



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO SOLO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

SHARON GOMES RIBEIRO

ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA NA AVALIAÇÃO DO CARBONO
ORGÂNICO EM SOLOS DO SEMIÁRIDO

FORTALEZA

2021

SHARON GOMES RIBEIRO

ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA NA AVALIAÇÃO DO CARBONO
ORGÂNICO EM SOLOS DO SEMIÁRIDO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestra em Ciência do Solo. Área de concentração: Pedologia.

Orientador: Prof. Adunias dos Santos Teixeira.
PhD.

Coorientadora: Profa. Dra. Isabel Cristina da
Silva Araújo.

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- R372e Ribeiro, Sharon Gomes.
Espectroscopia de reflectância na avaliação do carbono orgânico em solos do semiárido. / Sharon Gomes Ribeiro. – 2021.
126 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Fortaleza, 2021.
Orientação: Prof. Dr. Adunias dos Santos Teixeira.
Coorientação: Profa. Dra. Isabel Cristina da Silva Araújo.
1. Espectrorradiometria. 2. Matéria orgânica. 3. Estatística multivariada. I. Título.

CDD 631.4

SHARON GOMES RIBEIRO

ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA NA AVALIAÇÃO DO CARBONO
ORGÂNICO EM SOLOS DO SEMIÁRIDO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Ciência do Solo. Área de concentração: Pedologia

Aprovada em: 12/07/2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Adunias dos Santos Teixeira. PhD. (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Isabel Cristina da Silva Araújo (Coorientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Mirian Cristina Gomes Costa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Luis Clênio Jário Moreira
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

À Deus.

Aos meus pais, Raimunda e Valdivino

AGRADECIMENTOS

À Deus, primeiramente, e às forças do universo por todas as oportunidades, aceitas ou recusadas, que me fizeram chegar até aqui, por me mostrar que o tempo é essencial para curar qualquer angústia e por me fazer mais forte a cada obstáculo aparente.

Agradeço aos meus pais, Raimunda Gomes e Valdivino Miguel, e à minha avó de coração, Joana Maria, por me incentivarem sempre a ser alguém dedicada à ciência, por todo o esforço despendido sobre minha educação, por todo carinho, oração e torcida em cada momento da minha vida.

Ao meu companheiro de vida, Lucas Farias, por estar sempre ao meu lado nos momentos mais difíceis e por se aventurar comigo naqueles mais felizes também, obrigada por todo o incentivo e força que me dá todos os dias.

Ao Professor Adunias do Santos Teixeira pela excelente orientação e ensinamentos durante minha jornada pelo mestrado. Muito obrigada pelo incentivo à produção científica, pela paciência e dedicação.

Aos professores participantes da banca examinadora Isabel Araújo, Luís Clenio e Mirian Cristina pelo tempo dispendido a minha pesquisa e pelas valiosas colaborações e sugestões.

Meu muito obrigada à Eurileny Lucas de Almeida, precursora da pesquisa que fez este trabalho acontecer, pela ótima companhia no laboratório de Geoprocessamento, pelos conhecimentos compartilhados e grande auxílio em minha jornada pelo mestrado.

Aos queridos amigos que fiz na pós-graduação, Márcio Henrique, Josué Rodrigues, Marcio Regys, Letícia Machado, Eveline Menezes e Nicholas Ribeiro pela amizade, apoio e por toda ajuda prestada e conhecimentos compartilhados nos momentos em que mais precisei. Agradeço imensamente também a Jéssica Aragão, Gabriel Greca, Guilherme Santos e Francisco Arlen por se fazerem presentes e ajudarem nas análises laboratoriais, vocês foram essenciais para esta pesquisa.

Aos amigos da graduação que vou levar para a vida, Júlia Queirós, Idayane Souza, Jesimiel Viana, Rubens Zimmermann, Leonardo Quirino e Maria Fgenia, por todos os ótimos momentos compartilhados, pela forte amizade e por deixarem o peso da vida mais leve.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de estudos, sem a qual não seria possível a permanência no mestrado.

A todos que fazem parte do Grupo de Automação em Manejo Agrícola-Desenvolvimento Tecnológico (GAMA-DT), por compartilhar ensinamentos preciosos.

A todos os colegas, professores e funcionários do Departamento de Ciência do Solo e do Departamento de Engenharia Agrícola, que de alguma forma contribuíram para tornar este trabalho possível.

Por fim, agradeço aos profissionais da saúde e da ciência dispostos a lutar por dias melhores, por serem inspiração de força e persistência neste momento tão conturbado.

Muito obrigada!

RESUMO

A concentração de carbono orgânico (Corg) no solo, tanto em sua totalidade quanto associado às frações húmicas da matéria orgânica, é um importante fator indicativo da qualidade do solo e seu teor é obtido em laboratório a partir de procedimentos que demandam tempo, custo de manutenção e análise e utilização de reagentes substancialmente perigosos, além da produção de grandes quantidades de resíduo. Neste âmbito, o presente trabalho teve como principal objetivo avaliar a utilização da espectroscopia de reflectância como metodologia alternativa aos procedimentos laboratoriais de quantificação do carbono orgânico total (COT) e este associado às substâncias húmicas da matéria orgânica do solo (MOS). Ao todo, foram analisadas 65 amostras deformadas, coletadas nos primeiros 10 cm de um Neossolo no Perímetro Irrigado de Morada Nova (A1) e um Cambissolo em Jaguaribe-Apodi (A2). A quantificação do COT foi realizada por meio de oxidação por via úmida e, para a quantificação do carbono nas substâncias húmicas, foi realizado o fracionamento químico da MOS com posterior digestão úmida. A obtenção dos dados espectrais do solo se deu com sonda de contato e espectrorradiômetro FieldSpec Pro FR 3 (350-2500 nm). As variáveis espectrais mais significativas foram selecionadas pelo método Stepwise. Para a construção dos modelos de predição de COT, foram utilizados os dados espectrais de reflectância e estes foram submetidos a transformações como a derivada de primeira ordem e a Suavização por Savitzky-Golay como opções a serem mais viáveis aos modelos. Valendo-se de métricas estatísticas, como coeficientes de determinação e correlação, RMSE e RPD, os dados foram submetidos aos métodos de regressão por Componentes Principais (PCR) e regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLSR). Para todas as análises realizadas, os dados químicos e espectrais foram avaliados separadamente, por região de coleta (A1 e A2) e unificados em um conjunto amostral (A1+A2). Os modelos preditivos de COT da PLSR apresentaram melhores performances se comparados aos da PCR, onde os dados espectrais transformados em primeira derivada e suavizados por Savitzky-Golay apresentaram estimativas mais coerentes de COT para os solos de A1. Com relação aos modelos preditivos de Corg associados às frações húmicas, a transformação da reflectância em primeira derivada melhorou a performance da estimativa das variáveis químicas predominantes nas amostras separadas por região, para PLSR e PCR. Similar ao COT, o desempenho na estimativa permaneceu superior nos modelos PLSR, sendo capaz ainda de utilizar menos variáveis latentes. Para a predição de Corg nos ácidos húmicos e humina com as amostras de A1, as melhores performances de predição se deram ao transformar reflectância em primeira derivada, com R^2 ajustado de 0,97 e 0,80 e RPD = 6,09 e 2,38. Foi possível observar que os comprimentos

de ondas mais significativos na predição de carbono orgânico nas substâncias húmicas estão centrados nas regiões de NIR-SWIR.

Palavras-chave: espectrorradiometria; matéria orgânica; estatística multivariada.

ABSTRACT

The concentration of organic carbon (OC) in the soil, both in its entirety and associated with the humic fractions of organic matter, is an important indicator of soil quality and its content is obtained in the laboratory from procedures that demand time, cost of maintenance and analysis and use of harmful reagents, in addition to the production of large amounts of waste. In this context, the main objective of this work was to evaluate the use of reflectance spectroscopy as an alternative methodology to laboratory procedures for the quantification of total organic carbon (TOC) and this associated with humic substances in soil organic matter (SOM). In all, 65 deformed samples were analyzed, collected in the first 10 cm of a Neosol in the Irrigated Perimeter of Morada Nova (A1) and a Cambisol in Jaguaribe-Apodi (A2). The quantification of TOC was performed by means of wet oxidation and, for the quantification of carbon in the humic substances, the chemical fractionation of the SOM was performed with subsequent wet digestion. Soil spectral data were obtained using a contact probe and a FieldSpec Pro FR 3 spectroradiometer (350-2500 nm). The most significant spectral variables were selected using the Stepwise method. For the construction of TOC prediction models, spectral reflectance data were used, and these were submitted to transformations such as the first order derivative and the Smoothing by Savitzky-Golay as options to be more viable for the models. Using statistical metrics, such as determination and correlation coefficients, RMSE and RPD, the data were submitted to the Principal Components (PCR) and Partial Least Squares (PLSR) regression methods. For all analyzes performed, the chemical and spectral data were evaluated separately, by collection region (A1 and A2) and unified into a sample set (A1+A2). The predictive models of TOC of PLSR showed better performances when compared to those of PCR, where the spectral data transformed into the first derivative and smoothed by Savitzky-Golay presented more coherent estimates of TOC for the A1 soils. Regarding the OC predictive models associated with the humic fractions, the transformation of the reflectance in the first derivative improved the performance of the estimation of the predominant chemical variables in the samples separated by region, for PLSR and PCR. Like TOC, the estimation performance remained superior in PLSR models, being able to use even fewer latent variables. For OC prediction in humic acids and humin with A1 samples, the best prediction performances were when transforming reflectance into the first derivative, with adjusted R^2 of 0.97 and 0.80 and $RPD = 6.09$ and 2.38 . It was possible to observe that the most significant wavelengths in the prediction of organic carbon in humic substances are centered in the NIR-SWIR regions.

Keywords: spectroradiometry; organic matter; multivariate statistics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	–	Representação do Espectro Eletromagnético.....	20
Figura 2	–	Componentes do sensoriamento remoto. a) esquema de funcionamento do SR; b) curvas espectrais de diferentes alvos.....	21
Figura 3	–	Espectro de reflectância da magnetita, hematita, olivina e plagioclásio na região VNIR-SWIR.	23
Figura 4	–	Compartimentos da Matéria Orgânica do Solo.	28
Figura 5	–	Localização das áreas de estudo.	42
Figura 6	–	Recorte dos solos das áreas de estudo.	43
Figura 7	–	Localização dos pontos de coleta de solo e distribuição das amostras escolhidas.....	44
Figura 8	–	Geometria de aquisição dos dados espectrais.	45
Figura 9	–	Fluxograma metodológico da estimativa de carbono orgânico total.....	51
Figura 10	–	Gráfico BoxPlot com os teores de COT separados por área de coleta e agrupados em A1+A2.....	54
Figura 11	–	Média (linhas) e desvio padrão (bordas) da resposta espectral das amostras de solo coletadas em A1 e A2 e influência dos atributos do solo no espectro.....	55
Figura 12	–	Respostas espectrais de amostras com teores diferentes de COT.....	57
Figura 13	–	Tratamentos dos dados espectrais médios das amostras de A1 e A2. a) Reflectância bruta, b) Primeira derivada, c) Suavização da reflectância por Savitzky-Golay.....	58
Figura 14	–	Correlação de Pearson (r) entre as concentrações de COT e a reflectância como primeira derivada, para as amostras de A1 (a) e A2 (b) separadamente e unificado em A1+A2 (c).....	60
Figura 15	–	Gráfico de <i>loadings</i> do modelo de PLSR para A1, com dados espectrais suavizados, na estimativa do carbono orgânico total do solo.....	63
Figura 16	–	Gráfico de <i>loadings</i> do modelo de PCR para A1, utilizando a reflectância suavizada na estimativa do carbono orgânico total do solo....	66
Figura 17	–	Bandas espectrais selecionadas por Stepwise-Forward para todos os conjuntos de amostras e tratamentos espectrais analisados.....	67
Figura 18	–	Localização das áreas de coleta de amostras.....	79

Figura 19 – Fluxograma de fracionamento químico das substâncias húmicas.....	80
Figura 20 – Precipitação da humina em meio alcalino (a) e amostras com ácidos fúlvico (diluído) e húmico (insolúvel) após acidificação do extrato (b)....	81
Figura 21 – Extratos diluídos de FAH (esquerda) e FAF (direita).....	81
Figura 22 – Leitura espectral das amostras de solo por sonda de contato (a) e geometria da aquisição dos dados espectrais em laboratório (b).....	83
Figura 23 – Fluxograma metodológico para calibração e validação dos modelos de predição de Carbono Orgânico nas Substâncias húmicas.....	85
Figura 24 – Gráfico BoxPlot do teor de carbono orgânico (g/kg) nas frações ácido fúlvico (FAF) e ácido húmico (FAH), separados por área de coleta (A1 e A2) e em conjunto de dados unificado (A1+A2).....	88
Figura 25 – Gráfico BoxPlot do teor de carbono orgânico (g/kg) na fração humina (HUM) separados por área de coleta (A1 e A2) e em conjunto unificado (A1+A2).....	89
Figura 26 – Resposta espectral média das amostras de Cambissolos Háplicos (A2) em sua forma bruta + 0,05 e transformada.....	89
Figura 27 – Correlação de Pearson entre a reflectância e o conteúdo de carbono orgânico nas substâncias húmicas, de forma separada em A1 (a) e A2 (b), e com os dados químicos e espectrais reunidos em conjunto A1+A2 (c)....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Interpretação do Coeficiente de Correlação de Pearson (r).....	47
Tabela 2	– Amostras utilizadas na calibração e validação dos modelos e valores de mínimo e máximo para normalização do conjunto de dados.....	50
Tabela 3	– Interpretação dos resultados de RPD para modelos de previsão.....	52
Tabela 4	– Estatística descritiva para os teores de carbono orgânico total dos dados separados por região de coleta (A1 e A2) e unificados em um conjunto (A1+A2).....	53
Tabela 5	– Resultados de validação dos modelos da PLSR para estimativa de carbono orgânico total com todas as bandas espectrais.....	61
Tabela 6	– Resultados de validação dos modelos da PCR para estimativa de carbono orgânico total com todas as bandas espectrais.....	64
Tabela 7	– Modelos PLSR de predição de COT após seleção de bandas espectrais.....	69
Tabela 8	– Equações para predição de carbono orgânico total (normalizado) com os melhores modelos construídos pela PLSR para todos os conjuntos amostrais, com os respectivos R ² ajustado.....	70
Tabela 9	– Modelos PCR para previsão de COT após a seleção de bandas espectrais...	71
Tabela 10	– Equações para predição de carbono orgânico total (normalizado) com os melhores modelos construídos pela PCR para todos os conjuntos amostrais, com os respectivos R ² ajustado.....	72
Tabela 11	– Principais características das áreas de coleta de amostras.....	79
Tabela 12	– Distribuição das amostras para calibração e validação dos modelos e valores máximos e mínimos de Carbono em cada fração das SH.....	84
Tabela 13	– Estatística descritiva do conteúdo de carbono orgânico nas substâncias húmicas (g/kg), avaliados separadamente por tipo de solo, e unidos em um único conjunto de dados.....	86
Tabela 14	– Modelos PLSR para predição do C orgânico nas substâncias húmicas utilizando os dados espectrais separados por área de coleta (A1 e A2).....	93
Tabela 15	– Modelos PLSR para predição do C orgânico nas substâncias húmicas com os dados espectrais reunidos em A1+A2.....	95

Tabela 16 – Equações dos melhores modelos da PLSR para predição de carbono orgânico nas substâncias húmicas para amostras de A1 e A2, separadamente, com os respectivos R ² ajustado.....	96
Tabela 17 – Equação do melhor modelo da PLSR para predição de carbono orgânico associado à humina, utilizando os dados espectrais reunidos em conjunto unificado A1+A2.....	98
Tabela 18 – Modelos PCR para predição do C orgânico nas substâncias húmicas utilizando os dados espectrais separados por área de coleta (A1 e A2).....	99
Tabela 19 – Modelos PCR para predição do C orgânico nas substâncias húmicas, utilizando os dados espectrais dos solos reunidos em A1+A2.....	100
Tabela 20 – Equações dos melhores modelos da PLSR para predição de carbono orgânico nas substâncias húmicas para amostras de A1 e A2, separadamente, com os respectivos R ² ajustado.....	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ND	Número digital
NIR	Infravermelho próximo
Nm	Nanômetro
PCR	Regressão por componentes principais
PLSR	Regressão por mínimos quadrados parciais
RMSE	Raiz do erro quadrático médio
RPD	Taxa de desvio da performance
SWIR	Infravermelho de ondas curtas
VIS	Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

R^2	Coeficiente de determinação
R^2 ajust	Coeficiente de determinação ajustado
r	Coeficiente de correlação de Pearson
β	Coeficientes da regressão
ρ	Fator de reflectância

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL.....	18
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	20
2.1	Sensoriamento Remoto.....	20
2.2	Caracterização espectral do solo.....	22
2.3	Fatores que influenciam a resposta espectral do solo.....	24
2.3.1	<i>Umidade.....</i>	<i>24</i>
2.3.2	<i>Salinidade.....</i>	<i>25</i>
2.3.3	<i>Textura, mineralogia e rugosidade.....</i>	<i>26</i>
2.3.3.1	<i>Argilominerais.....</i>	<i>26</i>
2.3.3.2	<i>Oxi-hidróxidos de ferro e alumínio.....</i>	<i>27</i>
2.3.4	<i>Matéria Orgânica do Solo (MOS)</i>	<i>28</i>
2.4	O Carbono Orgânico no Solo (C_{org})	31
2.5	Substâncias húmicas (SHs)	32
2.5.1	<i>Fração Ácido Fúlvico (FAF)</i>	<i>33</i>
2.5.2	<i>Fração Ácido Húmico (FAH)</i>	<i>34</i>
2.5.3	<i>Fração Humina (HUM)</i>	<i>35</i>
2.6	Estimativa dos atributos do solo a partir da reflectância.....	35
2.6.1	<i>Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (Partial Least Square Regression – PLSR)</i>	<i>35</i>
2.6.2	<i>Regressão por Componentes Principais (Principal Components Regression – PCR)</i>	<i>36</i>
3	OBTENÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL DO SOLO POR MEIO DA ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA	
3.1	INTRODUÇÃO.....	39
3.1.1	<i>Hipótese.....</i>	<i>41</i>
3.1.2	<i>Objetivos.....</i>	<i>41</i>
3.2	METODOLOGIA.....	42
3.2.1	<i>Descrição das áreas de estudo.....</i>	<i>42</i>
3.2.2	<i>Coleta e escolha das amostras avaliadas.....</i>	<i>44</i>
3.2.3	<i>Aquisição de dados hiperespectrais.....</i>	<i>45</i>
3.2.4	<i>Análise de Carbono Orgânico Total.....</i>	<i>46</i>
3.2.5	<i>Estatística descritiva e coeficiente de correlação de Pearson.....</i>	<i>47</i>

3.2.6	<i>Seleção de variáveis significativas</i>	48
3.2.7	<i>Tratamento dos dados hiperespectrais</i>	48
3.2.7.1	<i>Análise derivativa de primeira ordem</i>	48
3.2.7.2	<i>Suavização de Savitzky-Golay</i>	49
3.2.8	<i>Calibração e Validação dos modelos preditivos</i>	49
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
3.3.1	<i>Estatística descritiva</i>	53
3.3.2	<i>Análise dos dados hiperespectrais</i>	55
3.3.3	<i>Coefficientes de Correlação de Pearson</i>	59
3.3.4	<i>Estimativa do teor de carbono orgânico total com o espectro completo (350-2500 nm)</i>	61
3.3.4.1	<i>Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (PLSR)</i>	61
3.3.4.2	<i>Regressão por Componentes Principais (PCR)</i>	64
3.3.5	<i>Seleção de bandas significativas</i>	67
3.3.5.1	<i>Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais após seleção de bandas</i>	68
3.3.5.2	<i>Regressão dos Componentes Principais após seleção de bandas</i>	70
3.4	CONCLUSÃO	73
4	ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA NA PREDIÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO ASSOCIADO ÀS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	
4.1	INTRODUÇÃO	76
4.1.1	<i>Hipótese</i>	78
4.1.2	<i>Objetivos</i>	78
4.2	METODOLOGIA	79
4.2.1	<i>Descrição da área de coleta amostral</i>	79
4.2.2	<i>Fracionamento químico do carbono nas substâncias húmicas</i>	80
4.2.3	<i>Estatística descritiva</i>	82
4.2.4	<i>Aquisição e tratamento dos dados hiperespectrais</i>	82
4.2.5	<i>Coefficiente de correlação de Pearson (r)</i>	84
4.2.6	<i>Estimativa do C_{org} nas substâncias húmicas</i>	84
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
4.3.1	<i>Estatística descritiva</i>	86
4.3.2	<i>Tratamento dos dados hiperespectrais</i>	89

4.3.3	<i>Correlação entre reflectância e carbono nas substâncias húmicas.....</i>	91
4.3.4	<i>Estimativa do carbono orgânico nas substâncias húmicas.....</i>	93
4.3.4.1	<i>Partial Least Square Regression – PLSR.....</i>	93
4.3.4.2	<i>Principal Components Regression – PCR.....</i>	98
4.4	CONCLUSÃO.....	103
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	104
	REFERÊNCIAS.....	105
	APÊNDICE A – ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS CONJUNTOS DE DADOS DE CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO DOS MODELOS DE PREDIÇÃO	121
	APÊNDICE B – COEFICIENTES DA REGRESSÃO E BANDAS SELECIONADAS PARA CONSTRUÇÃO DOS MODELOS PLSR E PCR NÃO DISCUTIDOS NO TRABALHO	122

1 INTRODUÇÃO GERAL

A matriz edáfica é composta por materiais de origem mineral e orgânica que, juntos, são capazes de dar ao solo características diversificadas com atributos físicos, químicos e biológicos de grande importância para o exercício de suas funções no ambiente. O solo, além de suas funções agrícolas, é considerado o responsável por conter o maior estoque de carbono proveniente da fotossíntese e da atmosfera a nível terrestre, o que faz com que o meio edáfico seja imprescindível para o controle da emissão de gases do efeito estufa.

O carbono orgânico total (COT), elemento que compõe cerca de 58% da estrutura da matéria orgânica presente no solo, tem seu aporte no solo dependente das características edáficas, do clima e do manejo e preparo da terra, podendo ser afetado em até 75% quando há a mudança no uso da terra, como por exemplo: de um sistema de floresta nativo para um sistema convencional.

O carbono orgânico pode ser quantificado a partir da queima da matéria orgânica do solo (MOS) por combustão seca com o uso de muflas ou analisadores químicos, ou por meio da digestão úmida com a utilização de agente oxidante e ácido sulfúrico em ambiente com aquecimento externo e posterior titulação com sulfato.

A técnica da digestão úmida surgiu como alternativa à combustão seca para ser empregada em laboratórios de rotinas mais simples que não necessitam de aparelhagem de tecnologia avançada ou que implica em grandes despesas. É possível também quantificar a taxa de carbono orgânico do solo que está individualmente associado às diversas frações orgânicas presentes no meio edáfico através do fracionamento físico e químico da MOS.

A partir do fracionamento físico é possível realizar a diferenciação granulométrica e densimétrica das partículas orgânicas associada às partículas minerais que envolvem e estabilizam a MOS, e classifica as frações físicas em matéria orgânica particulada, fração oclusa e fração pesada. O fracionamento químico, por sua vez, diferencia o conteúdo orgânico transformado em substâncias húmicas, frações mais estáveis da humificação, com base na solubilidade de cada uma em meios ácidos e alcalinos, separando-as em fração ácido fúlvico, fração ácido húmico e fração humina.

As técnicas de fracionamento, juntamente com as técnicas de quantificação do carbono orgânico, são bastante utilizadas em laboratório pela precisão na obtenção de resultados, porém podem ser consideradas técnicas que despendem tempo e potencial mão-de-obra para aquisição de um número elevado de amostras, utilização de reagentes substancialmente perigosos, manutenção de equipamentos e análise laboratoriais. Com isso,

metodologias que utilizam o princípio da espectroscopia de reflectância e sensoriamento remoto vêm surgindo como alternativas cabíveis às metodologias tradicionais de laboratório.

O estudo do comportamento espectral do solo, a partir da superfície de determinadas amostras, também conhecida como espectroscopia de reflectância, parte do princípio de que os componentes químicos, físicos e biológicos intrínsecos de uma amostra de solo são capazes de influenciar a maneira como essa amostra reflete a radiação eletromagnética incidida sobre ela. Sendo assim, se torna possível evidenciar e quantificar tais componentes, simultaneamente, a partir da maneira de como eles se relacionam com a variação da reflectância espectral do solo.

Juntamente com a espectroscopia de reflectância, a métodos estatísticos multivariados, como a Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (PLSR) e a Regressão por Componentes Principais (PCR), são utilizados para construção de modelos capazes de estimar teores de carbono orgânico em amostras de solo a partir da variação na reflectância nas regiões de 350-2500 nm. A união dessas técnicas traz para a ciência do solo, a partir de modelos de estimativa matemática, uma metodologia de quantificação rápida, não destrutiva e eficaz, com obtenção de uma gama de resultados a partir de um número reduzido de análises, que pode ser utilizada em laboratórios de rotinas simples até aqueles com procedimentos mais sofisticados.

2 REVISÃO DE LITERATURA

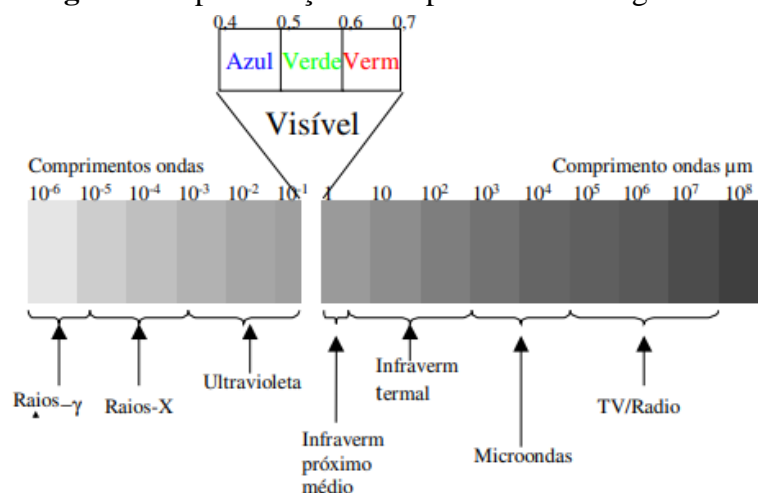
2.1 Sensoriamento Remoto

O Sensoriamento Remoto (SR) pode ser descrito como uma técnica ou um conjunto de atividades baseadas na obtenção de dados da superfície terrestre sem que haja contato direto entre o sensor e o alvo, que pode ocorrer a uma distância variável dependendo da área ou objeto de interesse. O uso do SR se torna viável para a estimativa de características biofísicas e bioquímicas de diversos materiais, sendo necessário apenas que a energia seja transmitida do objeto em forma de radiação eletromagnética (REM) para o sensor, tal radiação representa um canal de comunicação rápido e eficiente entre o sensor e o alvo de interesse (MADEIRA NETTO; BAPTISTA, 2000; MORAES, 2002; JENSEN, 2011).

A radiação eletromagnética pode ser considerada como um conjunto de ondas elétricas e magnéticas, que se desloca no vácuo a uma velocidade de $3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$. Todo corpo com temperatura superior a zero grau absoluto é passível de emissão de energia eletromagnética, portanto, o Sol e a Terra são as duas principais fontes de REM utilizadas para o sensoriamento remoto (MORAES, 2002; JENSEN, 2011).

A energia eletromagnética é, portanto, dividida em regiões ou faixas espectrais em termos de comprimento de ondas que compõem o espectro eletromagnético (Figura 1), o qual varia desde as radiações gama com os menores comprimentos de onda (cerca de $10^{-6} \mu\text{m}$ ou 10^{-3} nm) até as ondas de rádio com comprimentos de onda de até 100 m ($10^7 \mu\text{m}$).

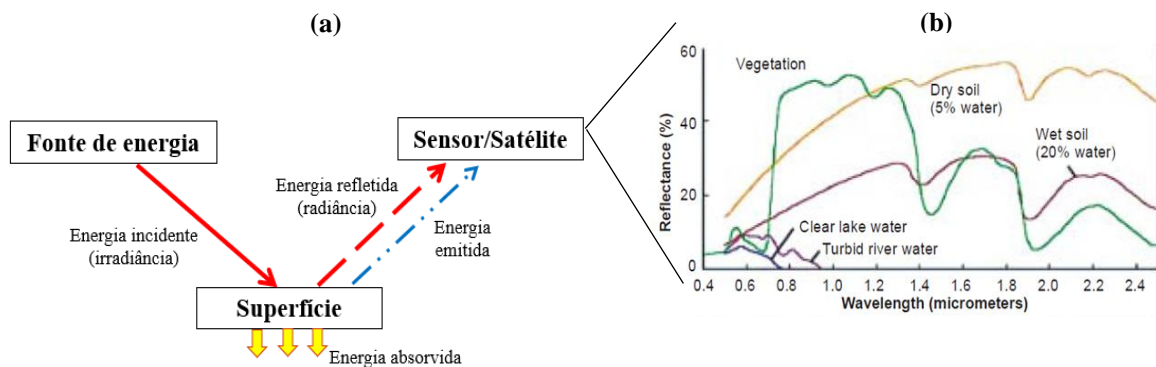
Figura 1. Representação do Espectro Eletromagnético.



Fonte: Figueiredo, D. (2005).

Os sensores são capazes de captar a radiação eletromagnética emitida ou refletida por uma superfície, a partir de uma fonte de energia natural ou artificial, e traduzi-la em informações espectrais sobre o alvo, como mostra, de maneira esquemática a Figura 2a.

Figura 2. Componentes do sensoriamento remoto. a) esquema de funcionamento do SR; b) curvas espectrais de diferentes alvos.



Fonte: (A) Elaborado pela autora. (B) JIANG, C.Y.H.

A utilização do sensoriamento remoto, por sua vez, tem possibilitado uma maior eficiência no estudo das ciências da Terra com a redução de impactos ambientais negativos, o SR atua como uma medida alternativa e não invasiva de obtenção de dados de superfície a partir da REM, quantificada por sensores e ordenada de maneira contínua em função do seu comprimento de onda representada sob forma gráfica por curvas de reflectância espectral, determinando assim um comportamento espectral específico para cada tipo de material como mostrado na Figura 2b (MADEIRA NETTO; BAPTISTA, 2000; JIANG, 2013).

A reflectância (ρ) é definida como a razão espectral entre a energia refletida na superfície de um material (radiância) em determinado comprimento de onda e a energia incidente sobre esta superfície (irradiância) no mesmo comprimento de onda. Portanto, é considerada a principal informação espectral observada no que diz respeito ao estudo de comportamento de alvos ao se utilizar o sensoriamento remoto (MADEIRA NETTO; BAPTISTA, 2000; TERRA, 2011).

O estudo da interação da radiação eletromagnética com determinado sólido em função do comprimento de onda em que a radiação está sendo refletida ou espalhada é chamado de espectroscopia. Segundo Lafranchi, Cruz e Rocha (2020) partir da espectroscopia de reflectância são medidas as intensidades da radiação eletromagnética que é refletida da superfície de uma amostra, consistindo em uma técnica que permite a identificação de materiais com base em suas propriedades espectrais nas regiões de comprimento de onda do espectro eletromagnético entre 400 e 2500 nm. Correa Pabon (2015) afirma que a espectroscopia de reflectância é promissora para a detecção e monitoramento eficaz de solos contaminados, permitindo caracterizar rapidamente as propriedades do solo e do contaminante.

Vários autores ressaltam as principais vantagens da utilização da espectroscopia de reflectância no estudo de solos, tais como: possibilidade de análise sem preparação intensiva da amostra; método célere e não destrutivo; caracteriza simultaneamente diferentes propriedades; produz um conjunto de dados que representa a maior parte da variação no comportamento espectral dos constituintes; metodologia limpa, sem produção de poluentes. (VISCARRA-ROSSEL *et al.*, 2006; STENBERG *et al.*, 2010; VENDRAME *et al.*, 2012; CORREA PABON, 2015; SUN *et al.*, 2018; BENEDET *et al.*, 2020).

A reflectância espectral de uma dada superfície, por sua vez, pode ser considerada complexa e é influenciada pela composição da amostra dada a concentração e tamanho de seus constituintes. Logo, ao analisar as curvas de reflectância (comportamento espectral) de um determinado material, é importante levar em consideração as propriedades das interações macro e microscópicas e o comportamento espectral intrínseco das combinações de umidade e materiais orgânicos e minerais que o compõe (TERRA, 2011). Com isso, torna-se então possível utilizar a técnica da espectroscopia de reflectância para o estudo de propriedades químicas e físicas dos solos (STENBERG *et al.*, 2010).

2.2 Caracterização espectral do solo

O solo, segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, pode ser definido como uma coleção de corpos naturais, constituídos por frações sólidas, líquidas e gasosas, tridimensional, dinâmico e formado por materiais orgânicos e minerais (SANTOS *et al.*, 2018). Schaetzl e Anderson (2005) mencionam que no solo se encontram, além das partículas minerais, materiais orgânicos em diferentes fases de decomposição, bem como organismos vivos.

Para avaliação de características físicas, químicas e biológicas de solos, normalmente são utilizadas amostragens intensivas em campo e procedimentos laboratoriais demorados e substancialmente perigosos. Ao se tratar de análises químicas do solo, algumas metodologias convencionais são altamente precisas, mas consomem tempo e, em alguns casos, se faz necessário a manipulação de reagentes que podem causar danos a seres humanos e ao ecossistema (CHENG *et al.*, 2019; WAN *et al.*, 2019). Como medida alternativa às metodologias convencionais, sabe-se que o estudo da interação entre uma superfície amostral e sua informação espectral pode ser observada como uma técnica viável para avaliação e amostras de solo.

O princípio envolvido no uso do sensoriamento remoto para determinar características físicas e químicas dos solos, está relacionado às mudanças provocadas no

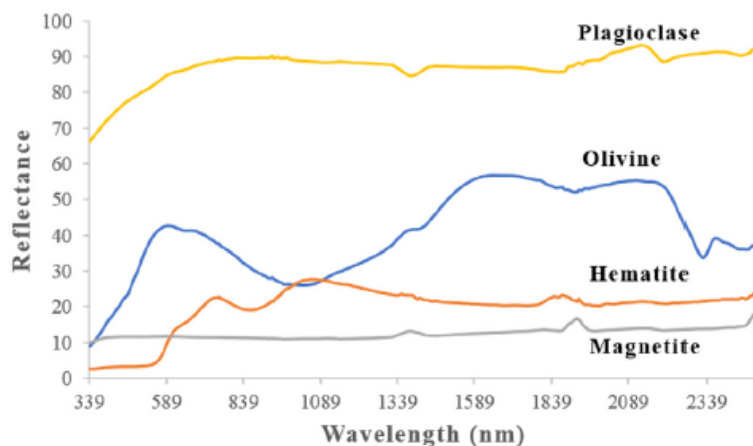
material e nos componentes que alteram a reflectância espectral nas regiões espectrais do visível (VIS), infravermelho próximo (NIR) e infravermelho de ondas curtas (SWIR) (VISCARRA-ROSSEL *et al.*, 2006; VASAVA *et al.*, 2019; PUDELKO; CHODAK, 2020).

A caracterização espectral do solo é determinada pela propriedade cumulativa resultante do comportamento espectral das partículas que o compõem, sendo influenciada por sua composição, dada a concentração e tamanho de seus constituintes.

Logo, ao analisar o comportamento espectral de amostras de solo, é importante levar em consideração as propriedades das interações macro e microscópicas e o comportamento espectral intrínseco das combinações heterogêneas de umidade e materiais orgânicos e minerais que o compõem (STONER; BAUMGARDNER, 1981; TERRA, 2011).

A variação nas assinaturas espectrais, dados os diferentes componentes intrínsecos de uma amostra de solo, podem ser comprovados por Bou-Orm *et al.* (2020), que avaliaram o espectro de reflectância de diferentes minerais, individualmente, entre as regiões do espectro Visível e Infravermelho próximo (350-1200 nm) e Infravermelho de Ondas Curtas (1200-2500 nm) como mostra a Figura 3.

Figura 3. Espectro de reflectância da magnetita, hematita, olivina e plagioclásio na região VNIR-SWIR.



Fonte: Bou-Orm, N., et al. (2020).

Assim, os comprimentos de onda mais importantes podem ser discriminados porque modificações na composição mineralógica, processos físicos como a oxidação desencadeiam níveis de absorção de energia distintos e característicos para cada elemento opticamente ativo (MADEIRA NETTO; BAPTISTA, 2000; TERRA, 2011; GITELSON *et al.*, 2014).

A espectroscopia de reflectância torna-se um meio importante para identificação de variações espectrais associadas à presença de constituintes com especificidades de absorção, sendo considerada uma ferramenta crucial para o estudo da composição do solo em laboratório,

no campo ou através de imagens de satélite a partir de informações espectrais (DEMATTE *et al.*, 2004; CARIOCA *et al.*, 2011; CURCIO *et al.*, 2013; VASAVA *et al.*, 2019; PUDELKO; CHODAK, 2020).

Os picos gerados no espectro fornecem informação sobre a natureza, ambiente químico e concentração de importantes moléculas que compõem o material analisado. A aplicação da técnica de espectroscopia de reflectância difusa, principalmente ao longo das faixas VNIR-SWIR juntamente com análises quimiométricas, vem fornecendo resultados satisfatórios para a caracterização qualitativa e quantitativa de amostras de solo (CARIOCA *et al.*, 2011; CURCIO *et al.*, 2013).

Stoner e Baumgardner (1981), Epiphanyo *et al.* (1992), Madeira Netto e Baptista (2002) e Mulder *et al.* (2011) afirmam que atributos físicos e químicos do solo, também podem influenciar no seu comportamento espectral, podendo-se destacar a cor, determinada pela quantidade de matéria orgânica e óxidos de ferro presentes desde a gênese do solo, a granulometria, a rugosidade da superfície e o estado de umidade que este se encontra.

2.3 Fatores que influenciam a resposta espectral do solo

2.3.1 Umidade

O conteúdo de água presente em determinado volume de amostra de solo pode influenciar de maneira significativa na sua curva espectral. De maneira geral, a umidade afeta a tonalidade superficial do local, solos secos tendem a se apresentar mais claros do que solos úmidos. Dessa forma, solos com elevados teores de água em sua composição apresentam fatores de reflectância mais reduzidos em todo o espectro e com picos de absorção mais proeminentes se comparados a solos secos devido a reflexão interna da película de água que recobre as partículas de solo (EPIPHANIO *et al.*, 1992; GUPTA, 2003; DEWITTE *et al.*, 2012)

Geralmente, mesmo em solo seco, a água inerente às estruturas internas dos argilosilicatos presentes no material tem influência significativa em alguns comprimentos de ondas específicos no espectro. A umidade interna do solo pode ser observada a partir da presença de picos de absorção (baixa reflectância) nas bandas 760, 970, 1400, 1900 e 2200 nm, caracterizados pela presença de água no sistema (DALAL; HENRY, 1986; MADEIRA NETTO; BAPTISTA, 2000; MENDES, 2014).

Chang, Laird e Hurburgh (2005) afirmam que comumente os solos apresentam picos de absorção proeminentes no comprimento de onda de 1900 nm, e mais dois picos menores de absorção, porém distintos, em 1400 nm e 2200 nm. Os picos de 1400 nm e 1900

nm são os que mais representam a influência da umidade estrutural dos minerais do solo na sua resposta espectral e estão relacionados às combinações e vibrações dos grupos funcionais -OH e estão diretamente relacionados com a mineralogia, enquanto o pico em 2200 nm pouco diz respeito à influência da umidade na resposta espectral pelo fato de estar relacionado à ligação de metal ao grupo hidroxila (WEIDONG *et al.*, 2002; STENBERG *et al.*, 2010; YIN *et al.*, 2015).

2.3.2 Salinidade

Em regiões semiáridas, mais precisamente naquelas onde há uma elevada incidência de insolação combinada a precipitações reduzidas, há o favorecimento da ascensão de sais solúveis para camadas mais superficiais do solo, por capilaridade, durante períodos de irrigação, a umidade é então evaporada e esses sais se depositam na superfície do solo (OLIVEIRA; LIMA; RIBEIRO, 2018). A formação de crostas esbranquiçadas nas camadas superficiais dos solos é um fator indicativo de problemas de salinização na região que, convencionalmente, é caracterizada de forma indireta pela avaliação da condutividade elétrica do extrato aquoso de uma amostra de solo.

Como alternativa aos meios convencionais de avaliação da salinidade, muitos autores (JANIK; FORRESTER; RAWSON, 2009; WANG; LI; CHEN, 2012; SCUDIERO; SKAGGS; CORWIN, 2015) utilizaram do sensoriamento remoto, a partir de imagens de satélite ou leitura por espectrorradiômetro e obtiveram resultados satisfatórios para a identificação de solos afetados por sais.

A reflectância espectral do sal, presente na superfície de solos em áreas de ocorrência de salinização, pode ser utilizada como um fator imprescindível para verificação do grau de salinidade do meio, podendo ser correlacionado matematicamente com a condutividade elétrica, medida usualmente utilizada na caracterização da salinidade, para averiguação da abundância de sais presentes em uma amostra de solo (FARIFTEH *et al.*, 2008; MOREIRA *et al.*, 2016).

Farifteh *et al.* (2008), em seus estudos sobre as características espectrais de solos afetados por sais, perceberam pico característicos de absorção nos comprimentos de onda de 1440 nm em sais minerais que correspondiam às mesmas características entre 1420 nm para amostras de solo afetados por sais. Os mesmos autores observaram aumento da profundidade de absorção com o aumento na concentração de sais, enquanto as curvas espectrais em torno de 2200 nm se tornam menos proeminentes em amostras mais salinas.

2.3.3 Textura, mineralogia e rugosidade

A composição mineral é, possivelmente, a principal propriedade do solo que pode ser estudada a partir espectroscopia, os tipos de minerais que compõem um determinado volume de solo, bem como sua proporção e concentração determinam importantes prioridades edáficas e influenciam nas principais características físicas e químicas do solo. Sabe-se que a textura é uma das propriedades físicas consideradas mais estáveis e que está diretamente relacionada à mineralogia e granulometria do solo, esses então podendo ser diferenciados entre si dada a composição e proporção de partículas sólidas (VISCARRA ROSSEL *et al.*, 2006; FERREIRA, 2010).

Com o sensoriamento remoto, a mineralogia pode ser determinada a partir da assinatura espectral dos componentes minerais do solo, principalmente identificando seus pontos de absorção em torno da região do Visível e Infravermelho Próximo. Portanto, informações como o tamanho da partícula, composição e abundância de minerais componentes em um determinado volume de solo podem ser inferidas a partir dos picos de reflectância e absorção na assinatura espectral (VISCARRA ROSSEL *et al.*, 2006; BELLINASSO *et al.*, 2010; JACONI; VOS; DON, 2019).

Bou-Orm *et al.* (2020) mencionam que os principais pontos a serem levados em consideração para o estudo de minerais do solo, a partir de sua assinatura espectral, são os comprimentos de onda onde há picos de reflectância que indicam qual material tem a possibilidade de ser e os picos de absorção nesses comprimentos de onda que estão relacionados à abundância desse mineral na amostra.

A forma como as partículas de areia, silte e argila estão arrançadas em determinada amostra de solo é capaz de influenciar a reflectância de uma amostra de solo, devido a rugosidade superficial e a orientação dos agregados em um determinado volume amostral (SILVA, 2018).

Portanto, a diferenciação na resposta espectral de solos pode ser atribuída à rugosidade superficial a qual segundo Dewatte *et al.* (2012), é inversamente correlacionada com a refletividade da superfície imageada, ou seja, quanto maior a rugosidade, menor será a interação da radiação incidente com o alvo, sendo o inverso verdadeiro.

2.3.3.1 Argilominerais

Os minerais de argila são elementos de grande influência no perfil espectral de amostras de solo. Solos com maiores teores de argila tendem a apresentar menores fatores de reflectância se comparados a solos mais arenosos, isso se deve ao fato de que solos argilosos

possuem partículas mais agregadas e, conseqüentemente, apresentam maior taxa de absorção de energia (BELLINASO *et al.*, 2010; DEWATTE *et al.*, 2012)

As feições de absorção mais representativas dos minerais de argila do solo compreendem nas regiões de 1400, 1900 e 2200 nm, bem como as da água. Isso ocorre porque minerais de argila têm, em sua estrutura, moléculas de água aderidas internamente entre suas camadas, como é o caso da montmorilonita, que pode apresentar feições de absorção características em 1400 e 1900 nm (SILVA, 2018).

A distribuição granulométrica dos solos é melhor observada dentro das faixas do SWIR, já que os argilominerais apresentam maiores influências após 1300 nm. Cruz *et al.* (2013) observaram que as principais faixas de absorção da caulinita correspondiam, principalmente, aos comprimentos de onda de 1413, 1916, 2175 e 2208 nm. Terra, Demattê e Viscarra Rossel (2013) atribuíram as feições de absorção em 1414 nm e 1917 nm à presença de argilominerais 2:1 e 1:1, respectivamente.

2.3.3.2 Oxi-hidróxidos de ferro e alumínio

Os óxidos de ferro (Fe^{2+}) também são componentes do solo que se destacam nos estudos por espectroscopia de reflectância, por serem espectralmente ativos na região VIS-NIR, tanto em sua forma cristalina ou amorfa. Demattê *et al.* (2015) observaram que formas cristalinas de ferro, como a hematita (Fe_2O_3) e a goethita (FeOOH), influenciam de forma significativa na assinatura espectral do solo, com a redução da reflectância na região de 400-600 nm e com feições típicas (concauidades) ao longo da faixa de 700-1000 nm. Tal comportamento também foi observado por Bou-Orm *et al.* (2020), sendo notado que amostras de solo com maiores concentrações de óxidos de ferro cristalinos apresentavam concauidades mais acentuadas entre 750-1100 nm.

A hematita e a goethita, juntamente com outras frações amorfas de ferro, são responsáveis, principalmente, pela coloração da matriz do solo, o que justifica sua influência também na região do visível. Ao longo de toda a faixa de atuação dos óxidos de ferro já mencionada anteriormente, a principal faixa de absorção da hematita se encontra entre 550-880 nm, caracterizando o tom avermelhado ao solo, e a goethita, por sua vez, apresenta picos de absorção entre 480-920 nm, evidenciando a coloração amarela no solo (MADEIRA NETTO, 2001; PEARLSHTIEN; BEN-DOR, 2020).

O teor de alumínio no solo também pode influenciar na sua assinatura espectral na região do SWIR. A gibbsita, um hidróxido de alumínio triidratado e muito comum em solos de

regiões tropicais, apresenta feições espectrais de absorção em 1500 nm e próximo a 2300 nm (MADEIRA NETTO; BAPTISTA, 2000; TERRA, DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2013).

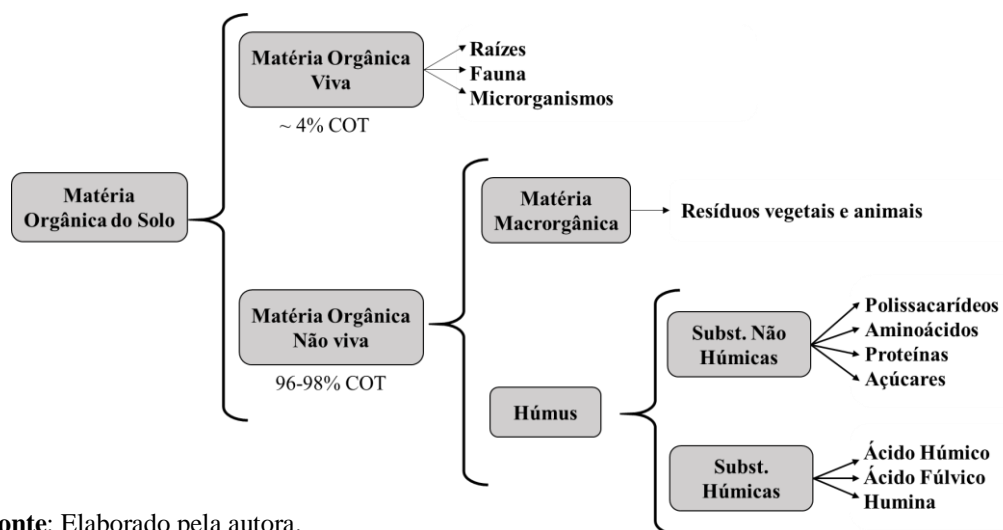
2.3.4 Matéria Orgânica do Solo (MOS)

Um dos conceitos de Matéria Orgânica do Solo é dado como sendo o conteúdo de carbono orgânico (C_{org}) presente no solo, tanto em componentes não vivos, na forma de resíduos frescos ou em diversos estágios de decomposição, compostos humificados e materiais carbonizados que podem estar associados ou não à fração mineral, quanto na porção viva do solo, composta por raízes e pela micro, meso e macrofauna (ROSCOE; MACHADO, 2002).

Pode-se afirmar que a matéria orgânica é o constituinte mais importante para a ocorrência do ciclo do carbono no solo, contendo cerca de 58% de C_{org} na sua composição, o que faz com que o solo seja considerado o maior reservatório natural de carbono orgânico (ALLORY *et al.*, 2019; MADHAVAN *et al.*, 2019; GOMEZ *et al.*, 2020). Com isso, é importante ressaltar que o termo “Matéria Orgânica do Solo” não se refere ao teor de carbono no solo, já que o elemento está presente apenas em parte de sua estrutura.

Segundo Silva e Mendonça (2007), a MOS pode ser dividida em dois grandes compartimentos, sendo eles: matéria orgânica viva, composta por raízes, fauna e microrganismos, totalizando cerca de 4% do carbono orgânico total (COT) do solo e matéria orgânica não viva que contribui com 96-98% do COT, sendo composta pela matéria macro-orgânica (estágios iniciais de decomposição) e húmus (substâncias húmicas e não húmicas) (Figura 4).

Figura 4. Compartimentos da Matéria Orgânica do Solo.



Fonte: Elaborado pela autora.

As técnicas de fracionamento da MOS são realizadas através de duas metodologias bastantes conhecidas: *i*) fracionamento físico, que trata da relação entre a MOS com a agregação e estabilização de agregados, enfatizando a função das partículas minerais do solo na transformação e estabilidade da matéria orgânica (ROSCOE; MACHADO, 2002). As técnicas de fracionamento físico podem ser granulométricas, que consistem no fracionamento da MOS agrupada em partículas minerais de diferentes tamanhos, e densimétricas que visam a separação da fração livre e leve, da matéria orgânica particulada (MOP), externa aos agregados, e da fração leve oclusa, da MOP oclusa entre os agregados (MITTON *et al.*, 2017); *ii*) fracionamento químico, que se utiliza do principal de solubilização em meios ácidos e alcalinos para separar as substâncias húmicas (ácido fúlvico, ácido húmico e humina) por meio de extratores alcalinos e ácidos (PINHEIRO, 2007).

A quantificação da MOS pode ser dada por processos de queima com analisadores elementares automatizados (GOLDIN, 1987), conhecida como combustão seca que, a partir do fator de correção de van Bemmelen (1,724), é possível se quantificar indiretamente o C_{org} presente na amostra de solo, considerando o percentual de carbono em 58% da massa da MOS (HEATON; FULLEN; BHATTACHARYYA, 2016). Um segundo processo de quantificação é a utilização de peróxido de hidrogênio, utilizando o princípio da oxidação úmida da MOS (PETIGARA; BLOUGH; MIGNEREY, 2002).

A digestão via combustão seca é considerada o método de referência na quantificação de MOS e C_{org} no solo pela sua elevada precisão e celeridade na aquisição de resultados (GATTO *et al.*, 2009), utilizando analisadores automatizados e o princípio da perda de massa da MOS por ignição, porém necessita de custos elevados para análise e manutenção dos equipamentos utilizados, não podendo ser empregado em larga escala (CARMO; SILVA, 2012; SATO, 2013). A metodologia de oxidação da MOS por peróxido de hidrogênio, por sua vez, traz a alternativa de rotina mais simples para aquisição de resultados, porém o método demanda consumo de tempo e apresenta reduzida capacidade oxidativa (FERRAZ NETO, 2015).

Nesse contexto, técnicas de espectroscopia de reflectância na região VNIR-SWIR, juntamente com métodos de quimiométricos, têm sido avaliadas como alternativas de quantificação da MOS em amostras de solo, a partir do seu comportamento espectral, por serem métodos rápidos, não destrutivos e de baixo custo (FIDENCIO *et al.*, 2002; SATO, 2013; PEARLSHTIEN; BEN-DOR, 2020).

Além de influenciar nos aspectos químicos e físicos do solo, a MOS pode alterar a cor da matriz edáfica devido a seu alto poder de pigmentação, dependendo de sua concentração

existente, sendo considerada um dos fatores capazes de alterar a refletância do solo. Portanto, solos com maiores quantidade de matéria orgânica tendem a ser mais escurecidos (DANIEL *et al.*, 2004; SILVA, 2018).

Em geral, a MO afeta os espectros diminuindo a refletância global entre 400 e 2500 nm, diminuindo o contraste espectral, o que torna a determinação de uma relação entre as propriedades espectrais e físico-químicas mais difícil (PEARLSHTIEN; BEN-DOR, 2020). Demattê, Epiphanyo e Formaggio (2003) observaram que, com a remoção da MOS, as amostras de todos os solos estudados pelos autores apresentaram um aumento significativo na refletância em todo o espectro.

Segundo Baumgardner *et al.* (1985), o teor de MOS excedente a 2% é suficiente para representar importante papel na alteração das propriedades espectrais do solo, possuindo um efeito de máscara tanto na região VNIR (350-1200 nm) quanto SWIR (1200-2500 nm). Pearlshtien e Ben-Dor (2020) observaram que o teor de matéria orgânica de 1-2%, independente do material, pode alterar o comportamento espectral em 25%, sugerindo, portanto, que um teor de MOS acima de 2% pode influenciar na resposta espectral de maneira significativa dependendo de sua origem.

O teor de MO, por sua vez, é também capaz de diminuir o efeito de outros constituintes no comportamento espectral do solo. Em seu estudo sobre o efeito da matéria orgânica na quantificação de Fe^{3+} em Latossolos, Fernandes *et al.* (2004) observaram que a MOS apresenta um efeito mais intenso na refletividade do solo a partir de 550 nm e que, dependendo do seu teor, não influencia de maneira significativa nas bandas de absorção dos óxidos, mas dificulta a devida quantificação, devido a seu efeito de máscara e interferência na resposta espectral.

Pearlshtien e Ben-Dor (2020) adicionando dois tipos de compostos orgânicos comerciais a um solo com predominância de hematita, observaram que tais compostos produziram um efeito de máscara na curva de absorbância característica do cristal, entre 800 e 1000 nm. Para Daniel *et al.* (2004), as bandas espectrais mais sensíveis ao conteúdo de MOS foram, em ordem de melhor estimativa para matéria orgânica, 960, 1120 e 520 nm.

Além das suas sobreposições e efeito redutor nos fatores de refletância na região VNIR (350-1200 nm), as principais feições características dos componentes orgânicos do solo ocorrem, geralmente, na região do infravermelho termal (2500 – 25000 nm), mas o aumento da absorbância em determinadas bandas pode ser observado na região SWIR devido as interações CH (1414, 1760 e 2300 nm), OH (1440, 1900 e 2200 nm) e NH (2000-2100 nm) (FIDENCIO *et al.*, 2002; BROWN *et al.*, 2006).

Além da quantidade de MOS ser fator crucial da sua influência na resposta espectral do solo, seus componentes intrínsecos também podem afetar a reflectância do material. Autores como Baumgardner *et al.* (1986), Ben-Dor, Inbar e Chen (1997) e Dalmolin *et al.* (2005) evidenciaram que o tipo de material (sápricos, hêmicos ou fíbricos) podem influenciar no albedo geral da reflectância de uma amostra de solo.

Já Rinnan e Rinnan (2007), Vasques *et al.* (2008), Mondal *et al.* (2019) e Pudelko e Chodak (2020) em seus estudos com espectroscopia de reflectância, observaram a influência também do carbono orgânico no comportamento espectral de amostras de solos, apresentando boas relações com a variação da reflectância em determinados comprimentos de ondas.

2.4 O Carbono Orgânico no Solo (C_{org})

A taxa de C_{org} estocado no solo depende da sua textura e estrutura, da precipitação pluvial e temperatura, e do sistema de preparo e manejo do solo. A taxa de estoque do elemento pode ser reduzida de 60-75% em solos que passaram por modificação no seu uso, de ecossistema natural para cultivo agrícola, assim como o reflorestamento é uma técnica implementada para melhorar as condições ambientais e automaticamente incrementar taxas de carbono orgânico ao longo do tempo (LAL, 2004; MADHAVAN *et al.*, 2017; KUKULS *et al.*, 2019).

A concentração de C_{org} é um eficiente indicador da qualidade do solo relacionada a funções do ecossistema o qual está inserido como: ciclagem e armazenamento de nutrientes, absorção e retenção de poluentes e sequestro de dióxido de carbono atmosférico (HUTENGS *et al.*, 2019).

Sob condições ambientais semelhantes, solos mais argilosos geralmente apresentam maiores estoques de carbono orgânico devido, principalmente, a forte ligação da MOS com partículas de elevada superfície específica, favorecendo a proteção coloidal do C_{org} pela formação de agregados mais estáveis, envolvendo a MOS e protegendo-a da ação dos microrganismos. Essa proteção é bem observada nas camadas mais superficiais, onde o aporte de resíduos vegetais é mais significativo e o processo de decomposição é mais ativo (SILVA; MENDONÇA, 2007).

Em laboratório, a determinação do C_{org} pode se dá de duas maneiras: com a queima da MOS em mufla ou analisadores elementares, via combustão seca, ou a partir da digestão via úmida, com sua oxidação em soluções de dicromato de potássio e ácido sulfúrico concentrado

em ambiente controlado cujas soluções podem ser aquecidas (YEOMANS; BREMNER, 1988) ou não (WALKLEY; BLACK, 1934).

A combustão seca é uma técnica considerada como referência na quantificação de C_{org} presente na matéria orgânica, porém é um método caro pela utilização de equipamentos que necessitam de frequente manutenção, e por isso apresenta pouca abrangência em laboratórios analíticos (CARMO; SILVA, 2012; HEATON; FULLEN; BHATTACHARYYA, 2016). A oxidação por via úmida, por sua vez, é frequentemente utilizada na quantificação de C_{org} em amostras de solo, é considerada uma técnica menos dispendiosa e mais simples que a combustão seca (MENDONÇA; MATOS, 2005), porém se utiliza de reagentes substancialmente perigosos para iniciar a digestão, além de demandar tempo significativo para a produção de poucos resultados e produzir grande quantidade de resíduos.

Com isso alguns autores vêm empregando a técnica do sensoriamento remoto juntamente com aplicações de métodos estatísticos multivariados para fazer a identificação qualitativa e quantitativa do elemento no solo, em que foi possível observar boas correlações entre o teor de C_{org} obtido em laboratório e aquele estimado pela espectroscopia de reflectância difusa (VISCARRA ROSSEL *et al.*, 2006; AICHI *et al.*, 2009; ALLORY *et al.*, 2019; GOMEZ *et al.*, 2020; PUDELKO; CHODAK, 2020).

2.5 Substâncias húmicas (SHs)

A matéria orgânica, apesar de representar baixo percentual no solo, é de fundamental importância para o meio devido o processo de transformação dos compostos orgânicos (SILVA; MENDONÇA, 2007). Essa transformação dos resíduos orgânicos presentes no solo, resultante da degradação biológica e atividade de microrganismos, é capaz de formar complexos de substâncias de diferentes estágios de alteração, denominadas de substâncias húmicas.

A MOS é formada pela mistura desses diferentes compostos em decomposição e, portanto, é cabível dizer que a matéria orgânica de solos minerais é, em sua maioria (70-90%) composta por substâncias húmicas, por isso encontram-se envolvidas em grande parte das reações químicas do solo. Pode-se dizer que as SHs são formadas por macromoléculas amorfas, que variam de castanho a amarelo. As substâncias húmicas, por serem os constituintes da MOS de maior reatividade, são capazes de fornecer benefícios para a estrutura do solo e a produtividade agrícola, exercendo um papel primordial na manutenção da fertilidade do solo

(MENDONÇA; MATOS, 2005; SILVA; MENDONÇA, 2007; BORSARI, 2013; RUWER, 2019).

As substâncias húmicas podem ser consideradas os componentes de mais alto grau de decomposição e, por isso, os mais resistentes e significativos da matéria orgânica do solo mineral, sendo composta por fração humina (HUM), fração ácido fúlvico (FAF) e fração ácido húmico (FAH) e, representam os componentes mais importantes no que diz respeito ao armazenamento de C em solos, em que cerca de 80 % do carbono orgânico do solo está contido nas SHs, em especial na HUM (SANTOS, *et al.* 2013).

Segundo Silva e Mendonça (2007) a elevada complexidade química das SHs e a sua forte ligação com os coloides do solo fazem com que elas não sejam facilmente atacadas pelos microrganismos, decompondo-se lentamente e acumulando-se na natureza como MOS.

Estruturalmente, as substâncias húmicas são bastante similares entre si, diferenciando-se pelo peso molecular, grupos funcionais e a solubilidade em meio aquoso. Tradicionalmente, admite-se que esses compostos variam em peso molecular na ordem crescente FAF<FAH<HUM. Quanto à solubilidade, as substâncias húmicas são classificadas da seguinte forma: FAH é solúvel em meio alcalino, FAF é solúvel tanto em meio alcalino quanto em meio ácido e HUM é insolúvel em quaisquer condições de pH (SANTOS, *et al.* 2013; KUKLS *et al.*, 2019; PHAM, 2020).

As características e propriedades das SHs são observadas após o fracionamento químico da matéria orgânica, com a utilização de extratores alcalinos e soluções ácidas. As frações também apresentam diferenças entre si com base em seu aspecto visual: A FAF, de coloração amarelo-amarronzada, a FAH, de coloração mais escurecida (preta ou marrom), e a fração HUM ligada à fase mineral do solo.

2.5.1 Fração Ácido Fúlvico (FAF)

A FAF é constituída de compostos húmicos de maior solubilidade tanto em meio ácido quanto alcalino, sendo considerada a principal responsável por mecanismos de transporte de cátions dentro do solo, bem como pelo incremento da capacidade de troca de cátions (CTC) devido aos grupos funcionais ácidos presentes em sua constituição. Tais grupos são responsáveis por mais de 80% da formação de carga líquida negativa na superfície dos coloides orgânicos (PINHEIRO, 2007). Os ácidos fúlvicos apresentam maior solubilidade, independente da acidez do meio, por apresentarem maior polaridade e menor tamanho molecular (EBELING *et al.*, 2011).

A relação C/N dos ácidos fúlvicos, assim como a dos ácidos húmicos, é cerca de 50% superior à da matéria orgânica do solo, indicando maior resistência dessas substâncias húmicas à mineralização pelos organismos do solo, o que faz com que os ácidos fúlvicos e húmicos sejam mais enriquecidos de C e empobrecidos de N, se comparados aos organismos vivos (BALDOTTO; BALDOTTO, 2014).

Os estudos a respeito da FAF ainda são bastante recentes se comparado às demais frações húmicas, mas é considerado de grande valor para o conhecimento do papel que os ácidos fúlvicos desempenham no solo. Devido sua solubilidade, a FAF é de grande importância na mobilização de íons metálicos no solo, afetando sua distribuição, toxicidade e biodisponibilidade (KLUČÁKOVÁ, 2018; RASHID *et al.*, 2020; SANTOS *et al.*, 2020).

2.5.2 Fração Ácido Húmico (FAH)

As características físicas e químicas de ácidos húmicos dependem de muitos fatores: a procedência do material original, as condições climáticas, acidez e grau de umidade do solo, assim, a porcentagem de carbono estaria na faixa de 45 a 65% (TOMAZONI; GUIMARAES, 2013). De acordo com Baldotto e Baldotto (2014), os ácidos húmicos apresentam maiores teores de C em sua composição química, se comparados aos ácidos fúlvicos, o que faz com que o primeiro seja relativamente mais polimerizado.

Assim como o ácido fúlvico, o ácido húmico também tem influência na formação de cargas negativas na sua superfície coloidal devido aos grupos carboxílicos e fenólicos, influenciando de maneira direta na capacidade de troca catiônica do solo, porém a diferença é que este apresenta maior influência em superfície por não ser tão móvel quanto a FAF (PINHEIRO, 2007).

Os ácidos húmicos podem ser caracterizados pelo elevado grau de humificação, se comparados aos ácidos fúlvicos, bem como peso molecular elevado, é marcado também por ser uma fração de coloração escura extraída geralmente em meio alcalino e insolúvel em meio ácido (KUKULS *et al.*, 2019).

Por ser mais escurecida que o ácido fúlvico, a FAH apresenta características marcantes quanto a sua influência sobre a coloração de uma amostra. Viscarra Rossel, McGlynn e McBratney (2006) observaram que a coloração escura do ácido húmico influencia na região visível do espectro, apresentando amplo pico de absorção entre 400 e 700 nm, mesmo em uma mistura com o ácido fúlvico.

2.5.3 Fração Humina (HUM)

Segundo Mendonça e Silva (2007) a fração humina é um subproduto da decomposição dos resíduos orgânicos, de coloração escura intensa e elevado grau de polimerização e peso molecular. A fração é considerada a mais estável dentre as substâncias húmicas devido sua forte interação com compostos inorgânicos do solo, conferindo-lhe uma maior resistência à degradação microbiana.

A insolubilidade da HUM em meio aquoso independe do pH e isso pode ser proveniente da sua forte ligação a constituintes minerais, podendo também ser levada em consideração a presença de compostos lipídicos que influenciam na sua hidrofobicidade. Por sua natureza pouco solúvel é comum que não haja sua percolação no perfil de solo e se concentre em maiores quantidades em horizontes mais superficiais (EBELING *et al.*, 2011; PRIMO; MENEZES; SILVA, 2011).

A HUM compõe, aproximadamente, 70% do total de substâncias húmicas, sendo considerado um componente importante para o solo podendo contribuir com pelo menos 50% do COT presente na composição da MOS. Em termos de sequestro de carbono, a humina deve ser considerada a fração mais significativa como reserva de carbono orgânico no solo (SANTOS; LACERDA; ZINN, 2013; HAYES; MYLOTTE; SWIFT, 2017).

2.6 Estimativa dos atributos do solo a partir da reflectância

2.6.1 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (Partial Least Square Regression – PLSR)

A Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLSR) é um método estatístico primário que combina recursos de análise de componentes principais e regressão múltipla (CAMPELO, 2018). A técnica reduz a dimensionalidade dos dados a um conjunto menor de componentes (*scores*) não correlacionados e efetua a regressão de mínimos quadrados para esses *scores*, ao invés dos dados originais (WOLD; SJOSTROM; ERIKSSON, 2001).

O método de PLSR é bastante utilizado quando se deseja prever variáveis dependentes (Y) a partir de um conjunto com muitas variáveis independentes (X). Este método é, portanto, recorrente na quimiometria para lidar com a dimensionalidade e colinearidade dos dados produzidos pela espectroscopia (VISCARRA ROSSEL *et al.*, 2006; LIU *et al.* 2020).

A PLSR decompõe as variáveis X e Y, encontrando variáveis latentes (ou ortogonais) que maximizem a covariância entre as preditoras X e a variável resposta Y que respondem pela máxima variação nas variáveis X. A PLSR tem sido utilizada por diversos

autores da atualidade (MADHAVAN *et al.*, 2017; ALLORY *et al.*, 2019; HUTENGS *et al.*, 2019; PUDELKO; CHODAK, 2019; GOMEZ *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2021) para predição de Carbono Orgânico e demais propriedades do solo a partir da espectroscopia na região NIR.

2.6.2 Regressão por Componentes Principais (Principal Components Regression – PCR)

A regressão de componentes principais, mais comumente conhecida como PCR, é uma técnica muito utilizada para calibrar e validar modelos de predição com variáveis espectrais, devido a capacidade de reduzir a multicolinearidade e o número de variáveis preditoras no modelo (VISCARRA ROSSEL *et al.*, 2006).

A abordagem mais conhecida para PCR se inicia na aquisição dos componentes principais que melhor representam a variabilidade entre as variáveis preditoras X com a Análise de Componentes Principais (PCA). Como tais componentes não são correlacionados, são eficientemente utilizados para construção dos modelos de regressão linear múltipla para determinar seu poder explicativo sobre a variável resposta Y (JOLLIFFE, 1986; REISS; OGDEN, 2007; FORSTER, 2021). Em outras palavras, diferente do PLSR, o PCR decompõe em variáveis latentes apenas as variáveis preditoras X , para aquisição dos parâmetros do modelo de regressão linear múltipla, correlacionando-os com a variável dependente Y original.

3 QUANTIFICAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL DO SOLO POR MEIO DA ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA

RESUMO

A concentração de carbono orgânico total (COT) é um importante fator indicativo da qualidade do solo, podendo ser precisamente quantificado em laboratório, porém a técnica demanda tempo e recursos substancialmente perigosos. O objetivo do trabalho foi estimar o teor de COT em dois tipos de solos do semiárido cearense, a partir de suas informações espectrais entre 350-2500 nm. Foram analisadas 29 amostras dos primeiros 10 cm de um Neossolo, coletados no município de Morada Nova (A1) e 36 de um Cambissolo localizado em Limoeiro do Norte (A2). Através da oxidação por via úmida, foi realizada a quantificação do carbono, a reflectância das amostras de solo foi obtida por meio do espectrorradiômetro FieldSpec Pro FR 3 e sonda de contato. Os dados hiperespectrais de reflectância e suas transformações em Primeira Derivada e Suavização por Savitzky-Golay foram submetidos à seleção dos comprimentos de onda significativos por *Stepwise*. Modelos preditivos por Componentes Principais (PCR) e Mínimos Quadrados Parciais (PLSR) foram construídos antes e depois da seleção de variáveis espectrais significativas. Os dados químicos e espectrais foram avaliados separadamente por região (A1 e A2), assim como unificados em um conjunto amostral (A1+A2). As respostas espectrais de A1 e A2 evidenciaram picos de absorção em 1400 nm e 1900 nm, influenciados pela hidroxila e umidade existente entre camadas dos argilominerais. Picos em 2200 nm foram proeminentes nas amostras de A2, induzidos pela presença de argilominerais que formam fortes ligações com a matéria orgânica e metais. Os modelos da PLSR se mostraram mais robustos que os da PCR, e a seleção de bandas melhorou a performance de todas as predições avaliadas, em que aqueles onde se utilizaram a reflectância e suas transformações, apresentaram RPD de 2,19 a 3,56 e R^2 ajustado para validação de 0,91 a 0,95 com as amostras de A1, sendo todos classificados como excelentes. Os modelos para o conjunto A1+A2 com a primeira derivada e suavização por Savitzky-Golay apresentaram performance excelente, com RPD de 2,30 e 2,85, R^2 ajustado de 0,85 e 0,87, e RMSE = 9,7 e 7,9%, respectivamente. Os modelos com amostras de A2 apresentaram RPD máximo de 1,78, caracterizando-os como confiáveis, porém que necessitam de ajustes.

Palavras-chave: sensoriamento remoto; modelo preditivo; matéria orgânica do solo.

ABSTRACT

The concentration of soil organic carbon (SOC) is an important indicator of soil quality and can be precisely quantified in the laboratory, but the technique demands time and substantially dangerous resources. The objective of this work was to estimate the SOC content in two types of soils from Ceará semiarid region, based on their spectral information between 350-2500 nm. Were analyzed 29 samples of the first 10 cm of a Neosol, collected in the municipality of Morada Nova (A1) and 36 of a Cambisol located in Limoeiro do Norte (A2). Through wet oxidation, the quantification of carbon was performed, the reflectance of the soil samples was obtained by means of the FieldSpec Pro FR 3 spectroradiometer and contact probe. The hyperspectral reflectance data and their transformations in First Derivative and Smoothing by Savitzky-Golay were submitted to the selection of significant wavelengths by Stepwise. Principal Components (PCR) and Partial Least Squares (PLSR) regression models were built before and after the selection of significant spectral variables. Chemical and spectral data were evaluated separately by region (A1 and A2), as well as unified into a sample set (A1+A2). The spectral responses of A1 and A2 showed absorption peaks at 1400 nm and 1900 nm, influenced by the hydroxyl and moisture existing between layers of clay minerals. Peaks at 2200 nm were prominent in the A2 samples, induced by the presence of clay minerals that form strong bonds with organic matter and metals. The PLSR models were more robust than the PCR, and the selection of bands improved the performance of all the evaluated predictions, in which those where reflectance and its transformations were used, presented RPD of 2.19 to 3.56 and R^2 adjusted for validation from 0.91 to 0.95 with A1 samples, all being classified as excellent. The models for the A1+A2 set with the first derivative and Savitzky-Golay smoothing performed excellently, with RPD of 2.30 and 2.85, adjusted R^2 of 0.85 and 0.87, and RMSE = 9.7 and 7.9%, respectively. Models with A2 samples presented a maximum RPD of 1.78, characterizing them as reliable, but requiring adjustments.

Keywords: remote sensing; predictive model; soil organic matter.

3.1 INTRODUÇÃO

O carbono orgânico total (COT) representa cerca de 58% da estrutura da matéria orgânica presente no solo, este então considerado como o principal estoque do elemento a nível terrestre (ALLORY *et al.*, 2019; GOMEZ *et al.*, 2020). Portanto, cabe dizer que quantidades significativas de COT no solo provêm do aporte da matéria orgânica ao meio e sua determinação pode ser dada de forma direta ou indireta, através da constante de van Bemmelen (HEATON; FULLEN; BHATTACHARYYA, 2016).

A quantificação de carbono orgânico em amostras de solos é considerada uma técnica de significativa importância para o gerenciamento do manejo do uso da terra (DUVAL *et al.*, 2018), imprescindível na caracterização química do solo, já que a concentração de carbono orgânico total é um importante fator indicativo da qualidade do meio (RAIESI, 2021) e tem íntima relação com sua estrutura e textura (FONTANA *et al.*, 2005).

A concentração do carbono orgânico é determinada pela conversão dos componentes orgânicos presentes em uma amostra em CO₂. A partir da combustão por via seca (GOLDIN, 1987) a matéria orgânica é queimada por meio da utilização de mufla ou analisadores elementares automatizados (APESTEGUIA; PLANTE; VIRTO, 2018), e o carbono é quantificado indiretamente, utilizando o fator de correção de van Bemmelen. A combustão também pode ser realizada por via úmida (WALKLEY; BLACK, 1934; YEOMANS; BREMNER, 1988) por meio da digestão com dicromato de potássio, oxidação e titulação do agente oxidante remanescente (CARMO; SILVA, 2012).

A combustão por via seca é considerada a técnica de referência nos procedimentos laboratoriais por indicar melhor precisão na quantificação de carbono, empregar reagentes químicos certificados e de elevada pureza, porém demandam um elevado custo de manutenção e análise (XIAOJU; TONGQIAN; YANYAN, 2021). A digestão do carbono orgânico por via úmida, por sua vez, demanda equipamentos e reagentes de baixo custo e pode ser realizada em laboratórios mais simples (CARMO; SILVA, 2012; APESTEGUIA; PLANTE; VIRTO, 2018), em contrapartida, apresenta problemas analíticos e ambientais pelo uso do dicromato e do ácido sulfúrico na digestão do carbono (VITTI *et al.*, 2016).

Como alternativa às práticas laboratoriais que demandam um número elevado de amostras para manter a robustez estatística, tempo de análise e utilização de reagentes substancialmente perigosos, a técnica da espectroscopia de reflectância vêm ganhando cada vez mais visibilidade (SITHOLE; NCAMA; MAGWAZA, 2018) para a quantificação e detecção

de constituintes químicos em amostras de solos a partir da informação espectral nos comprimentos de onda entre 350-2500 nm (SUN *et al.*, 2018, BENEDET *et al.* 2020).

O sensoriamento remoto possibilita o estudo e previsão de propriedades do solo indiretamente pela investigação da radiação eletromagnética refletida pela superfície de uma amostra (DEMATTE *et al.*, 2004). O princípio da espectroscopia de reflectância nas ciências do solo está relacionado às modificações na superfície do material e nos constituintes que são capazes de alterar a resposta espectral (VASAVA *et al.*, 2019; PUDELKO; CHODAK, 2020).

Levando em consideração que os sensores hiperespectrais realizam a aquisição de uma extensa quantidade de dados referentes às informações do espectro eletromagnético (LIU *et al.* 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2020), as técnicas multivariadas são válidas para reduzir a dimensionalidade das variáveis espectrais, tornando possível a análise de dados com aquelas que melhor representam a variabilidade responsável por predizer, da forma mais adequada, as propriedades do solo (CARIOCA *et al.*, 2011; CURCIO *et al.*, 2013).

É nesse contexto que a Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (PLSR) e a Regressão por Componentes Principais (PCR) são utilizadas na estimativa de atributos do solo a partir de dados hiperespectrais (HUTENGS *et al.*, 2019), pois visam a redução da dimensionalidade dos dados, extraindo as variáveis latentes que melhor se correlacionam com a variável dependente, ou seja, a seleção dos fatores mais informativos é ponto fundamental destes métodos (VISCARRA ROSSEL *et al.*, 2006).

3.1.1. Hipótese

A espectroscopia de reflectância é capaz de estimar a concentração de carbono orgânico total em amostras de solo, a partir dos dados espectrais avaliados de forma separada, por região de coleta, e de forma unificada, reunidos em um mesmo conjunto amostral.

3.1.2. Objetivos

O objetivo geral deste capítulo é estimar o teor de carbono orgânico total (COT) em dois solos de diferentes classes, do semiárido cearense, a partir de suas informações espectrais entre 350-2500 nm. Os objetivos específicos são listados a seguir:

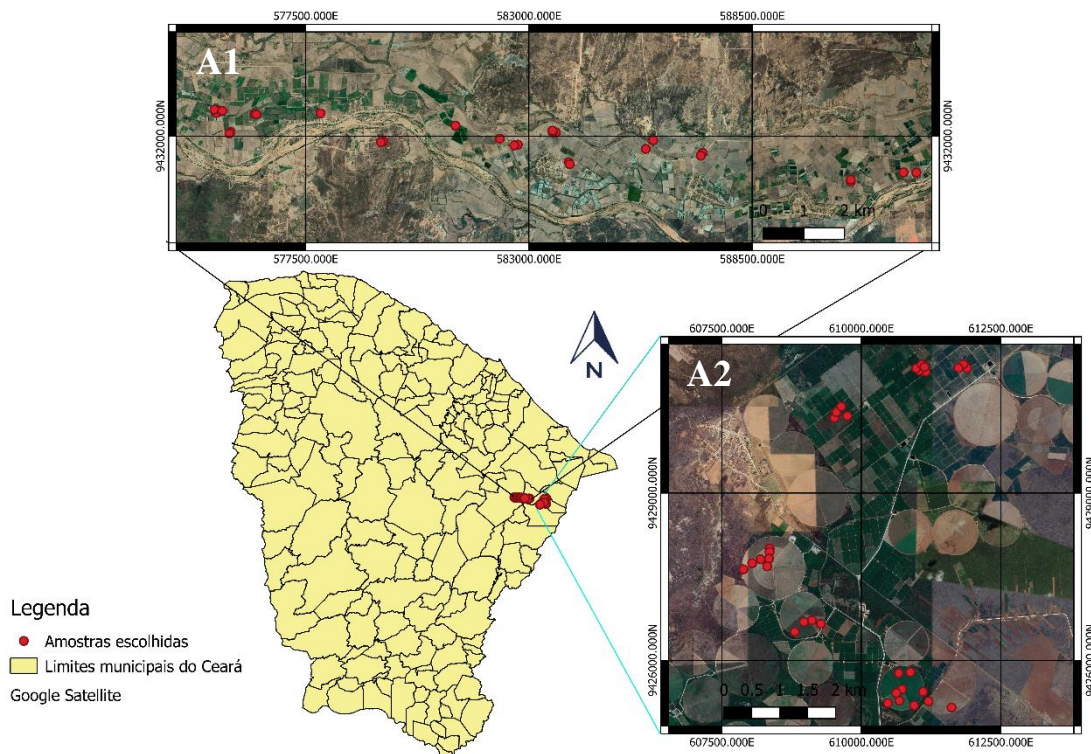
1. Identificar os comprimentos de onda que apresentem as melhores correlações com a variação de COT presente nas amostras de solo.
2. Identificar as melhores transformações matemáticas nos dados espectrais que otimizam a estimativa de COT por Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (PLSR) e Regressão por Componentes Principais (PCR).
3. Selecionar os comprimentos de onda mais relevantes para a estimativa de COT em cada transformação espectral avaliada.

3.2. METODOLOGIA

3.2.1. Descrição das áreas de estudo

O presente trabalho teve como objetos de estudo solos de duas diferentes áreas, essas contidas na Bacia do Banabuiú (Área A1) e na Bacia do Baixo Jaguaribe (Área A2) do estado do Ceará. A área A1, pertence aos municípios de Morada Nova e Limoeiro do Norte, com área de 1.822 ha e está inserida no Perímetro Irrigado de Morada Nova. A área A2, por sua vez, está contida no perímetro irrigado Jaguaribe-Apodi, localizada em sua maior parte no município de Limoeiro do Norte, com área de 3.765 ha (Figura 5).

Figura 5. Localização das áreas de estudo.



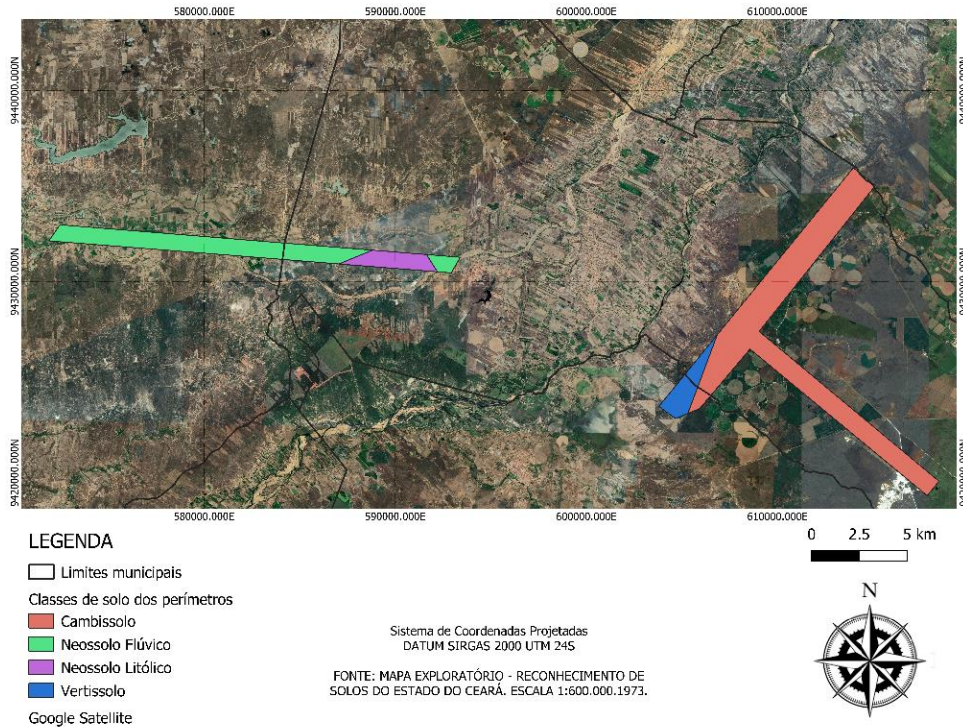
Fonte: Elaborado pela autora.

O clima predominante, tanto no Perímetro Irrigado de Morada Nova quanto no Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi é considerado do tipo BS W'h' conforme a classificação de Köppen, sendo caracterizado por ser muito quente e semiárido, com temperatura média de 27,5° C, com mínima de 26° C e máxima de 32° C. A estação chuvosa, com precipitação média em torno de 660 mm, geralmente se inicia em janeiro e pode se estender até o mês de junho, concentrando cerca de 80% das precipitações em março, abril e maio. A distribuição pluvial na região, contudo, tem-se mostrado irregular, resultando em desvios acentuados em torno da média (ADECE, 2011).

A região compreendida pela área A1 (Perímetro Irrigado de Morada Nova) é caracterizada pela ocorrência predominante de solos da classe Neossolo Flúvico, provenientes da deposição de sedimentos aluviais que podem constituir parte do material orgânico presente no solo.

No que diz respeito a área A2 (Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi), segundo Jacomine, Almeida e Medeiros (1973), esta é caracterizada pela ocorrência de Cambissolos eutróficos, marcados pela presença de argila de atividade alta e elevada saturação por base ($\geq 50\%$). A Figura 6 apresenta o mapa de distribuição espacial desses solos em ambas as áreas de estudo.

Figura 6. Recorte dos solos das áreas de estudo.



Fonte: Adaptado de Jacomine, Almeida e Medeiros (1973).

Estudos anteriores (ALMEIDA, 2021) relataram a classificação da textura das amostras coletadas dos Neossolos Flúvicos de A1 em classes texturais entre franco-arenosa a franco-argilo-siltosa, enquanto aquelas coletadas nos Cambissolos Háplicos de A2, evidenciam a presença de solos mais argilosos, com predominância de texturas franco-arenosa a argilosa. Autores como Mota et al. (2007) e Moreira (2013) evidenciaram também a presença de óxidos de ferro nos Cambissolos da região da Chapada do Apodi.

A partir do exposto, cabe inferir que as amostras superficiais de solo de A1 apresentam maiores proporções de partículas de areia e silte em sua composição, se comparadas ao horizonte superficial dos solos da região A2, em que as partículas finas de areia e partículas

de argila se fazem predominantes devido a classificação textural, juntamente com partículas de óxidos de ferro.

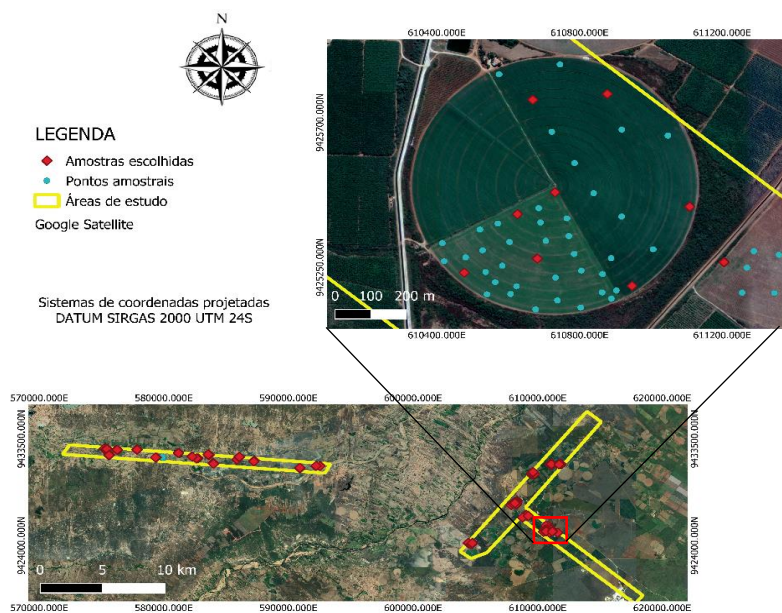
Os solos da classe dos Neossolos podem ser considerados semelhantes aos da classe dos Cambissolos, por serem solos pouco desenvolvidos, porém apresentam características distintas entre si. Os primeiros podem ser constituídos por material mineral ou orgânico e apresentam característica marcante de não possuírem horizonte B diagnóstico, em que o horizonte A é assentado diretamente sobre a camada ou horizonte C. Os Cambissolos, por sua vez, são constituídos por material mineral e apresentam horizonte B incipiente em sequência a horizonte superficial de qualquer natureza (SANTOS *et al.*, 2018).

3.2.2 Coleta e escolha das amostras avaliadas

Para este estudo, foram utilizados dois conjuntos de amostras previamente coletadas em profundidade entre 0 e 10 cm, de maneira deformada, nos perímetros irrigados de interesse. As amostras utilizadas foram escolhidas com base em dois quesitos: distribuição espacial dos pontos de coleta e similaridade dos teores de argila.

Os *clusters* formados pelas amostras mais similares foram avaliados e separados a uma distância euclidiana de [0,07] e dentro de cada *cluster*, foi avaliada a distância espacial entre pontos de coleta e escolhidos aqueles mais representativos das áreas de interesse para análise de suas amostras (Figura 7).

Figura 7. Localização dos pontos de coleta de solo e distribuição das amostras escolhidas.



Fonte: Elaborado pela autora.

A utilização do teor de argila como agente de distinção entre as amostras e a distribuição espacial entre elas foi dada devido a independência espacial e a variabilidade significativa dos argilominerais a curtas distâncias, considerando a íntima ligação da textura com a variação do teor de carbono orgânico total presente no solo (CORADO NETO *et al.*, 2015). Por fim, foram escolhidas 29 amostras de solo coletadas em A1 e 36 amostras coletadas em A2, totalizando 65 amostras de solo utilizadas para análise.

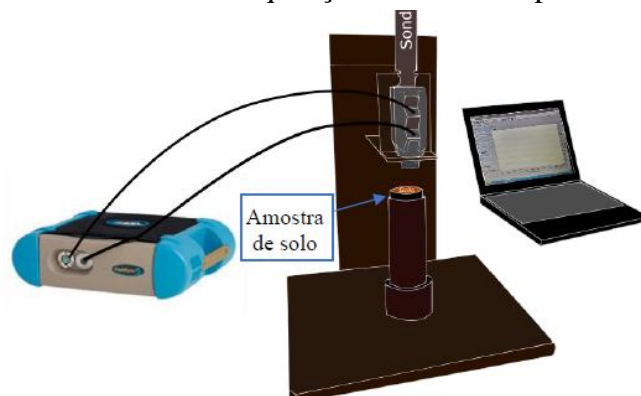
3.2.3 Aquisição de dados hiperespectrais

A obtenção dos dados espectrais do solo foi realizada no Laboratório de Geoprocessamento do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal do Ceará-UFC. Para obter os dados espectrais, de cada amostra de solo, foi utilizado o método Terra Fina Seca em Estufa (TFSE) a 45°C e, em seguida, acondicionadas em recipiente de polipropileno preto, com 5 cm de diâmetro e 15 mm de altura.

A leitura dos fatores de reflectância das amostras foi realizada em sala escura (*dark-room*), utilizando sonda de contato (*Hi-Brite Contact Probe*) e espectrorradiômetro FieldSpec Pro FR 3 (350 – 2500 nm). A padronização do sensor foi feita a cada 20 minutos por meio de leitura padrão em placa *spectralon* com características bastante semelhantes a uma superfície lambertiana, onde 100% da energia incidida é refletida em todas as direções (OLIVEIRA *et al.*, 2020).

Foram realizadas três leituras, com 50 repetições cada, em diferentes pontos superficiais das amostras, sendo utilizada, portanto, a média total de leituras (150 leituras/amostra). Na Figura 8, pode-se observar um esboço da geometria de aquisição dos dados. Os valores espectrais em Número Digital (ND) das amostras de solo foram convertidos em fator de reflectância, por meio do *software* ViewSpecPro 6.2.

Figura 8. Geometria de aquisição dos dados espectrais.



Fonte: Almeida, E.L. (2020).

3.2.4 Análise de Carbono Orgânico Total

A quantificação do Carbono Orgânico Total (COT) foi realizada em duplicata, no Laboratório de Relação Água-Solo-Planta, pertencente ao Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal do Ceará-UFC, sendo feita através do procedimento de oxidação por via úmida (YEOMANS; BREMNER, 1988), conforme adaptação descrita por Mendonça e Matos (2005), devido a praticidade da análise e o requerimento de poucos equipamentos.

As amostras de solo foram destorroadas, secas ao ar e peneiradas em peneira de malha de 2 mm, sendo obtida a Terra Fina Seca ao Ar (TFSA) com posterior maceração em almofariz de porcelana e peneiramento em malha de abertura de 0,2 mm. As amostras maceradas foram submetidas a digestão em dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) [98%]. O uso do dicromato em meio ácido é responsável por oxidar em torno de 77% do carbono na amostra, portanto, para maximizar o processo e assegurar que aproximadamente 100% do carbono total seja digerido, foi utilizado um bloco digestor como fonte externa de calor para acelerar a reação de oxidação.

Após aquecimento, foi realizada titulação com sulfato ferroso amoniacal ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$), reagindo com o excedente de dicromato que não foi utilizado na oxidação, o volume da solução gasto na titulação foi anotado depois de observado o ponto de viragem de verde para castanho-avermelhado.

A porcentagem de carbono orgânico foi calculada com base no volume da solução gasto na titulação da amostra (V_{am}), do branco aquecido (V_{ba}) e do branco não aquecido (V_{bn}), conforme as equações (1) e (2):

$$A = \left[\frac{(V_{ba} - V_{am})(V_{bn} - V_{ba})}{V_{bn}} \right] + (V_{ba} - V_{am}) \quad (1)$$

Em que: V_{ba} = volume gasto na titulação do branco controle com aquecimento; V_{bn} = volume gasto na titulação do branco controle sem aquecimento; V_{am} = Volume gasto na titulação da amostra.

$$COT \text{ (dag. kg)} = \frac{(A)(\text{molaridade Sulf. Ferroso})(3)(100)}{\text{peso da amostra (mg)}} \quad (2)$$

Em que: (3) é o resultado da relação entre o número de mols de $Cr_2O_7^-$ que reagem com Fe^{2+} (1/6), multiplicado pelo número de mols de $Cr_2O_7^-$ que reagem com o C^0 (3/2),

multiplicado pela massa atômica do C (12); (100) é o fator de conversão de unidade ($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ para $\text{dag} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Vale ressaltar que a obtenção de TFSA para a análise química e TFSE para a análise espectral, realizada neste trabalho, não implica em alterações das variáveis estudadas no presente trabalho, de acordo com Chitolina *et al.* (1989).

3.2.5. Estatística descritiva e coeficiente de correlação de Pearson

Foram realizadas análises descritivas dos dados de carbono: média, mediana, erro padrão da média, valores mínimo e máximo, desvio padrão, variância, coeficiente de variação, curtose e assimetria. Realizou-se também a análise da distribuição de frequência dos dados e teste de hipótese de normalidade, onde foi utilizado o teste *Kolmogorov-Smirnov*, a 5%. Todos os gráficos e Tabelas dos resultados descritivos foram gerados no software IBM SPSS Statistics®.

Para avaliar a direção e a intensidade da relação linear entre as variáveis químicas e espectrais das amostras, foi aplicado o coeficiente de correlação linear de Pearson entre os teores de COT e a reflectância adquirida pelo espectrorradiômetro de laboratório. Além da resposta espectral em reflectância, foi avaliada também a correlação com a resposta espectral transformada, conforme a Equação (3):

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2][\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2]}} \quad (3)$$

Em que: r representa o coeficiente de correlação de Pearson; x_i e y_i são os valores medidos de ambas as variáveis (independentes e dependentes, respectivamente) para o i -ésimo indivíduo; e \bar{x} e \bar{y} representam as médias aritméticas das respectivas variáveis X e Y.

A interpretação dos valores de correlação de Pearson foi realizada com base em Mukaka (2012), como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Interpretação do Coeficiente de Correlação de Pearson (r)

Valor de r	Interpretação
0,9 - 1,0	Correlação muito forte
0,7 - 0,9	Correlação forte
0,5 - 0,7	Correlação moderada
0,3 - 0,5	Correlação fraca
0,0 - 0,3	Sem correlação

Fonte: Adaptado de Mukaka, M. M. (2012)

3.2.6. Seleção de variáveis significativas

Por apresentar um conjunto de variáveis independente consideravelmente extenso, os dados espectrais obtidos entre 350 e 2500 nm foram submetidos à seleção de variáveis mais significativas para todas as amostras.

Neste caso, foi utilizado o método *Stepwise* para selecionar as variáveis independentes (bandas espectrais) que apresentaram maiores influências nos teores de Carbono Orgânico Total, sendo aplicado no conjunto de dados espectrais originais e nos conjuntos de dados transformados.

Com o auxílio do software IBM SPSS Statistics®, o método *Stepwise* foi realizado de maneira automática e iterativa, em que se baseou no incremento (*forward*) das variáveis mais significativas ao modelo e na remoção (*backward*) daquelas que menos influenciam no comportamento das variáveis dependentes, a partir do teste F, até identificar um modelo de variáveis que apresenta melhor correlação com as variáveis químicas e menor soma do quadrado de resíduos.

3.2.7. Tratamento dos dados hiperespectrais

Para a construção dos modelos de predição, além dos dados hiperespectrais brutos, estes foram submetidos a transformações como a Derivada de primeira ordem e a Suavização por Savitzky-Golay, por intermédio do *software* Unscrambler® (CAMO AS, 2021) - versão de testes, para comparação e análise como opções a serem mais viáveis aos modelos.

3.2.7.1 Análise derivativa de primeira ordem

A técnica de análise derivativa para dados hiperespectrais apresenta a vantagem de evidenciar a variação da reflectância em um alvo, com relação à variação no comprimento de onda, além de remover ruídos que possam ser interpretados como sinal. Portanto, para facilitar a compreensão e observação do realce de feições na assinatura espectral das amostras e, assim, tornar possível a melhor observação do fator de reflectância dos alvos, foi aplicada a análise derivativa para os dados hiperespectrais, com distância de 3 pontos, evidenciando onde houve mudanças bruscas na resposta espectral entre comprimentos de onda próximos.

A base matemática da derivada espectral de primeira ordem ($d\rho/\lambda$) é estabelecida pela mudança na reflectância ($\rho\lambda$) em função do comprimento de onda x em um determinado ponto i , podendo ser numericamente aproximada usando a aproximação central ou simétrica, expresso pela equação evidenciada por Rudorff *et al.* (2007):

$$\frac{d\rho_\lambda}{dx} \cong \frac{\rho_{i+1} - \rho_{i-1}}{2\Delta x} \quad (4)$$

Em que: Δx : distância entre duas bandas sucessivas ($\Delta x = x_{i+1} - x_{i-1}$). Admite-se $x_{i+1} > x_{i-1}$; ρ_{i+1} é referente ao fator de reflectância do ponto posterior a i ; ρ_{i-1} corresponde ao fator de reflectância do ponto anterior a i .

3.2.7.2 Suavização de Savitzky-Golay

A suavização, descrita por Savitzky e Golay (1964), procura reduzir ruídos aleatórios e evita a introdução de distorções nos dados espectrais preservando a forma do espectro, conforme equação (5):

$$y_j^* = \frac{1}{N} \sum_{h=-k}^k C_h y_{j+h} \quad (5)$$

Em que: y_j^* é o novo valor suavizado; C_h representa os coeficientes do filtro de suavização; N é o tamanho da janela de suavização; k é o número de valores vizinhos em cada lado de j .

Foi, portanto, utilizado um filtro de suavização com polinômio de 3º grau e distância (janela) de 3 pontos espectrais para transformação dos dados espectrais brutos.

3.2.8 Calibração e Validação dos modelos preditivos

Com auxílio do software Unscrambler® (CAMO AS, 2021) em versão de teste, os modelos matemáticos de predição do carbono orgânico total, a partir dos dados espectrais, foram construídos a partir da Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (PLSR) e da Regressão por Componentes Principais (PCR).

A diferença entre os dois métodos multivariados está na base de construção dos modelos, enquanto a PLSR decompõe tanto as variáveis dependentes quanto as independentes em *scores* para maximização da correlação entre elas, a PCR decompõe apenas as variáveis independentes em componentes principais e os correlaciona com a variável predita (GOMEZ *et al.*, 2020; FORSTER, 2021).

Para construção dos modelos, os dados de teores de COT foram transformados por Normalização MÍN-MÁX (Equação 6) para reduzir a influência da ordem de grandeza na formulação dos parâmetros do modelo.

$$n_i = \frac{x_i - \text{mín}(x)}{\text{máx}(x) - \text{mín}(x)} \quad (6)$$

Em que: n_i representa o valor normalizado na i -ésima observação; x_i é o valor da variável X real, na i -ésima observação; $\min(x)$ e $\max(x)$ são os valores mínimo e máximo, respectivamente, da variável X .

Os dados químicos e espectrais das amostras foram avaliados separadamente por região de coleta (A1 e A2) e posteriormente foram unidos em um único conjunto amostral (A1 + A2) para construção dos modelos preditivos, a fim de avaliar a eficácia da predição de COT ao desconsiderar o fator de heterogeneidade química e espectral das amostras dos dois solos.

De cada conjunto de dados trabalhado, 70% das observações foram retiradas para compor a calibração dos modelos, enquanto 30% delas foram destinadas à validação pura, como dado inédito, para testagem dos modelos calibrados. Foi construído um modelo específico para cada forma de avaliação das amostras e cada transformação de dados. A tabela 2 mostra as especificações de cada conjunto amostral utilizado na construção dos modelos de regressão.

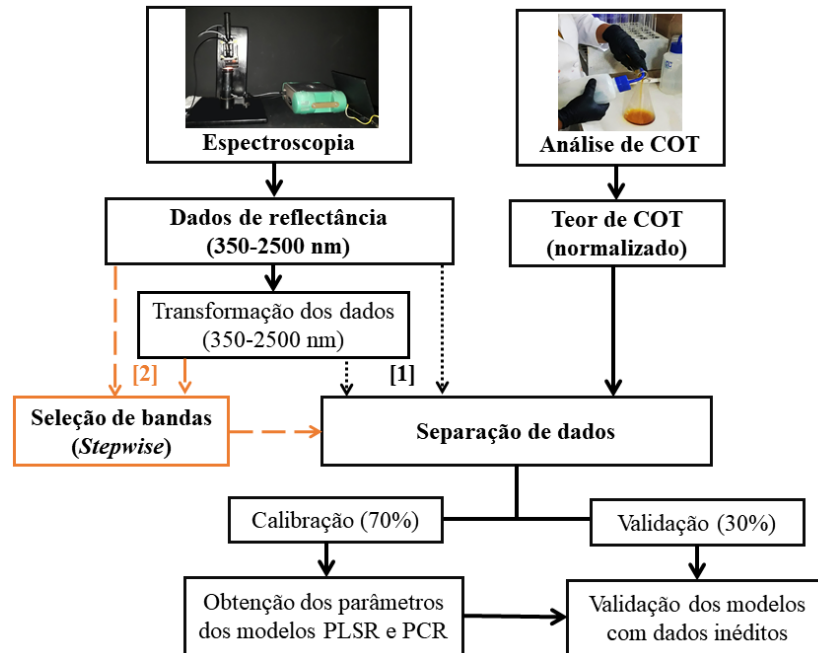
Tabela 2. Amostras utilizadas na calibração e validação dos modelos e valores de mínimo e máximo para normalização do conjunto de dados.

Amostras	Calibração	Validação	Total	Mínimo (g/kg)	Máximo (g/kg)
A1	20	9	29	5,74	45,20
A2	25	11	36	13,40	36,36
A1+A2	45	20	65	5,74	45,20

Fonte: Elaborado pela autora.

Os modelos PLSR e PCR foram calibrados e validados, inicialmente, com todos os comprimentos de onda com a reflectância bruta e transformada (Figura 9, via 1) e, posteriormente, após a seleção de bandas espectrais significativas para os mesmos tratamentos de dados (Figura 9, via 2).

Figura 9. Fluxograma metodológico da estimativa de carbono orgânico total.



Fonte: Elaborado pela autora.

O processo de validação dos modelos testados foi realizado por intermédio das seguintes métricas estatísticas: coeficiente de determinação (R^2) (Equação 7), coeficiente de determinação ajustado (R^2_{ajust}) (Equação 8), Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE) (Equação 9) e a Razão da Performance do Desvio (RPD) (Equação 10).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{\sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (7)$$

$$R^2_{ajust} = 1 - \frac{(N - 1)(1 - R^2)}{N - (k + 1)} \quad (8)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\hat{Y}_i - Y_i)^2}{N}} \quad (9)$$

$$RPD = \frac{\sigma_{Y_o}}{RMSE} \quad (10)$$

Em que: \hat{Y}_i representa os valores calculados pelos modelos na i -ésima observação; Y_i são os valores medidos ou observados em laboratório na i -ésima observação; \bar{Y} representa a média dos valores observados; N é o número de observações; k é o total de variáveis independentes; e σ é o desvio padrão para os valores medidos ou observados.

Segundo Chang *et al.* (2001), a capacidade da espectroscopia de reflectância em estimar valores para diferentes propriedades do solo pode ser agrupada em 3 categorias com base no RPD, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3. Interpretação dos resultados de RPD para modelos de previsão.

Categoria	Interpretação
A ($RPD > 2,0$)	Modelo excelente
B ($1,4 \leq RPD \leq 2,0$)	Modelo que necessita de ajustes
C ($RPD < 1,4$)	Modelo inapropriado

Fonte: Adaptado de CHANG et al. (2001).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Estatística descritiva

A Tabela 4 apresenta os dados que compõem a estatística descritiva para o teor de carbono orgânico total, separado por regiões de coleta de solo A1 e A2, e para o conjunto de dados químicos unificados A1+A2. Pode-se observar que a média e a mediana de COT, tanto separadamente quanto com o conjunto de dados unificado, apresentam valores relativamente próximos, podendo indicar com isso que os estimadores de tendência central são considerados valores típicos de uma distribuição normal (CAMBARDELLA *et al.*, 1994), e sugerindo ainda que não há tendência de assimetria acentuada.

Tabela 4. Estatística descritiva para os teores de carbono orgânico total dos dados separados por região de coleta (A1 e A2) e unificados em um conjunto (A1+A2).

Carbono Orgânico Total (g/kg)			
Parâmetros estatísticos	A1	A2	A1+A2
Média	16,86	23,30	20,43
Erro padrão	1,64	0,91	0,97
Mediana	16,77	23,71	20,72
Desvio padrão	8,84	5,48	7,81
CV (%)	52,42	23,50	38,23
Variância da amostra	78,16	29,98	60,99
Curtose	2,19	-0,52	0,49
Assimetria	1,07	0,03	0,16
Amplitude	39,46	22,95	39,46
Mínimo	5,74	13,41	5,74
Máximo	45,20	36,36	45,20
K-S (<i>p-value</i>)	0,561	0,693	0,510
Normalidade	Normal	Normal	Normal
Contagem	29	36	65

CV (%): Coeficiente de Variação; K-S: Teste de normalidade por Kolmogorov-Smirnov.

Fonte: Elaborado pela autora.

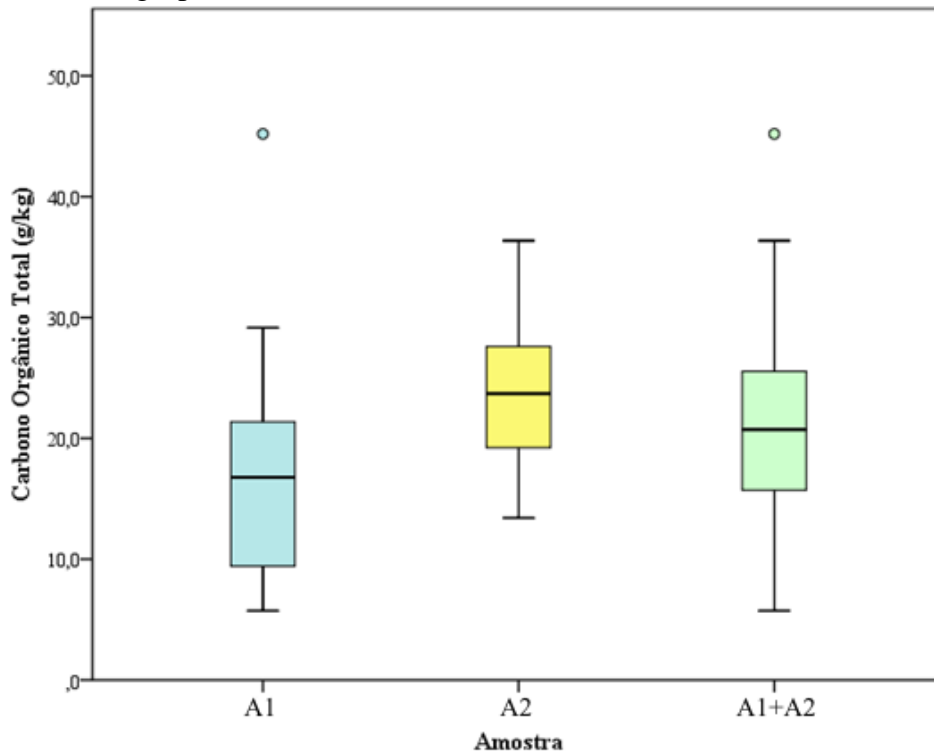
No que diz respeito ao coeficiente de assimetria, de valor adimensional, observa-se que o teor de carbono orgânico total apresentou assimetria positiva para A1 e A2 e, conseqüentemente, para A1+A2, o que indica que há maior concentração de valores menores que a média amostral. Entretanto, os valores acima da média, mesmo de pouca ocorrência, influenciam significativamente na média da distribuição (OLIVEIRA JUNIOR; SOUZA; MELO, 2010; PETRUCCI; OLIVEIRA, 2017).

Apesar de apresentar média e mediana inferiores, A1 apresenta maior assimetria ($|AS|$) dentre os conjuntos amostrais ($|AS| = 1,07$). O fato pode ser justificado pela ocorrência de um pico máximo de 45,20 g/kg de COT, considerado valor acima da média. Ao reunir os

resultados de A1 e A2 em um conjunto agrupado A1+A2, a distribuição dos dados é influenciada pela assimetria gerada pelo valor acima da média, apresentando $|AS| = 0,16$. Petrucci e Oliveira (2017) classificam a assimetria dos dados observados em ‘Fraca’ quando $[0 < |AS| < 0,15]$, ‘Moderada’ se $[0,15 < |AS| < 1]$; e ‘Forte’ se $[|AS| > 1]$.

Os coeficientes de assimetria e curtose podem ser considerados os mais sensíveis para observação da distribuição dos dados quando se tem valores extremos em relação à média e ao desvio padrão, pois um único valor pode influenciar fortemente estes coeficientes (ISAAKS; SRIVASTAVA, 1989). O que pode ser observado nos teores de COT para A1, conforme a Figura 10, onde se ressalta o valor máximo discrepante de 45,2 g/kg de COT e que afeta, consequentemente, a distribuição dos dados ao analisar A1+A2.

Figura 10. Gráfico BoxPlot com os teores de COT separados por área de coleta e agrupados em A1+A2.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os coeficientes de variação (CV) de COT para A1, A2 e em A1+A2 são, respectivamente, 52,42%, 23,50% e 38,23%. Em seus estudos, Campanha *et al.* (2009), definiram que a oscilação das variáveis de solo deve ser considerada ‘Fraca’ quando $[CV < 12\%]$, ‘Média’ se $[12 \leq CV \leq 60]$ e ‘Alta’ quando $[CV > 60\%]$.

Os valores de COT para todos os conjuntos amostrais apresentam variação média, apesar de A1 se sobressair no que diz respeito à heterogeneidade dos dados. Tal heterogeneidade é reduzida quando observados os dados em conjunto unificado, em que os

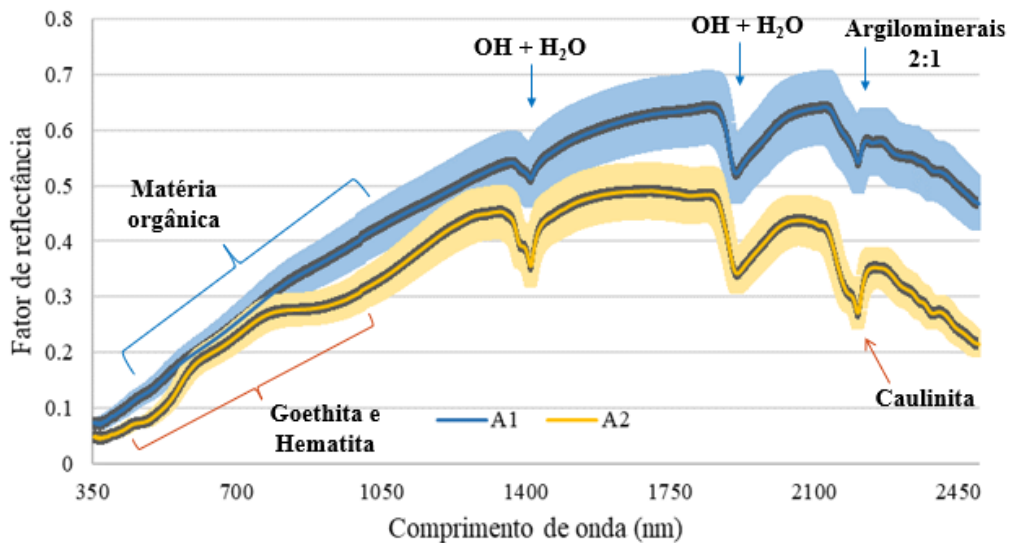
valores de COT mais homogêneos em A2 influenciam na variação dos dados de forma geral. A mesma situação é perceptível quando o desvio padrão dos conjuntos amostrais é analisado.

De acordo com o teste de *Kolmogorov-Smirnov* a 5%, os valores de COT para os três conjuntos amostrais apresentaram *p-value* > 0,2, indicando que, de modo geral, os dados apresentam baixa distorção, o que reforça sua normalidade.

3.3.2 Análise dos dados hiperespectrais

Em se tratando do comportamento espectral das amostras de solo avaliadas, pode ser observada na Figura 11 diferença notável na assinatura espectral média entre os solos de A1 e A2. O comportamento espectral médio dos solos avaliados estão condizentes ao teor médio de COT para as duas regiões, em que A1 apresentou média de COT mais reduzida, se comparada à média de A2 (Tabela 4), o que pode justificar a tendência dos solos de A1 apresentarem fatores de reflectância mais elevados (PEARLSHTIEN; BEN-DOR, 2020).

Figura 11. Média (linhas) e desvio padrão (bordas) da resposta espectral das amostras de solo coletadas em A1 e A2 e influência dos atributos do solo no espectro.



Fonte: Elaborado pela autora.

Segundo Mulder *et al.* (2011), solos escuros normalmente contêm mais matéria orgânica do que solos claros. Este escurecimento do solo com maior teor de carbono orgânico é devido ao efeito da matéria orgânica saturada e à variação na composição da amostra. A linha contínua na região VIS-NIR na resposta espectral dos solos de A1 pode ser resultado da influência da MOS, mesmo em poucas quantidades, presente nas amostras.

Convém mencionar que as concavidades apresentadas entre os comprimentos de onda de 450 nm a 950 nm, na resposta espectral média das amostras coletadas em A2 podem

estar relacionadas à forte presença de diferentes formas de ferro, estando de acordo com diversos autores (MOTA *et al.*, 2007; FERREIRA, 2013; GIRÃO *et al.*, 2014; LOPES, 2018) que observaram a predominância ferro amorfo e cristalino nos Cambissolos Háplicos predominantes na região da Chapada do Apodi.

Os óxidos de ferro estão podem estar sob forma de goethita e hematita, que influenciam as concavidades observadas entre 480 nm e 530 nm, respectivamente, de acordo com o que foi mencionado por Demattê *et al.* (2015). Os autores também observaram que a concavidade em torno de 950 nm é maior, à medida que se eleva os teores de ferro em sua forma cristalina.

Os picos de absorção em 1400 nm e 1900 nm apresentados no comportamento espectral médio em A1 e A2 são causados por grupos hidroxila e umidade entre camadas dos argilominerais, respectivamente, e a absorção em torno de 2200 nm é induzida por água estrutural na rede cristalina de minerais de argila 2:1, como esclarecem os estudos de Madeira Netto e Baptista (2000), Demattê *et al.* (2015) e Sun *et al.* (2018).

Os picos de absorção em 1400 e 1900 nm podem ser considerados em aquisição laboratoriais de dados espectrais, por se tratar da água remanescente em ambiente controlado, porém não podem ser utilizados em análises em campo ou por imagens de satélite pela influência da umidade *in situ*.

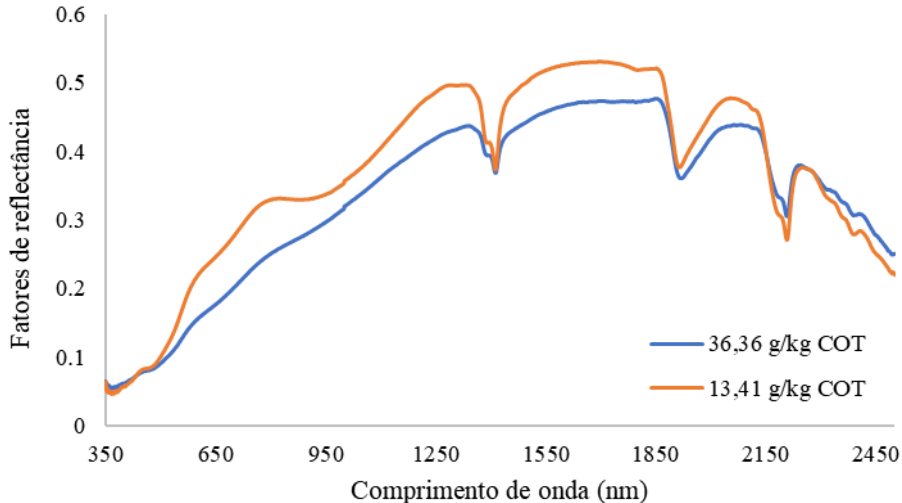
Em seus estudos sobre o efeito do conteúdo de matéria orgânica na região espectral VIS-NIR em solos contendo óxidos de ferro, Pearlshtien e Ben-Dor (2020) mencionam o efeito máscara que a MOS exerce ao longo do espectro e principalmente na faixa entre 550 nm e 700 nm, sobre a assinatura espectral dos óxidos. Solos com conteúdo significativo de hematita apresentam um delineamento côncavo entre 500 nm e 880 nm, ao passo que a concavidade dentro desta faixa espectral é reduzida à medida que se adiciona material orgânico na amostra de solo.

Demattê, Epiphanyo e Formaggio (2003) também concluíram que a remoção da MOS aumentou a reflectância em todo o espectro analisado para os Latossolos, Argissolos e Neossolos estudados. Sun *et al.* (2018) associaram a região de 600-800 nm à presença de matéria orgânica, curvas de absorção características da presença de óxidos de ferro e matéria orgânica também foram observadas por Hong *et al.* (2019) na região entre 480 e 900 nm.

Segundo Dalmolin *et al.* (2005), teores superiores a 17g/kg de matéria orgânica no solo são capazes de negligenciar o efeito dos óxidos de ferro na reflectância e na cor do solo, sendo mais forte este efeito na região do visível. Tal comportamento descrito pelos autores é observado na Figura 12 ao analisar a resposta espectral de duas amostras coletadas em A2, em

que se nota a influência significativa do aumento no teor de COT na redução da reflectância no espectro de 350 a aproximadamente 2000 nm.

Figura 12. Respostas espectrais de amostras com teores diferentes de COT.



Fonte: Elaborado pela autora.

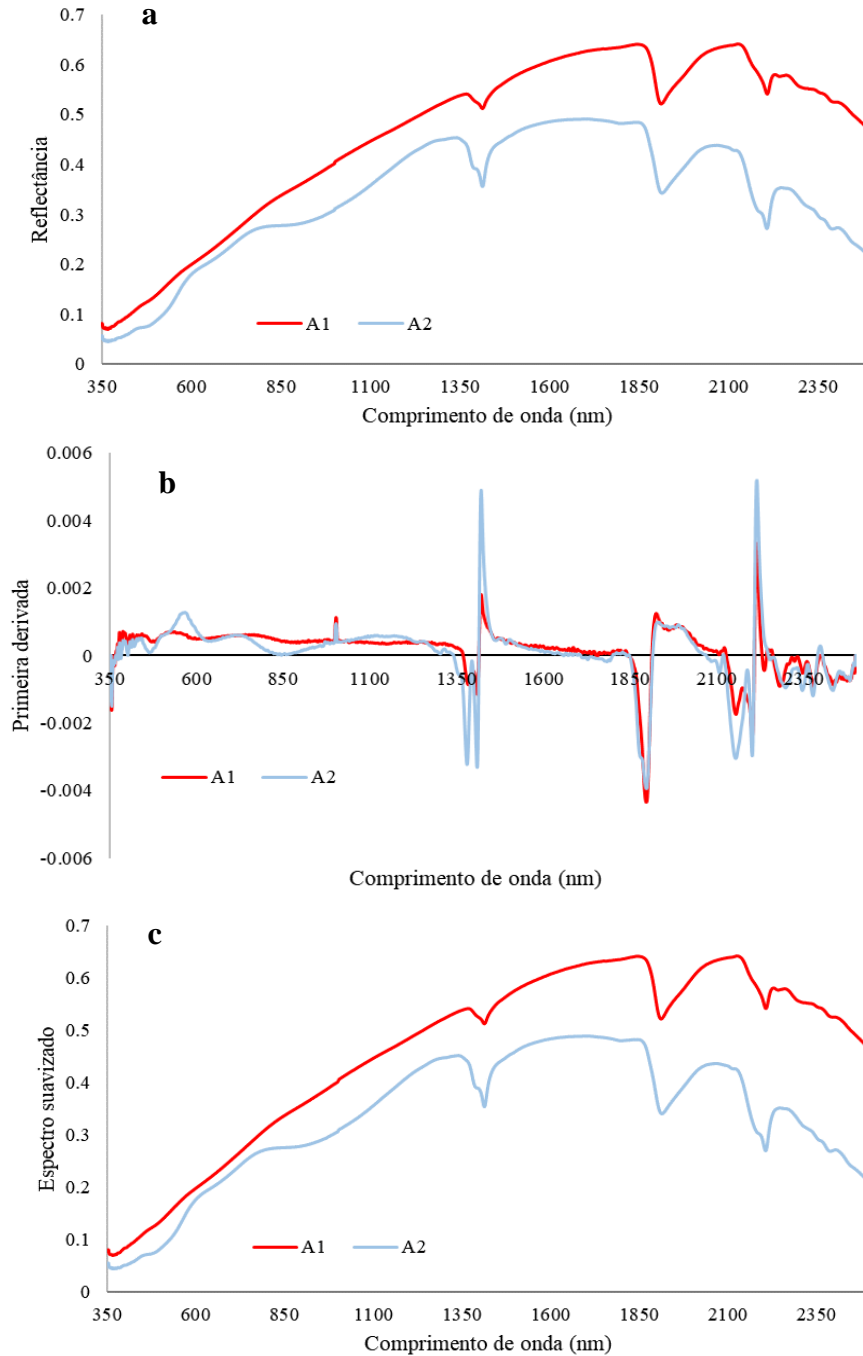
É possível observar que, mesmo com um teor mais elevado, a amostra que apresenta 36,36 g/kg de COT ainda apresenta brilho expressivo, pouco distante daquela com uma menor quantidade de carbono (13,41 g/kg). Autores clássicos como Baumgardner *et al.* (1986), Bendor, Inbar e Chen (1997) e Dalmolin *et al.* (2005) já declararam que tanto o conteúdo, quanto o tipo de matéria orgânica ou seu estado de maturação são capazes de influenciar de maneira expressiva o fenômeno físico de reflectância do solo.

Materiais orgânicos fíbricos podem apresentar mais brilho se comparados aos hêmicos e sápricos (STONER, 1979). Portanto, duas amostras de solo com conteúdo de COT significativo podem apresentar mais ou menos brilho na resposta espectral, caso os materiais orgânicos envolvidos na amostra sejam de origens e período de decomposição diferentes.

Na Figura 13 estão dispostos os comportamentos espectrais médios dos solos de A1 e A2 na forma de reflectância (Figura 13a), derivada de primeira ordem (Figura 13b) e reflectância suavizada (Figura 13c). A suavização da reflectância não apresenta grandes modificações no espectro bruto, por outro lado, a resposta espectral transformada em primeira derivada, evidencia pontos em que houve oscilações dentro do espectro. A transformação da reflectância em primeira derivada (Figura 13b) evidencia os pontos onde há mudanças bruscas de resposta espectral, em que os picos negativos e positivos podem ser relacionados às inclinações nas bandas de absorção e reflectância, respectivamente, no espectro original (BARBOSA, 2005). Enquanto os valores mais próximos ao eixo das abscissas (valor de zero)

correspondem a pontos de continuidade no espectro original (ENNES; GALO; TACHIBANA, 2010).

Figura 13. Tratamentos dos dados espectrais médios das amostras de A1 e A2. a) Reflectância bruta, b) Primeira derivada, c) Suavização da reflectância por Savitzky-Golay.



Fonte: Elaborado pela autora.

Verifica-se que o comportamento para a derivada de primeira ordem em A2 se diferencia de A1 entre 450 nm e 1000 nm, evidenciando oscilações mais pronunciadas para A2 nessa faixa do espectro, podendo ser justificado pela resposta espectral da presença dos óxidos de ferro nos solos dessa área, o que mostra que a transformação em primeira derivada é eficiente para realçar componentes de menor intensidade que participam da composição da amostra. O pico evidenciado em 1100 nm pela primeira derivada da reflectância pode ser considerado um ruído entre a troca de sensores na região do infravermelho próximo, pelo próprio aparelho de aquisição dos dados hiperespectrais.

Vários autores como Dotto, Dalmolin e Caten (2018), Gosh, Das e Reddy (2020), Liu *et al.* (2020) e Mousavi *et al.* (2020) vêm utilizando o filtro de Savitzky-Golay para suavização dos ruídos de alta frequência na reflectância de solos. Assim, para este trabalho, a suavização da reflectância foi mais efetiva nos picos de ruídos, presentes com maior frequência nas extremidades do espectro.

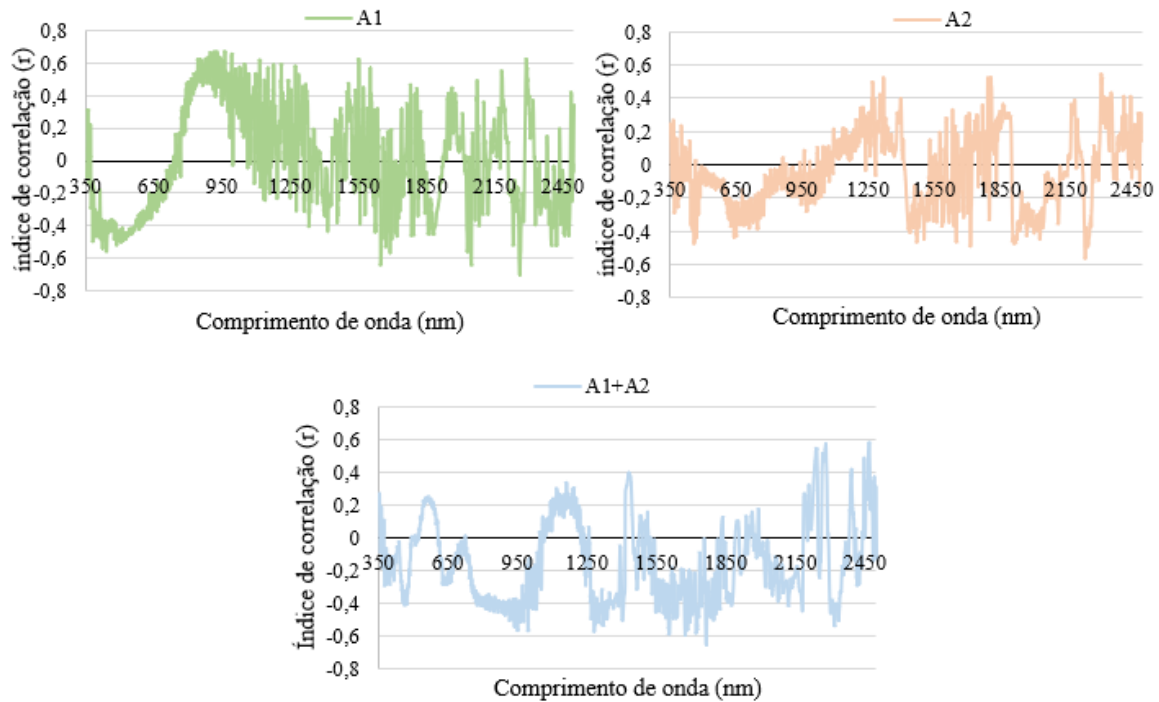
3.3.3 Coeficientes de Correlação de Pearson

Os dados espectrais de reflectância e estes transformados, foram submetidos à análise de correlação de Pearson e, ao utilizar a reflectância sem pré-processamento e suavizada, a variação no teor de COT foi mais bem correlacionada com os comprimentos de onda dos extremos do espectro, nos limites em torno de 350 nm e 2500 nm, podendo ser consideradas como correlações com ruídos.

O coeficiente de correlação de Pearson (r) pode variar de $[-1]$ a $[+1]$, representando uma perfeita correlação negativa ou positiva, respectivamente, entre as variáveis observadas. Uma correlação perfeita (próxima aos extremos) indica que duas variáveis são tão correlatas que a variabilidade de uma segue a mesma intensidade da outra, seja esta direta (+1) ou inversamente (-1) proporcional. Por outro lado, um coeficiente próximo ou igual a zero indica que não há relação linear sobre as variáveis (FIGUEIREDO FILHO; SILVA JÚNIOR, 2009), ou seja, as duas variáveis são independentes entre si.

A transformação da reflectância em primeira derivada foi o tratamento espectral que evidenciou as melhores correlações entre os teores de COT e os comprimentos de onda por todo o espectro (Figura 14). Ao longo de todo o espectro para os três conjuntos amostrais, é possível perceber que as correlações entre os comprimentos de onda e o teor de carbono podem ser caracterizadas de ‘Fraca’ a ‘Forte’, alternando com frequência para positiva e negativa.

Figura 14. Correlação de Pearson (r) entre as concentrações de COT e a reflectância como primeira derivada, para as amostras de A1 (a) e A2 (b) separadamente e unificado em A1+A2 (c).



Fonte: Elaborado pela autora.

Em A1, as bandas de 750 nm a 1000 nm obtiveram constante correlação positiva com as concentrações de COT (Figura 14a), com aproximadamente $r = 0,6$ na região de 950 nm, o mesmo acontece com as amostras de A2, na região 1400 nm e 1900 nm. Para A1, o comprimento de onda de 2259 nm apresentou correlação forte negativa ($r = -0,70$) com a concentração de carbono nas amostras, enquanto para A2, a banda de 2241 nm apresentou correlação moderada e negativa ($r = -0,56$).

Tais resultados corroboram os estudos de Vohlad *et al.* (2011), que identificaram que a região de absorção em torno de 2200 nm é relevante para fins de previsão do carbono no solo, já Rinnan e Rinnan (2007), utilizando transformação em primeira derivada, encontraram na região de 2040 nm a 2260 nm uma das de maior influência na estimativa de carbono no solo.

A região em torno de 2200 nm pode ser considerada importante para a predição de COT no solo devido à estreita relação do comprimento de onda com a presença de argilominerais que podem formar fortes ligações com a matéria orgânica e proteger o carbono orgânico existente (SILVA; MENDONÇA, 2007; TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2013; GOSH; DAS; REDDY, 2020).

Utilizando os dados das duas áreas de maneira conjunta (A1+A2), o comprimento de onda de 1763 nm apresentou uma correlação moderada negativa com as concentrações de

COT ($r = -0,65$). Tal resultado está de acordo com o exposto por Mondal *et al.* (2019) que encontraram correlações negativas entre a reflectância e a concentração de COT até a região de 1700 nm.

3.3.4 Estimativa do teor de carbono orgânico total com o espectro completo (350-2500 nm)

Para a construção dos modelos de estimativa, os valores de COT em todos os conjuntos de amostras foram transformados por normalização Min-Máx para retirar o efeito da escala e distribuição dos dados, preservando a relação entre os valores originais. Para todos os modelos, foram utilizados 70% dos dados observados para calibração e 30% para validação com dados inéditos.

3.3.4.1 Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (PLSR)

Primeiramente, a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais - PLSR foi realizada utilizando todas as bandas espectrais, com dados brutos de reflectância e com suas transformações (1ª Derivada e Suavização por Savitzky-Golay). Após obtidos os modelos de estimativa pela PLSR, estes foram testados com os dados inéditos em uma validação pura e os resultados se encontram na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados de validação dos modelos da PLSR para estimativa de carbono orgânico total com todas as bandas espectrais.

Amostra	Tratamento dos dados espectrais	Nº de fatores	R ² Calib.	R ² Valid.	R ² ajust. Valid	RMSE (norm)	Desvio Padrão	RPD
A1 (20/9)	Brutos	8	0,87	0,81	0,78	0,150	0,31	2,07
	1ª derivada	6	0,98	0,88	0,86	0,160	0,31	1,93
	Suavização SG	7	0,78	0,84	0,81	0,151	0,31	2,04
A2 (25/11)	Brutos	11	0,98	0,44	0,38	0,223	0,28	1,27
	1ª derivada	1	0,98	0,07	0,02	0,292	0,28	0,97
	Suavização SG	11	0,96	0,47	0,41	0,218	0,28	1,29
A1+A2 (45/20)	Brutos	12	0,89	0,73	0,71	0,119	0,22	1,88
	1ª derivada	1	0,61	0,19	0,14	0,302	0,22	0,74
	Suavização SG	13	0,88	0,76	0,75	0,112	0,22	1,99

Suavização SG: Suavização por Savitzky-Golay; RMSE(norm): RMSE da validação normalizada em min-máx

Fonte: Elaborado pela autora.

A suavização do espectro pelo filtro de Savitzky-Golay tem como principal objetivo aumentar o percentual do sinal enquanto busca reduzir os ruídos aleatórios existentes nos dados originais, consequentemente, aumentando a relação sinal/ruído (MOUSAVI *et al.*, 2020).

Nota-se que a suavização do espectro melhorou a performance dos modelos para todos os conjuntos de amostras. Particularmente em A1, a utilização da reflectância suavizada

diminuiu o número de fatores e melhorou o R^2 (0,84) e o R^2 ajustado (0,81) da validação. Apesar de reduzir sua performance (RPD = 2,04) e apresentar RMSE = 15,1%, a PLSR com o espectro suavizado garantiu que o modelo fosse classificado como excelente, de acordo com Chang *et al.* (2001).

Os resultados correspondem à literatura, Allory *et al.* (2019) ajustaram modelos de estimativa de carbono orgânico total com RPD > 2,0 e $R^2 > 0,76$ utilizando a espectroscopia em laboratório e *in situ*, com a reflectância suavizada, sendo os melhores modelos aqueles construídos com dados espectrais obtidos em laboratório. Pudelko e Chodak (2020), utilizando dados espectrais brutos, estimaram a concentração de carbono orgânico no solo com um modelo de PLSR com oito fatores e RPD de validação igual a 2,18. Resultados semelhantes foram encontrados por Aichi *et al.* (2009).

Para A2, a suavização do espectro melhorou a performance da PLSR, porém não foi o suficiente para construir modelos com validação eficaz na predição de COT, por todos os tratamentos espectrais apresentarem RPD < 1,4, os modelos para A2 utilizando todas as bandas espectrais podem ser considerados ineficientes. A suavização também foi capaz de melhorar a performance de predição do modelo ao se utilizar o conjunto de dados unificado A1+A2, gerando RPD = 1,99, considerado um modelo de predição confiável, passível de novas abordagens para melhor ajuste.

Portanto, utilizando todas as bandas do espectro, A1 apresentou modelos de melhor desempenho na predição de COT com a PLSR, possivelmente porque esta região apresentou maior variância nos dados. Foi observado, neste trabalho, que os modelos foram melhor ajustados com os conjuntos de amostras que apresentaram maiores variações químicas nos dados da validação, em comparação aos de calibração (Apêndice B).

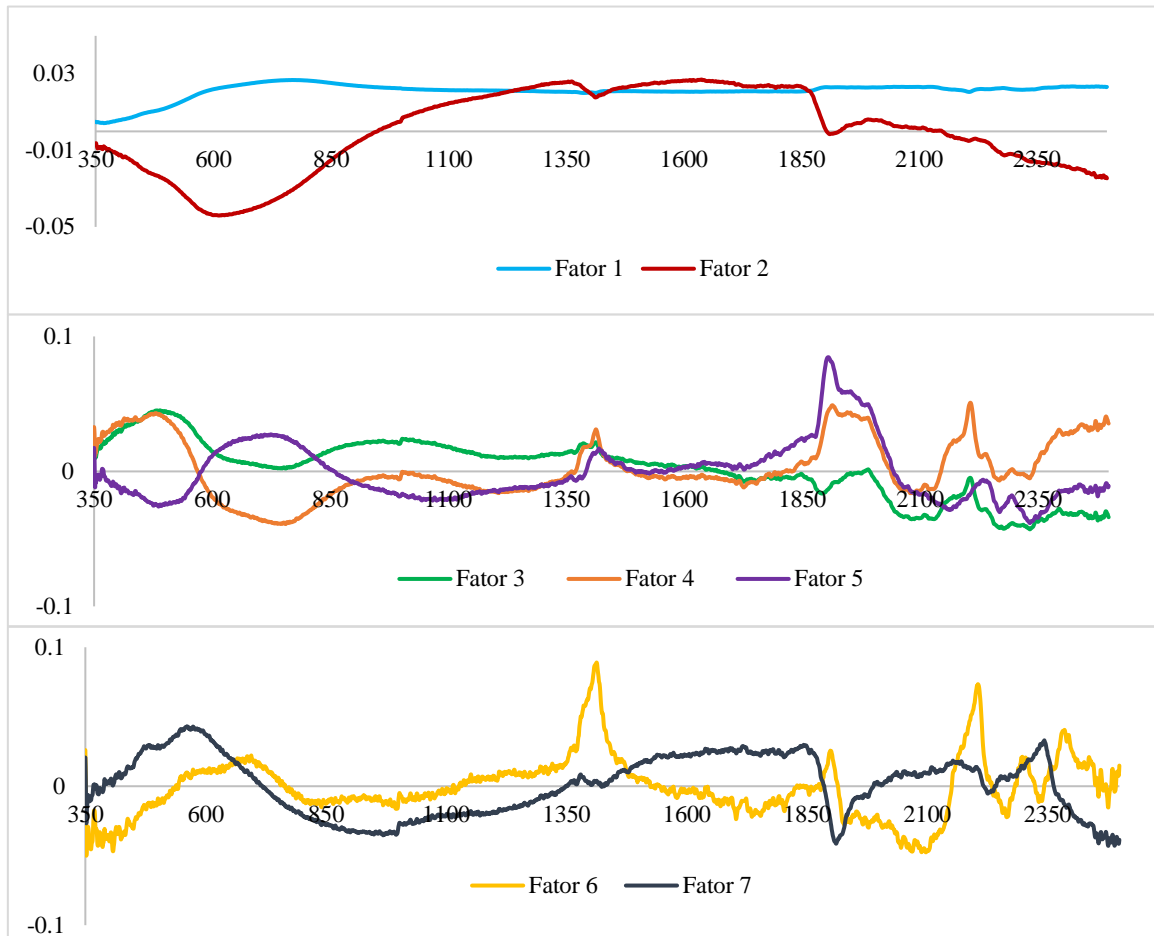
Para Mondal *et al.* (2019) um modelo PLSR pode ter seu desempenho limitado caso a variabilidade dos dados espectrais não esteja compatível à variabilidade dos dados químicos que se deseja estimar. Em seus resultados, estes autores atribuíram as limitações na estimativa de carbono orgânico total com PLSR à variabilidade reduzida dos dados espectrais utilizados no modelo.

O modelo preditivo de COT, utilizando as amostras coletadas em A1 com os fatores de reflectância suavizados, decompôs as variáveis espectrais de 350-2500 nm em 7 variáveis latentes capazes de representar a máxima variabilidade dos dados de reflectância suavizada e cada uma recebe a contribuição das variáveis espectrais em proporções diferentes na construção do modelo preditivo de carbono.

As variáveis espectrais apresentam pesos diferenciados na formação de cada variável latente, ou fator. Diante disso, a Figura 15 apresenta os *loadings* que possibilitam a identificação das bandas espectrais que melhor contribuíram em cada fator do modelo construído para A1 com os dados espectrais suavizados.

É possível observar, a partir da Figura 15, que a região que compreende 350 nm a 900 nm, região que apresenta forte influência da matéria orgânica, apresentou contribuições significativas para todos os fatores.

Figura 15. Gráfico de *loadings* do modelo de PLSR para A1, com dados espectrais suavizados, na estimativa do carbono orgânico total do solo.



O eixo X corresponde aos comprimentos de onda (nm) das bandas do espectro, o eixo Y são os *loadings*.

Fonte: Elaborado pela autora.

É possível notar que o fator 1, no geral, apresenta relação direta com a reflectância por todo o espectro (350-2500 nm), com contribuição quase constante em todos os comprimentos de onda. Como primeira variável latente, o fator 1 é o mais representativo da variação dos dados espectrais em todos os comprimentos de onda, o que faz com que esteja relacionada às alterações no albedo, representando a reflectância geral na faixa de 400-2500 nm (GALVÃO; PIZARRO; EPIPHANIO, 2001).

A partir do segundo fator, nota-se que todas as variáveis latentes contribuem, de alguma forma, para a variabilidade espectral em torno da região do visível, além da região entre 1450 e 1880 nm, que também influenciou positivamente para esta variável latente.

Os comprimentos de onda de 1400 nm, 1900 nm e 2200 nm, regiões de acentuados picos de absorção pelo grupo hidroxila (O-H) e argilominerais (VISCARRA ROSSEL *et al.*, 2006), também apresentaram forte influência dentro dos fatores 4, 5 e 6. O fator 7 apresentou influência com picos no visível (350-600nm) e em 1400nm.

3.3.4.2 Regressão por Componentes Principais (PCR)

De maneira análoga ao PLSR, os modelos de previsão com a regressão por componentes principais (PCR) foram construídos utilizando-se todas as bandas e os seguintes tratamentos espectrais: *i*) Dados brutos de reflectância; *ii*) Análise derivativa de 1ª ordem; e *iii*) Suavização por Savitzky-Golay. Diferente dos modelos da PLSR, a performance da PCR utilizando os dados espectrais brutos resultou na melhor configuração para estimar COT (Tabela 6).

Tabela 6. Resultados de validação dos modelos da PCR para estimativa de carbono orgânico total com todas as bandas espectrais.

Amostra	Tratamento dos dados espectrais	Nº de fatores	R ² Calib.	R ² Valid.	R ² ajust. Valid	RMSE (norm)	Desvio Padrão	RPD
A1 (20/9)	Brutos	11	0,78	0,86	0,84	0,152	0,31	2,03
	1ª derivada	8	0,73	0,86	0,84	0,190	0,31	1,63
	Suavização SG	11	0,78	0,86	0,84	0,150	0,31	2,06
A2 (25/11)	Brutos	19	0,96	0,40	0,34	0,217	0,28	1,30
	1ª derivada	5	0,59	0,13	0,03	0,257	0,28	1,10
	Suavização SG	18	0,93	0,38	0,31	0,222	0,28	1,27
A1+A2 (45/20)	Brutos	26	0,89	0,77	0,76	0,106	0,22	2,11
	1ª derivada	1	0,55	0,17	0,13	0,292	0,22	0,77
	Suavização SG	20	0,84	0,73	0,72	0,116	0,22	1,93

Suavização SG: Suavização por Savitzky-Golay; RMSE(norm): RMSE da validação normalizada em min-máx

Fonte: Elaborado pela autora.

Cabe destacar que para A1, as estratégias com dados brutos e suavizados se sobressaíram em relação aos modelos com os dados unificados em A1+A2 pela necessidade de um número reduzido de fatores. Isto ocorre por que, apesar de apresentar o maior RPD (2,11), o modelo da PCR utilizando o conjunto A1+A2 necessitou de 26 componentes para estimar o carbono orgânico total com um R² ajustado de 0,76.

Os resultados obtidos são robustos e o modelo pode ser classificado como excelente, porém a necessidade de muitos fatores deixa-o em segundo plano quando comparado aos modelos de predição construído a partir de amostras exclusivas de A1. A predição de COT

com as amostras de A1 não apresentou significativas diferenças ao se empregarem dados espectrais brutos ou suavizados, com R^2 de calibração e validação e R^2 ajustado de validação iguais a 0,78, 0,86 e 0,84, respectivamente. Além disso, apresentaram o mesmo número de fatores para a composição dos modelos, sendo as únicas diferenças o RMSE de 15% e RPD de 2,06.

Os resultados encontrados são promissores e coerentes aos de Pudielko e Chodak (2020), na validação de modelos PCR utilizando o espectro sem pré-processamento para estimativa de carbono orgânico com modelo de 12 fatores (RPD > 2,0). Outros autores como Vasques *et al.* (2008) obtiveram R^2 de 0,84 na validação da PCR para COT com espectro suavizado.

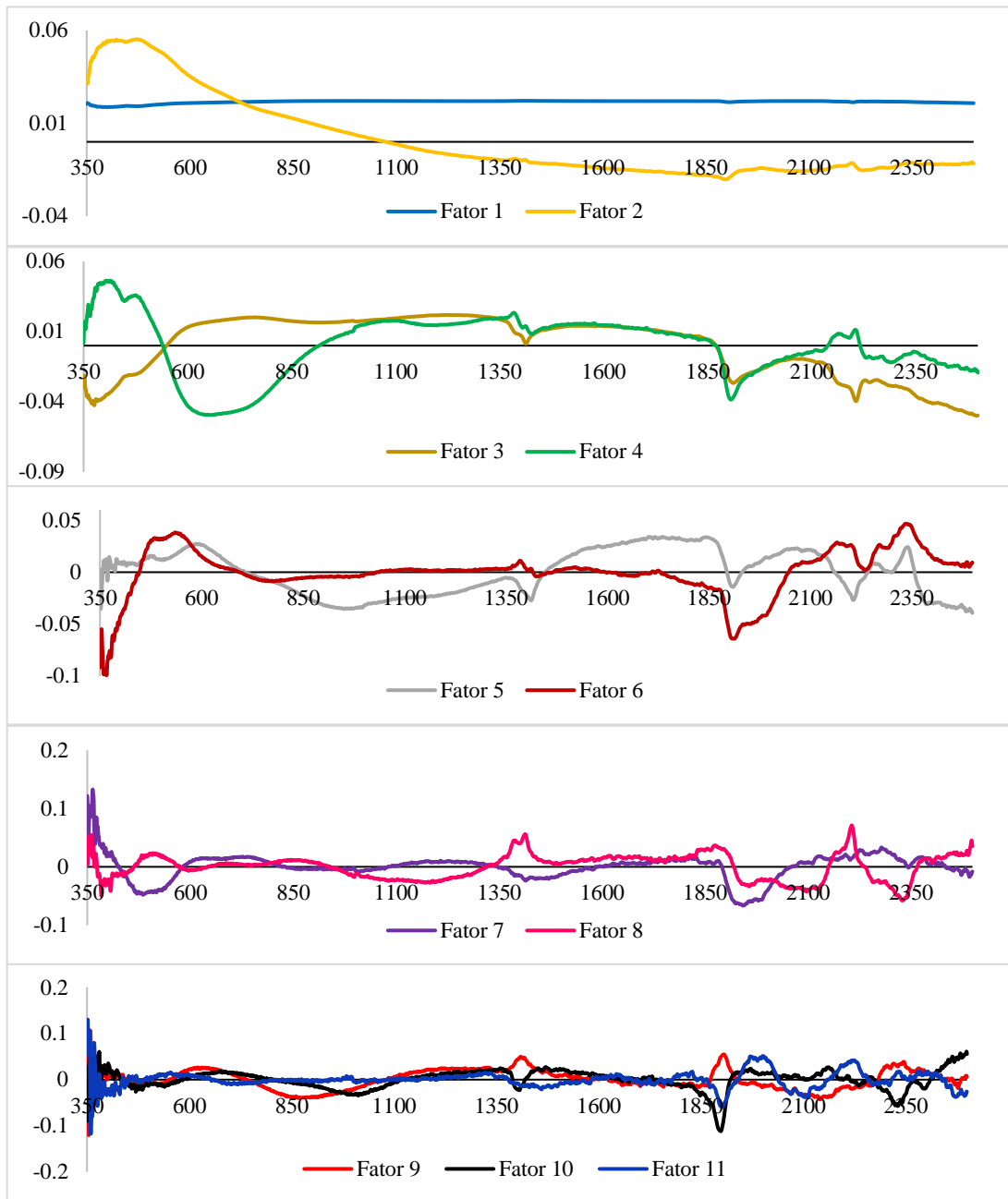
Nenhuma transformação espectral avaliada foi capaz de produzir modelos eficientes para estimativa de COT com as amostras de A2, com R^2 ajustado variando entre 0,03 e 0,34 e RPD <1,4. Um dos motivos que podem justificar a ineficiência dos modelos de estimativa com as amostras de A2 reside na baixa heterogeneidade dos dados da validação.

A baixa variabilidade dos dados pode estar associada ao conteúdo de carbono orgânico fortemente ligado aos argilominerais e óxidos de ferro presente no solo (INDA JÚNIOR *et al.*, 2007; RAKHSH *et al.*, 2020), garantindo a estabilidade da matéria orgânica e constante permanência de COT na matriz edáfica dos solos de A2. Stenberg *et al.* (2010) também notaram que métricas como o R^2 e o RPD tendem a aumentar de acordo com o intervalo e variação nos valores de COT, pois ambos dependem do desvio padrão do conjunto de amostras analisado.

Os *loadings* da PCR que evidenciam as contribuições de cada comprimento de onda na variabilidade dos dados espectrais para os 11 fatores que compõem o modelo preditivo para A1 com a reflectância suavizada estão dispostos na Figura 16.

O primeiro fator, correspondente às alterações do brilho em todo o espectro (ROCHA NETO *et al.*, 2017), apresentou influência constante de todas as bandas espectrais (350-2500 nm), enquanto as bandas da região de 350-900 nm contribuíram de forma significativa para o segundo fator (Figura 16). Estes mesmos comprimentos de onda contribuem para o fator 4, positivamente até 550 nm e a partir de então, de forma negativa até 900 nm, tal região pode ser considerada sob mais influência da matéria orgânica e óxidos de ferro (PEARLSHTIEN; BEN-DOR, 2020).

Figura 16. Gráfico de *loadings* do modelo de PCR para A1, utilizando a reflectância suavizada na estimativa do carbono orgânico total do solo.



O eixo X corresponde aos comprimentos de onda (nm) das bandas do espectro, o eixo Y são os *loadings*.
Fonte: Elaborado pela autora.

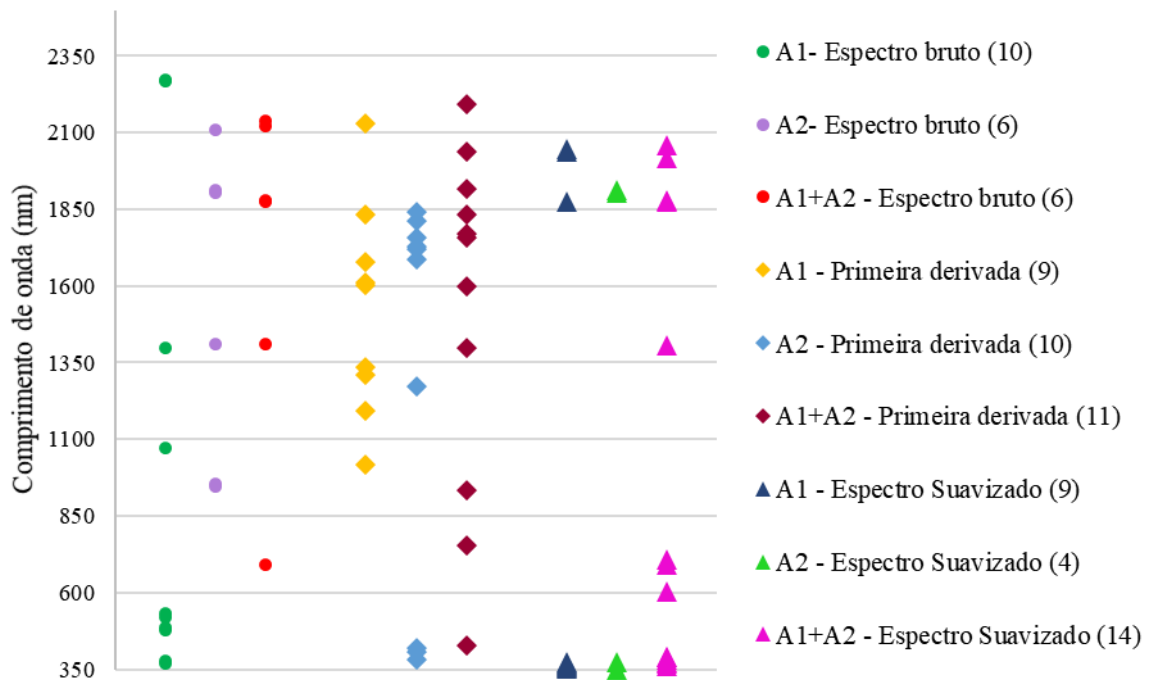
Nota-se ainda que o fator 3 recebe contribuição constante dos comprimentos de onda de 550-1400 nm (Figura 16). O comprimento de onda de 1900 nm tem principal contribuição para os fatores 6 e 7, enquanto os comprimentos de 1400 nm e 2200 nm tiveram influência positiva no oitavo fator e, aos 2300 nm, observa-se contribuição negativa. As últimas variáveis latentes representaram mais fortemente os ruídos, principalmente na extremidade inicial do espectro, com exceção dos fatores 9 e 10 picos de contribuição em 1900 nm.

3.3.5 Seleção de bandas significativas

A seleção de bandas significativas foi realizada para todos os tratamentos espectrais utilizando o método *Stepwise-Forward* com o objetivo de identificar as melhores bandas que representam a variação do teor de carbono orgânico total.

A Figura 17 apresenta as bandas que melhor constituem a variação de COT para cada conjunto de amostra e tratamento espectral. De maneira geral, o método selecionou bandas espectrais de maneira espaçada, entre a região do visível e infravermelho de ondas curtas, sendo no mínimo 4 bandas selecionadas utilizando as amostras de A2 com espectro suavizado e, no máximo, 14 bandas utilizando todas as amostras com o mesmo tratamento espectral.

Figura 17. Bandas espectrais selecionadas por *Stepwise-Forward* para todos os conjuntos de amostras e tratamentos espectrais analisados.



Fonte: Elaborado pela autora.

Utilizando o espectro bruto, nota-se que para os três conjuntos de amostras (Figura 18), bandas em torno de 1400 nm representaram melhor a variação de COT. Isto se deve ao pico de absorção existente nesta região do espectro pela influência de combinações envolvendo o grupo hidroxila (O-H) na mineralogia da amostra (MADEIRA NETTO; BAPTISTA, 2000).

Da mesma maneira se dá em bandas em torno de 1900 nm, escolhidas pelo método ao se utilizar amostras de A2 e o conjunto A1+A2 o espectro bruto, suavizado e primeira derivada. O comprimento de onda de 1900 nm representa a banda de absorção de água pelos componentes intrínsecos da amostra, relacionada com a combinação de estiramentos e flexões

das ligações O-H (VISCARRA ROSSEL; BEHRENS, 2010; MARCHÃO; BECQUER; BRUNET, 2011).

Segundo Felix *et al.* (2016), mesmo com a secagem das amostras de solo em estufa, os picos de absorção nas regiões entre 1350 nm e 1450 nm e 1850 e 2030 nm podem estar relacionados a pequenas diferenças de umidade dentro dos componentes da amostra, isso pode ser justificado pela umidade estrutural dos minerais e das ligações existentes estruturalmente.

Bandas de absorção em torno de 1400 nm e 1900 nm acontecem devido às vibrações dos grupos O-H nas moléculas estruturais de argilominerais 2:1 e 1:1, que apresentam forte ligação com o conteúdo de COT e matéria orgânica no solo. Minerais 2:1 ou interestratificados apresentaram, além da absorção em 1400 nm, um pico mais nítido em 1900 nm e outro em 2200 nm, desta vez com uma curva de absorção um pouco mais alongada (DEMATTE *et al.*, 2017).

Bandas espectrais entre 2100 nm e 2300 nm foram selecionadas ao se utilizar o espectro bruto em todos os conjuntos de amostras e ao utilizar a reflectância transformada em primeira derivada apenas com A1 e com os dados organizados em A1+A2. Resultado semelhante foi observado por Terra, Demattê e Viscarra Rossel (2013) que, apesar de não observarem fortes relações entre o teor de COT e comprimentos de ondas específicos, estas se intensificaram mais nitidamente com bandas em torno de 600 nm e aquelas superiores a 2100 nm. Ainda, conforme Madeira Netto e Baptista (2000), entre 2100 e 2200 nm ocorrem absorções que podem corresponder a combinações entre o grupo hidroxila e o carbono orgânico.

Stenberg *et al.* (2010) mencionam que as bandas em torno de 1100 nm, 1600 nm, 1700 a 1800 nm, 2000 nm e 2200 a 2400 nm podem ser consideradas particularmente importantes para estimar teores de carbono orgânico no solo, demonstrando que a escolha destas bandas por *Stepwise-forward* foi coerente, quando se utilizou a reflectância transformada em primeira derivada para todos os conjuntos amostrais.

Ao se utilizar a primeira derivada para seleção de bandas espectrais, observou-se também que para os três conjuntos amostrais foram selecionadas bandas entre 1600 nm e 1800 nm, podendo serem relacionado aos grupos fenólicos (O-H) e carboxílicos alifáticos (C-H) presentes na matéria orgânica, como frisam Fidêncio *et al.* (2002).

3.3.5.1 Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais após seleção de bandas

Uma vez selecionadas as bandas espectrais que melhor representaram a variância no conteúdo de COT, foram construídos modelos da PLSR utilizando todos os tratamentos espectrais já mencionados e os comprimentos de onda que melhor responderam para cada

tratamento. Na Tabela 7 foi possível observar a importância da seleção de variáveis significativas para melhorar a performance na estimativa de COT usando dados hiperespectrais.

Tabela 7. Modelos PLSR de predição de COT após seleção de bandas espectrais.

Amostra	Tratamento dos dados espectrais	Nº de fatores	R ² Calib.	R ² Valid.	R ² ajust. Valid	RMSE (norm)	Desvio Padrão	RPD
A1 (20/9)	Brutos	9	0,95	0,95	0,95	0,141	0,31	2,19
	1ª derivada	9	0,72	0,90	0,89	0,109	0,31	2,85
	Suavização SG	8	0,90	0,92	0,91	0,087	0,31	3,56
A2 (25/11)	Brutos	5	0,62	0,61	0,57	0,182	0,28	1,56
	1ª derivada	7	0,81	0,74	0,71	0,159	0,28	1,78
	Suavização SG	4	0,46	0,61	0,56	0,202	0,28	1,40
A1+A2 (45/20)	Brutos	6	0,74	0,71	0,70	0,118	0,22	1,90
	1ª derivada	7	0,86	0,86	0,85	0,097	0,22	2,30
	Suavização SG	9	0,83	0,88	0,87	0,079	0,22	2,85

Suavização SG: Suavização por Savitzky-Golay; RMSE(norm): RMSE da validação normalizada em min-máx

Fonte: Elaborado pela autora.

A seleção de bandas melhorou a performance dos modelos de predição para todos os conjuntos amostrais e utilizando todos os tratamentos espectrais analisados, além de reduzir o número de fatores necessários para a estimativa de carbono orgânico total com a PLSR. Os modelos de predição construídos apenas com as amostras de A1 apresentaram R² ajustado para validação entre 0,89-0,95, RMSE de 8,7-14,1% e RPD mínimo de 2,19 e máximo de 3,56, sendo então todos considerados como ‘Excelente’, segundo a classificação de Chang *et al.* (2001).

Os modelos construídos para A2 se tornaram confiáveis após a seleção de bandas, porém ainda necessitam de estratégias de ajuste para efetuarem uma melhor predição de COT, como por exemplo, ser utilizado um conjunto de dados mais heterogêneo na calibração/validação do modelo. A reflectância transformada em primeira derivada apresentou a melhor performance de predição, com 7 fatores e R² ajustado de 0,71 na validação, o melhor RPD para A2 foi de 1,78, com possibilidade de melhora.

Os dados espectrais transformados em primeira derivada e suavizados por Savitzky-Golay, para o conjunto A1+A2, apresentaram performance de predição excelente, com RPD igual a 2,30 e 2,85, respectivamente, e R² ajustado variando de 0,85 a 0,87 para a validação. O modelo mais adequado para predição pode ser definido como aquele que apresenta melhor performance (RPD \geq 2,0) e consegue estimar o carbono orgânico com menores percentuais de erro, portanto, cabe dizer que utilizando os dados amostrais organizados de maneira conjunta, o espectro suavizado gerou o melhor modelo de predição de COT, com RMSE = 7,9%.

A Tabela 8 apresenta as equações formuladas na construção dos melhores modelos de predição de COT, com os coeficientes e comprimentos de onda mais representativos na

PLSR. O Apêndice B mostra os coeficientes e comprimentos de onda para todos os modelos contruídos após seleção de bandas.

Tabela 8. Equações para predição de carbono orgânico total (normalizado) com os melhores modelos construídos pela PLSR para todos os conjuntos amostrais, com os respectivos R² ajustado.

Amostra	Tratamento espectral	Melhores modelos de predição de COT	R ² ajust.
A1	Suavização SG	$Y = 0,694 + 26,787 (1876\text{nm}) - 66,768 (2047\text{nm}) + 85,925 (369\text{nm}) - 78,778 (354\text{nm}) - 60,32 (361\text{nm}) - 59,886 (366\text{nm}) + 68,655 (355\text{nm}) + 40,996 (2037\text{nm}) + 35,335 (375\text{nm})$	0,91
A2	1ª derivada	$Y = - 0,279 + 1832,316 (1813\text{nm}) + 1124,385 (1840\text{nm}) - 337,227 (419\text{nm}) - 782,344 (1719\text{nm}) + 1386,05 (1273\text{nm}) + 657,331 (406\text{nm}) + 81,34 (1685\text{nm}) - 739,77 (1757\text{nm}) + 143,20 (380\text{nm}) + 219,534 (1728\text{nm})$	0,71
A1+A2	Suavização SG	$Y = 0,288 - 18,795 (2057\text{nm}) + 113,309 (370\text{nm}) + 9,231 (605\text{nm}) + 16,213 (1876\text{nm}) + 71,945 (390\text{nm}) - 23,633 (362\text{nm}) + 7,457 (1406\text{nm}) + 4,141 (2018\text{nm}) - 55,357 (371\text{nm}) - 18,711 (691\text{nm}) - 90,817 (388\text{nm}) - 13,938 (381\text{nm}) + 7,772 (708\text{nm}) - 6,299 (1880\text{nm})$	0,87

SG: Suavização por Savitzky-Golay ; Y: COT previsto pelo modelo com valor normalizado de 0 a 1.

Fonte: Elaborado pela autora.

Algumas bandas da região do visível foram selecionadas por *Stepwise-Forward* nos três modelos de melhores performances de predição, podendo confirmar a influência do carbono orgânico total na região do espectro entre 350 nm e 720 nm, assim como a matéria orgânica. De acordo com os resultados indicados por Zheng *et al.* (2016), a faixa espectral de 500-700 nm pode ser utilizada para estimativa da matéria orgânica em alguns tipos de solo.

Gmur *et al.* (2012) relataram modelos de predição para COT com R² = 0,93 utilizando os comprimentos de ondas de 400, 409, 441 e 907 nm e para MOS, com R² = 0,98, utilizando as bandas de 300, 400, 441, 832 e 907 nm. Além dos comprimentos de onda na faixa VIS-NIR (350-1200 nm), as bandas espectrais da faixa SWIR também apresentaram significância na predição de carbono orgânico. Do mesmo modo, Vohland *et al.* (2014) observaram que os comprimentos de onda VNIR-SWIR importantes para predição de carbono total foram 450 nm, 520 a 535 nm, 560 a 575 nm, 630 a 640 nm, 1895 a 1905 nm, 2210 nm e 2495 a 2500 nm.

3.3.5.2 Regressão dos Componentes Principais após seleção de bandas

Assim como para a PLSR, os modelos construídos apenas com as bandas selecionadas por *Stepwise-Forward* obtiveram melhores performances de previsão de COT para todos os tratamentos de dados espectrais, como é possível se observar na Tabela 9.

Tabela 9. Modelos PCR para previsão de COT após a seleção de bandas espectrais.

Amostra	Tratamento dos dados espectrais	Nº de fatores	R ² Calib.	R ² Valid.	R ² ajust. Valid	RMSE (norm)	Desvio Padrão	RPD
A1 (20/9)	Brutos	10	0,97	0,96	0,96	0,117	0,31	2,65
	1ª derivada	10	0,72	0,90	0,89	0,108	0,31	2,85
	Suavização SG	9	0,90	0,91	0,90	0,092	0,31	3,38
A2 (25/11)	Brutos	5	0,62	0,61	0,57	0,181	0,28	1,56
	1ª derivada	10	0,82	0,75	0,72	0,159	0,28	1,77
	Suavização SG	4	0,46	0,61	0,56	0,202	0,28	1,40
A1+A2 (45/20)	Brutos	6	0,74	0,71	0,70	0,118	0,22	1,90
	1ª derivada	11	0,86	0,82	0,81	0,102	0,22	2,19
	Suavização SG	13	0,86	0,88	0,87	0,077	0,22	2,90

Suavização SG: Suavização por Savitzky-Golay; RMSE(norm): RMSE da validação normalizada em min-máx

Fonte: Elaborado pela autora.

Ao utilizar apenas amostras de A1, todos os tratamentos espectrais apresentaram-se eficientes na previsão de COT com bandas selecionadas, com R² ajustado variando de 0,89 a 0,96 para a validação e RPD entre 2,65 e 3,38. A redução no RMSE em todos os modelos de previsão aponta que a seleção de bandas foi eficiente para a melhoria da performance.

O melhor modelo preditivo utilizando as amostras de A2 foi aquele em que os fatores de reflectância brutos foram transformados por meio da Análise Derivativa de 1ª ordem. Apesar de ser composto por 10 variáveis latentes, o modelo apresentou performance confiável, com R² ajustado de 0,72 para a validação e o menor RMSE (15,9%), de acordo com o RPD do modelo, de 1,77.

Com relação à construção dos modelos preditivos utilizando os dados como A1+A2, a predição com a reflectância foi a que se apresentou menos eficiente, porém confiável, com R² ajustado da validação de 0,70 e RPD de 1,90. Já a suavização da reflectância por Savitzky-Golay melhorou a performance de predição após a seleção de bandas, apresentando RPD de 2,90 e R² ajustado de 0,87 para validação.

A Tabela 10 apresenta as equações para predição de carbono orgânico total dos modelos de melhor performance da PCR, com as bandas selecionadas em cada tratamento espectral e seus respectivos coeficientes.

Tabela 10. Equações para predição de carbono orgânico total (normalizado) com os melhores modelos construídos pela PCR para todos os conjuntos amostrais, com os respectivos R² ajustado.

Amostra	Tratamento espectral	Melhores modelos de predição de COT	R ² ajust.
A1	Suavização SG	$Y = 0,707 + 25,478 (1876\text{nm}) - 69,687 (2047\text{nm}) + 87,374 (369\text{nm}) - 78,241 (354\text{nm}) - 49,696 (361\text{nm}) - 61,231 (366\text{nm}) + 65,096 (355\text{nm}) + 45,189 (2037\text{nm}) + 27,956 (375\text{nm})$	0,90
A2	1ª derivada	$Y = -0,272 + 1838,220 (1813\text{nm}) + 1136,837 (1840\text{nm}) - 336,14 (419\text{nm}) - 752,972 (1719\text{nm}) + 1422,617 (1273\text{nm}) + 622,358 (406\text{nm}) + 111,587 (1685\text{nm}) - 808,708 (1757\text{nm}) + 169,0 (380\text{nm}) + 236,886 (1728\text{nm})$	0,72
A1+A2	Suavização SG	$Y = 0,243 - 20,681 (2057\text{nm}) + 105,866 (370\text{nm}) + 10,344 (605\text{nm}) + 19,536 (1876\text{nm}) + 61,339 (390\text{nm}) - 19,231 (362\text{nm}) + 8,041 (1406\text{nm}) + 7,302 (2018\text{nm}) - 45,88 (371\text{nm}) - 19,668 (691\text{nm}) - 75,877 (388\text{nm}) - 24,291 (381\text{nm}) + 7,552 (708\text{nm}) - 11,222 (1880\text{nm})$	0,87

SG: Suavização por Savitzky-Golay; Y: COT previsto pelo modelo com valor normalizado de 0 a 1.

Fonte: Elaborado pela autora.

Assim como para a PLSR, os modelos preditivos da PCR apresentaram melhores performances quando utilizados os dados espectrais suavizados para as amostras de A1 e A1+A2 e com a primeira derivada para as amostras de A2. Logo, os comprimentos de onda mais significativos são os mesmos apresentados nos modelos PLSR, diferenciando-se apenas nos coeficientes da regressão.

Para os modelos de predição que utilizaram o espectro suavizado, os comprimentos de onda mais significativos se encontram entre 354 e 375 nm e nas bandas de 1876 nm, 2037 nm e 2047 nm para A1, enquanto ao se utilizar os dados amostrais das duas áreas de maneira conjunta como A1+A2, a faixa espectral ampliou-se para os comprimentos de onda entre 362 e 390 nm, 605 e 708 nm, e próximos a 1406 nm, 1876 nm, 1880 nm, 2018 nm e 2057 nm. Tal ampliação da faixa espectral mais significativa para predição de COT em A1+A2, pode estar relacionada com a variação nas características intrínsecas das amostras do conjunto unificado, por se tratar de dois tipos diferentes de solo com padrões químicos diferenciados associados ao carbono, que respondem em bandas espectrais diferentes, que foram reunidos em um único conjunto de dados.

Ao utilizar apenas as amostras de A2 com a reflectância transformada em primeira derivada, os modelos de predição com as bandas espectrais selecionadas evidenciaram os comprimentos de onda em torno de 400 nm, 1273 nm, 1685 nm, 1740 nm, 1813 nm e 1840 nm.

No Apêndice B estão dispostos todos os coeficientes e bandas selecionadas para os demais modelos de predição.

3.4 CONCLUSÃO

A transformação da reflectância em primeira derivada evidenciou as melhores correlações entre o teor de carbono orgânico total e os comprimentos de onda de 2259 nm e 2241 nm, quando os dados químicos foram avaliados separadamente por classe de solo, para Neossolo de A1 e Cambissolo de A2, respectivamente. Ao reunir os dados em um conjunto amostral A1+A2, a melhor correlação se deu em 1763 nm.

A utilização apenas dos dados químicos de A1 foi a mais efetiva na construção dos modelos de predição de COT com todas as bandas do espectro (350-2500 nm), tanto para modelos da PLSR quanto da PCR, com os fatores de reflectância originais e suavizados por Savitzky-Golay.

A seleção dos comprimentos de onda mais significativos, pelo método *Stepwise-Forward*, melhorou a estimativa de COT para os modelos PLSR e PCR em todos os tratamentos utilizados. A utilização dos dados espectrais de A1 separadamente, e destes unidos aos de A2 em um único conjunto A1+A2, gerou as melhores performances de predição a partir das bandas espectrais escolhidas com a reflectância suavizada por Savitzky-Golay. Os modelos para ambos os métodos se apresentaram satisfatórios ao utilizar, de forma separada, os dados espectrais de A2 transformados em primeira derivada.

Assim, diante dos resultados obtidos neste estudo, entende-se que a espectroscopia de reflectância, juntamente com técnicas de estatística multivariada se torna uma alternativa eficaz para na predição de carbono orgânico total em solos do semiárido, com os dados espectrais individualizados por região de coleta ou reunidos em um único conjunto de amostras.

4 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA NA PREDIÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO ASSOCIADO ÀS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

RESUMO

Sabe-se que as substâncias húmicas (SHs) apresentam cerca de 70% de carbono orgânico (C_{org}) em sua estrutura e as técnicas laboratoriais de quantificação do elemento demandam tempo, elevado número de amostras e utilização de reagentes perigosos. O objetivo do capítulo foi avaliar modelos preditivos de C_{org} associado às SHs, a partir da reflectância em 350-2500 nm, em solos do semiárido cearense. Foram utilizadas 65 amostras de dois tipos de solo, sendo 29 coletadas em Neossolos (A1) e 36 em Cambissolos (A2). O fracionamento químico das SHs, foi realizado com posterior quantificação do C_{org} por oxidação via úmida. Os dados hiperespectrais das amostras de solo foram obtidos com o espectrorradiômetro FieldSpec Pro FR 3 (350-2500nm) e as variáveis espectrais significativas selecionadas por *Backward*, com a reflectância e transformações em 1ª e 2ª derivada e suavização por Savitzky-Golay, para a construção de modelos preditivos de C_{org} em cada fração húmica a partir da Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (PLSR) e Regressão dos Componentes Principais (PCR). As respostas quimiométricas das amostras de A1 e A2 foram avaliadas separadamente e em conjunto A1+A2. A transformação da reflectância em 1ª derivada melhorou a performance da predição de C_{org} apenas para as SHs predominantes em cada conjunto amostral, tanto com a PLSR quanto PCR. Com as amostras de A1, a melhor predição de C_{org} se deu em ácido húmico e em humina na PLSR, com $R^2_{ajustado} = 0,97$ e $0,80$ e $RPD = 6,09$ e $2,38$, respectivamente. Utilizando amostras de A2, a predição de C_{org} foi melhor, também na PLSR, para ácido fúlvico e humina, com $R^2_{ajustado} = 0,78$ e $0,82$ e $RPD = 2,35$ e $2,51$, respectivamente. A PLSR garantiu eficácia na predição do C_{org} apenas na fração humina ao utilizar os dados quimiométricos dos dois solos unidos em A1+A2, apresentando $R^2_{ajustado} = 0,86$ e $RPD = 2,01$ na validação dos modelos. Os comprimentos de ondas mais eficientes na predição de C_{org} nas SHs foram observados com a 1ª derivada com a PLSR e a PCR, e estão centrados nas regiões NIR-SWIR, com poucas concentrações no Visível. De maneira geral, a predição com a PLSR e a PCR foi considerada excelente na quantificação do C_{org} em substâncias húmicas, apresentando a seguinte ordem de eficácia: PLSR > PCR.

Palavras-Chave: espectrorradiometria; matéria orgânica do solo; métodos multivariados.

ABSTRACT

It is known that humic substances (HS) have about 70% organic carbon (Corg) in their structure and laboratory techniques for quantifying the element demand time, many samples, and the use of hazardous reagents. The objective of the chapter was to evaluate predictive models of Corg associated with SHs, from the reflectance at 350-2500 nm, in soils from Ceará semiarid region. Sixty-five samples of two types of soil were used, being 29 collected in Neosols (A1) and 36 in Cambisols (A2). The chemical fractionation of SHs was performed with subsequent quantification of Corg by wet oxidation. The hyperspectral data of the soil samples were obtained with the FieldSpec Pro FR 3 spectroradiometer (350-2500nm) and the significant spectral variables selected by Backward, with reflectance and transformations in 1st and 2nd derivative and smoothing by Savitzky-Golay, for the construction of Corg predictive models in each humic fraction from Partial Least Squares Regression (PLSR) and Principal Components Regression (PCR). The chemometric responses of the A1 and A2 samples were evaluated separately and together A1+A2. The 1st derivative reflectance transformation improved the Corg prediction performance only for the predominant SHs in each sample set, both with PLSR and PCR. With the A1 samples, the best prediction of Corg was in humic acid and humin in PLSR, with $R^2_{\text{adjusted}} = 0.97$ and 0.80 and $RPD = 6.09$ and 2.38 , respectively. Using A2 samples, Corg prediction was better, also in PLSR, for fulvic acid and humin, with $R^2_{\text{adjusted}} = 0.78$ and 0.82 and $RPD = 2.35$ and 2.51 , respectively. The PLSR guaranteed effectiveness in predicting Corg only in the humin fraction when using the chemometric data of the two soils united in A1+A2, presenting $R^2_{\text{adjusted}} = 0.86$ and $RPD = 2.01$ in the validation of the models. The most efficient wavelengths for Corg prediction in SHs were observed with the 1st derivative with PLSR and PCR, and are centered in the NIR-SWIR regions, with few concentrations in the Visible. In general, the prediction with PLSR and PCR was considered excellent in the quantification of Corg in humic substances, presenting the following order of effectiveness: PLSR > PCR.

Keywords: spectroradiometry; soil organic matter; multivariate methods.

4.1 INTRODUÇÃO

A estabilização da matéria orgânica do solo (MOS) e a proteção física entre as partículas sólidas do solo são considerados dois importantes fatores que influenciam significativamente na permanência do carbono orgânico (C_{org}) na matriz edáfica (JIMÉNEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2019). A qualidade e a estabilidade da MOS podem ser avaliadas a partir da quantificação do C_{org} associado às suas frações mais estáveis, denominadas de substâncias húmicas (SH), que constituem mais de 70% da sua estrutura (PRIMO; MENEZES; SILVA, 2011).

A quantificação do carbono, associado às substâncias húmicas, é realizada através do fracionamento químico da MOS (SCHNITZER, 1978; KUMADA, 1987), com base na solubilidade de cada fração em meios ácidos e alcalis: fração ácido fúlvico: solúvel independente do pH do meio; fração ácido húmico: insolúvel em ácidos diluídos; fração humina: insolúvel em meios ácidos e alcalinos (FONTANA *et al.*, 2005; EBELING *et al.*, 2013), com a posterior digestão do carbono orgânico que pode ocorrer por via seca ou úmida. Cabe ressaltar que o C_{org} também pode ser quantificado a partir do fracionamento físico da MOS e podem ser usados métodos granulométricos e densimétricos (ROSCOE; MACHADO, 2002).

As técnicas laboratoriais convencionais para a quantificação do C_{org} , apesar de precisas, em geral demandam custo e manutenção de equipamentos rotineiramente, além de gerarem resultados de forma lenta e produzirem resíduos perigosos ao ambiente e ao homem (VITTI *et al.*, 2016; XIAOJU; TONGQIAN; YANYAN, 2021). Dentre as metodologias alternativas às análises químicas, técnicas aliadas ao sensoriamento remoto (SR) vêm sendo frequentemente utilizadas para avaliação das substâncias húmicas e do C_{org} presente no solo (RAIESI, 2021; XIE *et al.*, 2021).

O estudo da reflectância de uma amostra na região do espectro visível e infravermelho de ondas curtas, entre 350-2500 nm, bem como a avaliação da relação entre os dados espectrais e as características químicas intrínsecas ao solo, sugerem que a espectroscopia de reflectância é uma técnica que produz quantidade significativa de resultados de forma rápida, sendo pouco invasiva para caracterização físico-química das substâncias húmicas presentes em uma amostra de solo (TOMAZONI; GUIMARÃES, 2015).

A partir da espectroscopia de reflectância, principalmente na região do infravermelho, vibrações de estruturas moleculares características das substâncias húmicas podem ser inferidas por meio de bandas espectrais capazes de fornecer informações relevantes

sobre sua estruturação e reatividade (CANELLAS; RUMJANEK, 2005). A maioria dos trabalhos atuais utilizam a região do infravermelho médio (2500-25000 nm) para avaliação das SH por apresentarem uma maior quantidade de comprimentos de onda capazes de assimilar a resposta espectral às características químicas das frações húmicas, porém, algumas regiões entre 1000-2500 nm podem ser utilizadas para inferir a respeito de grupos carboxílicos aromáticos ou alifáticos característicos das substâncias húmicas (BEN-DOR; INBAR; CHEN, 1997).

Aliados às técnicas de sensoriamento remoto, métodos estatísticos multivariados podem ser utilizados para estimar o conteúdo de C_{org} e SH em amostras de solo ou extratos isolados. Análises estatísticas como Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (PLSR) e Regressão por Componentes Principais (PCR) vêm sendo aplicadas com sucesso na construção de modelos de predição, a partir da redução da dimensionalidade dos dados espectrais, transformando-os em fatores ou variáveis latentes, possibilitando a análise apenas entre aquelas variáveis mais representativas e com melhores correlações estatísticas (VERGNOUX *et al.*, 2009; SHIFERAW; HERGARTEN, 2014).

4.1.1 Hipótese

A espectroscopia de reflectância na região VNIR-SWIR, juntamente com técnicas multivariadas, é capaz de estimar o conteúdo de carbono orgânico nas substâncias húmicas em dois tipos de solo e contribui como alternativa ao método de quantificação convencional de fracionamento químico e digestão por via úmida.

4.1.2 Objetivos

O objetivo geral deste capítulo foi avaliar a performance da predição do carbono orgânico associado às substâncias húmicas, a partir dos fatores de reflectância entre 350-2500 nm, de amostras de um Neossolo e um Cambissolo do semiárido cearense. Os objetivos específicos foram:

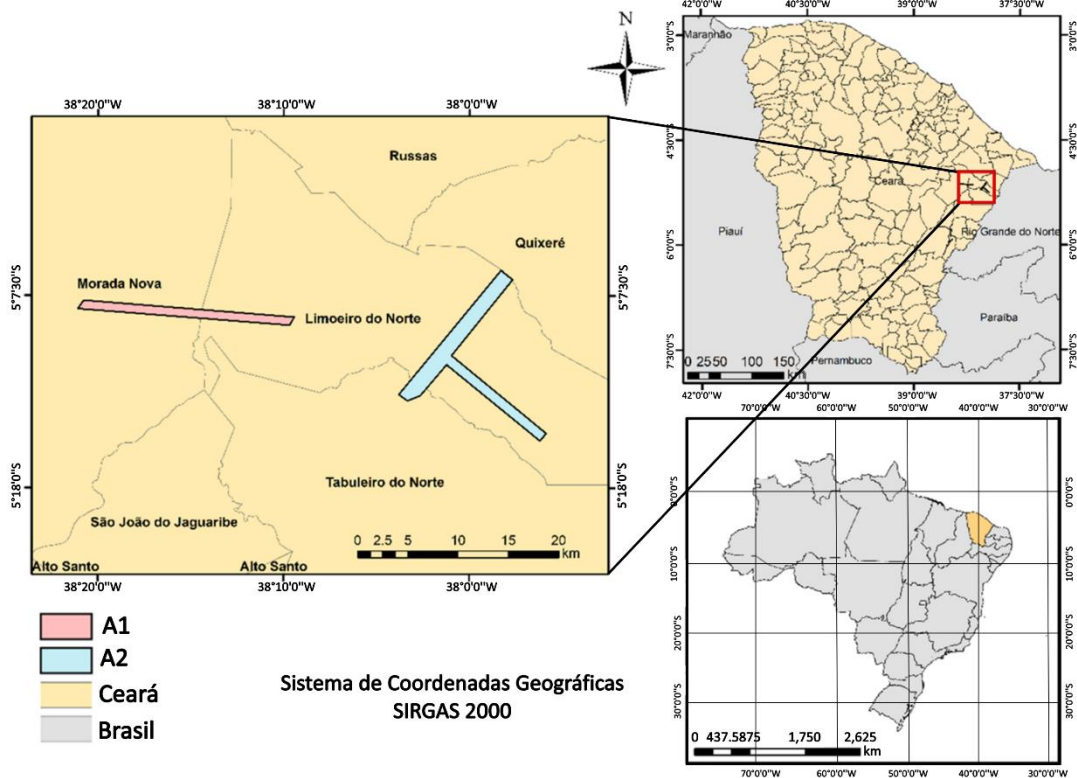
1. Avaliar a distribuição do conteúdo de carbono orgânico nas substâncias húmicas nos dois tipos de solo.
2. Identificar os comprimentos de onda que apresentam melhores correlações com a variação de carbono orgânico associado às frações húmicas.
3. Identificar os melhores tratamentos de dados espectrais para a estimativa de carbono orgânico nas substâncias húmicas, por meio da Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (PLSR) e a Regressão por Componentes Principais (PCR).
4. Analisar a performance dos modelos preditivos da PLSR e PCR como metodologia alternativa na quantificação do carbono orgânico associado às frações húmicas e identificar os comprimentos de onda mais significativos nos melhores modelos.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Descrição da área de coleta amostral

As amostras foram coletadas nos horizontes superficiais (0-10cm) de solos em duas áreas distintas de perímetros irrigados no estado do Ceará (Figura 18), enquanto a Tabela 11 apresenta as principais características das áreas de estudos para o presente trabalho, bem como as classes texturais dos solos de cada área de coleta, previamente avaliadas por Almeida (2021).

Figura 18. Localização das áreas de coleta de amostras.



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 11. Principais características das áreas de coleta de amostras.

Atributos	A1	A2
Município	Morada Nova-CE	Limoeiro do Norte-CE
Bacia Hidrográfica	Banabuiú	Baixo Jaguaribe
Área	18,22 km ²	37,65 km ²
Classe de solo predominante	Neossolos Flúvicos franco-arenosa a	Cambissolos Háplicos
Classes texturais predominantes	franco-argilo-siltosa	franco-arenosa a argilosa

Fonte: Elaborado pela autora.

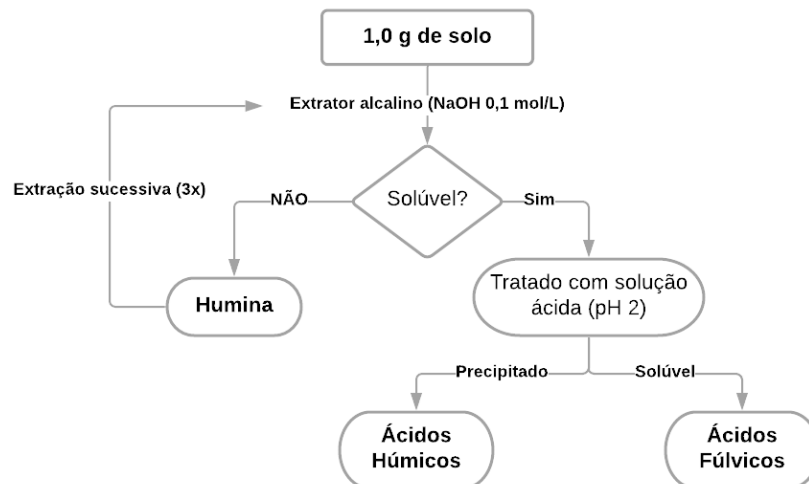
A primeira área de coleta (A1) fica localizada no Perímetro Irrigado de Morada Nova, entre os municípios de Morada Nova e Limoeiro do Norte, localizado na Bacia Hidrográfica do Banabuiú, cujos solos são predominantemente caracterizados como Neossolos Flúvicos de elevada fertilidade (MOREIRA, 2014). A segunda área de coleta (A2) pertence ao Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, localizada no município de Limoeiro do Norte, na Bacia do Baixo Jaguaribe, no qual se predomina Cambissolos Háplicos (MOREIRA, 2013).

As amostras coletadas foram hermeticamente armazenadas em sacos plásticos e em armazém fechado. Destas, 65 foram escolhidas com base na composição textural e na localização do ponto de coleta dentre as duas áreas de estudo, destacadas na Figura 21. Para a produção deste trabalho, foram separadas 29 amostras coletadas em A1 e 36 amostras em A2. Todas as amostras foram submetidas a secagem ao ar e peneiramento em malhas de 2 mm para preparação da Terra Fina Seca ao Ar (TFSA).

4.2.2 Fracionamento químico do carbono nas substâncias húmicas

O fracionamento foi baseado na solubilidade de cada fração em meio alcalino e ácido, conforme metodologia descrita em Mendonça e Matos (2005), utilizando-se da solução diluída de hidróxido de sódio ($\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) como extratora de humina, sendo necessárias extrações sucessivas para obter o máximo de matéria orgânica possível da fração. O fluxo de trabalho no fracionamento químico é apresentado na Figura 19.

Figura 19. Fluxograma de fracionamento químico das substâncias húmicas.



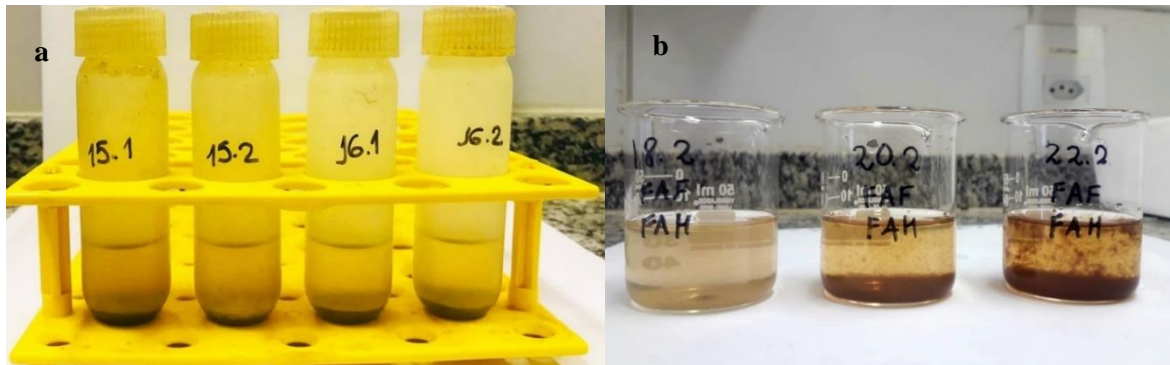
Fonte: Elaborado pela autora.

As amostras de solo contendo a solução alcalina foram submetidas à agitação mecânica por 1 hora a 120 rpm e posterior descanso por 24h para precipitação do material insolúvel (Figura 20a). As soluções foram posteriormente centrifugadas e o sobrenadante,

contendo o extrato alcalino da fração ácido húmico (FAH) e ácido fúlvico (FAF), foi retirado. O processo de extração da humina foi repetido por 3 vezes e a humina foi submetida a secagem em estufa a 45°C por 24h e posterior maceração.

A separação dos ácidos no extrato alcalino se deu a partir da acidificação do meio para $\text{pH } 2 \pm 0,1$ com solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 20%. A Figura 20b demonstra as soluções de FAH + FAF acidificadas em diferentes amostras, em que é possível perceber que após a acidificação do meio, o ácido húmico (insolúvel em $\text{pH} \leq 2$) se torna cada vez mais evidente como precipitado naquelas em que a coloração é mais escurecida.

Figura 20. Precipitação da humina em meio alcalino (a) e amostras com ácidos fúlvico (diluído) e húmico (insolúvel) após acidificação do extrato (b).



Fonte: A autora.

Amostras mais claras e com pouco material precipitado após acidificação do meio, geralmente apresentam pouca quantidade de ácidos húmicos, o que por sua vez se reflete na quantificação do carbono em cada fração.

Após acidificação, as amostras foram submetidas ao descanso por 18h e posterior centrifugação para separação do precipitado. O sobrenadante (FAF) foi disposto em balões volumétricos de 50mL e aferidos com água destilada, enquanto o FAH foi diluído com solução alcalina de NaOH e aferido em balões de 50mL (Figura 21).

Figura 21. Extratos diluídos de FAH (esquerda) e FAF (direita).



Fonte: A autora.

Para quantificação do carbono em cada uma das substâncias húmicas, foi realizado o método oxidação por via úmida, conforme Yeomans e Bremner (1988), com adaptações de Mendonça e Matos (2005). Para o conteúdo de carbono em ácido húmico e ácido fúlvico (C-FAH e C-FAF) foram necessárias alterações nas concentrações e volumes utilizados, uma vez que estes tendem a apresentar valores de carbono em escalas menores que a fração húmica. A percentagem do carbono orgânico nos ácidos húmicos e fúlvicos foi dada conforme a Equação (1) e a Equação (11), descrita a seguir:

$$C_{\text{org FAF,FAH}} (\text{dag.kg}) = \frac{(A)(\text{molaridade Sulf.Ferroso})(3)(100)(\text{vol. total(mL)})}{(\text{vol. alíquota(mL)})(\text{peso da amostra (mg)})} \quad (11)$$

Em que: (3): resultado da relação entre o número de mols de $\text{Cr}^{2}\text{O}^{7-}$ que reagem com Fe^{2+} (1/6), multiplicado pelo número de mols de $\text{Cr}^{2}\text{O}^{7-}$ que reagem com o C^0 (3/2), multiplicado pelo peso equivalente do C (12); (100): fator de conversão de unidade (mg.mg^{-1} para dag.kg^{-1}); vol.total: refere-se ao volume total obtido na extração de cada fração; vol.alíquota: refere-se a quantidade de extrato utilizado para determinação do C; peso da amostra: refere-se à quantidade de solo utilizada na extração das substâncias húmicas.

O conteúdo de carbono na fração húmica (C-HUM) foi determinado da mesma forma de quantificação do carbono orgânico total, conforme descrito no Subitem 3.2.4.

4.2.3 Estatística descritiva

Foi realizada a análise descritiva dos valores de C_{org} associado às substâncias húmicas para avaliação das variáveis estatísticas, juntamente com a análise da distribuição de frequência dos dados e teste de *Kolmogorov-Smirnov*, a 5% para avaliação da normalidade da distribuição, com tabelas e gráficos gerados por intermédio *software IBM SPSS Statistics®*.

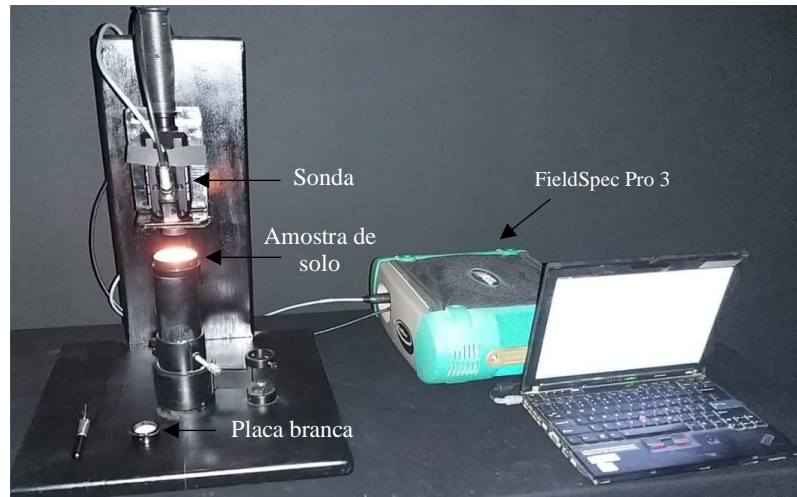
4.2.4 Aquisição e tratamento dos dados hiperespectrais

A análise hiperespectral foi realizada nas amostras de solo seco em estufa a 45°C , considerando todo o conjunto de atributos físicos, químicos e biológicos presente nas amostras sem fracionamento das substâncias húmicas, sendo realizada em sala escura (dark-room), no Laboratório de Geoprocessamento, pertencente ao Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará (CCA-UFC).

As amostras foram acondicionadas em cilindro de polipropileno preto de com 5 cm de diâmetro e 15 mm de altura e submetidas à leitura espectral com sonda de contato acoplada

a suporte, para evitar instabilidade na leitura na região VNIR-SWIR (350-2500 nm) através do espectrorradiômetro FieldSpec Pro FR 3 (Figura 22).

Figura 22. Geometria da aquisição dos dados espectrais em laboratório com leitura por sonda de contato.



Fonte: A autora.

A calibração do espectrorradiômetro para reflectância máxima (*white reference*) foi implementada a cada 20 minutos por meio de placa *spectralon* adaptada à sonda Hi-Bright, aproximando-se de 100% de reflectância em todos os comprimentos de onda analisados. Foram realizadas três leituras em diferentes pontos da superfície da amostra, sendo cada leitura referente a média de 50 repetições. A amostra foi, então, representada pela média aritmética simples das três leituras espectrais.

Os valores espectrais em número digital (ND) foram transformados em fator de reflectância por meio do *software* ViewSpecPro 6.2. Os dados de reflectância, por sua vez, foram submetidos a transformações em análise derivativa de primeira e segunda ordem e Suavização por Savitzky-Golay. Detalhes sobre o tratamento e transformações dos dados espectrais podem ser encontrados no Subitem 3.2.7. Para se obter a derivada de segunda ordem, a Equação (4) foi aplicada na curva resultante da primeira derivada, segundo a metodologia utilizada por Oliveira (2019).

Os resultados químicos e espectrais dos solos das duas regiões de estudo, para todas as análises quimiométricas do presente trabalho, foram avaliados separadamente (A1- Neossolos; A2- Cambissolos) considerando a distinção de texturas entre as amostras coletadas nos dois solos e, reunidos em um único conjunto de dados (A1+A2 – Neossolos e Cambissolos), considerando um grupo amostral sem variabilidade característica preexistente.

4.2.5 Coeficiente de correlação de Pearson (r)

Obtidos os resultados químicos de C_{org} nas SH e os dados hiperespectrais, foi realizada a análise da relação linear entre a variação do conteúdo de FAF, FAH e HUM e a resposta espectral das amostras de solo em cada comprimento de onda do espectro avaliado, com os valores de reflectância em sua forma original e transformada, de acordo com a equação de correlação de Pearson (Equação 3).

O índice r de correlação torna possível a avaliação da relação entre duas variáveis observadas e admite valores entre $[-1]$ e $[+1]$, sugerindo que quanto mais próximo dos extremos mais intensa é a correlação entre as variáveis, tanto negativa quanto positivamente, respeitando o respectivo sinal indicativo.

4.2.6 Estimativa do C_{org} nas substâncias húmicas

Inicialmente, utilizou-se o método *Backward*, no *software* IBM SPSS Statistics[®], para selecionar as bandas espectrais que apresentam maiores influências na variação do conteúdo de cada substância húmica, a seleção de bandas significativas foi realizada para reduzir a quantidade de variáveis espectrais a serem trabalhadas, com a remoção daquelas que menos influenciam no comportamento das variáveis químicas.

As variáveis espectrais foram selecionadas para cada SH, usando a reflectância e suas transformações e, a partir delas, foram construídos modelos com a Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (PLSR) e a Regressão dos Componentes Principais (PCR) para predição de C_{org} para as frações húmicas de cada conjunto de dados (A1, A2 e A1+A2).

Durante a calibração, os valores de C-FAF, C-FAH e C-HUM foram submetidos à normalização Min-Máx para reduzir a influência da ordem de grandeza dos dados nos parâmetros dos modelos de predição. A Tabela 12 apresenta a distribuição dos conjuntos de dados de forma separada (A1 e A2) e unificada (A1+A2), com os valores máximos e mínimos referentes à normalização.

Tabela 12. Distribuição das amostras para calibração e validação dos modelos e valores máximos e mínimos de Carbono em cada fração das SH.

Amostras	Calibração	Validação	Total	C-FAF (g/kg)		C-FAH (g/kg)		C-HUM (g/kg)	
				Máx.	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.
A1	20	9	29	5,74	0,09	3,67	0,05	38,50	2,60
A2	25	11	36	5,70	0,04	5,63	0,00	25,27	3,36
A1+A2	45	20	65	5,74	0,04	5,63	0,00	38,50	2,60

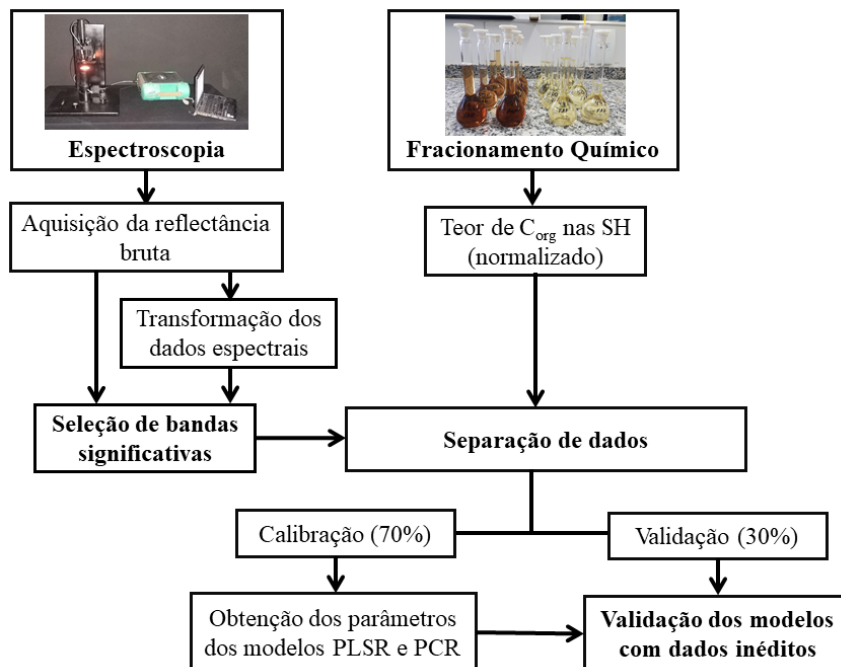
Fonte: Elaborado pela autora.

Os métodos estatísticos escolhidos na calibração dos modelos foram utilizados para reduzir a dimensionalidade dos dados, transformando as variáveis espectrais em variáveis latentes (fatores não correlacionados). A técnica PLSR é muito utilizada na construção de modelos de predição por transformar tanto as variáveis independentes quanto as dependentes em variáveis latentes para garantir máxima associação entre ambas. Já a PCR redimensiona apenas as variáveis independentes em variáveis latentes ou fatores, procurando explicar a máxima variância entre si e as correlaciona com a variável dependente.

Os parâmetros dos modelos de predição foram definidos com auxílio do software Unscrambler® (CAMO AS, 2021) versão de testes, em que 70% dos dados químicos e espectrais foram destinados à calibração, e 30% serviram como dados inéditos para validação dos modelos construídos.

Os procedimentos metodológicos estão esquematizados na Figura 23, desde a coleta dos dados até a validação dos resultados. Esta última sendo realizada a partir de métricas como coeficiente de determinação (R^2), coeficiente de determinação ajustado (R^2_{ajust}), Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE) e a Razão da Performance do Desvio (RPD) (Equações 7 a 10).

Figura 23. Fluxograma metodológico para calibração e validação dos modelos de predição de Carbono Orgânico nas Substâncias húmicas.



Fonte: Elaborado pela autora.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Estatística descritiva

A Tabela 13 apresenta a estatística descritiva para os teores de carbono nas substâncias húmicas para cada solo de forma separada (A1 e A2) e reunida em um único conjunto amostral (A1+A2). É perceptível que a média da fração húmica se sobressaiu às demais substâncias húmicas para todos os conjuntos amostrais, isso pode ser explicado devido a 50-70% do C nas substâncias húmicas estar presente na fração húmica. A fração húmica está intimamente relacionada aos coloides do solo e sua predominância se associa a sua alta massa molecular e sua forte interação com os argilominerais, que conferem proteção e estabilidade ao C na fração (EBELING *et al.*, 2011; HAYES; MYLOTTE; SWIFT, 2017; PHAM *et al.*, 2021).

Tabela 13. Estatística descritiva do conteúdo de carbono orgânico nas substâncias húmicas (g/kg), avaliados separadamente por tipo de solo, e unidos em um único conjunto de dados.

Variáveis descritivas	Neossolos - A1			Cambissolos - A2			Neossolos e Cambissolos - A1+A2		
	FAF	FAH	HUM	FAF	FAH	HUM	FAF	FAH	HUM
Média	0,83	0,89	13,90	1,00	0,75	15,72	0,93	0,81	14,90
Erro padrão	0,20	0,14	1,41	0,21	0,16	0,89	0,14	0,11	0,80
Mediana	0,42	0,67	12,95	0,70	0,56	14,48	0,66	0,63	14,00
Desvio padrão	1,06	0,73	7,61	1,25	0,94	5,35	1,16	0,85	6,47
CV (%)	126,98	81,93	54,80	124,30	125,18	34,03	125,19	104,30	43,40
Var. da amostra	1,12	0,54	57,98	1,56	0,87	28,61	1,35	0,72	41,84
Curtose	17,35	6,29	2,75	7,60	22,09	-0,70	9,83	17,21	1,55
Assimetria	3,78	1,97	1,24	2,69	4,30	-0,16	3,02	3,55	0,65
Amplitude	5,65	3,62	35,90	5,66	5,63	21,91	5,70	5,63	35,90
Mínimo	0,09	0,05	2,60	0,04	0,00	3,36	0,04	0,00	2,60
Máximo	5,74	3,67	38,50	5,70	5,63	25,27	5,74	5,63	38,50
K-S (p-value)	0,068	0,039	0,861	0,005	0,016	0,465	0,002	0,007	0,668
Contagem	29	29	29	36	36	36	65	65	65

CV (%): Coeficiente de Variação; K-S: Teste de normalidade por Kolmogorov-Smirnov; (-): não normal; FAF: fração ácido fúlvico; FAH: fração ácido húmico; HUM: fração húmica.

Fonte: Elaborado pela autora.

Devido aos valores da fração húmica serem naturalmente superiores aos das frações ácido fúlvico e ácido húmico, bem como o maior tamanho de suas moléculas e elevado grau de estabilidade, o presente estudo os comparou apenas entre os conjuntos amostrais analisados. O maior valor médio e menor coeficiente de variação da fração húmica são encontrados para as amostras de A2, podendo este ser explicado pela forte interação da fração aos óxidos de ferro que podem ser encontrados nos Cambissolos da região da Chapada do Apodi (MOTA *et al.*, 2007; MOREIRA, 2013).

Com relação ao coeficiente de variação, a fração humina apresentou CV entre 34,03 e 54,8%, de média variação (CAMPANHA *et al.*, 2009), enquanto o teor de carbono nas frações ácido fúlvico e ácido húmico, apresentaram CV superior a 60% em todos os conjuntos amostrais, classificando-os com alta variabilidade de dados. Os resultados indicam uma alta heterogeneidade dos dados amostrais (Tabela 13).

A elevada dispersão do conteúdo de carbono verificada pelo coeficiente de variação observado para a FAF e a FAH sugerem que a média observada nos grupos amostrais não é significativa para avaliação do comportamento estatístico dos dados e, para isso, torna-se mais viável a observação da mediana para interpretação da estatística descritiva (GUEDES *et al.*, 2005).

Observando-se a mediana dos valores de carbono na FAF e FAH, verifica-se que ao separar os dados por área de coleta, as amostras de A1 apresentaram predomínio de C na fração ácido húmico, com mediana de 0,67 g/kg, em detrimento do C na fração ácido fúlvico, com 0,42 g/kg de C. Tal resultado produziu para A1 uma relação FAH/FAF igual a 1,59, sugerindo a perda seletiva de FAF em superfície, devido a sua mobilidade facilitada em solos com partículas mais grosseiras pela alta porosidade (ANDREUX; BECERRA, 1975; EBELING *et al.*, 2010).

De modo geral, solos com maiores teores de areia são mais propensos a apresentarem relações FAH/FAF mais elevadas, o que pode justificar a predominância de C-FAH para amostras de A1, que apresentaram texturas franco-arenosa a franco-argilo-siltosa (Tabela 11). O contrário pode ser observado ao analisar as amostras de A2, com a predominância de C na fração ácido fúlvico, indicando uma relação FAH/FAF inferior a 1 que sugere uma menor perda potencial de carbono pela mobilidade de FAF (BENITES; MADARI; MACHADO, 2003; CLEMENTE *et al.*, 2018).

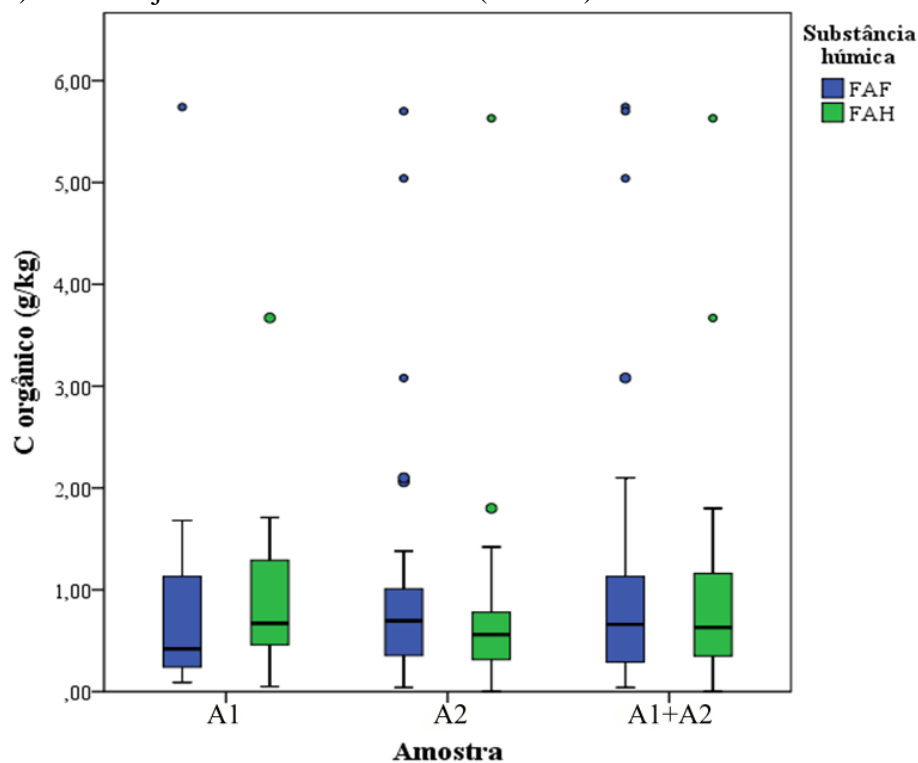
Para Ebeling *et al.* (2010), valores da relação FAH/FAF inferiores a 1,0 podem indicar a limitada evolução da matéria orgânica no solo, devido ao manejo, processos pedogenéticos ou até mesmo aporte recente de material orgânico, favorecendo a formação de C-FAF em relação a síntese e acumulação de C-FAH. Os autores relataram a predominância de carbono na fração ácido fúlvico em solos com elevados teores de argila. Fato também observado no presente trabalho, onde os Cambissolos de A2 foram classificados com texturas franco-arenosa a argilosa (Tabela 11).

Canella e Santos (2005) relataram que a adsorção da matéria orgânica aos óxidos é facilitada pelos grupos carboxílicos, mais abundantes nos ácidos fúlvicos, tornando-os assim

mais resistentes à decomposição e, portanto, com maior ocorrência em solos ricos em óxidos e caulinita, se comparado aos ácidos húmicos.

A variação entre C-FAF e C-FAH nos conjuntos amostrais pode ser observada com mais precisão de detalhes na Figura 24, onde é possível notar que o C_{org} tem maior ocorrência na fração ácido húmico nas amostras de A1, enquanto para as amostras de A2, há a predominância de C-FAF. Ao utilizar os resultados de cada tipo de solo reunidos em A1+A2, não é observada diferença significativa entre C-FAF e C-FAH.

Figura 24. Gráfico BoxPlot do teor de carbono orgânico (g/kg) nas frações ácido fúlvico (FAF) e ácido húmico (FAH), separados por área de coleta (A1 e A2) e em conjunto de dados unificado (A1+A2).



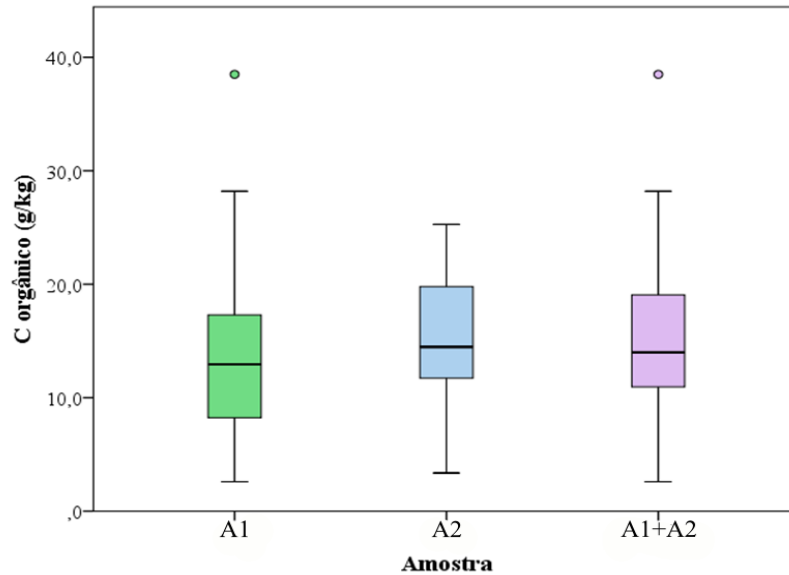
Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados encontrados no presente trabalho se equivalem aqueles relatados por Fontana *et al.* (2005), que observaram predomínio de C_{org} na FAF em Cambissolos e na FAH nos Neossolos avaliados no Uruguai, os autores consideram que o grau de desenvolvimento do solo pode influenciar na dinâmica das frações mais solúveis nos horizontes superficiais.

A fração humina foi, portanto, aquela que mais se destacou quanto a distribuição dos dados de carbono, como evidencia a Figura 25, onde as amostras de A2 apresentaram melhores médias e menores variações se comparada à FAF e FAH. De acordo com o teste de Kolmogorov-Smirnov a 5%, apenas a fração humina apresentou baixa distorção, com tendência

a normalidade, indicando $p\text{-value} > 0,2$, evidenciando a heterogeneidade e variação dos valores de C_{org} em FAF e FAH para todos os conjuntos amostrais avaliados.

Figura 25. Gráfico BoxPlot do teor de carbono orgânico (g/kg) na fração humina (HUM) separados por área de coleta (A1 e A2) e em conjunto unificado (A1+A2).

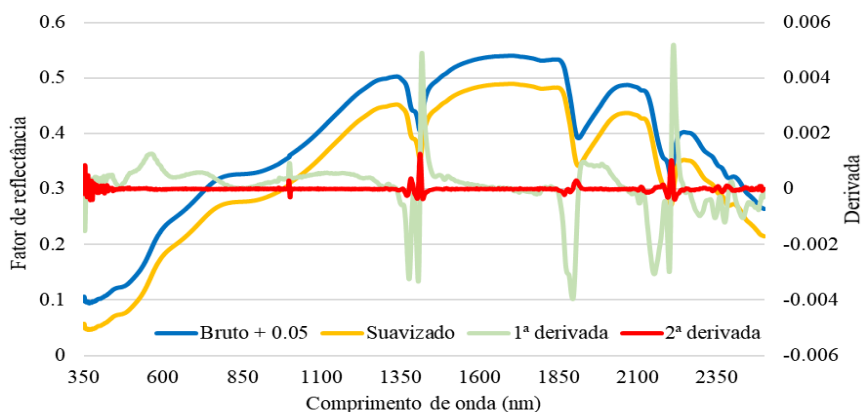


Fonte: Elaborado pela autora.

4.3.2 Tratamento dos dados hiperespectrais

Os dados espectrais de reflectância foram obtidos para a região VNIR-SWIR de 350-2500 nm para as amostras das duas áreas analisadas, a Figura 26 apresenta os resultados espectrais médios em sua forma de reflectância bruta e transformada para as amostras dos Cambissolos, coletadas em A2. Estrategicamente, adicionou-se uma constante igual a 0,05 a todos os fatores de reflectância brutos para que se tornasse visível a diferenciação aos fatores de reflectância suavizados.

Figura 26. Resposta espectral média das amostras de Cambissolos Háplicos (A2) em sua forma bruta + 0,05 e transformada.



Fonte: Elaborado pela autora.

As amostras de solos de A2 apresentam feições espectrais típicas de óxidos de ferro na região VNIR, entre 450-900 nm que podem sugerir índices significativos de hematita em torno de 530 nm e goethita ao redor de 480 nm (DEMATTÊ *et al.*, 2015). Autores como Camargo *et al.* (2015) observaram concavidades de absorção características de óxidos de ferro em torno de 480 e 500 nm. Já Gharfarpour *et al.* (2021) relataram picos de absorção característicos da influência da goethita em 445 nm e 535 nm, enquanto Pearlshtien e Ben-Dor (2020) relataram feições características entre 550-880 nm em amostra de solo com dominância de hematita na forma de óxido de ferro livre. Tais feições também são observadas ao se avaliar a reflectância transformada em derivada de primeira ordem, onde é possível visualizar com mais clareza de detalhes as diferenciações entre um comprimento de onda e outros vizinhos no espectro.

Picos de absorção em 1400 nm, 1900 nm e 2200 nm são comumente observados na espectroscopia de reflectância difusa em solos, pois são característicos das bandas de absorção da água devido ligações O-H existentes nas estruturas dos minerais de argila como caulinita, montmorilonita e illita. As feições características em torno de 1414 nm e 1910 nm são indicativas das moléculas de água presentes entre as camadas de argilominerais 1:1 e 2:1, enquanto a absorção mais proeminente no comprimento de 2200 nm pode ser associada às ligações de ferro e alumínio ao grupo hidroxila presente nos argilominerais 2:1 (VISCARRA ROSSEL *et al.*, 2006; NAWAR, *et al.*, 2016; SUN *et al.*, 2018; JACONI; VOS; DON, 2019).

Segundo Demattê *et al.* (2015), no comprimento de onda de 2200 nm há a influência tanto da caulinita quanto dos minerais 2:1, porém a concentração de um em detrimento do outro faz com que as feições se tornem mais ou menos acentuadas. Quanto maior for o pico de absorção em 2200 nm, maior será a atuação da caulinita no solo analisado.

As feições anteriormente mencionadas são claramente observadas quando se utiliza a derivada de primeira ordem para análise dos dados hiperespectrais, enquanto a utilização da segunda derivada filtra as mudanças visualizadas entre os comprimentos de onda do espectro da primeira, deixando evidenciados os comprimentos de ondas ainda mais discrepantes.

Viscarra Rossel, McGlynn e McBratney (2006) relataram picos discretos de absorção entre 400 nm e 700 nm que podem estar relacionados à influência do material mais escurecido na presença de ácido húmico, além de uma feição de absorção em 1700 nm, importante na predição de ligações carboxílicas presentes na estrutura das substâncias húmicas.

Os espectros de absorção do ácido húmico e do ácido fúlvico na região do visível são considerados pouco característicos por não apresentarem máximos ou mínimos em nenhuma banda específica, porém revelam a capacidade dos componentes dessas substâncias

em absorver energia na região do ultravioleta e visível (ROSA, 1998; TOMAZONI; GUIMARÃES, 2015).

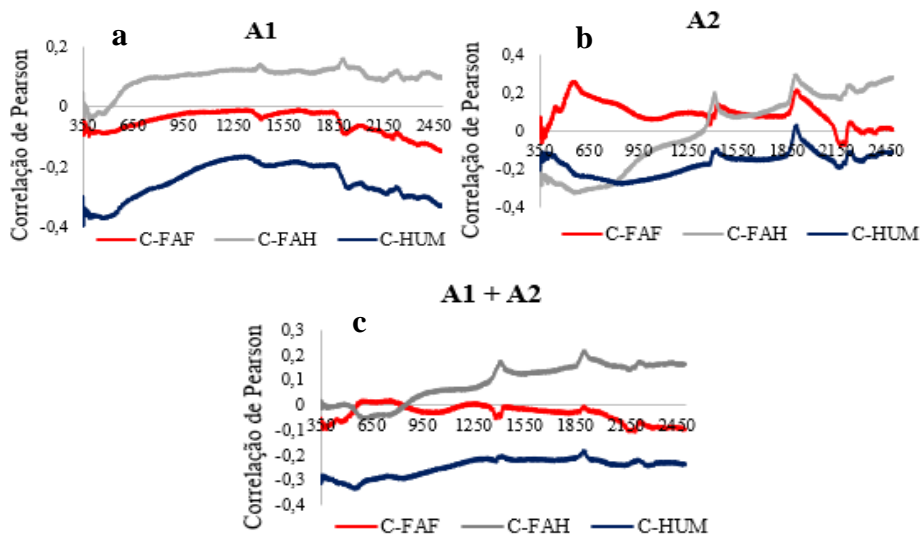
Alguns autores revelam a importância da absorvância [$\log_{10}(1/\text{reflectância})$] nos comprimentos de onda de 465 nm e 665 nm, a partir dos extratos aquosos, para a caracterização do tamanho das moléculas orgânicas e do grau de condensação aromática e humificação das substâncias húmicas. A razão de absorvância entre esses dois comprimentos de onda é denominada de E_4/E_6 (465 nm/ 665 nm) e é inversamente proporcional à condensação dos anéis aromáticos e conseqüentemente à resistência à degradação por microrganismos (SAAB; MARTIN-NETO, 2007; TOMAZONI; GUIMARÃES, 2015; ALI *et al.*, 2020; RAIESI, 2021).

Para melhores avaliações sobre a maturação das substâncias húmicas, novos testes são recomendados a partir dos extratos de ácidos fúlvicos e húmicos para uma maior precisão no grau de humificação.

4.3.3 Correlação entre reflectância e carbono nas substâncias húmicas

É possível observar que para os solos de A1 (Figura 27a), a variação do carbono em FAF e FAH não apresentou fortes correlações com a reflectância, sendo os maiores picos em 1420 nm e em torno de 1900 nm para FAH, com $r = 0,13$ e $0,15$, respectivamente, a correlação com a variação de FAF ficou cada vez mais negativa a partir da banda de 2019 nm e atingiu seu pico em 2499 nm ($r = -0,15$).

Figura 27. Correlação de Pearson entre a reflectância e o conteúdo de carbono orgânico nas substâncias húmicas, de forma separada em A1 (a) e A2 (b), e com os dados químicos e espectrais reunidos em conjunto A1+A2 (c).



Fonte: Elaborado pela autora.

Ao se utilizar os dados amostrais dos solos de A2 (Figura 27b), C-FAF apresentou maior expressividade quando correlacionado em torno de 564 nm ($r = 0,25$) com um segundo pico em 1910 nm ($r = 0,21$). A correlação para a variação do conteúdo de C-FAH permanece negativa até em torno de 1350 nm, com picos em torno de 570 nm ($r = -0,32$), se tornando positiva até 2500 nm, com picos de $r = 0,18$ em 1417 nm e $r = 0,28$ em 1914 nm.

Analisando A1+A2 (Figura 27c), nota-se que a variação do conteúdo em FAF não apresentou correlações com os fatores de reflectância, com discreto pico de correlação negativa em torno 2200 nm. O comportamento da correlação para FAH foi semelhante ao observado para a substância húmica nas amostras de A2, sendo positivamente correlacionada a partir de 850 nm, a diferença se deu pela influência da variação no conteúdo de C-FAH para as amostras de A1, que apresentaram correlações positivas na região VNIR.

A correlação reduzida do conteúdo de ácido fúlvico com a variação nos dados espectrais pode estar associada à pouca influência da substância húmica no espectro eletromagnético. Henderson *et al.* (1992) relataram que o ácido fúlvico não apresenta influência significativa na reflectância do solo, diferentemente do ácido húmico que corresponde à cor mais escura do solo pela decomposição da MOS, influenciando na variação da reflectância em todo o espectro.

É importante levar em consideração a influência das partículas dos óxidos de ferro e alumínio e dos argilominerais na correlação do conteúdo de C-FAF e C-FAH com a reflectância bruta, já que a espectroscopia evidencia o comportamento espectral dos componentes intrínsecos do solo de forma conjunta. Portanto, as SH ligadas a essas partículas tendem a receber sua influência na resposta espectral das amostras.

Segundo Santana *et al.* (2011), existem afinidades características entre o alumínio e grupos COOH presentes nos ácidos fúlvicos e de ferro e os grupos OH abundantes em ácidos húmicos, complementando estudos já realizados anteriormente sobre a formação de complexos organometálicos entre tais partículas (CANELLAS; RUMJANEK, 2005; CAMARGO, 2006; FONTANA *et al.*, 2008).

A variação de carbono na humina apresentou correlações negativas para todo o espectro avaliado, tanto com os dados amostrais separados em A1 e A2, quanto unificados em A1+A2. A melhor correlação observada ao se utilizar as amostras de A1 para C-HUM se deu entre 460 e 570 nm com índice máximo em 490 nm ($r = -0,37$). Já a região entre 550 nm e 980 nm se apresentou negativamente correlacionada em A2, especialmente nos comprimentos de onda de 590 nm ($r = -0,23$) e 830 nm ($r = -0,27$). O comportamento da correlação foi semelhante ao utilizar A1+A2, com máximas correlações negativas entre 570 nm e 580 nm ($r = -0,33$).

4.3.4 Estimativa do carbono orgânico nas substâncias húmicas

Para a construção dos modelos de predição do C_{org} nas substâncias húmicas, primeiramente foi realizada uma seleção de bandas significativas por *Backward* utilizando os dados espectrais brutos e transformados em análises derivativas de primeira e segunda ordem, bem como os suavizados por Savitzky-Golay.

4.3.4.1 Partial Least Square Regression – PLSR

A construção dos modelos PLSR de predição do C_{org} nas substâncias húmicas utilizando os dados espectrais separadamente por área de coleta e reunidos em conjunto unificado, foi realizada após seleção de bandas. É possível identificar na Tabela 14 que, utilizando os dados espectrais das amostras de solo separadamente, por área de coleta, a transformação da reflectância bruta em primeira derivada melhorou a performance de predição na maioria dos modelos.

Tabela 14. Modelos PLSR para predição do C orgânico nas substâncias húmicas utilizando os dados espectrais separados por área de coleta (A1 e A2).

Área	Subst. Húmica	Trat. espectral	Nº de fatores	R ² Calib.	R ² Valid.	R ² ajust.	RMSE (norm)	Desvio Padrão	RPD
A1 (20/9)	C-FAF	Bruto	1	0,01	0,14	0,01	0,107	0,10	0,94
		1ª derivada	3	0,55	0,42	0,34	0,082	0,10	1,23
		2ª derivada	1	0,61	0,06	-0,08	0,120	0,10	0,84
		Suavização	1	0,08	0,01	-0,13	0,109	0,10	0,92
	C-FAH	Bruto	6	0,71	0,27	0,17	0,262	0,30	1,13
		1ª derivada	7	0,88	0,97	0,97	0,049	0,30	6,09
		2ª derivada	1	0,69	0,09	-0,04	0,280	0,30	1,06
		Suavização	1	0,12	0,06	-0,07	0,284	0,30	1,05
	C-HUM	Bruto	8	0,68	0,23	0,12	0,246	0,29	1,19
		1ª derivada	7	0,96	0,83	0,80	0,123	0,29	2,38
		2ª derivada	2	0,37	0,20	0,09	0,254	0,29	1,15
		Suavização	5	0,59	0,93	0,92	0,192	0,29	1,52
A2 (25/11)	C-FAF	Bruto	3	0,20	0,16	0,06	0,254	0,28	1,12
		1ª derivada	6	0,90	0,80	0,78	0,121	0,28	2,35
		2ª derivada	1	0,47	0,01	-0,10	0,284	0,28	1,00
		Suavização	1	0,04	0,01	-0,10	0,271	0,28	1,05
	C-FAH	Bruto	5	0,59	0,49	0,43	0,065	0,09	1,33
		1ª derivada	1	0,27	0,00	-0,11	0,172	0,09	0,50
		2ª derivada	4	0,61	0,32	0,24	0,087	0,09	0,99
		Suavização	1	0,11	0,08	-0,03	0,134	0,09	0,64
	C-HUM	Bruto	1	0,07	0,10	0,00	0,267	0,29	1,09
		1ª derivada	5	0,93	0,84	0,82	0,117	0,29	2,51
		2ª derivada	2	0,73	0,11	0,01	0,282	0,29	1,04
		Suavização	9	0,82	0,26	0,18	0,259	0,29	1,13

RMSE(norm): RMSE da validação normalizada em min-máx; C-FAF, C-FAH, C-HUM: carbono orgânico na fração ácido fúlvico, ácido húmico e humina, respectivamente. Entre parêntese está o número de amostras utilizadas para calibração/validação.

Fonte: Elaborado pela autora.

Os modelos construídos para a predição do conteúdo de C_{org} na fração ácido fúlvico com os dados espectrais das amostras de Neossolos, coletadas em A1, apresentaram $RPD < 1,4$ para todos os tratamentos espectrais analisados (Tabela 14), caracterizando-os como ineficientes para predição do carbono na fração, dentre os quais, o melhor foi aquele submetido à transformação derivada de primeira ordem. Tal resultado sugere a eficiência desta transformação na melhoria da predição com o menor RMSE (8,2%), mesmo não apresentando resultados satisfatórios.

Para a predição de C-FAH e C-HUM com as amostras espectrais de A1, as melhores performances de predição se deram ao transformar reflectância em primeira derivada, com R^2 ajustado de 0,97 e 0,80 e $RPD = 6,09$ e 2,38, respectivamente, classificando ambos os modelos como excelentes preditores (CHANG *et al.*, 2001), com apenas 7 variáveis latentes em cada. O RPD elevado da predição de carbono na fração ácido húmico se deu, possivelmente, pelo menor RMSE observado dentre todos os modelos de predição, com erro de apenas 4,9% para a validação com os dados inéditos.

Os modelos de predição utilizando a resposta espectral das amostras de solo de A2 apresentaram comportamento inverso aos de A1, sendo observado que a performance na estimativa de C-FAF foi a mais eficiente, utilizando o espectro transformado em primeira derivada. O modelo apresentou R^2 ajustado para validação de 0,78 e $RPD = 2,35$ com 6 fatores (Tabela 14). Resultados semelhantes também foram encontrados por Vergnoux *et al.* (2009) que obtiveram modelos de predição de ácidos fúlvicos e húmicos com $R^2 = 0,98$ e 0,85 com erro de 7,9 e 13%, respectivamente, na validação dos modelos PLS, para a região de 1000-2500 nm.

Com as amostras dos Cambissolos de A2, a predição também foi considerada excelente para o conteúdo de C_{org} na fração humina, cuja melhor performance foi observada ao se utilizar a primeira derivada da reflectância, gerando um modelo preditivo de 5 variáveis latentes e R^2 ajustado = 0,82, RMSE de 11,7% e $RPD = 2,51$.

Utilizando os dados espectrais das amostras coletadas dos Neossolos e Cambissolos, reunidos em um conjunto A1+A2, também foi possível obter um modelo de predição 'Excelente' para o conteúdo de C-HUM (Tabela 15), sendo este o único a apresentar $RPD > 1,4$ ($RPD = 2,01$) e R^2 ajustado de 0,85 para a validação e RMSE de 11,4%.

Tabela 15. Modelos PLSR para predição do C orgânico nas substâncias húmicas com os dados espectrais reunidos em A1+A2.

Área	Subst. Húmicas	Trat. espectral	Nº de fatores	R ² Calib.	R ² Valid.	R ² ajust.	RMSE (norm)	Desvio Padrão	RPD
A1+A2 (45/20)	C-FAF	Bruto	1	0,01	0,00	-0,06	0,185	0,19	1,02
		1ª derivada	1	0,17	0,00	-0,05	0,198	0,19	0,95
		2ª derivada	1	0,38	0,04	-0,01	0,254	0,19	0,74
		Suavização	1	0,06	0,09	0,04	0,176	0,19	1,07
	C-FAH	Bruto	1	0,05	0,02	-0,03	0,157	0,15	0,97
		1ª derivada	3	0,67	0,36	0,33	0,123	0,15	1,24
		2ª derivada	1	0,43	0,08	0,03	0,148	0,15	1,03
		Suavização	1	0,02	0,05	0,00	0,156	0,15	0,98
	C-HUM	Bruto	5	0,25	0,45	0,42	0,183	0,23	1,24
		1ª derivada	6	0,86	0,86	0,85	0,114	0,23	2,01
		2ª derivada	1	0,43	0,00	-0,06	0,232	0,23	0,98
		Suavização	7	0,69	0,46	0,43	0,164	0,23	1,39

RMSE(norm): RMSE da validação normalizada em min-máx; C-FAF, C-FAH, C-HUM: carbono orgânico na fração ácido fúlvico, ácido húmico e humina, respectivamente. Entre parêntese está o número de amostras utilizadas para calibração/validação.

Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados de predição do carbono orgânico em HUM, utilizando a reflectância como primeira derivada na região VNIR-SWIR, obtidos neste trabalho, foram tão eficientes quanto aqueles relatados por Alaoui et al. (2011), que obtiveram modelos PLSR com 5 variáveis latentes e $R^2 = 0,65$ com $RMSE = 16,8\%$ para predição do percentual de carbono na fração humina utilizando a espectroscopia de reflectância na região do infravermelho médio - MIR (> 2500 nm). Janik, Merry e Skjemstad (1998) apontam que os métodos infravermelhos são eficazes na avaliação de propriedades orgânicas e inorgânicas do solo e, tanto a região NIR (700-2500nm) quanto MIR (2500-25000nm), apresentam importantes influências de grupos funcionais e vibrações moleculares que podem estar associados às substâncias húmicas.

A fração humina foi a única que apresentou resultados considerados como excelentes para a predição de C_{org} para os solos com os resultados separados por área de coleta e reunidos um conjunto unificado, sua natureza predominante nas amostras de solos podem ter influenciado na performance dos modelos.

As equações para os melhores modelos de predição do C_{org} associado às substâncias húmicas, utilizando conjuntos de dados separados em A1 e A2, estão dispostos na Tabela 16. As melhores performances aconteceram para as predições das substâncias húmicas predominantes em cada tipo de solo, ou seja, para C-FAH e C-HUM nos Neossolos de A1 e C-FAF e C-HUM nos Cambissolos de A2.

Tabela 16. Equações dos melhores modelos da PLSR para predição de carbono orgânico nas substâncias húmicas para amostras de A1 e A2, separadamente, com os respectivos R² ajustado.

Conjunto amostral	Subst. Húmica	Tratamento espectral	Modelos de predição de C _{org}	R ² ajust.
A1	FAH	1ª derivada	0,264 - 1553,99 (832nm) + 285,72 (2317nm) - 298,36 (371nm) + 2906,19 (912nm) - 1555,22 (901nm) + 1897,48 (843nm) - 1763,80 (1223nm) + 864,44 (1606nm) - 387,49 (1661nm) - 252,65 (2331nm) -1,46 (1821nm)	0,97
	HUM	1ª derivada	- 0,789 - 2460,43 (986nm) - 1678,28 (1669nm) - 966,92 (1851nm) + 2986,89 (1229nm) + 1535,40 (842nm) + 532,88 (1610nm) + 60,59 (1665nm) + 1383,32 (1132nm) + 161,16 (1231nm) - 281,35 (1491nm)	0,80
A2	FAF	1ª derivada	0,413 - 3502,33 (995nm) -1551,79 (1721nm) - 570,99 (368nm) + 1913,60 (987nm) + 180,04 (357nm) - 563,85 (1700nm) -232,96 (382nm) + 798,81 (1017nm) - 852,76 (1726nm) -111,49 (1606nm) + 113,29 (1737nm) - 198,84 (431nm)	0,78
	HUM	1ª derivada	0,369 - 1361,95 (1719nm) + 801,05 (1023nm) + 855,16 (1813nm) + 1453,15 (1263nm) + 389,22 (1606nm) - 1002,90 (628nm) - 453,46 (1044nm) + 869,54 (2312nm) -253,17 (371nm) - 39,20 (361nm) + 940,23 (987nm)	0,82

Fonte: Elaborado pela autora.

O método *Backward*, utilizando as amostras espectrais dos Neossolos de A1, selecionou apenas a banda de 371 nm na região do visível, corroborando com o relatado por Viscarra Rossel *et al.* (2006), os autores observaram uma boa influência do ácido húmico na região em torno de 400 nm com picos de absorção proeminentes na região do espectro visível.

Os comprimentos de onda em 2317 e 2330 nm, considerados significativos para a variação do conteúdo de C-FAH usando as amostras de A1 e em 2312 nm para predição de C-HUM em A2 (Tabela 16), são associados aos grupos aromáticos do ácido húmico ou ligações carboxílicas alifáticas relacionadas à própria estrutura da matéria orgânica associada às partículas minerais dos solos, prioritariamente a mica ou ilita (BEN-DOR; INBAR; CHEN, 1997; MEISSL; SMIDT; SCHWANNINGER, 2007). Como anéis aromáticos são o principal componente da molécula de ácido húmico, bandas de absorção no espectro infravermelho são esperadas em regiões de vibrações aromáticas, como na banda espectral ao redor de 1660 nm (VISCARRA ROSSEL; BEHRENS, 2010; TERRA; DEMATTE; VISCARRA ROSSEL, 2013).

Segundo Benites *et al.* (1999), grande parte das ligações entre ácidos húmicos e minerais de argila se dá pelos grupos carboxílicos. Logo, ao buscar a quantificação de C-FAH a partir da resposta espectral de amostras de solo sem pré-processamento das substâncias

húmicas, é esperado que comprimentos de onda característicos da presença de minerais de argila sejam significativos no espectro.

Tomazoni e Guimarães (2015) observaram em seus estudos com amostras de ácido húmico extraídas de diferentes tipos de solos, dentre eles Neossolo Flúvico e Cambissolo Háplico, que essas frações orgânicas apresentaram picos de absorção em 1900 e 2200 nm, respectivamente. As bandas mencionadas pelos autores não foram encontradas como significativas no presente trabalho, sendo o comprimento de onda de 1821 nm o mais próximo ao citado na literatura (Tabela 16). Os autores supracitados associam os picos de absorção nas duas bandas com a presença de ligações alifáticas C-H e O-H para 1900 nm e à presença de C=O aromático em 2200 nm.

Comprimentos de onda muito similares aqueles selecionados para o conteúdo de C-FAH, foram significativos também para a fração humina, com exceção à banda de 1491 nm, que tem sido associada às ligações hidroxilas das partículas de argila ligadas à fração orgânica (TERRA; DEMATTE; VISCARRA ROSSEL, 2013; DEMATTE *et al.*, 2015). Segundo Alaoui *et al.* (2011), as propriedades húmicas não são totalmente independentes umas das outras e algumas características espectrais são comuns para a determinação das substâncias húmicas, mesmo apresentando modelos PLSR diferentes para predição.

Ben-Dor, Inbar e Chen (1997) relataram que os comprimentos de onda de 1726 e 1761 nm são influenciados pelas ligações alifáticas C-H presentes na estrutura dos ácidos húmicos, porém regiões próximas a estas bandas espectrais foram selecionadas pelo método *Backward* como significativas na avaliação do ácido fúlvico. Fidêncio *et al.* (2002) também apontam que comprimentos de onda próximos a 1760 nm são influenciados pelas ligações alifáticas C-H.

De maneira geral, Vaidyanathan *et al.* (1999) relataram picos de absorção referente às ligações C-H da biomassa de carbono na região de 1650-1800 nm, comprimentos de onda dentro do mesmo intervalo foram encontrados no presente trabalho como significativos na variação do teor de C_{org} em todas as substâncias húmicas avaliadas.

Resultados similares foram obtidos por Nowkandeh *et al.* (2018), em seus estudos sobre avaliação da predição de MOS usando imagens do satélite Hyperion em áreas semiáridas, que também verificaram que modelos PLSR são eficientes na obtenção de estimativas precisas, com seleção dos comprimentos de onda de 721, 1013, 1023 e 2345 nm, regiões próximas aos três últimos também foram verificadas no presente estudo.

Utilizando as amostras espectrais dos solos coletados nas duas áreas, de forma unificada em A1+A2, a melhor performance de predição do C_{org} se deu na fração humina,

fortemente associada aos minerais de argila. Portanto, os comprimentos de onda selecionados para predição de C-HUM em torno de 1400 e 1900 nm para A1+A2 (Tabela 17) podem estar relacionados às moléculas de água presente nos minerais de argila associados à fração orgânica nas amostras.

Tabela 17. Equação do melhor modelo da PLSR para predição de carbono orgânico associado à humina, utilizando os dados espectrais reunidos em conjunto unificado A1+A2.

Conjunto amostral	Subst. Húmica	Tratamento espectral	Modelos de predição de Corg	R ² ajust.
A1 + A2	HUM	1ª derivada	$0,562 + 35,91 (1051\text{nm}) + 591,03 (1608\text{nm}) - 282,31 (981\text{nm}) - 393,34 (966\text{nm}) + 665,06 (1834\text{nm}) + 257,55 (1828\text{nm}) + 54,19 (1742\text{nm}) + 287,71 (1853\text{nm}) - 486,48 (1399\text{nm}) - 32,39 (1462\text{nm}) + 90,44 (388\text{nm}) - 296,36 (1703\text{nm}) - 589,75 (1976\text{nm})$	0,85

Fonte: Elaborado pela autora.

Os comprimentos de onda selecionados em 966 nm e 981 nm (Tabela 17) são retratados na literatura como regiões tipicamente influenciadas pelos óxidos de ferro presentes nas amostras e misturados à matéria orgânica. Estudos como os de Vasques, Grunwald e Sickman (2009) mencionam que compostos relacionados aos pigmentos orgânicos do solo apresentam influência em bandas espectrais nas proximidades de 960 nm, enquanto Stenberg e Viscarra Rossel (2010) afirmam que os óxidos de ferro também apresentam fortes absorções características em torno de 950 nm. Já as bandas entre 1700 nm e 1800 nm normalmente estão relacionadas às estruturas moleculares associadas ao carbono orgânico das amostras de solo (STENBERG *et al.*, 2010). Logo, como a fração humina armazena grande parte do teor de C_{org}, é esperado que tais bandas sejam significativas na predição de C-HUM.

4.3.4.2 Principal Components Regression – PCR

Os modelos de predição PCR de carbono orgânico associado às substâncias húmicas apresentaram melhores performances de predição para o conteúdo de C-FAH e C-HUM ao se utilizar a resposta espectral das amostras de solo de A1; e para o conteúdo de C-FAF e C-HUM ao se utilizar as de A2. Pôde-se perceber que, também para os modelos PCR, a derivada de primeira ordem da reflectância melhorou a performance das predições (Tabela 18).

Tabela 18. Modelos PCR para predição do C orgânico nas substâncias húmicas utilizando os dados espectrais separados por área de coleta (A1 e A2).

Área	Subst. Húmicas	Trat. espectral	Nº de fatores	R ² Calib.	R ² Valid.	R ² ajust.	RMSE (norm)	Desvio Padrão	RPD
A1 (20/9)	C-FAF	Brutos	1	0,01	0,12	0,00	0,107	0,10	0,94
		1ª derivada	9	0,55	0,52	0,45	0,099	0,10	1,01
		2ª derivada	1	0,03	0,25	0,15	0,121	0,10	0,83
		Suavização	3	0,12	0,06	-0,07	0,096	0,10	1,05
	C-FAH	Brutos	11	0,79	0,41	0,33	0,234	0,30	1,27
		1ª derivada	11	0,98	0,96	0,95	0,071	0,30	4,19
		2ª derivada	1	0,51	0,20	0,08	0,270	0,30	1,10
		Suavização	2	0,09	0,07	-0,06	0,284	0,30	1,05
	C-HUM	Brutos	12	0,69	0,24	0,13	0,259	0,29	1,13
		1ª derivada	10	0,96	0,83	0,80	0,124	0,29	2,36
		2ª derivada	7	0,30	0,40	0,31	0,244	0,29	1,20
		Suavização	7	0,64	0,71	0,67	0,191	0,29	1,53
A2 (25/11)	C-FAF	Brutos	5	0,13	0,27	0,18	0,250	0,28	1,14
		1ª derivada	12	0,92	0,74	0,72	0,142	0,28	2,01
		2ª derivada	1	0,05	0,26	0,17	0,250	0,28	1,14
		Suavização	7	0,16	0,18	0,08	0,254	0,28	1,12
	C-FAH	Brutos	8	0,61	0,43	0,37	0,072	0,09	1,19
		1ª derivada	1	0,01	0,27	0,19	0,110	0,09	0,78
		2ª derivada	10	0,62	0,35	0,28	0,090	0,09	0,96
		Suavização	1	0,05	0,01	-0,11	0,113	0,09	0,76
	C-HUM	Brutos	1	0,01	0,09	-0,01	0,273	0,29	1,07
		1ª derivada	10	0,92	0,86	0,84	0,109	0,29	2,67
		2ª derivada	2	0,16	0,34	0,26	0,238	0,29	1,23
		Suavização	10	0,82	0,26	0,18	0,261	0,29	1,12

RMSE(norm): RMSE da validação normalizada em min-máx; C-FAF, C-FAH, C-HUM: carbono orgânico na fração ácido fúlvico, ácido húmico e humina, respectivamente. Entre parêntese está o número de amostras utilizadas para calibração/validação.

Fonte: Elaborado pela autora.

Utilizando as amostras dos dados espectrais de A1, a performance da predição de C-FAH se destacou pelo seu elevado valor de RPD (4,19) e R² ajustado (0,95) e RMSE de apenas 7,1% na validação do modelo com 11 fatores, seguida pela predição de C-HUM que apresentou RPD = 2,36, R² ajustado da validação igual a 0,80 e RMSE = 12,4% utilizando 10 variáveis latentes.

No presente trabalho, nota-se que, para o conteúdo de C-FAF com amostras de A1 e C-FAH com amostras de A2, nenhuma transformação foi eficiente para classificar a predição como excelente, possivelmente porque o conteúdo destas substâncias não foi suficiente para calibração adequada dos modelos.

Os resultados são esperados ao se comparar com aqueles obtidos pela PLSR, ao passo de que os modelos PCR necessitam de mais componentes para construção dos modelos de predição, já que a PCR só correlaciona as variáveis químicas depois da decomposição das variáveis espectrais e aquisição dos coeficientes da regressão. Adicionalmente, isto pode

constituir uma fragilidade do método quando a correlação entre as variáveis apresentar sinal fraco (FERREIRA *et al.*, 1999).

Prie, Singh e Islam (2005), ao avaliarem o conteúdo de carbono orgânico em amostras de solos australianos, obtiveram modelos preditivos com $RPD = 2,0$ e $R^2 = 0,76$ utilizando o espectro suavizado na região VNIR para construção da PCR. Com o espectro completo até a região do infravermelho médio (250-25000 nm), os autores conseguiram prever o teor de carbono orgânico com uma pequena melhora na performance dos modelos ($RPD = 2,2$, $R^2 = 0,79$), comprovando que a região de 350-2500 nm é eficiente para prever valores do elemento em amostras de solo.

Os resultados observados para os modelos de predição com os dados espectrais separados por área de coleta não foram equivalentes aos modelos construídos com os dados espectrais dos solos reunidos em um único conjunto A1+A2 (Tabela 19). Todas as predições realizadas ao se utilizar a A1+A2 apresentaram $RPD < 1,4$, com exceção daquele em que foi utilizado para estimar o conteúdo de C_{org} na fração humina ($RPD = 1,41$), caracterizando-o como a melhor performance se comparada às demais avaliadas.

Tabela 19. Modelos PCR para predição do C orgânico nas substâncias húmicas, utilizando os dados espectrais dos solos reunidos em A1+A2.

Área	Subst. Húmicas	Trat. espectral	Nº de fatores	R ² Calib.	R ² Valid.	R ² ajust.	RMSE	Desvio Padrão	RPD
A1+A2 (45/20)	C-FAF	Brutos	6	0,04	0,07	0,01	0,178	0,19	1,06
		1ª derivada	1	0,09	0,00	-0,06	0,194	0,19	0,97
		2ª derivada	1	0,02	0,01	-0,05	0,187	0,19	1,01
		Suavização	1	0,04	0,09	0,04	0,176	0,19	1,07
	C-FAH	Brutos	1	0,05	0,08	0,03	0,151	0,15	1,01
		1ª derivada	7	0,61	0,32	0,28	0,126	0,15	1,21
		2ª derivada	1	0,09	0,27	0,23	0,132	0,15	1,15
		Suavização	1	0,02	0,04	-0,01	0,154	0,15	0,99
	C-HUM	Brutos	9	0,24	0,42	0,38	0,187	0,23	1,22
		1ª derivada	13	0,90	0,81	0,80	0,161	0,23	1,41
		2ª derivada	1	0,01	0,11	0,06	0,220	0,23	1,04
		Suavização	9	0,68	0,46	0,43	0,164	0,23	1,39

RMSE(norm): RMSE da validação normalizada em min-máx; C-FAF, C-FAH, C-HUM: carbono orgânico na fração ácido fúlvico, ácido húmico e humina, respectivamente. Entre parêntese está o número de amostras utilizadas para calibração/validação.

Fonte: Elaborado pela autora.

Apesar de apresentar $R^2_{ajust.}$ elevado para a validação, o modelo de predição do conteúdo de C-HUM com a primeira derivada da reflectância pode ser considerado confiável, porém necessita de ajustes de calibração, devido ao elevado valor de RMSE (16,1%).

Os resultados de $R^2_{ajust.}$ para validação e RPD observados no presente trabalho são coerentes aos observados por Xie *et al.* (2021), para predição do conteúdo de matéria orgânica

particulada em amostras solos de origem fluvial a partir da PCR. Estes autores observaram que a primeira derivada da reflectância obteve performance excelente na construção dos modelos de predição para MOS de 0,15 e 0,25 mm com RPD de 2,06 e 2,13, e $R^2 = 0,79$ e $0,82$, respectivamente. Evidenciando a capacidade de ajuste dos modelos PCR na predição de pequenas partículas orgânicas do solo a partir dos dados espectrais transformados em derivada de primeira ordem.

A PCR é considerada uma técnica estatística mais simples e de fácil interpretação, entretanto, apesar de se mostrar eficiente, seus resultados ainda se mostram menos robustos que aqueles obtidos pela PLSR. No presente trabalho, a PCR apresentou as melhores performances de predições do C_{org} nas mesmas substâncias húmicas que a PLSR. Resultados semelhantes na comparação dos dois métodos estatísticos também são observados na literatura pelos estudos de Vasques, Grunwald e Sickman (2008), Mouazen *et al.* (2010), Shiferaw e Hergarten (2014) e Xie *et al.* (2021).

A Tabela 20 apresenta os coeficientes da PCR das respectivas bandas espectrais utilizadas nos modelos cujas performances foram consideradas excelentes ($RPD > 2,0$), neste caso os melhores modelos obtiveram performances desejáveis apenas com as amostras separadas por região, evidenciando a eficiência da predição do conteúdo de carbono apenas nas substâncias húmicas mais predominantes. Os comprimentos de ondas mais significativos para a PCR foram os mesmos selecionados para a PLSR, pois os modelos apresentaram respostas semelhantes, enquanto há diferenças apenas nos valores dos coeficientes da regressão. No Apêndice C estão dispostos todos os coeficientes e bandas selecionadas para os demais modelos de predição.

Os comprimentos de onda ao redor de 1600 nm são característicos da presença de estruturas aromáticas do esqueleto das moléculas que compõem as substâncias húmicas, enquanto aqueles dentro da região de 1700-1800 nm são influenciados principalmente pelas estruturas alifáticas dos grupos carboxílicos (Tabela 20) (BEN-DOR; INBAR; CHEN, 1997; VISCARRA ROSSEL; BEHRENS, 2010).

Os comprimentos de onda selecionados como significativos para os melhores modelos, foram próximos aqueles encontrados por Xie *et al.* (2021), utilizando a primeira derivada da reflectância em modelos PCR, cuja performance foi classificada como ‘Excelente’ (CHANG *et al.*, 2001), os autores relataram que as bandas de 608 nm, 809 nm, 934 nm e 1227 nm são sensíveis à resposta de partículas orgânicas de 0,25 mm, enquanto as bandas de 953 nm, 963 nm, 1423 nm, 1689 nm, 1697 nm e 1732 nm podem ser características e influenciadas por partículas orgânicas de 0,15 mm.

Tabela 20. Equações dos melhores modelos da PLSR para predição de carbono orgânico nas substâncias húmicas para amostras de A1 e A2, separadamente, com os respectivos R² ajustado.

Conjunto amostral	Subst. Húmica	Tratamento espectral	Modelos de predição de C _{org}	R ² ajust.
A1	FAH	1ª derivada	0,475 - 2106,56 (832nm) + 92,94 (2317nm) - 230,83 (371nm) + 2243,5 (912nm) - 1789,59 (901nm) + 2900,01 (843nm) - 1461,0 (1223nm) + 323,50 (1606nm) - 987,23 (1661nm) - 197,34 (2331nm) + 360,52 (1821nm)	0,95
	HUM	1ª derivada	- 0,786 - 2493,96 (986nm) - 1676,08 (1669nm) - 996,82 (1851nm) + 3227,71 (1229nm) + 1501,33 (842nm) + 455,81 (1610nm) + 73,62 (1665nm) + 1371,01 (1132nm) + 96,89 (1231nm) - 340,79 (1491nm)	0,80
A2	FAF	1ª derivada	0,430 - 3950,04 (995nm) - 1463,14 (1721nm) - 531,01 (368nm) + 2226,65 (987nm) + 118,42 (357nm) - 647,41 (1700nm) - 196,15 (382nm) + 1136,86 (1017nm) - 646,25 (1726nm) - 486,81 (1606nm) + 59,99 (1737nm) - 311,95 (431nm)	0,72
	HUM	1ª derivada	0,329 - 1384,06 (1719nm) + 1384,47 (1023nm) + 1050,97 (1813nm) + 1311,44 (1263nm) + 162,64 (1606nm) - 648,93 (628nm) - 801,13 (1044nm) + 834,88 (2312nm) - 211,00 (371nm) + 40,66 (361nm) + 533,06 (987nm)	0,84

Fonte: Elaborado pela autora.

A observação de bandas espectrais significativas na região VNIR-SWIR para avaliação do conteúdo de substâncias húmicas a partir da amostra de solo não é uma área de estudo muito difundida na literatura nacional e internacional, mas se mostrou eficiente na predição do carbono orgânico com as técnicas abordadas neste trabalho. Neste sentido, avaliações com maiores quantidades de amostras são recomendadas para os próximos trabalhos a fim de consolidar os resultados aqui obtidos.

4.4 CONCLUSÃO

De maneira geral, o conteúdo de carbono orgânico, associado às substâncias húmicas, apresentou baixas correlações com os fatores de reflectância espectral das amostras de solo das duas áreas de coleta, porém, as melhores correlações observadas aconteceram entre o conteúdo de C-FAF e C-FAH, dos Cambissolos de A2 com a região do visível e em 1900 nm, respectivamente.

Utilizando a primeira derivada espectral com a PLSR e a PCR, os modelos de predição do carbono orgânico nas substâncias húmicas foram capazes de estimar, com eficiência, o conteúdo de C-FAH e C-HUM nos Neossolos Flúvicos de A1 e de C-FAF e C-HUM nos Cambissolos Háplicos de A2. Ao utilizar os dados hiperespectrais dos dois solos reunidos em um único conjunto A1+A2, a quantificação do carbono orgânico foi eficaz para sua associação à fração humina, após transformação da reflectância em primeira derivada, com a PLSR.

As técnicas multivariadas de construção de modelos preditivos, juntamente com os dados hiperespectrais de amostras de solo se mostraram eficientes, como alternativas, na quantificação de carbono orgânico associado às substâncias húmicas, sendo a PLSR aquela cujas performances de predição geraram resultados mais robustos do que aqueles encontrados a partir da PCR. Assim, entende-se a seguinte ordem de eficácia dos métodos avaliados: PLSR > PCR.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A praticidade da aquisição dos dados hiperespectrais e a utilização de técnicas de quimiometria em Ciência dos Solos configura um avanço sem precedentes na compreensão dos atributos orgânicos dos solos. É neste cenário que a espectroscopia de reflectância se mostra como uma metodologia promissora e alternativa para a quantificação do carbono orgânico, seja em sua totalidade ou de forma fracionada associado às substâncias húmicas.

De acordo com este estudo, os resultados de predição do carbono orgânico a partir do espectro de reflectância na região VNIR-SWIR (350-2500 nm), em laboratório, podem contribuir para a otimização de atividades analíticas, uma vez que se geraram modelos de predição química viáveis. O emprego desta técnica pode reduzir a demanda laboratorial, acelerar o estudo de elementos importantes presentes nos solos, bem como a reduzir produção de resíduos tóxicos durante as análises convencionais.

REFERÊNCIAS

ADECE - Agência de Desenvolvimento do Estado do Ceará. **Perímetros Públicos Irrigados do Ceará**, 2011.

AICHI, H.; FOUAD, Y.; WALTER, C.; VISCARRA ROSSEL, R. A.; CHABAANE, Z.L.; SANAA, M. Regional predictions of soil organic carbon content from spectral reflectance measurements. **Biosystems Engineering**, [s.l.], v. 104, n. 3, p. 442-446, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2009.08.002>

ALAOUI, G.; LEGER, M. N.; GAGNE, J. P.; TREMBLAY, L. Assessment of estuarine sediment and sedimentary organic matter properties by infrared reflectance spectroscopy. **Chemical Geology**, [s.l.], v. 286, p. 290-300, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.05.012>

ALI, J.; LI, Y.; WANG, X.; ZHAO, J.; XI, N.; ZHANG, Z.; XIA, X. Climate-zone-dependent effect mechanism of humic acid and fulvic acid extracted from river sediments on aggregation behavior of graphene oxide. **Science of The Total Environment**, [s.l.], v. 721, p. 137682, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137682>

ALLORY, V.; CAMBOU, A.; MOULIN, P.; SCHWARTZ, C.; CANNAVO, P.; VIDAL-BEAUDET, L.; BARTHES, B.G.; Quantification of soil organic carbon stock in urban soils using visible and near infrared reflectance spectroscopy (VNIRS) in situ or in laboratory conditions. **Science of The Total Environment**, [s.l.], v. 686, p. 764-773, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.192>

ALMEIDA, E. L. **Sensoriamento remoto hiperespectral na estimativa da granulometria de horizontes superficiais de solos**. 2021. 132 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo). Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal do Ceará-UFC, Fortaleza-CE. *in press*.

AMARO FILHO, J.; ASSIS JÚNIOR, R. N.; MOTA, J. C. A. **Física do solo: Conceitos e Aplicações**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 290 p. 2008.

ANDREUX, F.; BECERRA, S. P. Fraccionamiento y caracterización del material húmico en algunos suelos de sabana de la Orinoquia Colombiana. **Turrialba**, San José, v. 25, n. 2, p. 191-198, 1975.

APESTEGUIA, M.; PLANTE, A. F.; VIRTO, I. Methods assessment for organic and inorganic carbon quantification in calcareous soils of the Mediterranean region. **Geoderma Regional**, [s.l.], v. 12, p.39-48, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2017.12.001>

BALDOTTO, M. A.; BALDOTTO, L. E. B. Ácidos húmicos. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 61, p. 856-881, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1590/0034-737x201461000011>

BARBOSA, C. C. F. **Sensoriamento remoto da dinâmica da circulação da água do sistema planície de Curuai/Rio Amazonas**. 2005. 255 f. Tese (Doutorado em Sensoriamento Remoto) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, São José dos Campos-SP.

- BARTHOLOMEUS, H. M.; SCHAEPMAN, M. E.; KOOISTRA, L.; STEVENS, A.; HOOGMOED, W. B.; SPAARGAREN, O. S. P. Spectral reflectance-based indices for soil organic carbon quantification. **Geoderma**, [s.l.], v. 145, p. 28-36, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.01.010>
- BAUMGARDNER, M. F.; SILVA, L. F.; BIEHL, L. L.; STONER, R. Reflectance properties of soils. **Advances in Agronomy**, Amsterdam, v. 38, p. 1-44, 1985.
- BELLINASSO, H.; DEMATTÊ, J. A. M.; ROMEIRO, S. A. Soil spectral library and its use in soil classification. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s.l.], v. 34, p. 861-870, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-06832010000300027>
- BEN-DOR, E.; INBAR, Y.; CHEN, Y. The Reflectance Spectra of Organic Matter in the Visible Near-Infrared and Short-Wave Infrared Region (400-2500 nm) during a Controlled Decomposition Process. **Remote Sensing of Environment**, Nova York, v. 61, p.1-15, 1997. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0034-4257\(96\)00120-4](https://doi.org/10.1016/S0034-4257(96)00120-4)
- BENEDET, L. *et al.* Soil texture prediction using portable X-ray fluorescence spectrometry and visible near-infrared diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, [s.l.], v. 376, p. 114553, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114553>
- BENITES, V. M.; MADARI, B.; MACHADO, P. L. O. A. Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo. EMBRAPA Solos: **Comunicado Técnico**, Rio de Janeiro, v. 16, 7 p. 2003.
- BENITES, V.M.; MENDONÇA, E.S.; SCHAEFER, C.E.R; MARTIN NETO, L. Caracterização dos ácidos húmicos extraídos de um Latossolo Vermelho-Amarelo e de um Podzol por análise termodiferencial e pela espectroscopia de absorção no infravermelho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s.l.], v. 23, p.543-551, 1999.
- BORSARI, F. Substâncias húmicas. **Revista Agro BDO**, [s.l.], p. 44, 2013.
- BOU-ORM, N.; ALROMAITHI, A. A.; ELRMEITHI, M.; MOHAMMAD, A.; NAZZAL, Y.; HOWARI, F. M.; AYDAROOS, F. A. Advantages of first-derivative reflectance spectroscopy in the VNIR-SWIR for the quantification of olivine and hematite. **Planetary and Space Science**, [s.l.], v. 188, p. 104957, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pss.2020.104957>
- BROWN, D. J.; SHEPHERD, K. D.; WALSH, M. G.; MAYS, M. D.; REINSCH, T. G. Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, [s.l.], v. 132, p. 273–290, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.04.025>
- CAMARGO, L. A.; MARQUES JUNIOR, J.; BARRON, 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**, [s.l.], v. 251–252, p. 124-132, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.03.027>
- CAMARGO, O. A. **Reações e interações de micronutrientes no solo**. 2006. Artigo em Hypertexto. Disponível em: http://www.infobibos.com/Artigos/2006_3/micronutrientes/Index.htm. Acesso em: 22 jun. 2021.

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**, [s.l.], v. 58, p. 1501-1511, 1994. DOI: <https://doi.org/10.2136/sssaj1994.03615995005800050033x>

CAMO Analytics AS, **Unscrambler**. Oslo, Norway. v. trial, 2021. Disponível em <https://www.camo.com/unscrambler/>. Acesso em 04 abr. 2021

CAMPANHA, M. M.; NOGUEIRA, R. S.; OLIVEIRA, T. S.; TEIXEIRA, A. S.; ROMERO, R. E. Teores e Estoques de Carbono no Solo de Sistemas Agroflorestais e Tradicionais no Semiárido Brasileiro. Embrapa Caprinos e Ovinos: **Circular Técnica**, Sobral, v. 42, 2009.

CAMPELO, D. H. **Uso do sensoriamento remoto para diagnóstico nutricional na cultura do milho irrigado**. 2018. 197 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal do Ceará-UFC, Fortaleza-CE.

CANELLAS, L. P.; RUMJANEK, V. M. Espectroscopia na região do infravermelho. *In*: CANELLAS, L. P. SANTOS, G. A. **Humosfera**: Tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes, Universidade Estadual do Norte Fluminense, p. 201-223, 2005.

CARIOCA, A. C.; COSTA, G. M.; BARRÓN, V.; FERREIRA, C. M.; TORRENT, J. Aplicação da espectroscopia de reflectância difusa na quantificação dos constituintes de bauxita e de minério de ferro. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 64, p. 199-204, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0370-44672011000200011>

CARMO, D. L.; SILVA, C. A. Métodos de quantificação de carbono e matéria orgânica em resíduos orgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s.l.], v. 36, p.1211-1220, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-06832012000400015>

CHANG, C. W.; LAIRD, D. A.; MAUSBACH, M. J.; HURBURGH JR., C. R. Near-Infrared Reflectance Spectroscopy–Principal Components Regression Analyses of Soil Properties. **Soil Science Society of America Journal**, [s.l.], v. 65, n. 2, p. 480–490, 2001.

CHENG, H.; SHEN, R.; CHEN, Y.; WAN, Q.; SHI, T.; WANG, J.; WAN, Y.; HONG, Y.; LI, X. Estimating heavy metal concentrations in suburban soils with reflectance Spectroscopy. **Geoderma**, [s.l.], v. 336, p. 59-67, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.08.010>

CHITOLINA, J. C.; GLORIA, N. A.; BOARETTO, A. E.; CURI, P. R. Influência da secagem, armazenamento e embalagem nos resultados da análise química de terra para fins de fertilidade. **Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**, Piracicaba, v. 46, p. 343-359, 1989.

CORADO NETO, F. C.; SAMPAIO, F. M. T.; VELOSO, M. E. C.; MATIAS, S. S. R.; ANDRADE, F. R.; LOBATO, M. G. R. Variabilidade espacial dos agregados e carbono orgânico total em Neossolo Litólico Eutrófico no município de Gilbués, PI. **Revista de Ciências Agrárias: Amazonian Journal of Agricultural and Environmental Sciences**, [s.l.], v. 58, p. 75-83, 2015.

- CORREA PABÓN, R. E. **Espectroscopia de refletância e de imageamento aplicadas ao monitoramento de solos expostos em instalações petrolíferas**. 2015. 146 f.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências, Campinas, SP.
- CRUZ, M. A. S.; SANTOS, L. T. S. O.; LIMA, L. G. L. M.; JESUS, T.B. Caracterização granulométrica e mineralógica dos sedimentos como suporte para análise de contaminação ambiental em nascentes do rio Subaé, Feira de Santana/BA. **Geochimica Brasiliensis**, [s.l.], 27, n. 1, p. 49-62, 2013.
- CURCIO, D.; CIRAULO, G.; D'ASARO, F.; MINACAPILLI, M. Prediction of soil texture distributions using VNIR-SWIR reflectance spectroscopy. **Procedia Environmental Sciences**, [s.l.], v. 19, p. 494-503, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2013.06.056>
- DALAL, R. C.; HENRY, R. J. Simultaneous Determination of Moisture, Organic Carbon, and Total Nitrogen by Near Infrared Reflectance Spectrophotometry. **Soil Science Society of America Journal**, [s.l.], v. 50, p. 120-123, 1986.
- DALMOLIN, R. S. D.; GONÇALVES, C. N.; KLAMT, E.; DICK, D. P. Relação entre os constituintes do solo e seu comportamento espectral. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.35, p.481-489, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0103-84782005000200042>
- DEMATTE, J. A. M.; CAMPOS, R. C.; ALVES, M. C.; FIORIO, P. R.; NANNI, M. R. Visible-NIR reflectance: a new approach on soil evaluation. **Geoderma**, [s.l.], v. 121, p. 95-112, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2003.09.012>
- DEMATTE, J. A. M. *et al.* Genesis and properties of wetland soils by VIS-NIR-SWIR as a technique for environmental monitoring. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 197, p. 50-62, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.014>
- DEMATTE, J. A. M.; EPIPHANIO, J. C. N.; FORMAGGIO, A. R. Influência da matéria orgânica e de formas de ferro na refletância de solos tropicais. **Bragantia**, Campinas, v. 62, p. 451-464, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0006-87052003000300012>
- DEMATTE, J. A. M.; ARAUJO, S. R.; FIORIO, P. R.; FONGARO, C. T.; NANNI, M. R. Espectroscopia VIS-NIR-SWIR na avaliação de solos ao longo de uma topossequência em Piracicaba/SP. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 46, p. 679-688, 2015. DOI: <https://doi.org/10.5935/1806-6690.20150054>
- DEWITTE, O.; JONES, A.; ELBELRHITI, H.; MONTANARELLA, L. Satellite remote sensing for soil mapping in Africa: An overview. **Progress in Physical Geograph**, [s.l.], v. 36, n. 4, p. 514-538, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1177%2F0309133312446981>
- DUVAL, M. E.; GALANTINI, J. A.; MARTINEZ, J. M.; LIMBOZZI, F. Labile soil organic carbon for assessing soil quality: influence of management practices and edaphic conditions. **Catena**, [s.l.], v. 171, p. 316-326, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.07.023>
- EBELING, A. G.; ANJOS, L. H. C.; PEREIRA, M. G.; PINHEIRO, E. F. M.; VALLADARES, G. S. Substâncias húmicas e relação com atributos edáficos. **Bragantia**,

Campinas, v. 70, n. 1, p. 157-165, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0006-87052011000100022>

ENNES, R.; GALO, M. D. L. B. T.; TACHIBANA, V. M. Caracterização espectral da água do reservatório de Itupararanga, SP, a partir de imagens hiperespectrais Hyperion e análise derivativa. **Boletim de Ciências Geodésicas**, Curitiba, v. 16, p.86-104, 2010.

EPIPHANIO, J. C. N.; FORMAGGIO, A. R.; VALERIANO, M.; OLIVEIRA, J. B. **Comportamento espectral de solos do Estado de São Paulo**. São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE. 1992, 132 p.

FARIFTEH, J., VAN DER MEER, F., VAN DER MEIJDE, M., ATZBERGER, C. Spectral characteristics of salt-affected soils: a laboratory experiment. **Geoderma**, [s.l.], v. 145, p. 196–206, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.03.011>

FERRAZ NETO, J. **Desenvolvimento de metodologia para determinação de matéria orgânica do solo por análise de imagens**. 2015. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Lages-SC.

FERREIRA, E. P. **Gênese e classificação de solos em ambiente cárstico na Chapada do Apodi**. 2013. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, Seropédica-RJ.

FERREIRA, M. F. Caracterização Física do Solo. *In*: VAN LIER, Q. J. **Física do Solo**. 1ª. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 1, 2010. p. 1-27.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: Calibração Multivariada, um tutorial. **Química Nova**, [s.l.], v. 22, p. 724-731, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40421999000500016>

FIDENCIO, P. H.; POPPI, R. J.; DE ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H. Determination of organic matter in soil using near-infrared spectroscopy and partial least squares regression. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, [s.l.], v. 33, p. 1607–1615, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1081/CSS-120004302>

FIGUEIREDO FILHO, D. B.; SILVA JÚNIOR, J. A. Desvendando os Mistérios do Coeficiente de Correlação de Pearson (r). **Revista Política Hoje**, [s.l.], v. 18, n. 1, 2009, p. 115-146

FIGUEIREDO, D. **Conceitos Básicos de Sensoriamento Remoto**. 2005. 30p.

FONTANA, A.; ANJOS, L.H.C.; SALLÉS, J.M.; PEREIRA, M.C.; ROSSIELLO, R.O.P. Carbono orgânico e fracionamento químico da matéria orgânica em solos da Sierra de Ánimas – Uruguai. **Floresta e Ambiente**, [s.l.], v.12, p. 36-43, 2005.

FONTANA, A.; BENITES, V.M.; PEREIRA, M.G.; ANJOS, L.H.C. Substâncias húmicas como suporte à classificação de solos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s.l.], v. 32, 2008, p. 2073-2080. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-06832008000500028>

FORSTER, M. A. **Principal components regression analysis for plant physiologists.**

Edaphic Scientific: Environmental research & Monitoring equipment. Online. Disponível em <https://edaphic.com.au/sap-flow-digest/principal-components-regression-analysis-for-plant-physiologists/> Acesso em 24 mai. 2021.

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**, Nova York, v. 75, 2001, p. 245-255. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0034-4257\(00\)00170-X](https://doi.org/10.1016/S0034-4257(00)00170-X)

GATTO, A.; BARROS, N.F.; NOVAIS, R.F.; SILVA, I.R.; MENDONÇA, E.S. & VILLANI, E.M.A. Comparação de métodos de determinação do carbono orgânico em solos cultivados com eucalipto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s.l.], v. 33, p.735-740, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-06832009000300026>

GHAFFARPOUR, A.; KHORMALI, F.; BALSAM, W.; FORMAN, S.T.; CHENG, L.; SONG, Y. The formation of iron oxides and magnetic enhancement mechanisms in northern Iranian loess-paleosol sequences: Evidence from diffuse reflectance spectrophotometry and temperature dependence of magnetic susceptibility. **Quaternary International**, [s.l.], v. 589, 2021, p. 68-82. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2021.02.019>

GITELSON, A. A.; PENG, Y.; ARKEBAUER, T. J.; SCHEPERS, J. Relationships between gross primary production, green LAI, and canopy chlorophyll content in maize: Implications for remote sensing of primary production. **Remote Sensing of Environment**, Nova York, v. 144, p. 65-72, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rse.2014.01.004>

GIRÃO, R. O.; MOREIRA, L. J. S.; GIRÃO, A. L. A.; ROMERO, R. E.; FERREIRA, T. O. Soil genesis and iron nodules in a karst environment of the Apodi Plateau. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 45, p. 683-695, 2014.

GMUR, S.; VOGT, D.; ZABOWSKI, D.; MOSKAL, L. M. Hyperspectral Analysis of Soil Nitrogen, Carbon, Carbonate, and Organic Matter Using Regression Trees. **Sensors**, [s.l.], v. 12, 2012, p. 10639-10658. DOI: <https://doi.org/10.3390/s120810639>

GOLDIN, A. Reassessing the use of loss-on-ignition for estimating organic matter content in noncalcareous soils. **Communications in soil science and plant analysis**, [s.l.], v.18, p.1111-1116, 1987. DOI: <https://doi.org/10.1080/00103628709367886>

GOMEZ, C.; CHEVALLIER, T.; MOULIN, P.; BOUFERRA, I.; HMAIDI, K.; ARROUAYS, D.; JOLIVET, C.; BARTHÈS, B.G. Prediction of soil organic and inorganic carbon concentrations in Tunisian samples by mid-infrared reflectance spectroscopy using a French national library. **Geoderma**, [s.l.], v. 375, p. 114469, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114469>

GOSH, A. K.; DAS, B.S.; REDDY, N. Application of VIS-NIR spectroscopy for estimation of soil organic carbon using different spectral preprocessing techniques and multivariate methods in the middle Indo-Gangetic plains of India. **Geoderma Regional**, [s.l.], v. 23, p. e00349, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2020.e00349>

GUEDES, T.A.; MARTINS, A.B.T.; ACORSI, C.R.L.; JANEIRO, V. **Estatística descritiva**. Projeto de ensino aprender fazendo estatística, p. 1-49, 2005.

GUPTA, R.P. **Remote Sensing Geology**. Springer, 2nd ed. 655 p. 2003.

HAYES, M.H.B.; MYLOTTE, R.; SWIFT, R.S. Humin: Its Composition and Importance in Soil Organic Matter. **Advances in Agronomy**, [s.l.], v. 143, p.47-138, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2017.01.001>

HEATON, L.; FULLEN, M.A.; BHATTACHARYYA, R. Critical Analysis of the van Bemmelen Conversion Factor used to Convert Soil Organic Matter Data to Soil Organic Carbon Data: Comparative Analyses in a UK Loamy Sand Soil. **Espaço Aberto**, Rio de Janeiro, v. 6, p. 35-44, 2016. DOI: <https://doi.org/10.36403/espacoaberto.2016.5244>

HENDERSON, T. L.; BAUMGARDNER, M. F.; FRANZMEIER, D. E.; STOTT, D. E.; COSTER, D. C. High dimensional reflectance analysis of soil organic matter. **Soil Science Society of America Journal**, Beltsville, v. 56 (3), p. 865-872, 1992. DOI: <https://doi.org/10.2136/sssaj1992.03615995005600030031x>

HONG, Y.; LIU, Y.; CHEN, Y.; LIU, Y.; YU, L.; LIU, Y.; CHENG, H. Application of fractional-order derivative in the quantitative estimation of soil organic matter content through visible and near-infrared spectroscopy. **Geoderma**, [s.l.], v. 337, p. 758-769, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.10.025>

HUTENGS, C.; SEIDEL, M.; OERTEL, F.; LUDWIG, B.; VOHLAND, M. In situ and laboratory soil spectroscopy with portable visible-to-nearinfrared and mid-infrared instruments for the assessment of organic carbon in soils. **Geoderma**, [s.l.], v. 355, p. 113900, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.113900>

INDA JUNIOR, A.V.; BAYER, C.; CONCEIÇÃO, P.C.; BOENI, M.; SALTON, J.C.; TONIN, A.T. Variáveis relacionadas à estabilidade de complexos organo-minerais em solos tropicais e subtropicais brasileiros. **Ciência Rural**, Santa Maria, 37, n. 5, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0103-84782007000500013>

ISAAKS, E. H.; SRIVASTAVA, M. R. **Applied geostatistics**. 1ed. Oxford University Press. 1989.

JACOMINE, P.K.T.; ALMEIDA, J.C.; MEDEIROS, L.A.R. **Levantamento Exploratório: Reconhecimento de Solos do Estado do Ceará**. Boletim Técnico 28, Recife, 1973, 376 p.

JACONI, A.; VOS, C.; DON, A. Near infrared spectroscopy as an easy and precise method to estimate soil texture. **Geoderma**, [s.l.], v. 337, p. 906-913, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.10.038>

JANIK, L.J.; FORRESTER, S.T.; RAWSON, A. The prediction of soil chemical and physical properties from mid-infrared spectroscopy and combined partial least-squares regression and neural networks (PLS-NN) analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, [s.l.], v. 97, p. 179-188, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2009.04.005>

JANIK, L.J.; MERRY, R.H.; SKJEMSTAD, J.O. Can mid infrared diffuse reflectance analysis replace soil extractions? **Australian Journal of Experimental Agriculture**, [s.l.], v. 38, p. 681–696, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1071/EA97144>

JENSEN, J. R. **Sensoriamento Remoto do Ambiente**: Uma perspectiva em recursos terrestres. 2ª ed. São José dos Campos, SP: Parêntese, 2011.

JIANG, C.Y.H. Digital Elevation Model and Satellite Imagery Based Bushfire Simulation. **American Journal of Geographic Information System**, [s.l.], v. 2, p. 47-65, 2013. DOI: [10.5923/j.ajgis.20130203.03](https://doi.org/10.5923/j.ajgis.20130203.03)

JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, M.A.; ÁLVARES, A.M.; CARRAL, P.; ALMENDROS, G. Chemometric assessment of soil organic matter storage and quality from humic acid infrared spectra. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 685, p. 1160–1168, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.231>

JOLLIFFE, I.T. Principal Components in Regression Analysis. *In*: **Principal Component Analysis**. Springer Series in Statistics. Springer, New York, NY. 1986, p. 129-155

JONES, H. G.; VAUGHAN, R. A. **Remote Sensing of Vegetation**: Principles, Techniques, and Applications. New York: Oxford University Press, 384p. 2010.

KLUČÁKOVÁ, M. Conductometric study of the dissociation behavior of humic and fulvic acids. **Reactive and Functional Polymers**, [s.l.], v. 128, p. 24–2825, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.04.017>

KUKULS, I.; KLAVINS, M.; NIKODEMUS, O.; KASPARINSKIS, R.; BRUMELIS, G. Changes in soil organic matter and soil humic substances following the afforestation of former agricultural lands in the boreal-nemoral ecotone (Latvia). **Geoderma Regional**, [s.l.], v. 16, e00213, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2019.e00213>

KUMADA, K. **Chemistry of soil organic matter**. Amsterdam: Elsevier, 1987. 241 p.

LAFRANCHI R.; CRUZ, S. C. P.; ROCHA, W. F. Application of remotesensing and reflectance spectroscopy to explore iron-enriched domains in the north region of the intracontinentalsector of the Araçuaí West Congo Orogen. **Ore Geology Reviews**, [s.l.], v. 128, 103916, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103916>

LAL, R. Soil carbon sequestration to mitigate climate change: A review. **Geoderma**, [s.l.], v. 123, p.1–22, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.01.032>

LAZAAR, A. *et al.* The application of proximal visible and near-infrared spectroscopy to estimate soil organic matter on the Triffa Plain of Morocco. **International Soil and Water Conservation Research** [s.l.], v. 8, p. 195-204, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2020.04.005>

LIU, J.; HAN, J.; XIE, J.; WANG, H.; TONG, W.; BA, Y. Assessing heavy metal concentrations in earth-cumulic-orthicanthrosols soils using Vis-NIR spectroscopy transform coupled with chemometrics. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s.l.], v. 226, 117639, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117639>

LOPES, T. C. S. **Atributos estruturais e mineralógicos em classes de solos na Chapada do Apodi**. Tese (Doutorado). Universidade Federal Rural do Semiárido. Programa de Pós-graduação em Manejo de Solo e Água, 2018, 100p.

MADEIRA NETTO, J. S. Comportamento espectral dos solos. *In*: MENESES, P. R.; MADEIRA NETTO, J. S., (Org). **Sensoriamento remoto: reflectância de alvo naturais**. Brasília: Editora UnB; EMBRAPA Cerrados, p. 127-156, 2001.

MADEIRA NETTO, J. S.; BAPTISTA, G. M. M. **Reflectância espectral de solos**. Planaltina: EMBRAPA Cerrados, 2000. 55p.

MADHAVAN, D.B. *et al.* Rapid prediction of particulate, humus and resistant fractions of soil organic carbon in reforested lands using infrared spectroscopy. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 193, p. 290-299, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.013>

MEISSL, K.; SMIDT, E.; SCHWANNINGER, M. Prediction of humic acid content and respiration activity of biogenic waste by means of Fourier transform infrared (FTIR) spectra and partial least squares regression (PLS-R) models. **Talanta**, [s.l.], v. 72, n. 2, p. 791-799, 2007. doi:10.1016/j.talanta.2006.12.005

MENDONÇA, E. S.; MATOS, E. S. **Matéria Orgânica do Solo: Métodos de Análises**. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2005. 107p.

MITTON, R. V.; COBOS, J. Y. G.; BARBOSA, L. R.; BORGIO, J. D. H. Fracionamento físico da matéria orgânica de um Latossolo Vermelho distrófico típico pelo método de sonicção. **Scientia agraria**, Curitiba, v. 18, 2017, p. 22-29.

MONDAL, B. P.; SEKHON, B. S.; SAHOO, R. N.; PAUL, P. VIS-NIR reflectance spectroscopy for assessment of soil organic carbon in a rice-wheat field of Ludhiana district of Punjab. **International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing & Spatial Information Sciences**, Nova Delhi, v. XLII-3/W6, 2019, p. 417-422. DOI: <https://doi.org/10.5194/isprs-archives-XLII-3-W6-417-2019>

MORAES, E. C. **Fundamentos de Sensoriamento Remoto**. São José dos Campos, SP, INPE, 2002. 22p

MOREIRA, L. C. J. **Uso do sensoriamento remoto para avaliar o processo de salinização no Perímetro Irrigado de Morada Nova - CE**. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014, 134p.

MOREIRA, L. C. J.; TEIXEIRA, A. S.; GALVÃO, L. S.; LEÃO, R. A. O.; ROCHA NETO, O. C. Identificação de problemas de salinidade do solo utilizando técnicas de sensoriamento remoto. *In*: GHEYI, H.R.; DIAS, N.S.; LACERDA, C.F.; GOMES FILHO, E. **Manejo da salinidade na agricultura: Estudos básicos e aplicados**. INCTSal, 2ª ed. 2016, p. 65-81

MOREIRA, L. J. S. **Caracterização de solos, concreções e nódulos ferruginosos em uma topossequência na Chapada do Apodi - CE**. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Solos e Nutrição de Plantas) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013. 76p.

MOTA, J. C. A.; ASSIS JUNIR, R.N.; AMARO FIHO, J.; ROMERO, R.E.; MOTA, F. O. B.; LIBARDI, P. L. Atributos mineralógicos de três solos explorados com a cultura do melão na Chapada do Apodi - RN. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s.l.], v. 31, p.445-454, 2007.

MOUAZEN, A.M.; KUANG, B.; BAERDEMAEKER, J.; RAMON, H. Comparison among principal component, partial least squares and back propagation neural network analyses for accuracy of measurement of selected soil properties with visible and near infrared spectroscopy. **Geoderma**, [s.l.], v. 158, p. 23-31, 2010. DOI: 10.1016/j.geoderma.2010.03.

MOUSAVI, F.; ABDI, E.; GHALANDARZADEH, A.; BAHRAMI, H. A.; MAJNOURIAN, B.; ZIADI, N. Diffuse reflectance spectroscopy for rapid estimation of soil Atterberg limits. **Geoderma**, [s.l.], v. 361, 114083, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.114083>

MUKAKA, M. M. Statistics Corner: A guide to appropriate use of Correlation coefficient in medical research. **Malawi Medical Journal**, [s.l.], v. 24, p. 69-71, 2012.

MULDER, V. L.; DE BRUIN, S.; SCHAEPMAN, M. E.; MAYR, T. R. The use of remote sensing in soil and terrain mapping – a review. **Geoderma**, [s.l.], v. 162, p. 1-19, 2011. DOI:10.1016/j.geoderma.2010.12.018

NAWAR, S.; BUDDENBAUM, H.; HILL, J.; KOZAK, J.; MOUAZEN, A.M. Estimating the soil clay content and organic matter by means of different calibration methods of vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy. **Soil & Tillage Research**, [s.l.], v.155, p. 510–522, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.still.2015.07.021>

NOWKANDEH, S. M.; NOROOZI, A. A.; HOMAEE, M. Estimating soil organic matter content from Hyperion reflectance images using PLSR, PCR, MinR and SWR models in semi-arid regions of Iran. **Environmental Development**, v. 25, p. 23-32, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2017.10.002>

OLIVEIRA JUNIOR, J. C.; SOUZA, L. C. P.; MELO, V. F. Variabilidade de atributos físicos e químicos de solos da Formação Guabirotuba em diferentes unidades de amostragem. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s.l.], v. 34, p. 1491-1502, 2010.

OLIVEIRA, M. R. R. **Uso de sensoriamento remoto hiperespectral na caracterização da cultura do algodoeiro (*Gossypium hirsutum* L.)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019. 149p.

OLIVEIRA, M. R. R.; RIBEIRO, S. G., MAS, J. F.; TEIXEIRA, A. S. Advances in hyperspectral sensing in agriculture: a review. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 51, p. 1-12, 2020. DOI: <https://doi.org/10.5935/1806-6690.20200096>

OLIVEIRA, W. S. N.; LIMA, A. S.; RIBEIRO, R. B. S. Identificação de possíveis áreas salinizadas no perímetro irrigado de São Gonçalo utilizando o sensoriamento remoto. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, [s.l.], v. 9, p. 362-378, 2018. DOI: 10.6008/CBPC2179-6858.2018.004.0029

PEARLSHTIEN, D. H.; BEN-DOR, E. Effect of Organic Matter Content on the Spectral Signature of Iron Oxides across the VIS–NIR Spectral Region in Artificial Mixtures: An Example from a Red Soil from Israel. **Remote Sensing**, v. 12, 1960, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/rs12121960>

PENG, X.; YAN, X.; ZHOU, H.; ZHANG, Y.Z.; SUN, H. Assessing the contributions of sesquioxides and soil organic matter to aggregation in an Ultisol under long-term fertilization. **Soil & Tillage Research**, [s.l.], v. 146, p.89–98, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.still.2014.04.003>

PETIGARA, B.; BLOUGH, N.; MIGNEREY, A. Mechanisms of Hydrogen Peroxide Decomposition in Soils. **Environmental science & technology**, [s.l.], v.36, p. 639–645, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1021/es001726y>

PETRUCCI, E.; OLIVEIRA, L. A. Coeficientes de assimetria e curtose nos dados de vazão média mensal da bacia do Rio Preto-BA. **Os Desafios da Geografia Física na Fronteira do Conhecimento**, Campinas, v. 1, p.158-170, 2017. DOI: 10.20396/sbgfa.v1i2017.1785

PHAM, D. M.; KASAI, T.; YAMAURA, M.; KATAYAMA, A. Humin: No longer inactive natural organic matter. **Chemosphere**, [s.l.], v. 269, 128697, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128697>

PINHEIRO, E.F.M. **Fracionamento Físico e Caracterização da Matéria Orgânica do Solo sob Diferentes Coberturas Vegetais**. Tese (Doutorado em Agronomia-Ciência do Solo) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Agronomia. 2007. 98p.

PIRIE, A., SINGH, B., & ISLAM, K. Ultra-violet, visible, near-infrared, and mid-infrared diffuse reflectance spectroscopic techniques to predict several soil properties. **Australian Journal of Soil Research**, Clayton, v. 43, p. 713-721, 2015. DOI: 10.1071/sr04182

PRIMO, D.C.; MENEZES, R.S.C.; SILVA, T.O. Substâncias húmicas da matéria orgânica do solo: uma revisão de técnicas analíticas e estudos no nordeste brasileiro. **Scientia Plena**, [s.l.], v. 7, 2011.

PUDELKO, A.; CHODAK, M. Estimation of total nitrogen and organic carbon contents in mine soils with NIR reflectance spectroscopy and various chemometric methods. **Geoderma**, [s.l.], v. 368, 114306, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114306>

RAIESI, F. The quantity and quality of soil organic matter and humic substances following dry-farming and subsequent restoration in an upland pasture. **Catena**, [s.l.], v. 202, 105249, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105249>

RAKSHSH, F.; GOLCHIN, A.; AL AGHA, A.B.; NELSON, P.N. Mineralization of organic carbon and formation of microbial biomass in soil: Effects of clay content and composition and the mechanisms involved. **Soil Biology and Biochemistry**, [s.l.], v. 151, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2020.108036>

RASHID, I.; MURTAZA, G.; DAR, A.A.; WANG, Z. The influence of humic and fulvic acids on Cd bioavailability to wheat cultivars grown on sewage irrigated Cd-contaminated

soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 205, 111347, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111347>

REICHERT, J. M. et al. **Solos Florestais**. Santa Maria, 2009. 290p.

REISS, P. T.; OGDEN, R. T. Functional Principal Component Regression and Functional Partial Least Squares. **Journal of the American Statistical Association**, [s.l.], v. 102, p. 984-996, 2007. DOI: 10.1198/016214507000000527

RINNAN, R.; RINNAN, A. Application of near infrared reflectance (NIR) and fluorescence spectroscopy to analysis of microbiological and chemical properties of arctic soil. **Soil Biology and Biochemistry**, [s.l.], v. 39, p.1664-1673, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2007.01.022>

ROCHA NETO, O. C. D.; TEIXEIRA, A. D. S.; LEÃO, R. A. D. O.; MOREIRA, L. C. J.; GALVÃO, L. S. Hyperspectral remote sensing for detecting soil salinization using prospectir-vs aerial imagery and sensor simulation. **Remote Sensing**, [s.l.], v. 9, p.42, 2017. DOI: <https://doi.org/10.3390/rs9010042>

ROSA, A.H. **Desenvolvimento de metodologia para extração de substâncias húmicas de turfas utilizando-se hidróxido de potássio**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual Paulista, Araraquara. 1998, 99p.

ROSCOE, R.; MACHADO, P.L.O.A. **Fracionamento físico do solo em estudos da matéria orgânica**. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2002. 86p.

RUDORFF, C.M.; NOVO, E.M.L.M.; GALVÃO, L.S.; PEREIRA FILHO, W. Análise derivativa de dados hiperespectrais medidos em nível de campo e orbital para caracterizar a composição de águas opticamente complexas na Amazônia. **Acta Amazonica**, [s.l.], v. 37, p. 269 – 280, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0044-59672007000200014>

RUWER, P.H. **Efeito de substâncias húmicas na produtividade da soja**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Cruz Alta / Unicruz., Cruz Alta, 2019. 41p.

SAAB, S.C.; MARTIN-NETO, L. Anéis aromáticos condensados e relação E₄/E₆: estudo de ácidos húmicos de Gleissolos por RMN de ¹³C no estado sólido utilizando a técnica CP/MAS desacoplamento defasado. **Química Nova**, [s.l.], v. 30, p. 260-263, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200003>

SANTOS, H. G. *et al.* **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5^a. ed. Brasília: Embrapa, 2018. 355p.

SANTOS, J.V.; FREGOLENTE, L.G.; MOUNIER, S.; HAJJOUL, H.; FERREIRA, O.P.; MOREIRA, A.B.; BISINOTI, M.C. Fulvic acids from Amazonian anthropogenic soils: Insight into the molecular composition and copper binding properties using fluorescence techniques. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s.l.], v. 205, 111173, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111173>

SANTOS, L.L.; LACERDA, J.J.J.; ZINN, Y.L. Partição de substâncias húmicas em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s.l.], v. 37, p. 955-968, 2013.

SAS - Institute Inc. **SAS OnDemand for Academics**. Cary, North Carolina, EUA. 2014. Disponível em https://www.sas.com/en_us/software/on-demand-for-academics.html Acesso em 19 ago. 2020.

SATO, J.H. **Métodos para determinação do carbono orgânico em solos do cerrado**. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade de Brasília / Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, 2013. 90p

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. **Analytical Chemistry**, Washigton, v. 36, p.1627-1639, 1964.

SCHAETZL R.; ANDERSON, S. **Soils: Genesis and Geomorphology**. 1ª ed. Cambridge University Press. 2005. 833p.

SCHNITZER, M. Humic substances: chemistry and reactions. *In*: SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. **Soil organic matter**. New York: Elsevier, v. 8, p. 1-64, 1978.

SHIFERAW, A.; HERGARTEN, C. Visible near infra-red (VisNIR) spectroscopy for predicting soil organic carbon in Ethiopia. **Journal of Ecology and the Natural Environment**, [s.l.], v. 6, p. 126-139, 2014. DOI: <https://doi.org/10.5897/JENE2013.0374>

SILVA, I.V.; MENDONÇA, E.S. Matéria Orgânica do solo. *In*: NOVAIS, R.F. et al. **Fertilidade do solo**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 275-356

SILVA, R.G.P.O. **Espectroscopia de reflectância no mapeamento e modelagem de solos no semiárido**. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2018. 151p.

SITHOLE, N.J.; NCAMA, K.; MAGWAZA, L. Robust Vis-NIRS models for rapid assessment of soil organic carbon and nitrogen in Feralsols Haplic soils from different tillage management practices. **Computers and Electronics in Agriculture**, [s.l.], v. 153, p.295-301, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compag.2018.08.036>

STENBERG, B., VISCARRA-ROSSEL, R. A., MOUAZEN, A. M., WETTERLIND, J. Visible and near-infrared spectroscopy in soil science. **Advances in Agronomy**, [s.l.], v. 107, p. 163–215, 2010. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(10\)07005-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(10)07005-7)

STONER, E. R.; BAUMGARDNER, M. F. Characteristics variations in reflectance of surface soils. **Soil Science Society of American Journal**, [s.l.], v. 45, p. 1161-1165, 1981. DOI: <https://doi.org/10.2136/sssaj1981.03615995004500060031x>

STONER, E.R. **Physicochemical, site and bi-directional reflectance factor characteristics of uniformly moist soils**. Tese (Doutorado) - Purdue University, Londres, 1979, 132p.

SUN W.; ZHANG, X.; SUN, X.; SUN, Y.; CEN, Y. Predicting nickel concentration in soil using reflectance spectroscopy associated with organic matter and clay minerals. **Geoderma**, [s.l.], v. 327, p. 25-35, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.04.019>

TERRA, F. D. S.; DEMATTÊ, J. A. M.; VISCARRA ROSSEL, R. Discriminação de solos baseada em espectroscopia de reflectância VIS-NIR. **XVI Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto**. Iguazu: INPE. 2013. p. 9224-9232.

TERRA, F.S. **Espectroscopia de reflectância do visível ao infravermelho médio aplicada aos estudos qualitativos e quantitativos de solos**. Tese (Doutorado). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Piracicaba, SP. 374p. 2011.

TOMAZONI, J.C.; GUIMARÃES, E. Características espectrais das frações húmica e ácido húmico da matéria orgânica total dos solos da bacia do rio Passo da Pedra. **Revista Brasileira de Geografia Física**, [s.l.], v.08, p. 721-735, 2015.

VAIDYANATHAN, S., MCNEIL, B., & MACALONEY, G. Fundamental investigations on the near-infrared spectra of microbial biomass as applicable to bioprocess monitoring. **The Analyst**, [s.l.], v. 124, p. 157–162, 1999. DOI: 10.1039/A806847J

VASAVA, H.B.; GUPTA, A.; ARORA, R.; DAS, B.S. Assessment of soil texture from spectral reflectance data of bulk soil samples and their dry-sieved aggregate size fractions. **Geoderma**, [s.l.], v.337, p. 914-926, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.11.004>

VASQUES, G.M. GRUNWALD, S.; SICKMAN, J.O. Modeling of Soil Organic Carbon Fractions Using Visible–Near-Infrared Spectroscopy. **Soil Science Society of American Journal**, [s.l.], v. 73, p. 176-184, 2009. DOI:10.2136/sssaj2008.0015

VASQUES, G.M.; GRUNWALD, S.; SICKMAN, J.O. Comparison of multivariate methods for inferential modeling of soil carbon using visible/near-infrared spectra. **Geoderma**, [s.l.], v. 146, p. 14–25, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.04.007>

VENDRAME, P. R. S.; MARCHÃO, R. L.; BRUNET, D.; BECQUER, T. The potential of NIR spectroscopy to predict soil texture and mineralogy in Cerrado Latosols. **European Journal of Soil Science**, [s.l.], v. 63, p. 743-753, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2012.01483.x>

VERGNOUX, A.; GUILIANO, M.; LE DREAU, Y.; KISTER, J.; DUPUY, N.; DOUMENQ, P. Monitoring of the evolution of an industrial compost and prediction of some compost properties by NIR spectroscopy. **Science of The Total Environment**, [s.l.], v. 407, p. 2390-2403, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.033>

VISCARRA ROSSEL, R. A.; CATTLE, S. R.; ORTEGA, A.; FOUAD, Y. In situ measurements of soil colour, mineral composition and clay content by Vis–NIR spectroscopy. **Geoderma**, [s.l.], v. 150, p.253-266, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.01.025>

VISCARRA ROSSEL, R.A.; BEHRENS, T. Using data mining to model and interpret soil diffuse reflectance spectra. **Geoderma**, [s.l.], v. 158, p. 46–54, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.12.025>

VISCARRA ROSSEL, R.A.; McGLYNN, R.N.; McBRATNEY, A.B. Determining the composition of mineral-organic mixes using UV–vis–NIR diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, [s.l.], v. 137, p. 70–82, 2006.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; WALVOORT, D. J. J.; McBRATNEY, A. B.; JANIK, L. J.; SKJEMSTAD, J. O. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma**, [s.l.], v. 131, p.59-75, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.03.007>

VITTI, C.; STELLACCI, A.M.; LEOGRANDE, R.; MASTRANGELO, M.; CAZZATO, E.; VENTRELLA, D. Assessment of organic carbon in soils: a comparison between the Springer–Klee wet digestion and the dry combustion methods in Mediterranean soils (Southern Italy). **Catena**, [s.l.], v. 137, p.113-119, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.09.001>

VOHLAND, M.; LUDWIG, M.; THIELE-BRUHN, S.; LUDWIG, B. Determination of soil properties with visible to near- and mid-infrared spectroscopy: Effects of spectral variable selection. **Geoderma**, [s.l.], v. 223-225, p. 88-96, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.01.013>

WALKLEY, A. & BLACK, I.A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, [s.l.], v. 37, p. 29-38, 1934.

WAN, M.; QU, M.; HU, W.; LI, W.; ZHANG, C.; CHENG, H.; HUANG, B. Estimation of soil pH using PXRF spectrometry and Vis-NIR spectroscopy for rapid environmental risk assessment of soil heavy metals. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 132, p. 73–81. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.09.025>

WANG, Q.; LI, P.; CHEN, X. Modeling salinity effects on soil reflectance under various moisture conditions and its inverse application: A laboratory experiment. **Geoderma**, [s.l.], v. 170, p. 103-111, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.10.015>

WEIDONG, L.; BARET, F.; XINGFA, G.; QINGXI, T.; LANFEN, Z.; BING, Z. Relating soil surface moisture to reflectance. **Remote Sensing of Environment**, Nova York, v. 81, p. 238-246, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0034-4257\(01\)00347-9](https://doi.org/10.1016/S0034-4257(01)00347-9)

WOLD, S.; SJOSTROM, M.; ERIKSSON, L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, [s.l.], v.58, p.109–13, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(01\)00155-1](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(01)00155-1)

XIAOJU, N.; TONGQIAN, Z.; YANYAN, S. Fossil fuel carbon contamination impacts soil organic carbon estimation in cropland. **Catena**, [s.l.], v. 196, 104889, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104889>

XIE, S.; LI, Y.; WANG, X.; LIU, Z.; MA, K.; DING, L. Research on estimation models of the spectral characteristics of soil organic matter based on the soil particle size. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s.l.], v. 260, 119963, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119963>

YEOMANS, J.C. & BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in soil science and plant analysis**, [s.l.], v. 19, p.1467-1476, 1988. DOI: <https://doi.org/10.1080/00103628809368027>

YIN, Z.; QIN, W.; ZUO, C.; YAN, N.; LI, B.; GUO, Q.; SHAN, Z.; WANG, Z. Reflection Model for Soil Moisture Measurement Using Near-infrared Reflection Sensor. **International Forum on Energy, Environment Science and Materials (IFEESM)**. p. 854-860, 2015.

ZHANG, Z.; DING, J.; ZHU, C.; WANG, J.; MA, G.; GE, X.; LI, Z.; HAN, L. Strategies for the efficient estimation of soil organic matter in salt-affected soils through Vis-NIR spectroscopy: Optimal band combination algorithm and spectral degradation. **Geoderma**, [s.l.], v. 382, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114729>

APÊNDICE A – ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS CONJUNTOS DE DADOS DE CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO DOS MODELOS DE PREDIÇÃO

COT (g/kg) - CALIBRAÇÃO				COT (g/kg) - VALIDAÇÃO			
	A1	A2	Amostra completa		A1	A2	Amostra completa
Média	16.01	23.19	20.01	Média	18.77	23.56	21.36
Erro padrão	1.58	1.02	1.10	Erro padrão	4.07	1.96	1.98
Mediana	16.79	24.06	20.18	Mediana	16.77	22.95	21.44
Desvio padrão	7.07	5.11	7.38	Desvio padrão	12.20	6.48	8.84
CV (%)	44.19	22.06	36.85	CV (%)	64.98	27.53	41.37
Var. da amostra	50.02	26.16	54.40	Var. da amostra	148.81	42.05	78.12
Curtose	-1.22	-1.11	-0.58	Curtose	2.05	0.22	1.78
Assimetria	0.11	-0.25	-0.18	Assimetria	1.26	0.35	0.56
Intervalo	22.85	17.76	30.05	Intervalo	39.46	22.95	39.46
Mínimo	6.31	13.49	6.31	Mínimo	5.74	13.41	5.74
Máximo	29.16	31.25	36.36	Máximo	45.20	36.36	45.20
Soma	320.11	579.68	900.61	Soma	168.96	259.13	427.27
Contagem	20	25	45	Contagem	9	11	20

AMOSTRAS DE A1 - CALIBRAÇÃO			
	C-FAF	C-FAH	C-HUM
Média	0.92	0.81	13.17
Erro padrão	0.27	0.12	1.37
Mediana	0.47	0.71	12.77
Desvio padrão	1.22	0.53	6.11
CV (%)	133.25	65.10	46.36
Var. da amostra	1.49	0.28	37.29
Curtose	14.24	-1.32	0.41
Assimetria	3.54	0.10	0.55
Intervalo	5.63	1.66	24.53
Mínimo	0.11	0.05	3.67
Máximo	5.74	1.71	28.20
Soma	18.30	16.23	263.45
Contagem	20	20	20

AMOSTRAS DE A2 - CALIBRAÇÃO			
	C-FAF	C-FAH	C-HUM
Média	0.99	0.87	15.92
Erro padrão	0.22	0.21	0.99
Mediana	0.70	0.70	14.90
Desvio padrão	1.09	1.06	4.95
CV (%)	109.86	122.51	31.07
Var. da amostra	1.19	1.13	24.46
Curtose	7.66	18.27	-1.18
Assimetria	2.57	4.01	0.01
Intervalo	5.00	5.59	17.25
Mínimo	0.04	0.04	6.99
Máximo	5.04	5.63	24.24
Soma	24.83	21.68	397.96
Contagem	25	25	25

AMOSTRA COMPLETA - CALIBRAÇÃO			
	C-FAF	C-FAH	C-HUM
Média	0.92	0.82	14.57
Erro padrão	0.18	0.13	0.84
Mediana	0.65	0.62	13.90
Desvio padrão	1.21	0.85	5.62
CV (%)	131.80	103.99	38.59
Var. da amostra	1.46	0.73	31.59
Curtose	10.13	23.42	-0.48
Assimetria	3.07	4.26	0.15
Intervalo	5.70	5.54	24.84
Mínimo	0.04	0.09	3.36
Máximo	5.74	5.63	28.20
Soma	41.28	36.87	655.50
Contagem	45	45	45

AMOSTRAS DE A1 - VALIDAÇÃO			
	C-FAF	C-FAH	C-HUM
Média	0.65	1.08	15.50
Erro padrão	0.19	0.36	3.50
Mediana	0.31	0.67	14.09
Desvio padrão	0.57	1.08	10.49
CV (%)	87.55	100.00	67.70
Var. da amostra	0.32	1.16	110.14
Curtose	-0.68	4.69	2.44
Assimetria	0.87	2.07	1.30
Intervalo	1.59	3.48	35.90
Mínimo	0.09	0.19	2.60
Máximo	1.68	3.67	38.50
Soma	5.83	9.69	139.52
Contagem	9	9	9

AMOSTRAS DE A2 - VALIDAÇÃO			
	C-FAF	C-FAH	C-HUM
Média	1.03	0.47	15.26
Erro padrão	0.49	0.15	1.93
Mediana	0.57	0.38	14.00
Desvio padrão	1.61	0.48	6.41
CV (%)	156.46	101.85	42.01
Var. da amostra	2.60	0.23	41.10
Curtose	8.85	6.57	-0.32
Assimetria	2.87	2.35	-0.29
Intervalo	5.66	1.80	21.91
Mínimo	0.04	0.00	3.36
Máximo	5.70	1.80	25.27
Soma	11.33	5.21	167.88
Contagem	11	11	11

AMOSTRA COMPLETA - VALIDAÇÃO			
	C-FAF	C-FAH	C-HUM
Média	0.95	0.80	15.67
Erro padrão	0.24	0.19	1.83
Mediana	0.74	0.72	14.95
Desvio padrão	1.08	0.86	8.18
CV (%)	113.11	107.76	52.22
Var. da amostra	1.16	0.74	66.91
Curtose	11.74	5.94	2.04
Assimetria	3.10	2.14	0.89
Intervalo	5.00	3.67	35.90
Mínimo	0.04	0.00	2.60
Máximo	5.04	3.67	38.50
Soma	19.01	15.94	313.31
Contagem	20	20	20

APÊNDICE B – COEFICIENTES DA REGRESSÃO E BANDAS SELECIONADAS PARA CONSTRUÇÃO DOS MODELOS PLSR E PCR NÃO DISCUTIDOS NO TRABALHO

I. Modelos de predição de COT (normalizado)

BANDAS SELECIONADAS E COEFICIENTES DA PLSR

Reflectância Bruta - A1												
Coef. da regressão	-0.005	-155.84	187.12	-29.17	31.95	23.58	-42.75	-42.88	-15.37	19.61	25.73	
Comp. de onda (nm)	487	479	2270	368	1399	376	519	1071	2273	534		
Reflectância Bruta - A2												
Coef. da regressão	0.022	21.93	-12.23	-11.43	6.63	-53.14	49.93					
Comp. de onda (nm)	1412	2109	946	955	1914	1906						
Reflectância Bruta - A1+A2												
Coef. da regressão	0.574	-2.21	23.15	-11.65	-28.73	3.95	14.78					
Comp. de onda (nm)	693	1876	1878	2121	1412	2139						
Primeira derivada - A1												
Coef. da regressão	-0.247	2151.35	2079.00	-297.48	-2721.42	3611.02	6.01	-2364.24	-2354.46	2489.07		
Comp. de onda (nm)	1610	1679	2128	1601	1018	1831	1310	1192	1336			
Primeira derivada - A1+A2												
Coef. da regressão	0.558	348.94	-512.82	812.72	-1750.86	-96.21	767.17	-337.93	-144.48	-284.73	-237.62	127.45
Comp. de onda (nm)	1758	1597	1834	935	1915	753	2038	2192	1396	426	1772	
Suavização por Savitzky-Golay - A2												
Coef. da regressão	0.463	94.98	-96.14	-30.60	24.52							
Comp. de onda (nm)	1905	1914	350	371								

BANDAS SELECIONADAS E COEFICIENTES DA PCR

Reflectância Bruta - A1												
Coef. da regressão	0.189	-278.04	252.04	-24.75	20.48	22.81	-33.73	93.35	-14.82	14.96	-52.17	
Comp. de onda (nm)	487	479	2270	368	1399	376	519	1071	2273	534		
Reflectância Bruta - A2												
Coef. da regressão	0.036	22.00	-12.53	-20.55	15.83	-51.33	48.27					
Comp. de onda (nm)	1412	2109	946	955	1914	1906						
Reflectância Bruta - A1+A2												
Coef. da regressão	0.574	-2.21	23.15	-11.65	-28.73	3.95	14.78					
Comp. de onda (nm)	693	1876	1878	2121	1412	2139						
Primeira derivada - A1												
Coef. da regressão	-0.257	2073.43	1957.32	-183.42	-2868.63	3679.39	60.64	-2606.90	-1977.71	2495.36		
Comp. de onda (nm)	1610	1679	2128	1601	1018	1831	1310	1192	1336			
Primeira derivada - A1+A2												
Coef. da regressão	0.565	314.81	-552.55	856.02	-1801.41	-63.68	867.57	-307.08	-104.09	-260.27	-251.34	157.72
Comp. de onda (nm)	1758	1597	1834	935	1915	753	2038	2192	1396	426	1772	
Suavização por Savitzky-Golay - A2												
Coef. da regressão	0.463	94.98	-96.14	-30.60	24.52							
Comp. de onda (nm)	1905	1914	350	371								

II. Modelos de predição de Corg (normalizado) nas substâncias húmicas

BANDAS SELECIONADAS E COEFICIENTES DA PLSR

Reflectância Bruta - A1 (C-FAF)													
Coef. da regressão	0.232	-0.07	-0.01	-0.02	-0.05	-0.10	-0.09	0.00	-0.12	-0.02	-0.07	-0.02	-0.13
Comp. de onda (nm)	472	1274	642	351	364	356	1844	376	1916	360	2097	389	

Reflectância Bruta - A1 (C-FAH)																
Coef. da regressão	1.262	6.25	3.21	1.05	3.03	-4.12	13.60	-5.41	51.30	4.66	-24.17	-2.54	-50.53			
Comp. de onda (nm)		472	1274	642	351	364	356	1844	376	1916	360	2097	389			
Reflectância Bruta - A1 (C-HUM)																
Coef. da regressão	0.252	1.62	0.09	-0.70	-14.64	1.00	-8.55	11.30	74.94	4.07	5.29	-14.57	-53.81			
Comp. de onda (nm)		472	1274	642	351	364	356	1844	376	1916	360	2097	389			
Reflectância Bruta - A2 (C-FAF)																
Coef. da regressão	-0.181	-0.32	5.33	2.87	1.32	-0.48	-2.89	5.12	-1.14	-5.37	-0.06	-9.43	2.08	4.18		
Comp. de onda (nm)		597	411	352	1906	1628	356	538	957	363	1410	372	382	406		
Reflectância Bruta - A2 (C-FAH)																
Coef. da regressão	0.345	-4.16	3.10	0.40	1.55	1.04	11.54	3.80	-4.00	-0.80	0.90	-13.28	-8.03	3.34		
Comp. de onda (nm)		597	411	352	1906	1628	356	538	957	363	1410	372	382	406		
Reflectância Bruta - A2 (C-HUM)																
Coef. da regressão	1.022	-0.77	-0.30	-0.79	0.14	-0.04	-0.98	-1.16	-0.35	-0.72	0.02	0.52	-0.12	-0.03		
Comp. de onda (nm)		597	411	352	1906	1628	356	538	957	363	1410	372	382	406		
Reflectância Bruta - A1+A2 (C-FAF)																
Coef. da regressão	0.234	0.00	-0.11	-0.01	-0.02	-0.10	-0.02	-0.12	-0.01	-0.10	-0.11	0.00	-0.09	-0.02	-0.08	
Comp. de onda (nm)		617	389	1266	1906	352	1412	361	1726	368	378	768	395	2340	402	
Reflectância Bruta - A1+A2 (C-FAH)																
Coef. da regressão	0.24	-0.07	-0.31	0.00	-0.27	-0.12	-0.02	-0.34	0.04	0.03	-0.33	0.03	-0.15	0.03	-0.27	
Comp. de onda (nm)		617	389	1266	352	536	951	364	1412	1726	372	2295	485	2340	406	
Reflectância Bruta - A1+A2 (C-HUM)																
Coef. da regressão	0.55	-0.96	1.50	1.60	5.37	2.23	2.42	2.84	-7.57	-1.28	-0.56	-1.22	-0.55	-3.40	-1.78	0.95
Comp. de onda (nm)		1266	1906	536	356	951	364	1412	374	2295	383	485	1960	768	2340	406
Primeira derivada - A1 (C-FAF)																
Coef. da regressão	0.489	1148.35	-1670.70	64.38	1026.85	436.09	1388.03	939.36	872.03	829.27	544.24					
Comp. de onda (nm)		2126	1118	1217	1683	2064	1044	1705	1223	2100	1709					
Primeira derivada - A2 (C-FAH)																
Coef. da regressão	0.44	1260.41	374.46	360.83	21.14	156.53	54.81	265.44	203.98	188.86	-70.06					
Comp. de onda (nm)		1310	1813	1749	1645	1309	1814	1313	1700	1829	1071					
Primeira derivada - A1+A2 (C-FAF)																
Coef. da regressão	0.46	-4.15	-73.33	-83.67	-135.61	-80.46	-98.00	-40.65	9.18	-58.04	299.95	-52.05	-39.33	-64.97	-55.73	
Comp. de onda (nm)		2115	1534	993	972	1563	1616	1824	1641	904	1552	1770	2117	887	1970	
Primeira derivada - A1+A2 (C-FAH)																
Coef. da regressão	0.108	1830.28	489.84	497.78	1200.36	316.48	122.92	300.12	116.12	385.41	173.43	198.95				
Comp. de onda (nm)		1541	1741	1671	1551	1525	903	645	1178	1228	1653	1338				
Segunda derivada - A1 (C-FAF)																
Coef. da regressão	0.137	1284.85	1351.38	-88.11	-292.94	-5.02	215.65	547.98	112.70	894.62	94.08					
Comp. de onda (nm)		2186	428	1830	386	2272	1935	1879	2124	1998	1917					
Segunda derivada - A1 (C-FAH)																
Coef. da regressão	0.174	655.82	408.17	-76.22	-100.53	558.72	467.43	-718.65	114.63	149.20	192.27					
Comp. de onda (nm)		2353	1581	1700	1363	1862	2276	2282	2157	2322	1742					
Segunda derivada - A1 (C-HUM)																
Coef. da regressão	0.361	736.82	-472.02	850.90	640.44	729.53	29.38	-244.01	94.94	104.41	296.16					
Comp. de onda (nm)		2353	418	408	982	1804	1954	1659	402	1372	1435					
Segunda derivada - A2 (C-FAF)																
Coef. da regressão	0.211	1304.43	268.51	37.29	163.00	893.97	527.69	-89.55	184.56	875.08	570.51					
Comp. de onda (nm)		838	1553	394	2141	937	1838	1895	2039	1921	2388					
Segunda derivada - A2 (C-FAH)																
Coef. da regressão	0.448	1493.88	1420.84	-8.87	2022.56	194.96	258.29	-403.51	249.77	393.47	183.50					
Comp. de onda (nm)		1617	1394	375	1865	2071	1772	2168	593	1908	411					

Segunda derivada - A2 (C-HUM)															
Coef. da regressão	0.661	1309.59	1256.73	338.70	1155.02	177.56	727.19	1510.47	507.93	7.21	138.29				
Comp. de onda (nm)		404	1894	472	2339	962	2168	1731	393	1326	2200				
Segunda derivada - A1+A2 (C-FAF)															
Coef. da regressão	0.018	2017.35	535.13	135.68	-155.82	595.47	45.51	446.25	390.53	250.88					
Comp. de onda (nm)		1299	1554	2041	1871	2188	1301	1914	2326	405					
Segunda derivada - A1+A2 (C-FAH)															
Coef. da regressão	0.324	580.33	-519.76	57.71	314.48	295.37	244.05	602.13	249.29	278.22	-85.22	419.89	126.99		
Comp. de onda (nm)		1987	2329	399	1002	1700	2258	1871	1857	2223	392	1340	1418		
Segunda derivada - A1+A2 (C-HUM)															
Coef. da regressão	0.396	162.97	243.58	164.69	568.80	126.78	-99.83	492.42	287.86	478.49	-70.05	-72.16	512.58	288.81	622.93
Comp. de onda (nm)		1959	2164	2381	1804	2130	2026	1940	415	2270	443	1760	404	2245	982
Suavização por Savitzky-Golay - A1 (C-FAF)															
Coef. da regressão	0.465	-0.13	-0.07	-0.28	-0.35	-0.08	-0.08	-0.09	-0.29	-0.25	-0.22				
Comp. de onda (nm)		472	1272	352	364	1947	1870	2137	379	390	407				
Suavização por Savitzky-Golay - A1 (C-FAH)															
Coef. da regressão	0.331	-0.26	0.11	0.19	-1.09	0.04	-0.84	0.04	0.05	0.05	-1.09	-0.79			
Comp. de onda (nm)		472	1272	641	364	1947	359	2339	1870	2137	371	407			
Suavização por Savitzky-Golay - A1 (C-HUM)															
Coef. da regressão	0.532	-0.45	3.84	-4.08	2.30	-4.55	-5.18	-1.20	3.35	10.01	-0.34				
Comp. de onda (nm)		472	1272	641	364	352	2339	2137	1901	390	407				
Suavização por Savitzky-Golay - A2 (C-FAF)															
Coef. da regressão	0.414	0.14	-0.46	-0.27	-0.04	-0.06	0.12	-0.08	-0.62	-0.13	-0.56	-0.10	-0.50		
Comp. de onda (nm)		597	412	355	1907	1628	538	944	373	1386	385	2114	405		
Suavização por Savitzky-Golay - A2 (C-FAH)															
Coef. da regressão	0.61	-0.12	-0.68	-1.14	-0.05	-0.09	-0.44	-0.14	-0.81	-0.10	-0.76	-0.08	-0.70		
Comp. de onda (nm)		597	412	355	1907	1628	538	944	373	1386	385	2114	405		
Suavização por Savitzky-Golay - A2 (C-HUM)															
Coef. da regressão	0.431	-3.20	51.89	-3.38	5.06	-1.55	-5.35	-3.92	-36.17	20.46	-28.19	-16.44	14.15		
Comp. de onda (nm)		597	412	355	1907	1628	538	944	373	1386	385	2114	405		
Suavização por Savitzky-Golay - A1+A2 (C-FAF)															
Coef. da regressão	0.343	-0.03	-0.04	-0.03	-0.01	-0.44	-0.38	-0.21	-0.03	-0.46	-0.04	-0.03			
Comp. de onda (nm)		617	951	1410	1734	360	351	477	2290	378	2341	2226			
Suavização por Savitzky-Golay - A1+A2 (C-FAH)															
Coef. da regressão	0.228	-0.03	-0.02	-0.05	-0.16	-0.15	-0.01	-0.03	-0.03	-0.14					
Comp. de onda (nm)		1265	1906	535	358	369	772	2226	2207	361					
Suavização por Savitzky-Golay - A1+A2 (C-HUM)															
Coef. da regressão	0.349	-0.87	0.10	1.63	-0.60	8.76	-1.66	1.30	-1.73	-2.61	-2.76	-4.17	5.81		
Comp. de onda (nm)		617	1265	1906	951	1410	1734	358	369	1947	772	2207	404		

BANDAS SELECIONADAS E COEFICIENTES DA PCR

Reflectância Bruta - A1 (C-FAF)													
Coef. da regressão	0.224	-0.04	-0.01	-0.02	-0.08	-0.08	-0.08	-0.01	-0.08	-0.01	-0.08	-0.01	-0.07
Comp. de onda (nm)		472	1274	642	351	364	356	1844	376	1916	360	2097	389
Reflectância Bruta - A1 (C-FAH)													
Coef. da regressão	0.764	6.50	1.29	1.50	-8.03	-11.50	22.30	1.03	99.59	3.65	-31.68	-6.09	-78.3
Comp. de onda (nm)		472	1274	642	351	364	356	1844	376	1916	360	2097	389
Reflectância Bruta - A1 (C-HUM)													
Coef. da regressão	0.236	-3.40	-1.08	0.40	-27.42	-12.23	4.33	17.35	73.81	5.64	-4.37	-20.77	-27.9
Comp. de onda (nm)		472	1274	642	351	364	356	1844	376	1916	360	2097	389
Reflectância Bruta - A2 (C-FAF)													

Coef. da regressão	-0.156	0.74	2.67	-5.79	1.13	-0.37	1.22	1.97	-0.96	-0.29	0.20	-1.95	0.84	2.61		
Comp. de onda (nm)		597	411	352	1906	1628	356	538	957	363	1410	372	382	406		
Reflectância Bruta - A2 (C-FAH)																
Coef. da regressão	0.245	-7.14	4.42	12.91	1.33	1.60	13.16	8.25	-4.27	-13.25	0.63	-15.22	-9.15	2.55		
Comp. de onda (nm)		597	411	352	1906	1628	356	538	957	363	1410	372	382	406		
Reflectância Bruta - A2 (C-HUM)																
Coef. da regressão	0.726	-0.05	-0.28	-0.30	-0.01	-0.01	-0.27	-0.11	-0.03	-0.31	-0.02	-0.31	-0.31	-0.29		
Comp. de onda (nm)		597	411	352	1906	1628	356	538	957	363	1410	372	382	406		
Reflectância Bruta - A1+A2 (C-FAF)																
Coef. da regressão	0.025	-1.02	-0.30	1.08	0.75	-1.57	-0.92	3.46	-0.03	2.89	1.09	0.19	-0.53	-0.74	-1.62	
Comp. de onda (nm)		617	389	1266	1906	352	1412	361	1726	368	378	768	395	2340	402	
Reflectância Bruta - A1+A2 (C-FAH)																
Coef. da regressão	0.175	-0.01	-0.03	-0.01	-0.03	-0.01	-0.01	-0.03	-0.01	-0.01	-0.03	0.00	-0.02	0.0	-0.03	
Comp. de onda (nm)		617	389	1266	352	536	951	364	1412	1726	372	2295	485	2340	406	
Reflectância Bruta - A1+A2 (C-HUM)																
Coef. da regressão	0.61	-1.15	1.22	-0.16	3.73	2.53	6.29	2.50	-8.65	-1.56	-2.27	2.26	-0.17	-3.1	-1.4	-1.5
Comp. de onda (nm)		1266	1906	536	356	951	364	1412	374	2295	383	485	1960	768	2340	406
Primeira derivada - A1 (C-FAF)																
Coef. da regressão	0.018	1118.71	1584.59	905.50	2123.01	620.08	2083.22	1016.41	1241.77	377.26	229.59					
Comp. de onda (nm)		2126	1118	1217	1683	2064	1044	1705	1223	2100	1709					
Primeira derivada - A2 (C-FAH)																
Coef. da regressão	0.178	-45.95	-57.12	-14.31	-39.21	-41.40	-63.67	-35.16	-8.05	-14.30	9.85					
Comp. de onda (nm)		1310	1813	1749	1645	1309	1814	1313	1700	1829	1071					
Primeira derivada - A1+A2 (C-FAF)																
Coef. da regressão	0.339	-39.69	-65.55	-64.88	-80.30	-74.42	-68.99	-27.56	-51.78	-39.00	-87.95	52.74	-47.15	-40.42	18.26	
Comp. de onda (nm)		2115	1534	993	972	1563	1616	1824	1641	904	1552	1770	2117	887	1970	
Primeira derivada - A1+A2 (C-FAH)																
Coef. da regressão	0.116	1762.94	761.90	192.11	1137.97	71.76	-203.91	-210.86	-82.03	716.57	116.69	25.58				
Comp. de onda (nm)		1541	1741	1671	1551	1525	903	645	1178	1228	1653	1338				
Primeira derivada - A1+A2 (C-HUM)																
Coef. da regressão	0.623	-489.68	675.20	332.52	-658.82	727.37	184.36	326.65	520.91	719.68	280.95	53.90	414.46	580.88		
Comp. de onda (nm)		1051	1608	981	966	1834	1828	1742	1853	1399	1462	388	1703	1976		
Segunda derivada - A1 (C-FAF)																
Coef. da regressão	0.108	-91.61	-173.65	132.43	-20.47	174.75	-66.19	142.78	160.99	-45.56	211.70					
Comp. de onda (nm)		2186	428	1830	386	2272	1935	1879	2124	1998	1917					
Segunda derivada - A1 (C-FAH)																
Coef. da regressão	0.176	239.84	313.27	40.96	98.53	604.29	-418.92	420.31	291.19	318.65	238.81					
Comp. de onda (nm)		2353	1581	1700	1363	1862	2276	2282	2157	2322	1742					
Segunda derivada - A1 (C-HUM)																
Coef. da regressão	0.39	718.57	-102.46	577.44	890.62	323.63	31.02	108.99	178.74	387.63	449.15					
Comp. de onda (nm)		2353	418	408	982	1804	1954	1659	402	1372	1435					
Segunda derivada - A2 (C-FAF)																
Coef. da regressão	0.199	265.77	-55.42	181.75	-45.70	-50.39	214.53	274.67	311.42	424.91	100.57					
Comp. de onda (nm)		838	1553	394	2141	937	1838	1895	2039	1921	2388					
Segunda derivada - A2 (C-FAH)																
Coef. da regressão	0.449	-1513.21	-1613.63	59.56	2104.89	-50.79	296.18	595.95	-81.15	436.17	110.88					
Comp. de onda (nm)		1617	1394	375	1865	2071	1772	2168	593	1908	411					
Segunda derivada - A2 (C-HUM)																
Coef. da regressão	0.52	-367.00	-348.52	224.59	-426.26	538.41	251.56	152.46	127.58	504.89	307.72					
Comp. de onda (nm)		404	1894	472	2339	962	2168	1731	393	1326	2200					

Segunda derivada - A1+A2 (C-FAF)															
Coef. da regressão	0.084	2.88	-6.95	171.24	-108.12	-0.68	-97.64	209.08	1.06	129.64					
Comp. de onda (nm)	1299	1554	2041	1871	2188	1301	1914	2326	405						
Segunda derivada - A1+A2 (C-FAH)															
Coef. da regressão	0.236	-46.21	-40.55	82.83	13.67	-62.70	-145.38	219.55	278.42	15.01	6.87	216.20	171.01		
Comp. de onda (nm)	1987	2329	399	1002	1700	2258	1871	1857	2223	392	1340	1418			
Segunda derivada - A1+A2 (C-HUM)															
Coef. da regressão	0.319	-41.19	72.66	60.56	-11.75	-38.77	-11.44	55.60	29.27	57.17	-62.55	29.49	8.91	66.64	48.08
Comp. de onda (nm)	1959	2164	2381	1804	2130	2026	1940	415	2270	443	1760	404	2245	982	
Suavização por Savitzky-Golay - A1 (C-FAF)															
Coef. da regressão	0.683	1.39	0.69	0.23	-1.87	-0.85	-0.21	-0.52	-0.56	-0.24	0.46				
Comp. de onda (nm)	472	1272	352	364	1947	1870	2137	379	390	407					
Suavização por Savitzky-Golay - A1 (C-FAH)															
Coef. da regressão	0.305	-0.31	0.05	-0.04	-0.67	0.05	-0.61	0.04	0.07	0.05	-0.70	-0.55			
Comp. de onda (nm)	472	1272	641	364	1947	359	2339	1870	2137	371	407				
Suavização por Savitzky-Golay - A1 (C-HUM)															
Coef. da regressão	0.912	3.75	4.36	-4.69	-18.71	-14.73	-6.00	-3.29	6.82	15.08	8.80				
Comp. de onda (nm)	472	1272	641	364	352	2339	2137	1901	390	407					
Suavização por Savitzky-Golay - A2 (C-FAF)															
Coef. da regressão	0.377	-0.98	-4.80	21.15	-0.44	-0.39	6.14	0.27	-9.17	-0.42	-3.96	-0.07	-7.32		
Comp. de onda (nm)	597	412	355	1907	1628	538	944	373	1386	385	2114	405			
Suavização por Savitzky-Golay - A2 (C-FAH)															
Coef. da regressão	0.412	-0.04	-0.01	-0.01	-0.13	-0.14	-0.02	-0.09	0.00	-0.12	-0.01	-0.15	-0.01		
Comp. de onda (nm)	597	412	355	1907	1628	538	944	373	1386	385	2114	405			
Suavização por Savitzky-Golay - A2 (C-HUM)															
Coef. da regressão	0.467	-3.78	44.58	-3.16	5.20	-1.35	-5.08	-3.48	-36.78	20.26	-27.99	-16.75	21.47		
Comp. de onda (nm)	597	412	355	1907	1628	538	944	373	1386	385	2114	405			
Suavização por Savitzky-Golay - A1+A2 (C-FAF)															
Coef. da regressão	0.328	-0.06	-0.05	-0.04	-0.04	-0.26	-0.25	-0.12	-0.03	-0.24	-0.03	-0.03			
Comp. de onda (nm)	617	951	1410	1734	360	351	477	2290	378	2341	2226				
Suavização por Savitzky-Golay - A1+A2 (C-FAH)															
Coef. da regressão	0.224	-0.03	-0.02	-0.06	-0.15	-0.15	-0.03	-0.02	-0.02	-0.15					
Comp. de onda (nm)	1265	1906	535	358	369	772	2226	2207	361						
Suavização por Savitzky-Golay - A1+A2 (C-HUM)															
Coef. da regressão	0.348	-0.42	2.36	1.57	-2.00	8.74	-3.49	1.84	1.44	-2.62	-2.76	-3.24	2.66		
Comp. de onda (nm)	617	1265	1906	951	1410	1734	358	369	1947	772	2207	404			