Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiróz”

Preditores da argila prontamente dispersa em água em solos tropicais via
turbidimetria e VisNIR-SWIR-MidIR

Isabela Mello da Silva

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestra em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

Piracicaba
2016

Isabela Mello da Silva
Engenheira Agrônoma

Preditores da argila prontamente dispersa em água em solos tropicais via turbidimetria e
VisNIR-SWIR-MidIR

Orientador:
Prof. Dr. **ÁLVARO PIRES DA SILVA**

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestra em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

Piracicaba
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP

Silva, Isabela Mello da

Preditores da argila prontamente dispersa em água em solos tropicais via turbidimetria e VisNIR-SWIR-MidIR / Isabela Mello da Silva. - - Piracicaba, 2016.

59 p.

Dissertação (Mestrado) - - USP/Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiróz".

1. Quantificação de atributos físicos do solo 2. Turbidímetro 3. Predição
4. Espectroscopia. Título

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela benção da vida me permitindo gozar de muita saúde e por estar sempre presente me oferecendo oportunidades que me fizeram chegar até aqui.

Aos amigos espirituais que em momento algum me deixam desamparada.

Aos meus pais heróis, Paulo Sérgio Moreira e Elzanira Moreira que mesmo distantes sempre foram os meus maiores incentivadores a quem me inspiro, aos meus irmãos Ludmila Mello e Vinicius Mello pelo apoio, carinho e dedicação incondicional que sempre tiveram comigo, às minhas irmãs de coração Emmily Mello e Rafaela Braga pela torcida incessante, obrigada por compreenderem que os momentos de ausência fazem parte de um objetivo maior.

Aos amigos Kamila, Cristiane, Thais, Carol, Ester, Daynara, Renato, Valiana e Erasnilson pela amizade, sugestões, aprendizados, carinho, convívio diário, momentos de descontração e companheirismo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Álvaro Pires da Silva pela dedicação e confiança aplicada em mim e pela oportunidade de expandir meus conhecimentos em Física do solo.

Ao Prof. Dr. José Alexandre Mello Demattê pela parceria, atenção e conhecimento compartilhada comigo.

Ao Prof. Dr. Plínio de Camargo pelas sugestões e correções.

Aos técnicos do laboratório Reginaldo e Jair pelo suporte em laboratório.

À Universidade de São Paulo (USP), Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiróz” (ESALQ) pela oportunidade de realizar este curso com toda a infraestrutura necessária para o aperfeiçoamento da pesquisa.

À coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa.

A todos que direta e indiretamente contribuíram para a construção deste trabalho os meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

1-	INTRODUÇÃO.....	09
2-	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
	2.1- ARGILA DISPERSA EM ÁGUA	11
	2.2- MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA ARGILA DISPERSA EM ÁGUA	12
	2.2.1- Método da pipeta e micro-pipeta.....	12
	2.2.1.1- Método da pipeta	12
	2.2.1.2- Método da micro-pipeta	12
	2.2.2- Método do densímetro	12
	2.2.3- Dispersão física (rápida, lenta e ultrassom)	12
	2.2.3.1- Agitação rápida	12
	2.2.3.2- Agitação lenta	13
	2.2.3.3- Ultrassom	13
	2.2.4- Turbidímetro	13
	2.3- CLASSES DE SOLOS E HORIZONTES DIAGNÓSTICOS.....	13
	2.4- ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA	15
	2.4.1- Relação entre os processos vibracionais e eletrônicos	16
	2.4.2- Feições da fração argila na curva espectral	16
	2.4.3- Análises quantitativas dos atributos do solo	17
	2.4.3.1- REGRESSÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLSR-PARTIAL LEAST SQUARES REGRESSION)	17
	2.4.3.2- COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R^2) E ERRO MÉDIO QUADRÁTICO (RMSE)	17
3-	MATERIAL E MÉTODOS	19
	3.1- SOLOS ESTUDADOS	19
	3.2- COLETA, PREPARO E ANÁLISES	19
	3.3- ARGILA PRONTAMENTE DISPERSA EM ÁGUA (APDA)	19
	3.4- ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA	20
	3.4.1- Aquisição de reflectância no comprimento de onda 350 a 2500 nm (VisNIR-SWIR) e 4000 a 400 cm^{-1} (MidIR)	20
	3.5- ANÁLISE ESTATÍSTICA	20
4-	RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
	4.1- HISTOGRAMA DAS VARIÁVEIS COM E SEM LOGARITMO	28
	4.2- ANÁLISE DESCRITIVA DA VARIÁVEL DEPENDENTE E DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES	33
	4.3- RELAÇÃO DA VARIÁVEL DEPENDENTE COM AS VARIÁVEIS EXPLICATIVAS	33
	4.4- TESTE DE NORMALIDADE PARA AS VARIÁVEIS INDEPENDENTES	38
	4.5- TESTE DE NORMALIDADE PARA AS VARIÁVEIS INDEPENDENTES COM LOG	39
	4.6- SELEÇÃO DAS VARIÁVEIS EXPLICATIVAS	40
	4.7- RESÍDUOS DO MODELO.....	41
	4.8- CRITÉRIO DE INFORMAÇÃO DE AKAIKE-AIC.....	43
	4.9- VALIDAÇÃO CRUZADA DO MODELO.....	43
	4.10- IMPORTÂNCIA RELATIVA PARA A APDA	44
	4.11- IMPLICAÇÃO DA APDA NO SOLO E SUA ESTIMATIVA PELO TURBIDÍMETRO	45
	4.12- CORRELAÇÃO ENTRE A APDA E A AT	46
	4.13- COMPORTAMENTO DAS CURVAS ESPECTRAIS	47
	4.14- REGRESSÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLSR)	49
5-	CONCLUSÃO.....	51
	REFERÊNCIAS.....	53

RESUMO

Preditores da argila prontamente dispersa em água em solos tropicais via turbidimetria e VisNIR-SWIR-MidIR

O Brasil se destaca na produção agrícola intensiva omitindo em diversas situações práticas conservacionistas acarretando a má estrutura do solo, que por sua vez, propicia a dispersão da argila quando submetida em meio líquido. A argila prontamente dispersa em água (APDA) é a que sofre pequena agitação e pode ser quantificada pelo método do turbidímetro por definir desde os mais elevados graus de turvação até os menores (10000:1) em solução. O uso da espectroscopia tem sido crescente como uma ferramenta eficaz na quantificação das propriedades do solo. Diante disso, objetivou-se comparar métodos de determinação da APDA pelo turbidímetro e pela espectroscopia nas regiões espectrais VisNIR-SWIR-MidIR (400-25000 nm). 68 amostras foram adquiridas do horizonte B de Latossolos e subsuperficial de Neossolos Quartzarênicos e apresentam ampla variabilidade textural, química e mineralógica pertencentes aos estados de Goiás, Mato Grosso do Sul e São Paulo, estas foram avaliadas química e fisicamente. A determinação da APDA ocorreu por turbidimetria e esta foi relacionada com a argila total (AT) quantificada nos comprimentos de onda VisNIR-SWIR (350-2500 nm) e MidIR (4000-400 cm^{-1}) via espectroscopia. Através da determinação da APDA, modelos foram criados por análise de regressão múltipla e estes foram ajustados conforme o resultado da análise de variância enquanto que a AT foi quantificada através da regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR) por meio da validação cruzada, a ACP e o PLSR foram pressupostos e os modelos foram escolhidos levando em consideração o coeficiente de determinação, erro quadrado médio e a previsão para intervalo interquartil. Ocorreu uma relação negativa entre as variáveis AT, Ca, K, Mg, C e Al com a APDA e uma relação positiva da CTC, P e m com a APDA. Ao serem transformadas para logaritmo as variáveis estiveram mais próximas da normalidade. Das 9 variáveis independentes testadas 5 foram significativamente correlacionadas com a APDA em até 95% ($\log(AT)$, $\log(Ca)$, $\log(CTC)$, $\log(Al)$ e $\log(P)$), o modelo foi adquirido por exclusão das variáveis não significativas equivalente ao modelo gerado pelo *stepwise*. Houve correlação negativa entre a APDA e AT ($R^2=0,27$). A curva espectral evidenciou elevadas discrepâncias na amplitude de reflectância e nas feições das curvas, em razão das diferenças físicas, químicas e mineralógicas dos diferentes solos estudados. Para a AT o desempenho do modelo mensurado na faixa espectral MidIR foi superior ($R^2 \geq 0,6$; $RMSE \geq 103$; $RPIQ \geq 249$). Para a APDA os modelos validados sofreram pequena variação ($R^2 \geq 0,5$; $RMSE \geq 3,5$; $RPIQ \geq 10,2$) sendo a região MidIR a melhor desempenhada. O turbidímetro mostrou-se ser um método eficaz sendo portanto recomendado para futuros trabalhos. O conteúdo de argila total dos solos estudados foi a variável mais explicativa da APDA. A espectroscopia de reflectância foi eficiente em estimar a APDA tanto quanto o turbidímetro.

Palavras-chave: Quantificação de atributos físicos do solo; Turbidímetro; Predição; Espectroscopia

ABSTRACT

Predictors of readily-dispersible clay in water on tropical soils via turbidimetry and VisNIR-SWIR-MidIR

Brazil stands out in the intensive agricultural production omitting in several situations conservationist practices causing poor soil structure, which in turn, propitiates the dispersion of the clay when submitted in a liquid environment. The readily-dispersible clay in water (APDA) is the one that undergoes slight agitation and can be quantified by the turbidimeter method to be defined from the highest turbidity to the lowest turbidity (10000: 1) in solution. The use of spectroscopy has been increasing as an effective tool in the quantification of soil properties. The aim of this study was to compare APDA methods by the turbidimeter and by spectroscopy in the VisNIR-SWIR-MidIR (400-25000 nm) spectral regions. 68 samples were obtained from the B horizon of Latosols and subsurface of Quartzarenic Neosols and present wide textural, chemical and mineralogical variability belonging to the states of Goiás, Mato Grosso do Sul and São Paulo, which were evaluated chemically and physically. The determination of APDA occurred by turbidimetry and this was related to the total clay (AT) quantified at the wavelengths VisNIR-SWIR (350-2500 nm) and MidIR (4000-400 cm^{-1}) via spectroscopy. Through the determination of the APDA, models were created by multiple regression analysis and these were adjusted according to the result of the analysis of variance while the AT was quantified through the partial least squares regression (PLSR) through the cross validation, the ACP and The PLSR were assumptions and the models were chosen taking into account the coefficient of determination, mean square error and the forecast for interquartile range. There was a negative relationship between the variables AT, Ca, K, Mg, C and Al with APDA and a positive relation of CTC, P and m with APDA. When they were transformed to logarithm the variables were closer to normal. Of the 9 independent variables tested 5 were significantly correlated with APDA in up to 95% (log (AT), log (Ca), log (CTC), log (Al) and log (P)), the model was acquired by excluding the Non-significant variables equivalent to the model generated by stepwise. There was a negative correlation between APDA and AT ($R^2 = 0.27$). The spectral curve showed high discrepancies in reflectance amplitude and curves, due to the physical, chemical and mineralogical differences of the studied soils. For AT, the performance of the model measured in the MidIR spectral range was higher ($R^2 > 0.6$, RMSE > 103, RPIQ > 249). For the APDA, the validated models suffered a small variation ($R^2 > 0.5$, RMSE > 3.5, RPIQ > 10.2), with the MidIR region being the best performed. The turbidimeter proved to be an effective method and is therefore recommended for future work. The total clay content of the studied soils was the most explanatory variable of APDA. Reflectance spectroscopy was efficient in estimating APDA as much as the turbidimeter.

Keywords: Quantification of soil physical attributes; Turbidity; Prediction; Spectroscopy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Histograma da argila prontamente dispersa em água (APDA) sem transformação e com transformação para logaritmo (log)	28
Figura 2 - Histograma da argila total (AT) sem transformação e com transformação para logaritmo (log)	29
Figura 3 - Histograma do carbono (C) sem transformação e com transformação para logaritmo (log)	29
Figura 4 - Histograma do potássio (K) sem transformação e com transformação para logaritmo (log)	30
Figura 5 - Histograma do cálcio (Ca) sem transformação e com transformação para logaritmo (log)	30
Figura 6 - Histograma da capacidade de troca catiônica (CTC) sem transformação e com transformação para logaritmo (log)	31
Figura 7 - Histograma do magnésio (Mg) sem transformação e com transformação para logaritmo (log)	31
Figura 8 - Histograma do alumínio (Al) sem transformação e com transformação para logaritmo (log)	32
Figura 9 - Histograma do fósforo (P) sem transformação e com transformação para logaritmo (log)	32
Figura 10 - Histograma da saturação por alumínio (m) sem transformação e com transformação para logaritmo (log)	33
Figura 11 - Argila prontamente dispersa em água (APDA) em função da argila total (AT)	34
Figura 12 - Argila prontamente dispersa em água (APDA) em função do potássio (K) e do cálcio (Ca)	35
Figura 13 - Argila prontamente dispersa em água (APDA) em função do magnésio (Mg) e capacidade de troca catiônica (CTC)	36
Figura 14 - Argila prontamente dispersa em água (APDA) em função do carbono orgânico (C) e do alumínio (Al)	37
Figura 15 - Argila prontamente dispersa em água (APDA) em função do fósforo (P) e da saturação por alumínio (m)	38
Figura 16 - Comportamento da variância dos resíduos com relação aos valores ajustados	42
Figura 17 - Gráfico de probabilidades normais	42
Figura 18 - Validação cruzada da APDA com as variáveis independentes utilizando K-fold	44
Figura 19 - Importância relativa para a APDA em função das variáveis explicativas	45
Figura 20 - Desempenho da correlação entre APDA e AT por regressão	46
Figura 21 - Comportamento das curvas espectrais na região VisNIR-SWIR (350 – 2500 nm) do horizonte subsuperficial das amostras de solos das regiões Centro-Oeste e Sudeste do Brasil	48
Figura 22 - Comportamento das curvas espectrais na região MidIR (4000 – 400 cm ⁻¹) do horizonte subsuperficial das amostras de solos das regiões Centro-Oeste e Sudeste do Brasil	48
Figura 23 - Regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR) com componentes principais na aferição da AT e APDA nos comprimentos de onda: A) VisNIR-SWIR – AT, B) VisNIR-SWIR – APDA, C) MidIR – AT, D) MidIR – APDA, E) VisNIR-SWIR-MidIR – AT e F) VisNIR-SWIR-MidIR - APDA do horizonte subsuperficial das amostras de solos das regiões Centro-Oeste e Sudeste do Brasil	50

1. INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca na produção agrícola com 58,5 milhões de hectares de área plantada, sendo a região Centro-Sul o principal celeiro agrícola do país (CONAB, 2016). Através desse cenário parte-se da premissa de que a cultivação no país deve manter a conservação do solo com a disposição de permanecer crescente a produtividade, tendo em vista que as áreas de cultivo intensivo onde o tráfego de máquinas agrícolas é frequente e exercido em más condições de umidade, bem como, o manejo inadequado do uso da terra causam danos inexoráveis ao solo.

Um solo mal estruturado proporciona a dispersão da fração argila quando este é submetido a processos de umedecimento e a cimentação em processos de secagem ocasionando a formação de crostas superficiais, consequentemente, o impedimento do crescimento radicular das plantas, má drenagem da água no solo, o entupimento dos poros capilares responsáveis pela manutenção dos lençóis freáticos, deficiência de absorção de água e nutrientes pelas plantas, o favorecimento do processo de eluviação, o colapso da estrutura do solo e a diminuição da porosidade. Por conseguinte, solos bem estruturados apresentam boa drenagem, evitando o acúmulo superficial de água provocado por enxurradas, previnem a erosividade decorrente do impacto da gota da chuva, além de não provocarem compactação.

A dissipação da argila em solução pode ocorrer quando uma pequena quantidade de energia mecânica é aplicada ao solo denominando-se portanto de argila prontamente dispersa em água (APDA) (Czyż e Dexter, 2015). Esta pode ser quantificada por diversos métodos granulométricos, contudo, com o propósito de melhorar os procedimentos operacionais de dispersão, Czyż e Dexter (2015) desenvolveram o método APDA avaliado no turbidímetro como um meio de avaliação quantitativa preciso, abrangendo desde os mais elevados graus de turvação até os menores (10000:1) em solução. Os valores de turbidez são proporcionais à quantidade de argila que se encontra em suspensão e esta é medida por dispersão de luz fornecendo valores em NTU (*Nephelometric Turbidity Units*). O método analítico apresenta rapidez operacional e fornece resultados precisos, devendo ser aplicado e desenvolvido para as condições dos solos brasileiros.

O uso da espectroscopia de reflectância tem sido crescente nos últimos anos, pois se trata de uma ferramenta quantitativa das propriedades do solo que apresenta as características de ser rápida, eficaz, não destrutiva e sem contato direto com a amostra, além de eximir o uso de produtos químicos no preparo das amostras e ser econômico em relação aos métodos tradicionais (Viscarra Rossel et al., 2006., Araújo et al., 2015; Terra et al., 2015).

O método constitui na determinação da radiação eletromagnética de comprimentos de onda em ampla faixa espectral, gerados de acordo com as propriedades físicas, químicas e mineralógicas do solo, especialmente na região do visível ao infravermelho próximo (VisNIR-SWIR: 350-2500 nm), na região do infravermelho médio (MidIR: 4000-400 cm^{-1}) (Terra et al., 2015). Destaca-se que há poucos estudos relacionando a argila total (AT) do solo com a APDA em solos brasileiros através da avaliação da curva espectral gerada por este método.

Com base na precisão do método do turbidímetro para avaliar a APDA e a eficiência do uso da espectroscopia de reflectância na quantificação da AT, tem-se como hipótese que a APDA terá uma boa relação com a AT em diferentes regiões espectrais.

Face ao exposto, o presente trabalho tem por objetivo comparar métodos de determinação da argila prontamente dispersa em água pelo turbidímetro e pela espectroscopia nas regiões espectrais VisNIR-SWIR-MidIR (400-25000 nm). Espera-se que a espectroscopia apresente resultados importantes como embasamento ao turbidímetro.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Argila Dispersa em Água

A agregação do solo é dependente das suas características químicas, físicas e mineralógicas. Logo, o tipo de mineral, a quantidade de argila e a composição química do solo, associados ao seu uso e manejo, podem interferir no mecanismo de agregação, influenciando na aeração, infiltração e retenção de água no solo e resistência do solo à penetração mecânica. A fração argila do solo ao se unir com partículas maiores formam um conjunto mecanicamente estável, além de ser a fração de maior atuação na área da superfície das partículas mesmo em solos arenosos (Czyż e Dexter, 2015). As partículas de argila em contato com a água tendem a se dispersar ou flocular. A floculação ocorre devido à união das partículas formando microagregados maiores, porém a dispersão desagrega as partículas em suspensão devido a sua carga elétrica. Assim, solos com boa estabilidade de agregados são os que floculam e, portanto estáveis em água e os dispersantes são instáveis em água com baixa estabilidade de agregados.

A dispersão da argila é um efeito da baixa estabilidade do solo em água, podendo contribuir para a erodibilidade do solo (Boardman, 2010). Esta dispersibilidade da argila faz com que o solo fique duro e resistente em estado seco, como consequência da cimentação (Kay e Dexter, 1990).

A argila dispersa em água é determinada pela análise granulométrica e através da dispersividade é possível constatar a estabilidade de agregados e a susceptibilidade do solo a processos erosivos. Quanto maior a dispersão de argila em água, menor será a estabilidade de agregados e a resistência do solo aos processamentos de degradação (Grohmann e Van Raij, 1977; Lima et al., 1990).

Dexter e Czyz (2000) classificaram a argila dispersa no solo de duas formas: argila prontamente dispersa em que a adição de água em uma pequena massa de solo (5 gramas) é submetido a uma fraca entrada de energia mecânica padronizada e as partículas finas que permanecerem em suspensão após 18 horas da agitação são chamadas de argila prontamente dispersas. A segunda forma classificada pelos autores é a argila espontaneamente dispersa em que não há aplicação de energia mecânica, os pesquisadores ressaltam a dificuldade da sua medição pois qualquer ensaio na coleta do solo pode causar agitação deixando de ser argila espontaneamente para facilmente dispersa.

Gajda et al. (2016) ao avaliarem a APDA em diferentes sistemas de manejo, averiguaram maior teor de dispersão da argila no sistema convencional e em monocultura convencional tanto em profundidades de 5 a 20 cm como nas camadas de 30 a 35 cm em comparação ao sistema de cultivo orgânico e integrado. Os autores inferiram que os sistemas agrícolas mecanizados com o uso do arado favorece a dispersão promovendo a erosão do solo.

Dexter et al. (2011) avaliaram a APDA através de diferentes métodos de secagens de solo húmido e verificaram que a dispersão da argila foi maior em solo com maior conteúdo de água, podendo ser medida com precisão. Portanto, a argila prontamente dispersa em água deve ser medida quando o solo se encontra com conteúdo de água equivalente à sua capacidade de campo.

Em pesquisas feitas com argila dispersa em água em diferentes sistemas de manejo, Czyz e Dexter (2008) verificaram diminuição da APDA no sistema plantio direto reduzido, e conseqüentemente um aumento da estabilidade do solo. Os pesquisadores verificaram menor dispersão na camada de 5-10 cm em solos de textura argiloso e arenoso. Os autores associaram este resultado ao elevado teor de potássio em profundidade. Resultados semelhantes foram encontrados por Czyz e Dexter (2009), e atribuíram a menor dispersão da argila na camada de 5-10 cm ao conteúdo de matéria orgânica nesta porção, que mantém o solo mais friável e desta forma uma estabilização das partículas e a formação de agregados do solo.

Em estudos com as propriedades do solo que estão relacionadas com a dispersão da argila em água, Brubaker et al. (1992) afirmaram que a argila total, a areia muito fina, o conteúdo de água a 1,5 Mpa, o Al + Fe, a capacidade de troca catiônica (CTC) e taxa de CTC da argila total são propriedades do solo que estão fortemente relacionadas à argila dispersa em água. Esses autores inferiram que as argilas de baixa atividade são duas vezes mais dispersíveis do que as argilas de alta atividade.

Seta e Karathanasis (1996) avaliaram a dispersão dos colóides em água e os fatores que influenciaram a capacidade de dispersão de agregados do solo, e verificaram que uma fração relevante de colóide pode ser disperso de agregados do solo em água, sem a adição de agentes dispersantes. Esses autores constataram que os colóides dispersos em água são dependentes de diversos fatores físico-químicos do solo e da composição mineralógica da fração argila. Ainda, nesse estudo, as propriedades que afetaram fortemente a dispersão do colóide foram a quantidade de óxidos de Fe e Al do solo e a caulinita da fração argila.

2.2. Métodos de Avaliação da Argila Dispersa em Água

2.2.1. Método da Pipeta e Micro-Pipeta

2.2.1.1. Método da Pipeta

Tem como princípio o controle da profundidade de amostragem e do tempo, e a partícula coloidal em suspensão, pois este confere determinada densidade ao líquido. Esse método foi desenvolvido sincronicamente em três países distintos por três pesquisadores (Jennings et al., 1922; Krauss, 1923; Robinson, 1922). Depois foi adaptado por Day (1965) e Green (1981).

2.2.1.2. Método da Micro-Pipeta

As determinações da micro-pipeta são feitas utilizando um aparelho de pipeta descrito por Miller e Miller (1987), porém o método foi adaptado por Burt et al. (1993), e tem como princípio a não remoção do material orgânico e dos sais solúveis.

2.2.2. Método do Densímetro

As avaliações feitas pelo densímetro fundamentam-se na sedimentação das partículas do solo, na qual se avalia a densidade da solução em suspensão com o auxílio de um densímetro para a determinação da argila total, determinado tempo até ocorrer a sedimentação das partículas. O método foi criado por Bouyoucos (1962) e adaptado por Day (1965).

2.2.3. Dispersão Física (Rápida, Lenta e Ultrassom)

2.2.3.1. Agitação Rápida

Tem como princípio a agitação mecânica conforme Donagemma et al. (2011) que utiliza rotação de 12000 rpm durante 10 a 15 minutos de acordo com a textura do solo, visando promover a desestabilização dos agregados do solo e posteriormente a quantificação dos teores de argila.

2.2.3.2. Agitação Lenta

Tem como premissa a agitação mecânica segundo Kilmer e Alexander (1949), com rotação de 30 rpm durante 16 horas provocando a desintegração dos agregados do solo adaptado por Almeida et al. (2012).

2.2.3.3. Ultrassom

O princípio é a ruptura dos agregados pela cavitação que ocorre pela formação de bolhas de ar na solução do solo por vibração de ondas sonoras ocasionando o colapso do agregado e consequentemente a dispersão das partículas. O método para a dispersão do solo sem o uso de agentes químicos foi desenvolvido por Christensen (1992). No Brasil as análises de dispersão de argila com o uso de ultrassom foram iniciadas por Vitorino et al. (2001).

2.2.4. Turbidímetro

Será o procedimento utilizado neste estudo para quantificar e avaliar a APDA. Este método foi descrito segundo Dexter e Czyz (2000) e Czyz et al. (2002) para solos poloneses. O método tem como princípio a avaliação da argila dispersa em água sob baixos níveis de energia mecânica ou baixas perturbações, afim de analisar a argila prontamente dispersa sob influência do manejo e das estruturas mineralógicas dos solos.

2.3. Classes de Solos e Horizontes Diagnósticos

Os Latossolos apresentam uma disposição geográfica abrangente no território brasileiro ocupando um terço do país. Estes solos são comumente encontrados em áreas de relevo plano a montanhoso e incidem em todas as regiões com diferentes condições atmosféricas e materiais de origem (Ker, 1998).

Apresentam evolução de horizonte diagnóstico B latossólico e elevada intemperização dos minerais primários e dos secundários menos resistentes ao intemperismo. Nestes solos prevalecem minerais de argila 1:1 e óxidos. São solos profundos e bem drenados com uma gama de cores que variam de amarelo e bruno-acinzentadas a vermelho escuro acinzentadas. (Santos et al., 2006).

O horizonte B latossólico é um horizonte mineral subsuperficial, formado por minerais de argila 1:1, quartzo, óxidos de ferro e alumínio e outros materiais resistentes ao intemperismo, dependendo da região, das alterações e do retrabalhamento dos materiais de origem, poderá haver o predomínio de um desses minerais. Outra característica deste horizonte é o seu elevado grau de flocculação ser igual ou próximo de 100% relacionado à sua estabilidade de agregados devido à forte ligação química estabelecida entre a caulinita e os óxidos (microagregados) causando baixa dispersão das argilas, com exceção dos horizontes com balanço de cargas positivas ou com baixo conteúdo de argila (Carvalho et al., 1988).

O horizonte B latossólico não deve conter espessura maior que 50 cm, e ter baixos teores de silte, solos de textura média a relação silte/argila é inferior a 0,7 e solos de textura argila inferior a 0,6. De maneira geral, esse horizonte caracteriza-se por apresentar textura franco arenosa a fina, com uma ampla variação de 15 a 80% de

argila. Este horizonte contém maior quantidade de argila em relação ao horizonte sobrejacente, entretanto, com o aumento da profundidade não se evidencia acréscimos de argila. Além disso apresenta baixa cerosidade e baixa desigualdade entre os seus subhorizontes de modo a haver baixa discrepância com o horizonte decorrente, essa diferença é evidenciada somente pela cor e estrutura entre os horizontes. Sua consistência oscila de firme a muito friável quando úmido e de macia a muito dura quando seco (Embrapa, 2006).

Os Neossolos consistem em uma categoria de solos pouco desenvolvidos e isso ausência de horizonte B e espessura menor que 20 cm. Estes solos ainda em estágio de estruturação devido ao desenvolvimento gradativo pedogenético ser baixo, ou ainda, em virtude das particularidades do material de origem (Embrapa, 2006) ocupam 14,6% do território brasileiro, destes 42% são Neossolos Quartzarênicos (IBGE, 2016). Esta classe de solo está presente em todos os estados do país, especialmente no cerrado brasileiro, preenchendo 15% de sua área total. Por apresentar textura arenosa devido a sua constituição ser majoritariamente do mineral quartzo, este solo assume séria restrição ao uso agrícola com susceptibilidades a processos erosivos devido à baixa coesão, além de baixa retenção de água e nutrientes (Coelho et al., 2002).

Curi (1983) avaliaram a dispersão da argila em água em Latossolos do estado de Goiás e Minas Gerais de horizontes B e comprovaram a baixa dispersão da argila em água em todos os Latossolos estudados que variaram de 0 a 2%, logo, um elevado grau de floculação. Este autor atribuiu este resultado ao aumento da estabilidade de agregados nestes solos.

Em pesquisas feitas com argila dispersa em água em Latossolos do centro sul de Minas Gerais, Chagas et al. (1997) verificaram maior dispersão nas maiores profundidades do perfil e justificaram este resultado a baixa ocorrência de carbono orgânico e a elevados conteúdos de óxidos de ferro e alumínio nos horizontes de maior profundidade, proporcionando uma tendência de aumento do ponto de carga zero (PCZ) e a adição de cargas positivas (Raij, 1973).

Almeida Neto et al. (2009) analisaram a dispersão da argila em Latossolos sob influência da qualidade da água coletados no horizonte B, e verificaram que o Latossolo Vermelho-Amarelo não apresentou praticamente dispersão em diferentes tipos de água, diferindo-se do Latossolo Vermelho e do Latossolo Vermelho Distrófico que apresentaram quantidades razoáveis de dispersão abaixo de 35%. Segundo esses autores, a menor dispersividade encontrada no Latossolo Vermelho Amarelo tem a ver com tipo de cátion nele presente, pois este solo apresentou maior saturação do complexo de troca com Al^{+3} (56,5%), tendo em vista a sua carga iônica trivalente ser responsável pela redução da espessura da dupla camada difusa, ocorrendo maior proximidade entre as partículas, logo menor dispersão em ambiente líquido. Um dos motivos ocasionadores da dispersão da argila em água é a redução das cargas positivas e consequente aumento das cargas negativas no solo que contribuem para a repulsão entre as partículas, entretanto para que aconteça a dispersão é necessário que a estabilidade de agregados seja baixa, sendo esta uma característica frequente nos solos caulínicos como o Latossolo Vermelho Amarelo (Rodrigues Neto, 1996).

Ao avaliar a argila dispersa em água em Latossolos de diferentes perfis da região central do Estado de Minas Gerais, Pereira et al. (2010) observaram pequenas quantidades de argila dispersa em água em todos os horizontes de avaliação e com isso altos valores de floculação acima de 60%.

Costa et al. (2011) avaliaram a argila dispersa em água em Latossolos Vermelhos em diferentes profundidades em áreas do Quadrilátero Ferrífero do Estado de Minas Gerais, e constataram a baixa dispersão da argila em água em todas as profundidades, sendo que os horizontes Bw apresentaram menor dispersão em relação aos horizontes superficiais e com isso, elevado grau de floculação, esses autores conferem este resultado às características oxidicas dos solos avaliados.

Já em estudos com Neossolos de textura média em diferentes horizontes no estado da Paraíba, Correa et al. (2003) verificaram que todos os perfis de modo geral apresentaram estágio baixo de floculação. Estes resultados segundo os autores esclarecem a relação dos argilominerais 2:1 no aumento das cargas negativas do meio, provocando a dispersão das argilas em meio líquido.

2.4. Espectroscopia de Reflectância

A espectroscopia de reflectância é a energia reflectante radiante oriunda de um objeto, sendo esta energia variável de acordo com os constituintes de cada objeto. Estes constituintes são responsáveis pela reflectância e absorção, gerando feições na curva de reflectância espectral. Este método consiste em medidas de radiação eletromagnética através de um sensor em direção ao alvo (objeto de estudo) proveniente de uma lâmpada que ao atingir a superfície do objeto ocorre compartilhamento de energia, absorção, reflexão e transmissão resultante da energia incidente. A medida da intensidade é consequência das propriedades físicas, químicas e biológicas do objeto, bem como da geometria e do arranjo do objeto em relação ao sensor. As intensidades são medidas devido à presença de elementos de dispersão (prisma e filtros) presentes no interior do equipamento responsáveis por separar a radiação em diversos comprimentos de onda. A medida de reflectância é calculada através da energia incidente advinda da lâmpada e da energia refletida da superfície do objeto (Meneses, 2001).

$$P = 100 (L/E) \quad (1)$$

Onde: P é a reflectância em porcentagem, L é a intensidade da energia oriunda da amostra e E é a intensidade da energia incidente.

Através da superfície do material conforme as suas características, tem-se efeitos como refração, difração e espalhamento, tais efeitos estão associados principalmente com as características físicas da superfície do objeto, como a sua estrutura, forma e tamanho. Nessas circunstâncias as superfícies podem ser consideradas como lisas ou rugosas. A superfície lisa proporciona uma alta reflectância especular direcional, já a superfície rugosa proporciona uma reflectância difusa com baixo direcionamento (Menses, 2001).

A imediatidade de técnicas de avaliação dos constituintes do solo que agrupem celeridade, baixo custo e qualidade tem se tornado crescente nos últimos anos, com isso, a espectroscopia de reflectância é uma técnica alternativa que auxilia análises de solos convencionais em campo ou em laboratório, além de não serem contaminantes e destrutivos (Amorim, 1996). O seu uso tem sido certificado por vários autores que fizeram uso do espectro em diferentes faixas espectrais (Torrent e Barrón, 1993; Barrón et al., 2000; Demattê et al., 2006; Ben-Dor et al., 2008; Viscarra Rossel et al., 2011).

Diversas análises dos elementos químicos no solo têm sido realizadas por vários autores nas regiões VIS-NIR e MIR, que coleta dados espectrais no intervalo de 350 a 25000 nm tais como: Al, C, CO, Ca, K, Mn, N, Na, P, Cu, Fe, Mg, Zn (Janik et al., 1998; McCarty et al., 2002; Islam et al., 2003; Chang et al., 2001). Além dessas análises, utiliza-se essas regiões espectrais para estudos de propriedades biológica, como biomassa e matéria orgânica (Chang et al., 2001; Ben-Dor e Banin, 1995; Daniel et al., 2003) e propriedades físicas, como argila, silte e areia (Janik et al., 1998; Chang et al., 2001; Islam et al., 2003). Contudo, ainda não foi relatado na literatura avaliação espectral da argila dispersa em água.

A modificação textural do solo atua nos aspectos descritivos das informações espectrais. Solos mais argilosos apresentam diferentes formas, intensidades e feições de absorção diminuindo a intensidade do albedo. (Demattê e Terra, 2010). Através de modelos matemáticos é permitido quantificar os conteúdos de argila, devido à ligação entre os atributos granulométricos e a configuração das curvas espectrais (Sørensen e Dalsgaard, 2005).

2.4.1. Relação Entre os Processos Vibracionais e Eletrônicos

Nos espectros de reflectância são verificadas as feições através de concavidades cujas extremidades estão voltadas para baixo. Essas feições são formadas por processos eletrônicos e vibracionais que acontecem em diferentes regiões espectrais devido às diversas energias radiantes que acarretam essas alterações (Meneses, 2001).

Os processos eletrônicos atômicos ocorrem na região do visível ao infravermelho próximo, cujos comprimentos de onda encontram-se no intervalo de 380 nm a 1100 nm (Meneses, 2001). Este processo inclui transições entre o grau de energia eletrônica dos ânions constituintes de metal que após ocorrer à modificação dos íons livres por influência dos campos cristalinos, o processo eletrônico fica então conhecido por transferência de carga em que um elétron se transfere de um íon para outro (Hunt e Salisbury, 1971). A incidência do raio magnético no íon metálico refreado a um sólido promove a agitação dos elétrons separados de orbitais de menor energia para orbitais de maior energia, após a absorção acentuada de energia em um determinado comprimento de onda ocorrerá uma banda de absorção que dará feição espectral de importância para o reconhecimento daquele atributo (Meneses, 2001).

Os processos vibracionais moleculares ocorrem na região do infravermelho de ondas curtas ao infravermelho termal de 1100 nm a 14000 nm. Estes processos apresentam feições mais intensas que as feições dos processos eletrônicos e necessitam de menores quantidades de energia. Em determinado nível de energia, os elementos atômicos oriundos de ligações covalentes são movimentadas por rotação, com isso as moléculas assimilam frequências resultantes das massas de átomos ou dos íons que atuam no movimento. O maior número de absorções vibracionais ocorre em compostos não metálicos, tendendo a fornecer espectros altamente variados e complexos (Short, 2005).

2.4.2. Feições da Fração Argila na Curva Espectral

Solos argilosos apresentam reflectância menor que os solos arenosos devido a textura fina dos solos argilosos formarem agregados de tamanho superior às partículas de areia em condições não perturbadas (Myers e Allen, 1968).

Na curva espectral as diferenças na granulometria do solo influenciam os aspectos descritivos dos dados espectrais, os solos argilosos apresentam redução da intensidade do albedo tornando o formato da curva horizontal (Demattê e Garcia, 1999).

Solos com predomínio de argila são constituídos por argilominerais como a caulinita e a montmorilonita que ocorrem com maior frequência nos solos, além da gibbsita e óxidos de ferro. A presença desses minerais atua no comportamento da curva espectral dos solos.

Os argilominerais apontam feições de absorção nas curvas espectrais na região do infravermelho de ondas curtas (1400 a 2200 nm). A presença de caulinita discriminado por uma feição em 2200 nm apresenta dupla absorção na curva com concavidades largas e profundas (Madeira Netto e Baptista, 2000).

A gibbsita é muito comum nos Latossolos, sendo este mineral comumente encontrado na fração argila. Frederickson (1954) definiu a posição exata das feições espectrais da gibbsita, localizada no infravermelho próximo e no infravermelho de ondas curtas em 1550 nm e em 2300 nm, e suas feições ocorrem devido aos processos vibracionais moleculares do grupo OH⁻.

Os óxidos de ferro comumente encontrados nos solos, como goethita e hematita, apresentam feições espectrais nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo causando a cor vermelha para a hematita em 530 nm e a cor bruno-amarelo para a goethita em 480 nm (Kosmas et al., 1984; Sherman e Waite, 1985; Madeira Netto e Baptista, 2000).

2.4.3. Análises Quantitativas dos Atributos do Solo

Trata-se de informações espectrais que são extraídas matematicamente e estas devem ser relacionadas com as propriedades dos solos, com isso há a necessidade do uso de análises estatísticas multivariadas para a predição de modelos de calibração, a fim de reunir as amostras representativas de referência ao modelo (Martens e Naes, 1989; Viscarra Rossel e Behrens, 2010).

2.4.3.1. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLSR – Partial Least Squares Regression)

As análises de regressão multivariada costumam abranger uma enorme quantidade de variáveis independentes. A fim de evitar a correlação entre essas variáveis, o modelo de regressão por mínimos quadrados parciais seleciona somente as variáveis que apresentam maior número de informações com coeficientes ortogonais sem que haja colinearidade umas com as outras (Adams, 1995). O Partial least squares regression (PLSR) é conhecido por comprimir os dados antes da regressão, sendo responsável por aproximar as fases de compressão e regressão, é nesse momento que o modelo seleciona os fatores ortogonais contínuos por validação cruzada, que potencializam a covariância entre as variáveis respostas sendo explicadas em grande parte pelo ajuste do modelo (Wold et al., 1983; Martens e Naes, 1989; Viscarra Rossel e Behrens, 2010). Na espectroscopia utiliza-se toda a curva espectral no modelo de regressão linear, sendo concentradas em variáveis independentes as informações de maior relevância em estado de fator de ponderação, esses fatores devem então ser adaptados a fim de fornecer a correlação mais adequada com o atributo de maior importância (Gomez et al., 2008; Janik et al., 2008; Terra, 2011).

O PLSR é a análise quantitativa comumente usada por vários autores (Janik et al., 1998; Reeves et al., 1999; Viscarra Rossel et al., 2006) devido à acessibilidade ao software e a fácil compreensão dos atributos do solo, e as parcelas espectrais aos modelos de regressão, é um modelo simples de obter e compreender, fornecem respostas rápidas e são indiferentes à linearidade (Haaland e Thomas, 1988; Soriano-Disla et al., 2014).

2.4.3.2. Coeficiente de Determinação (R^2) e Erro Médio Quadrático (RMSE)

O comportamento de um modelo espectroscópico é comumente avaliado em forma de R^2 e RMSE e normalmente os resultados esperados têm erros com base numa validação sendo retratada pelos valores de referência dos atributos do solo para RMSE, em todo o caso, maiores que a calibração e a capacidade do modelo (Williams, 1987). O Residual prediction deviation (RPD) possibilita a comparação do modelo em diferentes conjuntos de dados com outras estatísticas de avaliação fornecidas anteriormente a fim de analisar o desempenho de predição dos modelos no infravermelho, e o seu resultado está diretamente relacionado à característica e a calibração do modelo (Conzen, 2006; Reeves e Smith, 2009; Viscarra Rossel e Webster, 2012) podendo ser descrito também pela soma residual dos erros quadrados (Varmuza e Filmoser, 2009; Viscarra Rossel e Webster, 2012). A incerteza do erro médio quadrático (RMSE) compreende a polarização e a imprecisão e para uma compreensão plena do erro é necessário a disposição das estatísticas (Viscarra Rossel e Webster, 2012). Os valores de R^2 são comuns a todos os estudos avaliados (Soriano-Disla et al., 2014).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Solos Estudados

As amostras de solos foram coletadas do horizonte B de Latossolos Vermelhos distróficos (LVd), Latossolos Vermelhos eutróficos (LVe), Argissolo Vermelho distrófico (PVd) e no horizonte subsuperficial de Neossolo Quartzarênico órtico (RQo), conforme a classificação brasileira de solos (EMBRAPA, 2006) e são oriundas do banco de dados da biblioteca espectral do “Laboratório de Sensoriamento Remoto e Geoprocessamento Aplicado a Solos e Uso da Terra” do Departamento de Ciência do Solo (LSO/ESALQ/USP) perfazendo 68 amostras.

As amostras são pertencentes a solos dos estados de São Paulo, Goiás e Mato Grosso do Sul, portanto proveniente de diferentes condições climáticas, geológicas, relevo e material de origem.

A seleção das diferentes amostras de solos visou abranger uma ampla variabilidade de texturas, composições químicas e mineralógicas.

3.2. Coleta, Preparo e Análises

As amostras foram coletadas com o auxílio de um trado na profundidade de 80-100 cm. As amostras do banco de dados foram analisadas física e quimicamente pelo Laboratório de Física e Química do Departamento de Solos (LSO/ESALQ/USP). As frações areia, silte e argila foram determinadas pelo método do densímetro (Bouyoucos, 1962). O carbono orgânico foi quantificado segundo Walkley e Black (1934). O pH H₂O utilizou a proporção 1:25 e o pH KCl 0,1 mol L⁻¹ (Donagemma et al., 2011). Os macronutrientes P, K, Ca e Mg foram determinados utilizando-se a metodologia da resina trocadora de íons descrito por Raij e Quaggio (1983) e o Al foi realizado em KCl 1 mol L⁻¹ (Donagemma et al., 2011).

3.3. Argila Prontamente Dispersa em Água (APDA)

A metodologia utilizada para a determinação da APDA foi do turbidímetro, descrito por Czyż e Dexter (2015). Em uma balança foram pesados 5 g de solo seco e alocados em frascos de vidro previamente tarados. Adicionou-se 125 ml de água destilada nesses frascos, em seguida ocorreu a agitação de forma padronizada onde foram invertidos 4 vezes, após, esta solução foi colocada em repouso durante 18 horas com a finalidade de ocorrer a sedimentação das frações maiores e a suspensão das frações menores. Seguidamente com o auxílio de uma pipeta foram retirados 30 ml da suspensão do centro de cada amostra, estas foram transferidas para uma célula de vidro de turbidez para a realização da leitura. A medição de turbidez ocorreu por dispersão de luz com uso do aparelho Hach 2100 NA, em que os valores de turbidez são diretamente proporcionais a quantidade de argila em suspensão. As leituras no turbidímetro fornecem valores em NTU (Nephelometric Turbidity Units) e estes foram normalizados e convertidos para NTU/g L⁻¹. O fator de calibração foi calculado através da formula:

$$K = C/T \quad (1)$$

Onde C é o conteúdo de argila total (%), T são as medições de turbidez em NTU e K é o fator de calibração mensurado pelo turbidímetro da argila em suspensão.

3.4. Espectroscopia de Reflectância

3.4.1. Aquisição de Reflectância no Comprimento de Onda 350 a 2500 nm (VisNIR-SWIR) e 4000 a 400 cm^{-1} (MidIR)

Para o comprimento de onda VisNIR-SWIR, as amostras de solo foram passadas em peneira de 2 mm e transferidas para placas de petri de 9 cm de diâmetro. O comportamento espectral foi determinado por meio de um sensor espectrorradiômetro FieldSpec com fibra ótica com resolução espectral de 3 nm coletados na faixa de 350 e 700 nm e 10 nm coletados na faixa 700 e 2500 nm interpolados a 1 nm. Utilizou-se 2 lâmpadas alógenas com fonte de iluminação de 50 W posicionados a 35 cm de distância da amostra com ângulo zenital de 30° e 90° entre elas. A medição da radiância resultante do alvo foi comparada a uma placa de referência de Spectralon na cor branca como reflexão máxima. Foram realizados 50 leituras por amostra com 3 repetições, a cada leitura ocorreu movimentos giratórios da placa de petri a 120°, para obter todos os pontos das amostras a fim de obter a curva espectral média de cada amostra de solo analisada, decorrente de uma série radiante espectral refletida pela superfície de cada amostra e da série radiante espectral por uma padrão de referência para criar o fator de reflectância espectral sob as mesmas condições geométricas.

No comprimento de onda MidIR cerca de 1 cm^3 das mesmas amostras de solo foram passadas em peneira de 100 mesh (0,149 mm), as quais foram alocadas em um receptáculo respectivo ao sensor e este foi introduzido ao aparelho para a realização da leitura. A curva espectral foi adquirida através do sensor *Nicolet 6700 Fourier Transform Infrared (FT-IR)* (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA) provido de um apêndice (Drift) para o alcance da reflectância difusa. Utilizou-se o laser HeNe como fonte de iluminação em cada comprimento de onda situado na parte interna do aparelho e com regulação padronizada. O sensor possui um fator de abundância de KBr, que fornece uma ampla extensão de radiação eletromagnética. Previamente a realização das leituras de cada amostra adquiriu-se o espectro de referência conhecido como (background), a fim de regular o sensor dispondo de uma lâmina de ouro. A aquisição dos espectros decorreu-se de 64 análises por segundo a cada amostra com 1,2 nm de resolução espectral (Terra et al., 2015).

3.5. Análise Estatística

Para a APDA avaliada no turbidímetro os dados foram analisados via regressão múltipla e os modelos ajustados conforme o resultado da análise de variância. O efeito da variável explanatória sobre a variável dependente foi considerado significativa para $p > 0,05$. A normalidade dos dados foi verificada de acordo com o teste de Shapiro-Wilk. Todos os procedimentos estatísticos foram realizados no software R (R Core Team, 2016).

Para a espectroscopia a análise dos componentes principais (ACP) foi realizada para avaliar a discriminação entre os espectros de textura com a argila total e relacionar com a APDA para retratar os dados dos espectros com elevadas grandezas, através de um intervalo com poucos elementos e ao mesmo tempo abrangesse a maioria dos dados iniciais (Varmuza e Filzmoser, 2009).

Os modelos foram adquiridos e validados segundo Vasques et al. (2008) utilizando o software Unscrambler 9.7 sugerido por Karl Pearson (1901) seguidamente executado por Hotteling (1933), o qual separa contingentemente o agrupamento de dados em grupo de calibração com 48 amostras (70%) e grupo de validação com 20 amostras (30%).

A quantificação da argila total ocorreu por reflectância através da regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR – Partial least square regression) por meio da validação cruzada que determina a quantidade de fatores padrão que serão empregados nos modelos obtidos (Franceschini et al., 2015).

Utilizou-se o programa Unscrambler 9.7 (CAMO Inc, Norway) para a pressuposição da ACP e PLSR, considerado umas das técnicas mais exercidas em pesquisas características dos solos com os espectros (Viscarra Rossel, 2007; Varmuza e Filzmoser, 2009). As amostras sofreram transformação de absorbância para reflectância a fim de minimizar os ruídos (Franceschini et al., 2013).

A relação entre os desempenhos espectrais nos comprimentos de onda VisNIR-SWIR e MidIR ocorreu através da seleção de modelos levando-se em consideração o coeficiente de determinação (R^2), o erro médio quadrático (RMSE) e a proporção de desempenho/previsão para intervalo interquartil (RPIQ) com o objetivo de analisar a validação cruzada efetivado com o grupamento de dados da calibração.

Os resultados do R^2 , RMSE e RPIQ foram analisados nas amostras do grupo de validação na predição da AT e APDA.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização granulométrica e química das 68 amostras de solo é apresentada na Tabela 1, e verifica-se um aumento da APDA nos solos com menor quantidade de argila total (AT). A composição granulométrica das amostras de solo pertencentes aos horizontes subsuperficiais apresentam ampla variabilidade desde muito arenosos a muito argilosos. A composição química das amostras também apresentou grande variabilidade. O carbono orgânico apresentou variação de 1,2 a 11 g 100g⁻¹, os cátions potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) variaram de 0,0001 a 4,5; 0,0001 a 49 e 0,0001 a 22 mmolc kg⁻¹ respectivamente. O alumínio (Al) e saturação por alumínio (m%) variaram de 0,0001 a 15 mmolc kg⁻¹ e 0 a 92,5% respectivamente, o fósforo (P) de 0,0001 a 8 mg kg⁻¹ e a CTC variou de 10,9 a 81,2 mmolc kg⁻¹.

Tabela 1. Caracterização das amostras de solos brasileiros coletadas em horizonte B e subsuperficial**(continua)**

Identificação Amostras		Análise Granulométrica					Análise Química									
Região SP	Solo	areia	silte	argila	APDA	C org.	ΔpH	P	K	Ca	Mg	Al	SB	CTC	V	m
		-----g 100g ⁻¹ -----						mg kg ⁻¹	-----mmolc kg ⁻¹ -----				-----%-----			
A1	LVd	71,8	29,1	25,0	0,11	0,33	-0,8	1,3	0,1	4,3	1,2	7,1	5,5	29,5	18,7	56,2
A2	LVe	13,6	50,8	77,3	0,04	0,50	-0,5	2,3	1,0	29,1	14,9	0,4	45,0	61.4	73,3	0,8
A3	LVd	46,9	7,8	43,3	0,24	0,56	-1,0	2,3	0,3	10,7	5,1	1,1	16,1	35.8	45,3	6,7
A4	LVe	18,5	52,4	61,7	0,19	0,81	-0,3	3,0	4,5	20,6	8,4	0,4	33,5	58.2	57,7	1,2
A5	LVd	33,1	85,7	47,5	0,07	0,66	-0,6	2,7	1,4	18,2	9,7	12,1	29,3	70.3	43,0	29,1
A6	LVd	62,3	77,9	28,1	0,74	1,10	-1,2	3,3	1,2	7,6	3,4	12,6	12,2	56.9	22,4	50,8
A7	PVd	46,2	10,9	22,7	1,71	0,81	-0,7	6,0	1,3	13,1	10,0	2,0	24,5	52.8	46,8	7,8
A8	RQo	88,8	0,7	5,5	2,16	0,21	-0,8	1,0	0,1	1,0	1,9	3,0	3,0	11.9	17,2	52,4
A9	RQo	89,2	9,6	6,5	2,02	0,21	-0,2	1,0	0,1	0,4	0,4	5,0	0,9	11.7	46,4	85,7
A10	RQo	83,4	1,5	13,0	0,84	0,28	-0,7	2,0	0,1	0,9	0,5	5,0	1,5	13.1	51,3	77,9
A11	RQo	84,5	26,7	11,5	1,99	0,23	-1,2	2,0	0,1	3,0	2,5	1,0	5,7	11.6	7,93	10,9
A12	LVd	11,4	70,1	64,5	0,67	0,89	-1,1	7,0	0,3	36,0	22,0	0,0	58,0	73.2	17,9	0,7
A13	LVd	71,2	80,3	25,0	0,12	0,37	-0,8	2,0	0,9	4,2	2,4	1,0	7,5	18.2	39,7	9,6
A14	LVd	45,5	0,96	43,5	0,10	0,54	-0,5	3,0	0,1	8,9	4,2	0,0	13,2	21.5	34,0	1,5
A15	LVd	72,0	1,56	22,0	0,25	0,38	-0,8	3,0	0,5	3,5	2,6	2,0	6,6	22.4	48,3	26,7
A16	LVe	63,1	1,56	33,5	0,69	0,66	-0,6	2,0	1,1	1,7	2,1	12,0	4,9	42.0	67,1	70,1
A17	LVd	62,1	3,4	34,5	0,65	0,64	-0,8	2,0	1,0	1,0	1,0	12,0	3,0	40.3	48,0	80,3
A18	LVd	28,0	17,0	55,0	0,08	0,53	-0,9	3,0	0,3	15,0	6,3	0,0	21,7	34.6	45,7	0,96
A19	LVe	10,9	27,6	61,5	0,05	0,82	-0,1	3,0	0,2	4,2	1,9	0,0	6,3	24.8	72,9	1,56

Tabela 1. Caracterização das amostras de solos brasileiros coletadas em horizonte B e subsuperficial**(continuação)**

Identificação Amostras		Análise Granulométrica					Análise Química									
Região GO	Solo	areia	silte	argila	APDA	C org.	ΔpH	P	K	Ca	Mg	Al	SB	CTC	V	m
		g 100g ⁻¹				mg kg ⁻¹			mmolc kg ⁻¹					-----%-----		
B1	RQo	85,0	2,5	12,5	0,59	0,41	-0,3	3,0	0,1	1,0	1,0	10,0	2,0	21,0	8,0	85,1
B2	RQo	83,6	4,9	11,5	0,63	0,52	-0,4	4,0	0,4	2,0	1,0	8,0	3,0	18,0	18,0	71,4
B3	RQo	85,3	4,7	10,0	1,38	0,46	-0,3	4,0	0,1	1,0	1,0	10,0	1,0	19,0	7,0	88,2
B4	RQo	89,9	1,6	8,5	1,26	0,41	0,1	4,0	0,1	0,0	0,0	7,0	1,0	19,0	3,0	92,5
B5	LVd	68,1	6,4	25,5	0,06	0,12	-0,4	3,0	0,2	0,0	0,0	7,0	1,0	22,0	3,0	91,4
B6	LVd	50,9	3,9	45,2	0,25	0,12	-0,9	2,0	0,0	1,0	0,0	2,0	1,9	28,0	7,0	48,7
B7	LVd	65,3	4,7	30,0	0,35	0,23	-0,9	2,0	0,0	1,0	1,0	7,0	2,7	36,0	8,0	71,3
B8	LVd	47,6	10,8	41,6	0,08	0,23	-0,8	2,0	1,0	1,0	1,0	3,0	2,3	33,0	7,0	59,7
B9	RQo	21,4	13,0	65,6	0,37	0,29	-0,4	2,0	0,0	5,0	5,0	0,0	10,5	42,0	25,0	1,9
B10	LVd	19,3	15,5	65,2	0,08	0,29	0,1	<1	0,0	4,0	2,0	0,0	7,1	26,0	27,0	1,4
B11	RQo	76,3	1,8	21,9	0,35	0,35	-0,7	<1	0,0	0,0	0,0	2,0	0,4	21,0	2,0	81,8
B12	RQo	77,6	3,6	18,8	0,39	0,64	-0,1	1,0	0,4	1,4	0,5	2,0	2,3	20,4	11,3	46,5
B13	RQo	84,5	6,0	9,5	1,75	0,58	-0,7	2,0	0,1	0,2	0,2	3,0	0,5	10,9	4,6	85,3
B14	RQo	88,9	0,1	11,0	1,88	0,52	-0,7	2,0	0,1	0,3	0,7	3,0	1,2	13,8	8,7	71,4
B15	RQo	73,9	6,6	19,5	0,23	1,51	-0,5	2,0	0,4	23,0	5,4	0,0	29,1	43,7	66,6	0,3
B16	RQo	79,8	5,7	14,5	0,43	0,93	-0,7	3,0	1,9	5,3	2,8	4,0	9,9	23,3	42,5	28,3
B17	RQo	81,0	3,5	15,5	0,85	0,41	-1,0	3,0	1,6	11,0	4,3	1,0	17,3	29,7	58,3	7,5
B18	LVd	30,7	8,3	61,0	0,23	0,38	0,0	2,0	0,1	4,3	1,5	1,0	6,0	18,2	33,0	7,7
B19	LVd	36,4	4,1	59,5	0,46	0,35	-0,6	2,0	0,1	8,0	2,9	0,0	11,1	25,2	44,1	1,8
B20	LVd	31,2	7,3	61,5	0,08	0,35	0,5	2,0	0,1	4,5	1,1	0,0	5,7	14,2	40,1	1,7
B21	LVe	36,4	4,6	59,0	0,62	0,29	-0,7	2,0	0,2	11,0	7,8	0,0	18,5	23,7	78,1	2,1
B22	LVd	67,9	2,6	29,5	0,25	0,23	-0,5	2,0	0,1	1,3	0,5	0,0	1,9	16,8	11,3	9,5
B23	RQo	86,6	3,9	9,5	1,43	0,23	-0,8	3,0	0,1	0,7	0,4	3,0	1,2	13,5	8,9	73,3
B24	LVd	57,2	9,8	33,0	0,12	0,75	0,0	3,0	0,1	3,6	1,8	0,0	5,6	21,7	25,8	6,7
B25	RQo	80,5	3,3	16,2	0,82	0,81	-0,3	5,4	1,3	4,0	2,0	8,3	7,3	27,3	26,8	53,2
B26	RQo	82,0	5,5	12,5	0,70	0,70	-0,9	1,5	2,6	4,2	2,8	3,9	9,5	21,5	44,2	29,1
B27	RQo	80,1	4,9	15,0	0,07	0,81	-0,4	5,7	1,4	4,0	2,0	13,1	7,4	28,9	25,8	63,8
B28	RQo	85,3	3,5	11,3	0,54	0,64	-0,8	5,0	0,4	5,0	2,0	5,8	7,4	13,7	54,3	43,8
B29	RQo	88,5	1,5	10,0	1,84	0,35	-0,7	2,7	2,4	2,9	2,0	6,9	7,3	18,3	39,9	48,6
B30	RQo	85,2	4,8	10,0	0,85	0,52	-0,9	3,6	2,5	3,0	2,0	5,5	7,5	19,5	38,5	42,3

Tabela 1. Caracterização das amostras de solos brasileiros coletadas em horizonte B e subsuperficial**(continuação)**

Identificação Amostras		Análise Granulométrica					C org.	ΔpH	P	K	Ca	Mg	Al	Análise Química		V	m
Região	GO	Solo	areia	silte	argila	APDA								SB	CTC		
			-----g 100g ⁻¹ -----				mg kg ⁻¹		-----mmolc kg ⁻¹ -----				-----%----				
B31		LVe	52,9	9,6	37,4	0,22	0,64	-0,7	2,0	1,4	21,0	14,0	0,0	37,1	55,3	67,0	1,0
B32		LVd	47,2	8,4	44,5	0,24	0,68	-0,8	3,0	0,5	2,0	1,0	3,0	3,2	28,7	11,0	49,0
B33		LVd	61,8	8,2	30,0	0,96	0,46	-0,7	3,0	0,5	4,0	1,0	5,0	5,5	39,7	14,0	46,0
B34		LVd	69,0	6,0	25,0	1,85	0,65	-0,5	3,0	0,4	3,0	1,0	8,0	4,2	45,2	9,0	65,0

Tabela 1. Caracterização das amostras de solos brasileiros coletadas em horizonte B e subsuperficial

(conclusão)																	
Identificação		Análise Granulométrica ^a					Análise Química										
Amostras							C org. ^b	ΔpH ^c	P ^d	K ^d	Ca ^d	Mg ^d	Al ^e	SB	CTC	V	m
Região MS	Solo	areia	silte	argila	APDA												
		-----g 100g ⁻¹ -----					mg kg ⁻¹		-----mmolc kg ⁻¹ -----						----%----		
C1	RQo	83,0	4,5	12,5	1,09	0,52	-0,5	4,0	0,3	3,0	2,0	5,0	5,3	23,7	22,0	51,0	
C2	LVd	73,7	1,3	25,0	1,71	0,57	-0,7	7,0	0,3	5,0	2,0	5,0	7,1	35,9	20,0	42,0	
C3	RQo	77,4	3,8	18,7	1,54	0,93	-0,5	5,0	0,3	4,0	2,0	7,0	6,3	41,3	15,0	24,0	
C4	RQo	81,4	1,1	17,5	1,51	0,99	-0,6	6,0	0,3	3,0	2,0	4,0	5,3	33,2	16,0	41,0	
C5	LVd	73,4	1,6	25,0	1,24	0,70	-0,5	8,0	0,9	3,0	1,0	4,0	4,8	24,7	20,0	44,0	
C6	LVd	48,6	6,4	45,0	0,03	0,75	-0,6	5,0	0,3	2,0	1,0	15,0	3,0	41,0	7,0	83,0	
C7	RQo	79,2	5,8	15,0	0,69	0,70	-0,3	5,0	0,3	2,0	1,0	13,0	3,3	27,9	12,0	80,0	
C8	LVe	47,9	8,4	43,7	0,24	0,70	-0,6	2,0	1,1	26,0	13,0	0,0	40,1	58,5	68,0	0,0	
C9	LVe	31,4	8,6	60,0	0,24	0,75	-0,8	5,0	2,3	49,0	16,0	1,0	66,8	81,2	82,0	1,0	
C10	RQo	86,6	3,3	10,1	0,05	0,75	-0,6	1,0	2,0	2,0	1,0	5,0	1,6	12,2	13,0	75,0	
C11	RQo	83,8	3,6	12,6	0,09	0,64	-0,7	1,0	2,0	2,0	1,0	5,0	1,5	18,3	8,0	76,0	
C12	RQo	79,5	4,1	16,4	0,22	0,99	-0,3	1,0	2,0	2,0	1,0	5,0	1,3	15,4	8,0	81,0	
C13	RQo	79,6	3,7	17,6	0,30	0,52	-0,3	1,0	2,0	2,0	1,0	5,0	2,9	15,3	19,0	62,0	
C14	RQo	86,0	3,9	10,0	1,57	0,75	-0,2	1,0	2,0	2,0	1,0	4,0	1,2	15,3	8,0	76,0	
C15	RQo	85,2	2,2	12,6	0,19	0,87	-0,6	1,0	2,0	2,0	1,0	3,0	1,3	11,0	11,0	72,0	

^aDensímetro (Bouyoucos, 1962), ^b(Walkley e Black, 1934), ^cpH (H₂O) 1:25 pH (KCl) 0,1 mol L⁻¹ (Donagema et al., 2011), ^dResina trocadora de íons (Raj e Quaggio, 1983), ^eKCl 1 mol L⁻¹ (Donagema et al., 2011).

4.1. Histograma das Aariáveis Com e Sem Logaritmo

Um histograma de frequência é apresentado para as variáveis utilizadas com e sem logaritmo, registrando o comportamento dos dados que são apresentados em classes, onde o número de incidentes é contabilizado em cada classe. Os dados são apresentados de forma sucinta exibindo o seu comportamento.

Todas as variáveis exibiram um comportamento melhor quando estas foram transformadas para logaritmo (Figuras 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10).

Figura 1. Histograma da argila prontamente dispersa em água (APDA) sem transformação e com transformação para logaritmo (log).

Figura 2. Histograma da argila total (AT) sem transformação e com transformação para logaritmo (log).

Figura 3. Histograma do carbono (C) sem transformação e com transformação para logaritmo (log).

Figura 4. Histograma do potássio (K) sem transformação e com transformação para logaritmo (log).

Figura 5. Histograma do cálcio (Ca) sem transformação e com transformação para logaritmo (log).

Figura 6. Histograma da capacidade de troca catiônica (CTC) sem transformação e com transformação para logaritmo (log).

Figura 7. Histograma do magnésio (Mg) sem transformação e com transformação para logaritmo (log).

Figura 8. Histograma do alumínio (Al) sem transformação e com transformação para logaritmo (log).

Figura 9. Histograma do fósforo (P) sem transformação e com transformação para logaritmo (log).

Figura 10. Histograma da saturação por alumínio (m) sem transformação e com transformação para logaritmo (log).

4.2. Análise Descritiva da Variável Dependente e das Variáveis Independentes

O coeficiente de variação (CV%) foi elevado para todas as variáveis, devido à grande discrepância entre as amostras oriundas de diferentes locais e altamente diversificadas nas suas composições físicas e químicas, consequentemente esperava-se atingir um alto CV% (Tabela 2).

Tabela 2. Resumo da análise descritiva das variáveis utilizadas

Estatística	APDA	AT	C	K	Ca	Mg	CTC	Al	P	m
	-----g/(100g)-----			-----mmolc/kg-----						
Média	0,67	29,03	5,66	0,62	6,41	3,20	29,45	4,26	2,86	42,0
Mediana	0,41	23,85	5,50	0,30	3,00	1,90	24,2	3,45	2,50	46,2
Mínimo	0,03	5,50	1,20	0,0001	0,0001	0,0001	10,9	0,0001	0,0001	0,0001
Máximo	2,16	77,3	15,1	4,5	49,0	22,0	81,2	15,0	8,0	92,5
Desvio padrão	0,62	19,22	2,61	0,81	9,09	4,30	16,36	3,99	1,68	31,8
CV%	93,7	66,1	46,2	130,4	141,7	134,1	55,5	93,5	58,8	75,8

APDA: argila prontamente dispersa em água, AT: argila total, C: carbono orgânico, K: potássio, Ca: cálcio, Mg: magnésio, CTC: capacidade de troca catiônica, Al: alumínio, P: fósforo, m: saturação por alumínio.

4.3. Relação da Variável Dependente com as Variáveis Explicativas

A variável dependente APDA em função de cada variável independente é exibida nas (Figuras 10, 11, 12, 13 e 14).

Ocorreu uma relação negativa entre as variáveis AT, Ca, K, Mg, C e Al com a APDA e uma relação positiva da CTC, P e m com a APDA.

A Figura 11 apresenta uma tendência de diminuição da APDA nos solos que apresentaram maior quantidade de AT.

Figura 11. Argila prontamente dispersa em água (APDA) em função da argila total (AT).

Diferentemente dos resultados obtidos por Czyz et al. (2002) que observaram um efeito contrário da APDA nos solos poloneses, nestes estudos verificou-se maior dispersão da argila prontamente dispersa em água nos solos que apresentaram um maior teor de argila total. Segundo Ferreira et al. (2009) os solos de clima temperado diferenciam dos solos de clima tropical por apresentarem elevadas quantidades de argilas silicatadas na sua constituição, se diferenciando dos solos tropicais (sobretudo Latossolos) que são altamente intemperizados e constituídos predominantemente por caulinita, óxidos, quartzo e gibsita, prevalecendo minerais de argila 1:1 de baixa atividade em diferentes frações no solo de acordo com o material de origem (Schaefer, 2001; Schaefer et al., 2008).

A redução da APDA nos solos com maior teor de AT se deve à classe de solo correspondente aos Latossolos que possuem ligação química fortemente estável entre a caulinita e os óxidos, logo essa forte associação gera uma estrutura granular que configura uma microestrutura consistente impedindo a dispersão da argila, diferentemente dos solos de clima temperado, portanto, a constituição mineralógica bem como a sua proporção nos solos contribuem para o fenômeno da dispersão ou floculação. Ademais, os solos oriundos do horizonte B de Latossolos Vermelhos, por se tratarem de solos mais profundos sofrem pouca influência da matéria orgânica e do manejo do solo em áreas de agricultura, fatores que contribuem para a predisposição da dispersão da argila.

Na Figura 12 verifica-se que não houve uma correlação direta entre os teores de K encontrados no horizonte B e subsuperficial e APDA. O mesmo pode ser observado para o Ca porém amostras com baixo conteúdo de Ca, apresentaram maior APDA.

Figura 12. Argila prontamente dispersa em água (APDA) em função do potássio (K) e do cálcio (Ca).

É sabido que os cátions monovalentes contribuem para a dispersão dos menores fragmentos do solo (Igwe e Okebalama, 2006), pois devido ao seu amplo raio iônico hidratado e a sua baixa valência, as partículas ocupam grandes espaços diminuindo a força eletrostática e aumentando a espessura da dupla camada difusa ocasionando a dispersão da argila.

Os valores de K são considerados muito baixos no horizontes B e subsuperficial dos solos do presente estudo variando de 0 a 4,5 mmolc/kg havendo portanto pouca influência deste íon na dispersão da argila, diferentemente dos teores de potássio encontrados por Igwe e Udegbuma (2009) nos solos nigerianos, variando de 4,3 a 9,8 mmolc/kg nas profundidades de 0-20 e 20-40cm, ainda assim, os autores não obtiveram correlação significativa entre a argila dispersa em água e o K.

A literatura tem mostrado a atuação do Ca principalmente na forma de CaCO_3 contribuindo para a dispersão ou floculação da argila, porém são dependentes das características dos solos. Chaves et al. (1997) avaliando a eficácia do CaCO_3 sobre a dispersão da argila em água no horizonte A de um Latossolo Vermelho Amarelo, comprovaram que o aumento das doses de CaCO_3 não influenciaram na dispersão da argila em água.

Semelhantemente, Spera et al. (2008) estudando a dispersão da argila em água pela adição de diferentes doses de calcário em um Latossolo Vermelho distrófico, constataram um aumento de argila dispersa em água na camada 15 a 20cm com a aplicação de doses de calcário de até 3,8 Mg ha^{-1} permanecendo constante a partir dessa dose. Logo concluíram que elevadas dosagens de calcários não contribuem para a dispersão da argila em água.

A Figura 13 destaca que para o Mg apresentou o mesmo comportamento verificado para o K em função da APDA. Assim com os cátions, menores valores de CTC promoveram uma maior dispersão da argila em água.

Figura 13. Argila prontamente dispersa em água (APDA) em função do magnésio (Mg) e capacidade de troca catiônica (CTC).

Em estudos com argila dispersa sob influência do Mg em horizonte superficial de solos com estrutura 2:1 (Dontsova e Norton, 2002), verificaram elevado potencial dispersante do Mg, sendo de 3 a 14 vezes maior se comparado com o Ca. Os autores atribuem essa diferença de comportamento pelo raio iônico do Mg, o qual é maior em relação ao Ca (0,47 x 0,42 nm), e consequentemente, possibilitando uma maior hidratação.

Para Correa et al. (2003) o magnésio promove uma alta dispersão da argila em água, uma vez que, os solos analisados pelos autores apresentaram altas concentrações de argila dispersa em água em amostras com grandes concentrações de Mg.

A CTC está relacionado ao ΔpH (Tabela 1) que apresentam valores negativos revelando a sobreposição de cargas negativas e como consequência a dispersão da argila. A caulinita é um dos principais minerais pertencentes a fração argila do solo e apresenta cargas dependentes de pH.

A variação da concentração de APDA em função da CTC é decorrente da alta variabilidade da CTC que oscila de 81,2 a 10,9 mmol/kg nas amostras de solos. Contudo neste estudo, ocorreu baixas concentrações dos cátions no horizonte B dos solos avaliados, sendo estes importantes agentes responsáveis para a dispersão da argila.

Na Figura 14 verifica-se que altas concentrações de C (de até 8 g/(100g) e de Al uma maior dispersão da APDA.

Figura 14. Argila prontamente dispersa em água (APDA) em função do carbono orgânico (C) e do alumínio (Al).

Pesquisas com argila dispersa em água em solos com predomínio de minerais de argila 2:1 mostraram relações significativas com o conteúdo de carbono orgânico (Brubaker et al., 1992), contudo, outras pesquisas utilizando solos com constituição mineralógica semelhante tiveram correlação não significativa ou fraca correlação com o carbono orgânico (Seta e Karathanasis, 1996; Igwe e Udegbumam, 2009).

Nos solos brasileiros observa-se um aumento da dispersão da argila em água na camada superficial e uma redução significativa em profundidade a medida que o conteúdo de carbono orgânico diminui (Alleoni e Camargo, 1994; Oliveira et al., 2005; Tavares Filho et al., 2010). As cargas negativas provenientes da matéria orgânica são responsáveis por aumentar a dispersão da argila, principalmente em solos intemperizados com mineralogia 1:1 (Raij e Peech, 1972; Paiva et al., 2000).

Em solos poloneses Dexter e Czy (2000) e Czyz et al. (2002) os autores constataram haver correlação negativa da APDA com o carbono orgânico, onde o aumento do carbono orgânico diminuiu consideravelmente a argila prontamente dispersa em água.

A forte variabilidade do alumínio é decorrente dos diversos solos de diferentes regiões. Seta e Karathanasis (1996) encontraram correlação significativa entre a argila dispersa em água e o alumínio, os autores sugerem que esta correlação ocorreu devido à forte relação da caulinita com o óxido de Al que atuam como agentes de agregação do solo impedindo a dispersão da argila.

Trabalhando com Latossolos, Oliveira et al. (2005) encontrou correlação positiva entre a argila dispersa em água e o Al, os autores enfatizam a interdependência estrutural do solo com as propriedades eletroquímicas.

A Figura 15 destaca a relação entre os teores de fósforo (de até 8 mg/kg) e a saturação em alumínio com a APDA, verificando-se que tanto para concentrações mais elevadas quanto mais baixas, a dispersão foi muito variada, ocorrendo amostras com alta dispersão e outras com APDA baixos.

Figura 15. Argila prontamente dispersa em água (APDA) em função do fósforo (P) e da saturação por alumínio (m).

Avaliando a argila dispersa em água como transportador de P, Calero et al. (2008) encontraram elevadas concentrações de P na fração argila do solo devido à alta superfície específica dos minerais que constituem essa fração, desse modo a argila dispersa em água apontou grandes conteúdos de P que são liberados em quantidades substanciais pelo escoamento superficial na dispersão da argila em água. Para os autores a argila dispersa em água além causar problemas físicos como erosão, também contribui para perdas consideráveis de P lábil formado por reações de fertilizantes com o solo.

Analisando a argila prontamente dispersa em água e o transporte de partículas pelo preparo reduzido ou com arado, Etana et al. (2009) verificaram boa correlação entre o P particulado e a APDA indicando a importância do preparo reduzido pela diminuição de custos, pois, as medições de turbidez ampliam os campos de observações em terras aráveis e são fundamentais na conservação do solo e da água.

A saturação no complexo de troca com o Al apresentou ampla variação em função da APDA. Segundo Almeida Neto et al. (2009) o Al atua na diminuição da espessura da dupla camada difusa devido a sua trivalência, possibilitando a maior proximidade entre as partículas dos colóides do solo e, com isso, baixa dispersão da argila em água. Os autores avaliando horizonte B de Latossolos do Brasil, encontraram $m = 56,5\%$ para o Latossolo Vermelho Amarelo, e uma baixa dispersão da argila em água.

4.4. Teste de Normalidade Para as Variáveis Independentes

Para cada variável efetuou-se o teste de normalidade pelo Shapiro-Wilk (Tabela 3), com o propósito de analisar a frequência dos valores de cada variável, ou seja, se as variáveis se aproximam de uma distribuição normal.

Tabela 3. Teste de normalidade para cada variável

Variáveis	W	P-valor
APDA (g/(100g))	0,84941	8,626e ⁻⁰⁷
AT (g/(100g))	0,88183	1,036e ⁻⁰⁵
K (mmolc/kg)	0,70920	2,618e ⁻¹⁰
Ca (mmolc/kg)	0,64596	1,578e ⁻¹¹
Mg (mmolc/kg)	0,65594	2,4e ⁻¹¹
CTC (mmolc/kg)	0,87679	6,886e ⁻⁰⁶
Al (mmolc/kg)	0,89027	2,102e ⁻⁰⁵
C (g/(100g))	0,96006	0,02861
P (mg/kg)	0,91022	0,000126
m (%)	0,88822	1,766e ⁻⁰⁵

As variáveis isoladas não apresentam normalidade, isto é, os dados não provêm de uma população normalmente distribuída, visto que, os valores P são inferiores a 0,05. A literatura recomenda o teste Shapiro-Wilk como o mais adequado para o teste de normalidade na maioria das situações, devido as suas boas propriedades revelando melhores resultados em comparação com outros testes (Oztuna et al., 2006; Yap e Sim, 2011; Ghasemi e Zahediasl, 2012; Baghban et al., 2013).

4.5. Teste de Normalidade Para as Variáveis Independentes com Log

Para cada variável isoladamente verificou-se a normalidade (Tabela 4) quando estas foram transformadas para logaritmo pelo teste Shapiro-Wilk. A única variável isolada que apresentou normalidade foi a variável dependente log (APDA), enquanto que as demais quando se encontram desacompanhadas não expressaram normalidade, no entanto foi admissível notar que a pesar das variáveis isoladas não apresentarem normalidade, estas ao serem transformadas para logaritmo estiveram mais próximas da normalidade.

Tabela 4. Teste de normalidade para cada variável transformada para log

Variáveis	W	P-valor
log (APDA) (g/(100g))	0.94856	0.07121
log (AT) (g/(100g))	0.95391	0.01346
log (K) (mmolc/kg)	0.70657	2.311e ⁻¹⁰
log (Ca) (mmolc/kg)	0.65186	2.02e ⁻¹¹
log (Mg) (mmolc/kg)	0.61438	4.409e ⁻¹²
log (CTC) (mmolc/kg)	0.97258	0.139
log (Al) (mmolc/kg)	0.64465	1.494e ⁻¹¹
log (C) (g/(100g))	0.95475	0.01489
log (P) (mg/kg)	0.41979	6.215e ⁻¹⁵
log (m) (%)	0.69696	1.475e ⁻¹⁰

A fim de desenvolver um modelo que melhor estimasse a argila dispersa em água, Brubaker et al. (1992) observou que a inclusão da CTC no modelo melhorou significativamente o seu ajuste. Quando as variáveis foram transformadas para log identificou-se a variável log (CTC) como a única que atingiu normalidade ($P > 0,05$).

Czyz e Dexter (2002) avaliando a argila prontamente dispersa em água pelo turbidímetro, também constatarem um melhor ajuste do modelo quando este foi transformado para logaritmo.

4.6. Seleção das Variáveis Explicativas

Das 9 variáveis independentes testadas 5 foram significativamente correlacionadas com a APDA em até 95% de significância pela análise de regressão (Tabela 5). O teste de significância das variáveis foi feito individualmente até a obtenção das variáveis que apresentaram melhor correlação com a APDA (Modelo 1) utilizando o *summary*. Posteriormente o modelo 1 foi comparado com o modelo 2 adquirido pelo *stepwise* da análise de regressão. Constatou-se o mesmo modelo adquirido por exclusão das variáveis não significativas equivalente ao modelo gerado pelo *stepwise*.

Tabela 5. Modelos para estimar a argila prontamente dispersa em água

	Modelos	R ²
Modelo 1	$APDA = 0,989505 - 0,022382(AT) - 0,026425(Ca) + 0,015451(CTC) - 0,055086(Al) + 0,098116(P)$	0,38
Modelo 2	$APDA = 0,98950 - 0,02238(AT) - 0,02643(Ca) + 0,01545(CTC) - 0,05509(Al) + 0,09812(P)$	0,38
Modelo 3	$\log(APDA) = -0,33926 - 0,04580 \log(AT) - 0,04993 \log(Ca) + 0,03449 \log(CTC) - 0,11689 \log(Al) + 0,18015 \log(P)$	0,41

Modelo 1: exclusão das variáveis; Modelo 2: *stepwise*; Modelo 3: transformado para logaritmo.

Ao ser transformado para logaritmo (Modelo 3), o modelo desenvolveu um ajuste melhor mostrando-se mais explicativo para a variável dependente, resultando em uma melhoria adicional no valor de R² e diferenças consideradas relativamente pequenas nos coeficientes, porém em uma análise mais detalhada, é perceptível a melhoria de cada variável independente para explicar a APDA.

A variável sozinha que melhor explica o modelo 3 é a AT com o R² = 0,31.

A análise de regressão revelou uma tendência de diminuição da APDA nos solos que apresentaram maior quantidade de AT (Modelo 3) observado na equação a seguir:

$$\log(APDA) = -0,34 - 0,04 \log(AT), R^2 = 0,31 \quad (2)$$

Avaliando a argila dispersa em água concomitante a estabilidade de agregados, Ferreira et al. (1999) constatou ampla variação de argila dispersa em água (0-250 g kg⁻¹) em horizonte Bw de diferentes Latossolos da região Sudeste, simultâneo a diferenças encontradas na estabilidade de agregados que foi maior nos Latossolos gibbsíticos e diminuía a medida que se elevava a concentração de caulinita. Os autores apresentaram este resultado como a explicação para as diferenças estruturais entre os solos de clima tropical (Latosolos) e os solos de clima temperado. Do mesmo modo, Azevedo (2003) estudando a argila dispersa em água pelo método da pipeta em um Latossolo Vermelho argiloso verificou menor dispersão da argila em água no horizonte B comparado ao horizonte A no mesmo solo.

Ainda, examinando a influência dos ciclos de umedecimento e secagem na dispersão da argila em água nos horizontes A e B de Oxissols, Oliveira et al. (2005) observaram acentuada fragmentação dos maiores agregados e com isso uma elevada quantidade de agregados estáveis. Segundo os autores, as porções fragmentadas são transferidas para camadas inferiores, não obstante, quando estes agregados são submetidos a ações cumulativas de umedecimento e secagem ocorre sua diminuição não resistindo à influência da água. Posteriormente, Almeida Neto et al. (2009) estudando a argila dispersa em água em Latossolos com horizonte B constataram haver fraca dispersão da argila em água (1%) no Latossolo Vermelho Amarelo quando este foi submetido a aplicação de água salino-sódica confirmando a sua forte agregação e fraca alteração na permeabilidade dessa classe de solo.

A classe dos Neossolos Quartzarênicos é frequentemente encontrada em ambientes de clima tropical e subtropical. São conhecidos por sua textura arenosa no decorrer do perfil proporcionando fraca coesão entre os fragmentos do solo, assim, os baixos conteúdo da fração argila presente nos RQ são dispersados quando submetidos

a alguma agitação, pois apresentam pequenas quantidades de agentes cimentantes tornando-os vulneráveis a erosões (Sales et al., 2010).

As demais variáveis explicam muito pouco a APDA apresentando baixos coeficientes a pesar de serem significativas (Modelo 3), isto ocorre devido aos diferentes tipos de solos oriundos de diferentes locais e consequentemente diferentes materiais de origem, corroborando com os resultados encontrados por Czyz e Dexter (2002) que segundo os autores, há uma grande probabilidade dos diferentes tipos de solos conterem diferentes minerais de argila na sua estrutura, contribuindo para esta grande variação, além de pertencerem ao horizonte B e subsuperficial que contem baixa fertilidade.

O Ca a pesar de pouco expressivo mostrou-se significativo com a APDA revelando uma proporção inversa, em que a redução do Ca aumenta a APDA (Tabela 5). De forma semelhante Calero et al. (2008) relacionando solos calcários com a argila dispersa em água, encontraram maior dispersão da argila em água no solo sem carbonato de cálcio, e no solo com carbonato de cálcio encontraram menor variação de dispersão.

Já a CTC evidenciou uma relação diretamente proporcional a APDA onde o aumento da CTC eleva a APDA. A argila dispersa em água é dependente da CTC (Spera et al., 2008) e corrobora com resultados encontrados por Almeida Neto et al. (2009) e Rodrigues et al. (2011) em Latossolos e Oxisols, no qual, o aumento da dispersão da argila ocorreu com a elevação da CTC.

O Al manifestou-se de forma inversa à APDA sinalizando que a redução do Al causa o aumento da APDA. Esta relação está de acordo com as observações feitas por Almeida Neto et al. (2009) que verificaram baixa dispersão da argila em água no Latossolo Vermelho Amarelo que abrangia na sua composição elevados teores de Al^{+3} e saturação por Al^{+3} . O alumínio por ser um cátion trivalente e por apresentar um raio iônico hidratado pequeno, ocupa pouco espaço interno e as partículas ficam mais próximas umas das outras diminuindo a espessura da dupla camada difusa e consequentemente reduzindo a dispersão da argila.

O P propõe uma relação equivalente com a APDA em que o seu acréscimo causa o aumento da APDA. Alguns pesquisadores relataram a mesma situação (Lima et al., 2000; Calero et al., 2008; Yuan et al., 2009). Os autores observaram elevadas quantidades de fósforo na argila dispersa em água devido a elevadas aplicações de fertilizantes no solo e fazem elucidação para o escoamento superficial da argila dispersa em água, podendo transportar quantidades significativas de P nos solos.

4.7. Resíduos do Modelo

A Figura 16 representa a maneira como os resíduos estão atuando em relação as variáveis ajustadas. O resíduo é atingido pela diferença entre o valor observado e o valor ajustado, os modelos bem ajustados apresentam pequenos resíduos.

Segundo Oliveira (2013) os pressupostos de normalidade e homocedasticidade residual poderão ser satisfeitos uma vez seus valores absolutos padronizados sejam inferior a 2, acima desse valor pode trazer mal ajuste do modelo.

Figura 16. Comportamento da variância dos resíduos com relação aos valores ajustados.

O resíduo do modelo transformado para logaritmo foi considerado bem ajustado (Figura 16).

A Figura 17 representa o quantil de probabilidade esperado para a distribuição normal em função dos resíduos. Nessa análise foram utilizadas variáveis transformadas na escala logarítmica. (Na Figura 17 é possível verificar um bom ajuste do modelo, pois as co-variáveis foram transformadas na escala logarítmica)

Figura 17. Gráfico de probabilidades normais.

O gráfico de probabilidades normais (Figura 17) representa um bom ajuste do modelo aos dados, pois quase todos os pontos estão em cima da reta. Ademais, o teste Shapiro-Wilk foi realizado nos resíduos e este apresentou normalidade, ou seja, ($P > 0,05$).

4.8. Critério de Informação de Akaike - AIC

O critério de informação AIC é baseado na função de máxima verossimilhança buscando o modelo que melhor explique o desempenho da variável resposta. O critério de Akaike é bastante utilizado na seleção de modelos de regressão. O critério fornece uma pontuação ao modelo fundamentado na harmonização dos dados com o modelo. Quanto menor o valor de AIC mais adequado é o modelo. Contudo, para Sobral e Barreto (2011) o comportamento do modelo provém da diversidade dos dados, número de informações, dentre outros, e ainda, o critério atribui uma nota sem informar a capacidade do modelo, isto é, o critério somente informa o “melhor” modelo ou o que mais se aproxima da realidade após o ajuste.

Na Tabela 6 são informados as notas de AIC atribuídas ao modelo e as variáveis explicativas em função da variável independente (APDA). O modelo apresentou menor AIC indicando melhor qualidade, justificável por conter maior número de parâmetros em relação as variáveis independentes isoladas que apresentaram valores de AIC similares, com exceção da AT por ser a variável mais explicativa da APDA.

Tabela 6. Valores de AIC concedidos para diferentes modelos analisados.

Variáveis em função da APDA	AIC
Modelo 3	109,7
AT	112,6
Ca	130,6
CTC	132,1
Al	133,7
P	131,3

4.9. Validação Cruzada do Modelo

A validação cruzada é o nível de segurança ou confiabilidade do modelo formado. No presente estudo utilizou-se a validação cruzada com K-folds, que representa um agrupamento de treinamento original usado para treinar o algoritmo dividido em K subgrupos que são exemplos de validação utilizado na análise de difusão do algoritmo e ajuste da variável. Os demais agrupamentos são aplicados no treinamento do algoritmo. A validação cruzada é repetida K vezes. A aproximação de erro global é pressuposto, o algoritmo é treinado K vezes com diferentes variáveis, a taxa de acertos é computada, bem como, a sua média e pôr fim a variância. Após, tem-se a performance dos K testes, pois a finalidade das diversas repetições do K testes é elevar a confiabilidade de correção do modelo (Laros e Puente-Palacios, 2004; Meloni, 2009).

Na Figura 18 os símbolos representam a validação cruzada com os valores previstos confirmando haver harmonização dos procedimentos adotados.

Figura 18. Validação cruzada da APDA com as variáveis independentes utilizando K-fold.

4.10. Importância Relativa Para a APDA

A importância relativa remete a colaboração de cada variável, a contribuição dos regressores individuais vinculado ao valor explicativo total do modelo de regressão. Os regressores contribuem com o seu R^2 e a importância se torna maior nas variáveis que apresentam o menor p-valor, assim a soma dos R^2 de cada variável se tornam equivalentes ao R^2 do modelo integralizado (Grömping, 2006; Lucambio, 2008).

Existem diferentes métodos para mensurar a importância relativa em modelos lineares, foram desenvolvidos 4 métodos (Figura 19) para medir a importância relativa. O primeiro método foi *LMG* proposto por Lindeman, Merenda e Gold (1980) sendo este a média ao longo das ordenações definida por Lucambio (2008) como computacionalmente intensiva, pois é a determinação de todas as outras métricas. O método *First* compara o R^2 das variáveis, o quanto cada uma individualmente é capaz de explicar o modelo, se houver forte correlação entre as variáveis então é esperado haver forte contribuição destas na explicação do modelo. O método *Last* compara o quanto cada regressor é eficiente em explicar assim como os outros regressores analisados, dessa forma, a métrica *Last* fundamenta-se em adicionar a variável de maior interesse por último afim de verificar em quanto resultou a introdução desta última variável no R^2 , a importância relativa se baseia no teste de significância através dessa mensuração. O método *Pratt* criado por Pratt (1987) fundamenta-se na multiplicação dos coeficientes normalizados com a correlação marginal, dado que o R^2 absoluto origina-se da soma dos produtos dos regressores (Grömping, 2006).

Na Figura 19 os cálculos das métricas fornecem intervalos de confiança obtidos das próprias métricas. Com a utilização do método proposto verificou-se que o modelo com as variáveis AT, Ca, CTC, Al e P são responsáveis por explicar 38,73% a APDA.

Figura 19. Importância relativa para a APDA em função das variáveis explicativas.

4.11. Implicação da APDA no Solo e Sua Estimativa Pelo Turbidímetro

As frações de argila por constituírem tamanhos menores que $2\ \mu\text{m}$, se unem formando maiores agregados compondo fragmentos mais estáveis (Gajda et al., 2016), entretanto ao ser submetido em meio líquido as partículas deveriam permanecer estáveis, dado que, a dispersão da argila é um indicador de má estabilidade do solo e que pode ser ocasionado pelo manejo ou uso inadequado de maquinário nos horizontes superficiais, pela fertilidade do solo, ou ainda, pelos seus constituintes mineralógicos. Além disso, a dispersão da argila em água propicia a erosão do solo, devido a inconsistência dos agregados que quando submetido em água ocorre o arraste das partículas do solo obstruindo o espaço poroso, causando poças de água durante a realização do manejo, considerado excessivamente fraco quando úmido e forte quando seco (Igwe et al., 2006).

Do mesmo modo, Igwe et al. (2006) inferiram a problemática da dispersão da argila nos solos coesos que segundo os autores provoca o impedimento da infiltração da água no solo, consequentemente a condutividade hidráulica, além da redução no crescimento das raízes e emersão das plântulas, os autores depreenderam forte influência da argila dispersa nos solos coesos em que a formação dos coesos ocorre com elevadas quantidades de argila dispersa.

A quantidade de argila dispersa em água é correspondente a entrada de energia aplicada na amostra de solo, em que baixas intensidades empregada é chamada por Dexter e Czy (2000) de Argila prontamente dispersa em água. Outros fatores como a quantidade de íons e cátions associados à partículas de argila podem contribuir para a sua maior ou menor dispersão. Baixos conteúdos de argila dispersa no solo foi revelado por Czyz e Dexter (2002) como um indício de boa qualidade física do solo.

A mensuração da APDA pelo método do turbidímetro, ocorreu a partir de uma extensão de luz, revelando uma convergência direta entre as partículas de argila dispersas em solução e a turbidez. O aparelho determina somente a fração argila dispersa, realçando a sua sensibilidade indicado pela turvação da solução e exibindo a sua efetividade na

determinação da estabilidade dos agregados em água, evidenciando ser esta uma técnica apropriada para este tipo de medição. Também é conferido a este método rapidez e facilidade operacional que diferentemente dos métodos da pipeta e do hidrômetro comumente utilizados, a probabilidade de ocorrer erros de operação é considerada baixa. Faz-se necessário a aplicação do método nos solos brasileiros por se tratar de uma técnica nova, pouco utilizada e sem ter sido executada até o presente momento no Brasil.

4.12. Correlação Entre a APDA e a AT

Verificou-se correlação negativa entre a APDA e a AT e um coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,27 (Figura 20). Este resultado expressa a variabilidade das amostras oriundas de diferentes regiões, contendo diferenças texturais e mineralógicas. A correlação negativa representa o aumento da AT acarretando na diminuição da APDA situação característica da classe dos Latossolos, sendo esta, predominante no território brasileiro e a mais abundante no presente estudo.

Os minerais mais afluentes encontrados nos Latossolos são gibbsita, caulinita, goethita e hematita e estes podem proceder de maneira diferenciada conforme as circunstâncias do seu local de formação (Rodrigues Neto, 1996). Segundo Almeida Neto et al. (2009) há insuficiência de pesquisas que relacionem as características físico-químicas e mineralógicas dos Latossolos, à ocorrência da dispersão das argilas. A gibbsita é considerada o mineral mais relevante na conservação dos agregados quando submetido em meio líquido (Schaefer, 2001).

Sendo assim, solos com maior quantidade de minerais de argila tendem a dispersar menos frações de argila. Correlação negativa entre a argila total e a argila dispersa em água é bem difundida na literatura (Rodrigues Neto, 1996; Ferreira et al., 1999; Schaefer, 2001; Oliveira et al., 2005; Almeida Neto et al., 2009).

Figura 20. Desempenho da correlação entre APDA e AT por regressão.

4.13. Comportamento das Curvas Espectrais

A variação da amplitude de reflectância dos horizontes B e subsuperficiais dos solos de diferentes regiões é representada graficamente através das curvas espectrais dos 68 solos avaliados na região VisNIR-SWIR (350 – 2500 nm) (Figura 21) e MidIR (4000 – 400 cm^{-1}) (Figura 22) evidenciando elevadas discrepâncias na amplitude de reflectância e nas feições das curvas, em razão das diferenças físicas, químicas e mineralógicas dos diferentes solos estudados.

A disposição das curvas influenciadas pela radiação eletromagnética na região VisNIR-SWIR (Figura 21) expõem com maior relevância os minerais de argila presentes no horizonte B das amostras. Isto ocorre devido à baixa intervenção da matéria orgânica neste horizonte, o qual é responsável por restringir a expressividade dos minerais de argila e caulíníticos. A intensidade das curvas não é superior a 0,7. Entre 750 e 950 nm observa-se traços de absorção que representam a influência de óxidos (Madeira Netto et al., 1995) e está de acordo com resultados encontrados por Araújo et al. (2015).

Todas as curvas apresentaram características de caulinita (2200 nm) e gibbsita (2265 nm), assim como, características convexas (inferior a 650 nm) e côncavas de 850 a 900 nm apontando a existência dos óxidos de Fe (Demattê et al., 2014). As curvas apresentaram aspecto ascendente até 850 nm variando em seguida de plano (1250 – 1850 nm) a superficialmente descendente a partir de 1850 nm.

Com relação as diferenças texturais, verifica-se claramente a elevada expressividade de reflectância nos solos mais arenosos e menor amplitude da curva espectral nos solos de textura argilosa, isso se deve a presença dos minerais da fração argila mostrando-se menos expressivas em comparação aos minerais da fração areia do solo, que acaba revestindo as menores partículas.

A curva espectral na região MidIR (Figura 22) apresenta características de absorção nas regiões 3695 a 3400 cm^{-1} , 1600 a 1400 cm^{-1} e 1100 a 400 cm^{-1} causando vibrações devido a presença de minerais de argila silicatados 2:1 e 1:1 (Terra et al., 2015). No final da região do infravermelho médio, os picos de absorção de maior relevância ocorreram de 2200 a 1300 cm^{-1} e de 800 a 400 cm^{-1} referente a presença de quartzo ou filossilicatos.

Segundo Viscarra Rossel et al. (2011) a região espectral MidIR exhibe a influência entre as moléculas amostradas com os processos vibracionais manifestando feições uniformes, por outro lado Bishope et al. (1994) aponta para a justaposição que acontece sutilmente entre as propriedades de absorção, segundo os autores este fato ocorre devido as moléculas dos componentes do solo não revelarem-se de forma simétrica pronunciando-se de forma desordenada.

Figura 21. Comportamento das curvas espectrais na região VisNIR-SWIR (350 – 2500 nm) do horizonte subsuperficial das amostras de solos das regiões Centro-Oeste e Sudeste do Brasil.

Figura 22. Comportamento das curvas espectrais na região MidIR (4000 – 400 cm⁻¹) do horizonte subsuperficial das amostras de solos das regiões Centro-Oeste e Sudeste do Brasil.

4.14. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLSR)

Os gráficos de dispersão exibem os valores preditos versus os valores mensurados para a AT e APDA em VisNIR-SWIR (Figura 23. A e B), MidIR (Figura 23. C e D) e VisNIR-SWIR-MidIR (Figura 23. E e F).

A relação entre AT predita e os dados espectrais revelaram R^2 equivalente a 0,5 nos modelos empregados na análise de regressão, bem como, um RMSE variando de 117 a 126 e um RPIQ oscilando de 188 a 259. A calibração exibiu R^2 0,6 a 0,7, RMSE de 92 a 103 e RPIQ 248 a 252,5 aplicando 2 CPs.

O desempenho do modelo mensurado na faixa espectral MidIR foi superior ($R^2 \geq 0,6$; RMSE ≥ 103 ; RPIQ ≥ 249) em comparação a faixa espectral VisNIR-SWIR ($R^2 \geq 0,6$; RMSE ≥ 102 ; RPIQ ≥ 248) devido a maior emissão de radiação sobre as frações do solo ocorrerem na região do infravermelho médio (MidIR) do espectro promovendo maior vibração sobre as partículas (Janik et al., 1998), enquanto que o comprimento VisNIR-SWIR-MidIR atingiu um resultado levemente melhor ($R^2 \geq 0,7$; RMSE ≥ 92 ; RPIQ ≥ 252).

Para os modelos de predição da AT o desempenho da faixa VisNIR-SWIR foi relativamente mais elevado ($R^2 \geq 0,5$; RMSE ≥ 126 ; RPIQ ≥ 213) em comparação ao MidIR ($R^2 \geq 0,5$; RMSE ≥ 125 ; RPIQ ≥ 188), enquanto que a junção das faixas espectrais VisNIR-SWIR-MidIR obteve resultados superiores ($R^2 \geq 0,5$; RMSE ≥ 117 ; RPIQ ≥ 259).

Vários estudos relacionaram a AT com a curva espectral e obtiveram alta correlação (Viscarra Rossel et al., 2009; Terra et al., 2015; Araújo et al., 2015; Villas-Boas et al., 2016).

Os resultados da análise quantitativa de AT são considerados adequados, tanto para os modelos de predição quanto para os de validação. As respostas obtidas no presente estudo com as reportadas nos estudos anteriores apontam para o funcionamento da espectroscopia em suplementar as técnicas habituais de análise de solos.

Para a APDA os dados espectrais manifestaram um coeficiente de determinação (R^2) ligeiramente discrepantes em que os modelos preditos variaram de 0,6 a 0,9, o RMSE divergiu de 1,5 a 3,7 e o RPIQ de 7,9 a 9,7. Os modelos validados sofreram pequena variação no R^2 de 0,5 a 0,6, RMSE de 3,5 a 3,8 e o RPIQ variou de 10,2 a 11,6 utilizando 2 CPs.

Os modelos de predição e validação evidenciaram um bom comportamento em todas as faixas espectrais avaliadas. A região espectral MidIR obteve um melhor desempenho do modelo predito ($R^2 \geq 0,9$; RPIQ $\geq 9,7$) em comparação a região VisNIR-SWIR ($R^2 \geq 0,7$; RPIQ $\geq 7,9$), a explicação para este resultado é a mesma atribuída à AT e estão de acordo com resultados encontrados por Reeves (2010), Terra et al. (2015), Araújo et al. (2015) ao comparar faixas espectrais do visível ao infravermelho médio, ao mesmo tempo em que o intervalo VisNIR-SWIR-MidIR obteve um desempenho inferior às demais faixas quando apresentadas isoladamente ($R^2 \geq 0,6$; RPIQ $\geq 8,25$).

Os modelos mensurados da APDA sofreram pouca alteração entre as faixas espectrais VisNIR-SWIR ($R^2 \geq 0,5$, RMSE $\geq 3,5$, RPIQ ≥ 11), MidIR ($R^2 \geq 0,6$, RMSE $\geq 3,5$, RPIQ ≥ 10) e VisNIR-SWIR-MidIR ($R^2 \geq 0,5$; RMSE $\geq 3,8$; RPIQ ≥ 10).

A relação da espectroscopia com a APDA é uma técnica nova nunca antes aplicada, e o seu resultado é considerado satisfatório na geração dos modelos concebido nas respectivas regiões espectrais do presente trabalho. Portanto a análise sensorial revelou ser eficiente na explicação da APDA em comparação aos comprimentos de onda do visível ao infravermelho médio.

Figura 23. Regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR) com componentes principais na aferição da AT e APDA nos comprimentos de onda: A) VisNIR-SWIR – AT, B) VisNIR-SWIR – APDA, C) MidIR – AT, D) MidIR – APDA, E) VisNIR-SWIR-MidIR – AT e F) VisNIR-SWIR-MidIR – APDA do horizonte subsuperficial das amostras de solos das regiões Centro-Oeste e Sudeste do Brasil.

5. CONCLUSÃO

1. O turbidímetro mostrou-se ser um método sensível, eficaz de rápida e descomplicada avaliação da APDA, em que uma pequena admissão de energia é exercida, e este fornece valores reais da atual condição em que o solo se encontra, sendo portanto recomendado para futuros trabalhos.
2. A variabilidade nos valores de APDA é resultante da divergência dos solos avaliados no presente estudo. Essas diferenças se estendem a material de origem, manejos e cultivos diferenciados, bem como, condições de clima e relevo, tais diferenças se sucedem em diversidade das características químicas e físicas e por integrarem diferentes regiões e classes de solos, essas dessemelhanças se ampliam à mineralógicas.
3. O conteúdo de argila total dos solos estudados foi a variável mais explicativa da APDA manifestando um aumento da APDA em horizonte B dos Latossolos que conservavam menor conteúdo de AT.
4. Os Neossolos Quartzarênicos que acomodavam menor conteúdo de AT, expressaram maior conteúdo de APDA, tal resposta é explicada pela constituição mineralógica dos diferentes solos.
5. As demais variáveis dependentes da APDA foram Ca, CTC, Al e P e estas revelaram-se mais elucidativas para explicar a APDA quando foram transformadas para logaritmo.
6. A espectroscopia de reflectância mostrou-se efetiva na explicação da APDA com as bandas espectrais nas regiões VisNIR-SWIR ($R^2 = 0,5$) e MidIR ($R^2 = 0,6$) através do PLSR, sendo a região espectral MidIR a que obteve um melhor desempenho em comparação as regiões VisNIR-SWIR. A técnica permite portanto estimar a APDA tanto quanto o turbidímetro.

REFERÊNCIAS

- Adans MJ. Pattern recognition I- unsupervised analysis. In: Chemometrics in analytical spectroscopy. Victoria, RSC Analytical Spectroscopy Monographs, 1995; 92-115.
- Almeida Neto OB, Matos AT, Abrahão WAP, Costa LM, Duarte A. Influência da qualidade da água de irrigação na dispersão da argila de Latossolos. *R Bras Ciência do Solo*. 2009;1571–1581.
- Almeida BG, Donagemma GK, Ruiz HÁ, Braidá JÁ, Viana JHM, Reichert JMM, Oliveira LB, Ceddia MB, Wadt OS, Fernandes RBA, Passos RR, Dechen SCF, Klein VA, Teixeira WG. Padronização de métodos para análise granulométrica no Brasil. Rio de Janeiro: EMBRAPA solos; 2012. (Documentos, 66).
- Demattê JAM, Terra FS. Comportamento espectral de perfis modais dos principais solos de Rafard, Sp. *Bragantia*. 2010;69:249–252.
- Alleoni LRF, Camargo OA. Atributos físicos de latossolos ácricos do norte paulista. *Sci Agric*. 1994;51:321–326.
- Amorim HV. Manual de métodos analíticos para o controle da produção de álcool e açúcar. 2. ed. Piracicaba: Esalq-USP, 1996.
- Araújo SR, Söderström M, Eriksson J, Isendahl C, Stenborg P, Demattê JM. Determining soil properties in Amazonian Dark Earths by reflectance spectroscopy. *Geoderma*. 2015;237–238:308–317.
- Azevedo AC. Inferências sobre a gênese de agregados em Latossolo Vermelho distroférico baseadas na distribuição de agregados. *Rev Ciênc Agrovet*. 2003;2:50-57.
- Baghban AA, Younespour S, Jambarsang S, Yousefi M, Zayeri F, Jalilian FA. How to test normality distribution for a variable : a real example and a simulation study *Applied example*. 2013;4:2–6.
- Barrón V, Mello JWV, Torrent J. Caracterização de óxidos de ferro em solos por espectroscopia de Reflectância Difusa. In: Novais RF, Alvarez VH, Schaefer CEGR. (Ed). Tópicos em ciência do solo. 2000;139-162.
- Ben-Dor E, Banin A. Near-Infrared Analysis as a Rapid Method to Simultaneously Evaluate Several Soil Properties. *Soil Sci Soc Am J*. 1995;59:364–372.
- Ben-Dor E, Heller D, Chudnovsky A. A novel method of classifying profiles in the field using optical means. *Sci Soc Am J*. 2008;72:1113-1123.
- Bishop JL, Lane MD, Dyar MD, Brown AJ. Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: smectites, kaolinite–serpentines, chlorites and micas. *Clay Minerals*. 1994;43:53-54.
- Boardman J. A short history of muddy floods. *L Degrad Dev*. 2010;21:303–309.
- Bouyoucos GJ. Hydrometer Method Improved for Making Particle Size Analyses of Soils¹. *Agron J*. 1962;54:464.
- Brubaker SC, Holzhey CS, Brasher BR. Estimating the water-dispersible clay content of soils. *Soil Sci Soc Am J*. 1992;56:1226–1232.
- Burt R, Reinsch TG, Miller WP. A micro-pipette method for water dispersible clay. *Commun Soil Sci Plant Anal*. 1993;24:2531–2544.
- Calero N, Barrón V, Torrent J. Water dispersible clay in calcareous soils of southwestern Spain. *Catena*. 2008;74:22–30.
- Chagas CDS, Curi N, Duarte MN, Ferreira Da Motta PE, De Lima JM. Orientação das camadas de rochas metapelíticas pobres na gênese de latossolos sob cerrado. *Pesqui Agropecu Bras*. 1997;32:539–548.
- Chang CW, Laird DA, Mausbach MJ, Hurburgh JRCR. Near-infrared reflectance spectroscopy principal components regression analysis of soil properties. *Sci Soc Am J*. 2001;65:480-490.

- Chaves LHG, Queiroz MF, Oliveira EL, Santana EF. Efeito do carbonato de cálcio na dispersão de argila de um Latossolo. *Agrotec*. 1997;19:1-7.
- Christensen BT. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. *Adv Soil Sci*. 1992;20:2-76.
- Coelho MR, Santos HG, Silva EF, Aglio MLD. O Recurso Natural do Solo. In: Manzatto CV. (Org.). *Uso Agrícola dos Solos Brasileiros*. Embrapa Solos. 2002:12.
- Conzen JP. *Multivariate Calibration. A Practical Guide for the Method Development in the Analytical Chemistry*. Bruker Optick GmbH. 2006;2nd ed.
- Correa MM, Ker JC, Mendonça ES, Ruiz HÁ, Bastos RS. Atributos químicos, físicos e mineralógicos de solos da região das várzeas de Souza (PB). *R Bras Ciência do Solo*. 2003;27:311-324.
- Curi N. Lithosequence and toposequence of Oxisols from Goiás and Minas Gerais States, Brazil. 1983. 180p. (Thesis Doctor) - Purdue University.
- Czyz EA, Dexter AR, Terelak H. Content of readily-dispersible clay in some Polish soils. In: *Sustainable Land Management – Environmental Protection* (Eds M. Pagliai, R. Jones), *Adv Geoecol*. 2002;35:115-124.
- Czy EA, Dexter AR. Soil physical properties as affected by traditional , reduced and no-tillage for winter wheat **. 2009;319–326.
- Czyz EA, Dexter AR. Soil physical properties under winter wheat grown with different tillage systems at selected locations. *Int Agrophysics*. 2008;22:191–200.
- Czyż EA, Dexter AR. Mechanical dispersion of clay from soil into water: Readily-dispersed and spontaneously-dispersed clay. *Int Agrophysics*. 2015;29:31–37.
- Daniel KW, Tripathi NK, Honda K. Artificial neural network analysis of laboratory and in situ spectra for the estimation of macronutrients in soils of Lop Buri (Thailand). *Aust J Soil Res*. 2003;41:47-59.
- Day PR. Particle fractionation and particle-size analysis. *Methods Soil Anal Part 1 Phys Mineral Prop Incl Stat Meas Sampl*. 1965;545–567.
- Demattê JAM, Garcia GJ, Prochnow LI. Sua Influência Na Reflectância Espectral De Três Solos Do Estado Do Paraná. *Rev Bras Ciência do Solo*. 1998;22:479–490.
- Demattê JAM, Sousa AA, Alves MC, Nanni MR, Fiorio PR, Campos RC. Determining soil water status and other soil characteristics by spectral proximal sensing. *Geoderma*. 2006;135:179–195.
- Demattê JAM, Bellinaso H, Romero DJ, Fongaro CT. Morphological interpretation of reflectance spectrum (MIRS) using libraries looking towards soil classification. *Sci Agric*. 2014;17:509-520.
- Dexter a R, Czy E a. Effects of Soil Management on the Dispersibility of Clay. 2000;269–272.
- Dexter AR, Richard G, Davy J, Hardy M, Duval O. Clay Dispersion from Soil as a Function of Antecedent Water Potential. *Soil Sci Soc Am J*. 2011;75:444.
- Donagemma G., Campos DVB de, Calderano SB, Teixeira WG, Viana JHM. *Manual de Métodos de Análise de Solo*, 2a Edição. 2011.
- Dontsova KM, Norton LD. Clay dispersion, infiltration, and erosion as influenced by exchangeable Ca and Mg. *Soil Sci*. 2002;167:184–193.
- Embrapa EBDPA. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. Rio Janeiro Embrapa Solos. 2006.
- Etana A, Rydberg T, Arvidsson J. Readily dispersible clay and particle transport in five Swedish soils under long-term shallow tillage and mouldboard ploughing. *Soil Tillage Res*. 2009;106:79–84.

- Ferreira MM, Fernandes B, Curi N. Influência da mineralogia da fração argila nas propriedades físicas de Latossolos da região sudeste do Brasil. *Rev Bras Ciência do Solo*. 1999a;23:515–524.
- Ferreira MM, Fernandes B, Curi N. Mineralogia da fração argila e estrutura de Latossolos da região sudeste do Brasil. *Rev Bras Ciência do Solo*. 1999b;23:507–514.
- Franceschini MHD, Demattê JAM, da Silva Terra F, Vicente LE, Bartholomeus H, de Souza Filho CR. Prediction of soil properties using imaging spectroscopy: Considering fractional vegetation cover to improve accuracy. *Int J Appl Earth Obs Geoinf*. Elsevier B.V.; 2015;38:358–370.
- Franceschini MHD, Demattê JAM, Sato MV, Vicente LE, Grego CR. Abordagens semiquantitativa e quantitativa na avaliação da textura do solo por espectroscopia de reflectância bidirecional no VIS-NIR-SWIR. *Pesqui Agropecu Bras*. 2013;48:1569–1582.
- Frederickson JR. Characterization of hydrated aluminas by infrared spectroscopy: Application to study of bauxite ores. *Anal Chem*. 1954;26:1883-1885.
- Gajda A, Czyż E, Dexter A. Effects of long-term use of different farming systems on some physical, chemical and microbiological parameters of soil quality. *Int Agrophysics*. 2016;165–172.
- Ghasemi A, Zahediasl S. Normality tests for statistical analysis: A guide for non-statisticians. *Int J Endocrinol Metab*. 2012;10:486–489.
- Gomez C, Lagacherie P, Coulouma G. Continuum removal versus PLSR method for clay and calcium carbonate content estimation from laboratory and airborne hyperspectral measurements. *Geoderma*. 2008;48:141-148.
- Green AJ. Particle size analysis. In J.A. McKeague (Ed.) *Manual on soil sampling and methods of analysis*. Can Soc Soil Sci. 1981:4-29.
- Grohmann F, Van Raij B. Dispersão mecânica e pré-tratamento para análise granulométrica de Latossolos argilosos. *Rev Bras Ciência do Solo*. 1977;1:52-53.
- Grömping U. Relative importance for linear regression in R: the package relaimpo. *J Stat Softw*. 2006;17:139–147.
- Haaland DM, Thomas EV. Partial least-square methods for spectral analysis. Relation to other quantitative calibration methods and extraction of qualitative information. *Anal Chem*. 1988;60:1193-1202.
- Hotteling H. Analysis of complex statistical variables into principal componentes. *J Educ Psychol*. 1933;24:25-27.
- HUNT GR, SALISBURY JW. Visible and near infrared spectra of minerals and rocks: II carbonates. *Mod Geology*. 1971;2:195-205.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Mapa de solos do Brasil: escala 1:5.000.000. 2016.
- Igwe C a., Udegbumam ON. Soil properties influencing water-dispersible clay and silt in an Ultisol in southern Nigeria. *Int Agrophysics*. 2009;22:319–325.
- Igwe C a, Okebalama CB. Soil strength of some Central Eastern Nigeria soils and effect of potassium and sodium on their dispersion. 2006;107–112.
- Igwe CA, Zarei M, Stahr K. Clay dispersion of hardsetting inceptisols in Southeastern Nigeria as influenced by soil components. *Commun Soil Sci Plant Anal*. 2006;37.
- Islam K, Singh B, McBratney A. Simultaneous estimation of several soil properties by ultra-violet, visible, and near-infrared reflectance spectroscopy. *Aust J Soil Res*. 2003;41:1101–1114.
- Janik LJ, Skjemstad JO, Merry RH. Can mid infrared diffuse reflectance analysis replace soil extractions? *Aust J Exp Agric*. 1998;38:681.

- Janik LJ, Forrester ST, Rawson A. The prediction of soil chemical and physical properties from mid-infrared spectroscopy and combined partial least-square regression and neural networks. *Chemometr Intell Lab.* 2009;97:179-188.
- Jennings DS, Thomas MD, Gardner W. A new method of mechanical analysis of soils. *Soil Sci.* 1922;14:485-499.
- Kay BD, Dexter AR. Water Content on the Dispersibility of Clay. 1990;671:655–671.
- Ker JC. Latossolos do Brasil: uma revisão. *Geonomos.* 1998;5:17–40.
- Kilmer JR, Alexander LT. Methods of making mechanical analysis of soils. *Soil Sci.* 1949;68:15-24.
- Kosmas, C.S.; Cury, N.; Bryant, R.B.; Franzmeier, D.P. Characterization of iron oxide minerals by second-derivative visible spectroscopy. *Soil Sci Soc Am J.* 1984;48:401-405.
- Krauss, G. Uber eine neue Methode der mechanischen Bodenanalyse. *Internat. Mitt. Bodenk.* 1923;13:147-160.
- Laros J a., Puente-Palacios KE. Validação cruzada de uma escala de clima organizacional. *Estud Psicol.* 2004;9:113–119.
- Lima JM, Curi N, Resende M, Santana DP. Dispersão do material de solo em água para avaliação indireta da erodibilidade de Latossolos. *R Bras Ciência do Solo.* 1990;14:85–90.
- Lima JM, Sharon JA, Nilton. Phosphate-Induced Clay Dispersion as Related to Aggregate Size and Composition in Hapludoxs. 2000;64:892–897.
- Lindeman RH, Merenda PF, Gold RZ. Introduction to bivariate and multivariate analysis. Scott Foresman. 1980.
- Lucambio F. Modelo de regressão linear através de aplicação. 2008;1–25.
- Madeira Netto JS, Bédidi A, Cervelle B, Flay N. Spectral (MIR) determination of kaolinite and gibbsite contents in lateritic soils. *C R Acad Sci Series II A.* 1995;321:119-128.
- Madeira Netto J da S, Baptista GM de M. Reflectância espectral de solos. 2000. p. 55.
- McCarty GW, Reeves III JB, Reeves VB, Follett RF, Kimble JM. Mid-infrared and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil carbon measurements. *Soil Sci Soc Am J.* 2002;66:640-646.
- Martens H, Naes T. Multivariate Calibration. JWS. 1989;419.
- Meloni RBS. Classificação de imagens de sensoriamento remoto usando SVM. [Dissertação]. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro; 2009.
- Miller WP, Miller DM. A micro-pipette method for soil mechanical analysis. *Commun Soil Sci Plant Anal.* 1987;18:1-15.
- Myers VI, Allen WA. Electrooptical remote sensing methods as nondestructive testing and measuring techniques in agriculture. *Appl Opt.* 1968;7:1818-1838.
- Oliveira TS, Costa LM, Schaefer CE. Water-dispersible clay after wetting and drying cycles in four Brazilian oxisols. *Soil Tillage Res.* 2005;83:260–269.
- Oliveira S. Inferência e análise de resíduos e de diagnósticos em modelos lineares generalizados. [Monografia]. Juiz de Fora: Universidade Federal de Juiz de Fora; 2013.
- Oztuna D, Elhan AH, Tuccar E. Investigation of four different normality tests in terms of type 1 error rate and power under different distributions. *Turk J Med Sci.* 2006;36:171-176.
- Paiva AQ, Souza LS, Ribeiro AC, Costa LM. Propriedades físico-hídricas de solos de uma topossequência de tabuleiro do Estado da Bahia. *Pesqui Agropecu Bras.* 2000;35:2295-2302.
- Pearson K. On lines and planes of closes fit to a system of points in space. *Philos Mag.* 1901;2:557-572.
- Pereira TTC, Ker JC, Schaefer CEGR, de Barros NF, Neves JCL, Almeida CC. Gênese de latossolos e cambissolos desenvolvidos de rochas pelíticas do grupo bambuí - minas gerais. *Rev Bras Cienc do Solo.* 2010;34:1283–1295.

- Pratt JW. "Dividing the Indivisible: Using Simple Symmetry to Partition Variance Explained." In T Pukkila, S Puntanen (eds.), "Proceedings of Second Tampere Conference in Statistics,". 1987;245-260.
- Reeves JB. Near- versus mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil analysis emphasizing carbon and laboratory versus on-site analysis: Where are we and what needs to be done? *Geoderma*. Elsevier B.V.; 2010;158:3–14.
- R Studio. R: A language and environment for statistical computing. Boston: R Foundation for Statistical Computing. [Acessado em: 10 jul. 2016]. Disponível em: <www.rstudio.com>.
- Raij Bvan. Determinação do ponto de carga zero em solos. *Bragantia*. 1973;32:337-347.
- Raij Bvan, Quaggio JA. Métodos de análise de solo para fins de fertilidade. Instituto Agrônomo de Campinas: IAC; 1983:31. (Boletim Técnico, 81).
- Reeves III JB, McCarty GW, Meisinger JJ. Near infrared reflectance spectroscopy for the analysis of agricultural soils. *J Near Infrared Spectrosc*. 1999;7:179-193.
- Reeves III JB, Smith DB. The potential of mid and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for determining major and trace-element concentrations in soils from a geochemical survey of North America. *Appl Geochem*. 2009;24:1472-1481.
- Rodrigues Neto A. Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas de solos brasileiros. [Dissertação]. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa; 1996.
- Rodrigues C, Oliveira VÁ De, Silveira PM Da, Santos GG. Chemical dispersants and pre-treatments to determine clay in soils with different mineralogy. *Rev Bras Ciência do Solo*. 2011;35:1589–1596.
- Robinson GW. A new method for the mechanical analysis of soils and other dispersions. *J Agric Sci*. 1922;12:306-321.
- Sales LEO, Carneiro MAC, Severiano EC, Oliveira GC, Ferreira MM. Qualidade física de Neossolo Quartzarênico submetido a diferentes sistemas de uso agrícola. *Cienc Agrotec*. 2010;34:667-674.
- Schaefer CER. Brazilian Latosols and their B horizon microstructure as long-term biotic constructs. *Aust J Soil Res*. 2001;39:909-926.
- Schaefer C, Fabris JD, Ker JC. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. *Clay Miner*. 2008;43:137–154.
- Seta AK, Karathanasis AD. Water dispersible colloids and factors influencing their dispersibility from soil aggregates. *Geoderma*. 1996;74:255–266.
- Sherman DM, Waite TD. Eletronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near UV. *Am Mineral*. 1985;70:1262-1269.
- Short NM. The remote sensing tutorial. [Acessado em: 11 abr. 2016]. Disponível em: <<http://www.fas.org/irp/imint/docs/rst/front/overview>>.
- Sobral TEL, Barreto G. Análise dos critérios de informação para a seleção de ordem em modelos auto-regressivos. In: 10ª Conferência Brasileira de Dinâmica, Controle e Aplicações; DINCON, 2011.
- Sorensen LK, Dalsgaard S. Determination of Clay and Other Soil Properties by Near Infrared Spectroscopy. *Soil Sci Soc Am J*. 2005;69:159-167.
- Soriano-Disla JM, Janik LJ, Viscarra Rossel R a, Macdonald LM, McLaughlin MJ. The Performance of Visible, Near-, and Mid-Infrared Reflectance Spectroscopy for Prediction of Soil Physical, Chemical, and Biological Properties. *Appl Spectrosc Rev*. 2014;49:139–186.
- Spera ST, Denardin JE, Escosteguy PAV, Santos HP Dos, Figueroa EA. Dispersão de argila em microagregados de solo incubado com calcário. *Rev Bras Ciência do Solo*. 2008;32:2613–2620.

- Tavares Filho J, Barbosa GMDC, Ribon AA. Water-dispersible clay in soils treated with sewage sludge. *Rev Bras Ciência do Solo*. 2010;34:1527–1534.
- Terra FS. Espectroscopia de reflectância do visível ao infravermelho médio aplicada aos estudos qualitativos e quantitativos do solo. [Tese]. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiróz”, Universidade de São Paulo; 2011.
- Terra FS, Demattê JAM, Viscarra Rossel RA. Spectral libraries for quantitative analyses of tropical Brazilian soils: Comparing vis-NIR and mid-IR reflectance data. *Geoderma*. Elsevier B.V.; 2015;255–256:81–93.
- Transectos D, Parque NO. Seção V - Gênese , Morfologia E Classificação Do Solo. 2003;469–481.
- Torrent, J.; Barrón, V. Laboratory measurements of soil color: theory and practice. In: Bigham JM, Ciolkosz EJ. (Ed). *Soil Color: Soil Sci Soc Am J*. 1993;21-33.
- Varmuza K, Filmoser P. *Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics*. Taylor & Francis: Boca Raton. 2009.
- Vasques GM, Grunwald S, Sickman JO. Comparison of multivariate methods for inferential modeling of soil carbon using visible/near-infrared spectra. *Geoderma*. 2008;146:14–25.
- Villas-Boas PR, Romano RA, de Menezes Franco MA, Ferreira EC, Ferreira EJ, Crestana S, Milori DMBP. Laser-induced breakdown spectroscopy to determine soil texture: A fast analytical technique. *Geoderma*. Elsevier B.V.; 2016;263:195–202.
- Viscarra Rossel RA, Walvoort DJJ, McBratney AB, Janik LJ, Skjemstad JO. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma*. 2006;131:59–75.
- Viscarra Rossel RA. Robust modelling of soil diffuse reflectance spectroscopy by “bagging partial least square regression”. *J Near Infrared Spectrosc*. 2007;15:39-47.
- Viscarra Rossel RA, Cattle SR, Ortega A, Fouad Y. In situ measurements of soil colour, mineral composition and clay content by vis-NIR spectroscopy. *Geoderma*. Elsevier B.V.; 2009;150:253–266.
- Viscarra Rossel RA, Behrens T. Using data mining to model and interpret soil diffuse reflectance spectra. *Geoderma*. 2010;158:46-54.
- Viscarra Rossel RA, Webster R. Discrimination of Australian soil horizons and classes from their visible–near infrared spectra. *Eur J Soil Sci*. 2011;62:637-647.
- Viscarra Rossel RA, Webster R. Predicting soil properties from the Australian soil visible–near infrared spectroscopic database. *Eur J Soil Sci*. 2012;63:848-860.
- Vitorino ACT, Ferreira MM, Oliveira GC De, Dias Júnior MDS, Sá MAC De, Lima JM, Curi N. Níveis De Energia Ultra-Sônica Na Dispersão De Argila Em Solos Da Região De Lavras (Mg). *Ciência e Agrotecnologia*. 2001;25:1330–1336.
- Walkey A, Black IA. An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci*. 1934;37:29-38.
- Williams, P.C. Variables affecting near-infrared reflectance spectroscopy analysis. In: Williams PC, Norris KH (Ed). *Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries*. St. Paul: American Association of Cereal Chemists; 1987.
- Wold, S, Martens H, Wold H. The multivariate calibration problem in chemistry solved by the PLS method. In: A Ruhe, B Kagstrom (Ed). *Proceedings of the Conference on Matrix Pencils, Lectures Notes in Mathematics*; 1983.
- Yap BW, Sim CH. Comparisons of various types of normality tests. *J Stat Comput Simul*. 2011;81:2141-2155.

Yuan XZ, Pan G, Chen H, Tian BH. Phosphorus fixation in lake sediments using LaCl_3 -modified clays. *Ecol Eng.* 2009;35:1599-1602.