

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

**ESTIMATIVA DA CAULINITA E GIBBSITA POR TÉCNICAS  
DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X E ESPECTROSCOPIA DE  
REFLECTÂNCIA DIFUSA DOS SOLOS DO PLANALTO  
OCIDENTAL PAULISTA**

**Kathleen Lourenço Fernandes**

Engenheira Agrônoma

2017

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

**ESTIMATIVA DA CAULINITA E GIBBSITA POR TÉCNICAS  
DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X E ESPECTROSCOPIA DE  
REFLECTÂNCIA DIFUSA DOS SOLOS DO PLANALTO  
OCIDENTAL PAULISTA**

**Kathleen Lourenço Fernandes**

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

**Co-orientadora: Dr. Angélica Santos Rabelo de Souza Bahia**

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP, Câmpus de Jaboticabal, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Agronomia (Ciência do Solo).

**2017**

Fernandes, Kathleen Lourenço  
F363e Estimativa da caulinita e gibbsita por técnicas de difração de raios xiii e espectroscopia de reflectância difusa dos solos do Planalto Ocidental Paulista / Kathleen Lourenço Fernandes. -- Jaboticabal, 2017  
x, 70 p. : il. ; 29 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2017  
Orientador: José Marques Junior  
Banca examinadora: Adriana Aparecida Ribon, Newton La Scala Junior  
Bibliografia

1. Pedometria. 2. Curva Espectral. 3. Geoestatística. 4. Arenito. 5. Basalto. I. Título. II. Jaboticabal-Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias.

CDU 631.422

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: ESTIMATIVA DA CAULINITA E GIBBSITA POR TÉCNICAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X E ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA DOS SOLOS DO PLANALTO OCIDENTAL PAULISTA**

**AUTORA: KATHLEEN LOURENÇO FERNANDES**


**ORIENTADOR: JOSÉ MARQUES JUNIOR**

**COORIENTADORA: ANGELICA SANTOS RABELO DE SOUZA BAHIA**

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

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

  
Prof. Dra. ADRIANA APARECIDA RIBON  
Departamento de Solos e Adubos / Universidade Estadual de Goiás, Palmeiras de Goiás-GO

  
Prof. Dr. NEWTON LA SCALA JUNIOR  
Departamento de Ciências Exatas / FCAV / UNESP - Jaboticabal

Jaboticabal, 23 de fevereiro de 2017.

## **DADOS CURRICULARES DO AUTOR**

**KATHLEEN LOURENÇO FERNANDES** – Filha de Sandra Lourenço de Lima Fernandes e Carlos Roberto Fernandes Nogueira, nasceu em Goiás – GO, no dia 14 de setembro de 1992. Em março de 2010 ingressou no Curso de Engenharia Agrônômica pela Universidade Estadual de Goiás (UEG), Câmpus Palmeiras de Goiás. Foi bolsista de Iniciação Científica no período de 2011 a 2013, pelo programa de pesquisa interno da UEG, e bolsista de Inovação Tecnológica do Centro Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) no ano de 2014. Em 2015 ingressou no Mestrado em Agronomia (Ciência do Solo), na Universidade Estadual Paulista – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Câmpus de Jaboticabal – SP, desenvolvendo o projeto de pesquisa “Caracterização da Caulinita e Gibbsita dos Solos no Planalto Ocidental Paulista” (FAPESP Proc. nº 2015/20692-0). Atua como membro ativo do Grupo de Pesquisa Caracterização do Solo para fins de Manejo Específico (CSME) da UNESP, Câmpus de Jaboticabal, desde 2015.

E não sede conformados com este mundo, mas sede transformados pela renovação do vosso entendimento, para que experimenteis qual seja a boa, agradável e perfeita vontade de Deus.

**Romanos 12:2**

## **DEDICO**

A minha mãe Sandra Lourenço de Lima Fernandes que nunca mediu esforços para me apoiar e me incentivar em cada etapa de minha vida.

E ao meu sobrinho Davi Araújo de Souza, você é alegria dos meus dias.

Amos vocês.

## **OFEREÇO**

A Deus, porque é bom o tempo todo

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus pela graça da vida e por toda sua misericórdia.

Aos meus pais, Sandra Lourenço de Lima e Carlos Roberto Fernandes Nogueira, por todo apoio e incentivo. Vocês foram e sempre serão meus pilares.

Aos meus familiares, em especial meu tio Wester Ferreira de Souza, e minhas primas Maresa Bueno e Ludmila Martins por toda ajuda, companheirismo e amizade mesmo a distancia.

As minhas amigas e companheiras de casa Renata Thaysa da Silva Santos e Bruna de Oliveira Silva, por toda ajuda em nossos períodos de convivência, por todos os bons momentos, pelas risadas, filmes e brigadeiros, vocês fazem parte da minha família.

Ao Professor Dr. José Marques Junior pelo voto de confiança e pelos ensinamentos.

A minha co-orientadora Angélica Santo Rabelo de Souza Bahia, que faz parte da minha família, me considera como filha de coração, e sempre me ajuda, me apoia, me orienta e me socorre.

Aos membros da Banca de qualificação Professor Dr. Marcílio Vieira Martins Filho e Daniel De Bortoli Teixeira que ofereceram sugestões e críticas significativas para a melhoria do presente trabalho.

Aos membros da banca de defesa, Prof. Dr Adriana Aparecida Ribon e Prod. Dr. Newton La Scala Júnior, por se disponibilizarem prontamente em contribuir para a melhoria deste estudo e para meu crescimento profissional.

As minhas amigas e companheiras de trabalho Livia Arantes Camargo e Milene Moara Reis Costa, por sempre me escutar e me auxiliar quando precisava.

Aos demais amigos e companheiros de trabalho Diego Silva Siqueira, Renato Aquino, Danilo Baldo, Laercio Santos, Nélida Queiroz, Simone Gomes, Ivanildo Amorim, Ludmila Freitas, Beatriz Coelho, Frederico Siansi, Vinicius Augusto Filla, Adrien Dorvalino Ferroni, Bruno Barbosa Mialichi, Yves Soares Menon, Gustavo Silva de Sousa, Renan Radaeli dos Santos e Gabriel Augusto da Silva Cirilo, pela ajuda durante as diversas etapas de desenvolvimento do projeto que possibilitaram o desenvolvimento deste estudo, pelas experiências e momentos de descontração.



Aos funcionários e amigos da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, em especial do Departamento de Solos e Adubos, que auxiliaram para a realização desta pesquisa.

A Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP, e ao programa de pós-graduação em Ciência do Solo pela oportunidade de realização do mestrado.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, e Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Proc. Nº 2015/20692-0) pelo financiamento.

A minha ex-orientadora e mãe científica Professor Doutora Adriana Aparecida Ribon, por sempre acreditar em mim, me incentivar e me apoiar desde a graduação.

Finalmente, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste estudo.

## SUMÁRIO

RESUMO.....	xii
ABSTRACT .....	xiii
CAPÍTULO 1 - Considerações Gerais.....	1
1.1 Introdução .....	1
1.2 Revisão de Literatura .....	3
1.2.1 Importância da relação solo paisagem .....	3
1.2.2 Mineralogia da fração argila desferrificada.....	5
1.2.3 Quantificação de caulinita (Ct) e gibbsita (Gb) por técnicas convencionais e não convencionais.....	6
1.3 Referências Bibliográficas .....	8
CAPÍTULO 2 – Mineralogia da argila desferrificada dos solos do Planalto Ocidental Paulista .....	15
2.1 Introdução .....	16
2.2 Material e Métodos.....	17
2.2.1 Localização da área de estudo.....	17
2.2.2 Planejamento amostral.....	19
2.2.3 Análises em laboratório .....	20
2.2.4 Análises estatísticas .....	23
2.3 Resultados e Discussões .....	23
2.3.1 Caracterização da argila desferrificada dos solos .....	23
2.3.2 Distribuição espacial dos atributos estudados.....	31
2.4 Conclusões.....	34
2.5 Referências Bibliográficas .....	35
CAPÍTULO 3 – Uso da espectroscopia de reflectância difusa para quantificação indireta da razão entre caulinita e gibbsita no Planalto Ocidental Paulista .....	41
3.1 Introdução .....	42
3.2 Material e Métodos.....	43
3.2.1 localização da área de estudo.....	43
3.2.2 Planejamento amostral.....	45

3.2.3 Análises por difração de raios X (DRX).....	46
3.2.4 Análises por espectroscopia de reflectância difusa (ERD).....	47
3.2.5 Curvas de calibração.....	47
3.2.6 Procedimentos de modelagens das curvas espectrais .....	48
3.2.7 Análises estatísticas.....	51
3.2.7.1 Estatística descritiva.....	51
3.2.7.2 Estatísticas de validação .....	52
3.2.7.3 Geoestatística .....	52
3.3 Resultados e Discussões .....	52
3.3.1 Caracterização dos difratogramas e curvas espectrais característicos .....	52
3.3.2 Análise de regressão entre as metodologias DRX e ERD para Ct e Gb puros	55
3.3.3 Caracterização indireta por CR e RDV: Estatística descritiva .....	56
3.3.4 Caracterização por CR e RDV: Análises de regressão .....	58
3.3.5 Caracterização por regressão mínima dos quadrados parciais.....	60
3.3.6 Caracterização da variabilidade espacial das quantificações indiretas .....	63
3.4 Conclusões.....	65
3.5 Referências Bibliográficas .....	65

## ESTIMATIVA DA CAULINITA E GIBBSITA POR TÉCNICAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X E ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA DOS SOLOS DO PLANALTO OCIDENTAL PAULISTA

**RESUMO** - O Planalto Ocidental Paulista (POP) é uma das principais áreas de cultivo de citros do país, representando cerca de 80% da produção nacional, tendo ainda grande participação na produção de açúcar e álcool. A caracterização e quantificação mineralógica dos solos desta região torna-se importante para melhor entendimento dos processos pedogênicos do solo, e uso de melhores práticas de manejo. Por meio de ferramentas como a geoestatística é possível entender a relação entre a mineralogia do solo e as formas da paisagem, indicando a variabilidade espacial dos dados e a dependência entre os atributos pedogênicos e os geomórficos da região. Assim, o presente trabalho teve como objetivos: a) caracterizar os teores e a cristalinidade da caulinita (Ct) e gibbsita (Gb), e suas relações com os diferentes compartimentos geológicos e geomorfológicos do POP; b) e avaliar o potencial de diferentes metodologias aplicadas às curvas espectrais, dada pela técnica de espectroscopia de reflectância difusa (ERD), para estimativa da razão entre Ct e Gb, e caracterizar a variabilidade espacial da razão para o POP. Foram coletadas 600 amostras de solo georreferenciadas, próximas às principais rodovias do estado de São Paulo. Para quantificação dos teores e cristalinidade da Ct e Gb foi utilizada a técnica de difratometria de raios X (DRX) e a metodologia de Rietveld. A quantificação não convencional pela técnica de ERD, foi feita por três metodologias aplicadas às curvas espectrais: contínuo removível, relação direta do vale e regressão mínima por quadrados parciais. Os dados foram submetidos a análises de estatística descritiva, análise de regressão (para comparativo entre as técnicas) e análises geoestatísticas, pela krigagem simples. Os compartimentos geológicos e geomorfológicos influenciam na distribuição dos teores de Ct e Gb, e na formação cristalográfica destes. Ambientes de geologia Arenítica apresentam maiores teores de Ct, menos cristalinas, e ambientes de Basalto maiores teores de Gb de maior cristalinidade. A ERD mostrou-se como uma técnica eficiente para a estimativa não convencional dos minerais, tendo a metodologia do contínuo removível apresentado os melhores parâmetros estatísticos, entre a comparação de valores dados pela DRX e pela ERD. A variabilidade espacial da razão entre Ct e Gb, apresentou padrões semelhantes entre os mapas de dados da DRX e ERD, para ambas as metodologias.

**Palavras-chave:** pedometria, curva espectral, geoestatística, Arenito, Basalto.

## KAOLINITE AND GIBBSITE ESTIMATION BY X-RAY DIFFRACTION AND DIFFUSE REFLECTANCE SPECTROSCOPY TECHNIQUES OF THE SOILS OF THE WESTERN PAULISTA PLAIN

**ABSTRACT** - The Ovest Paulista Plateau (POP) is one of the main areas of citrus cultivation in the country, accounting for about 80% of the national production, with a large share of sugar and alcohol production. The characterization and mineralogical quantification of the soils of this region becomes important for a better understanding of the soil pedogenic processes, and the use of better management practices. Through tools such as geostatistics, it is possible to understand the relationship between soil mineralogy and landscape forms, indicating the spatial variability of the data and the dependence between the pedogenic and geomorphic attributes of the region. Thus, the present work had as objectives: a) to characterize the contents and crystallinity of kaolinite (Kt) and gibbsite (Gb), and its relations with the different geological and geomorphological compartments of POP; B) and to evaluate the potential of different methodologies applied to the spectral curves, given by the diffuse reflectance spectroscopy (DRS) technique, to estimate the ratio between Ct and Gb, and to characterize the spatial variability of the ratio for the POP. A total of 600 georeferenced soil samples were collected near the main highways in the state of São Paulo. The X-ray diffraction (XRD) technique and the Rietveld methodology were used to quantify the Ct and Gb contents and crystallinity. The unconventional quantification by the DRS technique was done by three methodologies applied to the spectral curves: removable continuous, direct ratio of the valley and minimum regression by partial squares. Data were submitted to descriptive statistics analysis, regression analysis (for comparison between the techniques) and geostatistical analysis, by simple kriging. The geological and geomorphological compartments influence the distribution of Kt and Gb contents and their crystallographic formation. Environments of sandstone geology have higher levels of Ct, less crystalline, and environments of basalt greater Gb levels of greater crystallinity. DRS proved to be an efficient technique for the unconventional estimation of minerals, and the methodology of the removable continuum presented the best statistical parameters between the comparison of values given by the XRD and the DRS. The spatial variability of the ratio between Kt and Gb presented similar patterns between the XRD and DRS data maps for both methodologies.

**Key-words:** pedometry, spectral curve, geostatistics, sandstone, basalt.

## **CAPÍTULO 1 - Considerações Gerais**

### **1.1 Introdução**

O Planalto Ocidental Paulista (POP) abrange aproximadamente 48% do estado de São Paulo, sendo considerada uma importante área de ocupação econômica, com uma das principais áreas de cultivo de citros no país, e considerável participação na produção de açúcar e álcool. Os Latossolos e Argissolos são os principais solos de ocorrência na região (ROSSI; OLIVEIRA, 2000), com composição mineralógica oxídica e minerais 1:1. Conforme Silva (2016) os principais solos da região são classificados como caulíníticos a caulíníticos oxídicos, apresentando como minerais de grande ocorrência a caulinita (Ct) (mineral 1:1) e a gibbsita (Gb).

A caracterização convencional da Ct e Gb é feita por difratometria de raios x (DRX). A técnica permite o estudo da cristalinidade destes dada pela largura a meia altura (LMA) do pico, e pela razão Ct/ (Ct+Gb) dada pelas áreas dos picos, como já apresentado em diversos estudos (CAMARGO et al., 2008a, 2014; CAMPOS et al., 2012; MONTANARI et al., 2010; SANCHEZ et al., 2013; SIQUEIRA et al., 2010), e pelas porcentagens dos minerais quando utilizada a metodologia de Rietveld (RIETVELD, 1969), como apontado por Alves et al. (2008) e Corrêa et al. (2008). Contudo o processamento da amostra para a leitura no equipamento exige diversas etapas de preparo, envolvendo diferentes reagentes químicos, uma equipe de trabalho capacitada e horas de trabalho.

A quantificação por Rietveld, por sua vez, exige interpretação dos difratogramas experimentais, e pode ser facilmente alterada conforme a cristalinidade dos minerais estudados (ALVES et al., 2008; RIETVELD, 1969). Tais aspectos tornam a DRX uma metodologia mais trabalhosa e inviável de ser praticada para mapeamentos a níveis estaduais e nacionais.

O mapeamento detalhado dos solos fornece informações que subsidiam o manejo da fertilidade, para melhores índices de produtividade, planejamento urbano e agrícola, aponta zonas de sequestro de carbono, e até estudos sobre mudanças paleoclimáticas (VISCARRA-ROSSEL, 2011). Estes mapeamentos em território

brasileiro ainda são escassos (MARQUES JÚNIOR et al., 2015), mas em países como a China (LIU et al., 2013), Austrália (VISCARRA-ROSSEL et al., 2010; VISCARRA-ROSSEL, 2011; VISCARRA-ROSSEL; BUI, 2015) e Marrocos (MULDER et al., 2013) são comuns para estudos dos solos e planejamentos agrícolas e urbanos.

Neste sentido faz-se necessária uma técnica que seja eficiente, assim como a DRX, para estimativa não convencional da Ct e Gb, e que seja rápida e permita o uso de uma maior densidade amostral, possibilitando o mapeamento detalhando de grandes regiões brasileiras, como o POP. Diversas pesquisas tem citado o uso da espectroscopia de reflectância difusa (ERD), como uma técnica alternativa para estimativa não convencional e caracterização de diferentes atributos do solo (BAHIA et al., 2014, 2015a, 2015b; CAMARGO et al., 2014; MULDER et al., 2013; DEMATTÊ et al., 2000).

A ERD é uma técnica rápida, não exigente preparo das amostras, não utiliza reagentes e necessita de pouca mão de obra, logo também tem sido utilizada para o mapeamento e estudo em grandes áreas (DEMATTÊ et al., 2012; VASQUES et al., 2014; VISCARRA-ROSSEL; WEBSTER, 2012a; VISCARRA-ROSSEL et al., 2016). Bahia et al., (2015b) estimaram a quantidade de hematita e goethita de Latossolos do estado de São Paulo com boa precisão. Mulder et al. (2013) observaram que a ERD permite a quantificação das abundâncias de Ct, mica dioctaédrica, esmectita e calcita em solos do Marrocos. Em solos Australianos Viscarra-Rossel et al. (2010) e Viscarra-Rossel (2011) estimaram com eficiência os teores de óxidos de ferro e esmectita, Ct e illita, respectivamente.

Diversos trabalhos em território brasileiro apontam nas curvas espectrais a presença da Ct na faixa de 2200 nm, e caracterizam esta pela abundância e/ou ausência do mineral (DEMATTÊ et al., 2000; DEMATTÊ et al., 1998; DEMATTÊ; TERRA, 2014; OLIVEIRA et al., 2013; PIZARRO et al, 2001). Todavia a estimativa da Ct por ERD ainda é pouco citada. Para a Gb podem-se fazer considerações semelhantes, diversos autores citam a ocorrência desta na faixa de 2260 – 2265 nm, nas curvas espectrais (DEMATTÊ et al., 2000; DEMATTÊ et al., 1998; DEMATTÊ; TERRA, 2014; PIZARRO et al., 2001), mas poucos trabalham com a estimativa deste.

Dando e Dando (2010) quantificaram a Gb, em materiais de fundição com erro de 0,5% na faixa 2.256 nm. Em solo, Oliveira et al. (2013) explicam que a faixa de ocorrência da Gb é muito próxima da Ct, portanto a interpretação e estimativa de um sem a interferência do outro é difícil. A presença de minerais como a Ct e Gb podem ser observadas nas curvas espectrais pela presença de OH e H<sub>2</sub>O, pois é a agitação destes conjuntos moleculares que resulta em maiores ou menores reflectâncias (GOMEZ et al., 2008; VISCARRA-ROSSEL, 2011).

Com base nas faixas citadas e o uso de metodologias matemáticas como a quimiometria, por regressão mínima de quadrados parciais (PLSR) (VISCARRA-ROSSEL, 2008; VISCARRA-ROSSEL et al., 2006), o contínuo removível (CR) (CLARK et al., 1990; CLARK; ROUSH, 1984) e a relação direta do vale (MADEIRA NETTO et al., 1995; OLIVEIRA et al., 2013), pode ser possível à estimativa indireta da razão entre Ct e Gb.

Portanto, com o presente estudo pretende-se: a) caracterizar os teores e a cristalinidade da caulinita e gibbsita, e suas relações com os diferentes compartimentos geológicos e geomorfológicos do Planalto Ocidental Paulista; b) e avaliar o potencial de diferentes metodologias aplicadas às curvas espectrais, dada pela técnica de espectroscopia de reflectância difusa, para estimativa da razão entre caulinita e gibbsita, e caracterizar a variabilidade espacial da razão para o Planalto Ocidental Paulista.

## **1.2 Revisão de Literatura**

### **1.2.1 Importância da relação solo paisagem**

As formas do relevo alteram o caminamento, intensidade e distribuição dos fluxos de água superficiais e sub superficiais, influenciando a distribuição espacial de atributos físicos, químicos e mineralógicos do solo, por atuar diretamente na velocidade das reações de intemperismo (VIDAL-TORRADO et al., 2005). Inúmeras pesquisas buscam estudar a variabilidade espacial dos atributos mineralógicos, correlacionando-os com as formas da paisagem.



Vasconcelos et al. (2013) estudando o modelo de evolução pedogeomorfológica da Serra da Canastra, MG, observaram que os Gleissolos da porção mais baixa da paisagem apresentaram maiores conteúdos de Gb, característica do Latossolos a montante. Conforme os autores estes solos estão em processos de transformação lateral, ou seja, os solos de ambientes bem drenados estão se transformando em solos característicos de ambientes mal drenados, demonstrando a influência da paisagem nos processos de relação genética entre os solos. Desta forma os solos nunca atingem o extremo da intemperização, a partir do momento que a pedogênese tende a diminuir, a instabilidade tectônica e os fatores bioclimáticos afetam a velocidade dos processos de erosão, resultando no rejuvenescimento dos solos (RESENDE et al., 2014).

Camargo et al. (2008a) ao estudarem Latossolos do nordeste do estado de São Paulo, observaram alta correlação do diâmetro médio do cristal da Gb em áreas côncavo-convexas, em escala mais detalhada. Camargo et al. (2014), também estudando Latossolos de São Paulo, observaram que a natureza dos minerais de argila é dependente da gênese e geomorfologia do local, sendo variáveis de acordo com a idade das superfícies geomórficas, áreas de superfície mais jovens apresentam maior variabilidade espacial dos atributos.

Dantas et al. (2014) ao estudarem a gênese de solos coesos do leste do Maranhão observaram que em áreas côncavas há predomínio de Gb, pela redução de ferro, que afeta a nucleação e cristalinidade da Ct. Montanari et al. (2010) também observaram predomínio de Gb em áreas côncavas, estudando a mineralogia de Latossolos da região de Jaboticabal, SP. Em áreas com predomínio de paisagem côncava, prevalecem os ambientes redutores que favorecem reações do ferro com o silício, diminuindo a presença de Ct e aumentando a ocorrência de Gb.

Daniels e Hammer (1992) afirmam que técnicas de amostragem do solo só contribuem para aumento do conhecimento quando se utilizam padrões geomorfológicos e estratigrafia do terreno. Os autores continuam explicando que a variabilidade dos atributos do solo pode ser prevista quando são utilizados modelos de paisagem, e que o conceito de que a variabilidade dos atributos do solo é aleatória é errôneo.

Sabendo que as formas de relevo podem influenciar a variabilidade espacial dos atributos do solo (CUNHA et al., 2005; CAMARGO et al., 2010; BARBIERI et al., 2010), deve-se utilizar metodologias estatísticas que avaliem a espacialidade destes atributos. A geoestatística tem sido uma ferramenta muito utilizada neste sentido, pois permite o estudo da variabilidade das amostras. Com o potencial de ampliar os conhecimentos adquiridos, as informações obtidas em pequenas áreas podem ser extrapoladas para áreas maiores, fazendo uso da técnica de krigagem (VIEIRA et al., 2002). Desta forma, é possível a extrapolação de informações em mapas de solo em qualquer escala, para locais e objetivos diversos, diminuindo o tempo e custos para obtenção de dados pedoambientais.

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

Os solos tropicais apresentam predominantemente mineralogia oxidica e minerais 1:1. A importância da mineralogia deve-se a influência desta em diversas propriedades químicas e físicas do solo (KAMPF et al., 2012). O tamanho reduzido dos óxidos e minerais, a pouca variabilidade ao longo do tempo, a formação conforme o material de origem e as formas da paisagem (KAMPF; CURTI, 2012), tornam a mineralogia como um dos atributos que permitem o conhecimento dos processos e fatores de formação do solo, garantindo estudos detalhados sobre os potenciais de cada região.

A caulinita (Ct), pertence ao grupo das argilas 1:1, é um dos argilominerais de maior ocorrência nos solos da região dos trópicos úmidos (MELO; WYPYCH, 2009; RESENDE et al., 2011). A maior ocorrência do mineral deve-se a facilidade de sua formação a partir de minerais primários após a remoção parcial de cátions básicos e sílica (KAMPF et al., 2012). O mineral apresenta forma simples, mas o tamanho, o empacotamento, e as imperfeições cristalográficas são muito variáveis, principalmente em substratos ricos em ferro, que substituem o alumínio na cadeia do mineral, causando diversas desorganizações estruturais (KER, 1994).

Os diferentes arranjos da Ct permitem que esta interfira em processos físico-químicos do solo como: formação de agregados (CAMARGO et al., 2008b), porosidade, retenção de água, drenagem, reações de troca, lixiviação de nutrientes,

influencia no comportamento químico de solos de clima tropical, na adsorção de cátions em baixos pH, (MELLO; WYPYCH, 2009), retenção de gases como o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (HE et al., 2014), entre outros.

Camargo et al. (2008b) observaram que o diâmetro médio do cristal da Ct apresenta correlação positiva entre o diâmetro médio geométrico dos agregados do solo e agregados de classe >2mm, ao estudarem Latossolos do estado de São Paulo. He et al. (2014), estudando a energia de adsorção de CO<sub>2</sub> na superfície da Ct em Argissolos, observaram que o mineral tem grande potencial para adsorção da molécula, contribuindo para a formação de ilhas de CO<sub>2</sub> no solo e a consequente diminuição deste no meio.

A gibbsita (Gb) é um óxido de alumínio, que também ocorre em abundância em solos tropicais. Ker (1994) aponta que a Gb é mais comuns em Latossolos, onde a intensidade de intemperismo e lixiviação são maiores, envolvendo até a desilicização da Ct, em ambientes com boas condições de drenagem e baixa atividade de sílica. Resende et al. (2011) observaram a presença considerável de Gb em Latossolos geomorfologicamente mais velhos do Planalto Central Brasileiro.

Assim como a Ct, a Gb também exerce influência significativa em diversas propriedades dos solos, como na formação de micro agregados fortes e estáveis, favorecendo o preparo, permeabilidade e drenagem no solo (KAMPF et al., 2012). Cortez et al. (2009), estudando Latossolos da região sul do país, observaram que os agregados de classe >4mm, ocorreram com maior frequência, estando relacionados com a presença de Gb com maiores áreas de pico. Camargo et al. (2008b) explicam que a correlação entre os dados cristalográficos dos minerais e a estabilidade de agregados é essencial para explicar a distribuição dos diferentes tamanhos dos agregados na paisagem. Portanto, a caracterização destes minerais permite maiores informações sobre a capacidade produtiva dos solos garantindo melhor alocação de culturas e melhor aproveitamento sustentável.

### **1.2.3 Quantificação de caulinita (Ct) e gibbsita (Gb) por técnicas convencionais e não convencionais**

A difratometria de raios-X (DRX) é uma das técnicas mais convencionais para caracterização de minerais (RESENDE et al., 2011). No estudo da Ct e Gb, a técnica permite o conhecimento da cristalinidade e predominância destes nos solos (CARMARGO et al., 2008a, 2008b, 2014). Quando se aplica a metodologia de Rietveld aos difratogramas (RIETVELD, 1969), pode-se ainda estimar os teores de Ct e Gb presentes nos solos. Entretanto até a leitura no equipamento são necessárias diversas etapas para o preparo das amostras, que tomam muito tempo, envolvem o uso de reagentes e uma equipe de trabalho qualificada.

O advento de novas tecnologias vem tornando a quantificação de minerais e outros atributos do solo, mais fácil e rápida. A espectroscopia de reflectância difusa (ERD) já tem sido mundialmente utilizada para estudo de diversos atributos do solo (ACKERSON et al., 2015; BAHIA et al., 2015a, 2015b; BISHOP et al., 2008; BROWN et al., 2006; BUDDENBAUM; STEFFENS, 2012; VISCARRA-ROSSEL et al., 2016). Demattê et al. (2000) apontam que a ERD como uma técnica rápida e eficiente, que permite o estudo de grandes áreas, sem uso de reagentes.

Na literatura podem ser encontrados trabalhos que apontam faixas específicas para ocorrência da Ct e Gb. Demattê et al. (2000) verificaram que estes minerais podem ser qualificados na faixa do infravermelho próximo (NIR), por volta de 2.200 nm para a Ct e 2.265 nm para a Gb. Mulder et al. (2013), quantificaram a Ct utilizando a análise de regressão árvore com um erro de 4%, nas faixas entre 2.120-2.240 nm a 2.270-2.450 nm. Dando e Dando (2010) quantificaram a Gb, com erro de 0,5% na faixa de 2.256 nm.

O uso de cálculos como a quimiometria, a relação direta do vale (RDV) e o contínuo removível (CR), já permitiu a caracterização de diversos atributos do solo. Bahia et al. (2015) utilizaram quimiometria e CR para estimativa indireta dos óxidos de ferro. Viscarra-Rossel (2011) utilizaram o CR para estimativa indireta de ilita, esmectita e Ct em solos da Austrália. Camargo et al. (2015) utilizaram a quimiometria para mapeamento da argila, óxidos de ferro e fósforo adsorvido em solos brasileiros. Oliveira et al. (2013) estudando a diferenciação entre Latossolos brasileiros, quantificaram a Ct e Gb por RDV, concluindo que a ERD permite integrar a variabilidade destes solos com base nos conteúdos minerais.

A quimiometria utiliza a estatística multivariada para considerar as correlações entre muitas variáveis (valores de reflectância do espectro) para quantificar uma única variável (como os teores de Ct e Gb ou seus dados cristalográficos), utilizando a análise de regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR). A RDV propõe a estimativa da Ct e Gb a partir das intensidades de reflectância máximas e mínimas de uma faixa característica de ocorrência destes (MADEIRA NETTO et al., 1995). A metodologia do CR normaliza o brilho enfatizando as características de absorção (CLARK; ROUSH, 1984) podendo ser utilizada para isolar estas nos espectros.

O estudo comparativo destas metodologias poderá indicar aquele que é mais eficiente para estimativa, caracterização e mapeamento de Ct e Gb, de forma rápida, econômica e com menor poluição ambiental. Desta forma, será possível entender melhor a gênese dos solos, podendo futuramente usar a quantificação dos minerais para diagnóstico dos solos de maneira viável e acessível.

### 1.3 Referências Bibliográficas

ACKERSON, J. P.; DEMATTÊ, J. A. M.; MORGAN, C. L. S. Predicting clay content on field-moist intact tropical soils using a dried, ground VisNIR library with external parameter orthogonalization. **Geoderma**, v. 259–260, p. 196–204, 2015.

ALVES, M. E.; MASCARENHAS, Y. P.; VAZ, C. M. P. Comparação de procedimentos de quantificação de caulinita e gibbsita na fração argila desferrificada de latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 2, p. 569–577, 2008.

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

BAHIA, A. S. R. DE 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**, v. 5, p. 150–156, 2015b.

BAHIA, A. S. R. S.; MARQUES, 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** (Print), v. 192, p. 152-162, 2014.

BARBIERI, D. M.; MARQUES JUNIOR, J.; ALLEONI, L. R. F.; GARBUIO, F. J.; CAMARGO, L. A. Hillslope curvature, clay mineralogy, and phosphorus adsorption in an Alfisol cultivated with sugarcane. **Scientia Agrícola**. v.66, n.6, pp. 819-826, 2010

BISHOP, J. L.; LANE, M. D.; DYAR, M. D.; BROWN, A. J. Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates : smectites, kaolinite-serpentines, chlorites and micas. **Clay Minerals**, v. 43, p. 35–54, 2008.

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

BUDDENBAUM, H.; STEFFENS, M. The Effects of Spectral Pretreatments on Chemometric Analyses of Soil Profiles Using Laboratory Imaging Spectroscopy. **Applied and Environmental Soil Science**, v.12, p. 1–12, 2012.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JR, J.; PEREIRA, G. T.; HOVART, 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**, v.32, n. 6, p.2269-2277, 2008a.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JR, J.; PEREIRA, G. T.; HOVART, R. A. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um Latossolo sob diferentes formas do relevo. II - Correlação espacial entre mineralogia e agregados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 6, p. 2279–2288, 2008b.

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**, v.251-252, p. 124-132, 2015.

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**, v. 34, pp. 617-630, 2010.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JUNIOR, J.; PEREIRA, G. T.; BAHIA, A. S. R. S. Clay mineralogy and magnetic susceptibility of Oxisols in geomorphic surfaces. **Scientia Agrícola**. v.71, n.3, p.244-256, 2014.

CLARK, R. N.; KING, T. V. V.; KLEJWA, M.; SWAYZE, G. A. High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. **Journal of Geophysical Research**, v. 95, n. B8, p. 12653, 1990.

CLARK, R. N.; ROUSH, T. E. D. L. Reflectance Spectroscopy ' Quantitative Analysis Techniques for Remote Sensing Applications. **Journal of Geophysical Research**, v. 89, n. 7, p. 6329–6340, 1984.

CORRÊA, M. M.; KER, J. C.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M. P. F.; CURI, N. Propriedades Cristalográficas De Caulinitas De Solos Do Ambiente Tabuleiros Costeiros, Amazônia E Recôncavo Baiano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 4, p. 1857–1872, 2008.

CORTEZ, L. A.; JUNIOR, J.; PELUCO, R. G.; PEREIRA, G. T.; CAMARGO, L. A. Relações espaciais entre caulinita e gibsita e a estabilidade dos agregados de Latossolo. 2009. In: **Anais...** Simpósio de Geoestatística Aplicada em Ciências Agrárias, Botucatu-SP.

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

DANDO, K. R.; DANDO, N. R. Rapid, non-destructive analysis of % gibbsite in smelting grade alumina. **Light Metals**, (Warendale, PA, United States), p. 531-533, 2010.

DANIELS, R. B.; HAMMER, R. D. **Soil geomorphology**. New York, John Wiley, 1992. 236p.

DANTAS, J. S.; MARQUES JR, J.; MARTINS FILHO, M. V.; RESENDE, J. M. A.; CAMARGO, L. A.; BARBOSA, R. S. Gênese de solos coesos do leste Maranhense: Relação solo-paisagem. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.38, p.1039-1050, 2014.

DEMATTE, J. A. M.; CAMPOS, R. C.; ALVES, M. C. Avaliação Espectral De Solos Desenvolvidos Em Uma Toposequência De Diabásico E Folhelho Da Região De Piracicaba, SP. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 12, p. 2447–2460, 2000.

DEMATTE, J. A. M.; GARCIA, G. J.; PROCHNOW, L. I. Variações induzidas de atributos químicos e sua influência na reflectância espectral de três solos do estado do Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 22, n. 8, p. 479–490, 1998.

DEMATTE, J. A. M.; MAFRA, A. L.; BERNARDES, F. F. Comportamento espectral de materiais de solos e de estruturas biogênicas associadas. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 22, n. 1, p. 621–630, 1998.

DEMATTE, J. A. M.; TERRA, S. Spectral pedology: A new perspective on evaluation of soils along pedogenetic alterations. **Geoderma**, v. 217–218, p. 190–200, 2014.

DEMATTE, J. A. M.; TERRA, S.; QUARTAROLI, C. F. Spectral behavior of some modal soil profiles from São Paulo State, Brazil. **Bragantia**, v. 71, n. 3, p. 413–423, 2012.

GOMEZ, C.; LAGACHERIE, P.; COULOUMA, G. Continuum removal versus PLSR method for clay and calcium carbonate content estimation from laboratory and airborne hyperspectral measurements. **Geoderma**, v. 148, n. 2, p. 141–148, 2008.

HE, Y.; Q. ZHUANG, J. W.; HARDEN, A. D.; MCGUIRE, Z.; FAN, Y.; LIU; WICKLAND, K. P. WICKLAND. The implications of microbial and substrate limitation for the fates of carbon in different organic soil horizon types of boreal forest ecosystems: A mechanistically based model analysis. **Biogeosciences**, v.11, p.4477–4491, 2014.

KAMPF, N.; MARQUES, J. J.; CURI, N. IV Mineralogia de solos brasileiros: principais aspectos. In: KER, J. C. CUR, N; SCHAEFER, C. E. G. R.; VIDAL-TORRADO, P. **Pedologia: Fundamentos**. Viçosa-mg: SBCS, 2012. p. 81-146.

KAMPF, N; CURI, N. Formação e evolução dos solos (Pedogênese). In: KER, J. C. CUR, N; SCHAEFER, C. E. G. R.; VIDAL-TORRADO, P. **Pedologia: Fundamentos**. Viçosa-mg: SBCS, 2012. p. 81-146.

KER, J. C. Latossolos Do Brasil: uma revisão. **Geonomos**, v. 5, n. 1, p. 17–40, 1994.

LIU, Y.; LV, J.; ZHANG, B.; BI, J. Science of the Total Environment 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. 450–451, p. 108–119, 2013.

MADEIRA NETTO, J.; BÉDIDI, A.; POUGET, M.; CERVELLE, B.; FLAY, N. Spectral (MIR) determination of kaolinite and gibbsite contents in lateritic soils. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris**, v. Ila, n. 321, p. 119–128, 1995.

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

MELLO, V. F.; WYPYCA, F. VII Caulinita e halosita. In MELO, V. F.; ALEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo: Parte I – Conceitos básicos**, p. 427-504, 2009.



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 Agronômica**, v. 41, n. 2, p. 191–199, 2010.

MULDER, V. L.; BRUIN, S.; WYERMANN, J.; KOKALY, R. F.; SCHAEPMAN, M. E. Characterizing regional soil mineral composition using spectroscopy and geostatistics. **Remote Sensing of Environment**, v. 139, p. 415–429, 2013.

OLIVEIRA, J. F.; BROSSARD, M.; SIQUEIRA, P. R.; VENDRAME, P. R. S.; MAYI III, S.; CORAZZA, E. J.; MARCHÃO, R. L.; GUIMARÃES M. F. Soil discrimination using diffuse reflectance Vis – NIR spectroscopy in a local toposequence. **Comptes Rendus Geosciences**, v. 345, n. 11, p. 446–453, 2013.

PIZARRO, M. A.; EPIPHANIO, J. C. N.; GALVÃO, L. S. Caracterização mineralógica de solos tropicais por sensoriamento remoto hiperespectral. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 36, n. 10, p. 1277–1286, 2001.

RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J. C.; REZENDE, S. B. **Mineralogia de Solos Brasileiros**: Interpretações e Aplicações. 2. ed. Lavras - MG: Ufla, 2011. 206 p.

RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S. B.; CORRÊA, G. F.; KER, J. C. **Pedologia**: Bases para distinção de ambientes. 6ed. Lavras, MG, 2014.

RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65–71, 1969.

ROSSI, M.; OLIVEIRA, J. B. **O mapa pedológico do estado de São Paulo**. Informações Técnicas: Instituto Agrônomo de Campinas, v.52, 2000. Disponível em:< <http://www.iac.sp.gov.br/publicacoes/agronomico/pdf/mapa.pdf> >. Acessado em: 31 agosto de 2015.

SANCHEZ, R. B.; MARQUES JUNIOR, J.; SOUZA, Z. M.; PEREIRA, G. T.; MARTINS FILHO, M. V. Variabilidade espacial de atributos do solo e de fatores de erosão em diferentes pedoformas. **Bragantia**, v.68, n.4, p.1095-1103, 2009.

SILVA, L. S. **Mineralogia Da Fração Argila Dos Solos Do Planalto Ocidental Paulista**. 2016. 83 f. Dissertação (Mestre em Agronomia Ciência do Solo). Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinária, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Jaboticabal, 2016.

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**, v. 26, n. 4, p. 425–431, 2010.

VASCONCELOS, V.; MARTINS, E. S.; CARVALHO JR, O. A.; MARQUES JR, J.; SIQUEIRA, D. S.; COUTO JR, A. F.; GUIMARÃES, R. F.; GOMES, R. A. T.; REATTO, A. Modelo De Evolução Pedogeomorfológica Da Serra Da Canastra, Mg.. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v. 14, n. 2, p. 197–212, 2013.

VASQUES, G. M.; DEMATTÊ, J. A. M.; VISCARRA-ROSSEL, R. A.; RAMÍREZ-LÓPEZ, L.; TERRA, F. S. Soil classification using visible / near-infrared diffuse reflectance spectra from multiple depths. **Geoderma**, v.XX, p. XXXX-XXXX, 2014.

VIDAL-TORRADO, P.; LEPSCH, I. F.; CASTROS, S. S. Conceitos e Aplicações das Relações Pedologia-Geomorfologia em regiões tropicais úmidas. In.: **Tópicos de Ciência do Solo**, v.IV. p.145-192. 2005.

VIEIRA, S. R.; MILLETE, J.; TOPP, G. C.; REYNOLDS, W. D. **Handbook for geostatistical analysis of variability in soil and climate data**. Tópicos Ciência do Solo, v. 2, p.1 45, 2002.

VISCARRA-ROSSEL, R. A.; BEHRENS, T.; BEN-DOR, E.; BROWN, D. J.; DEMATTEN, J. A. M.; SHEOHERD, K. D.; SHI, Z.; STENBERG, B.; STEEVENS, A.; ADAMACHUK, V.; AICHI, H.; BARTHES, B. G.; BARTHOLOMEUS, H. M.; BAYER, A. D.; BERNOUX, M.; BOTTCHER, K.; BRODSKY, L.; DU, C. W.; CHAPPELL, A.; FOUAD, Y.; GENOT, V.; GOMEZ, C.; GRUNWALD, S.; GUBLER, A.; GUERRERO, C.; HEDLEY, C. B.; KANDEL, M.; MORRAS, H. J. M.; NOCITA, M.; RAMIREZ-LOPES, L.; ROUDIER, P.; RUFASTO CAMPOS, E. M.; SANBORN, P.; SELBITTO, V. M.; SUDDUTH, K. A.; BAWLIS, B. G.; WALTER, C.; WINOWIECKI, L. A.; HONG, S. Y.; JI, W. A global spectral library to characterize the world's soil. **Earth-Science Reviews**, v. 155, n. July, p. 198–230, 2016.

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

VISCARRA ROSSEL, R. A. Fine-resolution multiscale mapping of clay minerals in Australian soils measured with near infrared spectra. **Journal of Geophysical Research: Earth Surface**, v. 116, n. 4, p. 1–15, 2011.

VISCARRA ROSSEL, R. A. ParLeS: Software for chemometric analysis of spectroscopic data. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 90, n. 1, p. 72–83, 2008.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; BUI, E. N. A new detailed map of total phosphorus stocks in Australian soil. **Science of the Total Environment**, v. 542, n. November, p. 1040–1049, 2015.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; BUI, E. N.; CARITAT, P.; MCKENZIE, N. J. Mapping iron oxides and the color of Australian soil using visible-near-infrared reflectance spectra. **Journal Geophysical Research**, Earth Surface, 115 F04031, 2010.

VISCARRA-ROSSEL, R. A.; WEBSTER, R. Predicting soil properties from the Australian soil visible-near infrared spectroscopic database. **European Journal of Soil Science**, v. 63, n. 6, p. 848–860, 2012.

## **CAPÍTULO 2 – Mineralogia da argila desferrificada dos solos do Planalto Ocidental Paulista**

**Resumo** – A geologia e geomorfologia variadas no Planalto Ocidental Paulista (POP), condicionaram ambientes heterogêneos para a formação dos solos. A geologia Arenítica por ser predominante na área favorece melhores ambientes para a formação de minerais 1:1, como a caulinita (Ct), e óxido de alumínio, gibbsita (Gb). Neste contexto o presente trabalho teve como o objetivo caracterizar os teores e a cristalinidade da Ct e Gb, e suas relações com os diferentes compartimentos geológicos e geomorfológicos do POP. Foram coletadas 600 amostras de solo na camada de 0,0 – 0,20 m, com espaçamento variando de 10 a 60 km, próximo às principais rodovias que cortam o POP. As amostras foram submetidas à eliminação total dos conteúdos de ferro, e a difração de raios x, para quantificação da cristalinidade, dada pela largura a meia altura e da razão Ct/ (Ct+Gb), dada pelas áreas dos picos. Aos difratogramas foi aplicado o refinamento de Rietveld para quantificação em porcentagem dos teores de Ct e Gb. Foram realizadas análises de estatística descritiva e geoestatística para caracterização dos atributos estudados. Os mapas para visualização da distribuição espacial dos atributos foram feitos por krigagem simples. O ambiente Arenítico apresentou os maiores teores de Ct mal cristalina, enquanto os maiores teores de Gb mais cristalina foram observadas para o Basalto. O ambiente pouco dissecado apresenta minerais de maior cristalinidade quando comparado com o ambiente altamente dissecado. A distribuição espacial dos teores e cristalinidade da Ct e Gb apresentaram relação com a geologia e geomorfologia apontando estes atributos como pedoindicadores ambientais para os solos do Planalto Ocidental Paulista.

**Palavras-chave:** caulinita, gibbsita, geologia, geomorfologia.

## 2.1 Introdução

Os avanços científicos a cerca dos diversos fenômenos e interações dos atributos dos solos, permitem o mapeamento detalhado de grandes áreas que subsidiam estudos para melhores índices de produtividade, planejamento e conservação do solo e da água (PADARIAN et al., 2015). Países como a China e a Austrália, já vem utilizando o mapeamento detalhado de atributos do solo como ferramenta para o planejamento agrícola e urbano (LIU et al., 2013; VISCARRA-ROSSEL; CHEN, 2011; VISCARRA-ROSSEL; WEBSTER, 2012). No Brasil estudos semelhantes ainda são escassos (SIQUEIRA et al., 2014).

O Planalto Ocidental Paulista (POP) é a maior província do estado de São Paulo, ocupando cerca de 48% da área estadual. São aproximadamente 13 milhões de hectares formados por diferentes geologias e geomorfologias. A geologia predominante é Arenítica, com 11 milhões de hectares e 2 milhões de hectares cobertos por Basalto (FERNANDES et al., 2007). A geomorfologia baseada na assinatura geomorfométrica (VASCONCELOS et al., 2012) apresenta diversas combinações de intensidades de formas, sendo predominante na maior porção do estado o equilíbrio entre as formas côncavo-convexas (VASCONCELOS et al., 2013).

O predomínio da geologia Arenítica favorece a formação de solos com maiores conteúdo de quartzo e óxidos de silício. A quebra do quartzo, ou minerais primários ricos em silício, a partir das reações de intemperismo no solo, resulta na formação do hidróxido de alumínio, gibbsita (Gb), em baixos potencias de sílica e em alta potencial sílica na formação de caulinita (Ct) (COELHO; VIDAL-TORRADO, 2003; FURIAN et al., 2002; KER, 1994). Logo estes minerais são os mais abundantes na fração argila nos solos do POP. Silva (2016) aponta valores de índices de intemperismo (Ki e Kr) que classificam os solos de referência da região como cauliníticos a cauliníticos oxídicos.

A mineralogia do solo é um dos principais indicadores das variações dos processos pedogênicos (CAMARGO, 2013; CAMARGO et al., 2015). Neste sentido o estudo da variabilidade espacial de atributos mineralógicos constitui-se como um estudo básico para o entendimento dos processos e fatores de formação do solo.

Camargo et al. (2008) estudando a cristalinidade e teor dos principais minerais da fração argila de Latossolos (hematita, goethita, caulinita e gibbsita), em uma área de um hectare, observaram que as formas do relevo, côncavo-convexa e linear, relacionam-se com a formação e cristalinidade dos minerais estudados, permitindo o entendimento do padrão de distribuição destes ao longo a paisagem.

Assumindo que o teor e cristalinidade da Ct e Gb são variáveis conforme a geologia e a geomorfologia em uma grande área, o objetivo deste trabalho foi caracterizar os teores e a cristalinidade da Ct e Gb, e suas relações com os diferentes compartimentos geológicos e geomorfológicos do Planalto Ocidental Paulista.

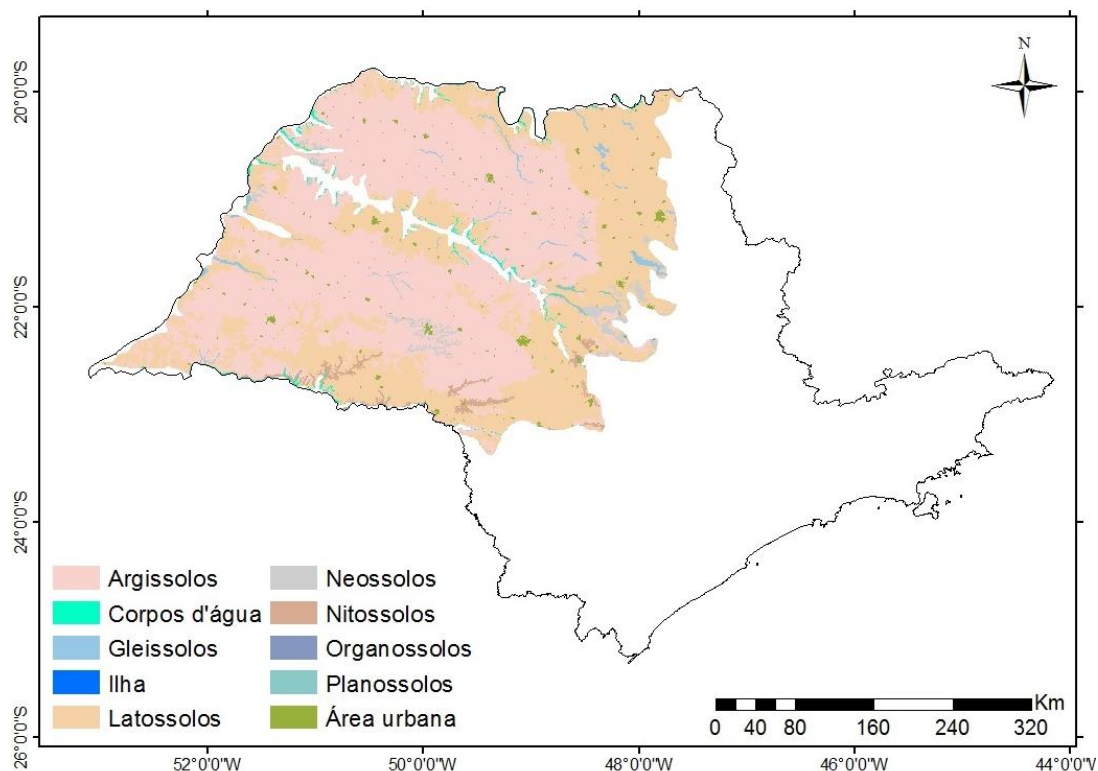
## **2.2 Material e Métodos**

### **2.2.1 Localização da área de estudo**

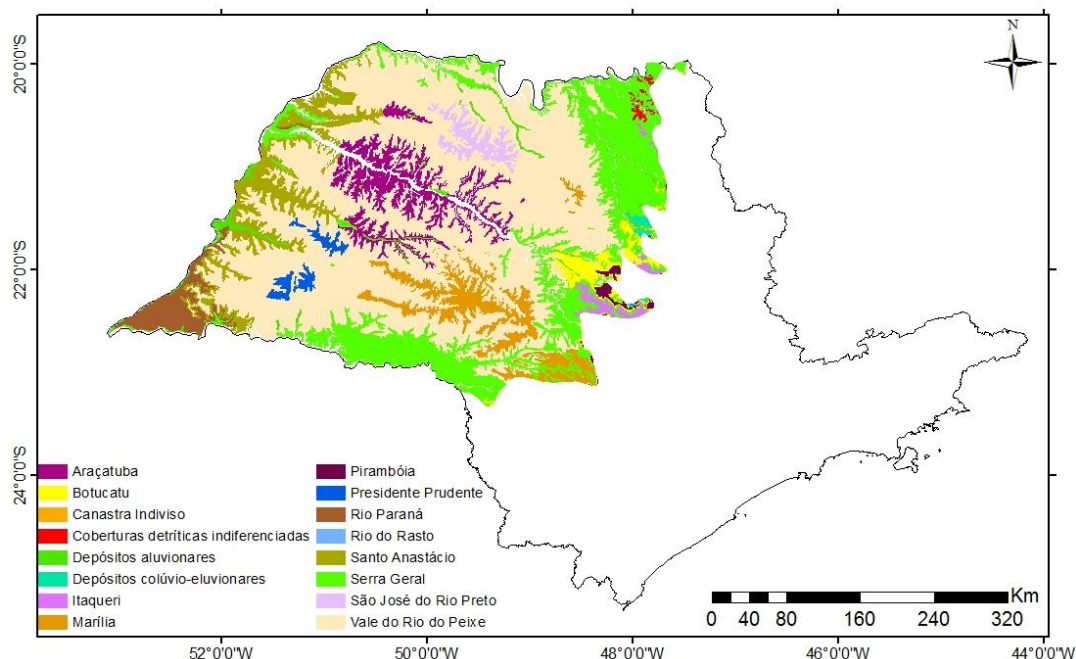
A área de estudo foi o Planalto Ocidental Paulista (POP), com extensão de 13 milhões de hectares (aproximadamente 48% do Estado de São Paulo). Os solos de maior ocorrência são Argissolos e Latossolos (Figura 1). Na região norte e noroeste do POP prevalecem o clima tropical com estação seca de inverno, enquanto na região sul prevalece o clima temperado úmido com verão quente. Na parte leste e sudeste o clima é temperado úmido com inverno seco e verão quente. Nestas regiões, o clima, pode ser sub classificado em mais 4 variações de acordo com Thornthwaite. A vegetação natural da área era Mata Atlântica na região oeste e Cerrado na região leste e sudoeste, sendo o uso atual mais representativo o cultivo de cana-de-açúcar e pastagem.

A geologia é caracterizada principalmente por sedimentos arenosos, argilosos e cascalho, rochas vulcânicas de composição básica e sequências sedimentares, principalmente psamíticas, podendo incluir piroclásticas. Dos 13 milhões de hectares do POP, aproximadamente 2 milhões de hectares são ocupados por Basalto (15,5%), da formação Serra Geral, e o restante por Arenitos, sendo 7,4 milhões hectares pela Formação Vale do Rio do Peixe (57,1%) e 3,6 milhões de hectares por

outras formações sedimentares (27,5%), Figura 2, (FERNANDES et al., 2007; FERNANDES, 2004).

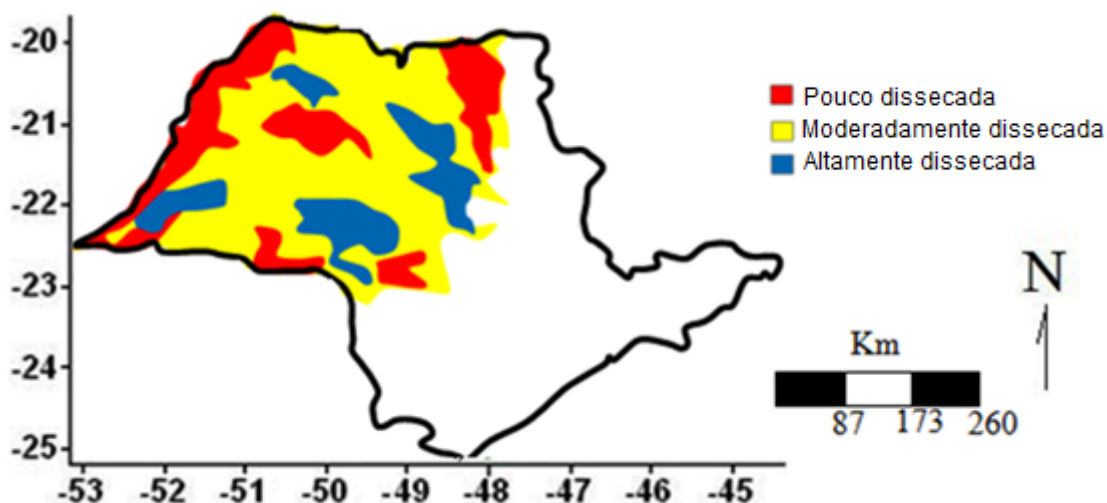


**Figura 1.** Mapa pedológico do Planalto Ocidental Paulista (Escala: 1:300.000).  
FONTE: Instituto Agrônômico de Campinas.



**Figura 2.** Mapa geológico atualizado do Planalto Ocidental Paulista (escala semi-detalhada 1:200.000). Fonte: Fernandes et al. (2007)

Com base na classificação geomorfométrica proposta por Vasconcelos et al. (2012), que classifica as formas da paisagem como expressão da evolução pedogeomorfológica, foi proposto o mapa de unidades de dissecação, em três níveis: pouco dissecada, moderadamente dissecada e altamente dissecada (Figura 3). As unidades de dissecação foram relacionadas aos modelos de relação solo-paisagem, ligados ao balanço pedogênese (taxa de formação do solo) – geomorfogênese (taxa de evolução da paisagem) (ESPINDOLA, 2008).



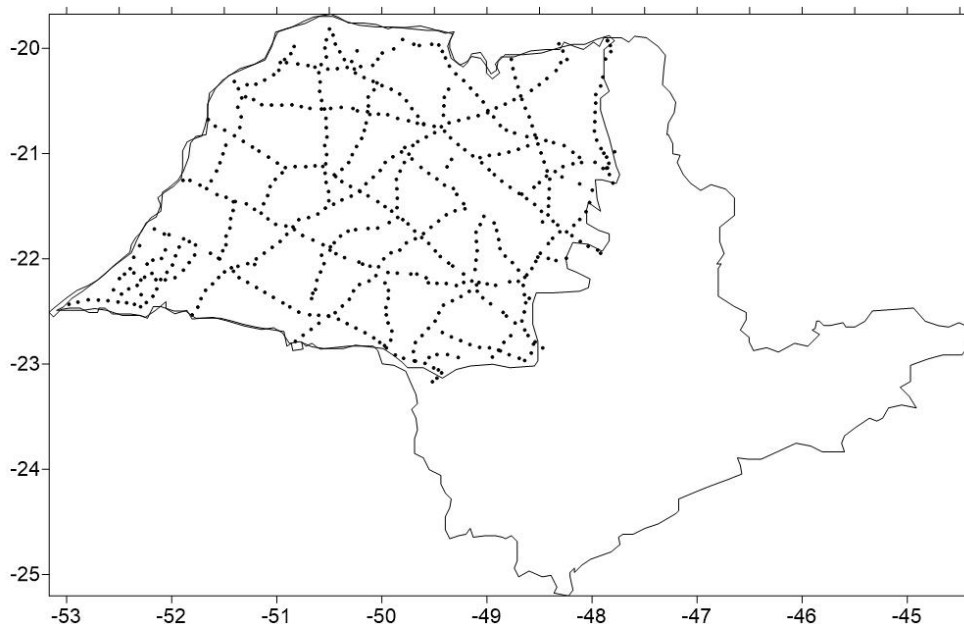
**Figura 3.** Proposta de unidades de dissecação da paisagem para o Planalto Ocidental Paulista. (Extraído de: Silva (2016) e Projeto CNPQ (Proc.nº 402796/2016-0)).

### 2.2.2 Planejamento amostral

Com base no arquivo de rodovias do Estado fornecido pelo Departamento de Estradas e Rodagem foi elaborado o plano de amostragem utilizando a ferramenta ET GeoWizards no ArcView 9.3. Houve boa distribuição espacial dos pontos planejados, garantindo a representatividade dos compartimentos majoritários. Foram coletadas 600 amostras (Figura 4) na camada de 0,0-0,2 m próximo às rodovias do Estado de São Paulo em locais representativos e que tenham sofrido mínima interferência antrópica. O espaçamento mínimo entre as amostras foi de 10 km e o espaçamento máximo foi de 60 km. A definição do número de pontos foi fundamentada na experiência adquirida em trabalhos passados realizados na região



do Planalto Ocidental e transição com Cuestas Basálticas utilizando a técnica geoestatística (TEIXEIRA et al., 2013; MARQUES JR et al., 2015).



**Figura 4.** Planejamento amostral próximo às principais rodovias que cortam o Planalto Ocidental de sudeste a noroeste.

### 2.2.3 Análises em laboratório

#### 2.2.3.1 Difractometria de raios X

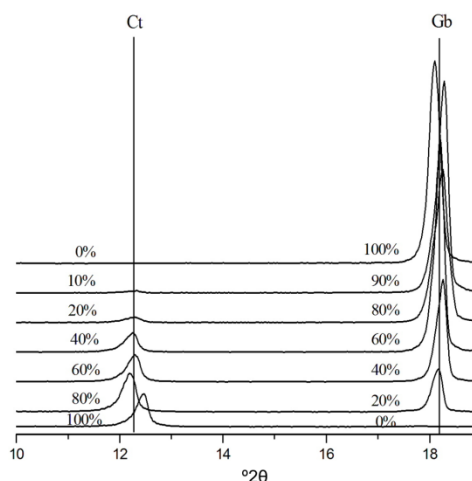
A argila foi submetida à análise técnica de difratometria de raios x (DRX), inicialmente a argila foi separada da amostra de solo pelo método de centrifugação (JACKSON, 1985). Posteriormente foram eliminados os óxidos de ferro pelo método ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), segundo Mehra e Jackson (1960), e peneirada em malha de 0,10 mm. Os minerais da fração argila caulinita (Ct) e gibbsita (Gb) foram caracterizados por DRX com material sem orientação (em pó). O difratômetro utilizado foi o Mini-Flex II- Rigaku, empregando-se cátodo de cobre com monocromador e radiação  $\text{K}\alpha$  (20mA, 30Kv). O intervalo de varredura empregado foi de 11 a  $20^\circ 2\theta$  para a caracterização da Ct e Gb, com velocidade de  $1^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$ .

A razão caulinita/ (caulinita + gibbsita);  $[\text{Ct}/ (\text{Ct} + \text{Gb})]$ , foi calculada empregando-se as áreas dos reflexos Ct (001) e Gb (002). O software utilizado para

obtenção dos dados foi o PDXL (Integrated X-ray powder diffraction software), disponibilizado pela mesma empresa do difratômetro, Rigaku.

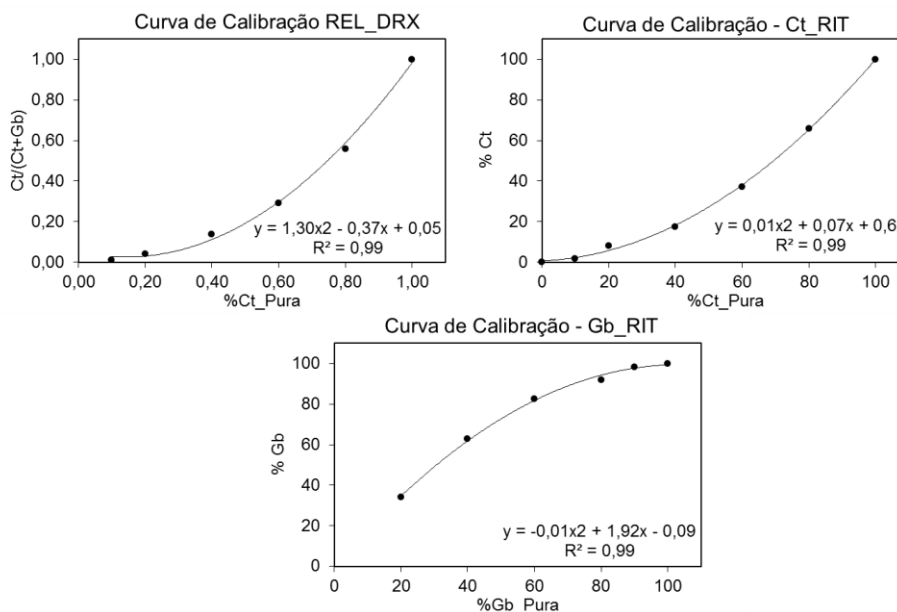
Os difratogramas obtidos foram submetidos ao método de Rietveld para quantificação dos teores em porcentagem da Ct e Gb (RIETVELD, 1969), no mesmo software. O método parte do ajuste dos difratogramas calculados aos experimentais, iniciando pela escolha do modelo estrutural de Ct mais bem adaptado aos dados; posteriormente é feita a definição manual dos pontos da linha de base; os ajustes das posições dos picos e refinamento dos dados, permitindo a obtenção da porcentagem da Ct e Gb.

Para minimização dos erros oriundos do equipamento foi feita a difração em diferentes proporções de minerais Ct e Gb puros (Figura 5). É possível observar que para a amostra com 100% de Ct, o pico do mineral está próximo de  $13^\circ 2\theta$ , a partir da inserção de diferentes proporções da Gb, o pico da Ct desloca-se para esquerda, mais próximo de  $12^\circ 2\theta$ . Também há deslocamento do pico da Gb quando há combinações com diferentes proporções da Ct. Pela intensidade dos picos vê-se que a Gb apresenta picos mais expressivos que a Ct, indicando maiores cristalinidades deste mineral em relação à Ct.



**Figura 5.** Difratogramas de caulinita (Ct) e gibbsitas (Gb) puros em diferentes concentrações.

Feitas as interpretações nos difratogramas, foram confeccionadas curvas de calibração entre as proporções dos minerais puros e os resultados obtidos pela DRX (Figura 6). As equações obtidas foram utilizadas para a correção dos valores da razão Ct/(Ct+Gb), Ct (%) e Gb (%), para minimização de erros oriundos da técnica.



**Figura 6.** Curvas de calibração do difratômetro de raios x a partir de minerais puros, e correlação da razão e porcentagem destes minerais determinados pelo Rietveld.

### 2.2.3.2 Granulometria

A análise granulométrica foi realizada pelo método da pipeta, utilizando uma solução de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como dispersante químico e agitação mecânica em aparato de baixa rotação, por 16 horas, seguindo metodologia preconizada pela Embrapa (2011).

### 2.2.3.3 Ferro amorfo e cristalino

A determinação dos teores de ferro relativo à totalidade dos óxidos de ferro pedogenéticos cristalinos extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato (Fed) seguiu a metodologia de Mehra e Jackson (1960). A determinação dos teores de ferro amorfo extraídos por oxalato de amônio (Feo) relativos aos óxidos de ferro pedogenéticos de baixa cristalinidade seguiu a metodologia citada por Camargo et al. (1986) adaptado de Schwertmann (1973).

## **2.2.4 Análises estatísticas**

### **2.2.4.1 Estatística descritiva**

Os dados foram submetidos à estatística descritiva após finalização das análises laboratoriais. Foram calculados: média, mediana, desvio padrão, assimetria, curtose, máximo, mínimo e coeficiente de variação. Foram feitas análises de regressão para confecção de uma curva de calibração após análise de difração em minerais puros (Figura 6), e entre a porcentagem da Ct dada por Rietveld e a razão  $Ct/(Ct+Gb)$ .

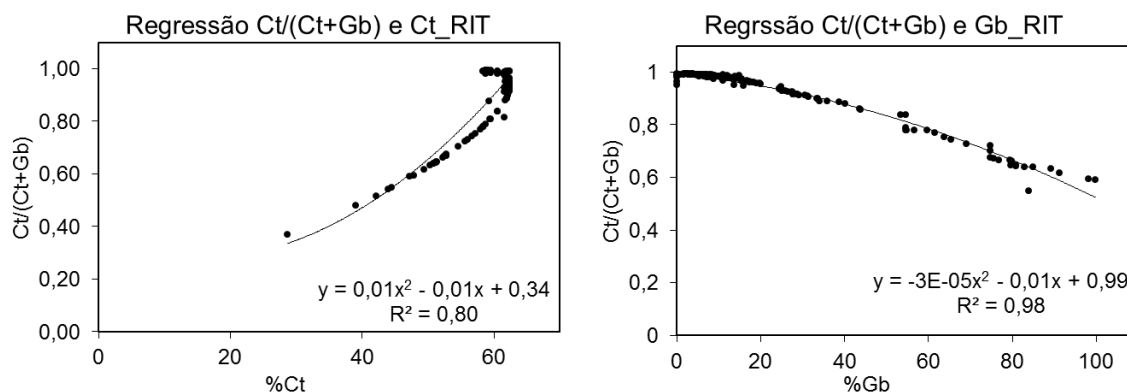
### **2.2.4.2 Geoestatística**

Para a caracterização do padrão da variabilidade espacial, dos valores observados foi utilizada a análise geoestatística (VIEIRA, 2000). Semivariogramas relacionando o vetor distância à semivariância foram construídos e modelos foram ajustados. Os valores foram interpolados pela krigagem ordinária para a construção de mapas de distribuição espacial.

## **2.3 Resultados e Discussões**

### **2.3.1 Caracterização da argila desferrificada dos solos**

O uso do Rietveld para quantificar a Ct e Gb ainda é pouco usual, pois exige que os difratogramas teóricos e experimentais sejam similares (RIETVELD, 1969). Porém Alves et al. (2008) e Corrêa et al. (2008) já quantificaram com eficiência os teores da Ct e Gb em Latossolos e o teor e cristalinidade da Ct em uma topossequência com Argissolos e Latossolos, respectivamente. Portanto foi realizada uma análise de regressão entre as porcentagens dos minerais dada pelo método de Rietveld e a razão  $Ct/(Ct+Gb)$  (Figura 7). A curva apresentou comportamento quadrático e diretamente proporcional para a Ct, quanto maiores os valores da razão, maiores são os conteúdos de Ct no solo. Indicando que para a quantificação dos minerais no solo, a metodologia pode ser utilizada.



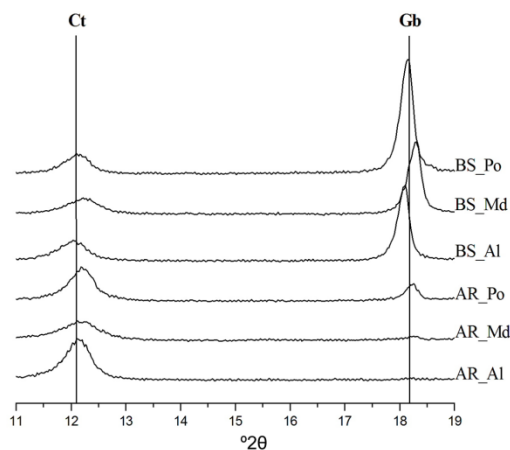
**Figura 7.** Correlação entre a relação Ct/(Ct+Gb) com as porcentagens de Ct dada pela metodologia de Rietveld.

A área de estudo trata-se de dois ambientes geológicos distintos: Arenito e Basalto, onde no Arenito esperam-se maiores conteúdos de Ct, como apontado por Costa et al. (2014) ao estudar a diagênese de Arenitos da bacia Araripe, Nordeste do Brasil e por Coringa et al. (2014) estudando a geoquímica de solos do Pantanal, formados a partir de sedimentos Arenosos. E no Basalto esperam-se maiores conteúdos de Gb, como apontado por Camargo et al., (2008), Cunha et al. (2005) e Ghidin et al. (2006), para Latossolos de Basalto no estado de São Paulo.

A combinação entre estes ambientes e as diversificações na cristalinidade dos minerais, influenciam nos resultados obtidos pelo Rietveld. Alves et al. (2008) apontam que a difração dos picos de Gb pode influenciar nos picos da Ct, dificultando a obtenção de índices de cristalinidades confiáveis. Como a DRX baseia-se na caracterização dos minerais a partir de sua cristalinidade, o teor estimado pelo Rietveld é fortemente influenciado pela cristalinidade dos minerais do solo.

Em solo, a Figura 8 apresenta os difratogramas característicos para cada compartimento geológico combinado com o compartimento geomorfológico. Pode-se observar que as intensidades dos picos são variáveis conforme a geologia e a geomorfologia. Para solos de Basalto as maiores intensidades são dos picos de Gb, enquanto para os solos de Arenito as maiores intensidades são dos picos da Ct. Os solos de Arenito altamente dissecados não apresentam presença dos picos de Gb, indicando as baixas taxas de pedogênese no ambiente. Para os solos do ambiente Arenítico moderadamente dissecado o pico da Gb tem presença pouco evidenciada,

e para o ambiente Arenítico pouco dissecado, o pico da Gb tem maior evidência, embora o da Ct ainda seja predominante no ambiente.



**Figura 8.** Difrátogramas característicos para os diferentes compartimentos geológicos e geomorfológicos do Planalto Ocidental Paulista. \*AR – Arenito; BS – Basalto; Al – Altamente; Md – Moderadamente; Po – Pouco.

As fases amorfas dos minerais presentes no solo não geram picos de difração fazendo com que o Rietveld quantifique apenas as formas mais cristalinas, que permitem a ocorrência de picos mais confiáveis (ALVES et al., 2008; RIETVELD, 1969). Pelos difratogramas da Figura 8, observa-se pelos picos da Ct, que esta não apresenta alta cristalinidade. O mesmo pode ser considerado para os picos da Gb em alguns compartimentos geomorfológicos do Arenito. Estes fatos podem dificultar a quantificação por Rietveld.

A geomorfologia baseada em níveis de dissecação apontam os estágios de evolução pedogênica (evolução do solo) e geomorfogênica (evolução da paisagem). Ambientes pouco dissecados apresentam taxa de pedogênese maior que a geomorfogênese, predominando formas de relevo mais lineares a convexas, que favorecem a drenagem e conseqüentemente as reações de intemperismo. Em contrapartida nos ambientes altamente dissecados as considerações são inversas, as taxas de geomorfogênese são maiores que as de pedogênese, favorecem o maior esculpimento da paisagem, e o predomínio de formas côncavas, que contribuem para a maior estagnação de água, e conseqüentemente condições menos favoráveis às reações de intemperismo.

Vasconcelos et al. (2013) ao estudarem o modelo da evolução pedogeomorfogênica da Serra da Canastra, observaram que a dinâmica do relevo desenvolvido a partir do processo de abatimento do terreno (maior dissecação da paisagem) causa ambientes de saturação e estagnação de água, e áreas mais planas melhores condições para a drenagem. Por sua vez, ambientes de maior estagnação de água favorecem o avanço da hidromorfia, resultando na formação de minerais amorfos e predominância da Ct (KAMPF et al., 2009), enquanto as áreas mais planas e bem drenadas favorecem o avanço da oxidação, tendo domínio de minerais mais cristalinos e maiores conteúdos de Gb (KAMPF et al., 1988; KER, 1994).

Para todas as amostras do POP, a largura a meia altura (LMA) da Ct apresentou variação entre 0,18 a 2,10 °2θ, com média de 0,50 °2θ, e da Gb apresentou variação entre 0,00 a 0,69 °2θ, e média de 0,05 (Tabela 1). Observa-se pelos valores médios e o intervalo, que a Gb, quando presente, é mais cristalina em relação à Ct. O Desvio Padrão (DP) para a Gt foi de 0,19 e para Gb de 0,10. O coeficiente de variação (CV) pode ser classificado como alto para o atributo dos dois minerais, porém para a Gb este ficou acima de 170 %, indicando que os valores da cristalinidade da Gb são apresentam maior variação para a área estudada. Os maiores CV's observados para os dados cristalográficos da Gb podem ser justificados pelas heterogeneidades da geologia e geomorfologia, que corroboram para diferentes ambientes de formação da Gb.

**Tabela 1.** Estatística descritiva dos atributos cristalográfico e porcentagem por Rietveld para os minerais caulinita e gibbsitas e relação Ct/(Ct+Gb), dos solos do Planalto Ocidental Paulista, obtidos por difração de raios X.

	Méd.	Mín.	Max.	DP	Ass.	CV
Lma_Ct	0,50	0,18	2,10	0,19	2,26	37,72
Lma_GB	0,05	0,00	0,69	0,10	2,77	178,78
Ct/(Ct+Gb)	0,96	0,37	0,99	0,09	-3,38	9,88
Ct_Rit	67,43	15,59	71,84	4,53	-5,50	6,71
Gb_Rit	44,84	34,04	100,00	19,88	1,89	44,34

\* LMA (°2θ) – largura a meia altura; RIT (%) – Rietveld; Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita; Med – média; Mín – Mínimo; Max – Máximo; DP – Desvio Padrão; Ass. – Assimetria; CV – Coeficiente de variação. Número amostral: 542.

A razão  $Ct/(Ct+Gb)$  apresentou média de 0,96 e variação entre 0,37 – 0,99, DP de 0,09 e baixo coeficiente de variação. A porcentagem dos minerais dada por Rietveld, após a transformação dos dados pela curva de calibração variou de 15 – 71% de Ct e 34 – 100 % de Gb. O CV da porcentagem da Ct é classificado como baixa e Gb como alto. A assimetria indica a tendência de distribuição das amostras, positiva a direita, e negativo à esquerda, quanto mais próximo de 0 mais simétrica é a distribuição. Para o banco de dados estudado a Gb (%) foi que a apresentou melhor simetria de distribuição.

Na Tabela 2 a estatística descritiva foi feita a partir de estratificação, para geologia, geomorfologia e a combinação entre geologia e geomorfologia. A estratificação das amostras permite a redução nos valores de CV, quando comparados para aqueles obtidos de área total, pois trabalha com a comparação entre ambientes mais próximos uns dos outros. Para os solos do ambiente Arenítico podem ser observados os minerais de menor cristalinidade, com as maiores médias da LMA para a Ct (0,51 °2 $\theta$ ) e Gb (0,15 °2 $\theta$ ), quando comparado aos solos do Basalto.

A porcentagem da Ct não diferenciaram ambientes pela geologia, porém a porcentagem de Gb foi de 82% para os solos do Basalto, e 35% para os solos de Arenito. A razão  $Ct/(Ct+Gb)$  também diferenciou os ambientes, 0,97 para o Arenito e 0,75 para o Basalto. Para o ambiente Arenítico foram observadas dezenas de amostras que não apresentavam picos da Gb, sendo atribuído a razão  $Ct/(Ct+Gb)$  o valor 1. Freitas et al. (2014) também notaram a ausência ou pouca intensidade dos picos de Gb, ao estudares Latossolos da Bahia, derivados de Arenitos do grupo Urucuia. Os solos predominantes no ambiente Arenítico são os Argilossos Vermelho-Amarelos, seguidos dos Latossolos Vermelhos, enquanto para o Basalto prenomina-se os Latossolos Vermelhos férricos.

As médias da razão encontrada em outros trabalhos para solos de Basalto estão entre 0,50 a 0,60, e acima de 0,80 para Arenito (CUNHA et al., 2005; CAMARGO et al., 2008; CAMARGO et al., 2013). As maiores médias do Basalto observadas neste estudo deve-se a correção dos valores pela curva de calibração. Ao serem transformados pela equação da curva os dados da razão são corrigidos, e o erro da estimativa da Ct é diminuído, aumento os valores da razão.



**Tabela 2.** Estatística descritiva dos atributos cristalográficos e porcentagens por Rietveld para os minerais caulinita e gibbsitas e relação Ct/(Ct+Gb), para os diferentes compartimentos geológicos e geomorfológicos do Planalto Ocidental Paulista, obtidos por difração de raios X.

	Lma_Ct*		Lma_GB		Ct/(Ct+Gb)		Ct_Rit		Gb_Rit		N	Solos**
	Med	CV	Med.	CV	Med.	CV	Med.	CV	Med.	CV		
Geologia												
AR	0,51	38,38	0,15	78,17	0,97	5,64	67,95	4,09	35,66	10,35	494	PVA e LV
BS	0,44	23,66	0,12	45,82	0,75	20,97	62,16	17,84	82,42	26,46	48	LVfe
Geomorfologia												
Al	0,57	45,06	0,17	91,47	0,97	5,67	67,66	5,42	36,64	24,22	105	PVA
Md	0,51	33,98	0,14	75,42	0,96	7,24	68,08	4,55	38,66	30,63	279	PVA e LV
Po	0,43	29,67	0,14	58,18	0,92	14,83	66,15	9,81	45,75	50,56	158	LV e PVA
Geologia_geomorfologia												
AR_Al	0,58	45,63	0,17	94,31	0,98	4,36	67,67	5,37	35,29	9,33	102	PVA
AR_Md	0,51	33,95	0,14	76,72	0,97	4,95	68,31	3,05	36,25	11,91	265	PVA e LV
AR_Po	0,43	31,52	0,15	63,29	0,97	7,60	67,41	4,68	34,78	6,00	127	LV e PVA
BS_Al	0,58	23,34	0,14	22,03	0,79	17,06	67,22	8,38	75,80	33,83	3	LVfe
BS_Md	0,41	25,62	0,10	32,29	0,79	18,96	63,71	15,32	77,23	29,95	14	LVfe
BS_Po	0,44	21,19	0,12	49,55	0,73	22,37	60,97	19,68	85,10	63,63	31	LVfe

\* LMA ( $^{\circ}2\theta$ ) – largura a meia altura; RIT (%) – Rietveld; Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita; Med – média; CV – Coeficiente de variação; AR – Arenito; BS – Basalto; Al – Altamente dissecado; Md – Moderadamente dissecado; Po – Pouco dissecado; PVA – Argissolo Vermelho Amarelo; LVfe – Latossolo férrico; LV – Latossolo Vermelho. \*\*O item solo indica a classe predominante para o compartimento em questão.

A estratificação entre os níveis de dissecação aponta que os minerais menos cristalinos estão nos ambientes altamente dissecados, e os mais cristalinos nos ambientes pouco dissecados, tanto para a Ct, como para a Gb. A porcentagem da Ct, semelhantemente a estratificação para a geologia, não diferenciou bem os níveis de dissecação, porém para a Gb são observados maiores teores para ambiente pouco dissecado (45%). A razão é maior (0,97) para o ambiente altamente dissecado e menor (0,92) para o pouco dissecado, embora a diferença entre as médias seja bem pequena.

A LMA da Ct para o ambiente Arenítico pouco dissecado apresentou média de 0,43  $^{\circ}2\theta$ , o moderadamente dissecado de 0,51  $^{\circ}2\theta$  e o altamente dissecado de 0,58  $^{\circ}2\theta$ . Para a LMA da Gb os ambientes altamente, moderadamente e pouco dissecados do Arenito apresentaram as seguintes médias 0,17  $^{\circ}2\theta$ , 0,14  $^{\circ}2\theta$  e 0,14  $^{\circ}2\theta$ , respectivamente. Para o Basalto o ambiente altamente dissecado apresentou a

maior média de LMA para Ct, 0,58 °2θ, seguindo do pouco dissecado, 0,44 °2θ, e do moderadamente dissecado, 0,41 °2θ. Para a LMA da Gb, o comportamento foi semelhante, 0,14 °2θ, 0,10 °2θ, e 0,12 °2θ, para os ambientes altamente, moderadamente e pouco dissecados, respectivamente. Sendo a Gb mais cristalina que a Ct para o ambiente Basáltico.

Pelo ambiente pouco dissecado apresentar as condições mais favoráveis para maiores taxas de pedogênese e conseqüentemente para formação de minerais mais cristalinos, esperava-se maiores cristalinidades neste ambiente, contudo o ambiente moderadamente dissecado que apresentou a menor média de LMA para Ct e Gb. Indicando que o ambiente moderadamente dissecado apresenta condições mais instáveis para formação dos minerais, por estar no intermédio dos níveis de dissecação.

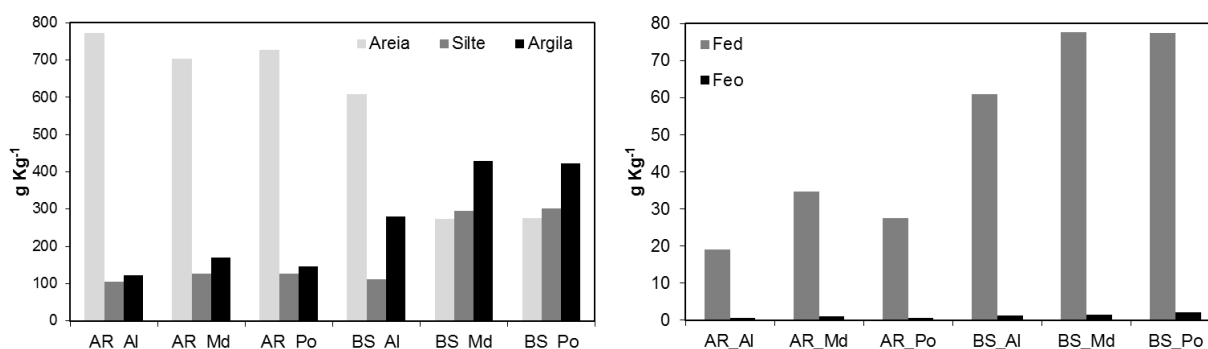
Para o ambiente Arenítico, são observados maiores valores médios de Ct, entre 67 – 68%, não havendo diferenciação evidenciada para os níveis de dissecação. Para o Basalto os ambientes altamente e moderadamente dissecados apresentam 67% e 63% de Ct, respectivamente e o ambiente pouco dissecado 60%. A Gb (%) apresentou as maiores médias no Basalto, aumento do ambiente altamente dissecado (75%) para o ambiente pouco dissecado (85%).

Para a razão Ct/(Ct+Gb) as maiores médias são predominantes no ambiente Arenítico e menores no Basáltico. Os níveis de dissecação no ambiente Arenito não apresentaram grandes variações nas médias, mais apresenta maior valor para o ambiente altamente dissecado. Para o Basalto os níveis de dissecação altamente e moderadamente dissecados apresentaram médias da razão igual a 0,79 e para o ambiente pouco dissecado de 0,73. Para estes ambientes a razão pode ser utilizada como indicador pedológico dos níveis de dissecação, indicando maiores conteúdos de Gb para o ambiente pouco dissecado de Basalto.

Os CV's são baixos para o ambiente Arenítico e médio para o Basáltico, indicando maiores variações para a razão no último ambiente. De modo geral os CV's foram menores para as amostras estratificadas, quando comparados aos obtidos para as amostras sem estratificação, e menores para o ambiente Basálticos, quando comparado ao Arenítico. O CV para a Ct (%) e a razão dos três níveis de dissecação do ambiente Arenítico e para a Ct (%) do ambiente altamente dissecado

do Basalto, são baixos e para a razão do ambiente altamente dissecado do Basalto é médio. Para os demais atributos e ambientes os CV's são classificados como altos.

Os resultados de granulometria e conteúdos de ferro amorfo (Feo) e ferro cristalino (Fed) concordam com os resultados obtidos para os atributos cristalográficos e conteúdos de Ct e Gb (Figura 9). O ambiente Arenítico apresenta os maiores conteúdos de areia, típico para solos originados desde material de origem, e no ambiente Basálticos as maiores médias de argila para os níveis moderadamente e pouco dissecados. Pela granulometria e atributos discutidos anteriores, é possível perceber que o ambiente mais intemperizado, com maiores taxas de pedogênese é o Basalto pouco dissecado, e menos intemperizado com maiores taxas de geomorfogênese o Arenito altamente dissecado.



**Figura 9.** Médias características da granulometria, ferro ditionito e oxalato, para os diferentes compartimentos geológicos e geomorfológicos do Planalto Ocidental Paulista. (Adaptado de: SILVA, 2016).

Os valores de Fe somam-se aos resultados já encontrados, são maiores para o ambiente Basáltico, pela constituição natural da rocha. Com maiores médias para os níveis moderadamente e pouco dissecados. Os resultados são típicos de solos em maiores estágios de evolução, como os Latossolos. Vasconcelos et al. (2013) obtiveram as mesmas evidências ao estudarem a evolução pedogeomorfológica da superfície cimeira da Serra da Canastra, MG, pela análise da razão Ct/(Ct+Gb), óxidos e hidróxidos de ferro, e formas amorfas e cristalinas de ferro.

### 2.3.2 Distribuição espacial dos atributos estudados

A Tabela 3 apresenta os parâmetros dos semivariogramas de melhor ajuste para os atributos estudados. Todos os atributos apresentaram estrutura de dependência espacial, expressa pelo semivariograma. Os teores de Ct (%) e Gb (%) e a razão ajustaram-se melhor ao modelo Gaussiano. A LMA da Ct ajustou-se ao modelo esférico e a da Gb ao modelo exponencial. O modelo esférico é citado com maior frequência para ajustes de atributos do solo (BAHIA, 2016; BAHIA et al., 2015; CAMBARDELLA et al., 1994). Enquanto o modelo Gaussiano é adotado para fenômenos mais regulares e contínuos (ISSAKS; SRIVASTAVA, 1989). O ajuste das variáveis ao modelo Gaussiano aponta a suavidade das distribuições destas no espaço.

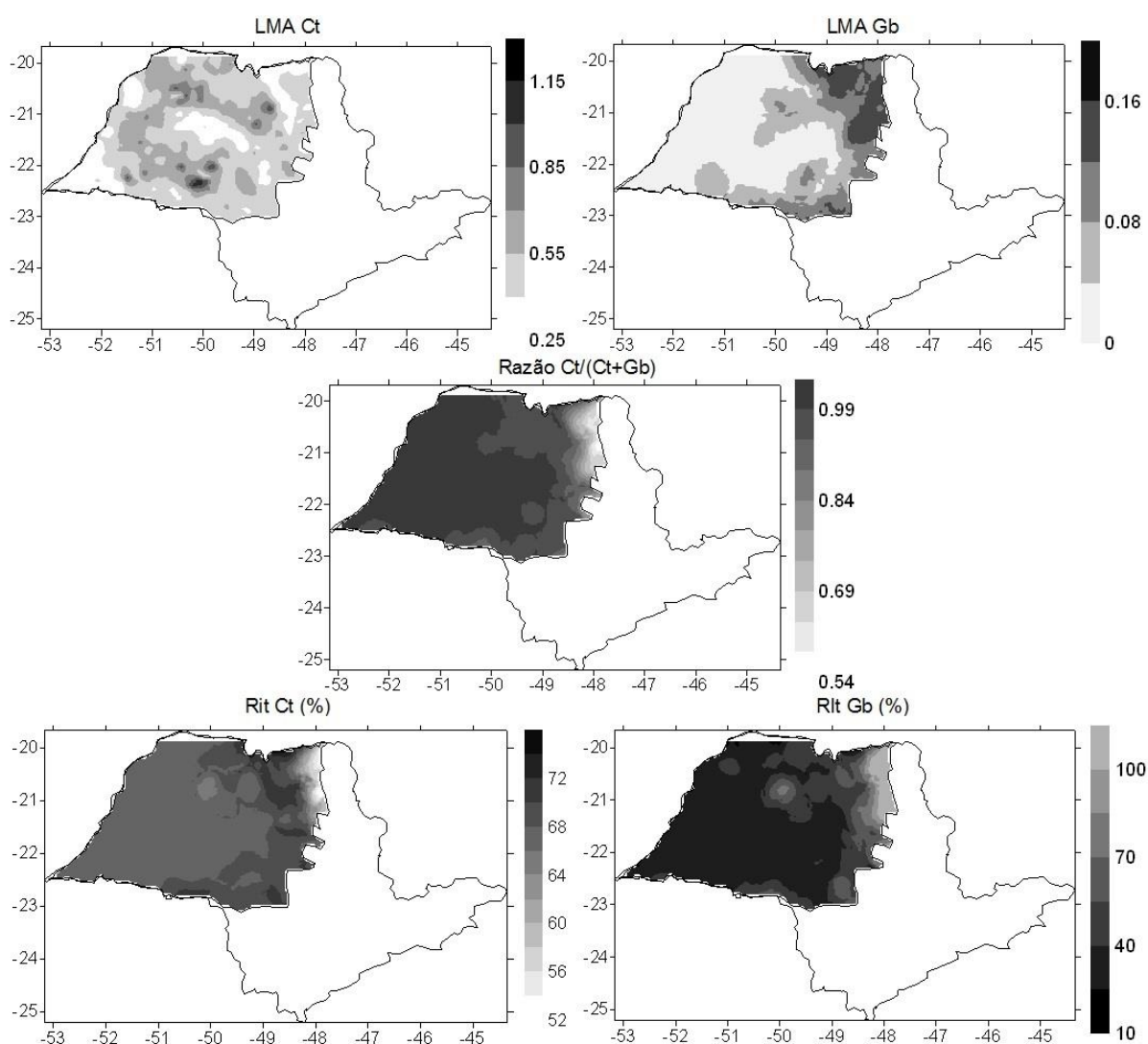
**Tabela 3.** Parâmetros dos variogramas de melhor ajuste na largura a meia altura (LMA), área superficial específica e porcentagem por Rietveld da Ct e Gb, e razão Ct/(Ct+Gb).

Atributo	Modelo	C <sub>0</sub>	C <sub>0</sub> +C <sub>1</sub>	A (km)	R <sup>2</sup>	SQR
LMA_Ct	Esférico	0,004	0,029	55,00	0,80	1,61 x 10 <sup>-5</sup>
LMA_Gb	Exponencial	0,006	0,012	954,00	0,95	6,67 x 10 <sup>-7</sup>
Rz_Ct/(Ct+Gb)	Gaussiano	0,001	2,85	496,08	0,99	0,038
RT_Ct	Gaussiano	0,001	3,012	509,85	0,99	0,032
RT_Gb	Gaussiano	0,001	2,998	512,96	0,99	0,606

\*Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita; C<sub>0</sub> – Efeito pepita; C<sub>0</sub>+C<sub>1</sub> – patamar; A – Alcance (Km); R<sup>2</sup> – Coeficiente de determinação do modelo ajustado; SQR – Soma dos quadrados dos resíduos.

O alcance variou de 55 – 954 km, os maiores alcances estão associados a menor variabilidade dos atributos. Viscarra-Rossel et al. (2010) ao mapear a mineralogia dos solos da Austrália observaram alcances entre 20 a 1425 km, Marques Jr et al. (2015) obtiveram alcances entre 189 a 589 km, ao mapear os micronutrientes do estado de São Paulo. Camargo et al. (2008) obtiveram alcance de 26 m ao mapear a razão Ct/(Ct+Gb) em um área de 1 ha no estado de São Paulo.

Os mapas de distribuição espacial associaram os menores valores da LMA da Ct com as regiões do Basalto e as regiões pouco dissecadas, e maiores na região do Arenito e altamente dissecada (Figura 10). A LMA da Gb apresentou os menores valores na região dos Arenitos, porém não indica a menor cristalinidade do mineral nesta região. Como já citado alguns solos do Arenito não apresentaram picos evidentes da Gb, logo não apresentaram LMA do cristal, sendo atribuído a variável o valor 0. Portanto a região com menores médias indicam a ausência dos picos da Gb.



**Figura 10.** Mapas de distribuição espacial da largura a meia altura (LMA) e porcentagem por Rietveld da Ct e Gb, e razão Ct/(Ct+Gb).

Na zona leste do mapa, quando se inicia a transição Arenito-Basalto, ficou evidente a presença de Gb menos cristalinas, e na extremidade já em Basalto é

evidente a presença da Gb mais cristalina. A relação da LMA da Gb com a geomorfologia é pouco evidente, porém é possível afirmar que nos ambientes moderadamente e altamente dissecados são observados os menores valores de LMA, indicando que na região não é possível observar o pico da Gb que possibilita a quantificação da LMA.

O mapa da razão  $Ct/(Ct+Gb)$  apresentou comportamento ao mapa da LMA da Gb, pois onde não havia a presença do pico da Gb foi atribuído a razão o valor 1. Observa-se nas regiões de Basalto, no leste e sul do POP, que são evidentes os menores valores da razão, indicando predomínio de Gb sobre Ct, e na maior parte do POP evidenciam-se as maiores razões atribuídas ao Arenito. Quando comparado ao mapa de geomorfologia, os menores valores da razão estão associados ao ambiente pouco dissecado na porção leste do POP, os maiores aos ambientes altamente e moderadamente dissecados.

] Entre os mapas dos teores de Ct e Gb observa-se comportamento contrário, os maiores valores de Ct estão associados aos menores de Gb, que predominam do centro a oeste do POP, onde é predominante a geologia Arenítica e a dissecação moderada. Enquanto os maiores valores de Gb podem ser associados aos ambientes de Basalto pouco dissecados. Os mapas dos atributos apontam que tanto a geologia, como a geomorfologia condicionam ambientes característicos para a formação da Ct e Gb, podendo ser utilizados como pedoindicadores para a compartimentalização dos ambientes.

Silva (2016) estudando a cristalinidade da hematita e goethita para os solos do POP observou que a LMA destes óxidos permite boa diferenciação dos ambientes quanto à geomorfologia. Teixeira (2015) estudando a suscetibilidade magnética (capacidade de magnetização do solo) em uma pequena área do POP observou que ao trabalhar com maiores escalas a geomorfologia, é o fator de maior influência sobre o atributo. O estudo de variáveis em menores escalas de trabalho envolvem maiores influências da geologia e clima, enquanto em maiores escalas a geomorfologia e as classes de solo exercem maiores influências (ANDERSON et al., 2003).

Viscarra-Rossel (2011) verificaram que a precipitação, elevação e geologia são os principais preditores para a modelagem da Ct nos solos da Austrália. O autor

explica que o clima, a matéria orgânica, a classe de solo, a topografia e o tempo interagem juntamente influenciando na formação, abundância e distribuição dos minerais, pois controlam a movimentação da água, que regem as reações do intemperismo, como foi observado para os solos do POP.

Camargo et al. (2008) correlacionaram as formas do relevo com a formação da cristalinidade dos minerais, apontando que as relações do solo são entendidas por meio dos padrões de distribuição destes nas paisagens, auxiliando no entendimento e na identificação dos ambientes de formação dos minerais. Os autores verificaram que em áreas côncavas-convexas estão presentes as menores médias de LMA do cristal da Gb, quando comparada com as áreas lineares. Os resultados dos autores corroboram com os observados neste estudo, os ambientes moderadamente dissecados, onde há equilíbrio entre as formas côncavas e convexas, apresentaram as menores médias de LMA para a Ct e Gb, enquanto no ambiente pouco dissecado, onde predominam as formas lineares, foram observadas as maiores médias da LMA.

Silva Jr et al. (2012) observaram que as distribuições das classes de solos estão associadas principalmente as formas do relevo, sendo este o principal fator por maiores variabilidades de atributos em ambiente convexos, que em ambientes, lineares. Segundo Daniels e Hammar (1992) a variabilidade dos atributos é consequência das formas da paisagem, e a geoestatística auxilia na transferência destas informações quando consideram a geomorfologia da área estudada.

## **2.4 Conclusões**

A cristalinidade e os teores de caulinita e gibbsita a são influenciados espacialmente pela geologia e pelo nível de dissecação da paisagem, podendo ser consideradas como importantes indicadores pedoambientais para a caracterização dos ambientes no Planalto Ocidental Paulista.

Os ambientes de geologia Arenítica apresentam os maiores teores de caulinita de menor cristalinidade, quando comparado aos ambientes de Basalto que apresentam maiores conteúdos de gibbsita de maior cristalinidade.

## 2.5 Referências Bibliográficas

ALVES, M. E.; MASCARENHAS, Y. P.; VAZ, C. M. P. Comparação de procedimentos de quantificação de caulinita e gibbsita na fração argila desferrificada de Latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 2, p. 569–577, 2008.

ANDERSON, M. C.; KUSTAS, W. P.; NORMAN, J. M. Up scaling and Downscaling - A Regional View of the Soil–Plant–Atmosphere Continuum. **Agronomy Journal**, v. 95, p. 1408–1423, 2003.

BAHIA, A. S. R. DE S. **Estimação de atributos do solo por e suscetibilidade magnética no contexto da paisagem**. 2016. 148 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Jaboticabal, 2016.

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

CAMARGO, L. A.; MARQUES JR, J.; PEREIRA, G. T.; BAHIA, A. S. R. S. Clay mineralogy and magnetic susceptibility of Oxisols in geomorphic surfaces. **Scientia Agricola**, v. 71, n. 3, p. 244–256, 2014.

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**, v. 251–252, n.8, p. 124–132, 2015.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JR, J.; PEREIRA, G. T. Spatial correlation between the composition of the clay fraction and contents of available phosphorus of an Oxisol at hillslope scale. **Catena**, v. 100, n. 1, p. 100–106, 2013.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JR, J.; PEREIRA, G. T.; HOVART, 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**, v. 32, n. 4, p. 2269–2277, 2008.

CAMARGO, L. A. **Relações Entre Mineralogia Da Argila, suscetibilidade magnética e adsorção de fósforo Em Latossolos Da Região De Jaboticabal - Sp**. 2013. 112f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Jaboticabal, 2013.



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**. Instituto Agronômico, Campinas, 1986. (96 pp.).

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**, v. 58, 1501-1511, 1994.

CAMPOS, M. C. C.; MONTANARI, R.; MARQUES JR, J.; PEREIRA, G. T.; SOUZA, Z. M. Caracterização de Argissolos em diferentes segmentos de vertente na região de Jaboticabal, Sp. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 55, n. 4, p. 251–259, 2012.

COELHO, M. R.; VIDAL-TORRADO, P. Desenvolvidos De Arenito Do Grupo Bauru. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 1, p. 495–507, 2003.

CORINGA, E. D. A. O.; COUTO, E. G.; TORRADO, P. V. Geoquímica de solos do pantanal norte, Mato Grosso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, n. 6, p. 1784–1793, 2014.

CORRÊA, M. M.; KER, J. C.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M. P. F.; CURI, N. Propriedades Cristalográficas De Caulinitas De Solos Do Ambiente Tabuleiros Costeiros, Amazônia E Recôncavo Baiano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 4, p. 1857–1872, 2008.

COSTA, A. B. S.; CÓRDOBA, V. C.; SÁ, E. F. J.; SCHERER, C. M. S. Diagênese dos arenitos da Tectonossequência Rifte na Bacia do Araripe, NE do Brasil. **Brazilian Journal of Geology**, v. 44, n. 3, p. 457–470, 2014.

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. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, n. 5, p. 81–90, 2005.

DANIELS, R. B.; HAMMER, R. D. **Soil geomorphology**. New York, John Wiley, 1992. 236p.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: SNLCS, 2011. 225 p

ESPINDOLA, C. R. **Retrospectiva crítica sobre a pedologia**. Campinas: Editora UNICAMP; 2008.

FERNANDES, L. A. Mapa litoestratigráfico da parte oriental da Bacia Bauru (PR, SP, MG), escala 1:1.000.000. **Boletim Paranaense de Geociências**, n. 55, p. 53–66, 2004.

FERNANDES, L. A.; CASTRO, A. B. DE; BASILICI, G. Seismites in continental sand sea deposits of the Late Cretaceous Caiuá Desert , Bauru Basin, Brasil. **Sedimentary Geology**, v. 199, p. 61–64, 2007.

FREITAS, P. L.; POLIDORO, J. C.; SANTOS, H. G.; PRADO, R. B.; CALDERANO, S. B.; GREGORIS, G.; MANZATTO, C. V.; DOWICH, I.; BERNARDI, A. C. C. Identificação E Caracterização Físico-Química De Latossolos De Textura Arenosa E Média Da Região Oeste Da Bahia. **Caderno de Geociências**, v. 11, n. 1–2, p. 83–93, 2014.

FURIAN, S.; BARBIÉRO, 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**, v. 106, n.1–2, p. 83–100, 2002.

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

ISAAKS, E. H.; R. M. SRIVASTAVA. **Applied geostatistics**. Nova York: Oxford University Press. 561pp., 1989.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis**. 2ed. Madison, 1985, 930p.

KÄMPF, N.; RESENDE, M.; CURI, N. Iron oxides in Brazilian Oxisols. In: **International Soil Classification**, Workshop, 8., Rio de Janeiro. Proceedings, Classification, characterization and utilization of Oxisols. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS/ SMSS/USDA-SCS/UPR, 1988. p. 71-77.

KÄMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J.J. Intemperismo e ocorrência de minerais no ambiente do solo. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. (Eds.), **Química e Mineralogia de Solos**, Parte I – Conceitos Básicos. Viçosa (MG): SBCS, 2009. cap. 5, p. 333-380.

KER, J. C. Latossolos Do Brasil: uma revisão. **Geonomos**, v. 5, n. 1, p. 17–40, 1994.

LIU, Y.; LV, J.; ZHANG, B.; BI, J. Science of the Total Environment 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. 450–451, p. 108–119, 2013.

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

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., editor. **National conference on clays and clay mineral**. Washington: Pergamon Press, 1960. p. 317– 342

MONTANARI, R.; MARQUE 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 Agronômica**, v. 41, n. 2, p. 191–199, 2010.

MULDER, V. L.; PLOTZE, M.; BRUIN, S.; SCHAEPMAN, M. E.; MAVRIS, C.; KOKALY, R. F.; EGLI, M. Quantifying mineral abundances of complex mixtures by coupling spectral deconvolution of SWIR spectra (2.1-2.4  $\mu\text{m}$ ) and regression tree analysis. **Geoderma**, v. 207–208, n. 1, p. 279–290, 2013.

PADARIAN, J.; MINASNY, B.; MCBRATNEY, A. B. Using Google's cloud-based platform for digital soil mapping. **Computers & Geosciences**, v. 83, n. 6, p. 80–88, 2015.

RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65–71, 1969.

SANCHEZ, M. G. B.; MARQUES JR, J.; SIQUEIRA, D. S.; CAMARGO, L. A.; PEREIRA, G. T. Delineation of specific management areas for coffee cultivation based on the soil-relief relationship and numerical classification. **Precision Agriculture**, v. 14, n. 2, p. 201–214, 2013.

SCHWERTMANN, U. Use of oxalate for Fe extraction from soils. **Canadian Journal of Soil Science**, v.53, p.244-246, 1973.

SILVA JÚNIOR, J. F.; SIQUEIRA, D. S.; MARQUES JR, J.; PEREIRA, G. T. Classificação numérica e modelo digital de elevação na caracterização espacial de atributos dos solos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 4, p. 415–424, 2012.

SILVA, L. S. **Mineralogia Da Fração Argila Dos Solos Do Planalto Ocidental Paulista**. 2016. 83 f. Dissertação (Mestre em Agronomia Ciência do Solo). Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinária, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Jaboticabal, 2016.

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**, v. 26, n. 4, p. 425–431, 2010.

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

TEIXEIRA, D. D. B. **Suscetibilidade magnética e análise de incertezas em mapeamento de solos**. 2015. 105f. Tese (Doutorado em Agronomia Produção Vegetal). Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinária, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Jaboticabal, 2015.

TEIXEIRA, D. D. B.; BICALHO, E. S.; PANOSO, A. R.; CERRI, C. E. P.; PEREIRA, G. T.; LA SCALA JR, N. Spatial variability of soil CO<sub>2</sub> emission in a sugarcane area characterized by secondary information. **Scientia Agricola**, v. 70, n. 3, p. 195–203, 2013.

VASCONCELOS, V.; CARVALHO JR, O. A.; MARTINS, E. S.; COUTO JR, A. F.; GUIMARÃES, R. F.; GOMES, R. A. T. Modelo De Evolução Pedogeomorfológica Da Serra Da Canastra, Mg Pedogeomorphological Evolution Model Of Serra Da Canastra, MG Palavras-chave: Informações sobre o Artigo. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v. 14, n. 2, p. 197–212, 2013.

VASCONCELOS, V.; MARTINS, E. S.; CARVALHO JR, O. A.; MARQUES JR, J.; SIQUEIRA, D. S.; COUTO JR, A. F.; GUIMARÃES, R. F.; GOMES, R. A. T.; REATTO, A. Sistema de classificação geomorfométrica baseado em uma arquitetura sequencial em duas etapas: árvore de decisão e classificador espectral, no parque nacional Serra Da Canastra. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v. 13, n. 2, p. 171–186, 2012.

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.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; BUI, E. N.; CARITAT, P.; MCKENZIE, N. J Mapping iron oxides and the color of Australian soil using visible – near - infrared reflectance spectra. **Journal of Geophysical Research**:, v. 115, n. September, p. 1–13, 2010.

VISCARRA ROSSEL, R. A. Fine-resolution multiscale mapping of clay minerals in Australian soils measured with near infrared spectra. **Journal of Geophysical Research: Earth Surface**, v. 116, n. 4, p. 1–15, 2011.

VISCARRA-ROSSEL, R. A.; CHEN, C. Digitally mapping the information content of visible-near infrared spectra of surficial Australian soils. **Remote Sensing of Environment**, v. 115, n. June, p. 1443–1455, 2011.

VISCARRA-ROSSEL, R. A.; WEBSTER, R. Predicting soil properties from the Australian soil visible – near infrared spectroscopic database. **European Journal of Soil Science**, v. 63, n. December, p. 848–860, 2012.

### **CAPÍTULO 3 – Uso da espectroscopia de reflectância difusa para quantificação indireta da razão entre caulinita e gibbsita no Planalto Ocidental Paulista**

**Resumo** – O uso da espectroscopia de reflectância difusa (ERD) vem ganhando destaque na quantificação de atributos do solo, por sua facilidade e praticidade de obtenção de dados. O presente estudo teve como objetivos avaliar o potencial de diferentes metodologias aplicadas às curvas espectrais, dada pela técnica de ERD, para estimativa da razão entre caulinita (Ct) e gibbsita (Gb), e caracterizar a variabilidade espacial da razão para o Planalto Ocidental Paulista. O estudo foi realizado no Planalto Ocidental Paulista, área com 13 milhões de hectares, 2 milhões cobertos por Basaltos e 11 milhões por Arenitos. Foram coletadas 600 amostras na camada de 0,0 – 0,20 m, próximas às rodovias com espaçamento variando de 10 a 60 km entre os pontos. Curvas de calibração foram construídas com minerais puros para as técnicas de difratometria de raios-x (DRX) e ERD. A razão  $Ct/(Ct+Gb)$  foi determinada por DRX, e por três metodologias aplicadas as curvas espectrais: contínuo removível (CR); relação direta do vale (RDV) e por análise multivariada por regressão mínima dos quadrados parciais (PLSR). O procedimento por CR apresentou médias mais próximas às médias observadas pela DRX, 0,90 e 0,92, respectivamente. Enquanto a RDV superestimou a razão apresentando média de 1,32. A ERD permitiu a estimativa da razão  $Ct/(Ct+Gb)$  para os diferentes compartimentos geológicos e geomorfológicos do POP, para os procedimentos CR e RDV. O procedimento da CR permitiu a confecção de modelos mais eficientes, quanto àqueles obtidos pela RDV e PLSR. Portanto, a ERD é uma técnica que apresenta resultados que incentivam o trabalho com grande número de amostras, garantindo a estimativa de atributos do solo.

**Palavras-chave:** Contínuo removível, Difratometria de raios-x, Pedometria, Arenito, Basalto.

### 3.1 Introdução

O estudo dos minerais da fração argila auxilia a compreensão de diversas propriedades dos solos, pois governam diferentes comportamentos e funções, participam de ciclos biogeoquímicos e são formados conforme a geologia e geomorfologia locais (VISCARRA-ROSSEL, 2011). O Planalto Ocidental Paulista (POP) tem uma área de aproximadamente 13 milhões de hectares, sendo uma potencia agrícola em produção de citros, açúcar e álcool, e maior parte de sua extensão é coberta de solos formados a partir de Arenitos (FERNANDES et al., 2008). A riqueza em quartzo e óxidos de silício dos Arenitos resulta em solos ricos em minerais 1:1, como a caulinita (Ct) e óxidos de alumínio como a gibbsita (Gb) (COELHO; VIDAL-TORRADO, 2003; FURIAN et al., 2002), sendo estes os minerais predominantes da fração argila para alguns compartimentos do POP, como observado por Silva (2016).

A Ct e Gb interferem em diversos processos físico químicos do solo, como na formação de agregados (CAMARGO et al., 2008a), porosidade do solo, retenção de água, drenagem, reações de troca, adsorção de cátions (MELLO; WYPYCH, 2009), estoque de gases como o dióxido de carbono (AUSTIN, 2011; AUSTIN; SCHROEDER, 2014) entre outros. O estudo destes minerais é convencionalmente realizado por meio da difração de raios X (DRX), técnica que exige diferentes reagentes, muito tempo de preparo e mão de obra, tornando a prática onerosa e impraticável de ser realizadas em áreas como o POP.

A espectroscopia de refletância difusa (ERD) é uma técnica menos convencional, que devido a facilidade para obtenção dos resultados, está ganhando destaque em diversas aplicações na ciência do solo. Diversos autores apontam a ocorrência de faixas nas curvas espectrais em que minerais e outros atributos do solo podem ser observados e caracterizados (DEMATTÊ; TERRA, 2014; MULDER et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2016; PIZARRO et al., 2001; VISCARRA-ROSSEL, 2011; VISCARRA-ROSSEL et al., 2016)

A eficiência da técnica já foi comprovada na estimativa de óxidos de ferro para solos do estado de São Paulo (BAHIA et al., 2015), para Ct em solos da Austrália (VISCARRA-ROSSEL, 2011) e para solos do Marrocos (MULDER et al., 2013) e para Gb de materiais de fundição (DANDO; DANDO, 2010). A

ERD é uma técnica rápida, fácil, e já apresenta resultados encorajadores que permitem a análise de grande quantidade de amostras possibilitando o mapeamento de grandes extensões territoriais (BAHIA et al., 2015; VISCARRA-ROSSEL, 2011),

Com base em estudos que apontam a ocorrência da Ct e da Gb em diferentes faixas das curvas espectrais (DANDO; DANDO, 2010; MELO FILHO et al., 2014; DEMATTÊ et al., 2000; GALVÃO et al. 2001; MULDER et al., 2013; VISCARRA-ROSSEL, 2011) fundamentou-se a hipótese que por meio da ERD é possível estimar a razão entre Ct e Gb e permitir o trabalho com grande número de amostras. Assim sendo o presente estudo teve como objetivo avaliar o potencial de diferentes metodologias aplicadas às curvas espectrais, dada pela técnica de espectroscopia de reflectância difusa, para estimativa da razão entre caulinita e gibbsita, e caracterizar a variabilidade espacial da razão para o Planalto Ocidental Paulista.

## **3.2 Material e Métodos**

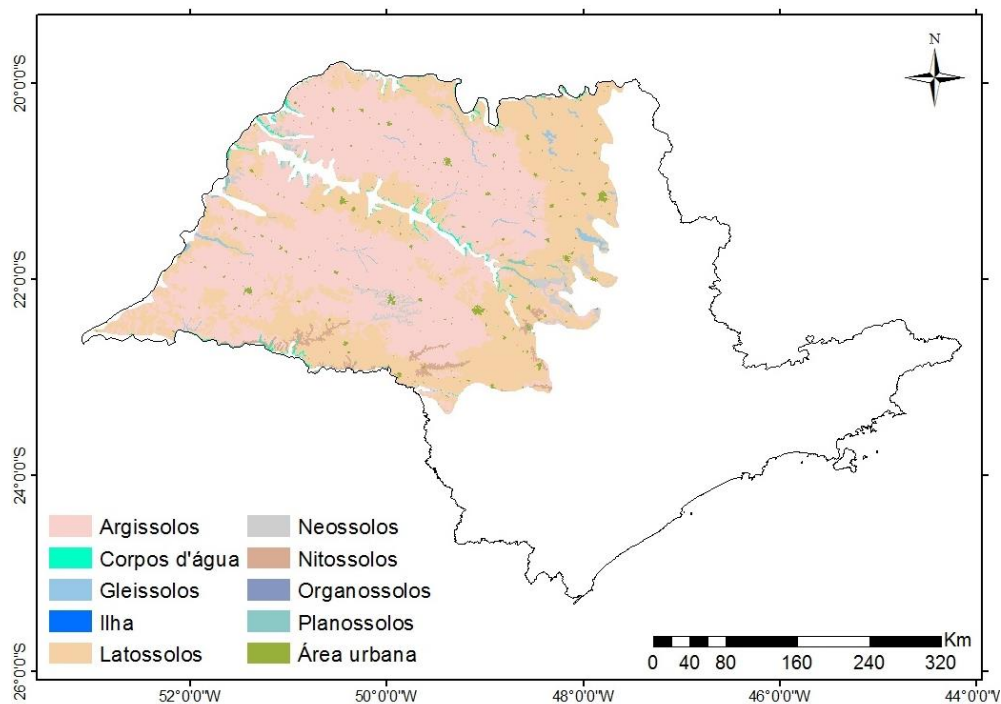
### **3.2.1 localização da área de estudo**

A área de estudo foi o Planalto Ocidental Paulista (POP), com extensão de 13 milhões de hectares (aproximadamente 48% do Estado de São Paulo). Os solos de maior ocorrência são Argissolos e Latossolos (Figura 1). Na região norte e noroeste do POP prevalecem o clima tropical com estação seca de inverno, enquanto que na região sul prevalece o clima temperado úmido com verão quente. Na parte leste e sudeste o clima é temperado úmido com inverno seco e verão quente. Nestas regiões pode ser subclassificado em mais 4 variações de acordo com Thornthwaite. A vegetação natural da área era composta por Mata Atlântica na região oeste e Cerrado na região leste e sudoeste, sendo o uso atual mais representativo o cultivo de cana-de-açúcar e pastagem.

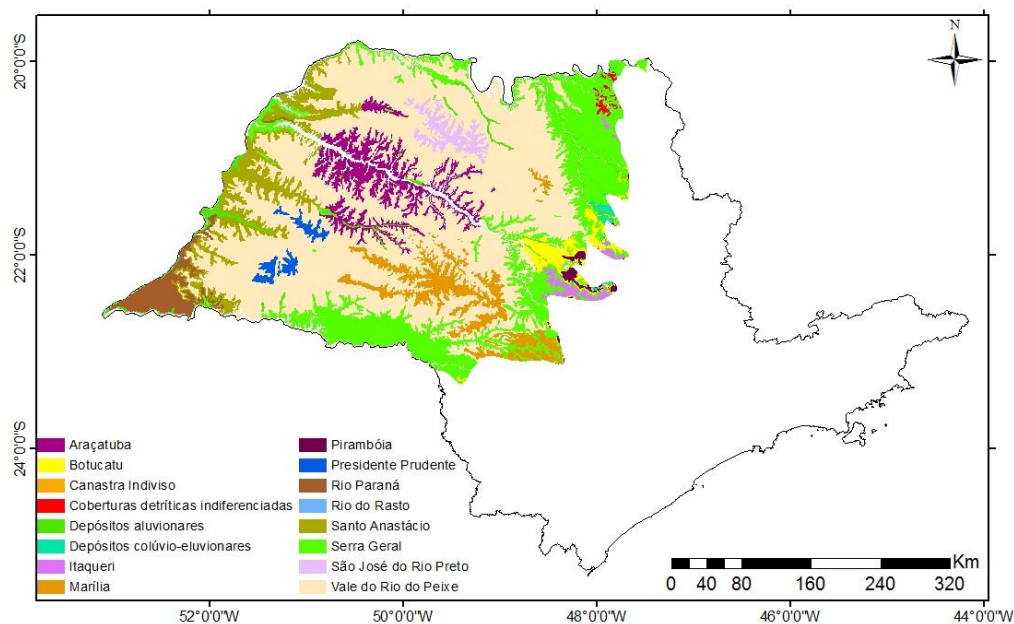
A geologia é caracterizada principalmente por sedimentos arenosos, argilosos e cascalho, rochas vulcânicas de composição básica e sequências sedimentares, principalmente psamíticas, podendo incluir piroclásticas. Dos 13 milhões de hectares do POP, aproximadamente 2 milhões de hectares são



ocupados por Basalto (15,5%), da formação Serra Geral, e o restante por Arenitos, sendo 7,4 milhões hectares pela Formação Vale do Rio do Peixe (57,1%) e 3,6 milhões de hectares por outras formações sedimentares (27,5%), Figura 2, (FERNANDES et al., 2007; FERNANDES, 2004).

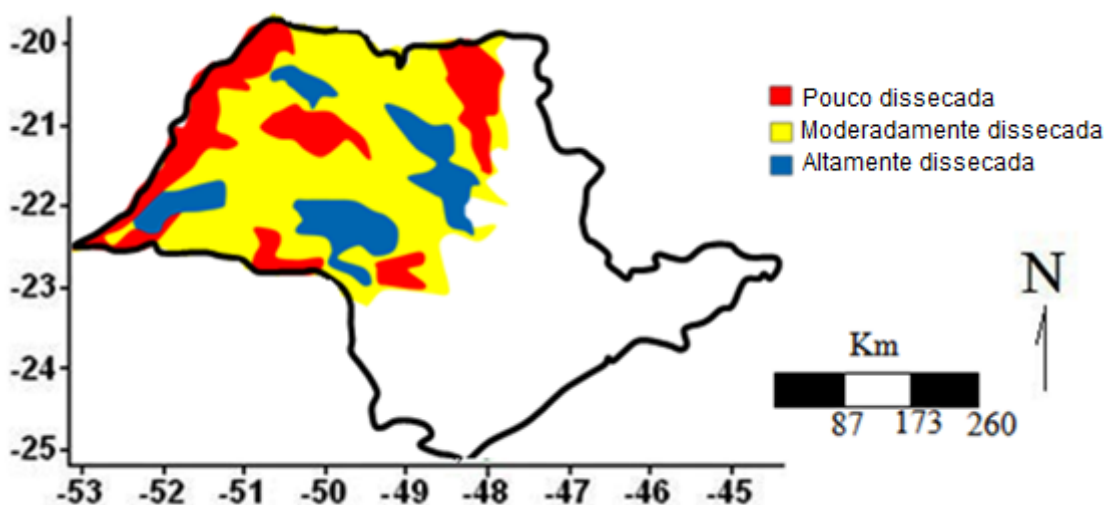


**Figura 1.** Mapa pedológico do Planalto Ocidental Paulista (Escala: 1:300.000).  
FONTE: Instituto Agrônomo de Campinas.



**Figura 2.** Mapa geológico atualizado do Planalto Ocidental Paulista (escala semi-detalhada 1:200.000). Extraído de: Fernandes et al. (2007).

Baseando-se na classificação geomorfométrica proposta por Vasconcelos et al. (2012), que classifica as formas da paisagem como expressão da evolução pedogeomorfológica, foi proposto o mapa de unidades de dissecação, em três níveis: pouco dissecada, moderadamente dissecada e altamente dissecada (Figura 3). As unidades de dissecação foram relacionadas aos modelos de relação solo-paisagem, ligados ao balanço pedogênese (taxa de formação do solo) – geomorfogênese (taxa de evolução da paisagem) (ESPINDOLA, 2008).

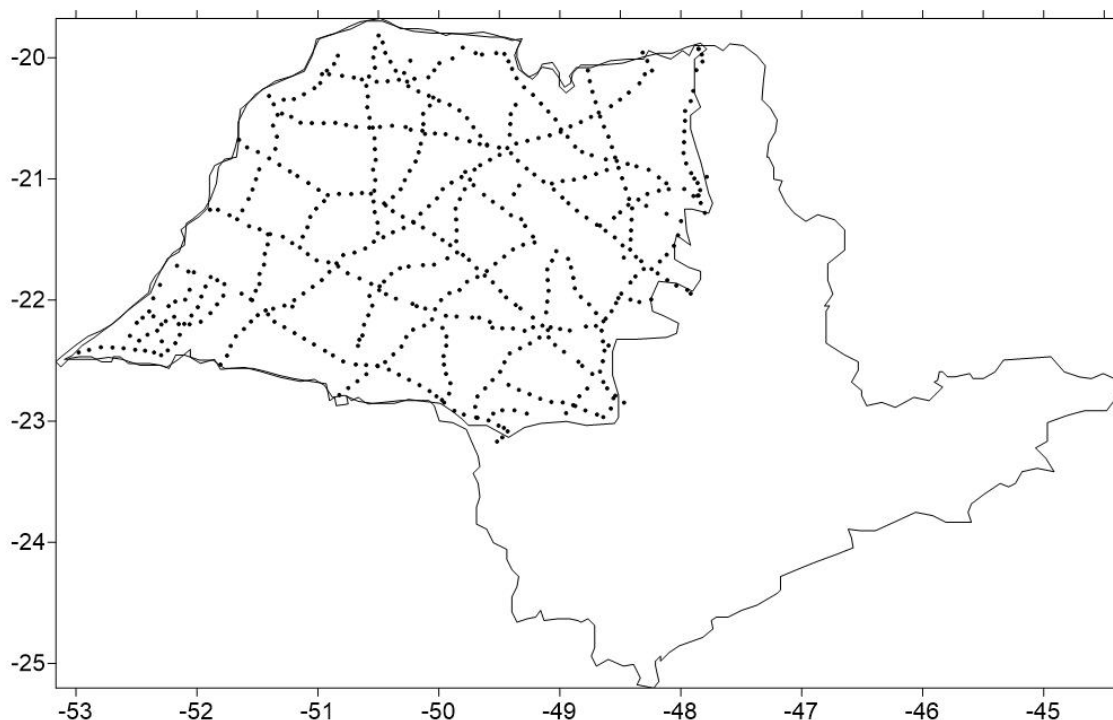


**Figura 3.** Proposta de unidades de dissecação da paisagem para o Planalto Ocidental Paulista.

### 3.2.2 Planejamento amostral

Com base no arquivo de rodovias do Estado fornecidas pelo Departamento de Estradas e Rodagem foi elaborado o plano de amostragem utilizando a ferramenta ET GeoWizards no ArcView 9.3. Houve boa distribuição espacial dos pontos planejados, garantindo a representatividade dos compartimentos majoritários. Foram coletadas 600 amostras (Figura 4) na camada de 0,0-0,2 m próximo às rodovias do Estado de São Paulo em locais representativos e que tenham sofrido mínima interferência antrópica. O espaçamento mínimo entre as amostras foi de 10 km e o espaçamento máximo foi de 60 km. A definição do número de pontos foi fundamentada na experiência adquirida em trabalhos passados realizados na região do Planalto

Ocidental e transição com Cuestas Basálticas utilizando a técnica geoestatística (TEIXEIRA et al., 2013; MARQUES Jr et al., 2015).



**Figura 4.** Planejamento amostral ao longo das 5 principais rodovias que cortam o Planalto Ocidental de sudeste a noroeste.

### 3.2.3 Análises por difração de raios X (DRX)

A argila foi submetida à técnica de difratometria de raio x (DRX), inicialmente foi separada da amostra de solo pelo método de centrifugação (JACKSON, 1985). Posteriormente foram eliminados os óxidos de ferro pelo método ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), segundo Mehra e Jackson (1960), e peneirada em malha de 0,10 mm. Os minerais da fração argila caulinita (Ct) e gibbsita (Gb) foram caracterizados por DRX com material sem orientação (em pó). O difratômetro utilizado foi o Mini-Flex II- Rigaku, empregando-se cátodo de cobre com monocromador e radiação  $\text{K}\alpha$  (20mA, 30Kv). O intervalo de varredura empregado foi de 11 a  $20^\circ 2\theta$  para a caracterização da Ct e Gb, com velocidade de  $1^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$ .

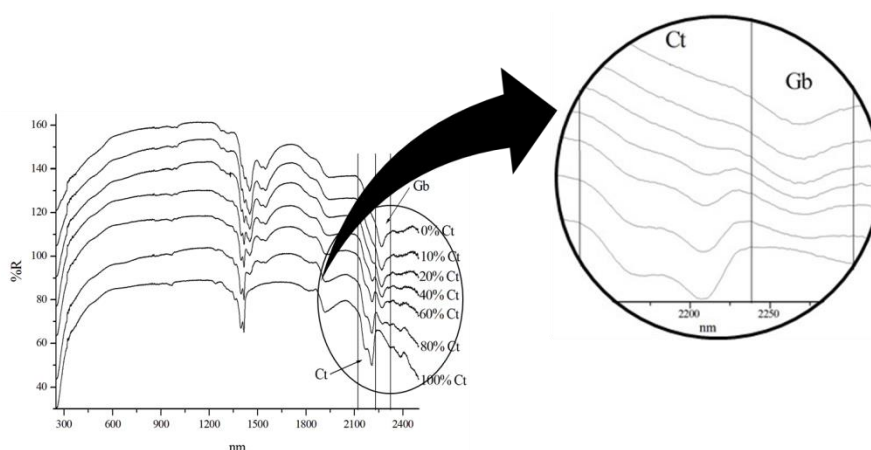
A razão caulinita/(caulinita + gibbsita);  $[\text{Ct}/ (\text{Ct} + \text{Gb})]$ , foi calculada empregando-se as áreas dos reflexos Ct (001) e Gb (002).

### 3.2.4 Análises por espectroscopia de reflectância difusa (ERD)

Para a obtenção dos espectros de reflectância difusa, foi moído aproximadamente 1 g de solo (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 1 nm, com tempo de integração de  $2,43 \text{ nm s}^{-1}$  ao longo do intervalo de 250 a 2.500 nm (visível).

### 3.2.5 Curvas de calibração

Para análise da faixa exata de ocorrência da Ct e Gb foi realizada a espectroscopia em diferentes proporções de amostras de Ct e Gb puros. Nos espectros a ocorrência da Ct foi evidenciada entre 2130 – 2240 nm e da Gb entre 2240 – 2300 nm (Figura 5). Observa-se a influencia da Gb na ocorrência dos vales espectrais. Além dos deslocamentos dos vales, quando diferentes proporções dos minerais são inseridos, evidencia-se a variação na profundidade dos vales. Assim sendo deve-se ter cuidado ao interpretar a ocorrência da Gb, pois esta pode ser mascarada pela proeminência do vale da Ct. A análise dos vales deste mineral informa que a ocorrência de valores acima de 2300 nm é pouco comum, podendo ser apenas ruídos comuns do equipamento.

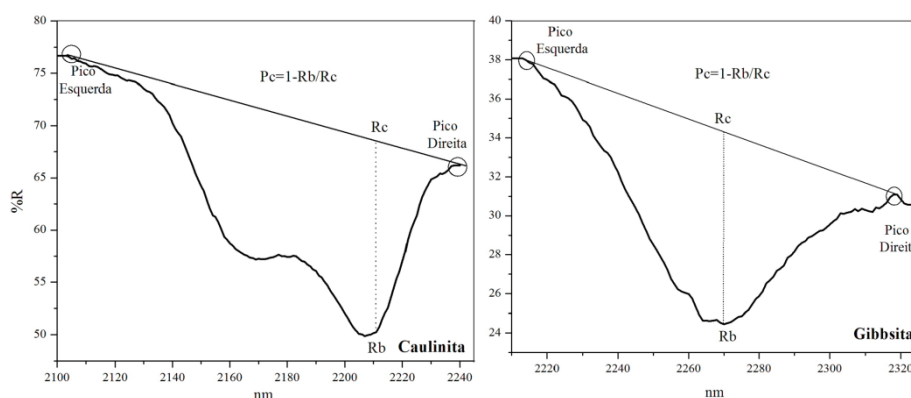


**Figura 5.** Curvas espectrais de caulinita (Ct) e gibbsitas (Gb) puros em diferentes concentrações

### 3.2.6 Procedimentos de modelagens das curvas espectrais

Para análise dos espectros e indicação das relações entre a razão Ct e Gb, foram utilizados as seguintes metodologias: contínuo removível (CR), relação direta do vale (RDV) e regressão por quadrados mínimos parciais (PLSR).

A metodologia do CR (CLARK; ROUSH, 1984; CLARK, 1999) foi usada de modo a isolar as características de absorção dos espectros de reflectância. O CR será calculado dividindo-se os valores de reflectância originais com os valores correspondentes da linha sólida para cada mineral, a profundidade da banda de absorção (P) a um comprimento de onda específico (C), foi calculada por:  $P_c = 1 - R_b/R_c$ , em que  $R_b$  é o valor da reflectância na banda do espectro (valor mínimo de reflectância dentro da gama de sólido descartado) e  $R_c$  é o valor central da reflectância correspondente à banda do espectro contínuo, como pode ser observado na Figura 6. Finalmente, o sólido removível será calculado de acordo com a equação:  $P_c = 1 - CR$ .

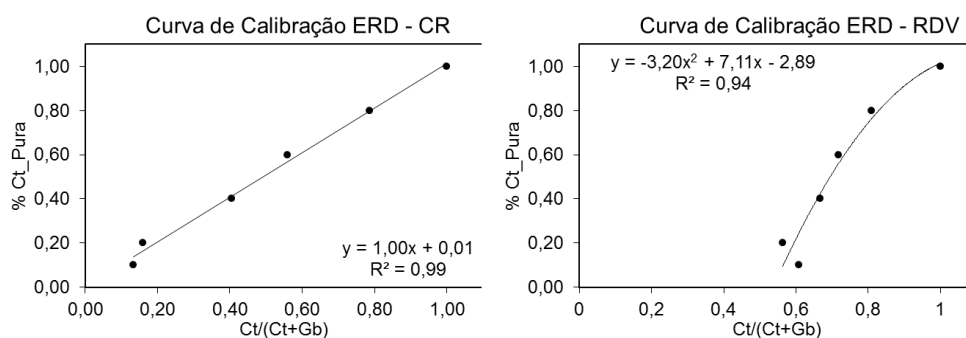


**Figura 6.** Análise dos espectros para cálculos do contínuo removível (CR).

Os cálculos relacionando à profundidade do vale (RDV) dos minerais (OLIVEIRA et al., 2016), foram utilizados com a intenção de facilitar os cálculos, para trabalhos ainda mais rápidos e com maior volume de amostras. Para tanto foram observados, dentro das faixas dos minerais Ct e Gb, o maior valor de reflectância ( $R_{max}$ ), e o menor valor ( $R_{min}$ ), para este trabalho foi utilizado o valor observado no vale, utilizado para cálculos do CR. Com base

nestes valores foram calculadas as intensidades dos minerais:  $ICt=R_{max}-R_{min}$  e  $IGb= R_{max}-R_{min}$ . A razão dos minerais foi dada por  $ICt/(ICt+IGb)$ .

Para correções de possíveis erros na DRX e ERD após as leituras em diferentes proporções de minerais puros de Ct e Gb, foi calculada a razão  $Ct/(Ct+Gb)$  dada pela área dos reflexos dos minerais obtidas DRX e os dados de CR e RDV possibilitaram a confecção de curvas de calibração para os equipamentos (Figura 7). Os valores da R<sub>z</sub>  $Ct/ (Ct + Gb)$  obtidos por DRX e ERD, foram transformados pelas equações da curva.



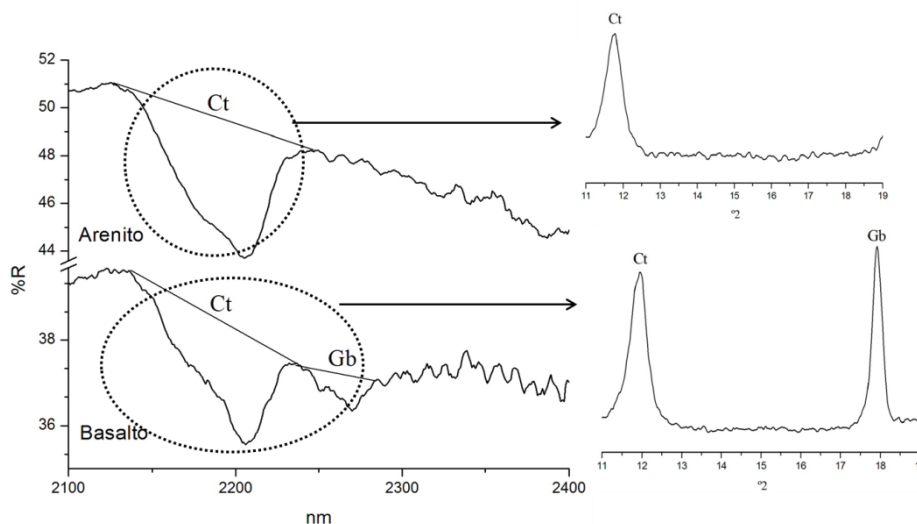
**Figura 7.** Curvas de calibração da razão  $Ct/(Ct+Gb)$  obtidas por contínuo removível (CR) e relação direta do vale (RDV) aplicada as curvas espectrais

A faixa espectral para caracterização dos minerais foi baseada na interpretação das curvas espectrais das amostras de minerais puros, nas curvas das amostras de solo e em referências anteriores (DEMATTÊ et al., 2000; DEMATTÊ; TERRA, 2014; DEMATTÊ et al., 2004; GALVÃO et al., 2001; OLIVEIRA et al., 2016; VISCARRA-ROSSEL, 2011; MULDER et al., 2013; DEMATTÊ et al., 2000; PIZARRO et al., 2001; DANDO; DANDO, 2010).

As razões  $Ct/(Ct+Gb)$  foram determinadas para os solos do POP originados de Arenito e Basalto, conforme a presença ou ausência dos vales nas curvas espectrais dos minerais (Figura 8). Para os solos de Arenito que não apresentaram picos de Gb nos difratogramas ou vales nas curvas espectrais, foi atribuído o valor 1 à razão  $Ct/Ct+Gb$ .

A análise de regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR) usa calibrações e validações quimiométricas, utilizando procedimento de validação cruzada. Foram realizadas a conversão das medidas de reflectância em absorbância ( $\text{Log}_{10}(1/\text{Reflectância})$ ) e usado o tratamento de dados de média

centralizada para leitura dos dados. O software utilizado foi o ParleS® (VISCARRA ROSSEL, 2008) onde e feita a relação entre toda a curva espectral e o atributo estudado.

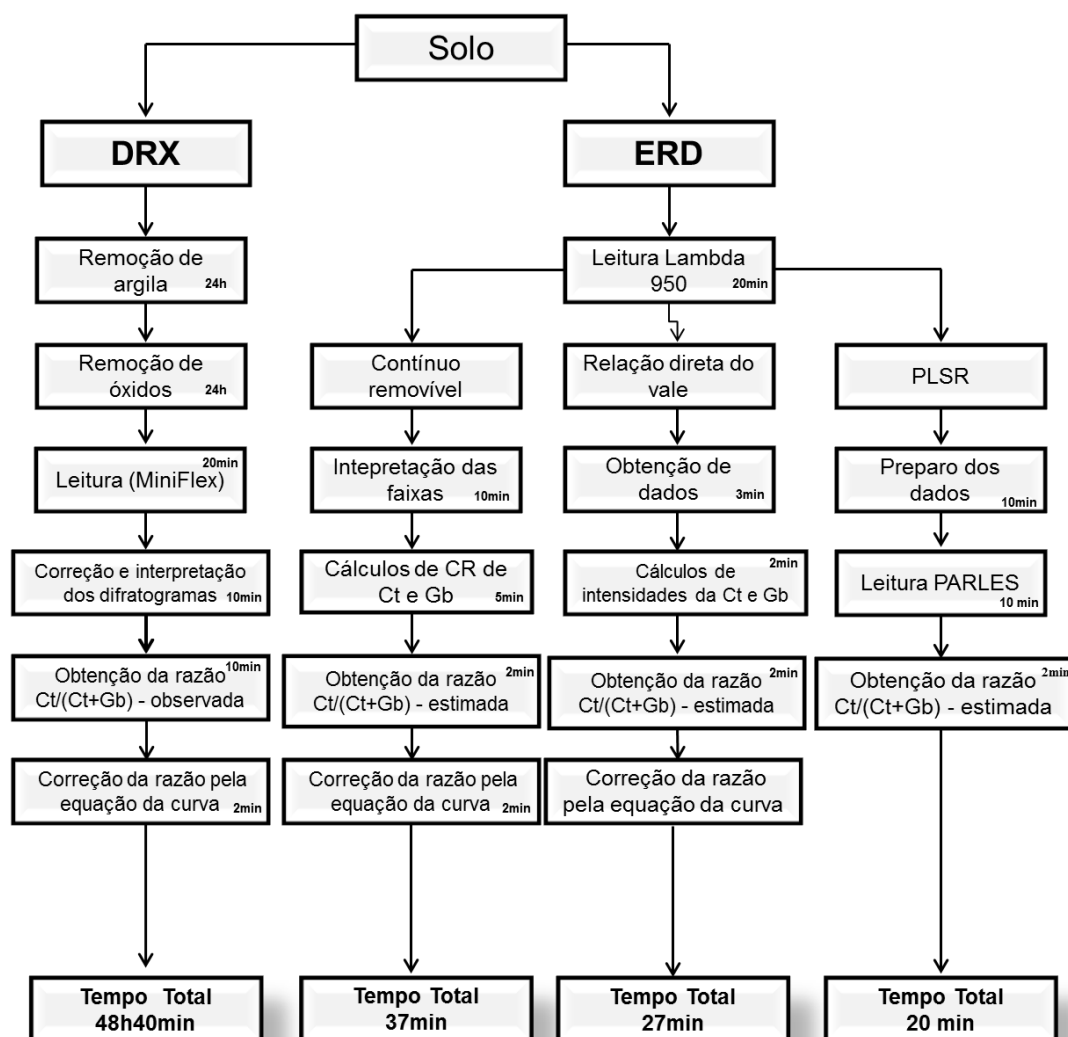


**Figura 8.** Espectros e difratogramas característico para solos de Arenito e Basalto do Planalto Ocidental Paulista.

Quando se utiliza a regressão PLSR, a importância de uma determinada variável na predição de outra é dada pelo índice de importância das variáveis (VIP – Variable Importance in the Projection) (WOLD et al. 2001) e pelos coeficientes de regressão (VISCARRA ROSSEL, 2008). Assim sendo, as variáveis identificadas como sendo as mais relevantes para explicar a quantificação dos minerais Ct e Gb serão as correspondentes com os picos de maior intensidade no gráfico de VIP.

Na Figura 9 podem ser observados de forma resumida os passos para a obtenção dos dados para os quatro procedimentos estudados, assim como o tempo gasto para análise em cada procedimento. O tempo gasto para o procedimento de DRX foi de aproximadamente 49h por amostra. O preparo de todas as amostras para leitura no MiniFlex demorou cerca de dois meses, e a leitura, interpretação e processamento dos dados, outros dois meses. O procedimento exigiu uma equipe de cerca de 5 pessoas no período de laboratório. Ao todo foram gastos quase 30 kg de reagentes. Em contrapartida para a ERD foram gastos cerca de 13 dias para a leitura no equipamento Lambda 950, 13 dias para processamento do contínuo removível e 4 dias para

cálculos da relação direta do vale. Ao todo foram gastos cerca de 30 dias para o processamento dos dados para a técnica de ERD, sem uso de reagentes.



**Figura 9.** Diagramação dos procedimentos e fases, e tempo (horas e minutos).

### 3.2.7 Análises estatísticas

#### 3.2.7.1 Estatística descritiva

Os dados serão submetidos à estatística descritiva após finalização das análises laboratoriais. Foram calculados: média, mediana, desvio padrão, assimetria, curtose, máximo, mínimo e coeficiente de variação.



### **3.2.7.2 Estatísticas de validação**

A acurácia da calibração dos modelos propostos foi avaliada pelos coeficientes angulares ( $a=1$ ) e lineares ( $b=0$ ), pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ), pela raiz quadrada do erro médio (RMSE) da validação e pelo erro de média (MD). O RMSE foi utilizado para comprovar a acurácia da simulação e o MD para análise de super ou sub estimativa dos dados (LENGNIK; FOX, 1994). A acurácia da calibração para os modelos de PLSR foi avaliada também pelo desvio residual da predição (RPD). Para os valores de RPD, será considerada a classificação de CHANG et al. (2001), no qual quando o modelo apresenta  $RPD > 2$  indica que possui boas previsões,  $RPD$  entre 1,4 - 2 indica previsões confiáveis e  $RPD < 1,4$  indica que possui previsões pouco confiáveis.

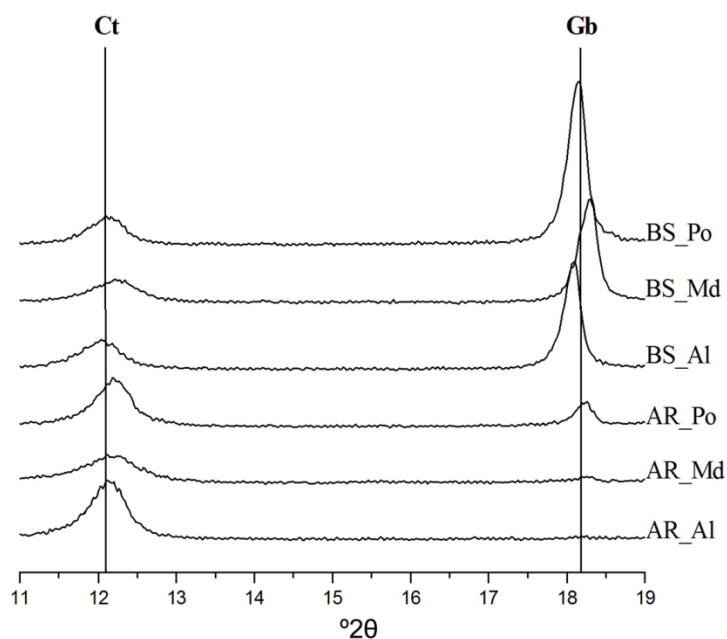
### **3.2.7.3 Geoestatística**

Para a caracterização do padrão da variabilidade espacial, dos valores observados foi utilizada a análise geoestatística (VIEIRA, 2000). Semivariogramas relacionando o vetor distância à semivariância foram construídos e modelos foram ajustados. Os valores foram interpolados pela krigagem ordinária para a construção de mapas de distribuição espacial.

## **3.3 Resultados e Discussões**

### **3.3.1 Caracterização dos difratogramas e curvas espectrais característicos**

Na Figura 10 pode-se observar os difratogramas de amostras características para a combinação entre os compartimentos geológicos e geomorfológicos. Para os solos de Basalto a presença dos picos de Gb são predominantes em relação à Ct. Já para os solos de Arenito a presença de picos de menor intensidade da Gb são observadas apenas para o ambiente pouco dissecado, enquanto a Ct predomina para os três ambientes de dissecação.

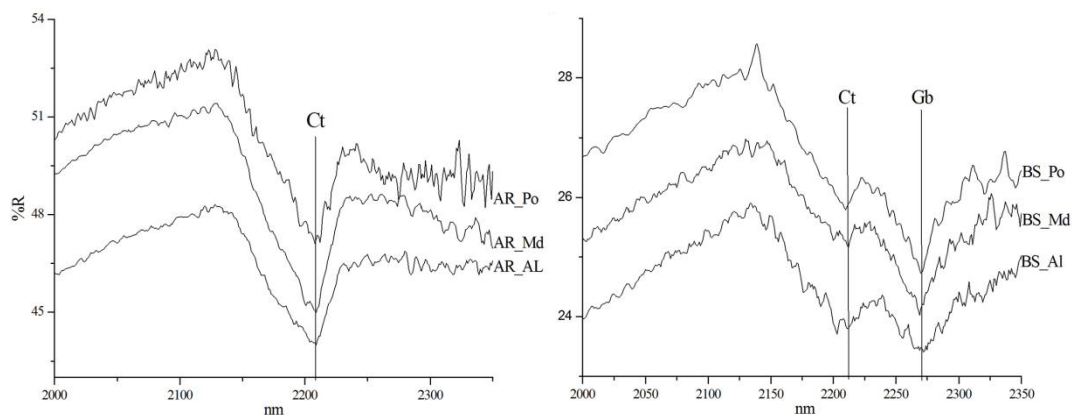


**Figura 8.** Difratomogramas característicos para os diferentes compartimentos geológicos e geomorfológicos do Planalto Ocidental Paulista.\*AR – Arenito; BS – Basalto; Al – Altamente; Md – Moderadamente; Po – Pouco

A classificação pelo nível de dissecação da paisagem aponta os estágios de evolução pedogênica (evolução do solo) e geomorfogênica (evolução da paisagem). Desta forma os ambientes altamente dissecados apresentam maior evolução geomorfogênica, com predomínio de formas côncavas. Já para os ambientes pouco dissecados, a pedogênese é maior que a geomorfogênese, favorecendo o predomínio de formas convexas a lineares. No ambiente moderadamente dissecado, existe equilíbrio entre a pedogênese e geomorfogênese, assim como entre as formas côncavas e convexas. Portanto a formação dos minerais é variável conforme os compartimentos geológicos e geomorfológicos e a DRX, pela caracterização das curvas espectrais é capaz de diferenciar estes ambientes.

Na Figura 11 é possível observar os as curvas espectrais para amostras características. Assim como os difratogramas, as curvas espectrais apontaram a proeminência marcante dos vales da Gb, para os solos de Basalto quando comparado com as curvas para os solos do Arenito. Quanto aos níveis de dissecação vê-se que para os solos de ambientes pouco dissecados a profundidade do vale da Gb é maior e da Ct é menor, quando comparados com solos do ambiente altamente dissecados. A maior profundidade no vale para

este compartimento indica, a maior presença de Gb em detrimento da Ct, indicando que a ERD também é capaz de diferenciar os ambientes pela caracterização da profundidade dos vales, ao observar as curvas espectrais.



**Figura 11.** Curvas espectrais características para os diferentes compartimentos geológicos e geomorfológicos do Planalto Ocidental Paulista.\*AR – Arenito; BS – Basalto; AI – Altamente; Md – Moderadamente; Po – Pouco.

Tanto nos difratogramas como nas curvas espectrais, observa-se que quando a amostra apresenta alguma concentração de Gb, os picos e os vales, respectivamente, deslocam-se para a direita. Oliveira et al., (2013) ao estudarem solos do Planalto Central do Brasil, observaram que em solos com altos teores de Ct e Gb, a interpretação de um mineral sem a influência do outro é dificultada, por técnicas de ERD, devido à proximidade dos vales destes minerais. As características de absorção são estreitas nas faixas próximas a 2200 nm, graças à combinação de O-H que envolvem a Ct e Gb, sendo mais difícil observar a relação entre o comprimento de onda e a absorção de cada um. Neste caso o uso da curva de calibração auxilia na obtenção de melhores resultados para a estimativa dos minerais.

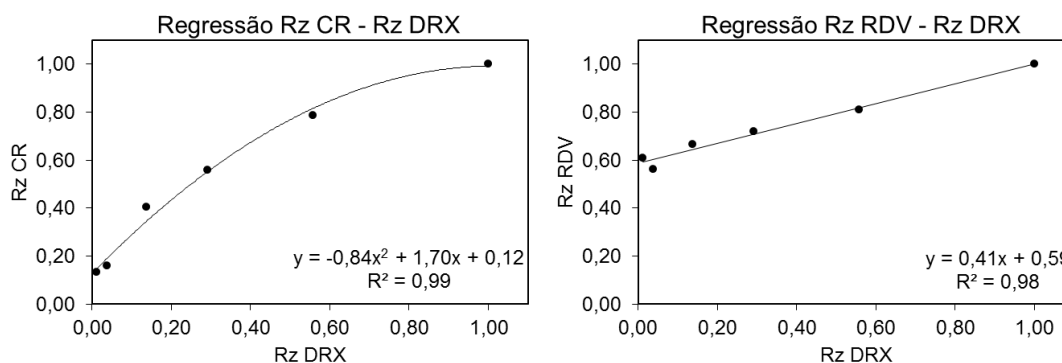
Mulder et al. (2013) observaram a presença de Ct (concentração de 17% na amostra) entre 2200 - 2400 nm. Pelos espectros disponibilizados pelos autores, não foi evidenciada a presença da Gb a partir de 2300 nm, indicando que amostras continham apenas Ct. Viscarra-Rossel (2011) observaram a ocorrência da Ct pura entre 2140 – 2210 nm, sem ocorrência da Gb. Dando e Dando (2010) observaram Gb em materiais de fundição na faixa de 2200 –

2350 nm, com vale característico em 2265 e uma correlação deste mineral estimado pela faixa e estimado por laboratório de 0,99.

A presença da Gb nos solos pode ser explicada por diversos fatores, como a maior concentração de Fe no material de origem, favorecendo a formação da Gb em detrimento da Ct, ou pela maior disponibilidade de óxido de ferro livre, que pode absorver a sílica e, portanto, diminuir sua capacidade de combinar com o Al e formar a Ct (RESENDE, 1976). Outra justificativa cabe a forma da paisagem, o compartimento pouco dissecado apresenta superfície mais plana, favorecendo a drenagem, e as maiores taxas de pedogênese, em relação à geomorfogênese. Ou seja, não houve alterações consideráveis na geomorfologia para modificação da drenagem do solo, impedindo que houvesse misturas com o *substratum* ou outros elementos (ESPÍNDOLA, 2008).

### **3.3.2 Análise de regressão entre as metodologias DRX e ERD para Ct e Gb puros**

Na Figura 12 podem ser observadas as análises de regressão dos equipamentos, para minerais puros. Observa-se que entre os valores da razão  $Ct/(Ct+Gb)$ , dados pela DRX e os valores da razão estimados por RDV apresenta um comportamento quadrático, diferente do observado os valores da razão  $Ct/(Ct+Gb)$ , dados pela DRX e os valores da razão estimados por CR (ERD). Comportamento semelhante foi observado para óxidos de ferro, Hm e Gt, estudados por Luque (2008). É importante ressaltar a diferença entre as metodologias, a DRX faz a leitura da cristalinidade dos minerais, fazendo avaliações dentro de seu retículo cristalino, enquanto a ERD analisa apenas o quanto a amostra reflete em cor. A ocorrência de Ct e Gb podem ser observadas pela harmonia das moléculas de O-H, O-H-O e metal O-H, e suas agitações combinadas, que ocorrem na região do infravermelho médio (BISHOP et al., 2008; VISCARRA-ROSSEL et al., 2006; VISCARRA-ROSSEL, 2008; 2011; MULDER et al., 2013).



**Figura 12.** Análise de regressão para as razões Ct/Ct+Gb observadas na Difração de raios x (DRX) e pelos procedimentos de Contínuo Removível (CR) e Relação Direta do Vale (RDV) aplicados as curvas espectrais obtidas pela Espectroscopia de Reflectância difusa (ERD).

Já a diferença para o comportamento das curvas entre as metodologias CR e RDV, aplicados as curvas espectrais, pode ser explicado pelas características intrínsecas a cada um. O CR propõe um cálculo indicando a profundidade do vale por um fator que aponta o comprimento do percurso óptico na superfície da partícula, ele é obtido a partir de uma modelagem matemática que isola as características de absorvância (CLARK; ROUSH, 1984). Enquanto a RDV indica a profundidade do vale apenas pelas diferenças nos valores de reflectância, levando em consideração a medição da intensidade de absorção (MADEIRA et al. 1995), sem nenhuma modelagem matemática inicial.

### 3.3.3 Caracterização indireta por CR e RDV: Estatística descritiva

Na área total de estudo, a média da razão Ct/(Ct+Gb) foi de 0,90, a variação foi de 0,25 – 0,99, com desvio padrão de 0,16 para a análise por DRX (Tabela 1). Para a metodologia por CR a média foi de 0,92, a variação de 0,11 – 1,01 e desvio padrão de 0,16. E para a análise de RDV a média foi de 1,78, com variação de 0,53 – 1,91. Os valores médios e a variação foram mais próximos para os procedimentos de DRX e CR, indicando maior similaridade entre os dados obtidos por estes. Para a razão por RDV observa-se pelas médias a superestimação dos dados.

**Tabela 1.** Estatística descritiva da razão Ct/(Ct+Gb), por difração de raio x (DRX), contínuo removível (CR) e relação direta do vale (RDV) dos solos do Planalto Ocidental Paulista.

	Med	Min	Max	DP	ASS	CV (%)
Rz-DRX	0,90	0,25	0,99	0,16	-2,02	17,90
Rz-CR	0,92	0,11	1,01	0,16	-1,86	17,97
Rz-RDV	1,78	0,53	1,91	0,25	-2,42	14,06

\*Número amostral: 536

O coeficiente de variação (CV) é moderado para a razão Ct/(Ct+Gb) para todas as variáveis. A classificação do CV segundo Warrick e Nielson (1980), indica como baixo para valores  $\leq 12\%$ , moderado de  $12\%$  a  $24\%$  e alto  $\geq 24\%$ . O coeficiente de assimetria indica como a distribuição de frequências se afasta da simetria, os valores negativos, indicam distribuição assimétrica à esquerda.

Para os compartimentos de geologia os solos de Basalto apresentaram menor média para os procedimentos por CR e DRX e maiores para a RDV (Tabela 2). As médias para os solos de Arenito estão acima de 0,93, indicando maiores conteúdos de Ct, enquanto os solos de Basalto apresentam maiores conteúdos de Gb. Os resultados das médias apontam coerência do CR para estimava da razão, visto que diversas literaturas apontam como média característica valores próximos a 0,60 para Basalto e valores acima de 0,80 para solos de Arenito (CUNHA et al., 2005; CAMARGO et al., 2008b; CAMARGO et al., 2013).

**Tabela 2.** Estatística descritiva para a razão Ct/(Ct+Gb), dada por difração de raio x (DRX), e estimada por contínuo removível (CR) e relação direta do vale (RDV), para os diferentes compartimentos geológicos e geomorfológicos do Planalto Ocidental Paulista.

	Rz-DRX		Rz-CR		Rz-RDV		N
	Med	CV	Med	CV	Med	CV	
Geologia							
AR	0,93	12,01	0,95	12,95	1,84	8,86	490
BS	0,54	30,64	0,57	25,39	1,21	25,86	46
Geomorfologia							
Al	0,92	13,88	0,96	11,33	1,85	7,44	103
Md	0,91	14,94	0,92	16,44	1,80	11,63	278
Po	0,86	24,60	0,88	23,74	1,72	20,31	155

Por considerar a cristalinidade do mineral, a DRX pode estar favorecendo a estimativa de maiores conteúdos da Gb, resultados que condizem com o comportamento quadrático da curva de calibração para o equipamento. Quando há determinada concentração de Gb na amostra em relação à Ct, a razão tende a cair, indicando os maiores conteúdos da Gb.

Para os diferentes níveis de dissecação, as amostras dos ambientes moderadamente e pouco dissecado apresentaram as menores médias da razão Ct/(Ct+Gb) para os três procedimentos estudados (Tabela 2). Os resultados indicam que nestes ambientes há maiores teores de ferro cristalino, maior quantidade de Gb e menor razão Ct/(Ct+Gb) indicando presença de ambientes bem drenados, típicos de Latossolos (VASCONCELOS et al., 2013). Nestes ambientes, houve intenso processo de dessilicatização, resultando no acúmulo de oxi-hidróxidos de Fe e Al, favorecendo a formação de Gb.

Ao analisar a faixa de ocorrência dos minerais em solo, observa-se que a Ct tem maior ocorrência entre 2130 a 2260 nm com maior presença dos vales em 2207 nm, enquanto a Gb tem maior ocorrência entre as faixas de 2240 a 2300 nm, com vale característico em 2272 nm. Para solos com presença de Gb o vale da Ct apresenta um pequeno deslocamento para a esquerda, como já observado para os espectros dos minerais padrões.

### **3.3.4 Caracterização por CR e RDV: Análises de regressão**

A análise de regressão para os todos os pontos estudados apresentou coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,91 para a metodologia por CR e de 0,81 para RDV (Tabela 3). O RMSE da análise por CR foi menor, assim como a diferença de média (MD). O MD ainda indicou que as metodologias por RDV e CR superestimam os dados obtidos por DRX, todavia para a RDV a superestimava dos dados é cerca de 40 vezes maior (Tabela 3), tanto para as amostras sem estratificação, como para as amostras estratificadas, conforme os compartimentos geológicos e geomorfológicos. Os modelos para as amostras sem estratificação apresentaram nível de significância de 1%.

Ao analisar os coeficientes angulares e lineares, observa-se que estes para o CR são próximos as valores tidos como ideais, tanto para todas as amostras, como para a estratificação por geologia. Semelhante ao observado

para as análises de regressão para Ct e Gb puros, os valores da razão Ct/(Ct+Gb), dados por DRX e os estimados por CR, estão próximos um do outro, apontando a eficiência da metodologia para caracterização da razão em amostras de solo. Os melhores ajustes das retas para o procedimento do CR, também é apontado pelo RMSE (Tabela 3). O erro estimado pelo RMSE é menor para o procedimento do CR, quando comparado com a RDV. A pré-modelagem utilizada para o procedimento CR, provavelmente favoreceu para melhores estimativas dos valores da razão Ct/(Ct+Gb).

**Tabela 3.** Modelos e parâmetros estatísticos para as análises de regressão entre a razão Ct/(Ct+Gb) dada por contínuo removível (CR) e relação direta do vale (RDV) e a razão dada pela difração de raios X (DRX), para todas as amostras (Solos POP) e para amostras estratificadas para os compartimentos geológicos e geomorfológicos.

Compartimento	Modelo	R <sup>2</sup>	RMSE	MD	p
Contínuo Removível					
POP	$Rz-CR=0,95Rz-DRX+0,06$	0,91	5,56	0,01	<0,001
Arenito	$Rz-CR=0,94 Rz-DRX +0,07$	0,81	5,43	0,01	<0,001
Basalto	$Rz-CR=0,74 Rz-DRX +0,14$	0,87	11,90	0,01	<0,001
Alt.Dissecado	$Rz-CR=0,78 Rz-DRX +0,23$	0,89	5,44	0,03	<0,001
Mod. Dissecado	$Rz-CR=0,95 Rz-DRX +0,04$	0,84	6,47	0,01	<0,05
Pouco Dissecado	$Rz-CR=0,95 Rz-DRX +0,05$	0,97	4,84	0,01	<0,001
Relação Direta do Vale					
POP	$Rz-CR=1,30 Rz-DRX +0,62$	0,87	45,70	0,40	<0,001
Arenito	$Rz-CR=1,17 Rz-DRX +0,75$	0,79	45,00	0,41	<0,001
Basalto	$Rz-CR=1,26 Rz-DRX +0,59$	0,68	54,00	0,24	0,23
Alt.e Dissecado	$Rz-CR=0,84 Rz-DRX +1,07$	0,78	46,00	0,44	<0,001
Mod. Dissecado	$Rz-CR=1,29 Rz-DRX +0,62$	0,79	45,00	0,39	<0,001
Pouco Dissecado	$Rz-CR=1,49 Rz-DRX +0,43$	0,95	44,81	0,38	<0,05

\*Alt. - Altamente; Mod. – Moderadamente; Rz-CR – Razão Ct/(Ct+Gb) dada pela metodologia do contínuo removível; Rz-RDV – Razão Ct/(Ct+Gb) dada pela metodologia da relação direta do vale; Rz-DRX – Razão Ct/(Ct+Gb) dada pela técnica de difração de raios X.

Os níveis de significância dos modelos para CR ficaram abaixo de 0,001 para os solos de Arenito e Basalto e para compartimentos altamente e pouco dissecados, portanto são extremamente significativos. Para a RDV, esta abaixo de 0,05 para o compartimento pouco dissecado e para os solos de Basalto foi acima de 0,20, não apresentando boa significância. Estes dados apontam que a metodologia do CR é mais eficiente para estimativa da razão em amostras estratificadas e não estratificadas.

Os resultados das análises em solos somados aos observados para as curvas de calibração entre as metodologias, podem indicar que o CR gera



resultados que são mais próximos aos observados pela DRX, assim sendo, pode ser considerado um procedimento superior à RDV. Viscarra-Rossel (2011) estimaram com eficiência a Ct a partir do procedimento por CR, indicando que o uso de metodologias indiretas facilita a obtenção dos dados do solo que ajudam no mapeamento de grandes áreas e as relações de atributos quantificados com outros atributos não quantificados.

Dados globalmente modelados pela ERD permitem encontrar relações locais e estimativas cada vez mais precisa de atributos, permitindo a obtenção de um banco de dados mais robusto (VISCARRA-ROSSEL et al., 2016).

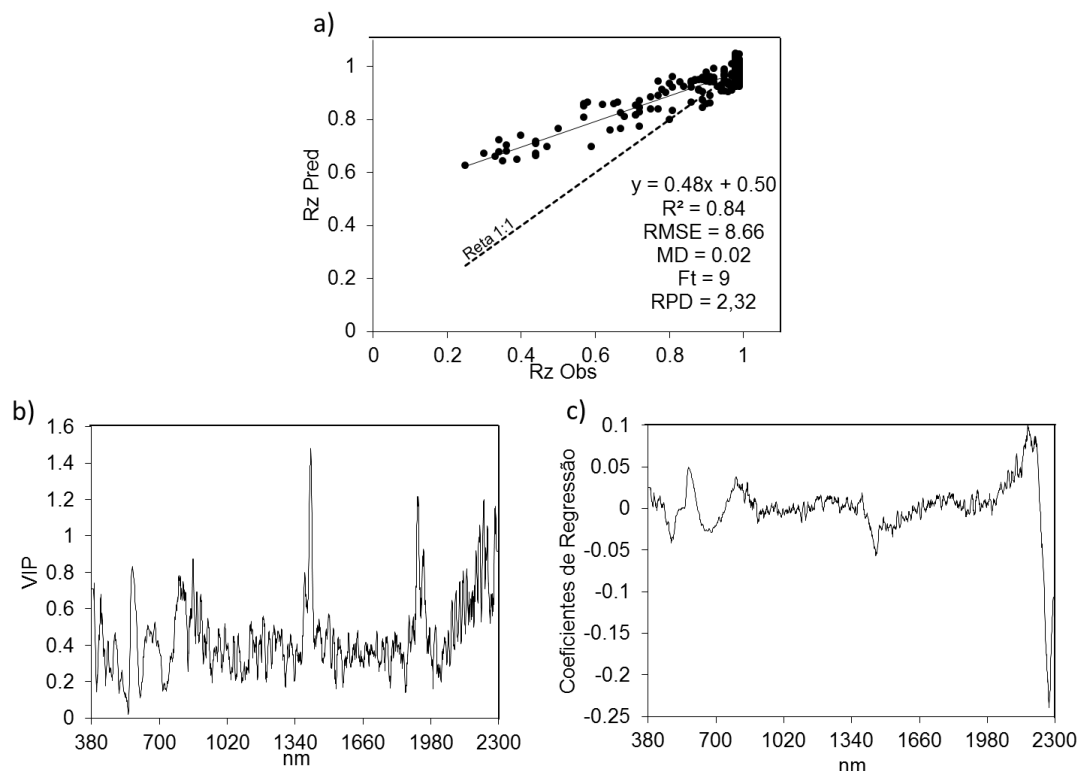
Bahia et al. (2015), ao estudarem a metodologia do CR para estimativa de óxidos de ferro (hematita e goethita) em solos do Planalto Ocidental Paulista, encontraram estimativas dos minerais com cerca de 99% para a hematita e 79% para goethita. Os autores concluíram que a análise por DRX requer muito tempo para análise, sendo um obstáculo para o mapeamento de grandes áreas, enquanto a ERD apresenta resultados altamente encorajadores, vindo ao encontro da necessidade das pesquisas atuais.

### **3.3.5 Caracterização por regressão mínima dos quadrados parciais**

A análise quimiométrica por regressão mínima dos quadrados parciais (PLSR) é apresentada na Figura 13. A análise apresentou bom ajuste para a razão  $Ct/(Ct+Gb)$  ( $R^2 = 0,82$ ), indicando a boa capacidade preditiva do procedimento. O erro estimado pelo RMSE foi de 8,66%, pouco maior que o erro da estimativa pelo CR (Figura 13a). Os dados apresentaram significância forte com  $p < 0,001$  e pelo MD, e pelo comportamento das retas os dados estimados pela metodologia tendem a superestimar os dados. Os coeficientes angular e linear, apresentaram valores de  $a = 0,48$  e  $b = 0,50$ , embora próximos dos ideais, as equações do CR apresentaram coeficientes ainda mais próximos, colocando este como método superior ao PLSR.

O número de fatores para a construção do modelo foi igual a 9 acima do qual havia aumento insignificante do  $R^2$ , e abaixo deste havia diminuição significativa do  $R^2$ . Conforme Viscarra-Rossel et al. (2006) deve-se escolher o modelo a partir do número de fatores em que haja menor estimativa do erro pelo RMSE e maior  $R^2$ . Outro parâmetro estatístico para escolha do modelo é o

desvio residual da predição (RPD), que quando esta acima de 2,0 indica que o modelo apresenta boas predições (CHANG et al., 2001). O RPD deste modelo foi de 2,37, indicando boas predições.



**Figura 13.** a) Análise de regressão para razão Ct/(Ct+Gb) predita (Rz Pred) por mínimo quadrados parciais (PLSR) e razão Ct/(Ct+Gb) observada (Rz Obs) por difração de raios x. b) Variável de importância para predição (VIP) do modelo. c) Pontuação dos coeficientes de regressão para comprimentos de onda de maior ou menor influência.

A desvantagem desta modelagem em relação ao CR é o número de amostras necessárias. Para alimentação do programa PARLES e obtenção de parâmetros estatísticos que indiquem bons ajustes dos modelos, são necessários dois bancos de dados: um para calibração dos modelos, com amostras representativas da área e outro para predição (VISCARRA-ROSSEL, 2008). Neste estudo foi usado um banco de calibração com 90 dados e um banco de predição com 370 dados. Portanto para a estratificação, o modelo só apresentaria bons ajustes com um banco de dados robusto para cada geologia e/ou geomorfologia, permitindo a separação de dados de calibração e predição.

Em contrapartida a análise por PLSR é consideravelmente mais rápida que o CR, não há necessidade de interpretação da curva espectral de cada

amostra ou a pré-modelagem dos dados. A análise por PLSR é feita no software PARLES, onde é feito o tratamento dos dados, caso necessário, e a modelagem dos dados. Todavia como observado nas discussões anteriores a análise por CR apresentou melhores ajustes e menor erro quando comparada com o CR, para a razão  $Ct/(Ct+Gb)$ .

Gomez et al. (2008) estudando os procedimentos por CR *versus* PLSR, na estimativa do teor de argila, a partir de análises hiperespectrais, fizeram observações contrárias as observadas neste estudo. Conforme os autores o procedimento por PLSR contabiliza as características espectrais ao longo de toda a curva espectral identificando varias bandas que podem estar relacionadas ao atributo estudado, enquanto o CR explora as correlações locais da curva espectral com o atributo de interesse.

Os resultados contrários deste estudo podem ser justificados pelo atributo estudado. O teor de argila pode ocorrer em diversas bandas espectrais, 400 – 2498 nm (CHANG et al., 2001), 350 – 2500 nm (SHEPHERD; WALSH, 2002), 400 – 2500 nm (COZZOLINO; MORON, 2003), 250 – 2500 (ISLAM et al., 2003), enquanto os minerais Ct e Gb, e a razão entre os dois, ocorre em bandas mais específicas, 2200 nm (DEMATTÊ et al., 2001; DEMATTÊ; TERRA, 2014; VISCARRA-ROSSEL et al., 2016; DUFRÉCHOU et al., 2015; PIZARRO et al., 2001; OLIVEIRA et al., 2016) e 2120 – 2270 nm para Ct (MULDER et al., 2013), e 2265 nm (DEMATTÊ et al., 2000; DEMATTÊ; TERRA, 2014; OLIVEIRA et al., 2016) e 2260 nm para Gb (DANDO; DANDO, 2010; PIZARRO et al., 2001).

O uso das bandas específicas para quantificação do CR permite o estudo de um atributo com maior precisão, já que permite a melhor resolução da banda (BISHOP et al., 2008). Deste modo a utilização de bandas específicas permite a caracterização apenas da razão, evitando a influência de outros atributos ligados a outras bandas.

Na Figura 13b observamos que as bandas de maior influência para a predição da razão por PLSR, foi entre 1400 – 1420 nm, 1912 - 1927 nm e no final da curva a partir de 2200 nm. Já pela Figura 14c os coeficientes de regressão indicam que a banda de maior influência positiva na Rz esteve entre 2170 – 2210 nm, a negativa entre 2260 – 2275 nm. Partindo da interpretação matemática da formula da Rz  $Ct/(Ct+Gb)$ , a relação positiva indica maior

presença de Ct, e a negativa maior presença da Gb. As bandas condizem com a faixa 1 (Ct-Gb) especificada pela interpretação das curvas espectrais para os minerais padrões, utilizada para estima o CR.

Goetz et al. (2001) apontam que na faixa de 1400 nm ocorre a presença de hidroxilas características dos minerais illita, esmectita e Ct. Já na faixa de 1900 nm (HUNT; SATESBERY, 1970) e 1920 nm (BISHOP et al., 2008) há presença marcante da molécula de água (H-O-H), ligada aos minerais ou a impurezas. Dufréchou et al. (2015) afirmam que a banda de 1900 nm não é característica de um mineral específico, mas pela composição da argila. Bandas que foram indicadas no VIP como importantes na predição da razão Ct/(Ct+Gb), podendo, portanto ser apenas influencias de outros minerais ou da molécula de água.

Bishop et al. (2008) completam as discussões acima apontando que as variações nas faixas de absorvância ocorrem pelo estiramento dos óxidos de Si, Fe e Al, o tamanho do cátion, o modo de dobragem, entre outras características cristalográficas que podem dividir a ocorrência dos atributos em diversas bandas espectrais. Logo, as identificações das bandas espectrais são restritas as características e condições de formação do solo.

### **3.3.6 Caracterização da variabilidade espacial das quantificações indiretas**

Todos os valores da razão Ct/(Ct+Gb) apresentaram dependência espacial, expressa pelo semivariograma, se ajustando melhor ao modelo Gaussiano (Tabela 4). Segundo Issaks e Srivastava (1989) o ajuste dos dados ao modelo Gaussiano aponta a ocorrência de fenômenos mais regulares e contínuos. O alcance tanto para a razão observada como para as estimadas ficou acima de 420 km, sendo a Rz\_PLSR apresentado o menor alcance (428 Km) e a Rz\_RDV o maior (588 Km).

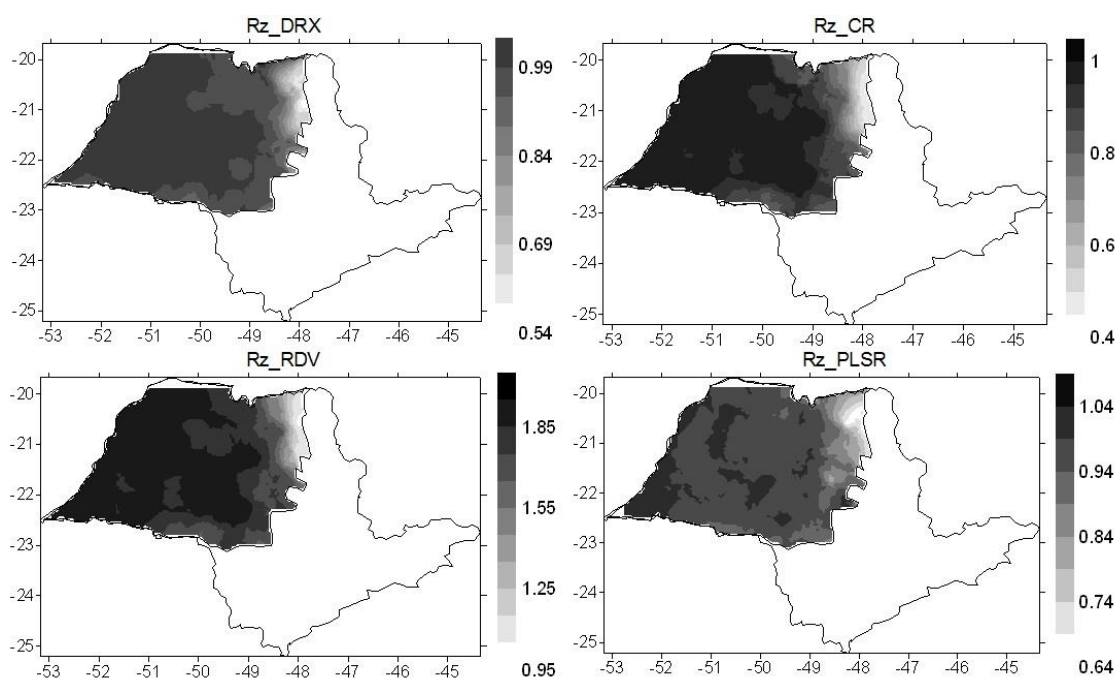
Os mapas de distribuição espacial das razões (Figura 14) apresentaram padrões semelhantes, na região leste do POP onde ocorrem os Basaltos são observados os menores valores da razão Ct/(Ct+Gb), indicando predomínio da Gb sobre a Ct, resultado esperado para estes solos, e na região central a oeste, onde há predomínio dos Arenitos a razão tende a ser maior. Observa-se que para o mapa da Rz\_CR tendeu a superestimar a razão para os solos de

Arenito, e subestimar para as regiões do Basalto. E o mapa da Rz\_PLSR os valores foram subestimados para os solos do Arenito.

**Tabela 4.** Parâmetros dos variogramas da razão  $Ct/(Ct+Gb)$ , por difração de raios x (DRX), contínuo removível (CR), relação direta do vale (RDV) e regressão mínima por quadrados parciais (PLSR)

Atributo	Modelo	$C_0$	$C_0+C_1$	A (km)	$R^2$	SQR
Rz_DRX	Gaussiano	0,001	2,85	496,08	0,99	0,038
Rz_CR	Gaussiano	0,010	0,04	463,77	0,99	$9,35 \times 10^{-6}$
Rx_RDV	Gaussiano	0,025	0,134	588,97	0,99	$5,55 \times 10^{-5}$
Rx_PLSR	Gaussiano	0,001	2,40	428,24	0,96	0,274

Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita;  $C_0$  – Efeito pepita;  $C_0+C_1$  – patamar; A – Alcance (Km);  $R^2$  – Coeficiente de determinação do modelo ajustado; SQR – Soma dos quadrados dos resíduos.



**Figura 9.** Mapas de distribuição espacial da razão  $Ct/(Ct+Gb)$ , por difração de raios x (DRX), contínuo removível (CR), relação direta do vale (RDV) e regressão mínima por quadrados parciais (PLSR).

Além da diferenciação dos comportamentos geológicos, a distribuição espacial dos valores se relaciona com a geomorfologia, os menores valores da razão estão associados ao ambiente pouco dissecado na porção leste do POP e os maiores aos ambientes altamente e moderadamente dissecados. Embora haja pequenas divergências entre os mapas pode-se observar que a ERD é

uma técnica eficiente para a quantificação e mapeamento da razão  $Ct/(Ct+Gb)$  para uma região como o POP. Sendo que o procedimento do CR apresenta uma distribuição espacial mais semelhante ao mapa dado pelos valores observados por DRX.

Bahia (2016) estudando a ERD para estimativa dos teores de ferro, argila, C e N, observou que a metodologia é eficiente para o mapeamento dos atributos, apresentando os mapas dos valores estimados bem semelhantes aos dos valores observados. As mesmas considerações foram feitas para óxidos de ferro hematita e goethita, por Bahia et al. (2015) ao estudarem a estimativa indireta destes para os solos do estado de São Paulo.

### 3.4 Conclusões

A espectroscopia de reflectância difusa permite a estimativa da caulinita e gibbsita dos solos do Planalto Ocidental Paulista, e possibilita o mapeamento de grandes extensões, garantindo a estimativa real de atributos do solo de forma mais rápida.

A faixa espectral de ocorrência da Ct está entre 2130 a 2260 nm, com maior presença dos vales em 2207 nm, enquanto a Gb tem maior ocorrência entre as faixas de 2240 a 2300 nm, com vale característico em 2272 nm, para os solos do Planalto Ocidental Paulista.

A análise por contínuo removível permite a confecção de modelos mais eficientes, quanto àqueles obtidos por relação direta do vale e por regressão por mínimos quadrados parciais, permitindo ainda a estimativa estratifica e a caracterização específica da banda de ocorrência dos minerais caulinita e gibbsita.

### 3.5 Referências Bibliográficas

AUSTIN, J. C.; SCHROEDER, P. A. Assessment of pedogenic gibbsite as a paleo-PCO<sub>2</sub> proxy using a modern ultisol. **Clays and Clay Minerals**, v. 62, n. 4, p. 253–266, 2014.

AUSTIN, J. Soil CO<sub>2</sub> efflux simulations using Monte Carlo method and implications for recording paleo-atmospheric PCO<sub>2</sub> in pedogenic gibbsite. **Palaeoecology**, v. 305, n. 1–4, p. 280–285, 2011.

BAHIA, A. S. R. DE S. **Estimação de atributos do solo por e suscetibilidade magnética no contexto da paisagem**. 2016. 148 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Jaboticabal, 2016.

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

BISHOP, J. L.; LANE, M. D.; DYAR, M. D.; BROWN, A. J. Reflectance and emission spectroscopy study four groups of phyllosilicates: smectites, kaolinite-serpentines, chlorites, and micas. **Clay Minerals**, v. 48, p. 35-54, 2008.

CAMARGO, L. A. MARQUES JUNIOR, J.; PERERIRA, G.; HOVART, 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**, v. 32, n. 4, p. 2269–2277, 2008b.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JUNIOR, 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**, v. 100, n. 01, p. 100–106, 2013.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JUNIOR, J.; PERERIRA, G.; HOVART, R. A. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um Latossolo sob diferentes formas do relevo. II - Correlação espacial entre mineralogia e agregados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 6, p. 2279–2288, 2008a.

CHANG, C. W.; LAIRD, D. A.; MAUSBACH, M.J.; HURBURGH JR, C.R. Near-infrared reflectance spectroscopy—principal components regression analysis of soil properties. **Soil Science Society of America Journal**, v.65, p. 480–490, 2001.

CLARK, R. N. Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy. In: RENCZ, A.N. (Ed.), **Remote sensing for the earth science**. Manual of Remote Sensing: New York, pp. 3–58. 1999.

CLARK, R. N.; ROUSH, T. L. Reflectance Spectroscopy: Quantitative analysis techniques for remote sensing applications. **Journal of Geophysical Research**, v. 89, n.B7, p. 6329-6340, 1984.

COELHO, M. R.; VIDAL-TORRADO, P. Desenvolvidos De Arenito Do Grupo Bauru. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 1, p. 495–507, 2003.

COZZOLINO, D.; MORON, A. The potential of near-infrared reflectance spectroscopy to analyse soil chemical and physical characteristics. **Journal of Agricultural Sciences**, v. 140, p. 65–71, 2003.

CUNHA, P.; MARQUES JUNIOR, J.; CURI, N.; PEREIRA, G. T.; LEPSCH, I. Superfícies geomórficas e atributos de Latossolos em uma sequência arenítico-basáltica da região de Jaboticabal. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, n. 5, p. 81–90, 2005.

DANDO, K. R.; DANDO, N. R. Rapid , Non-Destructive Analysis of % Gibbsite in Smelting Grade Alumina. **Science And Technology**, n. 06, p. 531–533, 2010.

DEMATTÊ, J. A. M.; CAMPOS, R. C.; ALVES, M. C. Avaliação espectral de solos desenvolvidos em uma topossequência de diabásico e folhelho da região de Piracicaba, SP. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 12, p. 2447–2460, 2000a.

DEMATTÊ, J. A. M.; TERRA, S. Spectral pedology: A new perspective on evaluation of soils along pedogenetic alterations. **Geoderma**, v. 217–218, p. 190–200, 2014.

DEMATTÊ, J. A. M.; TOLEDO, A. M. A.; SIMÕES, M. S. Metodologia Para Reconhecimento De Três Solos Por Sensores : Laboratorial E Orbital. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, n. 1, p. 877–889, 2004.

DUFRECHOU, G.; GRANDJEAN, G.; BOURGUIGNON, A. Geometrical analysis of laboratory soil spectra in the short-wave infrared domain: Clay composition and estimation of the swelling potencial. **Geoderma**, v.243, p. 92–107, 2015.

ESPINDOLA, C. R. **Retrospectiva crítica sobre a pedologia**. Campinas: Editora UNICAMP; 2008.

FERNANDES, L. A. Mapa litoestratigráfico da parte oriental da Bacia Bauru (PR, SP, MG), escala 1:1.000.000. **Boletim Paranaense de Geociências**, n. 55, p. 53–66, 2004.

FERNANDES, L. A.; CASTRO, A. B. DE; BASILICI, G. Seismites in continental sand sea deposits of the Late Cretaceous Caiuá Desert, Bauru Basin, Brasil. **Sedimentary Geology**, v. 199, p. 61–64, 2007.

FURIAN, S.; BARBIÉRO, 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**, v. 106, n.1–2, p. 83–100, 2002.

GALVÃO, L. S.; PIZARRO, M. A.; EPIPHANIO, J. C. N. Variations in Reflectance of Tropical Soils - Spectral-Chemical Composition Relationships from AVIRIS data. **Remote Sensing of Environment**, v. 75, p. 245–255, 2001.



GOETZ, A.F.H.; CHABRILLAT, S.; LU, Z. Field reflectance spectrometry for detection of swelling clays at construction sites. **Field Analytical Chemistry and Technology**, v. 5, n. 3, p. 143–155, 2001.

GOMEZ, C.; LAGACHERIE, P.; COULOUMA, G. Continuum removal versus PLSR method for clay and calcium carbonate content estimation from laboratory and airborne hyperspectral measurements. **Geoderma**, v. 148, p. 141-148, 2008.

HUNT, G.R.; SALISBURY, J.W. Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks, I. Silicate minerals. **Modern Geology**, v. 1, p. 283–300, 1970.

ISAAKS, E. H.; SRIVASTAVA, R. M.. **Applied geostatistics**. Nova York: Oxford University Press. 561pp., 1989.

ISLAM, K.; SINGH, B.; MCBRATNEY, A. B. Simultaneous estimation of various soil properties by ultra-violet, visible and near-infrared reflectance spectroscopy. **Australian Journal of Soil Research**, v. 41, p. 1101–1114, 2003.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis**. 2ed. Madison, 1985, 930p.

LENGNICK, L. L.; FOX, R. H. Simulation by NCSWAP of seasonal nitrogen dynamics in corn: I soil nitrate. **Agronomy Journal**, v. 87, p. 67-75, 1994.

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. 450–451, p. 108–119, 2013.

LUQUE, E. C. **Propiedades Magnéticas De Los Óxidos De Hierro En Suelos Mediterráneos**. 2008. 179 f. Tesis (Doctor en Ciencias Químicas) – Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos y de Montes, Universidad de Córdoba, Córdoba, 2008.

MADEIRA, J.; BÉDIDI, A.; POUGET, M.; CERVELLE, B.; FLAY, N. Spectral (MIR) determination of kaolinite and gibbsite contents in lateritic soils. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, v. 321, n.2, p. 119-128, 1995.

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

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., editor. **National conference on clays and clay mineral**. Washington: Pergamon Press, 1960. p. 317– 342

MELLO, V.F.; WYPYCA, F. VII Caulinita e halosita. In: MELO, V.F.; ALEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**: Parte I – Conceitos básicos. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; 2009. p. 427-504.

MELO FILHO, J.F.; DEMATTÊ, A. M.; LIBARDI, P. L.; PORTELA, J.C. Comportamento espectral de um Latossolo amarelo coeso argissólico em função de seu uso e manejo. **Magistra**, v. 16, p. 105-112, 2014.

MULDER, V. L.; PLOTZE, M.; BRUIN, S.; SCHAEPMAN, M. E.; MAVRIS, C.; KOKALY, R. F.; EGLI, M. Quantifying mineral abundances of complex mixtures by coupling spectral deconvolution of SWIR spectra (2.1-2.4  $\mu\text{m}$ ) and regression tree analysis. **Geoderma**, v. 207–208, n. 1, p. 279–290, 2013.

OLIVEIRA, J. F.; BROSSARD, M.; CORAZZA, E. J.; MARCHÃO, R. L.; GUIMARÃES, M. F. Visible and near infrared spectra of Ferralsols according to their structural features. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 24, 2016.

OLIVEIRA, J. F.; BROSSARD, M.; VENDRAME, P. R. S.; MAYI III, S.; CORAZZA, E. J.; MARCHÃO, R. L.; GUIMARÃES, M. F. Soil discrimination using diffuse reflectance Vis – NIR spectroscopy in a local toposequence. **Comptes Rendus Geosciences**, v. 345, n. 11, p. 446–453, 2013.

PIZARRO, M. A.; EPIPHANIO, J. C. N.; GALVÃO, L. S. Caracterização mineralógica de solos tropicais por sensoriamento remoto hiperespectral. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 36, n. 10, p. 1277–1286, 2001.

RESENDE, M. Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of Central Plateau of Brazil. 1976. 283p. Thesis [Doctor]. Purdue University, West Lafayette, 1976.

SHEPHERD, K. D.; WALSH, M. G. Development of reflectance spectral libraries for characterization of soil properties. **Soil Science Society of America Journal**, v. 66, p. 988–998. 2002.

SILVA, L. S. **Mineralogia Da Fração Argila Dos Solos Do Planalto Ocidental Paulista**. 2016. 83 f. Dissertação (Mestre em Agronomia Ciência do Solo). Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinária, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Jaboticabal, 2016.

TEIXEIRA, D. D. B.; BICALHO, E. S.; PANOSO, A. R.; CERRI, C. E. P.; PEREIRA, G. T.; LA SCALA JR, N. Spatial variability of soil CO<sub>2</sub> emission in a sugarcane area characterized by secondary information. **Scientia Agricola**, v. 70, n. 3, p. 195–203, 2013.

VASCONCELOS, V.; MARTINS, E. S.; CARVALHO JR, O. A.; MARQUES JR, J.; SIQUEIRA, D. S.; COUTO JR, A. F.; GUIMARÃES, R. F.; GOMES, R. A. T.; REATTO, A. Modelo De Evolução Pedogeomorfológica Da Serra Da Canastra, Mg.. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v. 14, n. 2, p. 197–212, 2013.

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.

VISCARRA ROSSEL, R. A. Fine-resolution multiscale mapping of clay minerals in Australian soils measured with near infrared spectra. **Journal of Geophysical Research: Earth Surface**, v. 116, n. 4, p. 1–15, 2011.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; BUI, E. N.; CARITAT, P.; MCKENCZIE, N. J. Mapping iron oxides and the color of Australian soil using visible – near -infrared reflectance spectra. **Journal Of Geophysical Research**, v. 115, n. 09, p. 1–13, 2010.

VISCARRA-ROSSEL, R. A.; BEHRENS, T.; BEN-DOR, E.; BROWN, D. J.; DEMATTEN, J. A. M.; SHEOHERD, K. D.; SHI, Z.; STENBERG, B.; STEEVENS, A.; ADAMACHUK, V.; AICHI, H.; BARTHES, B. G.; BARTHOLOMEUS, H. M.; BAYER, A. D.; BERNOUX, M.; BOTTCHER, K.; BRODSKY, L.; DU, C. W.; CHAPPELL, A.; FOUAD, Y.; GENOT, V.; GOMEZ, C.; GRUNWALD, S.; GUBLER, A.; GUERRERO, C.; HEDLEY, C. B.; KANDEL, M.; MORRAS, H. J. M.; NOCITA, M.; RAMIREZ-LOPES, L.; ROUDIER, P.; RUFASTO CAMPOS, E. M.; SANBORN, P.; SELKITO, V. M.; SUDDUTH, K. A.; BAWLIS, B. G.; WALTER, C.; WINOWIECKI, L. A.; HONG, S. Y.; JI, W. A global spectral library to characterize the world's soil. **Earth-Science Reviews**, v. 155, n. July, p. 198–230, 2016.

VISCARRA-ROSSEL, R. A.; WALVOORT, D. J. J.; MCBRATNEY, A. B.; JANIK, L. J.; SKJEMSTAD, J. O. Visible near infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma**, 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 Discrimination of Australian soil horizons classes from their visible – near infrared spectra. **European Journal of Soil Science**, v. 62, n. July, p. 637–647, 2016.

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

WARRICK, A. W.; NIELSEN, D. R. Spatial variability of soil physical properties in the field. In: HILLEL, D., editor. **Applications of soil physics**. New York: Academic, p319-344. 1980

WOLD, S.; SJOSTROM, M.; ERIKSSON, L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 58, p. 109–130, 2001.