.

PREETZ, H.; ALTFELDER, S.; HENNINGS, V.; IGEL, J. Classification of soil magnetic susceptibility and prediction of metal detector performance: case study of Angola. In: **SPIE Defense, Security, and Sensing**. International Society for Optics and Photonics, 2009. p. 730313-730313-11.

QUIJANO, L.; GASPAR, L.; LÓPEZ-VICENTE, M.; CHAPARRO, M. A. E.; MACHÍN, J., NAVAS, A. Soil magnetic susceptibility and surface topographic characteristics in cultivated soils. **Latinmag Lett**. Special Issue v. 1, p. 1-6. 2011.

RAIJ, B. V.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. Chemical analysis to evaluate the fertility of tropical soils. **Campinas Instituto Agrônomo**, 285p. 2001.

RAIJ, B. V.; ZULLO, M. A. T. **Métodos de análises de solo**. Campinas: Instituto Agrônomo, 16p. (Circular, 63), 1977.

RAUCH, J. N. Global distributions of Fe, Al, Cu, and Zn contained in Earth's derma layers. **Journal of Geochemical Exploration**, v.110, p.193-201, 2011.

RESENDE, M. **Minerology, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of the Central Plateau of Brazil**. Purdue, 1976. Thesis (PhD.) - Purdue University, 1976.

SANTANA, D. P. **Soil formation in a toposequence of oxisols from Patos de Minas Region, Minas Gerais State, Brazil.** 1984. 129 f. Thesis (Ph.D), West Lafayette, Purdue University, 1984.

SCHEINOST, A. C.; CHAVERNAS, A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J. Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near infrared range to identify and quantify Fe oxides in soils. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 46, p. 528-536, 1998.

SCHEINOST, A. C.; SCHWERTMANN U. Color identification of iron oxides and hydroxysulfates: use and limitations. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 63, n. 5, p. 1463-1471, 1999.

SCHULZE, D. G. Identification of soil iron oxide minerals by differential X-ray diffraction. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 45, p. 437-440, 1981.

SCHULZE, D. G. **The identification of iron oxides by differential X-ray diffraction and the influence of aluminium substitution on the structure of goethite.** 1982. 167 p. Ph.D. Thesis, Technischen Universität München, 1982.

SCHULZE, D. G. The influence of aluminum on iron oxides: VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 32, n. 1, p. 36-44, 1984.

SCHULZE, D. G.; SCHWERTMANN, U. The influence of aluminium on iron oxides: X. Properties of Al-substituted goethites. **Clay Minerals**, Londres, v. 19, p. 521-539, 1984.

SCHWERTMANN, U.; KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of southern and central Brazil. **Soil Science**, Baltimore, v.139, p. 344-350, 1985.

SILVA, A. M.; MELLO, C. R.; CURI, N.; OLIVEIRA, P. M. Simulação da variabilidade espacial da erosão hídrica em uma sub-bacia hidrográfica de Latossolos no sul de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 2.125-2.134, 2008.

SILVA, L. S. **Mineralogia da fração argila dos solos do Planalto Ocidental Paulista**, 2016, 68f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Jaboticabal, 2016.

SIQUEIRA, D. S. **Mapeamento de atributos e planejamento amostral para Latossolos utilizando suscetibilidade magnética, cor e relação solo-paisagem**. 2013. 109f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2013.

SIQUEIRA, D. S.; MARQUES JR., J.; MATIAS, S. S. R.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; BAFFA, O.; OLIVEIRA, L. C. Correlation of properties of Brazilian Haplustalfs with magnetic susceptibility measurements. **Soil, Use and Management**, Oxford, v. 26, n. 4, p. 425-431, 2010b.

SIQUEIRA, D.S.; MARQUES JR.; J., PEREIRA, G. T.; BARBOSA, R. S.; TEIXEIRA, D. D. B.; PELUCO, R. G. Sampling density and proportion for the characterization of the variability of Oxisol attributes on different materials. **Geoderma**, Amsterdam, v. 232-234, p. 172–182, 2014.

SOUZA, Z. M. **Variabilidade espacial e atributos de um latossolo sob diferentes formas do relevo**. 2004. 141f. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Jaboticabal, 2004.

SOUZA, Z. M.; MARQUES JR, J.; PEREIRA, G.T. Properties of the Soil from the Areas with Variation in Landscape Shapes. **Brazilian Archives Of Biology And Technology**, v. 52, p. 305-316, 2009.

TEIXEIRA, D. D. B. **Suscetibilidade magnética e análise de incertezas em mapeamento de solos**. 2015. 88f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2015.

THOMPSON, R.; OLDFIELD, F. **Environmental magnetism**. London: Allen & Unwin., 1986. 227 p.

THORNTHWAITE, C. W. An approach towards a rational classification of climate. **Geographical Review**, v. 38, p. 55-94, 1948



TROEH, F. R. Landform equations fitted to contour maps. **Soil Science Society of American Journal**, New York, v. 263, p. 616-27, 1965.

VASCONCELOS, V.; CARVALHO JR, O. A.; MARTINS, E. S.; COUTO JR., A. F.; GUIMARAES, R. F.; GOMES, R. A. T. Geomorphometric classification system based on a twostage sequential architecture: decision tree and spectral classifier, in the Serra da Canastra national park. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v. 13, p. 171-186, 2012.

VENTURA, E.; NEARING, M. A.; AMORE, E.; NORTON, L. D. The study of detachment and deposition on a hillslope using a magnetic tracer. **Catena**, Amsterdam, v. 48, p. 149–161, 2002.

VIDAL-TORRADO, P.; LEPSCH, I. F.; CASTRO, S. S. Conceitos e Aplicações das Relações Pedologia Geomorfologia em Regiões Tropicais Úmidas. In: P. VIDAL-TORRADO; FERRACIU, L. R.; COOPER, M.; CARDOSO, E. J.; PROCHONOW, L. I. (Eds.). **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 4, p. 145-192. 2005.

VIEIRA, S. R. Geoestatística em estudos de variabilidade espacial do solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. V. H.; SCHAEFER, G. R. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000, v.1, p.1-54.

VIEIRA, S. R.; HATFIELD, J. L.; NIELSEN, D. R.; BIGGAR, J. W. Geostatistical theory and application to variability of some agronomical properties. **Hilgardia**, Berkeley, v. 51, n. 1, p. 1-75, 1983.

VISCARRA-ROSSEL, R. A.; WALVOORT, D. J.J.; McBRATNEY, A. B.; JANIK, L. J.; SKJEMSTAD, J. O. Visible, near-infrared, mid-infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma**, Amsterdam, v. 131, n. 1-2, p. 59–75, 2006.

WARRICK, A. W.; NIELSEN, D. R. Spatial variability of soil physical properties in the field. In: HILLEL, D. (Ed.). **Applications of soil physics**. New York: Academic; 1980. p.319-344.

WEBSTER, R.; OLIVER, M. A. **Statistical Methods in Soil and Land Resource Survey**. Oxford University Press, Oxford, UK, p. 316, 1990.

WYSZECKI, G.; STILES, W. S. **Color science: concepts and methods, quantitative data and formulae**. 2 ed. New York, John Wiley & Sons, 976 p. 1982.

YOUNG, F. J.; HAMMER, R. D. Defining geographic soil bodies by landscape position, soil taxonomy, and cluster analysis. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 64, n. 3, p. 989-998, 2000.

### **CAPÍTULO 3 - Espectroscopia de reflectância difusa e Suscetibilidade magnética na predição e mapeamento do carbono, nitrogênio, argila e óxidos de ferro do solo**

**Resumo** – Os objetivos deste trabalho foram investigar se a espectroscopia no visível (VIS), espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e a suscetibilidade magnética (SM) podem ser aplicadas para prever os teores de carbono, nitrogênio, argila e óxidos de ferro do solo e mapear a distribuição espacial destes atributos. Foram amostrados 446 pontos no total, dos quais 74 pontos foram utilizados para calibração, 342 pontos para predição dos atributos estudados e 30 pontos para teste dos modelos calibrados. Em todas as amostras de solo foram obtidos os teores de argila, ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio ( $Fe_d$ ), ferro extraídos por oxalato de amônio ( $Fe_o$ ), carbono e nitrogênio totais, medidas de SM e os espectros VIS-NIR. Mapas de distribuição espacial dos atributos observados (dados obtidos por métodos químicos utilizados tradicionalmente em laboratório) e preditos pelos métodos calibrados por espectroscopia VIS-NIR e SM foram construídos utilizando-se a geoestatística. As calibrações dos modelos de predição dos atributos estudados apresentaram-se satisfatórias (desvio residual da predição,  $RPD > 2,0$ ;  $R^2 > 0,70$ ; menores valores de RMSE). Os mapas interpolados com base na predição dos atributos por SM e VIS-NIR apresentam padrão de variabilidade semelhante aos mapas baseados nos dados observados. No entanto, para solos com altos teores de óxidos de ferro, como os Latossolos férricos, a SM mostrou-se mais indicada para prever os atributos estudados. Concluímos que tanto a espectroscopia VIS-NIR quanto a SM têm potencial de prever amostras desconhecidas, as quais podem ser utilizadas para a avaliação rápida e eficiente dos atributos do solo.

**Palavras chaves:** quimiometria, regressão de mínimos quadrados parciais, geoestatística, pedometria, Planalto Ocidental Paulista.

### 3.1 Introdução

As intensas alterações no uso da terra vêm promovendo grande degradação no solo, o que compromete sua qualidade e o meio ambiente. O solo degradado é consequência da perda de sua capacidade física, química e biológica em continuar produtivo, impossibilitando a retenção de nutrientes e aumentando a emissão de gases que podem intensificar o efeito estufa. Neste contexto, existe grande demanda por informações atualizadas e detalhadas sobre o solo que possibilitem sua utilização de forma sustentável (GRUNWALD et al., 2011). Mapas de solos são uma das principais ferramentas disponíveis para atender essa demanda, sendo utilizados para o planejamento estratégico das atividades agrícolas (Li; HEAP, 2008).

A utilização da geoestatística no estudo da distribuição espacial dos atributos do solo possibilita a interpretação de complexas relações de causa e efeito, amparando diversas decisões estratégicas como efeitos ambientais (LA SCALA et al., 2000). No entanto, o número elevado de pontos necessários para a representação adequada da variabilidade espacial sempre foi um dos maiores limitantes no uso e na difusão dessa ferramenta em diversas áreas do conhecimento. Uma das formas para amenizar o elevado custo e tempo de coleta e análise é a utilização de atributos que sejam mais fáceis, rápidos e baratos de serem quantificados no campo ou no laboratório. Além disso, estes também devem ser covariativos de outros atributos, a fim de serem utilizados em modelos de predição para estimar de maneira indireta vários atributos do solo.

Neste contexto, os óxidos de ferro são um dos atributos mais importantes, pois influenciam as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo (SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985; CORNELL; SCHWERTMANN, 1996; BAHIA et al., 2014; 2015a; CAMARGO et al, 2015), mesmo quando estes minerais de argila estão presentes em concentrações muito pequenas. Segundo Kämpf e Curi (2000), os óxidos e hidróxidos de ferro são importantes indicadores pedogenéticos por terem sua formação influenciada pelas condições do ambiente e por persistirem por longo tempo no solo. Dentre as propriedades do solo em que os óxidos de ferro estão intimamente relacionados estão os compostos orgânicos, reflexo direto da atividade biológica dos solos (LA SCALA et al., 2000; BAHIA et al., 2014). Inda et al. (2007)

estudando solos tropicais e subtropicais, verificaram que estabilidade dos complexos organo-minerais foi diretamente relacionada aos teores de carbono orgânico e à mineralogia da fração argila. Por este motivo, o estudo da relação causa e efeito dos óxidos de ferro com atributos relacionados com a emissão de gases de efeito estufa é de grande importância, pois pode auxiliar na tomada de decisão para práticas agrícolas conservacionistas de mitigação.

O desenvolvimento de um método rápido, preciso e de baixo custo para estimar atributos do solo é de extrema importância, pois viabilizaria o mapeamento detalhado de grandes áreas, uma vez que para isto é necessário grande número de amostras de solo. Assim, a espectroscopia de reflectância difusa (ERD) e a suscetibilidade magnética (SM) vêm sendo utilizadas como ferramentas para estimar indiretamente atributos do solo (FERNANDES et al., 2004; MCBRATNEY et al., 2006; VISCARRA ROSSEL et al., 2006; 2009; BAHIA, 2012; SÁNCHEZ et al., 2012; BAHIA et al., 2014; 2015a,b; CAMARGO et al., 2015; 2016; MARQUES JR. et al., 2015; AQUINO et al., 2016). A ERD e SM proporcionam uma técnica alternativa que pode ser utilizada para aumentar ou substituir alguns métodos convencionais de análise do solo, uma vez que superam muitas limitações das análises convencionais como a fácil utilização, rapidez, baixo custo, não utilizam reagentes químicos e não são destrutivas. Segundo Viscarra Rossel et al. (2009), a caracterização da composição mineral do solo por espectroscopia no visível (VIS) e infravermelho próximo (NIR) é mais simples e quantitativa do que a análise convencional por difratometria de raios-x, e que esta ferramenta é capaz de identificar os minerais em amostras de solo que, normalmente, não aparecem nos difratogramas devido à pouca cristalinidade.

O processo de estimar atributos do solo utilizando a ERD e SM pode ser realizado de diversas formas. Araújo et al. (2015) e Aquino et al. (2016), utilizando a ERD para caracterizar atributos importantes de Terras Pretas Arqueológicas da região Amazônica, relatam ser um ferramenta promissora e que pode ser uma alternativa para análise do solo tradicional. Segundo Bahia et al. (2015b), a SM é uma boa preditora de atributos relacionados à composição mineralógica do solo, porém, ainda há necessidade de investigações para comprovar a eficácia de sua

utilização em modelos de predição para estimar óxidos de ferro em áreas agrícolas, principalmente em regiões tropicais.

Considerando-se que a amplitude dos minerais de argila é maior nas regiões tropicais e que trabalhos utilizando ferramentas indiretas para estimar óxidos de ferro e atributos covariativos, como o carbono e nitrogênio totais do solo, ainda são escassos, estudos neste sentido são imprescindíveis a fim de desenvolver protocolos de mapeamento detalhado do solo adaptado para cada região, considerando potenciais naturais para conservação do carbono do solo. Portanto, este estudo tem como objetivos explorar o potencial da espectroscopia VIS-NIR e da suscetibilidade magnética como ferramentas alternativas para a predição dos teores de argila, óxidos de ferro, carbono e nitrogênio totais, além de avaliar a distribuição espacial destes atributos.

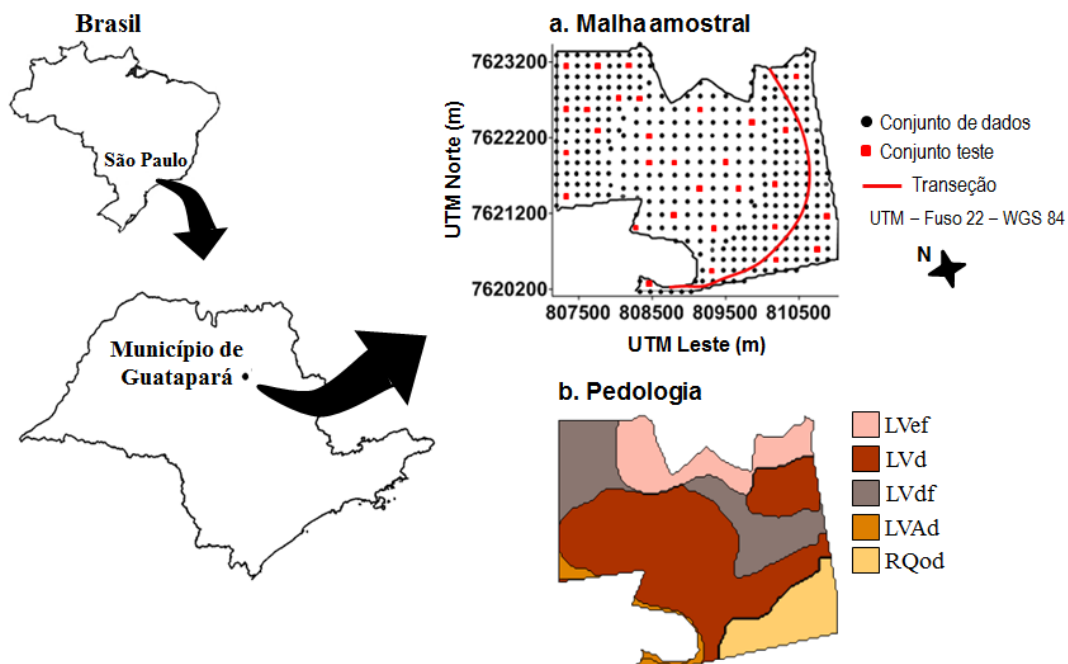
## **3.2 Material e Métodos**

### **3.2.1 Localização, caracterização da área e esquema de amostragem**

A área de estudo está localizada no município de Guatapar, estado de São Paulo, Brasil (Figura 1). As coordenadas geográficas centrais são 2128'40"S e 4801'38"W, e altitude variando de 519 a 649 m. Segundo a classificao de Thornthwaite (1948), o clima local foi definido como B1rB'4a', Tipo Mesotérmico mido, com pequena deficiência hídrica, sendo a evapotranspirao de verão menor que 48% da evapotranspirao anual. A vegetao natural local era constituída por floresta tropical subcaducifólia. Atualmente, a área  cultivada com cana-de-aocar no sistema de colheita mecanizada há mais de 10 anos.

A rea está inserida na província geomorfológica do Planalto Ocidental Paulista e apresenta três materiais de origem relacionados  transio entre Basalto do Grupo São Bento Formao Serra Geral, Depósito Colúvio-Eluvionar e Depósito Aluvionar (IPT, 1981; GEOBANK, 2014). Os solos encontrados na área são: Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd), Latossolo Vermelho distrófico (LVd), Latossolo Vermelho distroférico (LVdf), Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Neossolo Quartzarênico rtico distrófico (RQod).

Com o auxílio do modelo digital de elevação, simulação do fluxo superficial de água e observações de campo foi identificada uma transeção (4470 m), a partir do topo da vertente, seguindo o espigão até o sopé, no sentido do caimento mais suave do declive. Ao longo da transeção foram coletadas 74 amostras de solo com trado em intervalos regulares de 60 m, na profundidade de 0,00-0,25 m. Essas amostras foram utilizadas para calibração dos modelos de predição (conjunto de dados para calibração).



**Figura 1.** Caracterização da área de estudo. Localização da área amostral com (a) distribuição espacial das amostras e (b) mapa pedológico na escala 1:12000 (LVAd - Latossolo Vermelho Amarelo distrófico textura média; LVd - Latossolo Vermelho distrófico textura média; LVdf - Latossolo Vermelho distroférico textura argilosa; LVef - Latossolo Vermelho eutroférico textura argilosa; RQod – Neossolo Quartzarênico órtico distrófico textura arenosa).

Na área experimental foi instalada uma malha de amostragem regular contendo 372 pontos (densidade de  $0,4 \text{ pontos ha}^{-1}$ ), abrangendo uma área total com cerca de 870 ha. Em cada ponto da malha amostral foram coletadas amostras na profundidade de 0,00-0,25 m para a determinação dos atributos do solo. Dessas 372 amostras de solo, 342 foram utilizadas para prever valores desconhecidos (conjunto de dados para predição) e 30 foram utilizadas para teste dos modelos (CERRI et al., 2004; CHIRICO et al., 2007).

### 3.2.2 Análises de laboratório

A análise granulométrica foi realizada utilizando uma solução de NaOH 0,1 N como dispersante químico e agitação com aparato de baixa rotação e a argila foi determinada pelo método da pipeta (DAY, 1965).

A determinação dos teores de ferro relativo à totalidade dos óxidos de ferro pedogenéticos extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio ( $Fe_d$ ) seguiu a metodologia de Mehra e Jackson (1960), e a determinação dos teores de ferro extraídos por oxalato de amônio ( $Fe_o$ ) relativos aos óxidos de ferro pedogenéticos de baixa cristalinidade seguiu a metodologia citada por Camargo et al. (1986).

Os teores totais de carbono e nitrogênio do solo foram determinados por combustão via seca, no equipamento LECO Truspec (LECO Corporation, St Joseph, MI, USA). As amostras de solo (TFSA) foram passadas por peneira de 100 mesh e oxidadas a altas temperaturas (forno a 1350 °C), com auxílio de oxigênio 2.8 ultrapuro, onde são medidos os teores de carbono e nitrogênio totais nas amostras.

### 3.2.3 Suscetibilidade magnética

A suscetibilidade magnética (SM) foi determinada na TFSA (terra fina seca ao ar), no equipamento Bartington MS2, acoplado ao sensor Bartington MS2B. A avaliação foi feita em baixa frequência (0,47 kHz) (DEARING, 1994). A calibração de modelos de predição foi realizada com o conjunto de dados para calibração (N=74), por meio da análise de regressão linear entre a SM e os atributos estudados. Os modelos gerados foram utilizados para estimar os valores dos atributos na área (N=342) e posteriormente validados com os pontos não utilizados na calibração (conjunto teste, N=30) (Tabela 4). O mapeamento dos atributos observados e preditos pelos modelos foi realizado por meio da geoestatística (Figura 4).

### 3.2.4 Análises espectrais

Para a obtenção dos espectros de reflectância difusa, amostras de solo (terra fina seca ao ar) foram trituradas num almofariz de ágata até atingirem tamanho de partícula menor que 2 mm e colocadas no suporte de amostra de 16 mm de diâmetro. Os valores de reflectância foram registrados num espectrofotômetro 950



UV/VIS/NIR da Perkin Elmer, equipado com uma esfera de integração de 150 mm de diâmetro. Os espectros foram registrados em intervalos de 1 nm, com tempo de integração de  $2,43 \text{ nm s}^{-1}$  ao longo da faixa do visível (VIS) (380 a 800 nm) e infravermelho próximo (NIR) (380 a 2300 nm), utilizando o Halon (PTFE) em pó como branco padrão.

### 3.2.5 Análises quimiométricas

A calibração de modelos de predição utilizando a ERD foi realizada via regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR). A PLSR é uma técnica de análise de dados multivariados utilizada para relacionar uma ou mais variáveis resposta (Y) com diversas variáveis independentes (X), baseada no uso de fatores (“PLS factors”). No presente trabalho, a matriz X é formada por valores de reflectância em diversos comprimentos de onda na região do VIS-NIR (380 a 2300 nm) e a matriz Y formada por valores dos teores dos atributos do solo (argila,  $\text{Fe}_d$ ,  $\text{Fe}_o$ , C e N).

As calibrações e validações quimiométricas (utilizando o procedimento de validação cruzada “leave-one-out”) foram realizadas com o conjunto de dados para calibração (N=74), após a conversão dos valores de reflectância em absorbância [ $\text{Log}_{10}(1/\text{Reflectância})$ ]. Os pré-tratamentos empregados para ambas as faixas espectrais foram o SNV (“standard normal variate”) e a centralização da média (“mean centre”). O número mínimo de fatores PLSR foi escolhido para minimizar o RMSE na validação cruzada. A análise PLSR foi realizada pelo software ParLes 3.1 (VISCARRA ROSSEL, 2008) e utilizada para relacionar os espectros com os atributos do solo.

### 3.2.6 Análise estatística e geoestatística

Os dados foram submetidos à análise estatística por meio da estimativa da média, mínimo, mediana, máximo, desvio padrão, coeficiente de variação, coeficiente de assimetria e curtose. Os modelos de calibração (N=74, Tabela 3) foram avaliados quanto à precisão (coeficiente de determinação,  $R^2$ ), tendência (erro médio da estimativa, EME; desvio padrão do erro da distribuição, SDE; desvio residual da predição, RPD) e acurácia (raiz do erro quadrático médio, RMSE).

Classificamos os valores de RPD de acordo com Viscarra Rossel et al. (2006), da seguinte forma:  $RPD < 1,0$  indica modelos muito pobres e seu uso não é recomendado;  $1,0 < RPD < 1,4$  indica modelos pobres, onde apenas valores altos e baixos são distinguíveis;  $1,4 < RPD < 1,8$  indica modelos justos, que podem ser utilizados para a avaliação e correlação;  $1,8 < RPD < 2,0$  indica bons modelos, onde as previsões quantitativas são possíveis;  $2,0 < RPD < 2,5$  indica modelos quantitativos muito bons, e  $RPD > 2,5$  indica excelentes modelos. Geralmente, modelos acurados apresentam altos valores de  $R^2$  e RDP, e baixos valores de RMSE e SDE.

$$EME = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [Z(x_i) - \bar{Z}] \quad (1)$$

$$RMSE = \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [Z(x_i) - \hat{Z}(x_i)]^2 \right\}^{0,5} \quad (2)$$

Os modelos gerados na predição por SM e PLSR (N=342, Figura 3) foram avaliados quanto à precisão (coeficiente de determinação,  $R^2$ ), tendência (erro médio da estimativa, EME) e acurácia (raiz do erro quadrático médio, RMSE e diferença média, MD):

$$MD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\hat{Z}(x_i) - Z(x_i)] \quad (3)$$

em que,  $N$  é o número de valores estimados,  $Z(x_i)$  é o valor do atributo no ponto  $i$ ,  $\bar{Z}$  é o valor estimado médio,  $\hat{Z}(x_i)$  é o valor estimado do atributo no ponto  $i$ .

A acurácia das predições obtidas pelos modelos calibrados, utilizando os dados observados e preditos por SM e PLSR do conjunto teste (N=30), foi avaliada calculando-se os parâmetros raiz do erro quadrático médio relativo (RRMSE), desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) (Tabela 4).

$$RRMSE = \left\{ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\hat{Z}(x_i) - Z(x_i)}{Z(x_i)} \right]^2 \right\}^{0,5} \quad (4)$$

A caracterização da variabilidade espacial dos atributos avaliados foi realizada por meio da análise geoestatística (Vieira, 2000), com base na teoria das variáveis regionalizadas e nos princípios estabelecidos pela hipótese intrínseca (ISAACS; SRIVASTAVA, 1989). Foram utilizados os valores observados e os

preditos do conjunto de dados da predição. A estimativa da semivariância, em uma dada distância de separação  $h$ , foi estimada por:

$$\hat{\gamma}(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2 \quad (5)$$

em que,  $\hat{\gamma}(h)$  é a semivariância para uma distância de separação  $h$ ,  $Z(x_i)$  é o valor do atributo no ponto  $i$ , e  $N(h)$  é o número de pares de pontos separados pela distância  $h$ . O variograma descreve a continuidade espacial ou dispersão das variáveis como função das distâncias entre duas localizações (DEUTSCH; JOURNEL, 1998). Neste estudo foram testados modelos esféricos, exponenciais e gaussianos. A escolha do melhor modelo ajustado aos variogramas utilizados baseou-se na validação cruzada, coeficiente linear e angular da regressão entre valores observados e estimados, e soma de quadrado dos resíduos (SQR) obtidos para o ajuste do modelo.

A estacionariedade necessária ao uso da geoestatística foi avaliada por meio das análises de tendência utilizando regressões linear e quadrática, para os eixos da Latitude, Longitude e suas interações. Assim, para os atributos em que foi identificada a presença de tendência, a modelagem do variograma foi conduzida nos valores do resíduo da análise de regressão. O resíduo foi calculado pela diferença entre o valor medido e o valor estimado pelo polinômio (DAVIS, 1986).

Após a modelagem dos variogramas, o procedimento de interpolação por meio da krigagem ordinária foi conduzido. Esta metodologia consiste na realização de uma média ponderada das amostras vizinhas (equação 6), sendo os pesos ( $\lambda_i$ ) de cada amostra vizinha determinados por meio da semivariância  $\hat{\gamma}(h)$  em função de  $h$  (equação 4), resultando em uma estimativa de variância mínima (ISAKS; SRIVASTAVA, 1989).

$$\hat{Z}(x_0) = \sum_{i=1}^N \lambda_i Z(x_i) \quad (6)$$

em que,  $\hat{Z}(x_0)$  é o valor estimado do atributo no ponto 0,  $N$  é o número de valores utilizados na predição,  $\lambda_i$  é a ponderação associada a cada valor e  $Z(x_i)$  é o valor observado no ponto  $i$ . As estimativas dos modelos de semivariância e a realização da krigagem ordinária foram obtidas no programa GS+ Versão 9.0; o software Surfer Versão 9.0 foi utilizado para a construção dos padrões espaciais das variáveis.

### 3.3 Resultados e Discussão

#### 3.3.1 Atributos do solo

Na área total de estudo, os teores de argila variaram de 49 a 695 g kg<sup>-1</sup>, com média de 317 g kg<sup>-1</sup> (Tabela 1). No entanto, foram encontrados solos com baixos teores de argila (RQod) e outros com elevados teores (LVef), demonstrando que teor de argila pode ser considerado como atributo diagnóstico na identificação de classes de solo. Os teores de Fe<sub>d</sub> variaram de 1,15 a 184,75 g kg<sup>-1</sup> e o de Fe<sub>o</sub> variaram de 0,04 a 8,93 g kg<sup>-1</sup>. Os baixos valores de Fe<sub>o</sub> encontrados indicam que a maior parte dos óxidos de ferro da área são predominantemente cristalinos, condizente com a natureza latossólica das amostras, com exceção do solo RQod. Isso mostra a variação da intensidade do intemperismo nos solos (KÄMPF; CURI, 2000).

O teor de carbono das amostras variou de 3,05 a 31,60 g kg<sup>-1</sup>, enquanto o nitrogênio variou de 0,63 a 2,45 g kg<sup>-1</sup>. Estes valores não estão muito distantes dos encontrados por Thomazini et al. (2015) no bioma típico de Mata Atlântica, onde o teor de carbono variou de 10 a 20 g kg<sup>-1</sup> e o de nitrogênio de 1,2 a 2 g kg<sup>-1</sup>, na camada de 0,00-0,20 m. Luca et al. (2008), estudando Latossolos e Neossolos em áreas com cultivo de cana-de-açúcar, encontraram uma variação de 7,3 a 22,7 g kg<sup>-1</sup> para carbono e de 0,35 a 1,45 g kg<sup>-1</sup> para nitrogênio, na camada de 0,00-0,20 m com manejo sem queima. Segundo estes autores, o manejo sem queima da cana-de-açúcar resulta em melhorias nas propriedades dos solos e promove sequestro de C e N na cobertura e nas camadas superficiais dos solos, gerando aumentos no estoque de C (CERRI et al., 2011).

De acordo com Warrick e Nielsen (1980), o CV é classificado como baixo ( $\leq 12\%$ ), moderado ( $12\% < CV < 24\%$ ) e alto ( $CV \geq 24\%$ ). No conjunto de dados totais, todos os atributos apresentaram alto CV (Tabela 1). Dentre estes, o Fe<sub>d</sub> e Fe<sub>o</sub> foram os que apresentaram os maiores valores, indicando maior heterogeneidade destes atributos, reflexo da variação mineralógica dos solos da área. A maioria dos atributos apresentou coeficientes de assimetria positivos. Este coeficiente é utilizado para caracterizar como e quanto a distribuição de frequências se afasta da simetria. Se o valor encontrado para esse coeficiente for zero, a distribuição é simétrica; se positivo, a distribuição é assimétrica à direita; e se negativo, é assimétrica à

esquerda. Apesar de grande parte das distribuições serem assimétricas, verifica-se por alguns indícios como valores médios e medianos semelhantes e coeficientes de assimetria e curtose próximos à zero, para a maioria dos atributos avaliados, que as medidas de tendência central não são dominadas por valores atípicos na distribuição, segundo Cambardella et al. (1994), indicando que os dados estão adequados para aplicação da geoestatística.

**Tabela 1.** Estatística descritiva para os conjuntos de dados totais, calibração e de predição.

Atributos	Média	Mínimo	Mediana	Máximo	DP	CV	Assim.	Curt.	AD ( $p$ )
<i>Conjunto de dados totais (N = 446)</i>									
Argila	317,83	49,00	281,00	695,00	179,33	56,42	0,27	-1,26	<0,005
Fe <sub>d</sub>	49,61	1,15	34,13	184,75	40,23	81,09	0,78	-0,22	<0,005
Fe <sub>o</sub>	1,97	0,04	1,70	8,93	1,46	74,36	0,93	1,01	<0,005
C	11,82	3,05	10,90	31,60	5,41	45,82	0,58	-0,11	<0,005
N	1,20	0,63	1,16	2,45	0,31	25,66	0,73	0,82	<0,005
<i>Conjunto de dados para calibração (N = 74)</i>									
Argila	260,00	57,00	211,50	655,00	174,90	67,27	0,66	-0,92	<0,005
Fe <sub>d</sub>	34,75	1,15	15,64	140,87	34,58	99,50	1,20	0,46	<0,005
Fe <sub>o</sub>	1,61	0,36	1,01	8,93	1,39	86,61	2,36	6,73	<0,005
C	9,73	3,42	8,67	29,60	5,69	58,48	1,48	2,53	<0,005
N	1,16	0,63	1,17	2,45	0,42	36,33	1,04	0,88	<0,005
<i>Conjunto de dados para predição (N = 342)</i>									
Argila	339,02	49,00	301,50	695,00	176,49	52,06	0,16	-1,27	<0,005
Fe <sub>d</sub>	54,97	1,99	41,63	184,75	40,82	74,25	0,66	-0,33	<0,005
Fe <sub>o</sub>	2,10	0,04	1,94	7,44	1,47	69,79	0,50	-0,02	<0,005
C	12,22	3,05	11,30	31,60	5,27	43,15	0,45	-0,35	<0,005
N	1,21	0,66	1,16	2,22	0,28	23,26	0,60	0,28	<0,005

DP- desvio padrão; CV- coeficiente de variação (%); Assim.- assimetria; Curt.- curtose; Teste de normalidade Anderson-Darling ( $p > 0,05$  distribuição normal dos dados); Fe<sub>d</sub>- ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato; Fe<sub>o</sub>- ferro extraído por oxalato de amônio; C- carbono total; N- nitrogênio total. Os teores dos atributos estão expressos em g kg<sup>-1</sup>.

Todos os atributos foram positivamente correlacionados com o carbono e nitrogênio totais (Tabela 2). Para o carbono total, o Fe<sub>d</sub> apresentou o maior valor do coeficiente de correlação ( $r = 0,85$ ), seguidos da argila ( $r = 0,84$ ) e Fe<sub>o</sub> ( $r = 0,82$ ). O nitrogênio total apresentou a mesma característica, ou seja, apresentou maior correlação com o Fe<sub>d</sub> ( $r = 0,79$ ), seguidos da argila ( $r = 0,78$ ) e Fe<sub>o</sub> ( $r = 0,76$ ). Estudos mostram a influência da mineralogia do solo sobre a atividade biológica (LA SCALA et al., 2000; BAHIA et al., 2014) e a quantidade de carbono orgânico nos solos (TORN et al., 1997). Torn et al. (1997) apresentaram uma correlação positiva entre minerais não cristalinos e o teor de carbono orgânico. Estes autores

observaram que as fases amorfas dos oxi-hidróxidos de ferro e alumínio dos solos derivados de rochas metamórficas e ígneas podem formar complexos organo-minerais estáveis com compostos orgânicos, promovendo o acúmulo de carbono orgânico. Além desses fatores, os óxidos de ferro do solo são considerados importantes a fim de inferir impactos das práticas de preparo e manejo em solos tropicais (LA SCALA et al., 2000).

**Tabela 2.** Matriz de correlação para as relações entre os atributos do solo (N = 446).

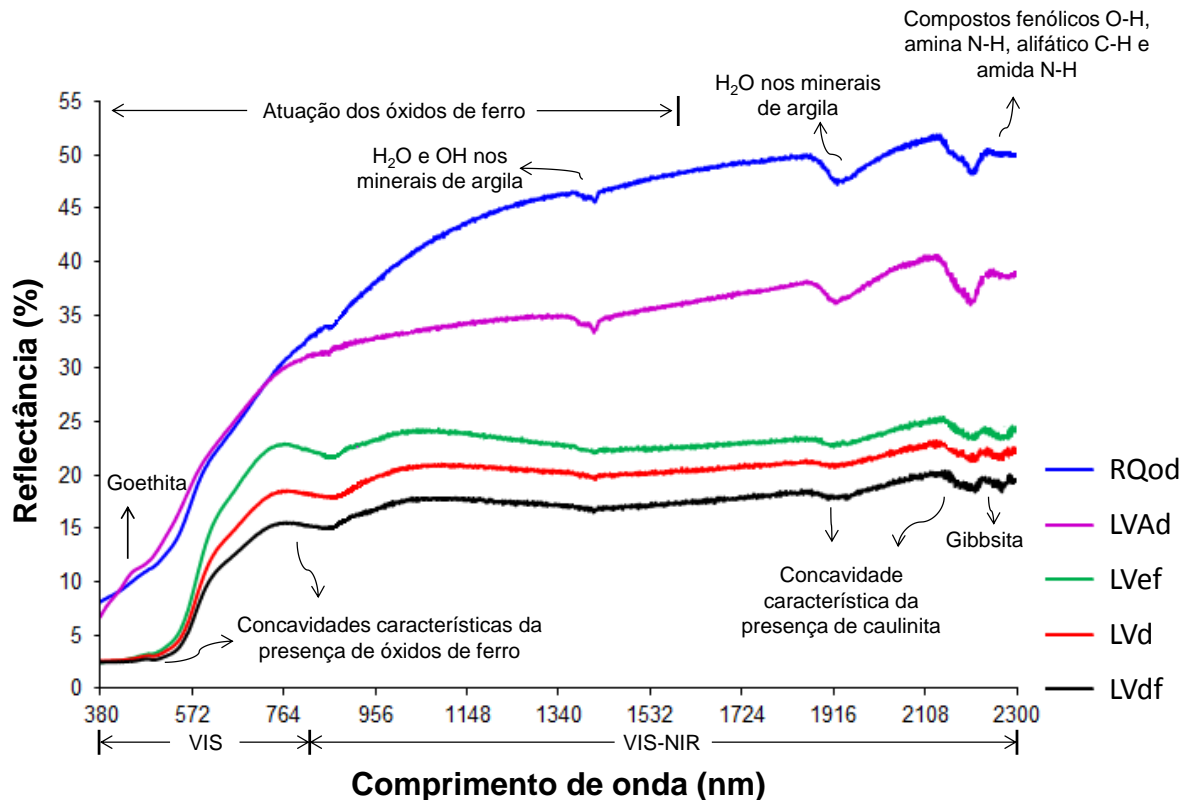
	Argila	Fe <sub>d</sub>	Fe <sub>o</sub>	C	N	SM
Argila	1,00					
Fe <sub>d</sub>	0,90	1,00				
Fe <sub>o</sub>	0,81	0,84	1,00			
C	0,84	0,85	0,82	1,00		
N	0,78	0,79	0,76	0,93	1,00	
SM	0,95	0,95	0,87	0,89	0,87	1,00

Fe<sub>d</sub>- ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato; Fe<sub>o</sub>- ferro extraído por oxalato de amônio; C- carbono total; N- nitrogênio total; SM- suscetibilidade magnética.

### 3.3.2 Características espectrais qualitativas

Os espectros de reflectância dos solos encontrados na área de estudo são apresentados na Figura 2. As diferentes assinaturas espectrais na gama do visível (VIS) podem ser atribuídas às diferenças nos tipos de óxidos de ferro e seu conteúdo nos solos. O LVdf apresentou menor reflectância em comparação aos demais solos, principalmente RQod. Isso acontece porque o LVdf possui elevado teor de óxidos de ferro (Fe<sub>d</sub>, Hm e Gt). Segundo Epiphany et al. (1992), quanto maior a concavidade das regiões espectrais características da presença de óxidos de ferro (400 a 550 nm) (Figura 2), maior o teor destes minerais nestes solos.

Os solos classificados como LVdf, LVd e LVef são ricos em hematita, e apresentaram intensidades de reflectância menores do que aquelas verificadas nos solos LVAd e RQod (Figura 2). Os óxidos de ferro apresentam características distintas ao longo da curva espectral, com feições centradas entre 530 e 590 nm para a hematita e, de 415 a 450 nm para goethita (BAHIA et al., 2015b). Solos com textura arenosa, como LVAd e RQod, tendem a apresentar uma reflectância mais elevada entre 1300 a 2100 nm (DEMATTÊ, 2002). As feições espectrais de pequena absorção na faixa dos 2265 nm podem ser atribuídas à gibbsita presente nestes solos (MADEIRA NETTO, 1996), assim, quanto maior essa concavidade, maior será a concentração deste mineral (Figura 2).



**Figura 2.** Espectros VIS-NIR dos solos estudados na área. RQod- Neossolo Quartzarênico órtico distrófico, LVAd- Latossolo Vermelho Amarelo distrófico, LVEf- Latossolo Vermelho eutroférico, LVd- Latossolo Vermelho distrófico, LVdf- Latossolo Vermelho distroférico.

A região NIR contém informações úteis relacionadas com o C orgânico e nitrogênio total do solo, devido a várias ligações químicas importantes, tais como C-C, C=C, C-H, C-N, N-H e O-H. Nos espectros podemos ver três principais regiões em que os sinais são mais intensificados: 1430, 1920 e 2200 nm. Estas bandas de absorção elevadas são causadas pela flexão e alongamento das vibrações das ligações O-H da água e dos compostos fenólicos (O-H), amina (N-H), alifático (C-H) e amida (N-H) nos minerais em torno da região dos 2209 nm (XI et al, 2011). Zheng et al. (2008), estimando o nitrogênio total do solo, observaram que os comprimentos de onda a 940, 1050, 1100, 1200, 1300, e 1550 nm foram selecionados como os fatores do modelo de estimação.

Observam-se alterações na intensidade de reflectância e feições de absorção nas amostras dos solos. Ou seja, solos com maior grau de intemperismo possuem intensidade de reflectância mais baixas e feições de absorção menos pronunciadas, como os LVdf, LVd e LVEf, ao contrário do solo menos intemperizado (RQod). Esse

resultado revela a relação entre os processos de formação dos solos, sua mineralogia e as curvas espectrais (DEMATTÊ; GARCIA, 1999).

### 3.3.3 Análise quimiométrica e suscetibilidade magnética

Todos os atributos apresentaram melhores valores dos parâmetros dos modelos calibrados pela SM e também na faixa VIS-NIR (Tabela 3). Dentre os atributos, a argila,  $Fe_d$  e C apresentaram os maiores  $R^2$  (0,88) para os dados espectrais, enquanto que os modelos gerados por SM, a argila e  $Fe_d$  indicaram maior precisão ( $R^2=0,91$ ). No entanto, a predição do teor de argila não apresentou diferença considerada dos parâmetros entre as duas faixas espectrais e SM (RPD > 2,5), mesmo que este tenha apresentado desempenho um pouco melhor na SM e no VIS-NIR, indicando que a predição deste atributo pode ser realizada pelas duas ferramentas pedométricas.

Calibrações satisfatórias foram obtidas para os óxidos de ferro  $Fe_d$  e  $Fe_o$ , tanto para os dados VIS quanto VIS-NIR (RPD > 2,0). O  $Fe_d$  apresentou melhores valores dos parâmetros da validação cruzada na faixa do VIS-NIR, assim como o  $Fe_o$ , sendo que o primeiro atributo apresentou  $R^2$ , RMSE e RPD de 0,88, 9,3 e 3,7, respectivamente. O  $Fe_o$  também apresentou valores satisfatórios para os mesmos parâmetros da validação cruzada ( $R^2 = 0,83$ ; RMSE = 0,6 e RPD = 2,5). Camargo et al. (2015) encontraram valores mais baixos para os parâmetros da validação cruzada do  $Fe_d$ . Estes autores encontraram modelo com maior acurácia para este atributo somente na faixa do VIS. Para  $Fe_o$ , observou-se que os valores dos parâmetros encontrados por Sánchez et al. (2012) também foram menores que o presente trabalho, especialmente em relação ao número de fatores necessários para calibração do modelo. Neste caso, estes autores precisaram de oito a dez fatores, dependendo do modelo de espectrofotômetro utilizado, enquanto que no presente estudo, foram necessários apenas seis fatores (Tabela 3).

A calibração do total foi melhor com espectro VIS-NIR ( $R^2 = 0,88$ , RMSE = 1,8, RPD = 2,8) em comparação com os espectros apenas no VIS ( $R^2 = 0,82$ , RMSE = 2,1, RPD = 2,3) (Tabela 3). Da mesma forma, a calibração do nitrogênio total também foi melhor no VIS-NIR ( $R^2 = 0,85$ , RMSE = 0,2, RPD = 2,5) em comparação com os espectros apenas no VIS ( $R^2 = 0,83$ , RMSE = 0,2, RPD = 2,4) (Tabela 3). O



bom desempenho das calibrações na região VIS-NIR deve-se ao fato da região NIR apresentar informações relacionadas a estes elementos, devido a várias ligações químicas (C-C, C=C, C-H, C-N, N-H), de acordo com Xi et al. (2011). No entanto, observou-se que as predições do carbono e nitrogênio totais na região VIS também apresentaram parâmetros satisfatórios (RPD > 2,0) (Tabela 3). Isto ocorreu porque o C e o N totais foram positivamente correlacionados com os óxidos de ferro  $Fe_d$  e  $Fe_o$  (Tabela 2), e estes apresentam bandas características na região VIS (Figura 2).

**Tabela 3.** Resumo dos resultados obtidos pela regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR) e suscetibilidade magnética (SM) para o conjunto de dados de calibração (N=74).

Modelos de predição	R <sup>2</sup>	EME	RMSE	SDE	RPD	Fatores PLSR
$Arg(VIS) = 37,15 + 0,8819 \times VIS$	0,86	-5,74	57,9	57,9	2,9	4
$Fe_d(VIS) = 7,73 + 0,8414 \times VIS$	0,83	-1,90	10,7	10,7	3,3	7
$Fe_o(VIS) = 0,39 + 0,7592 \times VIS$	0,78	-0,30	0,7	0,7	2,2	6
$C(VIS) = 1,59 + 0,8247 \times VIS$	0,82	0,10	2,1	2,1	2,3	4
$N(VIS) = 0,18 + 0,8337 \times VIS$	0,83	-0,05	0,2	0,2	2,4	4
$Arg(VISNIR) = 22,31 + 0,9224 \times VISNIR$	0,88	-3,68	55,7	55,6	3,1	4
$Fe_d(VISNIR) = 4,14 + 0,8762 \times VISNIR$	0,88	3,20	9,3	9,3	3,7	5
$Fe_o(VISNIR) = 0,31 + 0,7997 \times VISNIR$	0,83	0,10	0,6	0,6	2,5	6
$C(VISNIR) = 1,05 + 0,8779 \times VISNIR$	0,88	0,06	1,8	1,8	2,8	5
$N(VISNIR) = 0,16 + 0,8487 \times VISNIR$	0,85	0,02	0,2	0,2	2,5	5
$Arg(SM) = 108,25 + 0,0921 \times SM$	0,91	3,85	43,1	53,2	3,9	-
$Fe_d(SM) = 7,66 + 0,0171 \times SM$	0,91	3,64	7,7	8,5	4,1	-
$Fe_o(SM) = 0,75 + 0,0004 \times SM$	0,76	0,06	0,5	0,7	2,1	-
$C(SM) = 5,04 + 0,0024 \times SM$	0,79	0,08	1,5	1,3	1,9	-
$N(SM) = 0,80 + 0,0002 \times SM$	0,77	-0,10	0,2	0,2	1,7	-

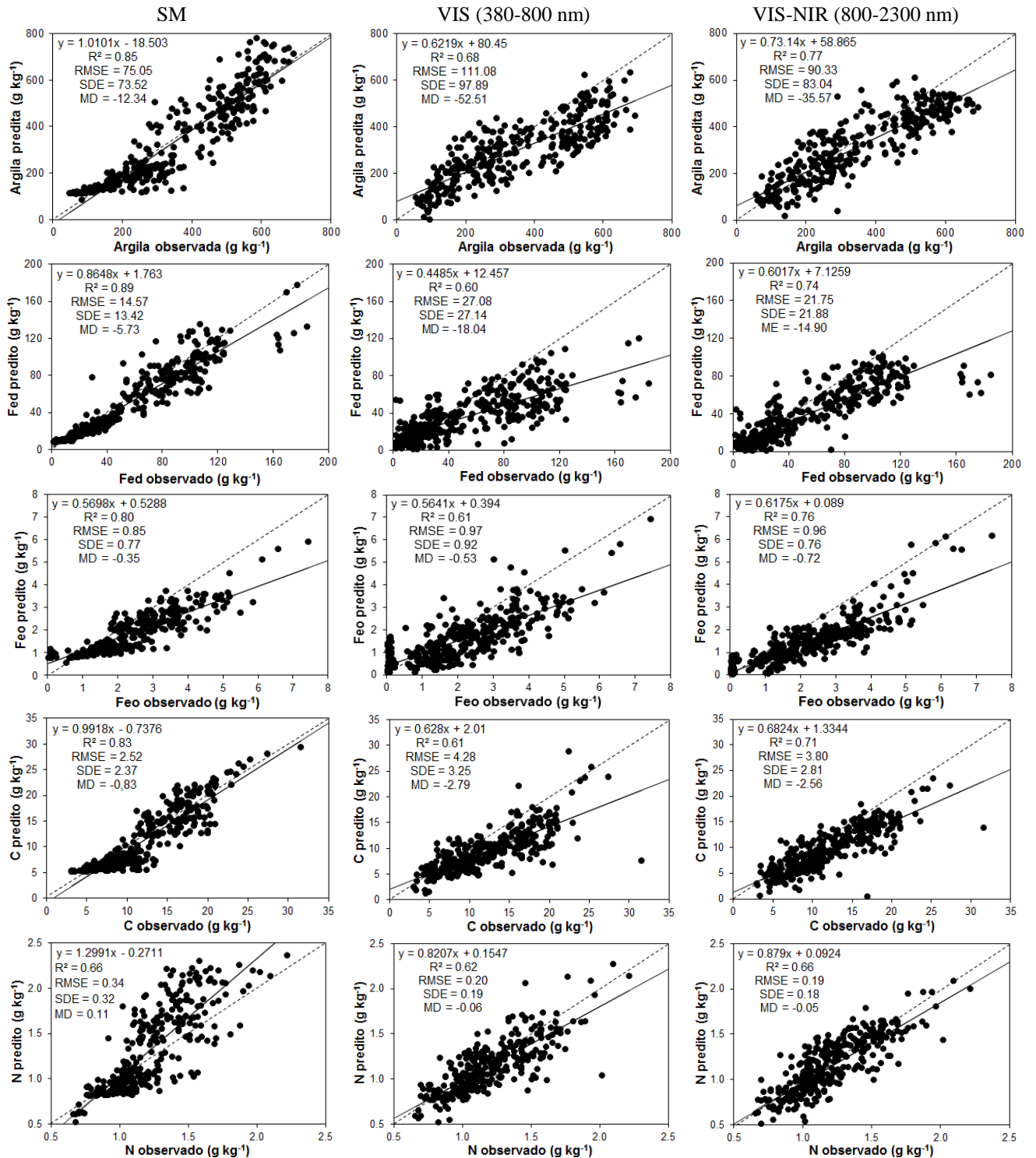
R<sup>2</sup>- coeficiente de determinação; EME- erro médio da estimativa; RMSE- raiz do erro quadrático médio; SDE- desvio padrão do erro da distribuição; RPD- desvio residual da predição; Fatores- número de fatores utilizado no modelo PLSR;  $Fe_d$ - ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato;  $Fe_o$ - ferro extraído por oxalato de amônio; C- carbono total; N- nitrogênio total. Os teores dos atributos estão expressos em  $kg^{-1}$ .

A dinâmica do N do solo está intimamente associada à do C (BAYER et al., 2000), e sendo ambos componentes da matéria orgânica do solo, apresentam também relação com os óxidos de ferro e estrutura do solo. A decomposição da biomassa pelos microorganismos do solo produz material húmico, que se liga quimicamente com as menores partículas do solo, os óxidos de ferro e alumínio. O carbono que fica associado neste material produz um revestimento hidrofóbico nas superfícies destes minerais, as quais se agregam em fragmentos pequenos e, posteriormente, devido à ação de polímeros microbianos (principalmente polissacarídeos e glomalina) produzidos pelos microorganismos durante a

decomposição da matéria orgânica, se unem em partículas maiores (TISDALL; OADES, 1982; JARVIS et al, 2012). Daí a importância da matéria orgânica na proteção do carbono e nitrogênio do solo, e conseqüentemente, na estruturação deste solo, protegendo os minerais de argila.

A ERD é uma técnica alternativa com eficiência comprovada para avaliação indireta dos atributos do solo, podendo ser utilizada até mesmo no estudo de emissão de CO<sub>2</sub> do solo (BAHIA et al., 2014; 2015a). Já a SM vem se destacando como boa preditora de atributos relacionados com a composição mineralógica do solo (CAMARGO et al, 2014). A SM é um atributo covariativo dos fatores e processos de formação do solo (TORRENT; BARRÓN, 1993), e é relacionada aos atributos físicos, químicos e mineralógicos do solo, como teor de argila e óxidos de ferro (TORRENT et al., 2007). Assim, além de dados espectrais, utilizamos também a SM na predição dos atributos estudados no presente trabalho, visto que todos foram correlacionados positivamente com a SM (Tabela 2).

Na Figura 3 estão apresentados os gráficos de desempenho entre os valores observados e preditos por dados espectrais e SM. Os melhores parâmetros de acurácia (maiores valores de R<sup>2</sup> e RPD e menores valores de RMSE) foram obtidos nos modelos obtidos com SM, posteriormente na faixa do VIS-NIR e por último no VIS (Figura 3). Estes resultados demonstram uma vantagem da SM, pois utiliza equipamentos relativamente mais baratos que espectrofotômetros. Assim, além da ERD, a SM tem potencial também para ser utilizada como metodologia alternativa para avaliação dos atributos do solo, principalmente os covariativos aos óxidos de ferro. A SM está relacionada com o Fe<sub>d</sub> e Fe<sub>o</sub> porque os minerais com maior magnetismo nos solos tropicais altamente intemperizados podem ser dissolvidos basicamente por estas duas formas. O procedimento com extração seletiva com ditionito-citrato-bicarbonato tem potencial de diferenciar maghemita pedogenética e magnetita de tamanho pequeno de magnetita de tamanho grosseiro, já a extração com oxalato de amônio tem pode dissolver magnetita, maghemita e ferrihidrita de menor tamanho (SINGER et al., 1995). Portanto, utilizando as propriedades magnéticas e espectrais, em combinação com os óxidos de ferro, podem-se avaliar as condições ambientais específicas do processo de formação do solo.



**Figura 3.** Gráfico de desempenho entre os valores observados e preditos utilizando a suscetibilidade magnética (SM) e os dados espectrais no VIS e VIS-NIR por regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR). A linha tracejada mostra a relação 1:1 e a linha sólida mostra o modelo ajustado.

O atributo que apresentou o menor  $R^2$  para o conjunto teste foi o nitrogênio total predito no VIS (0,62), enquanto que o atributo com maior coeficiente de determinação foi o  $Fe_d$  predito pela SM (0,92) (Tabela 4). A predição do nitrogênio apresentou os menores coeficientes de determinação devido à natureza instável deste atributo, resultado principalmente do grande número de reações químicas que está sujeito no solo (SANGOI et al., 2007). Menores valores de RRMSE estão relacionados a uma maior acurácia entre as predições, assim, a argila predita pela SM apresentou o menor valor para este parâmetro (RRMSE = 0,22). Portanto, os resultados mostram que tanto o VIS-NIR quanto a SM tem potencial de prever valores desconhecidos. No entanto, a maioria dos modelos calibrados utilizando a SM teve um desempenho melhor do que aqueles com VIS-NIR, mostrando maior acurácia.

**Tabela 4.** Resumo dos resultados obtidos pela suscetibilidade magnética (SM) e regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR) para o conjunto teste (N=30).

Atributos	Conjunto de dados	$R^2$	RRMSE	Média	Mínimo	Máximo	DP	CV
Argila	Observado			373,0	84,0	644,0	171,5	46,0
	SM	0,89	0,22	362,4	112,0	729,0	209,5	57,8
	VIS	0,87	0,22	304,3	80,0	522,0	143,5	47,2
	VIS-NIR	0,89	0,27	323,2	48,0	552,0	181,0	56,0
$Fe_d$	Observado			61,9	2,5	147,0	40,5	65,5
	SM	0,92	0,48	54,8	8,4	122,9	38,9	71,0
	VIS	0,81	1,65	33,8	0,6	79,8	26,0	76,8
	VIS-NIR	0,84	0,60	43,2	0,1	89,5	30,3	70,2
$Fe_o$	Observado			2,4	0,1	5,7	1,5	63,5
	SM	0,89	2,92	1,9	0,8	3,4	0,9	49,2
	VIS	0,78	2,83	1,6	0,3	3,3	1,0	64,6
	VIS-NIR	0,84	1,88	1,4	0,3	2,8	0,8	57,9
C	Observado			11,8	4,9	20,9	4,5	38,5
	SM	0,81	0,24	11,2	5,1	21,2	5,6	49,4
	VIS	0,76	0,30	9,2	3,7	16,0	3,8	41,3
	VIS-NIR	0,87	0,29	9,6	3,0	17,1	4,8	49,6
N	Observado			1,2	0,8	1,7	0,2	20,9
	SM	0,75	0,30	1,4	0,8	2,2	0,5	35,2
	VIS	0,62	0,17	1,1	0,7	1,6	0,3	25,1
	VIS-NIR	0,68	0,16	1,2	0,7	1,7	0,3	28,9

$R^2$ - coeficiente de determinação; RRMSE- raiz do erro quadrático médio relativo; DP- desvio padrão; CV- coeficiente de variação (%);  $Fe_d$ - ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato;  $Fe_o$ - ferro extraído por oxalato de amônio; C- carbono total; N- nitrogênio total. Os teores dos atributos estão expressos em  $g\ kg^{-1}$ .

Com o intuito de testar o poder de predição da ERD e SM, os teores dos atributos observados, bem como os preditos por ambas as técnicas indiretas foram

submetidos à análise geoestatística. Os parâmetros dos modelos de variogramas ajustados aos dados são apresentados na Tabela 5. Todos os atributos estudados apresentaram estrutura de dependência espacial, expressa por meio dos ajustes dos variogramas (VIEIRA, 2000). O modelo esférico foi ajustado aos variogramas experimentais para todos os atributos. Além de ser indicado para descrever atributos com variações abruptas ao longo da paisagem (ISAAKS; SRIVASTAVA, 1989), é ajustado para grande parte dos atributos estudados em ciência do solo (CAMBARDELLA et al., 1994; VIEIRA, 2000), inclusive emissão de CO<sub>2</sub> e óxidos de ferro (BAHIA et al., 2015a).

**Tabela 5.** Parâmetros dos variogramas esféricos de melhor ajuste aos atributos do solo no conjunto de dados de predição (N = 342; dados observados e predições feitas por SM e PLSR).

Atributo	Conjunto de dados	Modelo	C <sub>0</sub>	C <sub>0</sub> +C <sub>1</sub>	GDE (%)	A (m)	R <sup>2</sup>	SQR	Validação Cruzada	
									a	b
Argila	Observado	Esférico	1504	13220	11	1262	0.90	1.1E+07	-0.18	1.02
	SM	Esférico	1510	12660	12	1237	0.90	7.9E+06	-0.11	1.07
	VIS	Esférico	1400	9350	15	1380	0.99	4.9E+05	0.20	1.05
	VIS-NIR	Esférico	500	8247	6	946	0.88	3.3E+06	0.14	1.02
Fe <sub>d</sub>	Observado	Esférico	140	660	21	1020	0.88	1.8E+04	-0.02	1.05
	SM	Esférico	60	515	12	1027	0.91	9965	0.12	1.04
	VIS	Esférico	92	310	30	1700	0.95	2870	0.04	1.07
	VIS-NIR	Esférico	79	440	18	1350	0.98	2060	0.04	1.05
Fe <sub>o</sub>	Observado	Esférico	0.33	0.98	33	1914	0.97	0.009	0.00	1.07
	SM	Esférico	0.20	0.81	24	1379	0.95	0.012	0.00	1.08
	VIS	Esférico	0.10	0.65	15	1840	0.96	0.014	0.00	1.05
	VIS-NIR	Esférico	0.15	0.49	30	1908	0.97	0.003	0.00	1.03
C	Observado	Esférico	3.0	14.60	21	1520	0.98	2.56	-0.01	1.03
	SM	Esférico	2.70	12.20	22	1620	0.97	1.82	0.01	1.05
	VIS	Esférico	1.6	12.06	13	2200	0.98	1.96	0.01	1.04
	VIS-NIR	Esférico	1.14	9.78	12	1342	0.99	0.64	0.00	1.03
N	Observado	Esférico	0.01	0.047	30	1640	0.99	1.7E-05	0.00	1.02
	SM	Esférico	0.02	0.047	33	1855	0.99	3.2E-06	0.00	1.04
	VIS	Esférico	0.01	0.059	14	2240	0.99	5.0E-05	0.00	1.03
	VIS-NIR	Esférico	0.01	0.048	8	1400	0.98	3.4E-05	0.00	1.00

SM- suscetibilidade magnética; PLSR- regressão de mínimos quadrados parciais; C<sub>0</sub>- efeito pepita; C<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>- patamar; GDE- grau de dependência espacial  $[C_0/(C_0+C_1)]*100$ ; A- alcance; R<sup>2</sup>- coeficiente de determinação do modelo ajustado; SQR- soma dos quadrados dos resíduos; a- coeficiente linear da regressão; b- coeficiente angular da regressão; Fe<sub>d</sub>- ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato; Fe<sub>o</sub>- ferro extraído por oxalato de amônio; C- carbono total; N- nitrogênio total. Os teores dos atributos estão expressos em g kg<sup>-1</sup>.

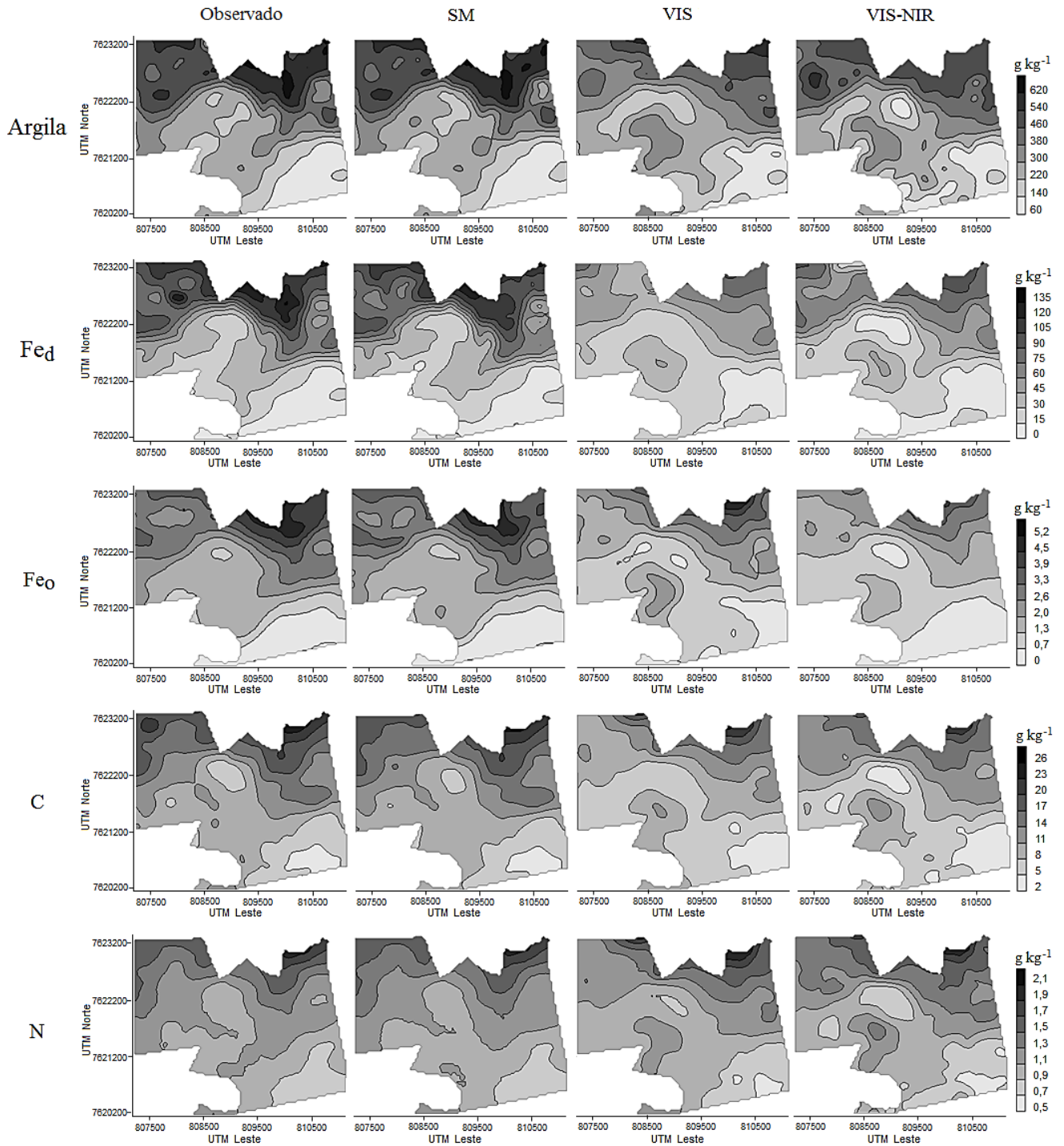
Todos os atributos apresentaram forte grau de dependência espacial (GDE < 25%) (CAMBARDELLA et al., 1994), com exceção do Fe<sub>o</sub> e N observados, Fe<sub>d</sub> no VIS, Fe<sub>o</sub> no VIS-NIR e N predita por SM, estes apresentaram moderado grau de

dependência espacial ( $25\% < GDE < 75\%$ ). Observa-se que houve proximidade entre os valores de alcance dos atributos observados e preditos por SM (Tabela 5). Apenas para  $Fe_o$ , os alcances para conjunto de dados observados e preditos por VIS-NIR foram os mais similares. Assim, pode-se inferir que tanto SM quanto VIS-NIR são indicados para prever os teores dos atributos de maneira mais similar aos observados. De acordo com Montanari et al. (2012), o alcance do variograma é utilizado como indicador da homogeneidade do atributo analisado e pode também ser utilizado no planejamento amostral.

O padrão espacial dos atributos mapeados foi semelhante, como é mostrado na Figura 4. Observa-se que os mapas preditos pela SM, principalmente, e VIS-NIR foram similares aos mapas com dados observados, o que é confirmado pelos parâmetros de acurácia nos modelos obtidos com SM e VIS-NIR (Figura 3) e da validação cruzada (Tabela 5), sendo que estes apresentaram bons ajustes, com coeficiente angular ( $a$ ) e linear próximos de 0 e 1, respectivamente. Araújo et al. (2015) predizendo atributos de “Terras Pretas de índio” amazônicas por PLSR, relatam que calibrações e mapas utilizando a faixa do MIR (infravermelho médio) foram mais robustos e detalhados que os da faixa VIS-NIR. No entanto, observaram-se no presente trabalho boas predições utilizando a faixa do VIS-NIR e SM, indicando a vantagem de se utilizar equipamentos mais baratos que o MIR para fins de mapeamento.

Sabe-se que a determinação dos óxidos de ferro e demais atributos para fins de mapeamento demanda grande quantidade de amostra e isso se torna oneroso, dificultando a realização do mapeamento detalhado de grandes áreas. Por este motivo, a calibração de modelos matemáticos utilizando ERD e SM torna-se promissor a fim de prever estes atributos em amostras não medidas, reforçando ainda mais a viabilidade da utilização destas técnicas para o mapeamento detalhado, como observado no presente estudo, e concordando com Bahia et al. (2015b). Além disso, observando os mapas dos atributos estudados (Figura 4), pode-se concluir que as assinaturas espectrais e magnéticas podem ser utilizadas para separar solos de baixos a altos teores de ferro, e também indicar as áreas que emitem mais ou menos  $CO_2$  do solo, uma vez que solos mais arenosos (como o

RQod), e conseqüentemente mais porosos, permitem um maior fluxo de gases do solo para a atmosfera.



**Figura 4.** Mapas de distribuição espacial para os teores de argila, ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato ( $Fe_d$ ), ferro extraído por oxalato de amônio ( $Fe_o$ ), carbono e nitrogênio totais ( $N = 342$ ; dados observados e previsões feitas por SM e PLSR).

Um aspecto importante deste estudo é que especialmente a SM conseguiu separar as áreas de acordo com o teor de ferro presente no solo (ferro total da área variou de  $3 < \text{Fe}_2\text{O}_3 < 204 \text{ g kg}^{-1}$ ), conseqüentemente separando os tipos de solo presentes na área, mesmo aquele com baixo teor de ferro (RQod). Portanto, essa ferramenta tem potencial de ser utilizada na identificação de áreas homogêneas (MARQUES JR. et al., 2014), uma vez que os valores de SM estão intimamente relacionados às formas de ferro do solo, mesmo em regiões geológicas com presença de partículas ferrimagnéticas (BAHIA et al., 2015b). Esta é uma vantagem da SM em relação à ERD, uma vez que em solos muito vermelhos, ou seja, com altos teores de óxidos de ferro, a ERD pode subestimar estes valores devido à saturação da cor, o que interfere na leitura espectral (FERNANDES et al., 2004). Assim, a ERD pode produzir modelos de predição não tão precisos para Latossolos férricos. Por este motivo, no geral, a predição dos atributos na área de estudo teve melhor desempenho utilizando a SM, o que pode ser observado na comparação visual dos mapas preditos (Figura 4).

Os resultados encontrados neste trabalho enfatizam que tanto a ERD quanto a SM são ferramentas importantes que oferecem um método rápido e eficiente para avaliar a distribuição espacial dos vários atributos do solo. Além disso, como foi observado que os óxidos de ferro correlacionaram-se com C e N totais, pode-se concluir que a ERD e a SM são ferramentas importantes para identificar áreas com diferentes potenciais de emissão de gases, o que auxiliaria o mapeamento e a tomada de decisão para práticas de redução das emissões de GEE.

Portanto, estas ferramentas podem ser utilizadas para auxiliar o planejamento amostral e o mapeamento em solos sob a transição Serra Geral, Depósito Colúvio Eluvionar e Depósito Aluvionar, na qual a área de estudo está inserida, sendo que este tipo de transição representa cerca de 44000 ha do estado de São Paulo (IPT, 1981). Essa é uma das principais vantagens encontradas neste estudo, pois ambas poderão ser utilizadas para melhorar as estimativas de predição de atributos do solo, o que facilitaria o desenvolvimento de protocolos para o delineamento de unidades de mapeamento detalhado do solo, considerando potenciais naturais para a conservação do carbono no solo, e auxiliar no refinamento dos mapas técnicos do setor sucroenergético, os chamados ambientes de produção.



### 3.4 Conclusões

Os resultados encontrados nesta pesquisa demonstram que a espectroscopia de reflectância difusa (ERD) e a suscetibilidade magnética (SM) podem ser utilizadas para determinar vários atributos importantes e delimitar áreas de manejo específico em solos sob a transição Serra Geral, Depósito Colúvio Eluvionar e Depósito Aluvionar.

A avaliação comparativa entre a espectroscopia VIS e VIS-NIR e SM demonstra bons ajustes entre estes métodos para todos os atributos do solo estudados. No entanto, modelos de predição baseados nos dados de SM e VIS-NIR foram mais robustos que os baseados em dados Vis. Somente para o teor de argila, as predições em ambas as faixas espectrais não apresentaram diferença considerada ( $RPD > 2,5$ ).

Os mapas interpolados com base na predição dos atributos por SM e VIS-NIR apresentam padrão de variabilidade semelhante aos mapas baseados nos dados observados, o que é confirmado pelos parâmetros de acurácia e validação cruzada ( $R^2 > 0,70$ ; menores valores de RMSE). No entanto, para solos com altos teores de óxidos de ferro, como os Latossolos férricos, a SM é a mais indicada para prever os atributos estudados.

Concluimos que tanto a ERD quanto a SM têm potencial de prever amostras desconhecidas, as quais podem ser utilizadas para a avaliação rápida e eficiente dos atributos do solo. Isto demonstra a importância dessas ferramentas em mapeamentos de grandes áreas e com escala detalhada, o que pode auxiliar na compreensão das relações de causa e efeito entre os diversos atributos do solo e emissões de gases, visando o planejamento estratégico de uso e ocupação mais sustentáveis.

### 3.5 Referências

AQUINO, R. E.; MARQUES JR., J.; CAMPOS, M. C. C.; OLIVEIRA, I. A.; BAHIA, A. S. R. S.; SANTOS, L. A. C. Characteristics of color and iron oxides of clay fraction in Archeological Dark Earth in Apuí region, southern Amazonas. **Geoderma**, Amsterdam, v. 262, p. 35-44, 2016.

ARAÚJO, S. R.; SÖDERSTRÖM, M.; ERIKSSON, J.; ISENDAHL, C.; STENBORG, P.; DEMATTÊ, J. M. Determining soil properties in Amazonian Dark Earths by reflectance spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 237, p. 308-317, 2015.

BAHIA, A. S. R. S. **Espectroscopia de reflectância difusa como técnica auxiliar na caracterização da emissão de CO<sub>2</sub> e atributos do solo**. 2012. 74 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2012.

BAHIA, A. S. R. S.; MARQUES JR., J.; PANOSSO, A. R.; CAMARGO, L. A.; SIQUEIRA, D. S.; TEIXEIRA, D. D. B.; LA SCALA, N. Field-scale spatial correlation between iron oxides and CO<sub>2</sub> emission in a Oxisol with sugarcane. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 72, n. 2, p. 157-166, 2015a.

BAHIA, A. S. R. S.; MARQUES JR., J.; PANOSSO, A. R.; CAMARGO, L. A.; SIQUEIRA, D. S.; LA SCALA, N. Iron oxides as proxies for characterizing anisotropy in soil CO<sub>2</sub> emission in sugarcane areas under green harvest. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, Amsterdam, v. 192, p. 152-162, 2014.

BAHIA, A. S. R. S.; MARQUES JR., J.; SIQUEIRA, D. S. Procedures using diffuse reflectance spectroscopy for estimating hematite and goethite in Oxisols of São Paulo, Brazil. **Geoderma Regional**, Amsterdam, v. 5, p. 150-156, 2015b.

BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; AMADO, T. J. C.; MARTIN-NETO, L.; FERNANDES, S. V. Organic matter storage in a sandy clay loam Acrisol affected by tillage and cropping systems in southern Brazil. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 54, p. 101-109, 2000.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JR., J.; PEREIRA, G. T.; ALLEONI, L. R. F.; BAHIA, A. S. R. S.; TEIXEIRA, D. D. B. Pedotransfer functions to assess adsorbed phosphate using iron oxide content and magnetic susceptibility in an Oxisol. **Soil, Use and Management**, Oxford, v. 32, p. 172-182. 2016.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JR., J.; BARRÓN, V.; ALLEONI, L. R. F.; BARBOSA, R. S.; PEREIRA, G. T. Mapping of clay, iron oxide and adsorbed phosphate in Oxisols using diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 251, p. 124-132, 2015.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, L. M. A. S. **Métodos de análise química, mineralógica e física dos solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas: Instituto Agronômico; 1986. (Boletim Técnico, 106).

CAMBARDELLA, C. A.; MOORMAN, T. B.; NOVAK, J. M.; PARKIN, T. B.; KARLEN, D. L.; TURCO, R. F.; KONOPKA, A. E. Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 58, 1501-1511, 1994.

CERRI, C. C.; GALDOS, M. V.; MAIA, S. M. F.; BERNOUX, M.; FEIGL, B. J.; POWLSON, D.; CERRI, C. E. P. Effect of sugarcane harvesting systems on soil carbon stocks in Brazil: an examination of existing data. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 62, p. 23-28, 2011.

CERRI, C. E. P.; BERNOUX, M.; VOLKOFF, B.; VICTORIA, R. L.; MELILLO, J. M.; PAUSTIAN, K.; CERRI, C. C. Assessment of soil property spatial variation in an Amazon pasture: basis for selecting an agronomic experimental area. **Geoderma**, Amsterdam, v. 123, p. 51-68. 2004.

CHIRICO, G. B.; MEDINA, H.; ROMANO, N. Uncertainty in predicting soil hydraulic properties at the hillslope scale with indirect methods. **Journal Hydrology**, v. 334, p. 405-422, 2007.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxide**. VCH, New York, 377. 1996.

DAVIS, J. C. **Statistics and data analysis in geology**. second ed. New York: John Wiley; 1986.

DAY, P. R. Particle fraction and particle fractionation and particle-size analysis. In: BLACK, C. A. (ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy; 1965. p. 545-566.

DEARING, J. A. **Environmental magnetic susceptibility**. Using the Bartington MS2 system. England: British Library, 1994, 104 p.

DEMATTÊ, J. A. M. Characterization and discrimination of soils by their reflected electromagnetic energy. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Rio de Janeiro, v. 37, p. 1445-1458. 2002.

DEMATTÊ, J. A. M.; GARCIA, G. J. Alteration of soil properties through a weathering sequence as evaluated by spectral reflectance. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 63, 327-342. 1999.

DEUTSCH, C. V.; JOURNAL, A. G., **GSLIB: Geostatistical Software Library and User's Guide**, second ed. Oxford University Press, New York. 1998. 369 p.

EPIPHANIO, J. C. N.; FORMAGGIO, A. R.; VALERIANO, M. D. M.; OLIVEIRA, J. D. **Comportamento espectral de solos do Estado de São Paulo**. São José dos Campos: INPE; 1992.

FERNANDES, R. B. A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M. P. F. Quantificação de óxidos de ferro de Latossolos Brasileiros por espectroscopia de reflectância difusa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 245-257, 2004.

GEOBANK. **Serviço Geológico do Brasil – CPRM**. Disponível em: <http://geobank.sa.cprm.gov.br/>; Acesso em: 5 nov. 2014.

GRUNWALD, S.; THOMPSON, J. A.; BOETTINGER, J. L. Digital Soil Mapping and Modeling at Continental Scales: Finding Solutions for Global Issues. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 75, p. 1201-1213. 2011.

INDA, A. V.; BAYER, C.; CONCEIÇÃO, P. C.; BOENI, M.; SALTON, J. C.; TONIN, A. T. Variáveis relacionadas à estabilidade de complexos organo-minerais em solos tropicais e subtropicais brasileiros. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, p. 1301-1307, 2007.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (IPT). **Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo**, 94 pp., 1981.

IPCC. **Climate change 2007: The physical science basis, contribution of working group I, II and III to the fourth assessment report of the IPCC**. Cambridge: University Press IPCC; 2007.

ISAAKS, E. H.; SRIVASTAVA, R. M. **Applied geostatistics**. Oxford University Press, New York. 1989. 561 p.

JARVIS, S.; TISDALL, J.; OADES, M.; SIX, J.; GREGORICH, E.; KÖGEL-KNABNER, I. Landmark papers. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 63, p. 1-21, 2012.

KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; 2000.

LA SCALA, N.; MARQUES JR.; J., PEREIRA, G. T.; CORÁ, J. E. Carbon dioxide emission related to chemical properties of a tropical bare soil. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 32, p. 1469-1473, 2000.

LI, J.; HEAP, A. D. A **Review of Spatial Interpolation Methods for Environmental Scientists**. Geoscience Australia, Record 2008/23. p. 137.

LUCA, E. F. D.; FELLER, C.; CERRI, C. C.; BARTHÈS, B.; CHAPLOT, V.; CAMPOS, D. C.; MANECHINI, C. Avaliação de atributos físicos e estoques de carbono e nitrogênio em solos com queima e sem queima de canavial. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 789-800. 2008.

MADEIRA NETTO, J. D. S. Spectral reflectance properties of soils. **Photo Interpretation**, v. 34, p. 59-76, 1996.

MARQUES JR, J.; ALLEONI, L.R.F.; TEIXEIRA, D.D.B.; SIQUEIRA, D.S.; PEREIRA, G.T. Sampling planning of micronutrients and aluminium of the soils of São Paulo, Brazil. **Geoderma Regional**, Amsterdam, v. 4, p. 91-99, 2015.

MARQUES JR., J.; SIQUEIRA, D. S.; CAMARGO, L. A.; TEIXEIRA, D. D. B.; BARRÓN, V.; TORRENT, J. Magnetic susceptibility and diffuse reflectance spectroscopy to characterize the spatial variability of soil properties in a Brazilian Haplustalf. **Geoderma**, Amsterdam, v. 219, p. 63-71, 2014.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: SWINEFORD, A. D. A. (ed.). **National conference on clays and clay mineral**. Washington; 1960. p. 317-342.

MONTANARI, R.; SOUZA, G. S. A.; PEREIRA, G. T.; MARQUES JR., J.; SIQUEIRA, D. S.; SIQUEIRA, G. M. The use of scaled semivariograms to plan soil sampling in sugarcane fields. **Precision Agriculture**, v. 13, p. 01-11, 2012.

RETH, S.; REICHSTEIN, M.; FALGE, E. The effect of soil water content, soil temperature, soil pH-value and the root mass on soil CO<sub>2</sub> efflux-a modified model **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 268, p. 21-33, 2005.

SÁNCHEZ, J. C. C.; BARRÓN, V.; DEL CAMPILLO, M. C.; VISCARRA ROSSEL, R. A. Reflectance spectroscopy: a tool for predicting soil properties related to the incidence of Fe chlorosis. **Span Journal Agriculture Research**, v. 10, p. 1133-1142, 2012.

SANGOI, L.; BERNS, A. C.; DE ALMEIDA, M. L.; ZANIN, C. G.; SCHWEITZER, C. Características agronômicas de cultivares de trigo em resposta à época da adubação nitrogenada de cobertura. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, p. 1564-1570, 2007.

SCHWERTMANN, U.; KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of southern and central Brazil. **Soil Science**, Baltimore, v.139, p. 344-350, 1985.

SINGER, M. J.; BOWEN, L. H.; VEROSUB, K. L.; FINE, P.; TENPAS, J. Mössbauer spectroscopy evidence for citrate-bicarbonate-dithionite extraction of maghemite from soils. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 43, p. 1-7, 1995.

THOMAZINI, A.; MENDONÇA, E. S.; CARDOSO, I. M.; GARBIN, M. L. SOC dynamics and soil quality index of agroforestry systems in the Atlantic rainforest of Brazil. **Geoderma Regional**, Amsterdam, v. 5, p. 15-24, 2015.

THORNTHWAITE, C. W. An approach towards a rational classification of climate. **Geographical Review**, v. 38, p. 55-94, 1948.

TISDALL, J. M.; OADES, J. M. Organic matter and water-stable aggregates in soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 33, 141–163. 1982.

TORN, M. S.; TRUMBORE, S. E.; CHADWICK, O. A.; VITOUSEK, P. M.; HENDRICKS, D. M. Mineral control of soil organic carbon storage and turnover. **Nature**, v. 389, p. 170-173, 1997.

TORRENT, J.; BARRÓN, V. Laboratory measurement of soil color: theory and practice. In: BIGHAM, J. M.; CIOLKOSZ, E. J., eds. **Soil color**. Madison, Soil Science Society American Journal, 1993. p. 21-33. (Special publication, 31).

TORRENT, J.; LIU, Q. S.; BLOEMENDAL, J.; BARRÓN, V. Magnetic enhancement and iron oxides in the upper Luochuan loess-paleosol sequence, Chinese Loess Plateau. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 71, p.1-9. 2007.

VIEIRA, S. R. Geoestatística em estudos de variabilidade espacial do solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. V. H.; SCHAEFER, C. E. (Eds.). **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 1-54. 2000.

VIEIRA, S. R.; CARVALHO, J. R. P.; PAZ-GONZÁLEZ, A. Jack knifing for semivariogram validation. **Bragantia**, Campinas, v. 69, p. 97-105, 2010.

VISCARRA ROSSEL, R. A. ParLeS: software for chemometric analysis of spectroscopic data. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 90, p. 72-83, 2008.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; CATTLE, S. R.; ORTEGA, A.; FOUAD, Y. In situ measurements of soil colour, mineral composition and clay content by vis-NIR spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 150, p. 253-266, 2009.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; MCGLYNN R. N.; MCBRATNEY, A. B. Determining the composition of mineral-organic mixes using UV-vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 137, p. 70-82, 2006.

WARRICK, A. W.; NIELSEN, D. R. Spatial variability of soil physical properties in the field. In: HILLEL, D. (Ed.) **Applications of soil physics**. New York: Academic; 1980. p. 319-344.

XIE, H. T.; YANG, X. M.; DRURY, C. F.; YANG, J. Y.; ZHANG, X. D. Predicting soil organic carbon and total nitrogen using mid-and near-infrared spectra for Brookston clay loam soil in Southwestern Ontario, Canada. **Canada Journal Soil Science**, v. 91, p. 53-63. 2011.

ZHENG, L.; LI, M.; PAN, L.; SUN, J.; TANG, N. Estimation of soil organic matter and soil total nitrogen based on NIR Spectroscopy and BP neural network. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, v. 28, p. 1160-1164. 2008.

## **CAPÍTULO 4 - Espectroscopia de reflectância difusa e Suscetibilidade magnética como técnicas auxiliares na caracterização da emissão de CO<sub>2</sub> e atributos do solo**

**Resumo** – A emissão de CO<sub>2</sub> do solo (FCO<sub>2</sub>) representa uma das principais componentes da perda de carbono do solo e da transferência de CO<sub>2</sub> para atmosfera. A FCO<sub>2</sub> tem sido relacionada a diferentes atributos do solo que estão fortemente relacionadas a atributos coordenadores do processo de transporte gasoso no interior do solo a atmosfera. Assim, este trabalho teve como objetivos: a) descrever a variabilidade espacial da emissão de CO<sub>2</sub> e atributos do solo e b) investigar a eficiência da utilização da suscetibilidade magnética (SM) e dos óxidos de ferro em funções de pedotransferência que sejam capazes de estimar a FCO<sub>2</sub> em Latossolos no estado de São Paulo. O estudo foi conduzido em uma malha amostral de 90 ha inserida em uma área de 870 ha, localizada no município de Guatapar. Amostras de solo foram coletadas a cada 150 m, na profundidade de 0,00-0,25 m, resultando num total de 56 pontos. Na rea de 870 ha foi identificada uma transeção de 4470 metros a partir do topo da vertente (alto topográfico), seguindo o espigão até o sopé (cota mais baixa), ou seja, no sentido do caimento do declive. Ao longo desta transeção foram coletadas 74 amostras em intervalos regulares de 60 metros, na profundidade de 0,00-0,25 m. Estas amostras foram utilizadas para análise de difraco de raios-x, a fim de validar a quantificao indireta dos oxidos de ferro por espectroscopia de reflectância difusa. Todos os atributos estudados apresentam estrutura de dependência espacial, expressa por meio dos ajustes dos semivariogramas esféricos e gaussianos. Neste estudo, os valores de hematita (Hm), goethita (Gt), ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato, ferro extraído por oxalato de amônio e SM correlacionam positivamente com os valores de FCO<sub>2</sub> medidos no campo. Dentre os atributos estudados, os oxidos de ferro Hm e Gt e a SM foram os principais preditores da FCO<sub>2</sub>, provando a eficiência destes atributos como pedoindicadores dos fatores e processos de formao do solo.

**Palavras-chave:** oxidos de ferro, respirao do solo, geoestatística, funo de pedotransferência, pedometria.



## 4.1 Introdução

A concentração de gases de efeito estufa (GEE) têm aumentado na atmosfera terrestre nas últimas décadas. O motivo para este fenômeno está relacionado principalmente às atividades antrópicas, como a queima de combustíveis fósseis e de florestas para expansão agrícola, pois atuam diretamente nos ciclos biogeoquímicos naturais (NOBRE et al., 2012). Dentre os GEE, destacam-se o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), o metano ( $\text{CH}_4$ ) e o óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Desses gases, o  $\text{CO}_2$  recebe especial atenção por ser o mais abundante na atmosfera (ROBERTSON et al., 2000).

A emissão de  $\text{CO}_2$  do solo ( $\text{FCO}_2$ ) é um assunto de grande interesse nas pesquisas sobre mudanças climáticas globais, pois representa uma das principais vias de perda de carbono do solo para a atmosfera (PANOSSO et al., 2009; CERRI et al., 2009; DE FIGUEIREDO et al., 2011). A  $\text{FCO}_2$  está relacionada com alguns atributos do solo responsáveis pelo processo de transporte de gases do solo para atmosfera, tais como porosidade (PANOSSO et al., 2012), densidade (TEIXEIRA et al., 2012), temperatura e umidade (EPRON et al., 2006; PANOSSO et al., 2009), e atributos mineralógicos (LA SCALA et al., 2000; BAHIA, 2012). Estes são fortemente relacionados à agregação do solo (DUIKER et al., 2003; CAÑASVERAS et al., 2010), que por sua vez apresenta relação direta com o processo de transferência gasosa.

Os óxidos de ferro, minerais formados a partir da liberação de íons ferro pelo intemperismo de minerais primários (litogênicos) e secundários (pedogênicos), são conhecidos como indicadores pedoambientais, pois são sensíveis às condições específicas dos processos de formação do solo (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989; BIGHAM et al., 2002). Estes minerais podem afetar o comportamento físico e químico dos solos tropicais e subtropicais, devido sofrer alterações na dinâmica destes minerais, evidenciando sua importância (SCHWERTMANN, 1991; BIGHAM et al., 2002; CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Neste sentido, o manejo do sistema de cultivo de cana-de-açúcar sob os resíduos da cultura (palha) pode alterar fatores como a umidade e a concentração de ligantes orgânicos, envolvidos nos processos químicos de redução e complexação dos óxidos de ferro (SCHWERTMANN, 1991;

INDA et al., 2013). Este fato reitera a associação existente entre estes minerais e a emissão de CO<sub>2</sub>, seja via produção deste gás ou sua difusão no interior do solo.

Os óxidos de ferro também são conhecidos por influenciar o comportamento espectral do solo (KOSMAS et al., 1984). Várias feições na curva espectral são atribuídas à presença de ferro, sendo os minerais hematita e goethita distintos por apresentarem transições eletrônicas nas faixas espectrais de 430 a 450 nm e 530 a 575 nm, respectivamente (SCHEINOST et al., 1998). Nos solos altamente intemperizados das regiões tropicais e subtropicais, estes minerais constituem um fração expressiva do solo, sendo importante objeto de estudo para os Latossolos brasileiros. A espectroscopia de reflectância difusa (ERD) auxilia metodologias convencionais de análises laboratoriais (VISCARRA ROSSEL et al., 2006). Segundo Cohen et al. (2007), existem evidências de que, por meio de processos analíticos de reflectância espectral do solo, vários atributos do solo podem ser estimados com grande acurácia, principalmente atributos de difícil determinação.

A ERD tem sido muito utilizada para a identificação e quantificação de óxidos de ferro em solos e sedimentos (TORRENT; BARRÓN, 1993; VISCARRA ROSSEL et al., 2009; VISCARRA ROSSEL; WEBSTER, 2011), estudo dos efeitos da matéria orgânica nos solos (STONER; BAUMGARDNER, 1981; DEMATTÊ et al., 2006), estimativa dos índices de estabilidade dos agregados dos solos (CAÑASVERAS et al., 2010), além de ter participação ativa na interpretação de resultados da análise de dados de sensoriamento remoto, como em índices de vegetação (LYMBURNER et al., 2000). Huete (1996) ressalta a importância dos estudos espectrais em laboratório como base para a análise de dados obtidos a partir de satélites. As vantagens da ERD em relação aos métodos tradicionais estão na análise múltipla de constituintes do solo, in situ, de maneira rápida, baixo custo, e não poluente (AMORIM, 1996).

Diante do exposto acima, pode-se afirmar que o comportamento espectral de solos é dependente de suas características físicas, químicas e biológicas. Estudos mostram que existe considerável variabilidade espacial dos diversos atributos do solo (CAMARGO et al., 2010) incluindo a FCO<sub>2</sub> (LA SCALA et al., 2000; XU e QI, 2001; EPRON et al., 2006; KOSUGI et al., 2007; ALLAIRE et al., 2012; PANOSSO et al., 2012) e minerais do solo (CAMARGO et al., 2008; OLIVEIRA Jr. et al, 2011;

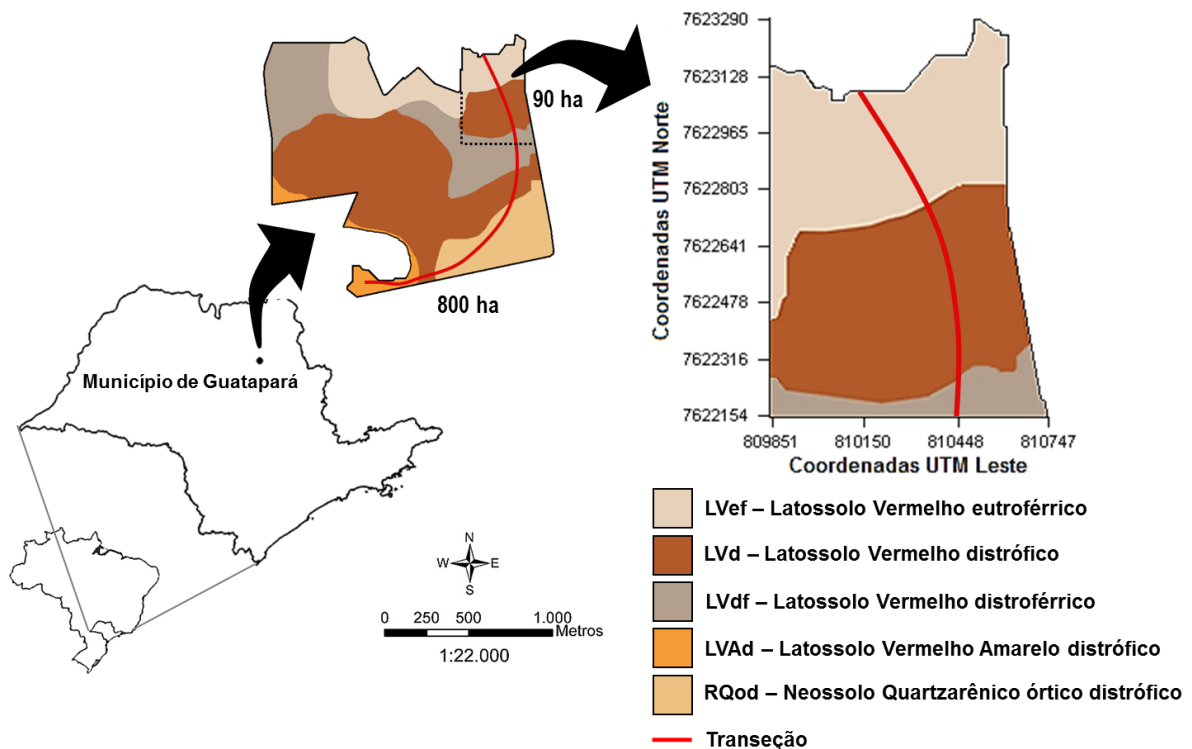
CAMARGO et al., 2013, BAHIA et al., 2014, 2015). A geoestatística é uma poderosa ferramenta auxiliar de mapeamento, porém, muitas vezes não é utilizada pelos setores produtivos devido à demanda de uma amostragem intensa. Assim, a técnica ERD torna-se uma escolha eficaz para este propósito, uma vez que permite identificar e estimar facilmente os atributos do solo. Assim, os objetivos deste trabalho foram: a) descrever a variabilidade espacial da emissão de CO<sub>2</sub> e atributos do solo e b) investigar a eficiência da utilização da suscetibilidade magnética e dos óxidos de ferro em funções de pedotransferência que sejam capazes de estimar a FCO<sub>2</sub> em Latossolos no estado de São Paulo.

## **4.2 Material e Métodos**

### **4.2.1 Localização, caracterização da área e esquema de amostragem**

A área de estudo localiza-se no município de Guatapar, estado de São Paulo, Brasil (Figura 1). As coordenadas centrais da mesma são 2128'40"S e 4801'38"W, e altitude variando de 519 a 649 m. Segundo a classificao de Thornthwaite (1948), o clima local pode ser definido como B1rB'4a', Tipo Mesotérmico mido, com pequena deficiência hídrica, sendo a evapotranspirao de verão menor que 48% da evapotranspirao anual. A vegetao natural local era constituída por floresta tropical subcaducifólia. Atualmente, a área  cultivada com cana-de-aocar sob sistema de colheita mecanizada há mais de 10 anos.

A rea está inserida na província geomorfológica do Planalto Ocidental Paulista. O material de origem está relacionado  transio Basalto do Grupo São Bento Formao Serra Geral, Depósitos Colúvio-Eluvionar e Depósito Aluvionar (IPT, 1981; GEOBANK, 2012). O mapa de solos foi elaborado pelo Centro de Tecnologia Canavieira (CTC) na escala 1:12000 e registra a ocorrência dos solos Latossolo Vermelho eutroférrico (LVef), Latossolo Vermelho distrófico (LVd) e Latossolo Vermelho distroférrico (LVdf) (EMBRAPA, 2006).



**Figura 1.** Localização da área experimental e mapa com distribuição das classes de solo.

Uma malha amostral de aproximadamente 90 ha foi delimitada e georreferenciada dentro de uma área maior (870 ha) para avaliar a emissão de CO<sub>2</sub> e outros atributos do solo (Figura 1). Amostras de solo foram coletadas a cada 150 m, na profundidade de 0,00-0,25 m, resultando num total de 56 pontos. Na rea de 870 ha foi identificada uma transeção de 4470 metros a partir do topo da vertente (alto topográfico), seguindo o espigão até o sopé (cota mais baixa), ou seja, no sentido do caimento do declive. Ao longo desta transeção foram coletadas 74 amostras em intervalos regulares de 60 metros, na profundidade de 0,00-0,25 m. Estas amostras foram utilizadas para análise de difraco de raios-x, a fim de validar a quantificação indireta dos óxidos de ferro por espectroscopia de reflectância difusa.

## 4.2.2 Análises laboratoriais e de campo

### 4.2.2.1 Caracterização da emissão de CO<sub>2</sub> e dos atributos do solo

A emissão de  $\text{CO}_2$  do solo ( $\text{FCO}_2$ ) foi registrada com dois sistemas automatizados portáteis de fluxo de  $\text{CO}_2$  do solo LI-8100 (LI-COR, Lincoln, Nebraska, USA) (LA SCALA et al., 2000), durante os estágios iniciais do crescimento da cultura da cana-de-açúcar, com presença de palha (Figura 2a). Em seu modo de medição, o sistema LI-8100 (Figura 2b) monitora as alterações na concentração de  $\text{CO}_2$  no interior de uma câmara fechada, por meio de espectroscopia, na região do infravermelho (IRGA Infrared Gas Analyzer). A câmara (Figura 2c) tem um volume interno de  $854,2 \text{ cm}^3$ , com área circular de contato com o solo de  $83,7 \text{ cm}^2$ , que foi acoplada sobre colares de PCV (Figura 2a) previamente inseridos no solo, a uma profundidade de  $0,03 \text{ m}$ , próximo à linha de cultivo da cana-de-açúcar (Figura 2a). Uma vez a câmara fechada (Figura 2d), o modo de medida levou  $1 \text{ min } 30 \text{ s}$ , em cada ponto, para a determinação de  $\text{FCO}_2$ , tal que a concentração de  $\text{CO}_2$  dentro da câmara foi determinada a cada  $2 \text{ s } 30$ .



**Figura 2.** Sistema portátil LI-COR (LI-8100).

As avaliações foram realizadas em todos os 56 pontos da área amostral ao longo de três dias, no período da manhã (7 às 9 horas), para que não ocorresse variação no padrão temporal da temperatura do solo (Temperatura média de 20°C), e posteriormente foi calculada a média de FCO<sub>2</sub>. Além disso, em nenhum dos dias houve ocorrência de precipitação (Instituto Nacional de Meteorologia, INMET, 2016).

Os teores totais de carbono (C%) e nitrogênio (N%) do solo foram determinados por combustão via seca, no equipamento LECO Truspec (LECO Corporation, St Joseph, MI, USA). As amostras de solo (TFSA) foram passadas por peneira de 100 mesh e oxidadas a altas temperaturas (forno a 1350 °C), com auxílio de oxigênio 2.8 ultrapuro, onde são medidos os teores de carbono e nitrogênio totais nas amostras. O carbono (na forma de CO<sub>2</sub>) é medido em detector infravermelho. O cálculo dos teores totais é efetuado mediante curvas de calibração cruzada e com base no peso da amostra analisada.

Nas amostras coletadas foram determinadas a análise granulométrica pelo método da pipeta, utilizando uma solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> como dispersante químico e agitação mecânica em aparato de baixa rotação, por 16 horas, seguindo metodologia preconizada pela EMBRAPA (1997). O pH foi determinado potenciométricamente utilizando-se relação 1:2,5 de solo: CaCl<sub>2</sub> 1N (EMBRAPA, 1997). A saturação por bases (V%) foi calculada a partir da soma dos valores de Ca, Mg, K, extraídos pelo método da resina trocadora de íons (RAIJ, 2001), bem como o fósforo disponível (P<sub>dis</sub>) e H+Al, sendo a acidez trocável (Al<sup>3+</sup>) determinada segundo Raij e Zullo (1977). A soma de bases (SB) e a capacidade de retenção de cátions do solo (CTC) foram calculadas a partir dos valores das bases e H+Al.

A suscetibilidade magnética (SM) na terra fina seca ao ar foi determinada em baixa frequência (0,47 kHz) utilizando o equipamento Bartington MS2, acoplado ao sensor Bartington MS2B (DEARING, 1994). A determinação dos teores de ferro relativo à totalidade dos óxidos de ferro pedogenéticos extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato (Fe<sub>d</sub>) seguiu a metodologia de Mehra e Jackson (1960) e a determinação dos teores de ferro extraídos por oxalato de amônio (Fe<sub>o</sub>) relativos aos óxidos de ferro pedogenéticos de baixa cristalinidade seguiu a metodologia citada por Camargo et al. (1986).

#### 4.2.2.2 Difractometria de raios-x (DRX)

A argila para a análise de difratometria de raios-x (DRX) foi separada da amostra de solo pelo método de centrifugação (JACKSON, 1985). Os minerais da fração argila hematita (Hm), goethita (Gt), caulinita (Ct) e gibbsita (Gb) foram caracterizados em lâminas confeccionadas com material sem orientação (em pó).

A caracterização da Hm e da Gt ocorreu após o tratamento da fração argila com NaOH 5 mol L<sup>-1</sup> (1g argila 100mL<sup>-1</sup> solução), para a concentração dos mesmos, segundo método de Norrish e Taylor (1961), modificado por Kämpf e Schwertmann (1982). Para a manutenção de concentração mínima de ácido silícico na solução de NaOH 5 mol L<sup>-1</sup> foram adicionados 10% em peso de sílica gel moída, evitando mudanças na substituição em alumínio e cristalinidade da goethita (KÄMPF; SCHWERTMANN, 1982). Para evitar que a leitura dos difratogramas fosse dificultada pela sodalita, as amostras foram lavadas com solução de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, em agitação por 4 horas. A correção dos desvios no posicionamento (d) dos reflexos estudados foi feita acrescentando às amostras 10% em peso de cloreto de sódio moído e peneirado em malha 0,10 mm, antes de serem difratados.

Para a realização da difração de raios-x utilizou-se o método desenvolvido por Schulze (1981; 1982). Desta forma, foram obtidas as principais reflexões dos óxidos de ferro (hematite e goethita) das amostras concentradas. A relação entre as áreas das reflexões 104, 012 e 110 da hematita e 110, 130 e 111 da goethita foram comparados com curvas padrão, para assim, estimar a concentração de hematita.

Para a obtenção das estimativas do teor de Hm (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), o teor de ferro cristalino foi multiplicado pela razão Hm/(Hm+Gt) e por 1,43. Já para a Gt (FeOOH), multiplicou-se o teor de ferro cristalino por 1,59, após ser subtraído deste valor a quantidade de ferro correspondente à Hm, conforme as equações:

$$[(Hm/Hm+Gt)/100] \times (Fe_d\% - Fe_o\%) = Fe\%Hm \quad (1)$$

$$Fe\%Hm \times 1,43 = Fe_2O_3 = Hm\% \quad (2)$$

$$Gt\% = FeOOH = 1,59 \times [Fe_d\% - Fe_o\% - (Hm\%/1,43)] \quad (3)$$

Na caracterização da Ct e da Gb, a fração argila foi submetida à eliminação dos óxidos de ferro pelo método ditonito-citrato-bicarbonato (DCB), segundo Mehra e Jackson (1960), e peneirada em malha de 0,10 mm. A razão Ct/(Ct+Gb) foi

calculada empregando-se as áreas dos reflexos da Ct (001) e da Gb (002) dos difratogramas.

O diâmetro médio do cristal (DMC) da Hm e Gt foi calculado a partir da largura à meia altura (LMA) e da posição dos reflexos dos minerais Hm (110) e Gt (110) e o DMC da Ct e Gb foi calculado a partir da LMA e da posição dos reflexos dos minerais Ct (001) e Gb (002). Foi utilizada a equação de Scherrer (KLUG; ALEXANDER, 1974) para o cálculo do DMC:

$$\text{DMC} (\text{Å}) = (k\lambda 57,3) / (\beta \cdot \cos(\theta)) \quad (4)$$

em que DMC (Å) é a distância perpendicular ao plano basal do reflexo (hkl) em angstrom; k é a constante de forma;  $\lambda$  é o comprimento de onda conforme o cátodo usado; 57,3 é a conversão de graus para radiano ( $180/\pi$ );  $\theta$  é o ângulo de incidência;  $\beta = B - b$ , onde  $\beta$  é a LMA corrigida, B a LMA da amostra e b o LMA padrão em graus  $2\theta$ .

No cálculo do teor de substituição isomórfica do ferro pelo alumínio na Gt, foram utilizados os procedimentos sugeridos por Schulze (1984), que propõe a seguinte equação:

$$\text{molAl}\% = 1730 - 572 c \quad (5)$$

em que,  $c = 1 / (1/d_{111}^2 - 1/d_{110}^2)^{1/2}$ .

Já, para o cálculo do teor de substituição isomórfica do ferro pelo alumínio na Hm, foi utilizada a equação proposta por Schwertmann et al. (1979):

$$\text{molAl}\% = 3098,8 - 615,12 a_0 \quad (6)$$

em que,  $a_0 = 2 d_{110}$ .

A área de superfície específica da goethita [ASE(Gt)] foi estimada em  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , como (SCHULZE; SCHWERTMANN, 1984):

$$\text{ASE(Gt)} = (1049/\text{DMC}_{100})^{-5} \quad (7)$$

em que,  $\text{DMC}_{100} = 0,42 \text{ DMC}_{\text{Gt}110}$ , expresso em nm (KÄMPF, 1981).

Quanto a área da superfície específica da hematita, [ASE(Hm)], em  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , esta foi determinada como:

$$\text{ASE(Hm)} = 2 (r+h) d \quad (8)$$

em que,  $r = (0,71/2) \text{ DMC}_{\text{Hm}110}$ ;  $h = 0,59 \text{ DMC}_{\text{Hm}012}$  e  $d = 5,26 \text{ g cm}^{-3}$  (SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985).



O difratômetro utilizado foi o Mini-Flex II da empresa Rigaku, empregando-se cátodo de cobre com filtro de níquel e radiação  $\alpha$  (20mA, 30Kv). A velocidade de varredura empregada foi de  $1^\circ 2\theta$ /minuto com amplitude de  $23$  a  $49^\circ 2\theta$  para a caracterização da Hm e Gt, e de  $11$  a  $19^\circ 2\theta$  para a caracterização da Ct e Gb.

#### 4.2.2.3 Espectroscopia de reflectância difusa (ERD)

Para a obtenção dos espectros de reflectância difusa, foi moído aproximadamente 1 g de TFSA em almofariz de ágata até obtenção de coloração constante e o conteúdo foi colocado em porta-amostras com espaço cilíndrico de 16 mm de diâmetro. Os valores de reflectância foram determinados em espectrofotômetro Lambda 950 UV/Vis/NIR acoplado com uma esfera integradora de 150 mm de diâmetro. Os espectros foram registrados em intervalos de 0,5 nm, com tempo de integração de  $2,43 \text{ nm s}^{-1}$  ao longo do intervalo de 380 a 780 nm (visível). Os teores dos óxidos de ferro Hm e Gt foram estimados a partir da segunda derivada da função de Kubelka-Munk (KUBELKA; MUNK, 1931). Nas curvas da segunda derivada, foram identificadas as bandas de absorção características aos óxidos de ferro (KOSMAS et al., 1984; SCHEINOST; SCHWERTMANN, 1999). A razão para a utilização das curvas da segunda derivada foi sua facilidade em identificar os distintos máximos e mínimos e a amplitude destes que indicam as bandas de absorção dos minerais (KOSMAS et al, 1984). Para a identificação da goethita, foram utilizados os intervalos mínimos de 415-425 nm e máximos de 440-450 nm, e para a hematita, intervalos mínimos de 530-545 nm e máximos de 575-590 nm. Com o valor das amplitudes (distância entre o mínimo e o máximo) das bandas de absorção características à Gt e à Hm se obteve o parâmetro  $R$ :

$$R = A_{Hm}/A_{Hm} + A_{Gt} \quad (9)$$

onde  $A_{Hm}$  é a amplitude da banda da hematita e  $A_{Gt}$  da amplitude da banda da goethita.

A partir desta relação, utilizou-se uma curva padrão para calcular a razão  $Hm/(Hm+Gt)$  representada pelo fator  $K$ :

$$K = 0,0192 + 0,9732 R \quad (10)$$

A partir do fator  $K$  foi realizado o cálculo da proporção de hematita (Hm):

$$\text{Hm}\% = 2,274 (\text{Fe}_d\% - \text{Fe}_o\%)/1,59 + 1,43 (1-K/K) \quad (11)$$

onde  $\text{Fe}_d$  é o ferro extraído com citrato-bicarbonato-ditionito e  $\text{Fe}_o$  é o ferro extraído com oxalato de amônio.

A proporção de goethita (Gt) foi obtida pela seguinte equação:

$$\text{Gt}\% = 1,59 [\text{Fe}_d\% - \text{Fe}_o\% - (\text{Hm}\%/1,43)] \quad (12)$$

#### 4.2.2.4 Análise dos dados

Os atributos foram preliminarmente submetidos à análise exploratória de dados, a fim de calcular a média, mediana, mínimo, máximo, desvio padrão, coeficiente de variação, coeficientes de assimetria e de curtose, e para verificar a hipótese de normalidade. A caracterização da variabilidade espacial dos atributos estudados foi realizada por meio da análise geoestatística (WEBSTER; OLIVER, 1990), com base nos princípios estabelecidos pela hipótese intrínseca, com a modelagem de semivariogramas experimentais simples. A estimativa da semivariância, em uma dada distância de separação  $h$ , foi determinada pela fórmula:

$$\hat{\gamma}(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [z(x_i) - z(x_i + h)]^2 \quad (13)$$

em que,  $\hat{\gamma}(h)$  é a semivariância experimental para uma distância de separação  $h$ ,  $z(x_i)$  é o valor da propriedade no ponto  $i$ ,  $N(h)$  é o número de pares de pontos separados pela distância  $h$ ,  $Z(x_i)$  é o valor da variável  $Z$  no ponto  $x_i$  e  $Z(x_i + h)$  é o valor da variável  $Z$  no ponto  $x_i + h$ . O semivariograma descreve a continuidade espacial ou dispersão das variáveis como função das distâncias entre duas localizações (DEUTSCH; JOURNEL, 1998). Os modelos linear, exponencial e gaussiano foram testados. A escolha do melhor modelo ajustado aos semivariogramas baseou-se no coeficiente de determinação ( $R^2$ ), obtido pelo ajuste do modelo teórico ao semivariograma experimental e na validação cruzada.

Funções de pedotransferência (FPTs) para estimar a  $\text{FCO}_2$  foram modeladas por meio de análise de regressão linear simples, utilizando os teores dos óxidos de ferro e a SM como variáveis preditoras. A avaliação da precisão das FPTs foi feita através da análise dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e correlação ( $r$ ) e a

acurácia foi avaliada empregando-se o índice de concordância de Willmott (d) (WILLMOTT et al. 1985):

$$d = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (z(x_i) - \hat{z}(x_i))^2}{\sum_{i=1}^N (|\hat{z}(x_i) - \bar{z}| + |z(x_i) - \bar{z}|)^2} \quad (14)$$

em que,  $z(x_i)$  é o valor da propriedade no ponto  $i$ ,  $\hat{z}(x_i)$  é o valor estimado da propriedade no ponto  $i$  e  $\bar{z}$  é a média dos valores observados.

Os cálculos da semivariância e os subsequentes ajustes dos modelos aos semivariogramas experimentais foram realizados no software GS+ (versão 9.0; Gamma Design Software, LLC, Plainwell, MI, EUA). Estatística descritiva foi realizada utilizando o software SAS (versão 9.0; SAS Institute, Cary, NC, EUA).

### 4.3 Resultados e Discussão

A caracterização dos atributos do solo na área de estudo é apresentada na Tabela 1. Observa-se uma variação ampla dos valores dos atributos das amostras como teor de argila, revelando a variabilidade de solos da área. Os valores referentes ao teste Anderson-Darling (valor  $p$ ) indicaram distribuição normal para quase todos os atributos estudados, no entanto, as distribuições dos dados com distribuição não normal estão simétricos, indicados pelos valores de assimetria e de curtose próximos de zero. A normalidade dos dados não é exigência na geoestatística, mas é conveniente que a distribuição não seja muito assimétrica (CRESSIE, 1991).

A variabilidade dos atributos do solo pode ser inferida por meio do coeficiente de variação (CV). De acordo com Warrick e Nielsen (1980), o CV é classificado como baixo ( $\leq 12\%$ ), moderado ( $12\% < CV < 24\%$ ) e alto ( $CV \geq 24\%$ ). O único atributo do solo que apresentou baixo CV foi o pH. Já os atributos Relação C/N, argila, H+Al, relação Ca/Mg, saturação por H+Al, CTC e V% enquadram-se na classe moderada. Dentre os atributos estudados, silte e areia foram os atributos que apresentaram maiores CVs, refletindo a variação textural na área de estudo. Foi

observado, por ocasião da coleta das amostras de solo, que nos primeiro pontos coletados (parte superior do mapa, LVEf) o solo era altamente pedregoso, com textura um pouco mais arenosa, comparado com a região inferior do mapa (LVdf), justificando os altos CVs dos atributos granulométricos.

**Tabela 1.** Estatística descritiva da emissão de CO<sub>2</sub> do solo, atributos granulométricos e químicos da área estudada.

Atributo	Média	Mediana	Mín.	Máx.	DP	CV	Assim.	Curt.	AD ( $\rho$ )
FCO <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )	1,65	1,50	0,90	3,20	0,49	29,56	1,28	1,86	<0,005
C%	1,47	1,34	0,47	2,96	0,61	41,36	0,29	-0,69	0,035
N%	0,14	0,14	0,07	0,25	0,04	26,47	0,47	0,24	0,247
Relação C/N	9,95	9,86	5,22	12,70	1,92	19,26	-0,45	-0,73	0,006
Argila ( $\text{g kg}^{-1}$ )	554,02	586,00	211,00	695,00	106,11	19,15	-1,57	2,63	<0,005
Silte ( $\text{g kg}^{-1}$ )	192,05	199,85	6,60	403,10	92,75	48,29	0,03	-0,40	0,741
Areia Total ( $\text{g kg}^{-1}$ )	253,93	177,65	97,80	782,40	172,45	67,91	1,55	1,79	<0,005
pH (CaCl <sub>2</sub> )	5,12	5,10	4,70	5,90	0,29	5,57	0,58	0,16	0,111
Pdis ( $\text{mg dm}^{-3}$ )	20,83	18,50	9,00	49,20	9,20	44,12	1,35	1,72	<0,005
H+Al ( $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ )	3,76	3,80	2,00	5,80	0,89	23,56	0,20	-0,08	0,059
K ( $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ )	0,34	0,30	0,10	0,90	0,21	62,11	0,75	-0,05	<0,005
Ca ( $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ )	3,45	3,15	1,10	7,90	1,42	41,13	1,18	1,60	<0,005
Mg ( $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ )	1,27	1,20	0,50	2,20	0,45	35,34	0,48	-0,27	0,084
SB	5,04	4,75	2,20	10,50	1,82	36,09	1,01	1,07	<0,005
CTC	8,82	8,65	5,30	14,70	2,03	23,05	0,49	0,30	0,165
V%	56,14	55,00	36,90	79,10	9,82	17,49	0,21	-0,23	0,548

Mín.- mínimo, Máx.- máximo, DP- desvio padrão, CV- coeficiente de variação (%), Assim.- assimetria, Curt.- curtose, Teste de normalidade Anderson-Darling ( $p > 0,05$  distribuição normal dos dados), FCO<sub>2</sub>- emissão de CO<sub>2</sub> do solo, Pdis.- fósforo disponível, SB- soma de bases, CTC- capacidade de retenção de cátions, V%- saturação por bases.

A estimativa do CV auxilia a avaliação da variabilidade dos atributos como na técnica que se utiliza a determinação do número mínimo de amostragem (MONTANARI et al. 2005). Porém, não permite a avaliação da dependência espacial dos atributos que é verificada, entre outras técnicas, por meio de técnicas geoestatísticas. O valor do CV de FCO<sub>2</sub> está de acordo com aqueles reportados na literatura (LA SCALA Jr. et al., 2000; PANOSSO et al., 2012; BAHIA, 2012; BAHIA et al., 2014; BAHIA et al., 2015a). Esses valores podem ser considerados um primeiro indicativo da variabilidade espacial dessa propriedade. Entretanto, de acordo com Fang et al. (1998), este não é suficiente para a comparação das emissões de CO<sub>2</sub>

em diferentes estudos, principalmente pela falta de informações disponíveis a respeito dos pontos amostrais.

Os valores médios dos atributos estudados, quando comparados com os valores apresentados na literatura, não são discrepantes daqueles encontrados nos Latossolos brasileiros. Porém, observa-se que a amplitude entre valores máximo e mínimo (Tabela 1). Tal fato pode ser assumido como um alerta para a necessidade de uma análise de variabilidade espacial dos atributos estudados. A existência de uma maior amplitude entre valores desses atributos indica que as suas médias não representam o que ocorre espacialmente na área. Este aspecto é importante no planejamento do manejo localizado do solo.

Os teores de hematita (Hm) variaram de 28,07 g kg<sup>-1</sup> a 201,63 g kg<sup>-1</sup>, com teor médio de 101,21 g kg<sup>-1</sup> e os teores de goethita (Gt) variaram de 6,80 g kg<sup>-1</sup> a 96,43 g kg<sup>-1</sup>, com teor médio de 43,03 g kg<sup>-1</sup> (Tabela 2). Já os teores de ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato (Fe<sub>d</sub>), relativo à totalidade dos óxidos de ferro pedogenéticos, ou seja, ferro encontrado nos compostos cristalinos, variaram de 25,50 g kg<sup>-1</sup> a 184,80 g kg<sup>-1</sup>, com valor médio de 101,87 g kg<sup>-1</sup>. Os teores de ferro extraído por oxalato de amônio (Fe<sub>o</sub>), relativo aos óxidos de ferro pedogenéticos de baixa cristalinidade (ferro encontrado nos compostos amorfos e em formas orgânicas), variaram entre 1,60 e 6,60 g kg<sup>-1</sup>, com valor médio de 4,02 g kg<sup>-1</sup>. A suscetibilidade magnética (SM) variou de 11,02×10<sup>-6</sup> a 72,69×10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>, com média de 51,46×10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>. Estes valores estão próximos dos valores de horizontes diagnósticos de Latossolos (57,72×10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>) provenientes de Basalto (Costa et al., 1999). Todos os atributos mineralógicos e SM enquadram-se na classe de alto coeficiente de variação (CV > 24%).

Pode-se notar que os valores de Fe<sub>o</sub> são menores que o Fe<sub>d</sub>. De fato, a relação Fe<sub>o</sub>/Fe<sub>d</sub> para essa área foi, em média, de 0,04. Essa relação é considerada como uma medida do grau de desenvolvimento de certos solos e de sua idade, bem como uma medida do grau de cristalinidade dos óxidos de ferro (BLUME; SCHWERTMANN, 1969). Segundo Ghidin et al. (2006), a relação Fe<sub>o</sub>/Fe<sub>d</sub> é uma importante característica para a descrição do ambiente de formação do solo, em que maiores valores da relação indicam baixa intensidade dos fatores pedogenéticos, condições de alta umidade ou altos teores de matéria orgânica. Os baixos valores

encontrados para a área em estudo indicam que esses óxidos de ferro são predominantemente cristalinos, condizentes com a natureza latossólica das amostras. Geralmente, uma maior cristalinidade indica um maior desenvolvimento dos solos, ou seja, avançado estágio de intemperismo, e como consequência, um menor valor dessa relação (BLUME; SCHWERTMANN, 1969). Luque (2008), trabalhando com solos mediterrâneos, encontrou valores semelhantes da relação  $Fe_o/Fe_d$  (0,07), indicando a predominância de óxidos de ferro cristalinos em relação aos amorfos e conseqüentemente, alto grau de intemperismo dos solos estudados.

**Tabela 2.** Estatística descritiva dos atributos mineralógicos e suscetibilidade magnética da área estudada.

Atributo	Média	Mediana	Mín.	Máx.	DP	CV	Assim.	Curt.	AD ( $p$ )
Hm ( $g\ kg^{-1}$ )	101,21	96,88	28,07	201,63	36,65	36,22	0,68	0,65	0,114
Gt ( $g\ kg^{-1}$ )	43,03	41,71	6,80	96,43	19,96	46,39	0,41	0,04	0,458
$Fe_d$ ( $g\ kg^{-1}$ )	101,87	102,65	25,50	184,80	33,25	32,64	0,36	0,51	0,022
$Fe_o$ ( $g\ kg^{-1}$ )	4,02	4,05	1,60	6,60	1,17	29,20	-0,01	-0,46	0,551
SM ( $10^{-6}m^3kg^{-1}$ )	51,46	52,98	11,02	72,69	15	30,00	-0,71	-0,14	0,013

Mín.- mínimo, Máx.- máximo, DP- desvio padrão, CV- coeficiente de variação (%), Assim.- assimetria, Curt.- curtose, Teste de normalidade Anderson-Darling ( $p > 0,05$  distribuição normal dos dados), Hm- teor de hematita, Gt- teor de goethita,  $Fe_d$ - ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato,  $Fe_o$ - ferro extraído por oxalato de amônio, SM- suscetibilidade magnética,

A Tabela 3 apresenta a estatística descritiva dos atributos cristalográficos das amostras obtidos por difração de raios-x (DRX). Os teores de Hm variaram de 29,50 a 141,99  $g\ kg^{-1}$ , com teor médio de 74,22  $g\ kg^{-1}$  e os teores de Gt variaram de 6,96  $g\ kg^{-1}$  a 92,71  $g\ kg^{-1}$ , com teor médio de 39,37  $g\ kg^{-1}$ . Observa-se que os teores médios de Hm e Gt determinados por DRX foram diferentes dos encontrados de ERD. Tanto os teores médios de Hm (101,21  $g\ kg^{-1}$ ) quanto os de Gt (43,03  $g\ kg^{-1}$ ) foram superestimados pela ERD. O valor médio alto da razão  $Hm/(Hm+Gt)$  de 0,70 indica a predominância de Hm, uma vez que solos originados de basalto apresentam, em média, maiores proporções de Hm em relação à Gt (CURI; FRANZMEIER, 1984; BARRÓN; TORRENT, 2002). Em relação à razão  $Ct/(Ct+Gb)$ , observa-se um valor médio de 0,64, com variação de 0,28 a 0,89, indicando predominância do mineral gibbsita (Gb) (Tabela 3).

Entre os minerais da fração argila, a Gb apresentou o menor valor médio de largura a meia altura (LMA) (0,10  $^{\circ}2\theta$ ) e o maior de diâmetro médio do cristal (DMC)

(179,90 nm), apresentando maior grau de cristalinidade (Tabela 3), concordando com Fitzpatrick e Schwertmann (1982). Os valores médios do DMC foram de 24,50 e 35,43 nm para os reflexos da Hm110 e Hm012, respectivamente, e de 16,56 e 17,98 nm para Gt110 e Gt111, respectivamente (Tabela 3). Segundo Fitzpatrick e Schwertmann (1982), o maior grau de cristalinidade é caracterizado pelo maior DMC e menor LMA. Observa-se que a Hm apresentou maior grau de cristalinidade que a Gt (menor LMA e maior DMC), concordando com Fontes e Weed (1991).

**Tabela 3.** Estatística descritiva dos atributos cristalográficos.

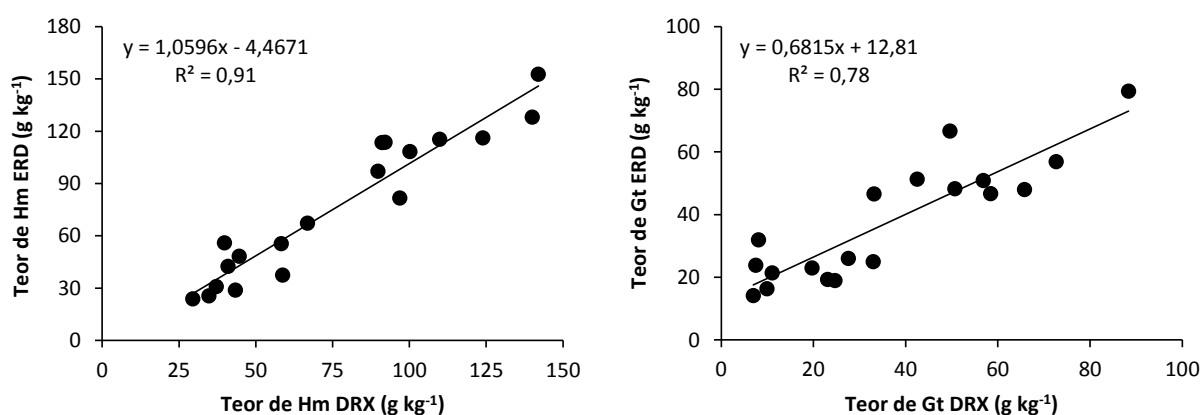
Atributo	Média	Mínimo	Máximo	DP	CV	Assim.	Curt.	AD ( <i>p</i> )	
Hm	74,22	29,50	141,99	37,08	49,96	0,54	-1,04	0,049	
Gt	39,37	6,96	92,71	27,18	69,04	0,54	-0,69	0,328	
Hm/(Hm+Gt)	0,70	0,40	0,89	0,14	20,43	-0,84	0,01	0,109	
Ct/(Ct+Gb)	0,64	0,28	0,89	0,17	26,50	-0,83	0,26	0,125	
LMA	Hm110	0,41	0,20	0,73	0,15	36,95	0,67	-0,36	0,363
	Hm012	0,58	0,19	1,29	0,29	50,09	1,26	1,81	0,027
	Gt110	0,64	0,25	1,30	0,31	48,96	0,81	-0,13	0,107
	Gt111	0,55	0,28	1,01	0,19	33,93	0,89	0,80	0,208
	Ct	0,53	0,28	0,82	0,12	21,77	0,15	2,26	0,126
	Gb	0,10	0,01	0,27	0,06	60,45	1,38	2,21	0,013
DMC	Hm110	24,50	12,06	44,78	8,96	36,55	0,66	-0,02	0,640
	Hm012	35,43	15,79	107,52	20,19	56,99	2,71	9,27	<0,005
	Gt110	16,56	6,48	33,41	8,29	50,07	0,91	-0,03	0,048
	Gt111	17,98	8,34	30,43	5,90	32,81	0,46	-0,33	0,471
	Ct	16,57	10,12	29,39	4,26	25,74	1,82	4,40	<0,005
	Gb	179,90	31,40	1597,30	355,70	197,75	4,17	17,54	<0,005
ASE Hm	71,57	38,08	113,07	21,83	30,50	0,26	-0,77	0,771	
ASE Gt	184,70	69,80	380,50	93,00	50,37	0,82	-0,12	0,105	
SI <sub>Hm</sub>	8,36	0,32	16,39	4,78	57,22	-0,09	-1,11	0,303	
SI <sub>Gt</sub>	20,76	3,00	35,69	11,32	54,54	-0,18	-1,43	0,162	

N=25. DP- desvio padrão, CV- coeficiente de variação (%), Assim.- assimetria, Curt.- curtose, Teste de normalidade Anderson-Darling ( $p > 0,05$  distribuição normal dos dados), LMA- largura à Meia Altura ( $^{\circ}2\theta$ ), DMC- Diâmetro Médio do Cristal (nm), ASE- área de superfície específica ( $m^2 g^{-1}$ ), SI- substituição isomórfica (mol%); Hm- teor de hematita ( $g kg^{-1}$ ), Gt- teor de goethita ( $g kg^{-1}$ ).

O valor médio da área de superfície específica (ASE) para Hm é  $71,57 m^2 g^{-1}$  e para Gt é de  $184,70 m^2 g^{-1}$ , maior que da hematita. Trabalhos realizados em Latossolos por Almeida et al. (2003) demonstram valores médios de ASE para Gt e Hm em torno de  $45 m^2 g^{-1}$ , teores menores dos encontrados neste estudo. O valor médio de substituição isomórfica (SI) da Hm (8,36 moles%) foi menor que o da Gt (20,76 moles%). Inda e Kämpf (2005) estudando o comportamento de populações

de goethitas e hematitas em Latossolos concluíram que a Gt é mais heterogênea quanto à substituição do íon Fe por Al, morfologia e cristalinidade. Segundo esses autores, a maior homogeneidade da Hm se deve a maior especificidade dos fatores encontrados no ambiente de formação deste mineral em relação a goethita, que é mais sensível às mudanças do meio.

Para verificar a eficácia da ERD em estimar minerais do solo, foi realizada uma análise de regressão entre os teores dos óxidos de ferro determinados por DRX com os teores estimados pela ERD (Figura 3). Os teores destes minerais foram previstos com precisão pela técnica, comprovando a relação positiva entre estes métodos para a obtenção da hematita ( $R^2 = 0,91$ ;  $p < 0,05$ ) e goethita ( $R^2 = 0,78$ ;  $p < 0,05$ ). Estes resultados concordaram com os de Fernandes et al. (2004), que também encontraram correlações positivas entre os teores de hematita e goethita estimados por DRX e os teores destes óxidos calculados para Latossolos brasileiros.



**Figura 3.** Modelos de regressão entre hematita (Hm) e goethita (Gt) determinados por difração de raios-x (DRX) e estimados por espectroscopia de refletância difusa (ERD).

Uma vez que a estimativa dos teores de Gt e Hm utilizando a ERD ocorre de forma mais rápida e precisa (SCHEINOST et al., 1998), este método torna-se importante na avaliação e na quantificação destes óxidos em grande número de amostras. Este aspecto viabiliza o uso dos óxidos de ferro em levantamentos de solo, uma vez que os mesmos são indicadores pedoambientais (KÄMPF; CURI, 2000), possuem dependência espacial (CUNHA et al., 2005; BAHIA et al., 2014) e influenciam os atributos físicos e químicos do solo (FERNANDES et al., 2004; BAHIA et al., 2015a).



Os resultados da análise geoestatística mostraram que todos os atributos analisados apresentaram dependência espacial, expressa por meio dos ajustes dos semivariogramas (VIEIRA, 2000). Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros dos modelos de semivariogramas ajustados e nas Figuras 4 e 5 estão os mapas de distribuição espacial para os dados do solo.

**Tabela 4.** Modelos e parâmetros dos semivariogramas simples ajustados aos dados.

Propriedade	Modelo	C <sub>0</sub>	C <sub>0</sub> +C <sub>1</sub>	GDE (%)	A (m)	R <sup>2</sup>	RSS	Validação Cruzada	
								a	b
FCO <sub>2</sub>	Esf.	0,03	0,16	19	246	0,97	1,0×10 <sup>-4</sup>	0,06	0,96
C%	Esf.	0,11	0,47	23	1100	0,91	2,3×10 <sup>-2</sup>	0,06	0,95
N%	Esf.	0,24	0,57	42	745	0,91	9,9×10 <sup>-4</sup>	0,03	0,77
Relação C/N	Esf.	1,51	3,91	38	900	0,88	1,4	0,56	0,94
	Hm	Esf.	46,20	412,86	11	522	0,95	854,0	8,04
Gt	Esf.	18,00	176,00	10	930	0,95	808,0	4,18	0,91
Fe <sub>d</sub>	Esf.	24,00	791,10	3	816	0,94	480,0	4,95	0,85
Fe <sub>o</sub>	Esf.	0,03	1,25	2	520	0,92	0,1	1,02	0,74
SM	Gaus.	22,5×10 <sup>3</sup>	726,1×10 <sup>3</sup>	3	460	0,98	5,8×10 <sup>3</sup>	1,71	0,95
Argila	Esf.	940,00	5450,00	17	1010	0,95	1,3×10 <sup>4</sup>	8,44	0,95
Silte	Gaus.	340,00	6280,00	1	791	0,97	1,7×10 <sup>3</sup>	4,37	0,98
Areia Total	Gaus.	506,00	39080,00	1	935	0,99	4,0×10 <sup>3</sup>	0,85	0,98
pH	Esf.	0,03	0,08	37	470	0,94	1,1×10 <sup>-4</sup>	1,47	0,72
Pdis	Esf.	2,00	26,80	7	380	0,89	41,5	-0,08	0,99
H+Al	Esf.	0,11	0,58	19	607	0,85	3,0×10 <sup>-2</sup>	0,84	0,77
K	Esf.	0,01	0,03	25	892	0,91	4,6×10 <sup>-5</sup>	0,14	0,57
Ca	Esf.	0,18	0,71	25	873	0,92	2,5×10 <sup>-2</sup>	0,85	0,72
Mg	Esf.	0,01	0,07	14	970	0,97	1,3×10 <sup>-4</sup>	0,01	0,99
SB	Esf.	0,33	2,00	17	930	0,94	0,2	1,12	0,75
CTC	Gaus.	0,15	2,24	7	838	0,97	0,2	0,51	0,94
V%	Esf.	14,00	32,23	43	387	0,70	89,8	0,10	0,61

C<sub>0</sub>- efeito pepita, C<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>- patamar, GDE- grau de dependência espacial  $[C_0/(C_0+C_1)]*100$ , A- alcance, R<sup>2</sup>- coeficiente de determinação do modelo ajustado, RSS- soma dos quadrados dos resíduos, a- coeficiente linear da regressão, b- coeficiente angular da regressão, FCO<sub>2</sub>- emissão de CO<sub>2</sub> do solo, Hm- teor de hematita, Gt- teor de goethita, Fe<sub>d</sub>- ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato, Fe<sub>o</sub>- ferro extraído por oxalato de amônio, SM- suscetibilidade magnética, Pdis.- fósforo disponível, SB- soma de bases, CTC- capacidade de retenção de cátions, V%- saturação por bases, Esf.- Esférico, Gaus.- Gaussiano.

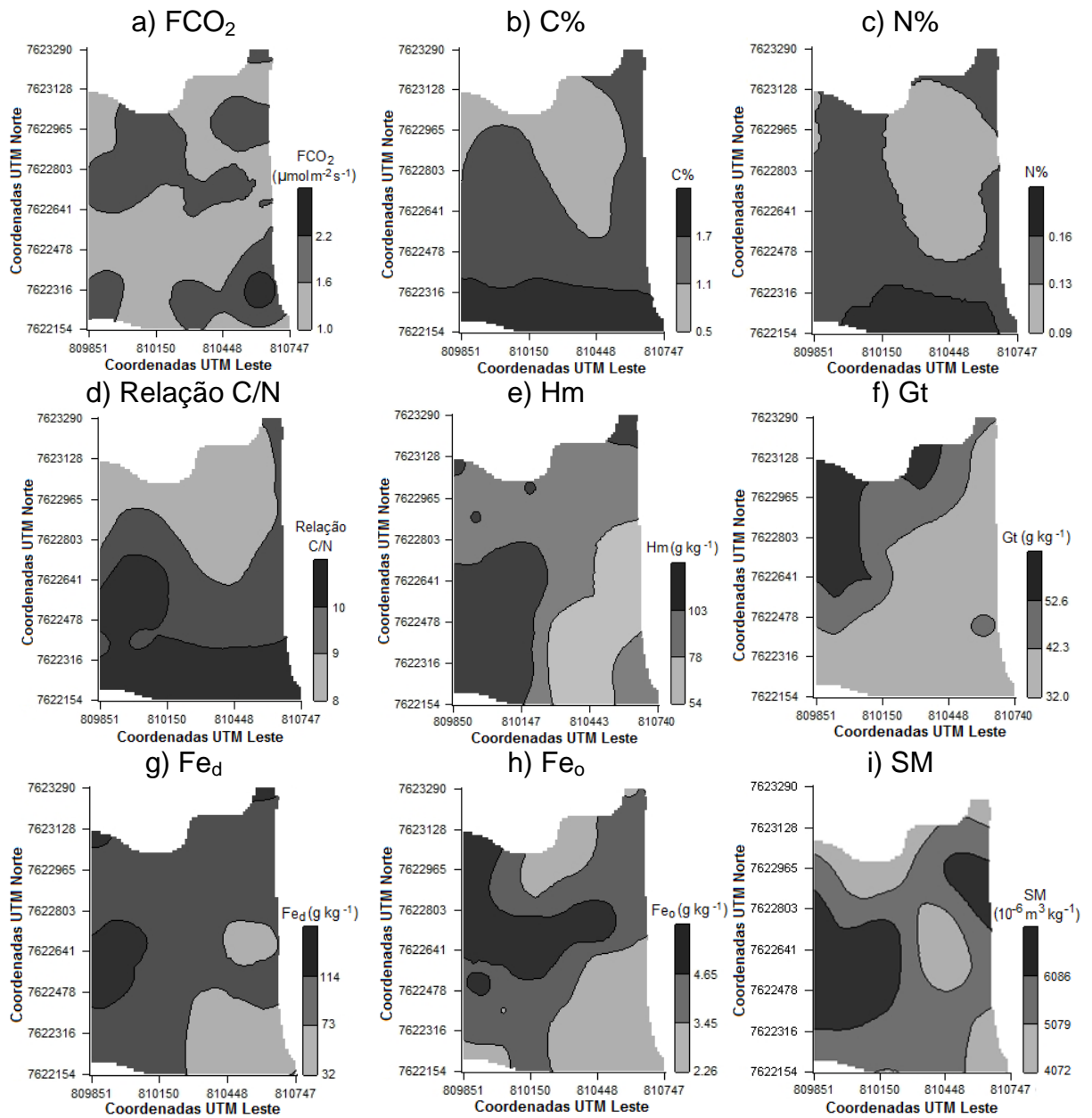
O modelo esférico foi ajustado para todos os atributos, com exceção para SM, silte, areia total e CTC. Para estes atributos, o modelo gaussiano foi o que apresentou o melhor ajuste aos semivariogramas. Bahia et al. (2015a) também utilizaram o modelo esférico para quase todos os atributos analisados e, somente para Hm, estes autores utilizaram o modelo exponencial, diferente deste trabalho. O modelo esférico se ajusta a atributos que apresentam variações abruptas ao longo da paisagem, e em ciência do solo é um dos mais utilizados (CAMBARDELLA et al., 1994; VIEIRA, 2000). Estas variações podem estar relacionadas aos tipos de

material de origem (RAUCH, 2011), relevo (KRAVCHENKO; BULLOCK, 2002; SIQUEIRA et al., 2010a; CAMARGO et al., 2013), solo (MONTANARI et al., 2012). Estas observações são o primeiro indício de uma possível relação entre estes fatores e a caracterização detalhada da variabilidade espacial e a definição de unidades de mapeamento (VIDAL-TORRADO et al., 2005).

Os atributos que apresentaram grau de dependência espacial forte ( $GDE \leq 25\%$ ) (CAMBARDELLA et al., 1994) foram:  $FCO_2$ , C, Hm, Gt,  $Fe_d$ ,  $Fe_o$ , SM, argila, silte, areia total, Pdis, H+Al, K, Ca, Mg, SB e CTC. Os atributos: N, relação C/N, pH e V% apresentaram GDE moderado ( $25\% < GDE \leq 75\%$ ). Os valores do GDE da SM, Hm, Gt,  $Fe_d$  e  $Fe_o$  indicam que estes atributos têm maior influência dos compartimentos da paisagem, apresentando maior potencial para refinamento dos limites de precisão.

Verificou-se que os atributos estudados apresentaram diferentes alcances, sendo o menor deles para emissão de  $CO_2$  do solo. Os demais atributos apresentaram alcances acima de 300 m, indicando a maior continuidade da distribuição espacial dos atributos. O valor de alcance encontrado para a  $FCO_2$  (246 m) foi muito maior que aqueles reportados na literatura (KOSUGI et al., 2007; BRITO et al., 2010; PANOSSO et al., 2012; BAHIA et al., 2014; BAHIA et al., 2015a). La Scala et al. (2000) estudando as mudanças temporais na variabilidade espacial da  $FCO_2$  sob solo desprotegido vegetação, encontraram valores de alcance variando de 29,60 a 58,40 m. No presente estudo, observou-se que a  $FCO_2$  também apresentou dependência espacial por uma distância razoável, maior que a distância de separação entre os pontos amostrados (150 m). Isso prova que o mapeamento da emissão de  $CO_2$  do solo é viável para grandes áreas. O que se deve tomar cuidado é com a forma de coletar estes dados, ou seja, utilizar vários equipamentos e fazer as leituras no menor tempo possível.

Oliveira Jr. et al. (2011), estudando a variabilidade espacial de atributos mineralógicos da fração argila de solos da Formação Guabirotuba, encontraram um alcance superior ao presente estudo para teores de Hm (77,70 m) e Gt (28,90 m), estimados por técnica de difração de raios-x, em uma área amostral de 12,88 ha. No nosso experimento, os valores de alcances encontrados, tanto para Hm (522 m) quanto para Gt (930 m), foram elevados.



**Figura 4.** Mapas de emissão de CO<sub>2</sub>, C%, N%, Relação C/N, atributos mineralógicos e SM.

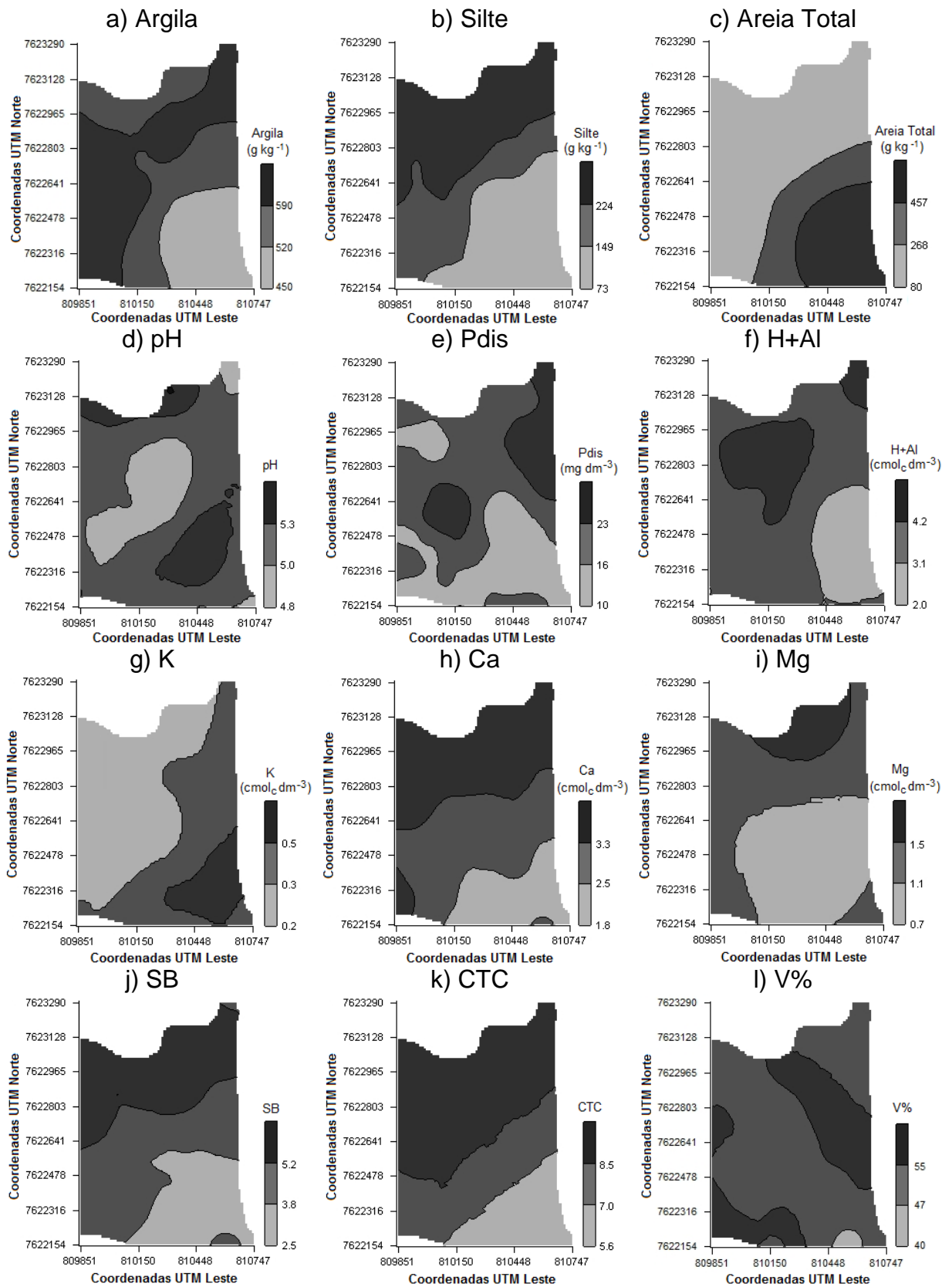


Figura 5. Mapas dos atributos estudados granulométricos e químicos.

Todos os atributos, com exceção V%, apresentaram elevados coeficientes de determinação ( $R^2$ ), acima de 0,85, indicando que 85% da variabilidade espacial são explicados pelos modelos ajustados (Tabela 4). O menor valor de  $R^2$  foi obtido para V% (70%), indicando que este atributo é influenciado pelo manejo da cultura, basicamente devido ao tipo de manejo da cana (com presença de palha) e à aplicação de torta de filtro e vinhaça, o que influencia diretamente o V%.

Os resultados da validação cruzada são comumente expressos em termos de coeficiente linear (a) e angular (b), obtidos a partir de uma regressão entre os valores observados e os preditos pelo variograma ajustado (VIEIRA et al., 2010). Com exceção da H, Gt, Fed, argila e silte, que apresentaram pequenos desvios do coeficiente linear, K e V%, que apresentaram desvios nos respectivos coeficientes angulares, o restante dos atributos estudados apresentaram bons ajustes, com coeficiente linear e angular próximos de 0 e 1, respectivamente.

Alguns estudos sugerem uma relação mais complexa entre os minerais da fração argila e a atividade biológica dos solos (LA SCALA et al., 2000; MARQUES JR. et al., 2010; BAHIA et al., 2014). Inda et al. (2007) estudando solos tropicais e subtropicais, verificaram que a estabilidade dos complexos organo-minerais foi diretamente relacionada aos teores de carbono orgânico e à mineralogia da fração argila. Além desses fatores, os teores de ferro do solo são considerados importantes a fim de inferir impactos das práticas de preparo e manejo em solos tropicais (LA SCALA et al., 2000). Assim, são necessários estudos adicionais, utilizando principalmente a ERD, para elucidar a relação de conteúdo de ferro e perda de carbono nas diferentes classes de solos, principalmente devido a grande diversidade dos solos brasileiros.

Certamente, as medições diretas dos atributos são mais precisas do que as previsões geradas a partir de modelos matemáticos. No entanto, as análises laboratoriais convencionais são caras e exigem muito tempo, além de grande quantidade de amostra para realizar o mapeamento. Assim, a espectroscopia de reflectância difusa oferece uma escolha eficaz para este fim, uma vez que permite facilmente identificar e estimar atributos do solo, incluindo os atributos envolvidos na respiração do solo (Hm e Gt).

Funções de pedotransferência (FPTs) para predição da  $FCO_2$  foram calibradas pela análise de regressão, utilizando os teores dos óxidos de ferro e a SM como variáveis preditoras (Tabela 5). Foram encontradas correlações positivas da respiração do solo com Hm ( $r = 0,75$ ;  $p < 0,05$ ), Gt ( $r = 0,71$ ;  $p < 0,05$ ),  $Fe_d$  ( $r = 0,70$ ;  $p < 0,05$ ),  $Fe_o$  ( $r = 0,64$ ;  $p < 0,05$ ) e SM ( $r = 0,73$ ;  $p < 0,05$ ) (Tabela 5). As FPTs demonstraram que a  $FCO_2$  pode ser estimada pelos teores dos óxidos de ferro e pela SM. Porém, a FPT que obteve a maior precisão (maiores valores de  $R^2$  e  $r$ ) e acurácia (maior valor de  $d$ ) foi a que possui a Hm e SM como variáveis preditoras e a que obteve a menor precisão e acurácia foi a que possui o  $Fe_o$  como variável preditora. Estes resultados estão relacionados ao possível efeito dos óxidos de ferro na respiração, pois estes minerais de argila influenciam a agregação das partículas do solo, e, juntamente com a umidade condicionam o fluxo de  $CO_2$  do solo para a atmosfera (BAHIA et al., 2015a).

**Tabela 5.** Modelos de regressão linear da emissão de  $CO_2$  do solo com os atributos mineralógicos e suscetibilidade magnética.

Modelos de Regressão (FPTs)	$R^2$	$r$	$d$	AD ( $p$ )
(1) $FCO_2 = 0,74 + 0,0092Hm$	0,56	0,75	0,91	<0,05
(2) $FCO_2 = 0,96 + 0,0163Gt$	0,51	0,71	0,85	<0,05
(3) $FCO_2 = 0,84 + 0,0081Fe_d$	0,49	0,70	0,87	<0,05
(4) $FCO_2 = 0,63 + 0,249Fe_o$	0,41	0,64	0,75	<0,05
(5) $FCO_2 = 0,71 + 0,0002SM$	0,53	0,73	0,90	<0,05

FPTs- Funções de pedotransferência,  $R^2$ - coeficiente de determinação,  $r$ - coeficiente de correlação,  $d$ - índice de concordância de Willmott, AD- Teste de normalidade Anderson-Darling ( $p > 0,05$  distribuição normal dos dados),  $FCO_2$ - emissão de  $CO_2$  do solo ( $\mu mol m^{-2} s^{-1}$ ), Hm- teor de hematita ( $g kg^{-1}$ ), Gt- teor de goethita ( $g kg^{-1}$ ),  $Fe_d$ - ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato ( $g kg^{-1}$ ),  $Fe_o$ - ferro extraído por oxalato de amônio ( $g kg^{-1}$ ), SM- suscetibilidade magnética ( $10^{-8} m^3 kg^{-1}$ ).

Bahia et al. (2014) propõem que a ERD, por ser uma técnica simples e eficaz, pode ser utilizada para estudar o comportamento da  $FCO_2$ , por estar intimamente ligada ao comportamento destes óxidos de ferro. Neste trabalho, nota-se que a SM também está relacionada com a emissão de  $CO_2$ . Isso ocorre porque a SM está intimamente ligada aos minerais ferromagnéticos, como magnetita e maghemita, e também aos minerais antiferromagnéticos, como Hm e Gt (BAHIA et al., 2015b), portanto, como estes minerais apresentaram boa correlação com a  $FCO_2$  (Tabela 5, equações 1 e 2), esta apresentou boa correlação com SM (Tabela 5, equação 5). A

SM é um atributo covariativo dos fatores e processos de formação do solo (MAHER; THOMPSON, 1999) e com representatividade de atributos físicos, químicos e mineralógicos do solo (TORRENT et al., 2007; SIQUEIRA et al., 2010b). Logo, pode ser considerada como uma pedoindicadora para locais específicos ou unidades de mapeamento.

Os óxidos de ferro são agentes agregantes de ligação entre as partículas minerais (INDA et al., 2007; INDA et al., 2013) e condicionantes da estrutura do solo. Ao mesmo tempo em que protegem frações da matéria orgânica da decomposição por microorganismos, os óxidos de ferro agem a favor da  $FCO_2$ , pois facilitam a agregação do solo. Logo, a maior presença de agregados deixa o solo mais poroso, aumentando os espaços vazios, facilitando o fluxo de gases do solo para a atmosfera, concordando com a Lei de Fick (GHILDYAL, 1987; NAZAROFF, 1992).

Com base nestes resultados, a espectroscopia de reflectância difusa mostrou-se uma técnica com poder preditor de alguns atributos importantes no estudo de Latossolos, como os óxidos de ferro. Esta capacidade preditiva já vem sendo observada também em outras classes de solos, com atributos físicos, químicos e mineralógicos diferentes (LUQUE, 2008; TORRENT; BARRÓN, 1993). A quantificação indireta dos atributos do solo vem se destacando como uma alternativa para viabilizar a caracterização detalhada de diversos atributos, com potencial para aplicação em áreas agrícolas, urbanas e ambientais. Segundo Kämpf e Curi (2000), os óxidos de ferro são importantes indicadores das condições ambientais, sendo estes minerais abundantes nos solos tropicais e de forte expressão no comportamento espectral dos solos. Demattê et al. (2006), comparando a análise de solo convencional com a ERD, concluíram que é possível estimar atributos diagnósticos do solo utilizando dados espectrais de laboratório. Assim, a ERD e também a SM mostram-se como ferramentas promissoras para auxiliar no mapeamento de áreas específicas de manejo.

A sensibilidade dos modelos propostos é útil em regiões tropicais com o mesmo intervalo de concentrações de óxido de ferro e no mesmo sistema de cultivo. No entanto, acreditamos que essa metodologia é válida também para outras condições de estudo, como outras classes de solos tropicais, conteúdo de óxidos de ferro, escala amostral, histórico de cultura diferente, necessitando apenas de ajustes

nos modelos de previsão. Portanto, esta pode ser uma ferramenta útil para a agricultura de precisão, porque poderia ajudar o mapeamento das emissões de CO<sub>2</sub> do solo em grandes áreas, com a calibração de modelos matemáticos para diversas regiões e com características diferentes. Assim, os resultados deste estudo contribuirão para a elaboração de inventários de emissões de gases de efeito estufa em solos agrícolas em grandes áreas, colaborando para os estudos sobre as mudanças climáticas globais, uma vez que a emissão de CO<sub>2</sub> do solo constitui uma das principais fontes de perdas de carbono para a atmosfera.

#### 4.4 Conclusões

Todos os atributos estudados apresentam estrutura de dependência espacial, expressa por meio dos ajustes dos semivariogramas esféricos e gaussianos.

Neste estudo, os valores de hematita (Hm), goethita (Gt), ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato, ferro extraído por oxalato de amônio e suscetibilidade magnética (SM) correlacionam positivamente com os valores de emissão de CO<sub>2</sub> do solo (FCO<sub>2</sub>) medidos no campo.

Dentre os atributos estudados, os óxidos de ferro Hm e Gt e a SM foram os principais preditores da FCO<sub>2</sub>, provando a eficiência destes atributos como pedoindicadores dos fatores e processos de formação do solo.

#### 4.5 Referências

ALLAIRE, S. E.; LANGE, S. F.; LAFOND, J. A.; PELLETIER, B.; CAMBOURIS, A. N.; DUTILLEUL, P. Multiscale spatial variability of CO<sub>2</sub> emissions and correlations with physico-chemical soil properties. **Geoderma**, Amsterdam, v. 170, 251-260, 2012.

ALMEIDA, J. A.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. Soil color, phosphorus pools and phosphate adsorption in latosols developed from basalt in the south of Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 6, p. 985-1002, 2003.



AMORIM, H. V. Métodos analíticos para o controle da produção de álcool e açúcar. Ed. Piracicaba: Fealq, 1996.

BAHIA, A. S. R. S. **Espectroscopia de reflectância difusa como técnica auxiliar na caracterização da emissão de CO<sub>2</sub> e atributos do solo**. 2012. 74 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2012.

BAHIA, A. S. R. S.; MARQUES JR., J.; PANOSSO, A. R.; CAMARGO, L. A.; SIQUEIRA, D. S.; TEIXEIRA, D. D. B.; LA SCALA, N. Field-scale spatial correlation between iron oxides and CO<sub>2</sub> emission in a Oxisol with sugarcane. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 72, n. 2, p. 157-166, 2015a.

BAHIA, A. S. R. S.; MARQUES JR., J.; PANOSSO, A. R.; CAMARGO, L. A.; SIQUEIRA, D. S.; LA SCALA, N. Iron oxides as proxies for characterizing anisotropy in soil CO<sub>2</sub> emission in sugarcane areas under green harvest. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, Amsterdam, v. 192, p. 152-162, 2014.

BAHIA, A. S. R. S.; MARQUES JR., J.; SIQUEIRA, D. S. Procedures using diffuse reflectance spectroscopy for estimating hematite and goethite in Oxisols of São Paulo, Brazil. **Geoderma Regional**, Amsterdam, v. 5, p. 150-156, 2015b.

BARRÓN, V. **Estudio de las características cristalinas y color de las hematites (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con substitución por aluminio**. 1982. 177p. Dissertação (Tese de Mestrado) - Universidade de Córdoba, Córdoba, 1982.

BARRÓN, V.; MELLO, J. W. V.; TORRENT, J. Caracterização de óxidos de ferro em solos por espectroscopia de reflectância difusa. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 50, p. 139-162, 2000.

BARRÓN, V.; TORRENT, J. Evidence for a simple pathway to maghemite in earth and mars soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 66, n. 15, p. 2801-2806, 2002.

BARRÓN, V.; TORRENT, J. Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil colour. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 37, n. 4, p. 499-510, 1986.

BIGHAM, J. M.; FITZPATRICK, R. W.; SCHULZE, D. Iron oxides. In: Dixon, J.B.; Schulze, D.G., eds. **Soil mineralogy with environmental applications**. Soil Science Society of America Book Series, Madison, WI, USA. p. 323-366. 2002.

BLUME, H. P.; SCHWERTMANN, U. Genetic evaluation of profile distribution of aluminum, iron, and manganese oxides. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 33, p. 438-444. 1969.

BOURGAULT, G.; JOURNAL, A. G.; RHOADES, J. D.; CORWIN, D. L.; LESCH, S. M. Geostatistical analysis of a soil salinity data set. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 58, p. 241-292, 1996.

BRITO, L. F.; MARQUES JR., J.; PEREIRA, G. T.; LA SCALA, N. Spatial variability of soil CO<sub>2</sub> emission in different topographic positions. **Bragantia**, Campinas, v. 69, p. 19-27, 2010.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JR., J.; PEREIRA, G. T. Spatial variability of physical attributes of an alfisol under different hillslope curvatures. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, p. 617-630. 2010.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JR., J.; PEREIRA, G. T., ALLEONI, L. R. F. Spatial correlation between the composition of the clay fraction and contents of available phosphorus of an Oxisol at hillslope scale. **Catena**, Amsterdam, v. 100, p. 100-106, 2013.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JR., J.; PEREIRA, G. T., HORVAT, R. A. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um latossolo sob diferentes formas do relevo. I - Mineralogia da fração argila. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 2269-2277, 2008.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGR, J. A.; VALADARES, L. M. A. S. **Métodos de análise química, mineralógica e física dos solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas; Instituto Agronômico, 1986, 96 p. (Boletim Técnico 106).

CAMBARDELLA, C. A.; MOORMAN, T. B.; NOVAK, J. M.; PARKIN, T. B.; KARLEN, D. L.; TURCO, R. F.; KONOPKA, A. E. Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v. 58, p. 1501-1511, 1994.

CAÑASVERAS, J. C.; BARRÓN, V.; DEL CAMPILLO, M. C.; J. TORRENT, J.; GÓMEZ, J. A. Estimation of aggregate stability indices in Mediterranean soils by diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 158, p. 78–84. 2010.

CERRI, C. C.; MAIA, S. M. F.; GALDOS, M. V.; CERRI, C. E. P.; FEIGL, B. J.; BERNOUX, M. Brazilian greenhouse gas emissions: the importance of agriculture and livestock. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 66, p. 831-843, 2009.

COHEN, J.; BARLOW, M.; KUSHNER, P.; SAITO, K. Stratosphere-troposphere coupling and links with Eurasian land surface variability. **Journal of Climate**, v. 20, p. 5335-5343, 2007.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses**. John Wiley & Sons, 2003.

COSTA, A. C. S.; BIGHAM, J. M.; RHOTON, F. E.; TRAINA, S. J. Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, n. 4, p. 466-473, 1999.

CRESSIE, N. **Statistics for spatial data**. New York, John Wiley, 1991. 900p.

CUNHA, P.; MARQUES JR, J.; CURI, N.; PEREIRA, G. T.; LEPSCH, I. F. Superfícies geomórficas e atributos de Latossolos em uma sequência arenítico-basáltica da região de Jaboticabal (SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, n. 1, p. 81-90, 2005.

CURI, N.; FRANZMEIER, D. P. Toposequence of Oxisols from the central plateau of Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 48, n. 2, p. 341-346, 1984.

DE FIGUEIREDO, E.B.; LA SCALA, N. Greenhouse gas balance due to the conversion of sugarcane areas from burned to green harvest in Brazil. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, Amsterdam, v.141, p. 77-85, 2011.

DEARING, J. A. **Environmental magnetic susceptibility**. Using the Bartington MS2 system. England: British Library, 1994, 104 p.

DEMATTE, J. A. M.; SOUSA, A. A.; ALVES, M. C.; NANNI, M. R.; FIORIO, P. R.; CAMPOS, R. C. Determining soil water status and other soil characteristics by spectral proximal sensing. **Geoderma**, Amsterdam, v. 135, p. 179–195, 2006.

DEUTSCH, C. V.; JOURNAL, A. G., **GSLIB: Geostatistical Software Library and User's Guide**, second ed. Oxford University Press, New York. 1998. 369 p.

DUIKER, S. W.; RHOTON, F. E.; TORRENT, J.; SMECK, N. E.; LAL, R. Iron (hydr)oxide crystallinity effects on soil aggregation. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 66, p. 606-611, 2003.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, 2006. 412 p.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**, segunda edição. Brasília, 1997. 212 p.

EPRON, D.; BOSCH, A.; BONAL, D.; FREYCON, V. Spatial variation of soil respiration across a topographic gradient in a tropical rain forest in French Guiana. **Journal of Tropical Ecology**, v. 22, p. 565-574, 2006.

FERNANDES, R. B. A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M. P. F. Quantificação de óxidos de ferro de Latossolos Brasileiros por espectroscopia de refletância difusa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 245–257. 2004.

FITZPATRICK, R. W.; SCHWERTMANN, U. Al-substituted goethite-an indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. **Geoderma**, Amsterdam, v. 27, n. 4, p. 335-347, 1982.

FONTES, M. P. F.; WEED, S. B. Iron oxides in selected Brazilian oxisols: I. Mineralogy. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 55, p. 1143-1149, 1991.

GEOBANK. **Serviço Geológico do Brasil – CPRM**. Disponível em: <http://geobank.sa.cprm.gov.br/>; Acesso em: 10 out. 2014.

GHIDIN, A. A.; MELO, V. F.; LIMA, V. C.; LIMA, J. M. J. C. Topossequências de Latossolos originados de rochas balsáticas no Paraná. I - Mineralogia da fração argila. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v. 30, n. 2, p. 293–306, 2006.

GHILDYAL, B. **Soil Physics**. New Delhi: Halsted Pr, p. 664, 1987.

HUETE, A. R. Extension of soil spectra to the satellite: atmosphere, geometric and sensor considerations. **Photo Interpretation**, v. 4, p. 101-114, 1996.

INDA, A. V.; BAYER, C.; CONCEIÇÃO, P. C.; BOENI, M.; SALTON, J. C.; TONIN, A. T. Variáveis relacionadas à estabilidade de complexos organo-minerais em solos tropicais e subtropicais brasileiros. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, p. 1301-1307, 2007.

INDA, A. V.; KÄMPF, N. Goethite and hematite variability via reductive dissolution in soils from tropical and subtropical regions. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, n. 6, p. 851-866, 2005.

INDA, A. V.; TORRENT, J.; BARRÓN, V.; BAYER, C.; FINK, J. R. Iron oxides dynamics in a subtropical Brazilian Paleudult under long-term no-tillage management. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 70, p. 48-54, 2013.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLOGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (IPT). **Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo**, 94 pp.,1981.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET), 2016. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/>>. Acesso em: 10 out. 2016.

KÄMPF, N. **Die Eisenoxidmineralogie einer Klimasequenz von Böden aus Eruptiva in Rio Grande do Sul, Brasilien**. 1981, 271p. Tese de Doutorado. Freising, Technische Universität München, 1981.

KÄMPF, N.; CURTI, N. Óxidos de ferro: Indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000, v.1, p.107-138.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequência in Southern Brazil and their application in classification of kaolinitic Soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 29, n. 1, p. 27-39, 1982.

KOSMAS, C. S.; CURI, N.; BRYANT, R. B. Characterization of iron oxide minerals by second-derivative visible spectroscopy. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v. 48, p. 401-405. 1984.

KOSUGI, Y.; MITANI, T.; LTOH, M.; NOGUCHI, S.; TANI, M.; MATSUO, N.; TAKANASHI, S.; OHKUBO, S.; NIK, A. R. Spatial and temporal variation in soil respiration in a Southeast Asian tropical rainforest. **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 147, p. 35-47, 2007.

KRAVCHENKO, A. N.; BULLOCK, D. G. Correlation of corn and soybean yield with topography and soil properties. **Agronomy Journal**, v. 75, p. 75-83, 2002.

KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. **Zeitschrift für technische Physik**, v. 12, p. 593-620, 1931.

LA SCALA, N.; MARQUES JR.; J., PEREIRA, G. T.; CORÁ, J. E. Carbon dioxide emission related to chemical properties of a tropical bare soil. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 32, p. 1469-1473, 2000.

LUQUE, E.C. **Propiedades magnéticas de los óxidos de hierro en suelos mediterráneos**, 2008, 179p. Escuela Técnica Superior De Ingenieros Agrónomos y de Montes Universidad de Córdoba, Córdoba, 2008.

LYMBURNER, L.; BEGGS, P. J.; JACOBSON, C. R. Estimation of canopy-average surface-specific leaf area using Landsat TM data. **Photogrammetric Engineering and Remote Sensing**, Bethesda, v. 66, n. 2, p. 183-191, 2000.

MAHER, B. A.; THOMPSON, R. Palaeomonsoons I: the magnetic record of palaeoclimate in the terrestrial loess and palaeosol sequences. **Quaternary climates, environments and magnetism**, p. 81-125, 1999.

MARQUES JR., J.; PEREIRA, G. T.; LA SCALA, N. Clay minerals and its influence on soil respiration in southern Brazil. **Geophysical Research Abstract**, v. 12, 2010.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removed from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 7, n. 1, p. 1317-327, 1960.

MONTANARI, R.; MARQUES JR., J.; PEREIRA, G. T.; SOUZA, Z. M. Forma da paisagem como critério para otimização amostral de Latossolos sob cultivo de cana-de-açúcar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 40, p. 69-77, 2005.

MONTANARI, R.; SOUZA, G. S. A.; PEREIRA, G. T.; MARQUES JR., J.; SIQUEIRA, D. S.; SIQUEIRA, G. M. The use of scaled semivariograms to plan soil sampling in sugarcane fields. **Precision Agriculture**, v. 13, p. 01-11, 2012.

NAZAROFF, W. W. Radon transport from soil to air. **Reviews of Geophysics**, Washington, v. 30, p. 137-160, 1992.

NOBRE, C. A.; REID, J.; VEIGA, A. P. S. **Fundamentos científicos das mudanças climáticas**. São José dos Campos, SP: Rede Clima/INPE, 2012.

NORRISH, K.; TAYLOR, R. M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 12, n. 2, p. 294-306, 1961.

OLIVEIRA JR., J. C.; SOUZA, L. C. P.; MELO, V. F.; ROCHA, H. O. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de solos da formação Guabirotuba, Curitiba (PR). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 35, p. 1481-1490, 2011.

PANOSSO, A. R.; MARQUES JR., J.; PEREIRA, G. T.; LA SCALA, N. Spatial and temporal variability of soil CO<sub>2</sub> emission in a sugarcane area under green and slash-and burn managements. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 105, p. 275-282. 2009.

PANOSSO, A. R.; PERILLO, L. I.; FERRAUDO, A. S.; PEREIRA, G. T.; MIRANDA, J. G. V.; LA SCALA, N. Fractal dimension and anisotropy of soil CO<sub>2</sub> emission in a mechanically harvested sugarcane production área. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 124, p. 8-16, 2002.

RAIJ, B. V.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. Chemical analysis to evaluate the fertility of tropical soils. **Campinas Instituto Agrônomo**, 285p. 2001.

RAIJ, B. V.; ZULLO, M. A. T. **Métodos de análises de solo**. Campinas: Instituto Agrônômico, 16p. (Circular, 63), 1977.

RAUCH, J. N. Global distributions of Fe, Al, Cu, and Zn contained in Earth's derma layers. **Journal of Geochemical Exploration**, v.110, p.193-201, 2011.

ROBERTSON, G. P.; PAUL, E. A.; HARWOOD, R. R. Greenhouse gases in intensive agriculture: contributions of individual gases to the radiative forcing of the atmosphere. **Science**, v. 289, p. 1922-1925, 2000.

RUHE, R. V. **Quaternary landscapes in Iowa**. Ames, Iowa State University Press, 255 p., 1969.

SANTANA, D. P. **Soil formation in a toposequence of Oxisols from Patos de Minas region, Minas Gerais State, Brazil**. 1984. 129p. Tese de Doutorado. West Lafayette, Purdue University, 1984.

SCHAEFER, C. E. G. R.; FABRIS, J. D.; KER, J. C. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. **Clay Minerals**, London, v. 43, n. 1, p. 137-154, 2008.

SCHEINOST, A. C.; CHAVERNAS, A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J. Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near infrared range to identify and quantify Fe oxides in soils. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 46, p. 528-536, 1998.

SCHEINOST, A. C.; SCHWERTMANN U. Color identification of iron oxides and hydroxysulfates: use and limitations. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 63, n. 5, p. 1463-1471, 1999.

SCHULZE, D. G. Identification of soil iron oxide minerals by differential X-ray diffraction. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 45, p. 437-440, 1981.

SCHULZE, D. G. **The identification of iron oxides by differential X-ray diffraction and the influence of aluminium substitution on the structure of goethite**. 1982. 167 p. Ph.D. Thesis, Technischen Universität München, 1982.



SCHULZE, D. G. The influence of aluminum on iron oxides: VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 32, n. 1, p. 36-44, 1984.

SCHULZE, D. G.; SCHWERTMANN, U. The influence of aluminium on iron oxides: X. Properties of Al-substituted goethites. **Clay Minerals**, Londres, v. 19, p. 521-539, 1984.

SCHWERTMANN, U. Solubility and dissolution of iron oxides. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 130, p. 1-25, 1991.

SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R. W.; TAYLOR, R. M.; LEWIS, D. G. The influence of aluminium on iron oxides. Part II: Preparation and properties of Al-substituted hematites. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 27, p.105-12, 1979.

SCHWERTMANN, U.; KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of southern and central Brazil. **Soil Science**, Baltimore, v.139, p. 344-350, 1985.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. Iron Oxides. In: Dixon, J.B.; Weed, S.B. (Eds). **Minerals in Soil Environments**. second ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 379-438 (Book Series, 1).

SIQUEIRA, D. S.; MARQUES JR., J.; MATIAS, S. S. R.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; BAFFA, O.; OLIVEIRA, L. C. Correlation of properties of Brazilian Haplustalfs with magnetic susceptibility measurements. **Soil, Use and Management**, Oxford, v. 26, n. 4, p. 425-431, 2010b.

SIQUEIRA, D. S.; MARQUES JR.; J., PEREIRA, G. T. The use of landforms to predict the variability of soil and orange attributes. **Geoderma**, Amsterdam, v. 155, 55-66, 2010a.

STONER, E. R.; BAUMGARDNER, M. F. Characteristic variations in reflectance of surface soils. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 45, p. 1161-1165, 1981.

TEIXEIRA, D. D. B.; BICALHO, E. S.; PANOSSO, A. R.; PERILLO, L. I.; IAMAGUTI, J. L.; PEREIRA, G. T.; LA SCALA, N. Uncertainties in the prediction of spatial variability of soil CO<sub>2</sub> emissions and related properties. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, n. 36, p. 1466-1475, 2012.

THORNTHWAITE, C. W. An approach towards a rational classification of climate. **Geographical Review**, London, v. 38, p. 55-94, 1948.

TORRENT, J.; BARRÓN, V. Laboratory measurement of soil color: theory and practice. In: BIGHAM, J. M.; CIOLKOSZ, E. J., eds. **Soil color**. Madison, Soil Science Society American Journal, 1993. p. 21-33. (Special publication, 31).

TORRENT, J.; LIU, Q. S.; BLOEMENDAL, J.; BARRÓN, V. Magnetic enhancement and iron oxides in the upper Luochuan loess– paleosol sequence, Chinese Loess Plateau. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 71, p. 1–9, 2007.

TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; SCHULZE, D. G. Iron oxide mineralogy of some soils of two river terrace sequences in Spain. **Geoderma**, Amsterdam, v. 23, p. 191-208. 1980.

VIDAL-TORRADO, P.; LEPSCH, I. F.; CASTRO, S. S. Conceitos e Aplicações das Relações Pedologia Geomorfologia em Regiões Tropicais Úmidas. In: P. VIDAL-TORRADO; FERRACIU, L. R.; COOPER, M.; CARDOSO, E. J.; PROCHONOW, L. I. (Eds.). **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 4, p. 145-192. 2005.

VIEIRA, S. R. Geoestatística em estudos de variabilidade espacial do solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. V. H.; SCHAEFER, C. E. (Eds.). **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 1-54. 2000.

VIEIRA, S. R.; CARVALHO, J. R. P.; PAZ-GONZÁLEZ, A. Jack knifing for semivariogram validation. **Bragantia**, Campinas, v. 69, p. 97-105, 2010.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; BUI, E. N.; DE CARITAT, P.; MCKENZIE, N. J. **Journal Geophysical Research Earth Surface**, v. 115, p. F04031, 2010.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; CATTLE, S.; ORTEGA, A.; FOUAD, Y. In situ measurements of soil colour, mineral composition and clay content by VIS-NIR spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 150, p. 253-266, 2009.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; WALVOORT, D. J. J.; MCBRATNEY, A. B.; JANIK, L. J.; SKJEMSTAD, J. O. Visible, near-infrared, mid-infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma**, Amsterdam, v. 131, p. 59-75, 2006.

VISCARRA ROSSEL, R.A.; WEBSTER, R. Discrimination of Australian soil horizons and classes from their visible–near infrared spectra. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 62, p. 637-647, 2011.

WARRICK, A. W.; NIELSEN, D. R. Spatial variability of soil physical properties in the field. In: HILLEL, D. (Ed.). **Applications of soil physics**. New York: Academic, pp. 319-344. 1980.

WEBSTER, R.; OLIVER, M. A. **Statistical Methods in Soil and Land Resource Survey**. Oxford University Press, Oxford, UK, p. 316. 1990.

WILLMOTT, C. J.; ACKLESON, S. G.; DAVIS, R. E.; FEDDEMA, J. J.; KLINK, K. M.; LEGATES, D. R.; O'DONNELL, J.; ROWE, C. M. Statistics for the Evaluation and Comparison of Models. **Journal of Geophysical Research**, v. 90, p. 8995-9005. 1985.

WYSZECKI, G.; STILES, W. S. **Color science: concepts and methods, quantitative data and formulae**. second ed. New York, John Wiley & Sons, 976 p. 1982.

XU, M.; QI, Y. Soil-surface CO<sub>2</sub> efflux and its spatial and temporal variations in a Young ponderosa pine plantation in northern California. **Global Change Biology**, v. 7, p. 667-677. 2001.

## **CAPÍTULO 5 – Considerações Finais**

O tema abordado nesta pesquisa está baseado na importância e necessidade de estudos sobre a avaliação de novos métodos para o levantamento de informações sobre os solos e para o desenvolvimento de mapas técnicos que auxiliem o planejamento sustentável. Para isso, é fundamental conhecer os processos de formação do solo, como geologia e geomorfologia. Além disso, métodos mais sustentáveis para a caracterização dos atributos são imprescindíveis visando o mapeamento detalhado.

Assim, nos capítulos anteriores são apresentadas e discutidas técnicas de estimação de atributos do solo e mapeamento destes relacionando com a paisagem. A utilização da geologia e geomorfologia auxilia na determinação da variabilidade dos atributos do solo, com base nas análises geoestatísticas, podendo ser utilizadas para delimitar áreas de manejo específico em solos sob a transição de Basaltos Serra Geral, Depósito Colúvio Eluvionar e Depósito Aluvionar.

A utilização da espectroscopia de reflectância difusa (ERD) e suscetibilidade magnética (SM), duas técnicas de determinação indireta de atributos, provaram ser ferramentas eficazes na estimação de atributos importantes, como os minerais da fração argila, carbono, nitrogênio e a emissão de CO<sub>2</sub> do solo. Esses resultados provam que essas técnicas inovadoras são uma alternativa atraente para auxiliar a análise dos atributos do solo de maneira prática e com baixo custo, permitindo a realização de uma grande quantidade de amostras em menos tempo e com boa precisão, mostrando seu potencial em substituir grande parte das análises laboratoriais convencionais.

Futuros trabalhos podem utilizar os diversos protocolos metodológicos desenvolvidos nesta pesquisa para aperfeiçoar suas estimativas e mapeamento de atributos do solo, propondo metodologias novas, associando, inclusive ao procedimento amostral, já que se pôde conhecer o padrão de variabilidade espacial dos atributos estudados. Com todos esses dados, pode-se gerar um banco espectral dos solos da região, e até mesmo do estado e/ou país e servir como técnica alternativa para validação de mapas elaborados por meio do sensoriamento remoto.