

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

**Laboratórios via sistema tradicional e espectroscopia de
reflectância: avaliação da qualidade analítica dos atributos do solo**

Luis Gustavo Bedin

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

**Piracicaba
2016**

Luis Gustavo Bedin
Licenciado em Engenharia Agrônômica

**Laboratórios via sistema tradicional e espectroscopia de reflectância:
avaliação da qualidade analítica dos atributos do solo**
versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

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
2016**

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

Bedin, Luis Gustavo

Laboratórios via sistema tradicional e espectroscopia de reflectância: avaliação da qualidade analítica dos atributos do solo / Luis Gustavo Bedin. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2016.

53 p. : il.

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

1. Fertilidade do Solo 2. Espectrorradiometria 3. Modelos de calibração 4. Inexatidão
5. Imprecisão I. Título

CDD 631.41
B412L

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

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Cesar Augusto &
Isabel, **dedico**.

AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as oportunidades vivenciadas durante meu período de estudo na ESALQ.

À minha querida família, por todo amor e apoio incondicionais, e pela paciência nos momentos difíceis.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – USP, pela infraestrutura disponível para realização do presente trabalho, especialmente o Departamento de Ciência do Solo.

Aos membros atuais do Grupo de Pesquisa em Geotecnologia em Ciência do Solo (GeoCis) Caio Fongaro, Karina Patrícia dos Prazeres, Clécia Guimarães, Veridiana Sayão, Luiz Gonzaga, Arnaldo Souza, José Lucas Safanelli, e também aos meus colegas Mestres Bruna Gallo, Danilo Romero, Marcus Sato e Yaser Ostovari, à Professora Marilusa Lacerda, e ao Professor Igo Lepsch, pelo período de convivência no Laboratório de Sensoriamento Remoto aplicado a Solos, pelo suporte e amizade.

Aos meus amigos Joao Brasileiro, Mateus Tonini, Bruno Monteiro e Julian Giraldo.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Alexandre Melo Demattê, pelo apoio durante todo o mestrado principalmente nos momentos difíceis, grandes ideias que possibilitaram este tema de estudo e pelos recursos disponibilizados para execução da pesquisa.

A todos os Professores que conheci na ESALQ, pelo grande aprendizado, principalmente durante as disciplinas cursadas.

Aos integrantes do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ, Luiz Silva, Ednéia Mondoni, Marcos Camargo, e José Roberto Santos, pela ajuda e sugestões.

A Embrapa, em particular ao pesquisador Luiz Eduardo Vicente (coordenador do Laboratório de Espectrorradiometria) pelo uso coadunado do Espectrorradiômetro

(FieldSpec 4), bem como à analista Bianca Pedroni de Oliveira, pelo auxílio na realização de medidas espectrorradiométricas.

Ao Professor Peterson Ricardo Fiorio, pela disponibilização do sensor, e todos os membros do grupo TopoGeo.

A todos que de forma direta, ou indireta, me ajudaram. Muito obrigado.

EM ESPECIAL:

VERIDIANA

LUIZÃO

ARNALDO

RAIANE

DANILO

EPÍGRAFE

“Risks must be taken,
because the greatest hazard in life
is to risk nothing.”

Leo Buscaglia

SUMÁRIO

RESUMO.....	11
ABSTRACT	13
1 INTRODUÇÃO	15
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	19
2.1 Caracterização da área de estudo	19
2.2 Coleta e preparo de amostras de solo	19
2.3 Análises laboratoriais e obtenção de espectros	19
2.4 Padronização dos espectros	24
2.5 Precisão e exatidão analítica.....	24
2.6 Obtenção de modelos de predição.....	27
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
3.1 Estatística descritiva.....	29
3.2 Capacidade de reprodução analítica laboratorial	32
3.3 Avaliação dos resultados analíticos laboratoriais	35
3.4 Variabilidade na recomendação de calagem.....	39
3.5 Predição dos atributos do solo via espectroscopia de reflectância	40
3.6 Desempenho analítico entre espectrorradiômetros	42
4 CONCLUSÕES	47
REFERÊNCIAS	49

RESUMO

Laboratórios via sistema tradicional e espectroscopia de reflectância: avaliação da qualidade analítica dos atributos do solo

A análise de solo é considerada ferramenta essencial para fins de recomendação de calagem, adubação e manejo do solo. Entretanto, com a demanda crescente por alimentos e a necessidade do aumento sustentável da produtividade agrícola, é fundamental seguir progredindo em termos de qualidade, custos e o tempo demandado para a obtenção dos resultados destas análises. Neste sentido, as técnicas de sensoriamento remoto, incluindo as escalas laboratoriais, de campo, aéreas e orbitais, apresentam vantagens, principalmente no que se refere à avaliação de áreas de grande extensão. A qualidade das determinações laboratoriais é fundamental para as recomendações de manejo do solo, levando ao questionamento do grau de variabilidade analítica entre diferentes laboratórios e quantificações via espectroscopia de reflectância. Objetivou-se avaliar as incertezas relacionadas às determinações da análise de solo, e como isso pode afetar nos modelos de predição espectrais (350-2.500 nm). Com isso, espera-se entender as vantagens e limitações das metodologias, permitindo assim decisões mais adequadas para o manejo do solo. Amostras de solos sob cultivo extensivo de cana de açúcar foram coletadas de 29 municípios situados no estado de São Paulo. Para a coleta dos solos foram abertos 48 perfis com aproximadamente 1,5 m de profundidade, foi retirado de cada perfil aproximadamente 10 kg de terra, nas profundidades de 0-0,2 e 0,8-1,00 m, totalizando 96 amostras primárias. Para as determinações químicas foram analisados os seguintes atributos: potencial hidrogeniônico (pH), matéria orgânica (MO), fósforo resina (P), potássio trocável (K^+), cálcio trocável (Ca^{2+}), magnésio trocável (Mg^{2+}), alumínio trocável (Al^{3+}), acidez potencial (H + Al), soma de bases trocáveis (SB), capacidade de troca de cátions (CTC), saturação da CTC por bases (V%) e saturação por Al^{3+} (m%). No que se refere às determinações granulométricas, foram analisadas as frações areia, silte e argila. Para obtenção dos espectros de reflectância, foram utilizados quatro espectrorradiômetros (350-2.500 nm). As variações das recomendações de calagem de diferentes laboratórios também foram avaliadas. Laboratórios foram avaliados com base em índices de imprecisão e inexatidão. As determinações com maiores erros em ordem decrescente, considerando a média de todos os laboratórios, foram m%, Al^{3+} , Mg^{2+} e P. Esses erros influenciaram significativamente nas calibrações dos modelos de predições via sensor. Além disso, foi observado que as incertezas analíticas muitas vezes podem influenciar na recomendação de calagem. Para esta recomendação, um dos laboratórios estudados apresentou resultados com erro maior a 1 t ha^{-1} . Os modelos de predição calibrados com os dados do laboratório com menor quantidade de erros apresentaram valor de R^2 maior que 0,7 e RPD maior que 1,8, para os atributos MO, Al, CTC, H+Al, areia, silte e argila. A metodologia empregada possibilitou a quantificação do nível de incertezas aceitáveis nas determinações laboratoriais e a avaliação de como os erros analíticos laboratoriais influenciaram nas predições dos sensores. A espectroscopia de reflectância mostra ser alternativa complementar eficiente aos métodos tradicionais de análises de solo.

Palavras-chave: Fertilidade do Solo; Espectroscopia; Modelos de Calibração; Inexatidão; Imprecisão

ABSTRACT

Laboratories in the traditional system and reflectance spectroscopy: evaluation of analytical quality of soil attributes

Soil analysis is an essential tool for liming recommendation, fertilization and soil management. Considering the increasing demand for food and the need for a sustainable increase in agricultural productivity, it is essential to promote the quality of soil analysis, as well as reducing costs and time required to obtain such analysis. In this sense, remote sensing techniques, including laboratory, field, aerial and orbital levels, have advantages especially regarding the assessment of areas of large extension. The quality of laboratory measurements is critical for soil management recommendations, which makes important to question the degree of analytical variability between different laboratories and measurements via reflectance spectroscopy. This study aimed to evaluate the uncertainties related to traditional soil analysis, and how they can affect the spectral prediction models (350-2500 nm). It is expected to understand the advantages and limitations of both methodologies, allowing proper decision-making for soil management. Soil samples under extensive sugar cane cultivation were collected from 29 municipalities in the state of São Paulo. For soil sampling, 48 soil profiles were opened in a depth of approximately 1.5 m and 10 kg of soil was collected from the depths 0-0.2 and 0.8-1.0 m, resulting in 96 primary samples. For chemical analysis the following attributes were considered: potential of Hydrogen (pH), Organic Matter (OM), phosphorus (P), exchangeable potassium (K^+), exchangeable calcium (Ca^{2+}), exchangeable magnesium (Mg^{2+}), exchangeable aluminum (Al^{3+}), potential acidity (H + Al), total exchangeable bases (SB), Cation Exchange Capacity (CEC), CEC saturation by bases (V%) and saturation by Al^{3+} (m%). Regarding the particle size measurements, the fractions sand, silt and clay were analyzed. Four spectroradiometers (350-2500 nm) were used in order to obtain the reflectance spectra. The variations of liming recommendations from different laboratories were also evaluated. Laboratories were evaluated based on imprecision and inaccuracy rates. The soil attributes that presented highest errors in the traditional analysis, based on the average of all laboratories, were in descending order m%, Al^{3+} , Mg^{2+} and P. These errors significantly influenced the calibrations of the prediction models through sensors. Furthermore, the analytical uncertainties can often influence liming recommendations. For this recommendation, one of the laboratories presented results with errors greater than 1 t ha^{-1} . The prediction models calibrated with laboratory data with fewer errors presented R^2 value greater than 0.7 and RPD greater than 1.8 for OM, Al^{3+} , CEC, H + Al, sand, silt and clay. The methodology allowed the quantification of the level of acceptable uncertainty in the laboratory measurements and the evaluation of how the laboratory analytical errors influenced the predictions of the sensors. The reflectance spectroscopy is an efficient complementary alternative to traditional methods of soil analyses.

Keywords: Soil fertility; Spectroscopy; Calibration Models; Inaccuracy; Imprecision

1 INTRODUÇÃO

As análises tradicionais de solo são métodos eficientes de transferência de conhecimentos, gerados pela pesquisa para o agricultor. Essas análises são consideradas ferramentas essenciais para fins de recomendação de calagem, adubação e manejo do solo. Entretanto, com a demanda crescente por alimentos, e a necessidade do aumento sustentável da produtividade agrícola, é fundamental seguir progredindo em termos de qualidade, custos e o tempo demandado para a obtenção dos resultados destas análises (LOPEZ; GUILHERME, 2007). A melhoria destes fatores poderia aumentar o número de usuários destas informações, levando ao uso mais racional de corretivos, aumentando a produção, reduzindo custos e minimizando os impactos negativos ao meio ambiente (RAIJ, 2011). Estima-se que no Brasil o número de análises químicas de solo tenha atingido um milhão de amostras no ano de 2001, o que equivale a uma amostra para cada 240 hectare considerando a totalidade da área agrícola e pecuária do país (RAIJ et al., 2001). No entanto, para representar adequadamente a variabilidade espacial dos atributos do solo é necessário a coleta de uma amostra para cada hectare, porém, esta operação desde o ponto de vista econômico torna-se inviável (MONTANARI et al., 2012).

Neste sentido, as técnicas de sensoriamento remoto, incluindo as escalas laboratoriais, de campo, aéreas e orbitais, apresentam vantagens, principalmente no que se refere à avaliação de áreas de grande extensão (COHEN et al., 2007). A espectroscopia de reflectância mostra ser uma ferramenta com grande potencial para solucionar os inconvenientes gerados pela análise de solo convencional. Diante disso, a espectroscopia de reflectância nas regiões do visível (Vis: 400 - 700 nm (nanômetros)), infravermelho próximo (NIR: 700 – 1.100 nm) e de ondas curtas (SWIR: 1100 – 2.500 nm) do espectro eletromagnético, associada a métodos quimiométricos, tem permitido a quantificação de diversos atributos físicos (argila, areia e silte), químicos (CTC; pH; carbono orgânico, inorgânico e total; MO; Ca; N; K; Mg; As; Fe; Hg; Pb; S; Sb) e mineralógicos (caulinita, montmorilonita, óxidos e hidróxidos de ferro) dos solos (KEMPER; SOMMER, 2002; VISCARRA ROSSEL et al., 2010). Em relação ao mapeamento de solos, recentes estudos relataram que sua caracterização através de técnicas de sensoriamento remoto pode auxiliar as análises convencionais (DEMATTE; TOLEDO; SIMÕES, 2004; MADARI et al., 2006;

MCBRATNEY; MINASNY; ROSSEL, 2006; NANNI; DEMATTE, 2006; BEN-DOR et al., 2009; BELLINASSO; DEMATTÊ; ROMEIRO, 2010; STENBERG et al., 2015).

O' Rourke e Holden (2011) usando a espectroscopia de reflectância, destacaram a redução dos custos da análise de solo em cerca de 90%, e o potencial para leitura de 720 amostras por dia.

No entanto, a quantificação dos atributos do solo via espectroscopia de reflectância baseia-se em métodos estatísticos multivariados, gerando modelos estatísticos que correlacionam as bandas espectrais com os valores analíticos de uma referência laboratorial. Devido a isso, a qualidade dos modelos preditores depende da precisão e exatidão das determinações laboratoriais de referência (REEVES, 2010; RAYMENT; HILL; GREAVES, 2012).

Atualmente no Brasil existem cinco programas de controle da qualidade da análise de solo. São eles: O Programa de Ensaio de Proficiência do Instituto Agrônomo de Campinas do Estado de São Paulo (PEP – IAC), Programa Interlaboratorial de Controle de Qualidade de Análise de Solo de Minas Gerais (PROFERT), Programa da Rede Oficial de Laboratórios de Análise de Solo e de Tecido Vegetal dos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (ROLAS), Programa da Comissão Estadual de Laboratórios de Análises Agrônomicas do Estado do Paraná (CELA) e o Programa de Análise de Qualidade de Laboratórios de Fertilidade da EMBRAPA (PAQLF). Estes programas são encarregados de avaliar o desempenho analíticos de laboratórios de solo através de métodos estatísticos específicos (LOPEZ; GUILHERME, 2007).

A análise de solo tradicional, como qualquer outro tipo de análise, está sujeita a vários tipos de erros, devido aos diversos processos envolvidos na obtenção de resultados, mesmo com métodos analíticos padronizados. A qualidade dos reagentes, marcas de diferentes equipamentos e a complexa sequência de operações, que envolve grande manuseio da amostra, são alguns dos fatores que podem causar alterações nas determinações. Contudo, a análise repetida de uma mesma amostra pode apresentar variações nos resultados, porém estes valores devem estar dentro de uma faixa aceitável de variação. O parâmetro que define a dispersão dos valores dos resultados de uma medição é nomeado incerteza (CANTARELLA; QUAGGIO; ANDRADE, 2001).

Poucos trabalhos científicos comparam resultados analíticos entre diferentes laboratórios no Brasil. A maior parte dos resultados de controle fazem parte de

relatórios internos. Neste sentido, o primeiro questionamento do presente trabalho é “uma mesma amostra de terra analisada por distintos laboratórios e espectrorradiômetros, pode apresentar resultados analíticos diferentes? ”.

As técnicas de predições espectroscópicas, tem revelado resultados promissores na quantificação de atributos do solo. O método baseia-se na energia incidente sobre uma amostra, que interage e reflete, permitindo a detecção dos elementos presentes nela (NOE et al., 2015). A técnica apresenta como vantagens a celeridade, a não utilização de reagentes, a possibilidade de predição de vários atributos em apenas uma leitura. Isto nos leva ao segundo questionamento “a predição dos atributos de uma mesma amostra terá resultados semelhantes entre diferentes sensores? ”, e terceiro “o desempenho dos modelos de predição pode ser afetado pela qualidade analítica dos laboratórios de referência? ”.

Face ao exposto, o presente trabalho teve por objetivo avaliar as incertezas relacionadas as determinações da análise de solo, e como isso pode afetar nos modelos de predição espectrais (350 – 2.500 nm). Com isso, espera-se entender as vantagens e limitações das metodologias, permitindo assim decisões mais adequadas para o manejo do solo.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Caracterização da área de estudo

Amostras de solos sob cultivo extensivo de cana de açúcar foram coletadas de 29 municípios situados no estado de São Paulo (Figura 1). O estado de São Paulo é o principal produtor de cana de açúcar do Brasil. No ano 2015 o estado foi responsável de 53% das 750 milhões de toneladas colhidas em todo o país (IBGE, 2016). Esta região é predominada por clima do tipo tropical, com verão quente e úmido, e inverno frio e seco. As temperaturas médias excedem 20° C, com amplitude térmica anual de até 7° C. As precipitações pluviométricas variam de 1.000 a 1.500 mm/ano (ALVARES et al., 2013).

2.2 Coleta e preparo de amostras de solo

Para a coleta dos solos foram abertos 48 perfis com aproximadamente 1,5 m de profundidade, foi retirado de cada perfil aproximadamente 10 kg de terra, nas profundidades de 0-0,2 e 0,8-1,00 m, totalizando 96 amostras primárias. O material coletado foi seco em estufa de circulação forçada de ar a 45 °C por 48 horas, moído e peneirado em malha de 2 mm. As amostras de solo foram homogeneizadas individualmente, posteriormente cada uma das 96 amostras foi dividida em 24 partes gerando um total de 2.304 amostras. Para a avaliação da qualidade analítica dos laboratórios de análise de solo e das quantificações via espectroscopia de reflectância, foi necessário o uso de 3 repetições para cada determinação de todas as 96 amostras (Figura 2).

2.3 Análises laboratoriais e obtenção de espectros

Foram escolhidos no estado de São Paulo quatro laboratórios de análise de solo; todos credenciados, e com avaliação regular pelo Ensaio de Proficiência do Instituto Agrônomo de Campinas (PEP – IAC). A metodologia empregada para as análises pelos quatro laboratórios (Tabela 1), foi determinada conforme Raij et al. (2001).

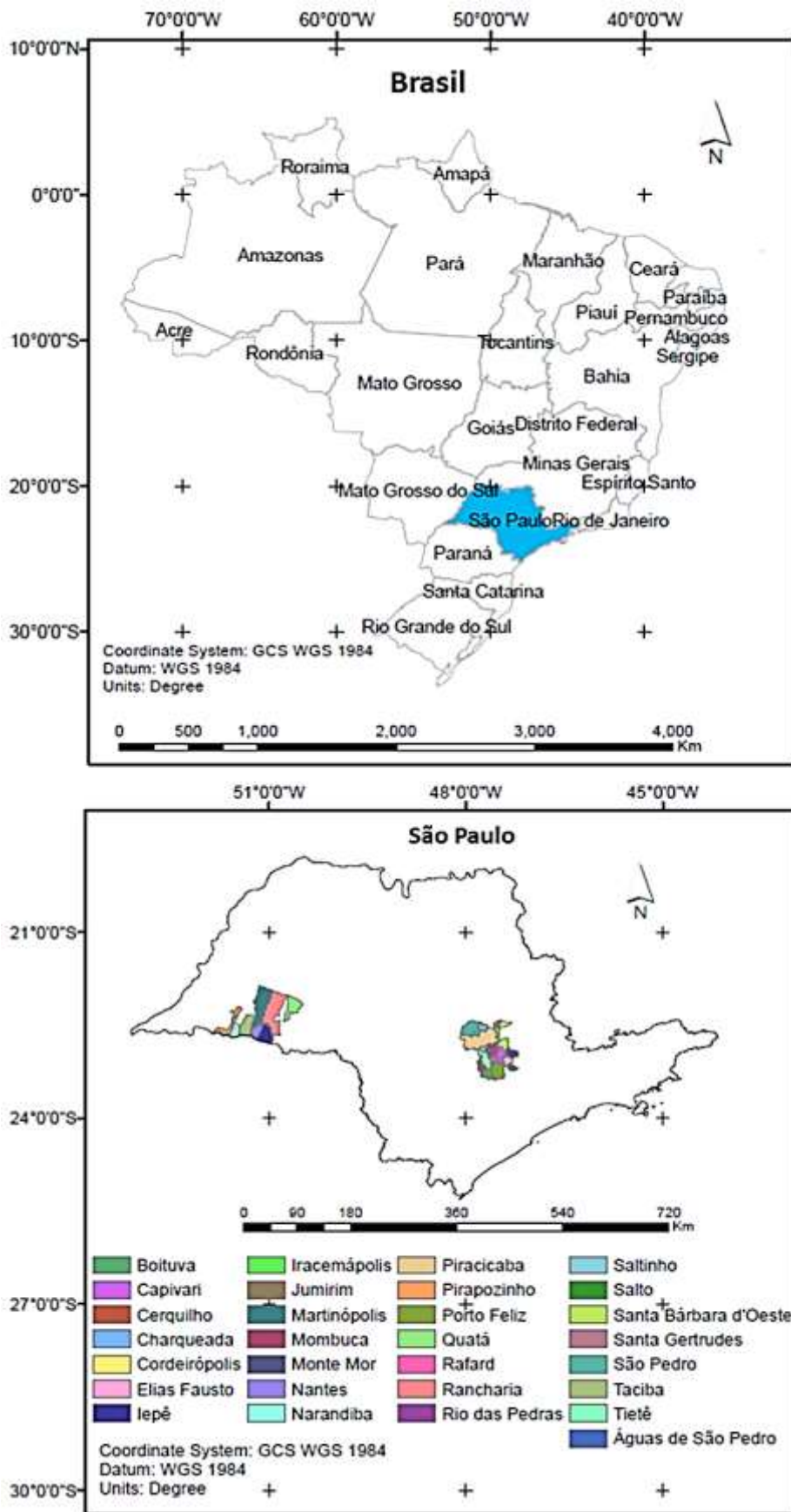


Figura 1 – Localização geográfica dos municípios onde foram coletadas as amostras



Figura 2 – Fluxograma da metodologia

Para as determinações químicas foram analisados os seguintes atributos: potencial hidrogeniônico (pH), matéria orgânica (MO), fósforo resina (P), potássio trocável (K^+), cálcio trocável (Ca^{2+}), magnésio trocável (Mg^{2+}), alumínio trocável (Al^{3+}), acidez potencial ($H + Al$), soma de base trocáveis (SB), capacidade de troca de cátions (CTC), saturação da CTC por bases (V%) e saturação por Al^{3+} (m%). No que se refere as determinações granulométricas, foram analisadas as frações areia, silte e argila.

Para obtenção dos espectros de reflectância, foram utilizados quatro espectrorradiômetros (350 – 2.500 nm), com três repetições e com 50 leituras cada. Considerando todos os sensores, para o comprimento de onda de até 700 nm, a resolução espectral é de 3 nm, enquanto que entre 700 e 2.500 nm, a resolução espectral é de 10 nm (Analytical Spectral Devices - ASD, Boulder, CO, EUA).

Tabela 1 – Métodos de análise usados pelos laboratórios de solos

Atributos	Laboratórios			
	1	2	3	4
pH	CaCl ₂	CaCl ₂	CaCl ₂	CaCl ₂
H+Al	SMP	SMP	SMP	SMP
P	Resina de troca iônica	Resina de troca iônica	Resina de troca iônica	Resina de troca iônica
K	Resina de troca iônica	Resina de troca iônica	Resina de troca iônica	Resina de troca iônica
Ca	Resina de troca iônica	KCl	Resina de troca iônica	KCl
Mg	Resina de troca iônica	KCl	Resina de troca iônica	KCl
Al	KCl	KCl	KCl	KCl
Matéria Orgânica	Walkley-Black	Walkley-Black	Walkley-Black	Walkley-Black
Granulométrica	Densímetro	Pipeta	Pipeta	Pipeta

Três dos quatro sensores utilizados estão localizados na Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo (ESALQ/USP). O sensor 1 e 4 (S1 e S4) pertencem ao Departamento de Ciência do Solo, o sensor 2 (S2) pertence a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), Unidade de Monitoramento por Satélite, e o sensor 3 (S3) pertence ao Departamento de Engenharia de Biosistemas (ESALQ/USP) (Tabela 2).

Utilizou-se placas de petri para disposição homogênea das amostras de solo seco e peneirado, de modo que a superfície ficasse o mais plana possível para realização das leituras espectrais (BELLINASSO; DEMATTÊ; ROMEIRO, 2010). A mesma configuração geométrica foi utilizada para todos os sensores, sendo que o sensor possui um cabo de fibras ópticas situado a 8 cm da superfície da amostra que registra a reflectância da mesma, apresentando uma área de leitura de 2 cm². Duas lâmpadas alógenas externas de 50 W, posicionadas a 35 cm de distância da amostra e com ângulo zenital de 30°, formando um ângulo de 90° entre si, fornecem a iluminação necessária para aquisição dos espectros (Figura 3) (BELLINASSO; DEMATTÊ; ROMEIRO, 2010; SATO, 2015; SOUZA, 2015).

Todos os sensores foram calibrados utilizando-se uma placa branca Spectralon como superfície de referência, representando um padrão de 100% de reflectância, sendo esse procedimento feito no início e repetido a cada 25 leituras de

cada sensor. Logo após cada calibração, foram feitas leituras de amostras mestres que geraram fatores de correção usados para normalizar as possíveis variações dos espectros de cada solo, seguindo a metodologia proposta por Ben-Dor, Ong e Lau (2015). As amostras mestres são originárias das dunas das praias de Wylie Bay (WB – 99 % quartzo) e Lucky Bay (LB – 90 % quartzo e 10 % aragonita, um carbonato de cálcio), localizadas no sudoeste da Austrália. Como esses materiais apresentam o quartzo como principal mineral constituinte e, conseqüentemente, comportamento espectral similar ao solo, são considerados apropriados para serem usados como padrões mundiais (BEN-DOR; ONG; LAU, 2015).

Tabela 2 - Sensores usados no estudo

Instrumento	Instituição	Modelo	Calibração
S1	Departamento de Ciência do Solo (ESALQ/USP)	FieldSpec 3 (350-2.500 nm)	30-Mar-2007
S2	(EMBRAPA) Unidade de Monitoramento por Satélite	FieldSpec 4 (350-2.500 nm)	28-Jan-2014
S3	Departamento de Engenharia de Biosistemas (ESALQ/USP)	FieldSpec 3 (350-2.500 nm)	12-Out-2010
S4	Departamento de Ciência do Solo (ESALQ/USP)	FieldSpec Pro (350-2.500 nm)	15-Jun-2011

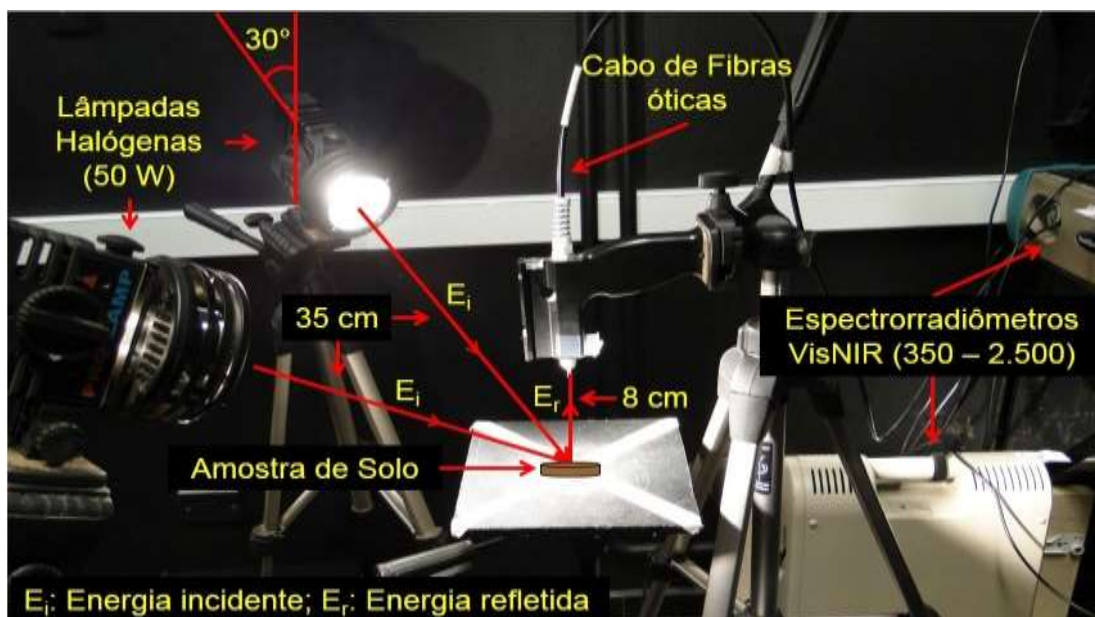


Figura 3 - Configuração geométrica dos sensores

Extraído de: Souza, 2015

2.4 Padronização dos espectros

Calculou-se os Coeficientes de Correção (CF) (Equação 1) considerando cada comprimento de onda de todas as leituras espectrais obtidas, gerando a padronização dos espectros (PIMSTEIN; NOTESCO; BEN-DOR, 2011), conforme a equação:

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

CF_{λ} o coeficiente de correção de cada comprimento de onda; $S_{\rho\lambda}$ é denominado pela reflectância de cada comprimento de onda, resultante da média das amostras padrões (LB e WB); $M_{\rho\lambda}$ é expressado pela reflectância de cada comprimento de onda das amostras padrões obtidas por Ben-Dor, Ong e Lau (2015). Após a geração dos CF e a correção das amostras, foi necessária realizar a correção do valor de reflectância de cada comprimento de onda, multiplicando-o pelo fator de correção (Equação 2).

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

No qual Rc_{λ} é a padronização da reflectância no comprimento de onda, Ro_{λ} é o determinado comprimento de onda com o valor de reflectância original. Desse modo, um banco de dados com todos os espectros corrigidos foi gerado, o qual foi utilizado nas análises de quantificação via sensores

2.5 Precisão e exatidão analítica

Para avaliar os resultados analíticos das predições dos sensores e das determinações dos laboratórios de solos, seguiu-se a metodologia proposta por Quaggio; Cantarella e Raij (1994). Esta metodologia é certificada pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) e pelo International Proficiency Testing Information System (EPTIS).

Foram efetuados dois tipos de avaliação: a exatidão (proximidade do resultado analítico ao valor mais provável) e a precisão (reprodutibilidade dos resultados). O resultado analítico para uma mesma amostra e para uma mesma

determinação emitida pelos laboratórios ou sensores foram utilizados para o cálculo da média, que representa o valor mais provável, e da faixa de aceitação (intervalo aceitável de variação dos valores analíticos) dos resultados para cada determinação. O intervalo de aceitação (Tabela 3) depende do valor do coeficiente de variação (CV), da média e do desvio padrão (s) dos valores de cada determinação para a mesma amostra, analisado pelos laboratórios ou sensores.

Tabela 3 - Limites de variações aceitas (Intervalos das faixas de aceitação)

Coeficiente de variação	Faixa de aceitação
>40%	média \pm 1,0 s ¹
20 – 40 %	média \pm 1,5 s
<20 %	média \pm 2,0 s

¹ Desvio padrão dos valores de uma mesma determinação para a mesma amostra analisada por diferentes laboratórios ou sensores

Para o cálculo, os resultados que ficaram fora da faixa de aceitação foram penalizados, atribuindo-se um asterisco (*) e retirados do conjunto analítico de dados. Em seguida, novas médias e faixas de aceitação foram definidas, sem os valores das determinações penalizadas. Os resultados que ficaram fora da segunda faixa de aceitação também foram penalizados. Desse modo, os resultados que ficaram fora da primeira faixa de aceitação receberam duas penalizações, e nos casos que ainda assim tiveram valores fora da faixa de aceitação uma terceira rodada de cálculos ocorreu. Assim, os resultados discrepantes da primeira rodada de cálculos receberam três penalizações, os da segunda, duas penalizações e os da terceira, uma penalização. No total, cada laboratório e sensor foram avaliados com base em 40 amostras, sendo sete amostras repetidas três vezes. As penalizações para as amostras repetidas têm peso 3, e o cálculo é realizado com os valores da média das repetições.

A exatidão (Equação 3) – que é a proximidade do valor uma determinação dada com o valor mais provável, é avaliada como índice de inexatidão. A precisão (Equação 4) – refere-se à capacidade de reprodução de um valor, em medidas independentes para a mesma amostra, em diferentes períodos, é avaliada como índice de imprecisão.

$$\text{inexatidão} = \frac{\text{No. de penalizações ponderadas}}{\text{No. total de determinações}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{imprecisão} = \frac{CV_{\text{méd1}} + CV_{\text{méd2}} + CV_{\text{méd3}} + CV_{\text{méd4}} + CV_{\text{méd5}} + CV_{\text{méd6}} + CV_{\text{méd7}}}{7} \quad (4)$$

O número total de determinações leva em conta as 40 amostras analisadas, sendo sete amostras repetidas três vezes. Com as 15 determinações (pH, MO, P, K Ca, Mg, Al, H+Al, SB, CTC, V%, m%, areia, silte e argila) gerando um total de 600 determinações para laboratórios e 600 determinações para sensores. O total de penalizações (*) é calculado como a somatória dos asteriscos para cada determinação de cada amostra. O índice de imprecisão é representado pela média aritmética dos coeficientes de variação obtidos com os resultados de todas as determinações das sete amostras repetidas. Posteriormente, com os índices de imprecisão e inexatidão, foi calculado o índice de excelência (IE) (Equação 5) (Tabela 4), que é uma medida empregada para classificar os laboratórios e sensores (QUAGGIO; CANTARELLA; RAIJ, 1994).

$$IE = 100 - \frac{\text{Imprecisão} + (2 \times \text{Inexatidão})}{3} \quad (5)$$

Tabela 4 – Critérios de conceitos para classificação do desempenho analítico

Conceito	Índice de Excelência
A	≥ 90
B	75 a 89
C	50 a 74
D	< 50

Utilizando os mesmos critérios citados anteriormente, foram também avaliadas as recomendações de calagem de acordo com os resultados analíticos dos quatro laboratórios estudados, através do método de elevação da saturação por bases (Equação 6), (CANTARELLA; QUAGGIO; ANDRADE, 2001).

$$NC = (CTC * (V_2 - V_1)) / (10 * PRNT) \quad (6)$$

Sendo NC a necessidade de calagem expressa em t ha⁻¹; CTC é a capacidade de troca de cátions expressa em mmol_c dm⁻³, V₁ é a saturação por bases do solo, V₂ é a saturação por base que se deseja obter, e PRNT é o poder relativo de neutralização total do corretivo.

2.6 Obtenção de modelos de predição

A modelagem para quantificação dos valores de pH, MO, P, K, Ca, Mg, Al, H+Al, SB, CTC, V%, m%, areia, silte e argila foi feita utilizando o software The Unscrambler 9,7, por meio da regressão por mínimos quadrados parciais, com validação por teste de conjunto de dados (*Test Set*) (VISCARRA ROSSEL et al., 2009), onde foram utilizadas 63 amostras para calibração e 33 amostras para validação. Foram testadas diversas técnicas de pré-processamento para melhorar os resultados da predição, porém a que teve melhor desempenho, e que foi usada para as predições finais, foi a técnica de suavizado (Smoothing) Savitski-Golay com primeira derivada (SAVITZKY; GOLAY, 1964). Os dados foram transformados de reflectância para absorbância, e o número bandas espectrais foi reduzido a 58 pelo cálculo da média de cada 38 das 2.151 bandas iniciais.

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

Os modelos gerados foram avaliados pela interpretação das seguintes figuras de mérito: coeficiente de determinação (R²) (Equação 7); Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE) (Equação 8); e razão de porcentagem de desvio (RPD) (Equação 9) (WILLIAMS, 1987).

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad (7)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2} \quad (8)$$

\hat{y}_i indica os valores estimados pelo modelo, y_i indica os valores observados, N é o número de observações da variável a modelar e \bar{y}_i é a média das observações. O RPD é a razão entre o desvio padrão dos dados de referência e o RMSE da validação do modelo (Equação 9).

$$RPD = \frac{SD_{referência}}{RMSE_{validação}} \quad (9)$$

A determinação de quais os valores de R^2 e RMSE que constituem um modelo adequado é subjetivo, por isso utiliza-se o RPD (DUNN et al., 2002). No geral boas predições contêm altos valores de R^2 , mas baixos valores de RMSE, e consequentemente, altos valores de RPD. Valores de RPD entre 1,8 e 2,0 indicam um bom modelo, aonde predições quantitativas podem ser feitas; enquanto que valores de RPD entre 2,0 e 2,5 representam modelos muito bons, e valores de RPD acima de 2,5 indicam modelos com predições quantitativas excelentes (VISCARRA ROSSEL; MCGLYNN; MCBRATNEY, 2006).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estatística descritiva

A análise descritiva de dados para as determinações em estudo, mostra grande amplitude dos valores dos atributos das amostras analisadas (Tabela 5). Os valores de CV para a maioria das determinações ficaram acima de 40%, excetuando-se apenas os valores de pH, considerados baixos (< 20%). Isso é fundamental para a identificação de erros analíticos, pois a qualidade dos métodos varia em função da matriz predominante no solo, destacando-se ainda a relação das incertezas nas determinações com resultados tendenciosos pelo uso repetitivo do mesmo laboratório em uma mesma região (CANTARELLA; QUAGGIO; ANDRADE, 2001).

A grande amplitude dos teores de cada atributo amostrado possibilita a maior abrangência das combinações possíveis, refletindo direta e positivamente sobre a representatividade e estabilidade dos modelos preditivos (DEBAENE et al., 2014).

Tabela 5 - Atributos estatísticos básicos dos resultados analíticos dos laboratórios para todas as amostras de solo

(Continua)

Atributos	Unidade	Mínimo	Máximo	Média	CV (%)
Laboratório 1					
pH	CaCl ₂	3,80	6,20	4,81	10,44
MO	g kg ⁻¹	1,00	48,00	15,34	65,51
P	mg dm ⁻³	0,30	302,00	12,41	243,35
K	mmol _c dm ⁻³	0,02	14,10	2,28	97,11
Ca	mmol _c dm ⁻³	1,00	115,00	18,79	104,63
Mg	mmol _c dm ⁻³	1,00	46,00	8,31	104,45
Al	mmol _c dm ⁻³	0,50	86,00	5,74	205,36
H+Al	mmol _c dm ⁻³	2,00	313,00	42,14	105,45
SB	mmol _c dm ⁻³	0,50	168,20	29,37	98,78
CTC	mmol _c dm ⁻³	23,40	335,70	71,71	67,12
V	%	3,00	93,00	41,13	52,55
m	%	0,30	86,00	18,39	137,17
Areia	g kg ⁻¹	115,00	931,00	450,06	47,89
Silte	g kg ⁻¹	10,00	552,00	119,85	85,19
Argila	g kg ⁻¹	53,00	815,00	430,14	42,41
Laboratório 2					
pH	CaCl ₂	3,70	6,70	4,82	11,85
MO	g kg ⁻¹	1,00	53,00	18,27	57,72
P	mg dm ⁻³	1,00	307,00	14,06	245,53
K	mmol _c dm ⁻³	0,02	20,67	2,90	112,64
Ca	mmol _c dm ⁻³	0,43	161,40	27,47	89,15
Mg	mmol _c dm ⁻³	0,41	87,33	15,18	97,86
Al	mmol _c dm ⁻³	0,04	116,93	7,27	216,05
H+Al	mmol _c dm ⁻³	10,00	297,00	38,09	104,19
SB	mmol _c dm ⁻³	1,10	242,07	45,48	87,44
CTC	mmol _c dm ⁻³	0,67	452,67	83,35	70,80
V	%	4,38	94,53	52,11	40,00
m	%	0,02	83,63	16,36	136,95
Areia	g kg ⁻¹	108,00	857,00	438,43	48,76
Silte	g kg ⁻¹	16,00	590,00	162,74	61,73
Argila	g kg ⁻¹	25,00	754,00	399,31	43,73

Tabela 5 - Atributos estatísticos básicos dos resultados analíticos dos laboratórios para todas as amostras de solo

Atributos	Unidade	Mínimo	Máximo	Média	(Conclusão)
					CV (%)
Laboratório 3					
pH	CaCl ₂	3,80	7,00	4,86	14,02
MO	g kg ⁻¹	3,00	66,00	17,41	70,11
P	mg dm ⁻³	1,00	347,00	16,36	241,40
K	mmol _c dm ⁻³	0,02	18,40	2,90	100,82
Ca	mmol _c dm ⁻³	2,00	141,00	25,47	96,91
Mg	mmol _c dm ⁻³	1,00	60,00	11,99	92,51
Al	mmol _c dm ⁻³	0,00	90,00	6,61	211,67
H+Al	mmol _c dm ⁻³	11,00	319,00	45,54	102,61
SB	mmol _c dm ⁻³	3,60	204,60	40,35	90,90
CTC	mmol _c dm ⁻³	26,70	362,40	85,89	64,21
V	%	7,60	94,10	46,89	45,02
m	%	0,00	78,77	16,41	132,67
Areia	g kg ⁻¹	81,00	865,00	420,40	52,11
Silte	g kg ⁻¹	26,00	589,00	173,07	65,15
Argila	g kg ⁻¹	66,00	718,00	406,54	42,86
Laboratório 4					
pH	CaCl ₂	3,78	6,74	4,85	12,04
MO	g kg ⁻¹	2,67	52,07	16,70	60,23
P	mg dm ⁻³	0,76	417,17	14,43	268,28
K	mmol _c dm ⁻³	0,02	16,59	2,65	102,07
Ca	mmol _c dm ⁻³	1,63	140,63	25,92	90,48
Mg	mmol _c dm ⁻³	1,08	64,46	12,35	91,73
Al	mmol _c dm ⁻³	0,26	96,21	6,54	214,88
H+Al	mmol _c dm ⁻³	8,05	281,96	39,47	98,84
SB	mmol _c dm ⁻³	2,70	205,14	40,90	86,20
CTC	mmol _c dm ⁻³	19,41	364,95	80,36	63,57
V	%	7,23	93,87	49,71	42,12
m	%	0,14	80,56	15,79	140,46
Areia	g kg ⁻¹	93,00	880,75	435,16	49,45
Silte	g kg ⁻¹	17,75	570,75	156,63	67,50
Argila	g kg ⁻¹	48,50	754,25	408,35	43,00

3.2 Capacidade de reprodução analítica laboratorial

O CV (%), calculado com base nas amostras repetidas, expressa a capacidade de reprodução de valores próximos para a mesma amostra por um determinado laboratório (Tabela 6). A capacidade de reprodução de valores semelhantes para uma mesma determinação delimita a precisão analítica (INMETRO, 2010).

Para as determinações de pH, H+Al, CTC, areia e argila, todos os laboratórios tiveram desempenho adequado, expressando baixos valores de CV (%), o que indica que todas estas determinações apresentam valores dentro de um limite aceitável. Observando os coeficientes de variação para a determinação de V%, o laboratório 1 obteve valores superiores a 20%, enquanto aos outros laboratórios, as incertezas foram muito menos expressivas, isto pode ser um indicio de erros nos processos analíticos deste laboratório. No geral P, K, Al, m%, silte e Ca foram as determinações com maior dispersão (Tabela 6). Resultados semelhantes foram relatados por (CAIXETA et al., 2012).

Conforme mostra a Tabela 7, somente o laboratório 3, apresentou alta porcentagem das determinações repetidas com valores de CV maiores a 20%, para MO. Este tipo de incerteza não está associado ao método, devido a que os demais laboratórios tiveram 80% das amostras com CV menores a 20%, sendo este o indicador da dispersão de valores aceitável. De maneira geral, as determinações que tiveram maior porcentagem de repetições analíticas, com CV superior a 20%, para todos os laboratórios foram, P, K e Al, mostrando que estas análises estão mais propensas a alterações, e requerem maior controle na metodologia analítica. No trabalho de (RAYMENT; HILL; GREAVES, 2012) resultados similares foram obtidos, o que sugere que estas determinações são as que evidenciam maior variação em relação à precisão.

Os resultados analíticos com melhor desempenho (CV% <20) foram observados para pH, CTC, SB, V%, argila e areia para os quatro laboratórios (Tabela 7). Valores de CV menores que 20% são considerados aceitáveis (CANTARELLA; QUAGGIO, 2001).

Tabela 6 - Coeficientes de variação (CV%) para amostras replicadas dos laboratórios em estudo

Atributos	CV (%) mínimo	CV (%) máximo	CV (%) médio	CV (%) mínimo	CV (%) máximo	CV (%) médio
Laboratório 1			Laboratório 2			
pH	0,00	13,48	3,24	0,00	11,13	2,83
MO	0,00	106,48	11,31	0,00	73,51	7,65
P	0,00	88,19	38,12	1,84	98,97	33,00
K	0,00	112,69	26,57	1,51	56,82	17,59
Ca	0,00	133,23	32,38	1,17	75,66	19,27
Mg	0,00	69,28	20,00	0,96	28,81	13,19
Al	0,00	129,90	14,59	3,77	101,38	33,21
H+Al	0,00	82,87	17,10	0,00	54,49	18,39
SB	0,59	123,08	25,02	1,12	39,33	16,08
CTC	1,10	29,51	13,17	0,82	86,63	17,06
V	0,00	98,97	20,94	0,27	30,25	8,02
m	0,24	126,86	21,77	0,68	101,27	30,96
Areia	0,00	63,64	4,45	0,21	28,61	2,93
Silte	1,59	119,47	39,64	2,74	50,68	16,30
Argila	0,23	37,85	8,29	0,19	57,89	5,91
Laboratório 3			Laboratório 4			
pH	0,00	2,91	1,27	0,32	12,58	2,93
MO	3,77	53,29	34,78	0,71	49,30	11,43
P	0,00	57,74	17,40	1,55	169,05	48,39
K	0,00	52,92	13,65	0,84	127,03	35,15
Ca	2,19	22,91	9,79	1,24	56,82	12,23
Mg	0,00	44,61	10,21	2,71	60,49	22,09
Al	0,00	173,21	15,41	0,00	153,19	21,56
H+Al	0,00	16,63	9,20	1,61	59,82	13,34
SB	2,43	25,17	9,32	1,62	50,80	10,18
CTC	0,86	13,68	7,46	0,66	44,99	10,23
V	0,18	23,77	6,35	0,51	48,68	6,67
m	0,00	173,21	17,82	1,62	148,95	26,29
Areia	0,08	13,84	1,73	0,24	75,91	7,08
Silte	0,00	46,22	9,55	3,63	75,53	19,77
Argila	0,44	12,39	2,91	0,53	49,62	7,73

Tabela 7 - Classificação dos coeficientes de variação (CV%) para cada atributo dos quatro laboratórios em estudo

CV (%)	Atributos														
	pH	MO	P	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	CTC	V%	m%	Areia	Silte	Argila
	Laboratório 1														
< 20	100,00	93,75	34,38	39,58	41,67	53,13	67,71	70,83	58,33	93,75	64,58	59,38	92,71	19,79	92,71
> 20	0,00	6,25	65,63	60,42	58,33	46,88	32,29	29,17	41,67	6,25	35,42	40,63	7,29	80,21	7,29
	Laboratório 2														
< 20	100,00	97,92	25,00	72,92	67,71	91,67	46,88	57,29	83,33	77,08	94,79	54,17	98,96	71,88	98,96
> 20	0,00	2,08	75,00	27,08	32,29	8,33	53,13	42,71	16,67	22,92	5,29	45,83	1,04	28,13	1,04
	Laboratório 3														
< 20	100,00	4,17	66,67	75,00	95,83	92,71	76,04	100,00	97,92	100,00	97,92	79,17	100,00	91,67	100,00
> 20	0,00	95,83	33,33	25,00	4,17	7,29	23,96	0,00	2,08	0,00	2,08	20,83	0,00	8,33	0,00
	Laboratório 4														
< 20	100,00	83,33	19,79	35,42	93,75	43,75	68,75	86,46	94,79	92,71	95,83	73,96	95,83	60,42	92,71
> 20	0,00	16,67	80,21	64,58	6,25	56,25	31,25	13,54	5,21	7,29	4,17	26,04	4,17	39,58	7,29

3.3 Avaliação dos resultados analíticos laboratoriais

Toda quantificação analítica está sujeita a incertezas nos seus resultados, embora existam limites de variação dos valores aceitável. Com os resultados das determinações da mesma amostra, pelos laboratórios avaliados, foram determinados limites de dispersão aceitáveis. As determinações com maior número de asteriscos ponderados (fora do limite aceitável) foram para Ca, Mg, SB e m% para o laboratório 1. Para o laboratório 2, Mg e m%, tiveram maior resultados fora da faixa de aceitação. Em contrapartida, Al e m% foram as observações que mais receberam asteriscos para o laboratório 3, da mesma maneira que P, Mg, V% e m% para o laboratório 4 (Figura 4A). Em média, as determinações que mais sofreram penalizações em ordem decrescente foram m%, Al, Mg, P e Ca (Figura 4B). Estes resultados demonstram que, mesmo havendo uma amplitude aceitável de variação, algumas determinações podem estar distantes do valor mais provável.

De modo geral, os índices de inexatidão para todos os laboratórios avaliados foram relativamente baixos. No que se refere ao índice de imprecisão, os valores observados foram relativamente maiores do que para inexatidão, evidenciando leve deficiência na capacidade de replicação de resultados para uma mesma medição para um determinado laboratório (Figura 4C).

Quando se trata do índice de excelência, todos os laboratórios ficaram com resultados dentro dos conceitos A e B, com direito a certificação de qualidade pelo IAC, (QUAGGIO; CANTARELLA; RAIJ, 1994) (Figura 4D). Este tipo de avaliação, inter laboratorial é uma medida eficaz para a determinação da exatidão analítica, permitindo o diagnóstico e solução das alterações presentes nos processos analíticos.

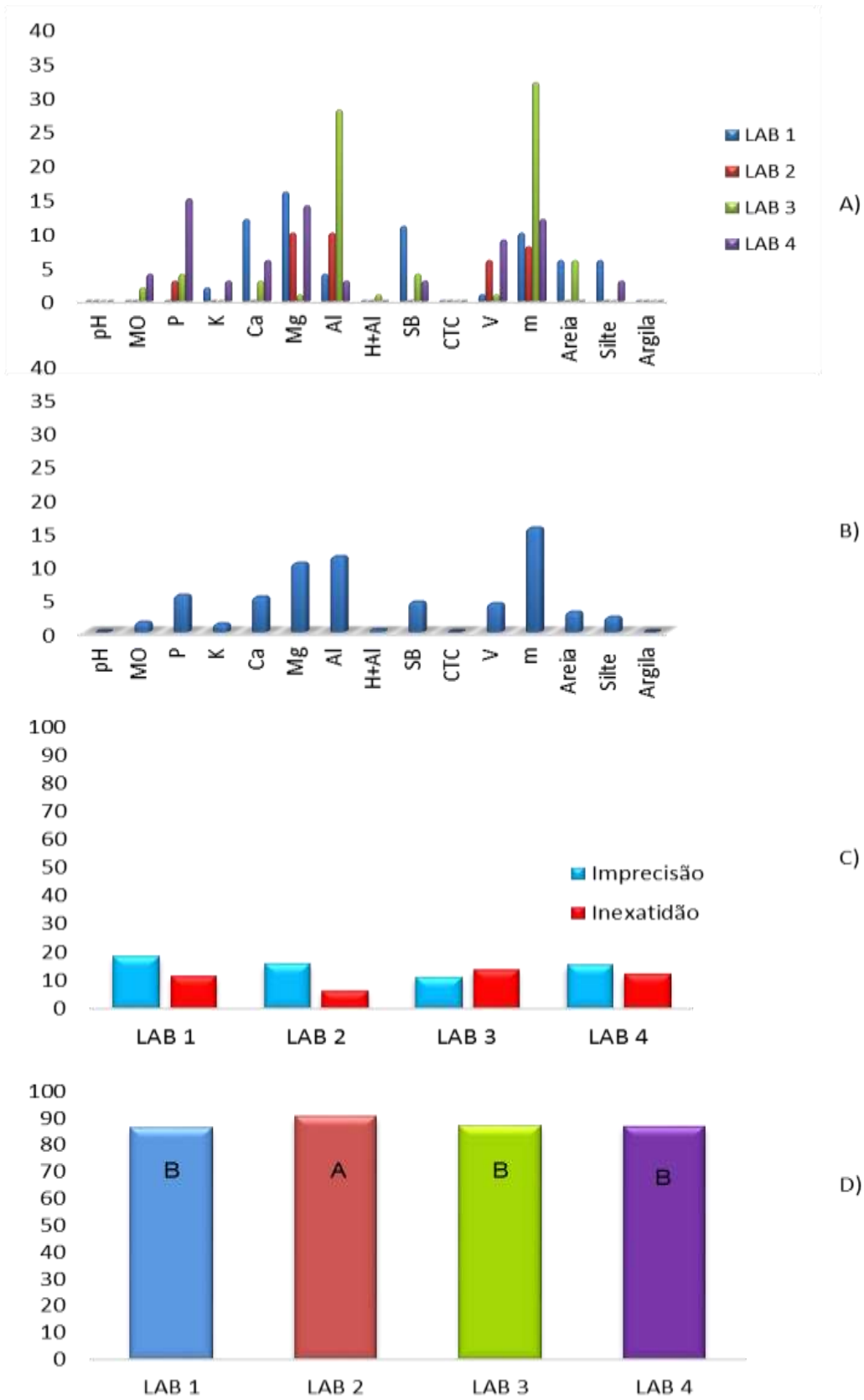


Figura 4 - Resultados da avaliação entre laboratórios, (A) número de penalizações para cada laboratório, (B) média das penalizações sofridas de todos os laboratórios para cada atributo, (C) índices de imprecisão e inexatidão, (D) índice de excelência e conceitos atribuídos aos laboratórios

Índices de imprecisão foram também calculados para cada determinação (Tabela 8). Os resultados com maiores índices em ordem decrescente foram P, m%, K, Al, silte, Ca, Mg, e MO, sendo todos com valores acima da média.

No que se refere ao índice de exatidão, as determinações com menor desempenho foram m%, Al, Mg, P, Ca, e SB, com valores acima da média. Argila, pH, CTC e H+Al foram as determinações com melhor qualificação, para estas determinações todas as mensurações foram exatas (Tabela 9). Outra determinação que também se destacou foi o K, com índice de inexatidão muito baixo. Esse resultado é de vital interesse, considerando-se a importância do K na produtividade das culturas.

Tabela 8 - Índice de imprecisão para cada atributo

Atributos	Laboratórios				Média
	1	2	3	4	
pH	3,34	2,93	1,27	2,47	2,50
MO	10,84	6,32	32,76	10,88	15,20
P	34,06	29,86	17,69	45,29	31,73
K	24,44	16,65	11,40	36,17	22,17
Ca	29,16	18,92	8,72	11,79	17,15
Mg	15,66	13,51	9,83	23,70	15,67
Al	17,03	33,85	17,84	10,72	19,86
H+Al	16,86	19,22	8,83	12,37	14,32
SB	21,13	16,15	8,47	9,72	13,87
CTC	12,57	16,95	6,98	9,01	11,38
V%	19,25	6,47	5,26	5,74	9,18
m%	25,38	32,95	19,33	16,90	23,64
Areia	3,87	3,65	1,99	8,60	4,53
Silte	31,89	16,10	9,99	18,49	19,12
Argila	7,25	4,72	2,88	8,47	5,83
Imprecisão média	18,18	15,88	10,88	15,36	15,08

Tabela 9 - Índice de inexatidão para cada atributo

Atributos	Laboratórios				Média
	1	2	3	4	
pH	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MO	0,00	0,00	5,00	10,00	3,75
P	0,00	7,50	10,00	37,50	13,75
K	5,00	0,00	0,00	7,50	3,13
Ca	30,00	0,00	7,50	15,00	13,13
Mg	40,00	25,00	2,50	35,00	25,63
Al	10,00	25,00	70,00	7,50	28,13
H+Al	0,00	0,00	2,50	0,00	0,63
SB	27,50	0,00	10,00	7,50	11,25
CTC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
V%	2,50	15,00	2,50	22,50	10,63
m%	25,00	20,00	80,00	30,00	38,75
Areia	15,00	0,00	15,00	0,00	7,50
Silte	15,00	0,00	0,00	7,50	5,63
Argila	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Inexatidão média	11,33	6,17	13,67	12,00	10,79

De acordo com a classificação pH, MO, K, H+Al, CTC, V%, areia, silte e argila receberam conceito A, com um índice de excelência igual ou superior a 90. Todos os demais atributos ficaram com conceito B, com índices de excelência entre 75 e 89, com exceção de m% que ficou com o valor do índice de 66, considerado conceito C (Tabela 10).

Em síntese, as determinações que foram classificadas com índices de imprecisão relativamente altos representam incompatibilidades na reprodução de valores para uma mesma amostra. Por outro lado, os atributos que apresentaram maiores índices de inexatidão representam incertezas consequentes de mensurações fora da faixa de aceitação do valor verdadeiro. Contudo, todas as mensurações laboratoriais apresentam certa variabilidade, sendo importante considerar que valores oscilantes não devem passar de uma faixa de variação aceitável (CANTARELLA et al., 2006).

Tabela 10 - Índice de excelência de cada atributo em estudo

Atributos	Laboratórios				Média
	1	2	3	4	
pH	98,90	99,00	99,60	99,20	99,00
MO	96,40	97,90	85,70	89,70	92,00
P	88,60	85,00	87,40	59,90	80,00
K	88,50	94,40	96,20	82,90	90,00
Ca	70,30	93,70	92,10	86,10	85,00
Mg	68,10	78,80	95,10	68,80	78,00
Al	87,70	72,00	47,40	91,40	75,00
H+Al	94,40	93,60	95,40	95,90	95,00
SB	74,60	94,60	90,50	91,80	89,00
CTC	95,80	94,40	97,70	97,00	96,00
V%	91,90	87,80	96,60	83,10	90,00
m%	74,90	75,70	40,20	74,40	66,00
Areia	88,70	98,80	89,30	97,10	93,00
Silte	79,40	94,60	96,70	88,80	90,00
Argila	97,60	98,40	99,00	97,20	98,00
IE médio	86,40	90,60	87,30	86,90	88,00

3.4 Variabilidade na recomendação de calagem

A Necessidade de Calagem (NC) para 19 dos 96 solos estudados foi calculada com relação às análises dos quatro laboratórios avaliados, através do método de elevação da saturação por bases (Equação 6). Os valores de CVs observados ficaram entre 17 e 69% (Tabela 11). Tomando o exemplo do solo 12 para a recomendação do laboratório número 4, a NC foi inferior à média em 1,4 t/ha. Incertezas dessa amplitude podem desfavorecer o potencial produtivo agrícola.

Aplicando a fórmula da inexatidão, as recomendações do primeiro e quarto laboratórios tiveram 26 e 68% das determinações fora do IC, respectivamente. As determinações de V% para o quarto laboratório ficaram dentro de uma faixa aceitável, e no cálculo da NC os resultados obtidos apresentaram uma variabilidade significativa com relação à média (Tabela 11). Esta discrepância deve-se ao fato de que os valores de V% foram superiores aos níveis de insuficiência, resultando em estimações mais baixas para NC. No geral, 77% das recomendações laboratoriais para NC ficaram dentro do IC. Resultados similares foram descritos no trabalho de

Cantarella et al. (2006), no qual foram avaliados 84 laboratórios comerciais, sendo que 74% das recomendações de calagem estavam dentro dos limites aceitáveis.

Tabela 11 - Necessidade de calagem (NC) em $t\ ha^{-1}$ de 19 amostras analisadas pelos quatro laboratórios em estudo

Amostras	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	Média	CV (%)
1	2,90	2,10	3,20	1,10*	2,30	40,10
2	1,60	1,30	1,30	0,30*	1,10	50,60
3	1,30*	0,80	0,80	0,30*	0,80	51,10
4	1,40	1,10	1,30	0,20*	1,00	55,90
5	2,50	1,60	2,70	0,40*	1,80	58,60
6	3,80*	1,50	3,30	0,90*	2,40	57,10
7	6,80	5,40	7,30	3,70	5,80	27,30
8	3,60*	2,00	2,10	0,40*	2,00	65,70
9	2,20	1,20	1,80	0,30*	1,40	59,50
10	2,80*	1,90	1,80	0,30*	1,70	62,00
11	4,90	3,70	3,90	1,90*	3,60	34,60
12	3,00*	1,30	2,10	0,30*	1,70	69,00
13	1,40	0,60	1,30	0,40*	0,90	54,10
14	2,10	1,90	2,10	1,40	1,90	17,30
15	1,80	1,60	2,00	1,00	1,60	26,30
16	2,10	1,60	2,20	1,10	1,80	30,20
17	29,50	20,50	30,00	6,80*	21,70	49,90
18	2,30	1,40	1,90	1,40	1,70	24,00
19	2,00	1,40	1,90	1,10	1,60	26,60

(*) asteriscos representam resultados discrepantes fora do IC

3.5 Predição dos atributos do solo via espectroscopia de reflectância

Com os resultados analíticos do melhor laboratório estudado anteriormente, junto com os espectros de refletância do sensor 2, escolhido aleatoriamente, foram gerados modelos de predição dos atributos do solo via PLSR. Os modelos apresentaram bom desempenho para areia, silte e argila, com valores de RPD de 1,95 a 1,97 e R^2_{val} de 0,74 a 0,75; já para MO, H+Al, CTC e Al, os modelos apresentaram desempenho ainda melhores, com valores de RPD entre 2,01 a 2,36 e R^2_{val} de 0,8 a 0,85 (Tabela 12).

Vários autores encontraram valores de RPD e R^2_{val} semelhantes para MO e CTC, utilizando sensores mostra-se possível a quantificação destes atributos com excelente exatidão e precisão (NOE et al., 2015; RIAL; CORTIZAS; RODRÍGUEZ-LADO, 2015; WIGHT; ASHWORTH; ALLEN, 2016).

Para alumínio Al são encontrados na literatura valores de R^2_{val} próximos de 0,64 utilizando modelos PLSR com utilizando-se espectros na região do MIR (2.500 a 25.000 nm) (JANIK; SKJEMSTAD; MERRY, 1998; VISCARRA ROSSEL et al., 2006) . Utilizando a região do Vis-NIR-SWIR (350 a 2.500 nm), foi possível atingir mais alto valor de R^2_{val} (0,83) (Tabela 12), o que indica que a região espectro usada é a mais adequada para predição do Al do solo via espectroscopia de reflectância. Considerando a granulometria do solo foram encontrados valores de R^2_{val} semelhantes para predição da argila, areia e silte utilizando a região do VIS-NIR-SWIR, sendo 0,78, 0,76 e 0,67, respectivamente (SHEPHERD; WALSH, 2002), corroborando com os valores obtidos neste trabalho (Tabela 12) . A predição dos teores de argila, areia e silte do solo via espectroscopia de reflectância vem sendo amplamente realizada, já que os valores de R^2_{val} obtidos para esses atributos tem sido bastante satisfatório (MCBRATNEY; MINASNY; VISCARRA ROSSEL, 2006). Os resultados satisfatórios para as predições dos atributos da fração granulométrica do solo devem-se a relação direta dos picos de absorção dos minerais de argila com o espectro eletromagnético (1.100-2.500 nm), (VISCARRA ROSSEL et al., 2011).

Tabela 12 – Avaliação dos modelos de predição

Atributos	R ² _{VAL}	RMSE _{VAL}	RPD
pH	0,22	0,47	1,13
MO	0,80	5,63	2,06
P	0,35	47,45	1,15
K	0,62	1,97	1,86
Ca	0,63	15,40	1,85
Mg	0,67	9,55	1,74
Al	0,83	8,23	2,17
H+AL	0,82	20,00	2,01
SB	0,67	24,22	1,88
CTC	0,85	29,10	2,36
V%	0,43	14,74	1,25
m%	0,45	14,41	1,28
Areia	0,75	109,60	1,97
Silte	0,75	49,45	1,97
Argila	0,74	91,60	1,95

3.6 Desempenho analítico entre espectrorradiômetros

Para avaliar a influência das incertezas analíticas das referências laboratoriais, nos modelos de predição, foram usados 4 sensores e um único modelo para cada atributo. Procedimentos estatísticos idênticos aos aplicados anteriormente para a avaliação do desempenho dos laboratórios de solos, foram utilizados para determinar a qualidade das predições usando os quatro diferentes espectrorradiômetros.

Os sensores 3 e 4 (Tabela 2) apresentaram maior número de medições penalizadas (Figura 5A). No geral, as determinações de pH, MO, Mg, CTC, V%, areia, silte e argila foram as que apresentaram menores quantidades de valores fora do IC (Figura 5B).

Os índices de inexatidão para os sensores 3 e 4 foram relativamente altos se comparados com os demais sensores. Por outro lado, valores baixos de imprecisão foram constatados para os quatro sensores (Figura 5C).

Considerando a qualidade das predições resultantes dos quatro sensores estudados, observam-se algumas determinações que denotaram valores inexatos, fora da faixa de aceitação. Os erros das predições via sensores, deve-se em grande

parte ao uso de referências laboratoriais inadequadas, que não representam valores preciso e extados (SORIANO-DISLA et al., 2014). Em contrapartida, não foram observadas variações excessivas nos sensores 1 e 2, o que demonstra a capacidade dos sensores em fornecer resultados dentro do limite de contestação aceitável.

No geral, a mesma classificação por conceitos atribuída aos laboratórios em estudo foi aplicada para as análises via sensores. Os aparelhos 1, 2 e 3 foram classificados com conceitos B, somente o sensor 4 obteve conceito C (Figura 5D). Com isso, o nível de variação para as determinações entre sensores e para um mesmo sensor pode não ser significativo para um mesmo modelo, como observado para os sensores 1 e 2.

Para avaliar a qualidade das análises laboratoriais, foram calculados também os índices de imprecisão e inexatidão para cada atributo predito pelos quatro sensores estudados. Os sensores mostraram ter capacidade em reproduzir valores semelhantes para uma mesma determinação, em repetidas circunstâncias, para todos os atributos, o que é expressado em imprecisão (Tabela 13). As determinações com melhor desempenho em ordem decrescente foram para pH, silte, V%, CTC, Mg, areia, argila, H+Al e MO, mostrando que nem sempre as avaliações de R^2 e RPD para os modelos de predição estão relacionadas com boa precisão. Este fator depende das variações do espectro obtidas em repetidas mensurações de um mesmo sensor. No entanto, a determinação de Al foi a mais afetada, mostrando que as quantificações para este atributo são as mais sensíveis às variações do espectro.

Referente à inexatidão, expressa como a capacidade entre vários sensores em obter valores semelhantes para um mesmo atributo de uma mesma amostra, os valores mais baixos foram obtidos para pH, CTC, V%, silte, argila, areia, Mg e MO (Tabela 14). Segundo Ge et al. (2011), o uso de diferentes sensores para um mesmo modelo, pode alterar a qualidade da predição. Todos os atributos preditos com um mesmo modelo usando diferentes sensores mostraram ser afetados negativamente, apresentando grande variação nos valores quantificados para a mesma amostra, somente para a fração granulométrica não foram observadas variações significativas (Tabela 14).

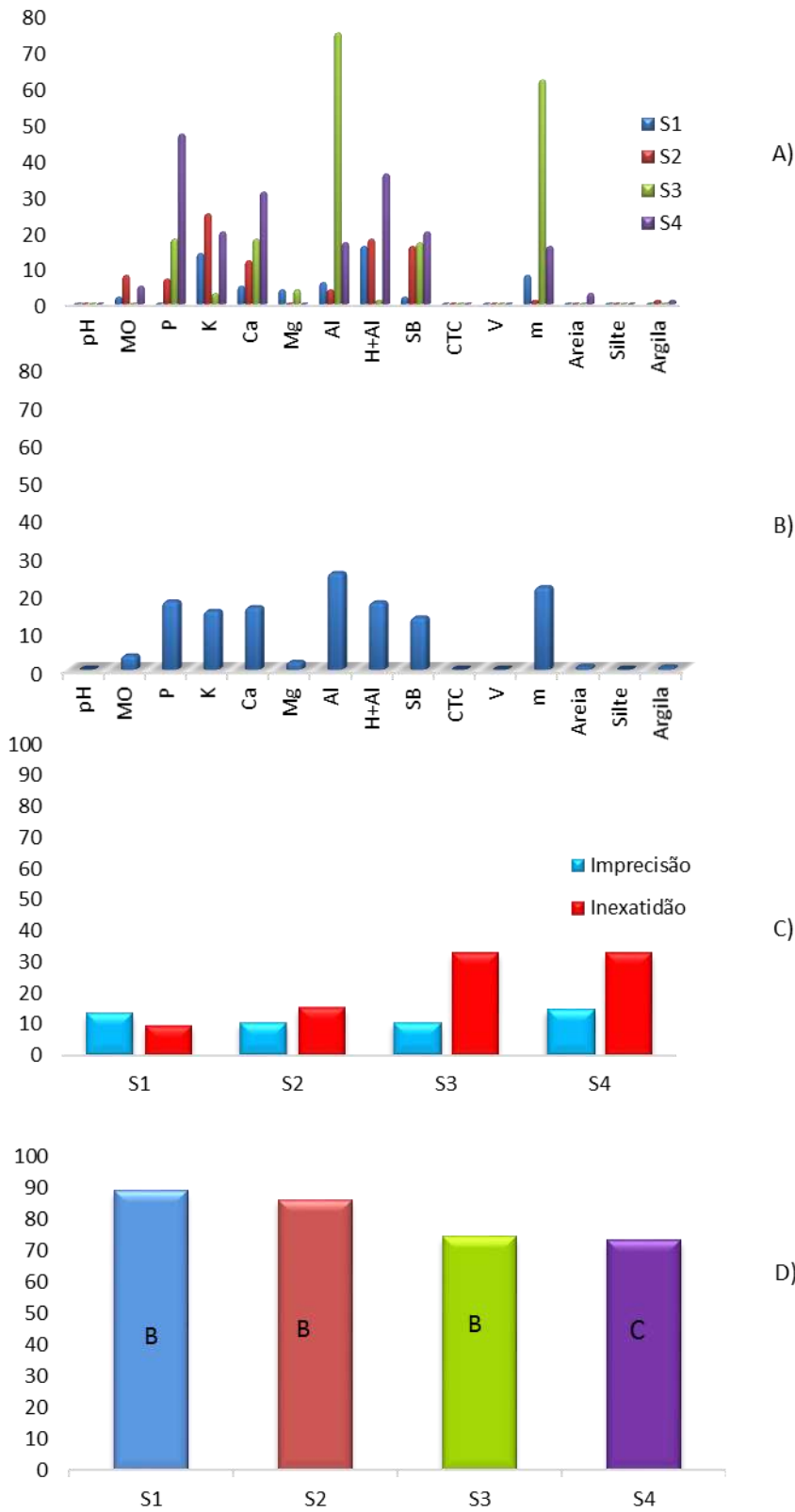


Figura 5 – Avaliação dos resultados analíticos entre sensores, (A) número de penalizações para cada sensor, (B) média das penalizações sofridas de todos os sensores para cada atributo, (C) índice de imprecisão e inexatidão, (D) índice de excelência e conceitos atribuído para cada sensor

Tabela 13 - Índice de imprecisão dos atributos preditos

Atributos	Sensores				Média
	1	2	3	4	
pH	0,49	0,42	0,57	0,58	0,51
MO	11,19	5,60	12,88	11,27	10,24
P	21,67	23,10	18,04	8,76	17,89
K	14,83	15,10	15,67	34,60	20,05
Ca	22,05	12,83	24,52	17,73	19,28
Mg	6,05	3,99	3,31	5,25	4,65
Al	52,16	35,39	12,13	40,26	34,99
H+Al	11,92	7,35	8,67	12,78	10,18
SB	22,47	13,21	27,58	27,32	22,64
CTC	4,25	3,53	4,11	5,15	4,26
V%	2,36	2,25	3,45	3,98	3,01
m%	18,14	14,55	11,96	23,89	17,14
Areia	5,74	4,62	5,52	11,78	6,91
Silte	2,89	3,17	2,07	2,92	2,77
Argila	6,96	7,32	5,85	11,22	7,84
Imprecisão média	13,54	10,16	10,42	14,50	12,16

Tabela 14 - Índice de inexatidão dos atributos preditos

Atributos	Sensores				Média
	1	2	3	4	
pH	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MO	5,00	20,00	0,00	12,50	9,38
P	0,00	17,50	45,00	117,50	45,00
K	35,00	62,50	7,50	50,00	38,75
Ca	12,50	30,00	45,00	77,50	41,25
Mg	10,00	0,00	10,00	0,00	5,00
Al	15,00	10,00	187,50	42,50	63,75
H+Al	40,00	45,00	2,50	90,00	44,38
SB	5,00	40,00	42,50	50,00	34,38
CTC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
V%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
m%	20,00	2,50	155,00	40,00	54,38
Areia	0,00	0,00	0,00	7,50	1,88
Silte	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Argila	0,00	2,50	0,00	2,50	1,25
Inexatidão média	9,50	15,33	33,00	32,67	22,63

Conceitos de classificação para cada atributo foram relacionados com os índices de imprecisão e inexactidão. No geral, as melhores notas (conceito A) foram dadas para as determinações com valores altos de R^2 e RPD, porém em alguns casos (como o alumínio), a predição só teve conceito A para o sensor com o qual foi calibrado o modelo estatístico. Por outro lado, as determinações de pH tiveram baixo R^2 e RPD, porém ficaram todas com conceito A. Isso deve-se à baixa amplitude das amostras que foram usadas para gerar o modelo preditivo (Tabela 15). No geral, os atributos preditos via sensores MO, CTC, areia, silte e argila apresentaram baixos níveis de incertezas, destacando-se que o uso da espectroscopia para estas determinações pode ter a mesma qualidade analítica que os laboratórios tradicionais (MCBRATNEY; MINASNY; ROSSEL, 2006).

Tabela 15 - Índice de excelência para cada atributo em estudo predito via sensor

Atributos	Sensores				Média	R^2_{VAL}	RPD
	1	2	3	4			
pH	99,84	99,86	99,81	99,81	99,83	0,22	1,13
MO	92,94	84,8	95,71	87,91	90,34	0,8	2,06
P	92,78	80,63	63,99	18,75	64,04	0,35	1,15
K	71,72	53,3	89,78	55,13	67,48	0,62	1,86
Ca	84,32	75,72	61,83	42,42	66,07	0,63	1,85
Mg	91,32	98,67	92,23	98,25	95,12	0,67	1,74
Al	72,61	81,54	-29,04	58,25	45,84	0,83	2,17
H+Al	69,36	67,55	95,44	35,74	67,02	0,82	2,01
SB	89,18	68,93	62,47	57,56	69,54	0,67	1,88
CTC	98,58	98,82	98,63	98,28	98,58	0,85	2,36
V%	99,21	99,25	98,85	98,67	99,00	0,43	1,25
m%	80,62	93,48	-7,32	65,37	58,04	0,45	1,28
Areia	98,09	98,46	98,16	91,07	96,45	0,75	1,97
Silte	99,04	98,94	99,31	99,03	99,08	0,75	1,97
Argila	97,68	95,89	98,05	94,59	96,55	0,74	1,95
IE	89,15	86,39	74,53	73,39	80,86		

4 CONCLUSÕES

1) Com a realização deste trabalho foi possível quantificar grau de incertezas aceitáveis nas determinações de diferentes laboratórios de solo e espectrorradiômetros.

2) A amplitude dos valores obtidos para as mesmas sub amostras analisadas por diferentes laboratórios incidiu na recomendação da necessidade de calagem, sendo observadas diferenças superiores a 1 t ha^{-1} .

3) O desempenho dos modelos de predição é influenciado pela precisão e exatidão analítica dos laboratórios de referência.

4) As predições dos sensores através dos modelos mostraram, no geral, alta reprodutibilidade, que pode estar associada à simplicidade desta técnica.

5) A qualidade analítica dos modelos de predição mostrou ser similar aos métodos tradicionais de análise de solo.

6) Os modelos espectrais mostram ser alternativas complementares aos método tradicionais, reduzindo custos e tempo demandados para a caracterização da fertilidade do solo, além de amortizar os possíveis inconvenientes desta técnica.

REFERÊNCIAS

- ALVARES, C.A.; STAPE, J.L.; SENTELHAS, P.C.; DE MORAES GONÇALVES, J.L.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, Stuttgart, v. 22, n. 6, p. 711-728, 2013.
- BELLINASSO, 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.; CHABRILLAT, S.; DEMATTÊ, J.A.M.; TAYLOR, G.R.; HILL, J.; WHITING, M.L.; SOMMER, S. Using imaging spectroscopy to study soil properties. **Remote Sensing of Environment**, New York, v. 113, p. S38–S55, Sept. 2009.
- 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.
- CAIXETA, C.G.; RIBEIRO, V.J.; SOUZA, L.F. de; BARCELOS, F.C.; REGIS, K.C.; VIEIRA, P.H.; CRISTINE, A.; MELO, O. de; HENRIQUE, C.; SOUZA, E. de. Coeficientes de variação em análises químicas de solos da região de Patos de Minas. **Cerrado Agrociências**, Patos de Minas, v. 3, p. 52–60, 2012.
- CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; ANDRADE, J.C. de. Controle de qualidade dos resultados analíticos. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico de Campinas, 2001. cap. 7, p. 142-163.
- CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; RAIJ, B. van; ABREU, M.F. Variability of soil analysis in commercial laboratories: implications for lime and fertilizer recommendations. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Oxfordshire, v. 37, p. 2213-2225, 2006.
- COHEN, M.; MYLAVARAPU, R.S.; BOGREKCI, I.; LEE, W.S.S.; CLARK, M.W. Reflectance spectroscopy for routine agronomic soil analyses. **Soil Science**, Philadelphia, v. 172, n. 6, p. 469–485, 2007.
- 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. 214-215, p. 114–125, 2014.
- DEMATTÊ, J.A.M.; TOLEDO, A.M.A.; SIMÕES, M.S. Metodologia para reconhecimento de três solos por sensores: laboratorial e orbital. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 5, p. 877–889, 2004.

DEMATTÊ, J.L.I.; DEMATTÊ, J.A.M. Ambientes de produção como estratégia de manejo na cultura de cana-de-açúcar. **Informações Agronômicas**, Piracicaba, 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.

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.

FRESCHET, G.T.; BARTHÈS, B.G.; BRUNET, D.; HIEN, E.; MASSE, D. Use of Near Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS) for predicting soil fertility and historical management. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Oxfordshire, v. 42, n. 14, p. 1692–1705, 2011.

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.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Sistema IBGE de Recuperação Automática. **SIDRA**: banco de dados agregados. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br>. Acesso em: 17 de setembro de 2016.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. Coordenação Geral de Acreditação. **DOQ-CGCRE-008**: orientação sobre validação de métodos analíticos. Rio de Janeiro, 2010. 20 p.

JANIK, L.J.; MERRY, R.H.; SKJEMSTAD, J.O. Can mid infrared diffuse reflectance analysis replace soil extractions? **Animal Production Science**, Clayton South, v. 38, n. 7, p. 681-696, 1998.

KEMPER, T.; SOMMER, S. Estimate of heavy metal contamination in soils after a mining accident using reflectance spectroscopy. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 36, n. 12, p. 2742–2747, June 2002.

LOPEZ, A.S.; GUILHERME, L.R.G. Fertilidade do solo e produtividade agrícola. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. cap. 1, p. 3-64.

MADARI, B.E.; REEVES, J.B.; MACHADO, P.L.O.A.; GUIMARÃES, C.M.; TORRES, E.; MCCARTY, G.W. Mid- and near-infrared spectroscopic assessment of soil compositional parameters and structural indices in two Ferralsols. **Geoderma**, Amsterdam, v. 136, p. 245–259, 2006.

MCBRATNEY, A.B.; MINASNY, B.; VISCARRA ROSSEL, R. Spectral soil analysis and inference systems: a powerful combination for solving the soil data crisis. **Geoderma**, Amsterdam, v. 136, n. 1/2, p. 272–278, 2006.

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.

O'ROURKE, S.M.; HOLDEN, N.M. Optical sensing and chemometric analysis of soil organic carbon: a cost effective alternative to conventional laboratory methods? **Soil Use and Management**, Chichester, v. 27, n. 2, p. 143–155, 2011.

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.

QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; RAIJ, B. van. Evolution of the analytical quality of soil testing laboratories integrated in a sample exchange program. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Oxfordshire, v. 25, n. 7/8, p. 1007–1014, 1994.

RAIJ, B. van. Escopo da fertilidade do solo. In: _____. **Fertilidade do solo e manejo de nutrientes**. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute, 2011. cap. 1, p. 1-7.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; ABREU, C.A. Os métodos de análise química do sistema IAC de análise de solo no contexto nacional. In: RAIJ, B. van; de ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, 2001. cap. 1, p. 5-39.

RAYMENT, G.E.; HILL, R.; GREAVES, A. Using interlaboratory proficiency data to guide NIR/MIR calibrations. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Oxfordshire, v. 43, n. 1/2, p. 399–411, 2012.

REEVES, J.B. 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**, Amsterdam, v. 158, n. 1/2, p. 3–14, 2010.

RIAL, M.; CORTIZAS, A.M.; RODRÍGUEZ-LADO, L. Mapping soil organic carbon content using spectroscopic and environmental data: a case study in acidic soils from NW Spain. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 539, p. 26–35, 2015.

SARKHOT, D.V; GRUNWALD, S.; GE, Y.; MORGAN, C.L.S. Comparison and detection of total and available soil carbon fractions using visible/near infrared diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 164, n. 1/2, p. 22–32, 2011.

SATO, M.V. **Primeira aproximação da biblioteca espectral de solos do Brasil: caracterização de espectros de solos e quantificação de atributos**. 2015. 108 p.

Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M.J.E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 36, p. 1627–1639, 1964

SHEPHERD, K.D.; WALSH, M.G. Development of reflectance spectral libraries for characterization of soil properties. **Soil & Plant Analysis**, Washington, v. 66, n. 3, p. 988–998, 2002.

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.

SOUZA, A.B. **Diagnostico hiperespectral da relação textural entre horizontes do solo: construindo índices**. 2015. 127 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.

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.; MCGLYNN, R.N.; MCBRATNEY, A.B. Determining the composition of mineral-organic mixes using UV-vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 137, n. 1/2, p. 70–82, 2006.

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.; BUI, E.N.; DE CARITAT, P.; MCKENZIE, N.J. Mapping iron oxides and the color of Australian soil using visible – near - infrared reflectance spectra. **Journal of Geophysical Research. Earth Surface**, Hoboken, v. 115, p. 1–13, Sept. 2010.

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.

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.

WIGHT, J.P.; ASHWORTH, A.J.; ALLEN, F.L. Organic substrate, clay type, texture, and water influence on NIR carbon measurements. **Geoderma**, Amsterdam, v. 261, p. 36–43, Jan. 2016.

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