

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Procedimento para uniformização de espectros de solos
(VIS-NIR-SWIR)**

Danilo Jefferson Romero

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

**Piracicaba
2015**

Danilo Jefferson Romero
Engenheiro Agrônomo

Procedimento para uniformização de espectros de solos (VIS-NIR-SWIR)

Orientador:
Prof. Dr. **JOSÉ ALEXANDRE MELO DEMATTÊ**

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

Piracicaba
2015

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

Romero, Danilo Jefferson

Procedimento para uniformização de espectros de solos (VIS-NIR-SWIR) / Danilo
Jefferson Romero. - - Piracicaba, 2015.

53 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Protocolo 2. Padronização 3. Espectroradiometria 4. Predição de argila I. Título

CDD 631.41
R763p

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

Aos meus avós José Jefferson & Wilma
Maria, Sebastião & Anazira, **dedico**.

AGRADECIMENTOS

À Deus;

À Universidade de São Paulo (USP), à Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ) e ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas pela oportunidade concedida de realizar o Mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro com a concessão da bolsa de estudos

Ao professor Dr. José Alexandre M. Demattê que conferiu essa oportunidade. Ao Dr. Luiz Eduardo Vicente Dra. Célia Regina Grego da Embrapa Monitoramento por Satélite pela disponibilidade das amostras.

A special thank you to Professor Eyal Ben Dor, his technical, knowledge and help.

Ao professor Dr. Peterson Fiorio e a equipe do TopoGeo, pela disposição do laboratório e equipamentos indispensáveis ao estudo, principalmente ao Maurício Martello, Pedro Barros, Taila Strabeli e Tiago Tavares, pela parceria.

Ao GeoCiS (<http://esalqgeocis.wix.com/geocis>), todos os estagiários que fizeram parte do grupo durante esse período e aos amigos Arnaldo Barros, Bruna Gallo, Caio Fongaro, João Brasileiro, Karina Marques, Luiz Bedin, Luis Gonzaga, professora Marilusa Lacerda, Marcus Sato, Veridiana Sayão, incluindo o Mateus Eitelwein, agradeço pela amizade, por todas discussões, debates e conversas, pelas atividades de campo realizadas (inesquecíveis), e todos os momentos simples de união e confraternização.

Agradeço a parceria, paciência, cumplicidade, sintonia e amizade da Winnie Fernandes e da Juliani Barbosa, partilhando incontáveis horas de internet e conversas. Ao professor Tiago Ferreira e Gabriel Nóbrega, agradeço o incentivo e apoio.

À minha Família, agradeço o amor incondicional.

Eternamente grato às amizades realizadas e fortalecidas durante esse período e que durem por bons longos anos.



SUMÁRIO

RESUMO.....	11
ABSTRACT	13
1 INTRODUÇÃO	15
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	21
2.1 Obtenção dos espectros.....	22
2.2 Padronização dos espectros	25
2.3 Análise de variância (ANOVA)	25
2.4 Predição de argila	26
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
3.1 Caracterização das curvas espectrais.....	29
3.2 Análise de Variância (ANOVA).....	33
3.3 Predição de argila	42
4 CONCLUSÕES	47
REFERÊNCIAS.....	49

RESUMO

Procedimento para uniformização de espectros de solos (VIS-NIR-SWIR)

As técnicas de sensoriamento remoto têm evoluído dentro da ciência do solo visando superar as limitações de tempo e custo das análises químicas tradicionalmente utilizadas para quantificação de atributos do solo. As análises espectrais há muito tempo têm provado serem alternativas para complementar às análises tradicionais, sendo consideradas atualmente uma técnica consolidada e de ampla utilização. Os estudos em pedologia espectral têm utilizado os comprimentos de onda entre 350 a 25000 nm, porém, têm se detido com mais frequência na região de 350 a 2500 nm, a qual é dividida em Visível (VIS - 350 a 700 nm), infravermelho próximo (NIR - 700 a 1000 nm), e infravermelho de ondas curtas (SWIR - 1000 até 2500 nm). A exemplo das técnicas laboratoriais tradicionalmente utilizadas em análises de solos, faz-se necessário estabelecer padrões visando a comunicação científica a nível mundial em espectroscopia de solos. Com vista ao futuro da espectroscopia de solos, desenvolveu-se este estudo afim de se avaliar o efeito do uso de amostras padrões na aquisição de dados espectrais de amostras de solos tropicais em três diferentes geometrias de aquisição em três espectrorradiômetros (350 – 2.500 nm). 97 amostras de solos registrados na Biblioteca Espectral de Solos do Brasil (BESB) provenientes do Estado do Mato Grosso do Sul, cedidas pelo projeto AGSPEC foram utilizadas no estudo e duas amostras mestre brancas utilizadas como padrões de referência, sendo estas oriundas das dunas das praias de Wylie Bay (WB – 99 % quartzo) e Lucky Bay (LB – 90 % quartzo e 10 % aragonita), no sudoeste da Austrália. Para avaliar a padronização, as morfologias das curvas espectrais foram observadas quanto curvatura, feições, albedo; complementando as observações descritivas, as diferenças de reflectância entre os tratamentos utilizados (Sensor x Geometria x Correção) foram estudadas pela análise de variância e pelo teste de Tukey a 5 % de significância em três bandas espectrais médias (VIS-NIR-SWIR); e a modelagem para quantificação de teores de argila por meio da regressão por mínimos quadrados parciais ("partial least squares regression", PLSR), com validação cruzada (Cross Validation) para cada configuração e outra simulando uma biblioteca espectral mista, composta por combinações entre as configurações. O método de padronização proposto reduz as diferenças entre espectros obtidos em diferentes sensores e geometrias. A predição de argila por uma biblioteca espectral utilizando dados com diferentes configurações é favorecida pela padronização, passando de um de 0,83 para um de 0,85 após a correção, indicando a validade da unificação dos espectros pela técnica proposta.

Palavras-chave: Protocolo; Padronização; Espectroradiometria; Predição de argila

ABSTRACT

Proceeding for standardization of soils spectra (VIS-NIR-SWIR)

Remote sensing techniques have evolved within the soil science aiming to overcome time and cost limitations of chemical analysis traditionally used for quantification of soil properties. Spectral analysis have long proven to be alternatives to supplement traditional analysis, currently being considered a mature technique and widely applied. Studies on spectral pedology have used the wavelength between 350 to 25000 nm, however, have held more often in the region of 350 to 2500 nm, which is divided into visible (VIS - 350 to 700 nm), near infrared (NIR - 700 to 1000 nm) and short wave infrared (SWIR - 1000 to 2500 nm). As traditional laboratory techniques used in soil analysis, it is necessary to establish standards aimed at worldwide scientific communication in soils spectroscopy. Going forward soil spectroscopy, this study was developed in order to evaluate the effect of using standard samples in the acquisition of spectral data of tropical soil in three different geometries acquisition in three spectroradiometers (350-2500 nm). 97 soil samples documented in Brazilian Soils Spectral Library (BESB) from Mato Grosso do Sul State, provided by the AGSPEC project were used in the study and two white master samples used as reference standards, which are from the beaches dunes of Wylie Bay (WB - 99% quartz) and Lucky Bay (LB - 90% quartz and 10% aragonite) in southwestern Australia. To judge the standardization, the morphologies of the spectral curves were observed for curvature, absorption features, albedo; complementing the descriptive observations, the reflectance differences between the configurations (Sensor x Geometry x Correction) were studied by analysis of variance and Tukey test at 5% significance in three average spectral bands (VIS-NIR-SWIR); and modelling for quantification of clay through regression by partial least squares (PLSR) with cross-validation for each configuration and another simulating a mixed spectral library, consisting of combinations of situations. The method proposed standardization reduces differences between spectra obtained from different sensors and geometries. The prediction of clay by a spectral library using data with different settings is favoured to standardize, from R^2 of 0.83 to 0.85 after correction, indicating the validity of the unification of the spectra by the proposed technique.

Keywords: Protocol; Standardization; Spectroradiometry; Clay prediction

1 INTRODUÇÃO

A evolução do conhecimento acerca do Solo tem evidenciado uma crescente demanda por medidas mais eficientes no estudo e aplicação da ciência para o uso adequado deste recurso natural. As novas estratégias têm suplantado a antiga visão do solo como mero manto de rochas intemperizadas e sistema abiótico onde plantas podem crescer (BOCKHEIM et al., 2005), dando lugar à novas interpretações e valoração do solo como recurso natural não renovável, finito.

O entendimento do solo como corpo tridimensional inserido na paisagem resultante de fatores e processos que atuam sobre ele teve um grande marco nos estudos desenvolvidos por Dokuchaev (1846-1903). A formalização da “equação do solo” por Jenny (1941) ($S = f(\text{cl, o, r, p, t})$), destaca os fatores (Clima; Organismos; Relevo; Material de Origem e Tempo) que definem os solos e reafirma o estudo de solos como ciência matematizável.

Na 12ª edição do “Keys of Soil Taxonomy”, o solo é tratado como um corpo natural tridimensional, contínuo e dinâmico formado por constituintes orgânicos e minerais (Soil Survey Staff, 2014), agindo como interface dinâmica entre as quatro grandes esferas ecológicas: atmosfera, biosfera, litosfera e hidrosfera. Nesse contexto, reconhece-se a fundamental importância que há na preservação e na adequação do manejo do solo para minimizar grandes problemas mundiais como segurança alimentar, degradação ambiental, mudanças climáticas, escassez de água e preservação da biodiversidade animal e vegetal (WILDING; LIN, 2006; SANCHEZ et al., 2009).

A difusão mundial deste novo conceito de solo tem alertado à importância e complexidade intrínsecos às interpretações do corpo solo, provocando mudanças na maneira de realizar estudos, levantamentos e representação de classes e atributos do solo (BUOL et al., 2011). A representação dos solos em mapas é utilizada como base para o planejamento de diversas atividades, agrícolas e não agrícolas, tais como: planejamento rural; capacidade de uso da terra; grupos de manejo e ambientes de produção; conservação da biodiversidade; gestão de riscos ambientais; construção civil (LEGROS, 2006; DEMATTÊ; DEMATTÊ, 2009). Entretanto, o mapeamento de solos por vezes é limitado pelo elevado custo, pois requer trabalho altamente especializado em campo e inúmeras análises laboratoriais onerosas. No Brasil, por exemplo, apenas 0,25 % dos solos estão mapeados em

nível semi-detalhado (1:100.000) ou detalhado (1:20.000) (MENDONÇA-SANTOS; SANTOS, 2007), níveis utilizados no planejamento do uso da terra. De tal modo, ficam evidentes as limitações impostas ao uso adequado dos solos, tanto no âmbito nacional quanto internacional.

As técnicas de sensoriamento remoto têm evoluído dentro da ciência do solo visando superar as limitações de tempo e custo das análises tradicionalmente utilizadas. Além disso, a natureza da análise remota sugere uma possível solução para redução aos resíduos (reagentes) químicos frequentemente gerados pelas análises convencionais de solo (MALLEY; MARTIN; BEN DOR, 2004; VISCARRA ROSSEL et al., 2006; NANNI; DEMATTÊ, 2006; VISCARRA ROSSEL et al., 2011), podendo ser consideradas como parte da “química verde”, uma vez que reduzem impactos ambientais gerados por análises laboratoriais (ARMENTA; GARRIGUES; DE LA GUARDIA, 2008; GAŁUSZKA; MIGASZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2013). Uma alternativa às análises tradicionais é a espectroscopia de reflectância nas regiões do visível e infravermelho próximo e de ondas curtas (VIS-NIR-SWIR) considerada uma técnica rápida, de baixo custo, ambientalmente adequada, não destrutiva e repetível (VISCARRA ROSSEL et al., 2006; SORIANO-DISLA et al., 2014).

O uso destes sensores é baseado na interação da radiação eletromagnética com os alvos de interesse sem contato direto e de forma não destrutiva (JENSEN, 2006; ELACHI; VAN ZYL, 2006), a qual varia em função da estrutura molecular e da composição atômica de cada alvo. Cada interação resulta em absorção, refração ou reflexão da energia recebida em faixas do espectro (STENBERG et al., 2010), caracterizando a assinatura espectral do alvo.

O estudo de solos por meio de assinaturas espectrais, denominado “Pedologia Espectral” (DEMATTÊ; TERRA, 2014), possibilita análises descritivas e interpretações acerca das propriedades e características dos mesmos e até mesmo inferências sobre as possíveis classes de solo (DEMATTÊ et al., 2014). Os estudos em pedologia espectral têm utilizado a região espectral de 350 a 25000 nm, porém, têm se detido com mais frequência na região de 350 a 2500 nm, a qual é dividida em Visível (VIS - 350 a 700 nm), infravermelho próximo (NIR - 700 a 1000 nm), e infravermelho de ondas curtas (SWIR - 1000 até 2500 nm) (MULDER et al., 2011).

Os resultados das interações energia alvo podem ser estudados a partir de feições de absorção características observadas nas assinaturas espectrais, pois, feições ocorrem em comprimentos de onda específicos em função da afinidade da

energia que atinge o solo e das propriedades do mesmo. Os óxidos de Fe, principalmente hematita e goetita, influenciam fortemente a região do visível (350 a 700 nm), expressando as cores observadas no solo. Essa região também é influenciada pelos cromóforos da matéria orgânica que conferem coloração escura ao solo (STENBERG et al., 2010). A radiação infravermelha (700 a 2500 nm) ativa vibrações entre átomos, interagindo nas ligações atômicas, onde cada uma absorve a energia diferentemente. As principais ligações que absorvem energia da radiação infravermelha no solo são: O-H, C-H, N-H, C=O, C-N, N-O e C=C (NOCITA et al., 2015). Os principais cromóforos são OH na água, adsorvidos nos argilominerálias, matéria orgânica e na constituição de outros minerais como óxidos, carbonatos e sais (BEN DOR; IRONS; EPEMA, 1999). Essas absorções energéticas dos grupamentos OH da água livre ocorrem em 1455 e 1915 nm, e OH na fração argila ocorre em 1415 e 2207 nm.

Um único espectro contém informações de diversos componentes do solo, e o mesmo espectro pode ser utilizado diversas vezes para cada componente (ISLAM; SINGH; MCBRATNEY, 2003), como umidade do solo, composição granulométrica (argila e areia), matéria orgânica, capacidade de troca de cátions (CTC), cátions trocáveis (Ca, Mg), pH, Nitrogênio, e até poluentes metálicos como As, Cd, Hg e Pb (VISCARRA ROSSEL et al., 2006; SORIANO-DISLA et al., 2014). No entanto, o reconhecimento de padrões, a matematização das influências e interpretação destas para cada atributo do solo exige um grande esforço do meio científico.

Em estudos de espectroscopia, são utilizados conjuntos de espectros chamado de Biblioteca Espectral de Solos, que são desenvolvidas em diversas regiões do mundo no sentido de embasar a expansão do uso da espectroscopia em ciência do solo. Recentemente pesquisadores brasileiros lançaram o projeto “Biblioteca Espectral de Solos do Brasil” (BESB), atualmente com cerca de 22.000 espectros de amostras de solos e em franco crescimento por meio de parcerias no âmbito nacional (BELINASSO; DEMATTÊ; ROMEIRO, 2010; SATO, 2015; [<http://bibliotecaespectral.wix.com/esalq>]). No entanto, a unificação de informações em bancos de dados precisa garantir padronização dos métodos de preparo de amostras, bem como das especificações dos instrumentos e procedimentos de aquisição de dados espectrais, o que não acontece em um panorama mundial (NOCITA et al., 2015; SORIANO-DISLA et al., 2014). Hruschka (1987) e Ge et al. (2011) destacam a influência do equipamento e da amostragem durante a aquisição

do espectro, entre eles, aspectos como calibração e performance do sensor, integridade das fibras óticas, fonte de iluminação, geometria de aquisição (sensor, luz, amostra), quantidade de leituras, umidade da amostra, além de fatores externos tais como temperatura, umidade relativa do ar e operador como determinantes da qualidade das assinaturas espectrais mensuradas.

A exemplo das técnicas laboratoriais tradicionalmente utilizadas em análises de solos, faz-se necessário estabelecer padrões visando a comunicação científica a nível mundial em espectroscopia de solos. Até meados da década de 60 as análises tradicionais não seguiam padrões nacionais, sendo realizadas de acordo com recomendações estaduais ou regionais. Nesta mesma década, uma parceria entre Ministério da Agricultura nacional e a Universidade da Carolina do Norte incitou a padronização dos métodos de análises dos laboratórios brasileiros, de forma não estática quanto a métodos alternativos, considerando pequenas variações devidas às particularidades dos solos de cada região (van RAIJ et al, 2001). Os autores destacam ainda: “a busca por uniformidade não deve impedir o progresso e a adoção de alternativas substancialmente melhores”.

As análises espectrais há muito têm provado ser alternativas para complementar às análises químicas tradicionais, considerado atualmente uma técnica consolidada (Ben Dor et al., 2008) e que também demandam o uso de amostras em branco para calibração dos equipamentos (SPRINGSTEEN, 1998). Não obstante, as técnicas carecem ainda de métodos definitivos de preparo das amostras e obtenção dos espectros a fim de que se possibilitem a comunicação entre bibliotecas espectrais e entre pesquisadores da área (PIMSTEIN; NOTESCO; BEN DOR ,2011).

Jung, Götze e Glässer, (2012) responsáveis pelo SpecTour, realizaram um levantamento com diferentes laboratórios de diversos países da Europa, Estados Unidos e Israel e mostram que as variações nas geometrias e obtenção dos espectros são diversas, variando de 1 a 6 lâmpadas, de 6,5 a 2000W e distancias entre menores de 1 cm a 140 cm. Devido a tamanhas variações entre equipamentos e geometrias, tem sido importante caracterizar essas diferenças e estabelecer um procedimento simples para padronização que permita o uso unificado das bibliotecas espectrais de solos a nível mundial (PRICE, 1994).

Em sua revisão sobre calibração de modelos multivariados, Feudale et al. (2002) mostraram que as técnicas de Padronização Direta (DS), de Piecewise (PS),

os algoritmos de Shenk e Westerhaus e outros métodos como redes neurais artificiais (ANN), que são utilizadas para padronização em quimiometria não ofereceram uma padronização completa de modelos multivariados para diferentes instrumentos. Segundo Pimstein, Natesco e Ben Dor (2011), devido à grande variação entre os espectros de solos, técnicas que utilizam várias amostras padronizadas, como na indústria de alimentos, não são viáveis.

Jung, Götze e Gläbe, (2009) sugerem então o uso de uma amostra mestre como referência branca e Pimstein, Natesco e Ben Dor (2011) e Ben Dor, Ong e Lau, (2015), nessa mesma linha, demonstraram que se pode reduzir significativamente as diferenças entre os espectros de mesmas amostras obtidas em diferentes instrumentos. A utilização de métodos de referência para padronização dos espectros de solos apresenta-se como o primeiro passo para aproximar as bibliotecas espectrais e favorecer o compartilhamento de informações, podendo assim, unificar as informações globais e abrir novas possibilidades, alavancando a espectroscopia de solos.

Os procedimentos utilizando amostras mestre brancas precisam ser expandidos e exaustivamente testados à nível mundial afim de que se possam tomar decisões fortemente embasadas quanto aos novos rumos da padronização de métodos em espectroscopia de solos. O Brasil, figurando como referência no estudo de solos tropicais, é peça chave à franca expansão dos métodos de padronização propostos por Pimstein, Natesco e Ben Dor (2011) e Ben Dor, Ong e Lau (2015).

Face ao exposto e à hipótese de que com o uso de amostras mestre brancas é possível estabelecer padrões que uniformizem os resultados obtidos em diferentes geometrias de aquisição. Com vista ao futuro da espectroscopia de solos, desenvolveu-se este estudo afim de se avaliar o efeito do uso de amostras padrões na aquisição de dados espectrais de amostras de solos tropicais em diferentes geometrias de aquisição em três espectrorradiômetros (350 – 2.500 nm).

2 MATERIAL E MÉTODOS

Amostras da camada de 0-20 cm de 97 solos registrados na Biblioteca Espectral de Solos do Brasil (BESB) (FRANCESCHINI et al., 2013; SATO, 2015; <http://bibliotecaespectral.wix.com/esalq>) provenientes do Estado do Mato Grosso do Sul (Figura 1), cedidas pelo projeto AGSPEC (Agricultura e Espectroscopia de Reflectância), desenvolvido na Embrapa Monitoramento por Satélite (2013), foram utilizadas neste estudo.

Em termos de classes de solo, têm-se que 75 amostras que estão localizadas em área de Latossolo Vermelho Distroférico típico, textura muito argilosa e argilosa (MOTTA et al., 2010); 18 amostras em Latossolo Vermelho Distrófico típico de textura média (OLIVEIRA et al., 2009); 4 amostras em associação de Latossolo Vermelho Eutroférico, pouco profundo, argiloso + Latossolo Vermelho Eutroférico argiloso ou muito argiloso (PROJETO RADAMBRASIL, 1982).

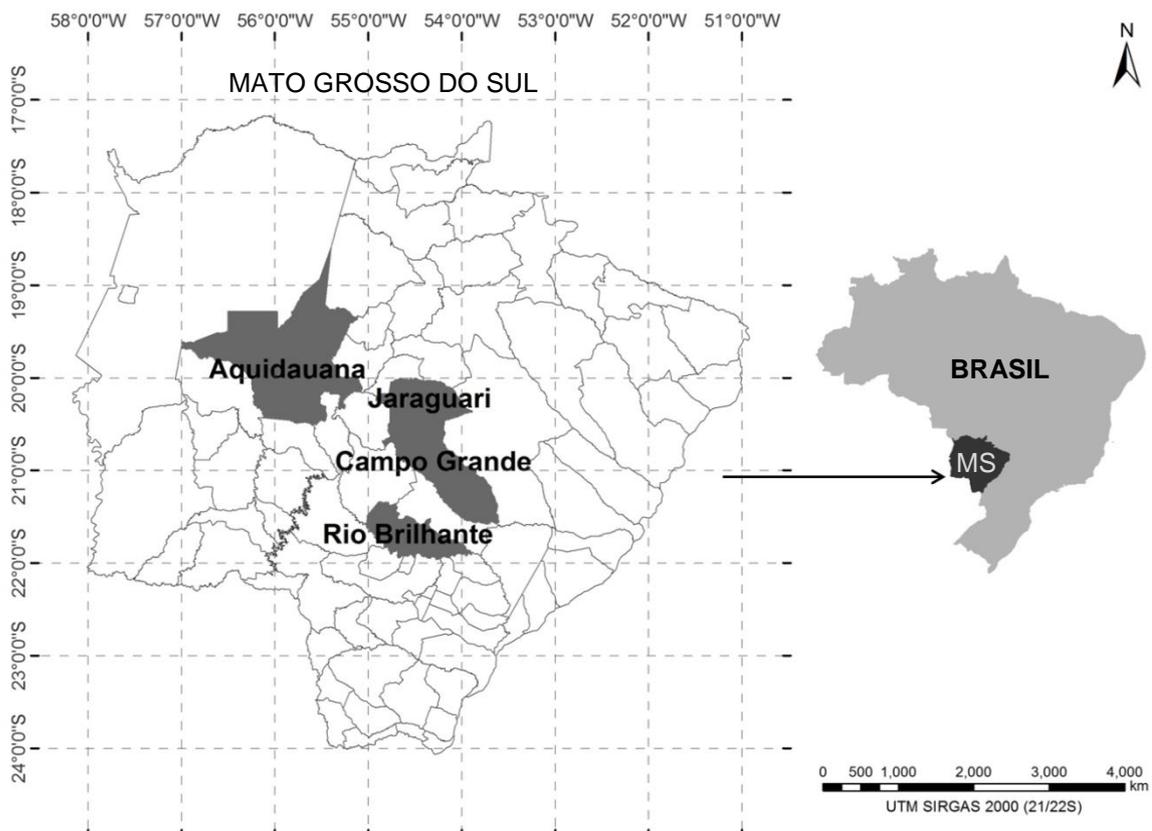


Figura 1 – Localização dos municípios onde foram realizadas amostragem

A composição granulométrica foi determinada por Franceschini et al. (2013) seguindo a metodologia: para a determinação da composição granulométrica, as

amostras foram secas à 45 °C por 48 horas, moídas e peneiradas em malha de 2 mm. Em seguida, alíquotas de 40 g das amostras foram dispersas em 250 mL de solução, com 4 g L⁻¹ de hidróxido de sódio e 10 g L⁻¹ de hexametáfosfato de sódio, e agitadas por 16 horas a 120 rpm. Ao final da dispersão, a fração areia total foi separada por uma peneira com malha de 0,053 cm de abertura. O material retido na peneira foi lavado e seco em estufa a 105°C por 24 horas para ser pesado. O restante da suspensão contendo as frações silte e argila, foi recolhido em proveta de 1 L, e o volume foi completado com água destilada. A suspensão foi homogeneizada por 30 segundos e deixada repousando por 24 horas para a decantação. A fração argila foi estimada pela leitura do densímetro conforme Bouyoucos (1962). A fração silte foi obtida pela dedução das frações argila e areia do total para a amostra. De posse dos teores de argila (g kg⁻¹), os solos foram agrupados em: Classe 1 - teor de argila superior ou igual 350; Classe 2 - teor de argila entre 150 e 350; e Classe 3 - teor de argila inferior a 150.

As amostras mestre brancas utilizadas como padrões de referência foram propostas por Ben Dor, Ong e Lau (2015), as quais são oriundas das dunas das praias de Wylie Bay (WB – 99 % quartzo) e Lucky Bay (LB – 90 % quartzo e 10 % aragonita, um carbonato de cálcio), sudoeste da Austrália. Esses materiais possuem comportamento espectral semelhante ao solo, pois o quartzo é o principal mineral presente neste, são abundantes e de baixo custo, e são considerados estáveis quanto ao tempo e composição, o que viabiliza o uso como padrões em nível mundial.

2.1 Obtenção dos espectros

Os espectros de reflectância das 97 amostras foram adquiridos com três espectrorradiômetros na faixa de 350 a 2.500 nm dispostos em três geometrias com três repetições, realizadas em momentos distintos e compostas por 50 leituras cada repetição (Figura 2). Todos os sensores possuem resolução espectral de 3 nm até o comprimento de onda de 700 nm e de 10 nm entre 700 e 2500 nm, com intervalos de amostragem de 1,4 nm até 1000 nm e de 2 nm até 2500 nm (Analytical Spectral Devices - ASD, Boulder, CO, EUA). Os três sensores estão localizados na Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo (ESALQ/USP). O sensor 1 (S1) pertence ao Departamento de Engenharia de Biossistema, e os sensores 2 e 3 (S2 e S3), ao Departamento de Ciência do Solo (Tabela 1).

Tabela 1- Nomenclatura dos instrumentos e localização

Instrumento	Laboratório	Modelo	Calibração ²
S1	Departamento de Engenharia de Biossistema (ESALQ/USP) ¹	FieldSpec 3 FS3 350-2500	12/out/2010
S2	Departamento de Ciência do Solo (ESALQ/USP)	FieldSpec Pro FSP 350-2500	15/jun/2011
S3	Departamento de Ciência do Solo (ESALQ/USP)	FieldSpec 3 FS3 350-2500	30/mar/2007

¹ Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – Universidade de São Paulo

² Calibração mais recente

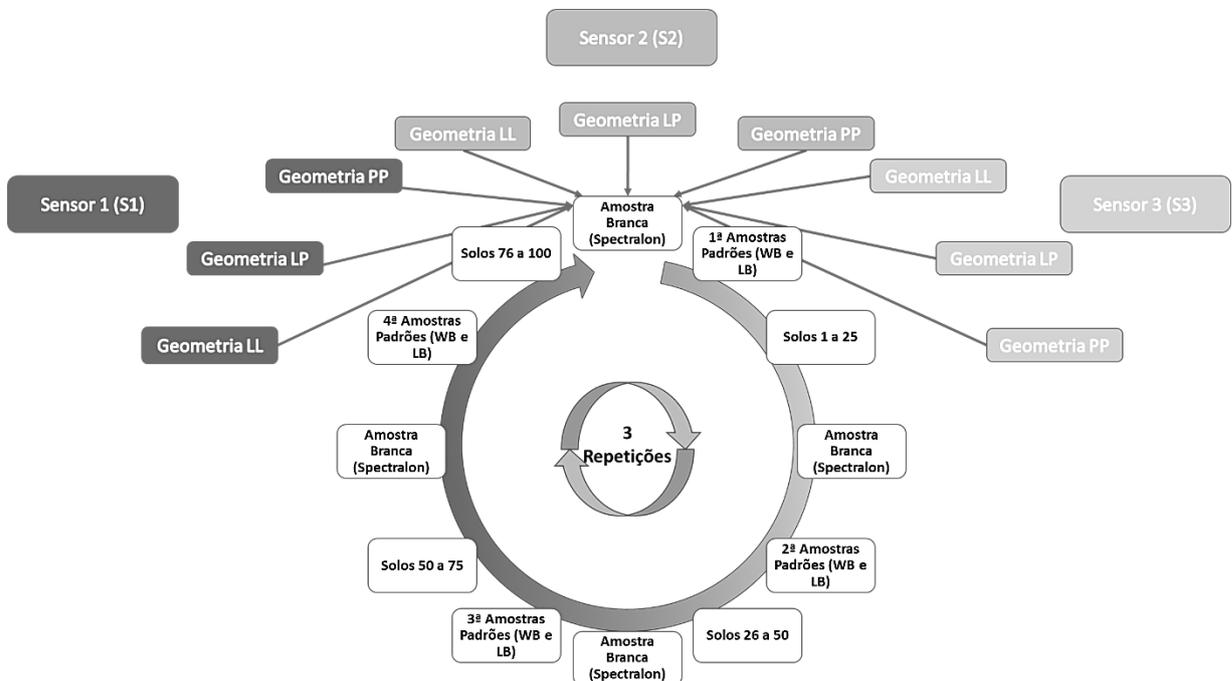


Figura 2 - Fluxograma do método de obtenção dos espectros

Para a realização das medidas espectrais, as amostras de solo seco e peneirados foram alocadas e distribuídas de forma homogênea em placas de petri, a fim de que a superfície estivesse plana para as leituras conforme Bellinaso, Demattê e Romeiro (2010).

Três geometrias diferentes para aquisição dos dados radiométricos (tabela 2) foram utilizadas, duas sem contato com a amostra, e uma com contato. Na primeira geometria (Luz Longe - LL), o sensor captou a luz através de cabo de fibra óptica, alocado a 8 cm da superfície da amostra com área de leitura aproximadamente 2 cm², sendo a iluminação foi fornecida por duas lâmpadas alógenas externas de 50

W. As lâmpadas foram posicionadas a 35 cm de distância da amostra, com ângulo zenital de 30°, de modo a formar entre si um ângulo de 90°. Essa geometria é utilizada pelo Laboratório de Sensoriamento Remoto Aplicado ao Levantamento de Solos para elaboração da Biblioteca Espectral de Solos do Brasil (BELLINASSO, DEMATTÊ, ROMEIRO, 2010; SATO, 2015).

Tabela 2 – Nomenclatura e descrição das geometrias de aquisição dos dados radiométricos

Geometria de Aquisição	Distanciado alvo (cm)	Distância da iluminação (cm)	Fonte de iluminação
LL	8	35	2 lâmpadas halógenas
LP	8	15	2 lâmpadas halógenas
PP	Contato	Fixo do equipamento	Bulbo Halógeno

A segunda geometria consistiu em “Luz Próxima” (LP), na qual utilizaram-se a mesma distância (8 cm) do cabo de fibra óptica à superfície da amostra que no LL, portanto, com mesma área de leitura do sensor. As mesmas lâmpadas utilizadas na primeira geometria foram posicionadas a 15 cm da amostra, com ângulo zenital de 45°, formando ângulo de 90° entre si. Essa geometria foi testada como uma alternativa à geometria LL. A maior proximidade das lâmpadas, faz acreditar que o sensor receberá mais fótons, resultando na redução de ruídos e da variação dos espectros.

A terceira geometria de aquisição foi realizada com “Contac Prope” (PP). Neste caso, o sistema sensor possui luz embutida e a amostra é levada ao contato com o vidro de safira presente no equipamento com o auxílio de um tripé-elevador. Esta geometria é utilizada pelo CSIRO para análises das amostras padrão. Esse método é conhecido por sua maior estabilidade de leituras (BEN DOR, ONG, LAU, 2015).

Todos os aparelhos foram calibrados utilizando-se uma placa branca de Spectralon como padrão de 100% de reflectância, no início e a cada 25 leituras. Após cada calibração, leram-se as amostras padrões Wylie Bay (WB) e Lucky Bay (LB) (BEN DOR, ONG; LAU, 2015). As amostras de solo seco e peneirado, bem como as amostras padrões, foram homogeneizadas e distribuídas em placas de petri plásticas com 5 cm de diâmetro e 1 cm de altura com retirada do excesso a fim de

que a superfície estivesse plana para as leituras, conforme descrito por Bellinaso, Demattê e Romeiro (2010).

2.2 Padronização dos espectros

Coeficientes de Correção (CF) (Equação 1) foram calculados para cada comprimento de onda de todos os dados espectrais coletados visando a padronização (PIMSTEIN; NOTESCO; BEN DOR ,2011).

$$CF_{\lambda} = 1 - \frac{(S_{\rho\lambda} - M_{\rho\lambda})}{S_{\rho\lambda}} \quad (1)$$

Em que: CF_{λ} é o coeficiente de correção para cada comprimento de onda; $S_{\rho\lambda}$ é a reflectância de cada comprimento de onda da média das amostras padrões (WB e LB); e $M_{\rho\lambda}$ é a reflectância de cada comprimento de onda das amostras padrões obtidos por Ben Dor, Ong e Lau (2015).

Para cada configuração (sensor e geometria) foram gerados 4 coeficientes de correção, sendo as amostras corrigidas com os respectivos CF's (Figura 2). Após a obtenção do CF, o valor de reflectância de cada comprimento de onda foi corrigido multiplicando pelo fator de correção (Equação 2), obtendo-se então um banco de dados com espectros corrigidos e outro com espectros não corrigidos.

$$Rc_{\lambda} = Ro_{\lambda} * CF_{\lambda} \quad (2)$$

Sendo Rc_{λ} a reflectância padronizada no comprimento de onda, Ro_{λ} é o valor da reflectância original no determinado comprimento de onda.

2.3 Análise de variância (ANOVA)

As diferenças de reflectância entre os tratamentos utilizados (Sensor x Geometria x Correção) foram estudadas pela análise de variância e pelo teste de Tukey a 5 % de significância em três bandas espectrais médias (VIS - 350 a 700 nm; NIR - 700 a 1000; e SWIR - 1000 a 2500 nm) e em cada classe de textura, utilizando-se o programa SAS 9.0 (SAS Institute Inc, 2010)

2.4 Predição de argila

A modelagem para quantificação de teores de argila utilizando o software Unscrambler 9.7 por meio da regressão por mínimos quadrados parciais ("partial least squares regression", PLSR), com validação cruzada (Cross Validation) (VISCARRA ROSSEL et al., 2009).

As regressões PLSR têm sido amplamente utilizadas, apresentando bom desempenho na estimativa de atributo baseada no comportamento espectral do solo (VISCARRA ROSSEL et al., 2006; VISCARRA ROSSEL; BEHRENS, 2010; PIMSTEIN; NOTESCO; BEN DOR, 2011; FRANCESCHINI et al., 2013).

A validação cruzada foi utilizada por permitir o uso de um menor número de amostras e extrair o máximo de informações. Com esse método, a modelagem é realizada extraindo-se uma observação (leave-one-out), ou um grupo de observações, processando-se a modelagem com as demais amostras (SORIANO-DISLA et al., 2014). Neste estudo, a validação cruzada foi realizada com o método leave-one-out.

A modelagem para predição do teor de argila foi dividida em duas etapas. Na primeira, geraram-se modelos para cada combinação de sensor e geometria, considerando-se também espectros corrigidos e não corrigidos. A segunda etapa foi uma simulação de uma biblioteca espectral mista, na qual um mesmo modelo possuía leituras em sensores e geometrias diferentes, sem correção e com correção, utilizando-se a mesma combinação de amostras para ambos os casos.

Os modelos gerados foram avaliados pela interpretação das seguintes figuras de mérito: coeficiente de determinação (R^2) (Equação 3); Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE) (Equação 4); e razão de porcentagem de desvio (RPD) (Equação 5) (WILLIAMS, 1987).

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad (3)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2} \quad (4)$$

\hat{y}_i indica os valores estimados pelo modelo, e y_i indica os valores observados e N é o número de observações da variável a modelar.

O RPD é a razão entre o desvio padrão dos dados de referência sobre o RMSE da validação do modelo (Equação 5)

$$RPD = \frac{SD_{referência}}{RMSE_{validação}} \quad (5)$$

A determinação de quais os valores de R^2 e RSME que constituem um modelo adequado é subjetivo, da mesma forma que há dificuldades em se comparar resultados de diferentes calibrações, por isso utiliza-se o RPD (DUNN et al., 2002). Segundo Viscarra Rossel et al. (2006) no geral boas previsões contêm altos valores de R^2 , mas baixos valores de RMSE, e conseqüentemente, altos valores de RPD

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das curvas espectrais

No total foram obtidos 5238 espectros (2619 originais e 2619 padronizados), de 97 amostras em 9 configurações (3 sensores e 3 geometrias), com 3 repetições. Durante toda aquisição dos espectros, nenhum tipo de resíduo químico foi gerado, assim como Nanni e Demattê (2006) propõe com vantagem da espectroscopia e como Armenta, Garrigues e De La Guardia (2008) e Gałuszka, Migaszewski e Namieśnik (2013) denominam de “química verde”.

O primeiro resultado obtido são os valores médios de reflectância de cada classe de solo nas regiões do visível, infravermelho próximo e infravermelho de ondas curtas (VIS-NIR-SWIR) (Figura 3). A representação da relação reflectância e comprimento de onda graficamente permite visualizar a curva espectral do solo, a qual possibilita inferências acerca da presença de minerais, da granulometria, do teor de matéria orgânica e da diferenciação de horizontes, por exemplo. Com base nessas informações fornecidas pela curva espectral, Demattê (2002), Demattê et al. (2014) e Demattê e Terra (2014) descrevem o processo de interpretação morfológica do espectro de reflectância do solo.

A classe 1 de textura (Figura 3) possui baixa reflectância em todo espectro, feições de óxidos de ferro em 450 e 850 nm, pequenas feições de argilominerais 2:1 em 1900 e 2200 nm (BEN DOR; IRONS; EPEMA, 1999; DEMATTÊ et al., 2014). O formato plano ou pouco ascendente da curva espectral indica presença de minerais opacos e escuros, como magnetita na fração argila e/ou magmita na fração areia (DEMATTÊ et al., 2014). Pela morfologia da curva e feições da absorção, essas curvas são semelhantes às de Latossolos Vermelhos (BELLINASSO, DEMATTÊ, ROMEIRO, 2010; SATO, 2015).

Na classe 2 (Figura 3), observa-se a feição de absorção associada à presença de caulinita, a 2200 nm, similar a um “ombro” ou “degrau” na curva (DEMATTÊ et al. 2014). Além das feições de óxidos e ligações OH em 1400nm, 1900 e 2200nm, a intensidade de reflectância da curva está entre a classe argilosa e arenosa (FRANCESCHINI et al., 2013).

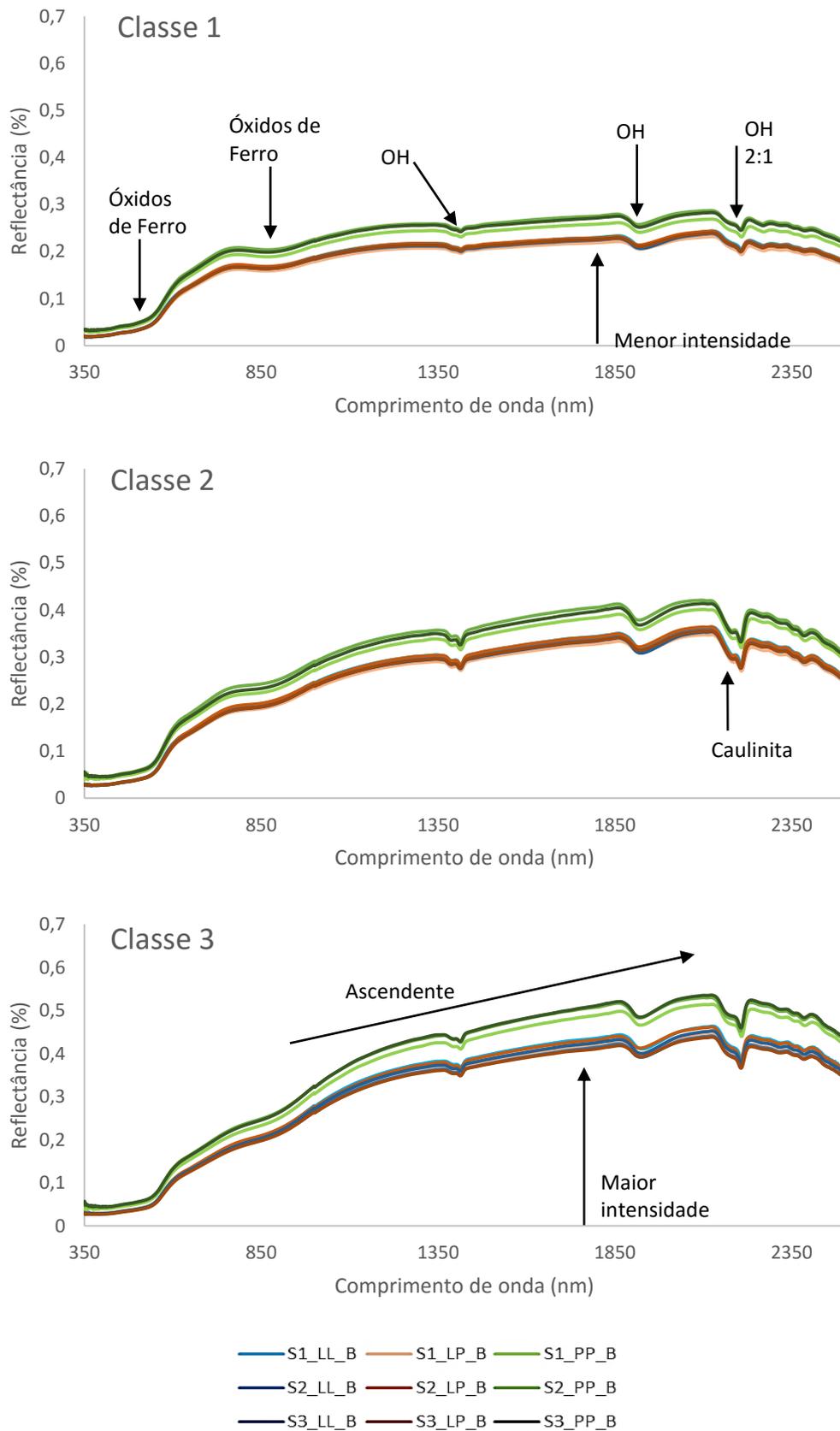


Figura 3- Comportamento original das médias dos espectros das classes 1, 2 e 3 nas três geometrias e nos três sensores

O quartzo, mineral mais abundante na fração areia, possui alta reflectância e por isso quanto maior sua concentração no solo, mais o solo tende a refletir a luz. Esse comportamento do quartzo é bem observado na região do SWIR (WHITE et al., 1997; BELLINASSO; DEMATTÊ; ROMEIRO, 2010). Devido a isso, a classe 3, mais arenosa (Figura 3), possui maior albedo e aspecto ascendente, com aumento da reflectância em direção a região do SWIR (BEN DOR; IRONS; EPEMA, 1999). Nessa classe também são observadas sutis feições de óxidos de ferro nas regiões de 450 nm e 850 nm, e presença de caulinita em 2200 nm.

O processo de correção das curvas espectrais (padronização) (Figura 4) aproximou as curvas de mesma amostra obtidas nos diferentes métodos, reduzindo a reflectância de algumas combinações e aumentando o albedo em outras. Ge et al. (2011) observaram também observaram a redução das diferenças entre espectros de solos após correções. Não houve mudanças na forma nem nas feições que caracterizam a curva. Assim como Ben Dor, Ong e Lau (2015) propuseram, a técnica para padronização não deve alterar as informações das curvas, apenas reduzir as diferenças entre sensores e geometrias distintos.

De maneira geral, o método do "Contact Probe" (PP) obteve maiores valores de reflectância antes da padronização (Figura 3), sendo corrigido, em todos os casos, com CF menores que 1, indicando a redução do albedo após a padronização (Figura 4). As demais geometrias LL e LP, apresentaram curvas de menor intensidade (Figura 3), as quais foram elevadas após a correção (Figura 4). Desse modo, as diferenças entre espectros de solos obtidos em vários sensores e diferentes geometrias foram reduzidas, conforme defendido por Pimstein, Ben Dor e Notesco (2011) e Ben Dor, Ong e Lau (2015).

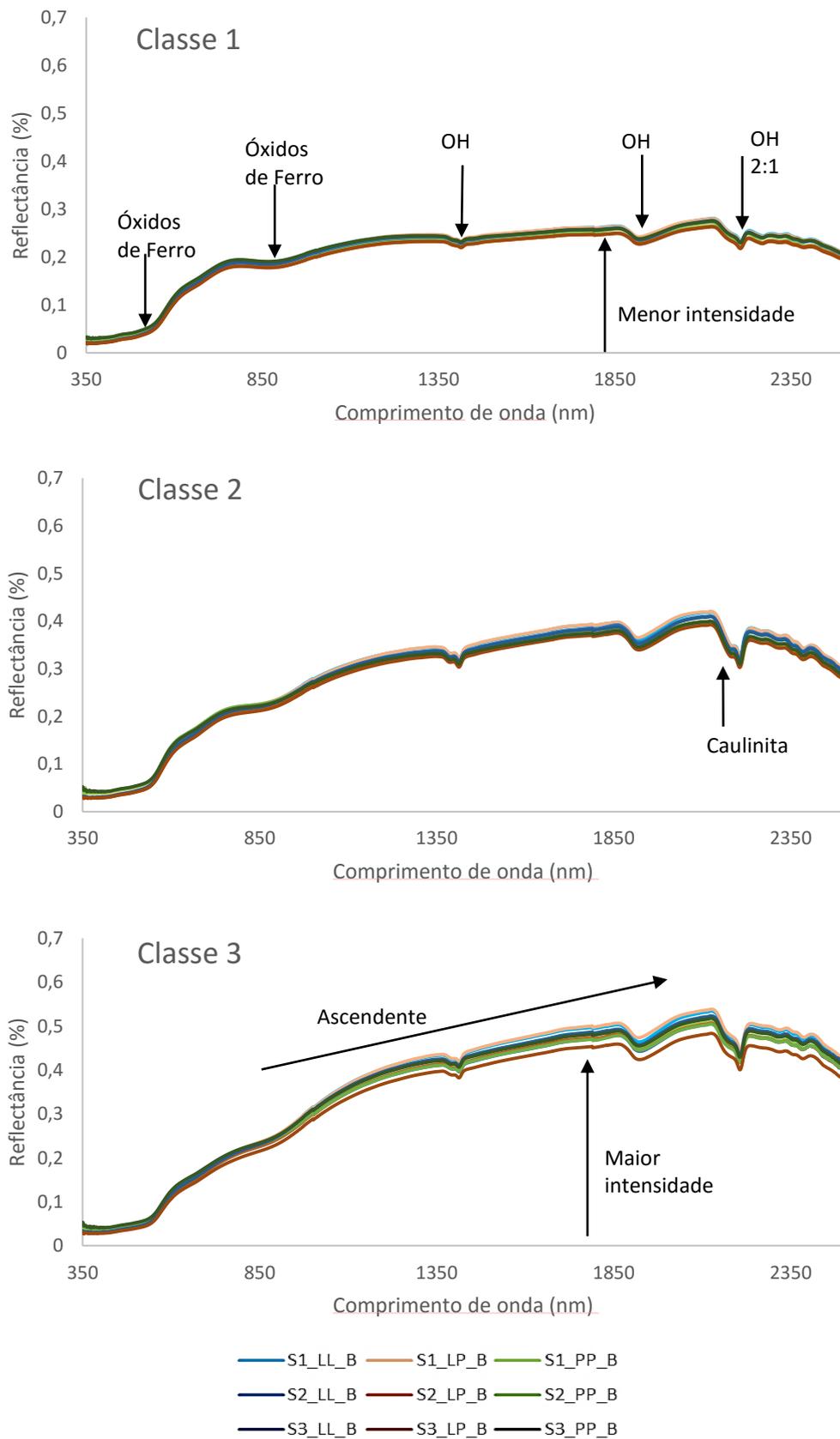


Figura 4 – Comportamento após a padronização das médias dos espectros das classes 1, 2 e 3 nas três geometrias e nos três sensores

3.2 Análise de Variância (ANOVA)

Análises de variância nos permitem observar a existência de diferenças significativas entre as médias refletâncias obtidas em cada combinação de sensor e geometria, possibilitando a comprovação estatística do efeito das correções de forma a complementar as análises descritivas dos espectros.

Na classe 1, composta pelos solos mais argilosos, é possível observar que as diferentes geometrias obtêm médias de reflectância distintas (Figura 5), com destaque ao contac probe (PP) que obtêm maiores valores médios nas três bandas (VIS-NIR-SWIR).

A maior reflectância obtida pelo contac probe tanto no VIS quanto no NIR e SWIR resulta em diferenças significativas entre ele e as demais geometrias. Entretanto, no sensor 2, as geometrias LL e LP obtêm a mesma reflectância, com valores médios de 0,062 e 0,063 no VIS, 0,167 e 0,171 no NIR e 0,212 e 0,217 no SWIR respectivamente. Semelhante ao sensor 3, com média de reflectância para LL e LP em 0,062 no VIS, 0,167 no NIR e 0,213 no SWIR. Ambos sensores pertencentes ao Departamento de Ciência do Solo.

Além das diferenças observadas entre geometrias quando se utiliza o mesmo sensor (Figura 5), também é possível observar diferenças quando comparamos os três sensores na mesma geometria (Figura 6).

A geometria que utiliza a fonte de luz longe da amostra (LL) obteve reflectância média igual entre os três sensores testados, com valores no sensor 1 de 0,063 (VIS), 0,169 (NIR) e 0,217 (SWIR) e nos sensores 2 e 3 de 0,062, 0,167, 0,212 no VIS-NIR-SWIR respectivamente (Figura 6).

Nas geometrias LP e PP, o sensor 1 apresenta valores médios de reflectância menores do que os demais sensores (Figura 6), mesmo este sendo do mesmo modelo do sensor 3.

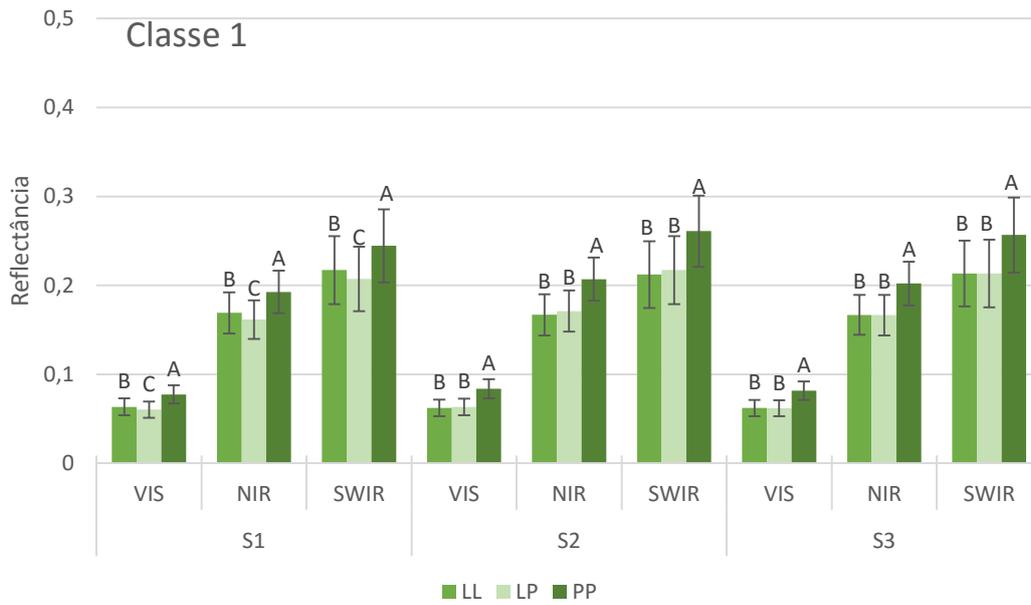


Figura 5 – Valores médios de reflectância da Classe 1 para comparação entre geometrias em um mesmo sensor para cada região espectral. Letras iguais significam valores iguais (5% de significância) dentro de cada sub-marcação

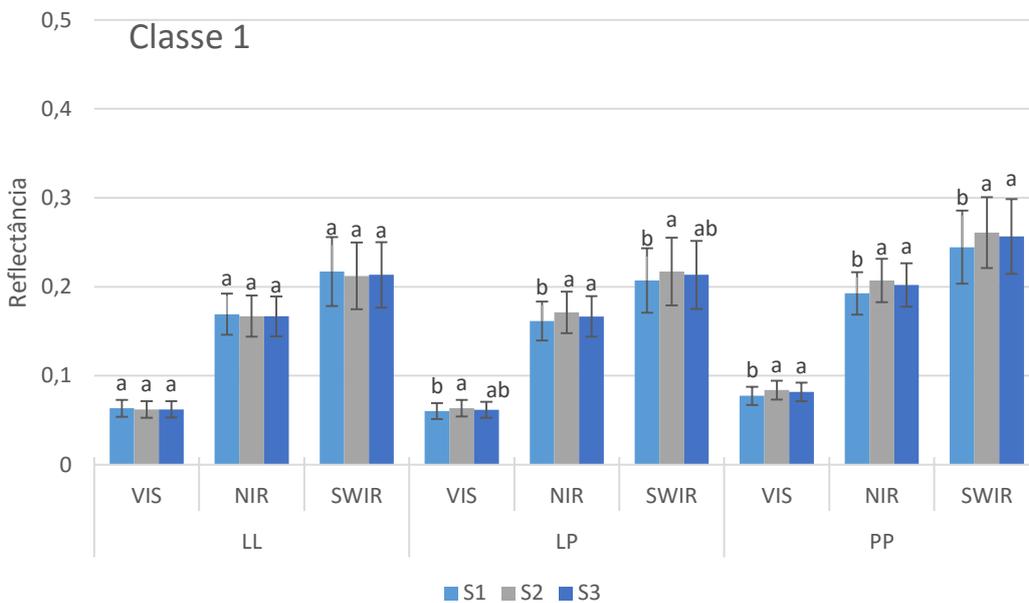


Figura 6 - Valores médios de reflectância da Classe 1 para comparação entre sensores em uma mesma geometria para cada região espectral. Letras iguais significam valores iguais (5% de significância) dentro de cada sub-marcação

A classe composta por solos de textura média (classe 2) obteve comportamento semelhante à classe 1: Diferenciação das três geometrias no sensor 1; Valores médios de reflectância superiores na geometria de contato (PP) nos três sensores; e as geometrias sem contato (LL e LP) são iguais apenas nos sensores 2 e 3 (Figura 7).

Os solos da classe 2 possuem valores médios de reflectância maiores do que os da classe 1 devido ao menor teor de argila (FRANSESCHINI et al., 2013).



Figura 7 – Valores médios de reflectância da Classe 2 para comparação entre geometrias em um mesmo sensor para cada região espectral. Letras iguais significam valores iguais (5% de significância) dentro de cada sub-marcação

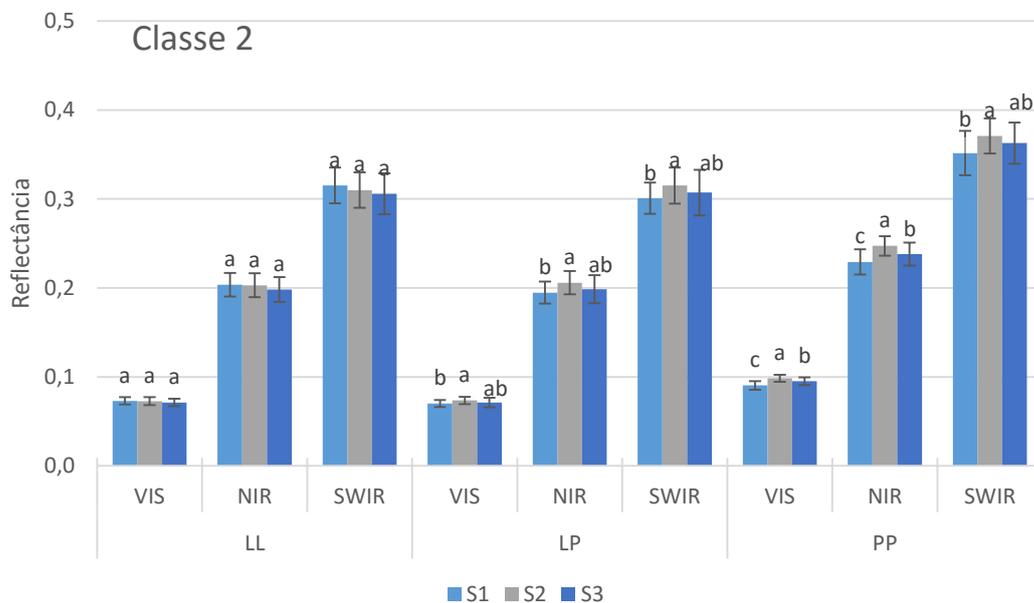


Figura 8 - Valores médios de reflectância da Classe 2 para comparação entre sensores em uma mesma geometria para cada região espectral. Letras iguais significam valores iguais (5% de significância) dentro de cada sub-marcação

Comparando as variações entre sensores na mesma geometria para a classe 2, observa-se que a geometria LL se manteve igual entre os três sensores,

entretanto, a geometria PP, obteve maior diferenciação entre os sensores no VIS-NIR (figura 8).

Para a classe 3, com menor teor de argila, os valores médios de reflectância são maiores do que nas demais classes chegando à 0,47 no SWIR do sensor 3, utilizando contact probe (Figura 9). Em todos os sensores, a geometria de contato obteve a maior reflectância média, se destacando das demais. Entretanto, as geometrias LL e LP foram iguais em toda região espectral nos três sensores, mostrando que na classe arenosa, diferentes geometrias possuem menor diferença no mesmo sensor.

A geometria de luz longe (30 cm do alvo – LL) obteve o mesmo desempenho nos três sensores na região do VIS-NIR-SWIR (Figura 10) assim como nas demais classes texturais. A classe mais arenosa mostrou ainda que a geometria de luz perto (15 cm do alvo – LP) também tem bom desempenho entre os diferentes sensores. Entretanto o sensor 1 não obteve valores médios de reflectância iguais aos demais sensores utilizando a geometria de contato (PP)

Com esses resultados, é notável que há variação significativa entre sensores e geometrias, assim como mostrado por Pimstein, Ben Dor e Notesco (2011) e Ben Dor, Ong e Lau (2015) Knadel et al. (2013). Outro destaque é que as variações entre geometrias são maiores do que entre sensores. Por isso a importância de estudar uma metodologia que possa minimizar ou acabar com essas diferenças.

A geometria onde a fonte de iluminação está localizada 30 cm do alvo (LL) sem contato com a amostra, demonstra um bom desempenho com valores médios de reflectância semelhante para os três sensores, em cada região do espectro, porém na região do SWIR, essa geometria mostre um maior coeficiente de variação, principalmente no sensor 2. Enquanto Ben Dor, Ong e Lau (2015) descrevem que o contact probe (PP) possui boa estabilidade.



Figura 9- Valores médios de reflectância da Classe 3 para comparação entre geometrias em um mesmo sensor para cada região espectral. Letras iguais significam valores iguais (5% de significância) dentro de cada sub-marcação

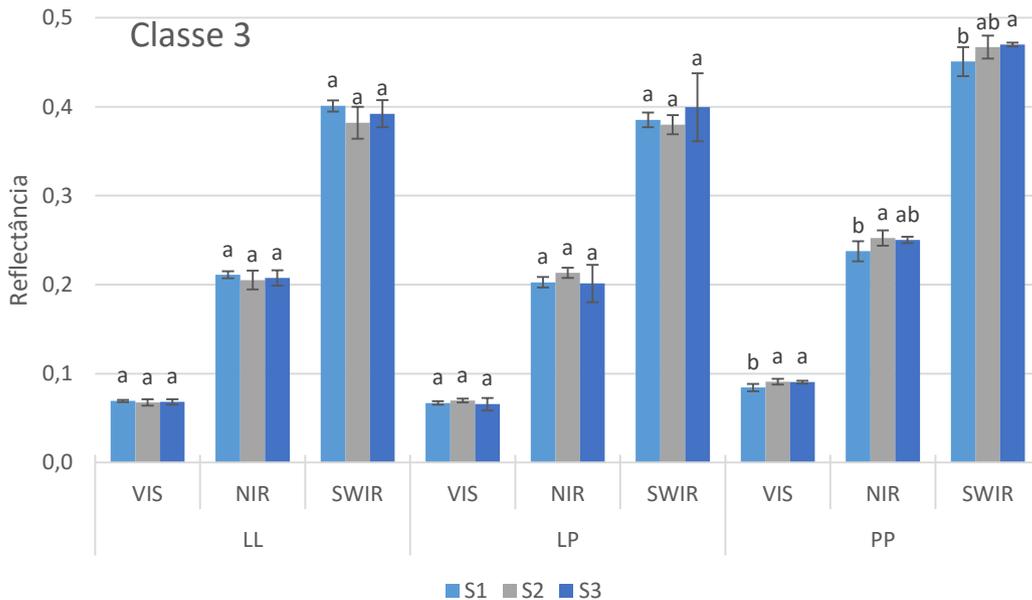


Figura 10 - Valores médios de reflectância da Classe 3 para comparação entre sensores em uma mesma geometria para cada região espectral. Letras iguais significam valores iguais (5% de significância) dentro de cada sub-marcação

A comparação entre geometrias no mesmo sensor após a padronização, ou seja, a correção da reflectância utilizando o fator de correção gerado da classe 1 (Figura 11). Neste caso, é possível observar que o sensor 1, obteve melhor desempenho, enquanto os demais sensores apresentaram desempenho razoável apenas no SWIR. Nos dois sensores (2 e 3), a geometria LP foi a que obteve menor média de reflectância nas três bandas. No S2, os valores variaram entre 0,0661,

0,1814 e 0,2337 no VIS-NIR-SWIR respectivamente. Enquanto no S3 foi obtido 0,066, 0,1805 e 0,2333 no VIS-NIR-SWIR (Figura 11)

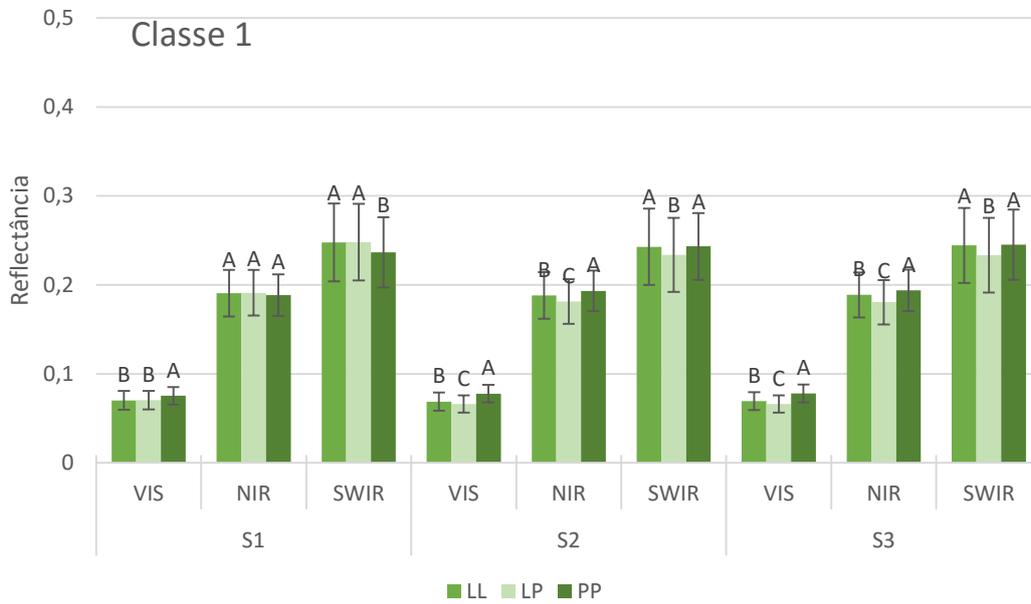


Figura 11 - Valores médios de reflectância da **Classe 1 após padronização** para comparação entre geometrias em um mesmo sensor para cada região espectral. Letras iguais significam valores iguais (5% de significância) dentro de cada sub-marcação

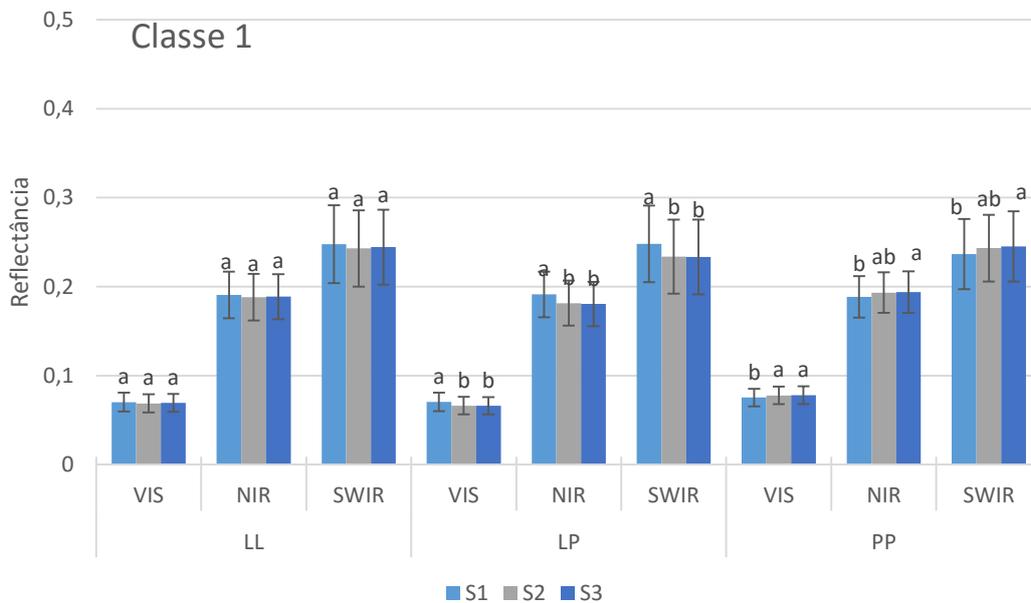


FIGURA 12- Valores médios de reflectância da **Classe 1 após padronização** para comparação entre sensores em uma mesma geometria para cada região espectral. Letras iguais significam valores iguais (5% de significância) dentro de cada sub-marcação

As diferenças entre geometrias são mais significativas do que entre sensores, por isso é observado que os diferentes sensores obtêm resultados semelhantes quando estão no mesmo método (Figura 12). No caso da classe 1, observa-se que após a correção, os valores médios de reflectância não diferenciam entre os três sensores quando utilizam a geometria de luz longe (LL). Entretanto o sensor 1, obtêm maiores valores na geometria LP, sendo o oposto do que ocorre quando não se utiliza a correção (Figura 6), mostrando que a correção pode aumentar ou diminuir a reflectância dos alvos.

Na classe 1, o sensor 1 é o que mais se diferencia dos demais sensores nas geometrias LL e de contato (PP), tanto antes (Figura 6) tanto depois da correção (Figura 12).

Na classe 2 após a padronização, o S2 foi o que menos obteve variações entre os métodos (Figura 13). Enquanto o sensor 3 houve uma maior diferenciação a região do VIS, com menor média de reflectância no método LP (0,076).

Após a correção da reflectância dos alvos, pode-se observar que há uma unificação dos resultados (Figura 14), neste caso, os três sensores obtiveram médias iguais utilizando a geometria LL. Apesar das diferenças entre a geometria LL e PP (Figura 12), a geometria de contato (PP) também conseguiu médias iguais entre os três sensores (Figura 14).

A geometria LP, onde a distância entre a fonte de iluminação e o alvo é reduzida (15 cm), diferencia o sensor 1 dos demais, mesmo após a padronização (Figura 14).



Figura 13 - Valores médios de reflectância da **Classe 2 após padronização** para comparação entre geometrias em um mesmo sensor para cada região espectral. Letras iguais significam valores iguais (5% de significância) dentro de cada sub-marcação

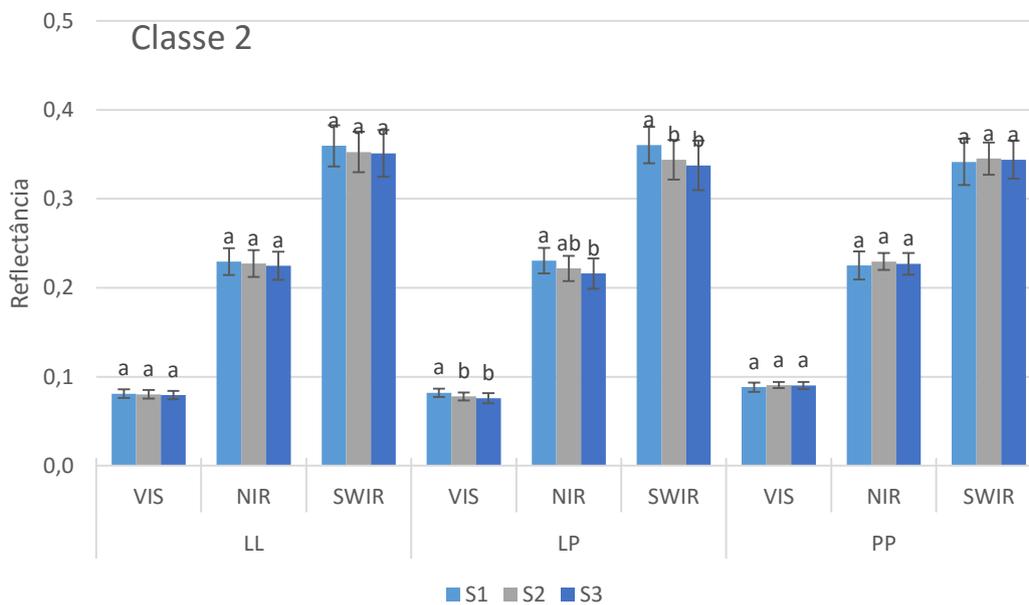


Figura 14 - Valores médios de reflectância da **Classe 2 após padronização** para comparação entre sensores em uma mesma geometria para cada região espectral. Letras iguais significam valores iguais (5% de significância) dentro de cada sub-marcação

Na classe mais arenosa, os sensores S2 e S3 obtiveram desempenho melhor após a padronização (Figura 15). Em ambos, apenas na região dos visível (VIS) houve diferenciação entre as geometrias PP das demais.

O desempenho dos sensores em uma mesma geometria após a padronização dos dados foi semelhante à classe 2, onde a geometria LL (Luz à 35cm) obteve desempenho igual entre os três sensores, entretanto, essa semelhança entre sensores pode ser causada pela grande variação no sensor 2, principalmente no SWIR (Figura 16) e a geometria PP (de contato) também obteve o mesmo desempenho nos três sensores (Figura 16)



Figura 15 - Valores médios de refletância da **Classe 3 após padronização** para comparação entre geometrias em um mesmo sensor para cada região espectral. Letras iguais significam valores iguais (5% de significância) dentro de cada sub-marcação

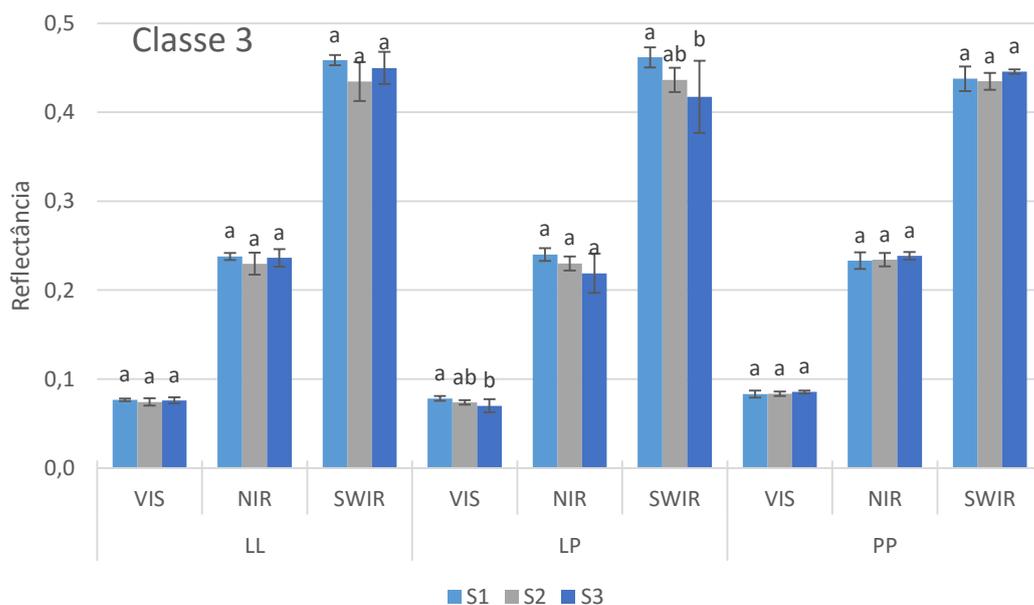


Figura 16- Valores médios de refletância da **Classe 3 após padronização** para comparação entre sensores em uma mesma geometria para cada região espectral. Letras iguais significam valores iguais (5% de significância) dentro de cada sub-marcação

As variações entre sensores em uma mesma geometria são causadas principalmente por sinais de ruído durante a aquisição do espectro, desempenho de cada detector de cada região espectral, características da fibra ótica (PIMSTEIN; NOTESCO; BEN-DOR, 2011), além de efeitos ambientais como temperatura e umidade.

A padronização dos valores de reflectância resultou em um incremento na reflectância das geometrias sem contato (LL e LP) e uma redução na intensidade de reflectância da geometria de contato (PP), em toda região espectral.

Considerando as três classes texturais, a geometria onde a iluminação está distante 30cm da amostra (LL) foi a que melhor igualou os sensores antes e após a padronização, nas três regiões do espectro. A segunda geometria com melhor desempenho foi a geometria de contato (PP), apesar de possuir diferenças antes da padronização (Figura 8), após a padronização os resultados foram promissores (Figura 14 e 16).

Todos sensores demonstraram desempenhos semelhantes, entretanto o sensor 1 demonstrou menor desempenho antes da padronização (Figuras 5 e 7) e o sensor 2 o melhor desempenho por igualar mais geometrias após a padronização (Figura 13 e 15)

3.3 Predição de argila

Com os dados originais, foram gerados modelos de predição de argila com e foram obtidos valores de R^2 para calibração do modelo entre 0,86 e 0,88, e para a validação, os valores ficaram entre 0,84 e 0,86 (Tabela 3). Esses valores são superiores à $R^2=0,78$ de Soriano-Disla et al. (2014) e $R^2=0,73$ de Debaene et al. (2014) e dentro da faixa relatada por Viscarra Rossel et at. (2006). Outro ponto importante é salientar que todas as configurações obtiveram valores próximos, denotando a baixa variabilidade entre sensores espectroradiométricos.

O erro (RSME) da validação obtido com os espectros originais variou entre 54,92 g kg⁻¹ (S2_LP) a 59,53 g kg⁻¹(S1_PP), esses valores são superiores ao encontrado por Viscarra Rossel et at. (2006) de RSME = 17,4 g kg⁻¹ para argila, porém semelhante à Pimstein, Ben Dor e Notesco (2014), estes autores testaram três sensores diferentes e alcançaram RSME entre 49,4 g kg⁻¹ e 74,7 g kg⁻¹. Entretanto, Knadel et al. (2013) também testaram três sensores e obtiveram RSME

para argila menores, variando entre 26 e 29 g kg⁻¹, mas também não observaram diferenças entre os sensores.

Os valores de RPD dos dados originais foram superiores a 2,5 (Tabela 3), mostrando que o modelo de predição de teores de argila é muito bom em todas as configurações (DEBAENE et al. 2014), assim como Knadel et al. (2013) com RPD entre 2.2 a 2.5.

Após a padronização dos espectros, novos modelos foram gerados e foram obtidos valores de com a mesma variação. Houve mudança nos valores de R² apenas na configuração S1_LP, que mudou de 0,84 para 0,85 e o R² do S2_LL variando de 0,86 para 0,85 (Tabela 3). Assim os valores ainda estão dentro dos encontrados por outros autores.

Em relação ao erro (RSME) após a padronização, obteve-se resultados variando entre 55,09 a 59,23 g kg⁻¹ (Tabela 3), apesar de se manter constante, não houve uma redução significativa como o que ocorreu com Pimstein, Ben Dor e Notesco (2014), cujo erro após padronização reduziu para 45,2 g kg⁻¹ a 55,8 g kg⁻¹. Assim como o erro, o RPD pouco foi alterado após a padronização de cada configuração (sensor x geometria), apesar do incremento após a correção, continuou variando entre 2,5 e 2,69 (tabela 3). Isso mostra que, a modelagem de argila foi boa com ou sem a padronização.

A última etapa analisada no trabalho foi a predição de teores de argila simulando o uso de uma biblioteca espectral de solos composta por configurações diferentes. Neste caso, o R² de calibração para os dados não tratados foi 0,85 e de 0,83 na validação (Figura 17), esses valores foram semelhantes aos resultados utilizando apenas uma configuração, mostrando que uma biblioteca composta por um sensor tem capacidade de predição de uma composta por diferentes configurações. Ge et al. (2011) realizaram uma modelagem de carbono orgânico simulando uma biblioteca composta, e os valores de R² e RPD foram inferiores aos modelos de apenas uma configuração. Já (KNADEL et al., 2013) concluíram que o uso de diferentes sensores não altera a capacidade de predição de argila e carbono orgânico do solo.

Após a correção dos dados, um novo modelo foi gerado e o R² aumentou para 0,88 na calibração e 0,85 na validação (Figura 17), mostrando que a padronização contribui com a modelagem. O mesmo ocorreu no RSME e RPD, onde os valores do erro decaíram de 61,25 g kg⁻¹ na validação para 57,34 g kg⁻¹

após a correção, e o RPD antes classificado como bom (2,42), aumentou após a padronização para muito bom (2,58) (Figura 17).

Tabela 3 – Figuras de mérito dos modelos de predição de argila em cada configuração

		-----Sensor 1-----						-----Sensor 2-----						-----Sensor 3-----					
		LL		LP		PP		LL		LP		PP		LL		LP		PP	
		c ¹	v ²	c	v	c	v	c	v	c	v	c	v	c	v	c	v	c	v
Original	R ²	0.88	0.85	0.87	0.84	0.86	0.84	0.88	0.86	0.88	0.86	0.87	0.85	0.88	0.85	0.88	0.85	0.87	0.84
	RSME	51.96	57.62	52.87	58.62	55.13	59.53	50.85	56.46	49.94	54.92	52.37	58.25	51.45	57.28	51.93	57.46	53.32	59.08
	RPD	-	2.57	-	2.52	-	2.49	-	2.62	-	2.69	-	2.54	-	2.58	-	2.57	-	2.50
Corrigido	R ²	0.88	0.85	0.87	0.85	0.86	0.84	0.88	0.85	0.88	0.86	0.88	0.85	0.88	0.85	0.88	0.85	0.87	0.85
	RSME	51.86	57.53	52.86	58.51	55.00	59.23	51.03	56.64	50.00	55.09	52.12	58.01	51.39	57.15	51.79	57.37	52.71	58.46
	RPD	-	2.57	-	2.53	-	2.50	-	2.61	-	2.69	-	2.55	-	2.59	-	2.58	-	2.53

¹c- Calibração; ²v - validação

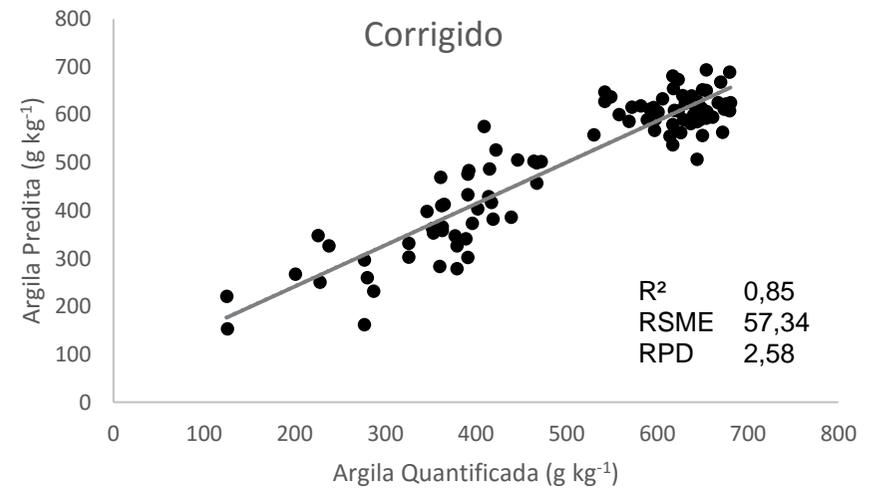
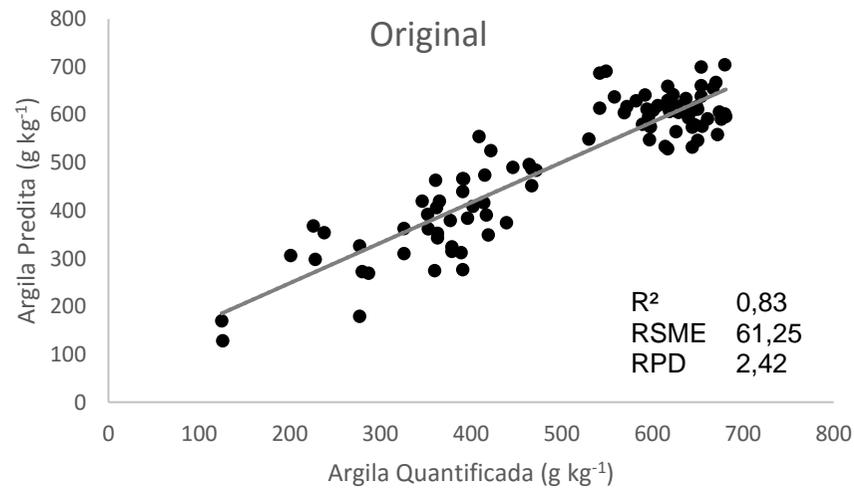


Figura 17 – PLSR para quantificação de argila utilizando combinação de diferentes sensores e geometrias

4 CONCLUSÕES

1) O método de padronização proposto reduz as diferenças entre espectros obtidos em diferentes sensores e geometrias.

2) O método luz longe (LL) proporciona resultados mais próximos entre sensores antes e após a correção, entretanto houve grande coeficiente de variação.

3) A predição de argila considerando apenas uma configuração não apresenta melhorias significativas após a padronização.

4) A predição de argila por uma biblioteca espectral utilizando dados com diferentes configurações é favorecida pela padronização, indicando a validade da unificação dos espectros pela técnica proposta.

REFERÊNCIAS

- ARMENTA, S.; GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M. Green Analytical Chemistry. **Trends in Analytical Chemistry**, Oxford, v. 27, n. 6, p. 497–511, 2008.
- BELLINASO, H.; DEMATTÊ, J.A.M.; ROMEIRO, S.A. Soil spectral library and its use in soil classification. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.34, p.861-870, 2010.
- BEN DOR, E.; IRONS, J.R.; EPEMA, J.F. Soil reflectance. In: **Manual of Remote Sensing: Remote Sensing for the Earth Sciences**, New York: John Wiley 1999.v. 3. p. 111-188.
- BEN DOR, E.; ONG, C.; LAU, I.C. Reflectance measurements of soils in the laboratory: Standards and protocols. **Geoderma**, Amsterdam, v. 245-246, p. 112-124, 2015.
- BEN DOR, E.; TAYLOR, R.G.; HILL, J.; DEMATTÊ, J.A.M.; WHITING, M.L.; CHABRILLAT, S.; SOMMER, S.; DONALD, L.S. Imaging spectrometry for soil applications. **Advances in Agronomy**, Amsterdam, v. 97, p. 321–392, 2008.
- BOCKHEIM, J.G.; GENNADIYEV, A.N.; HAMMER, R.D.; TANDARICH, J.P. Historical development of key concepts in pedology. **Geoderma**, Amsterdam, v. 124, p. 23-36. 2005.
- BOUYOUCOS, G.J. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. **Agronomy Journal**, Madison, v.54, p.464-465, 1962.
- BUOL, S.W.; SOUTHARD, R.J.; GRAHAM, R.C.; MCDANIEL, P.A. **Soil Genesis and Classification**. 6th ed. New Jersey: John Wiley, 2011. 560p.
- DEBAENE, G.; NIEDŹWIECKI, J.; PECIO, A.; ŹUREK, A. Effect of the number of calibration samples on the prediction of several soil properties at the farm-scale. **Geoderma**, Amsterdam, v. 214, p.114-125, 2014.
- DEMATTÊ, J.A.M. Characterization and discrimination of soils by their reflected electromagnetic energy. **Brazilian Journal of Agricultural Research**, Brasília, v. 37, p. 1445-1458, 2002.
- DEMATTÊ, J.A.M.; BELLINASO, H.; ROMERO, D.J.; FONGARO, C.T. Morphological Interpretation of Reflectance Spectrum (MIRS) using libraries looking towards soil classification. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.71, n.6, p. 509-520, 2014.
- DEMATTÊ, J.A.M.; TERRA, F.S. Spectral Pedology: a new perspective on evaluation of soils along pedogenetic alterations. **Geoderma**, Amsterdam, 217-218, 190-200. 2014
- DEMATTÊ, J.L.I.; DEMATTÊ, J.A.M. Ambientes de produção como estratégia de manejo na cultura de cana-de-açúcar. **Informações Agronômicas**, Georgia, n.127, p.10-18, 2009.

DUNN, B.W.; BEECHER, H.G.; BATTEN, G.D.; CIAVARELLA, S. The potential of near- infrared reflectance spectroscopy for soil analysis – a case study from the Riverine Plain of south-eastern Australia. **Australian Journal of Experimental Agriculture**, Melbourne, v.42, p.607- 614, 2002.

ELACHI, C.; VAN ZYL, J.J. **Introduction to the Physics and Techniques of Remote Sensing**, New Jersey, United States: John Wiley 2006. 28p.

EMBRAPA MONITORAMENTO POR SATÉLITE. AGSPEC. Disponível em: <http://www.cnpem.br/projetos/agspec/>. Acesso em: 25 jan. 2015.

FEUDALE, R.N.; WOODY, N.A.; TAN, H.; MYLE, A.J.; BROWN, S.D.; FERRÉ, J. Transfer of multivariate calibration models: A review. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Amsterdam, v. 64, p. 181-192, 2002.

FRANCESCHINI, M.H.D.; DEMATTÊ, J.A.M.; SATO, M.V.; VICENTE, L.E.; GREGO, C.R. Abordagens semiquantitativa e quantitativa na avaliação da textura do solo por espectroscopia de reflectância bidirecional no VIS-NIR-SWIR. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.48, n.12, p.1568-1581, 2013.

GAŁUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z.; NAMIEŚNIK, J. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, Oxford, v. 50, p. 78–84, 2013.

GE, Y.; MORGAN, C.L.S.; GRUNWALD, S.; BROWN, D.J.; SARKHOT, D.V. Comparison of soil reflectance spectra and calibration models obtained using multiple spectrometers. **Geoderma**, Amsterdam, v. 161, n. 3/4, p. 202–211, 2011.

HRUSCHKA, W.. Data analysis: Wavelength selection methods, In: P. WILLIAMS AND K. NORRIS (Ed.) **Near-infrared spectroscopy in the agricultural and food industries**. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN. 1987. p. 35-56,

ISLAM, K.; SINGH, B.; MCBRATNEY, A.B. Simultaneous Estimation of Several Soil Properties by Ultra-Violet, Visible, and near-Infrared Reflectance Spectroscopy. **Soil Research**, Clayton South, v. 41, n. 6, p. 1101–1114, 2003.

JENNY, H. **Factors of Soil Formation**: a system of quantitative pedology. New York, McGraw-Hill, 1941. 271p.

JENSEN, J.R. **Sensoriamento Remoto do Ambiente**: uma perspectiva em recursos terrestres. Carolina: Parêntese, 2006. 604p.

JUNG, A.; GÖTZE, C.; GLÄßER, C. A comparison of four spectrometers and their effect on the similarity of spectral libraries. In: WORKSHOP ON IMAGING SPECTROSCOPY: AN INNOVATIVE TOOL FOR SCIENTIFIC AND COMMERCIAL APPLICATIONS, 6, 2009. Tel Aviv, Israel. **Anais...**Tel Aviv, Israel. 2009. p. 6.

KNADEL, M.; STENBERG, B.; DENG, F.; THOMSEN, A.; GREVE, M. H. Comparing predictive abilities of three visible-near infrared spectrophotometers for soil organic carbon and clay determination. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Charlton Chichester, v. 21, n. 1, p. 67–80, 2013.

LEGROS, J.P. **Mapping of the Soil**. New Hampshire: Science Publishers, 2006. 412p.

MALLEY, D.F.; MARTIN, P.D.; BEN DOR, E. Application in analysis of soils. In: ROBERTS, C.A.; WORKMAN JR.; J.; REEVES III, J.B. (Ed.). **Near-Infrared Spectroscopy in Agriculture**. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, 2004. p. 729-784.

MENDONÇA-SANTOS, M.L.; SANTOS, H.G. The state of the art of Brazilian soil mapping and prospects for digital soil mapping. In: LAGACHERIE, P.; MCBRATNEY, A.B.; VOLTZ, M. (Ed.). **Digital soil mapping: an introductory perspective**. Amsterdam: Elsevier, 2007. c. 3, p. 39-55.

MOTTA, P.E.F. da; CARVALHO FILHO, A. de; PEREIRA, N.R.; BHERING, S.B.; CARVALHO JÚNIOR, W. de; ÁGLIO, M.L.D.; AMORIM, A.M.; TAKAGI, J.S.; LOPES, C.H.L.; RODRIGUES, R.S.; SILVA, N.C.L. e. **Levantamento de reconhecimento de baixa intensidade dos solos do município de Campo Grande-MS**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2010. 1 mapa, color. Escala 1:100.000.

MULDER, V.L., DE BRUIN, S.; SCHAEPMAN, M.E.; MAYR, T.R. The use of remote sensing in soil and terrain mapping—A review. **Geoderma**, Amsterdam, v.162, p.1-19, 2011.

NANNI, M.R.; DEMATTÊ, J.A.M. Spectral reflectance methodology in comparison to traditional soil analysis. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 70, n. 2, p. 393-407, 2006.

NOCITA, M.; STEVENS, A.; WESEMAEL, B. Van; AITKENHEAD, M.; BACHMANN, M.; BARTHÈS, B.; BEN DOR, E.; BROWN, D.J.; CLAIROTTE, M.; CSORBA, A.; DARDENNE, P.; DEMATTÊ, J.A.M.; GENOTY, V.; GUERRERO, C.; KNADEL, M.; MONTANARELLA, L.; NOON, C.; RAMIREZ-LOPEZ, L.; ROBERTSON, J.; SAKAI, H.; SORIANO-DISLA, J.M.; SHEPHERD, K.D.; STENBERG, B.; TOWET, E.K.; VARGAS, R.; WETTERLIND, J. Soil Spectroscopy : An Alternative to Wet Chemistry for Soil Monitoring. In: SPARKS, D. (Ed.). **Advances in Agronomy**. Academic Press, 2015. 132p. 139–159.

OLIVEIRA, V.A. de; PEREIRA, N.R.; CARVALHO JUNIOR, W. de; BHERING, S.B.; GONÇALVES, A.O.; ZARONI, M.J.; ÁGLIO, M.L.D.; SOARES, J.; LOPES, C.H.L.; RODRIGUES, R.S.; SILVA, N.C.L.E. **Levantamento de reconhecimento de baixa intensidade dos solos do município de Jaraguari-MS**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2009. 1 mapa, color. Escala 1:100.000

PIMSTEIN, A.; NOTESCO, G.; BEN DOR, E. Performance of three identical spectrometers in retrieving soil reflectance under laboratory conditions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 75, p. 746-759, 2011.

PRICE, J.C. How unique are spectral signatures? **Remote Sensing of Environment**, New York, v. 49, n. 3, p. 181–186, 1994.

PROJETO RADAMBRASIL. **Folha SF.21 Campo Grande**: geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra. Rio de Janeiro: Ministério das Minas e Energia, 1982. 412p. il. (Levantamento de recursos naturais, 28). Contém 5 mapas.

SANCHEZ, P.A.; AHAMED, S.; CARRE, F.; HARTEMINK, A.E.; HEMPEL, J.; HUISING, J.; LAGACHERIE, P.; MCBRATNEY, A.B.; MCKENZIE, N.J.; MENDOCA-SANTOS, M.L.; MINASNY, B.; MONTANARELLA, L.; OKOTH, P.; PALM, C.A.; SACHS, J.D.; SHEPERD, K.S.; VAGEN, T.G.; VANLAUWE, B.; WALSH, M.G.; WINOWIECKI, L.A.; ZHANG, G.L. Digital soil map of the world. **Science**, Washington, v. 325, p. 680-681, 2009.

SATO, M.V. **Primeira aproximação da biblioteca espectral de solos do Brasil**: caracterização de espectros de solos e quantificação de atributos. 2015. 108p Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo (USP), Piracicaba, 2015.

SOIL SURVEY STAFF. **Keys to Soil Taxonomy**, 12th ed. Washington, DC.: USDA Natural Resources Conservation Service, 2014. 362p.

SORIANO-DISLA, J.M.; JANIK, L.J.; VISCARRA ROSSEL, R.A.; MACDONALD, L.M.; MCLAUGHLIN, M.J. The Performance of Visible, Near-, and Mid-Infrared Reflectance Spectroscopy for Prediction of Soil Physical, Chemical, and Biological Properties. **Applied Spectroscopy Reviews**, New York, v. 49, n. 2, p. 139–186, 2014.

SPRINGSTEEN, A.W. Standards For Reflectance Measurements. In: WORKMAN, J. JR.; SPRINGSTEEN, A.W. **Applied Spectroscopy**. Elsevier, 1998. 539p.

SAS Institute Inc. SAS/STAT Software Release 9.1. Cary, NC, USA, 2010

STENBERG, B.; VISCARRA ROSSEL, R. A.; MOUAZEN, A. M.; WETTERLIND, J. **Visible and near infrared spectroscopy in soil science**. Elsevier, v. 107, 2010.

Van RAIJ, B.; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; ABREU, C.A. Os Métodos de Análise Química do Sistema IAC de Análise de Solo no Contexto Nacional. In: van RAIJ, B.; de ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**. Instituto Agrônomo de Campinas, 2001. 285p

VISCARRA ROSSEL, R.A.; BEHRENS, T. Using data mining to model and interpret soil diffuse reflectance spectra. **Geoderma**, Amsterdam, v. 158, p. 46-54, 2010.

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

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

VISCARRA ROSSEL, R.A.; CHAPPELL, A.; DE CARITAT, P.; MCKENZIE, N. J. On the soil information content of visible-near infrared reflectance spectra. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 62, n. 3, p. 442–453, 2011.

WHITE, K.; WALDEN, J.; DRAKE, N.; ECKARDT, F.; SETTLELL, J. Mapping the iron oxide content of dune sands, Namib Sand Sea, Namibia, using Landsat Thematic Mapper data. **Remote Sensing of Environment**, Amsterdam, v. 62, n. 1, p. 30-39, 1997.

WILDING, L.P.; LIN, H. Advancing the frontiers of soil science towards a geoscience. **Geoderma**, Amsterdam, v. 131, n. 3-4, p. 257–274, 2006.

WILLIAMS, P.C. Variables affecting near-infrared reflectance spectroscopy analysis. In: **Near-infrared technology in the agricultural and food industries**. WILLIAMS, P.; NORRIS, K St Paul Mn.:American association of Cereal Chemists: 1987. p. 143-166.